



IChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Rozprawa doktorska realizowana w ramach Warszawskiej Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych
i BioMedycznych Warsaw-4-PhD w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Polska.

Rozprawa doktorska

mgr inż. Karolina Teresa Opała

Synteza, charakterystyka i ocena właściwości nowych materiałów halogenkowych o strukturze perowskitu

Promotor
prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

Warszawa 2025

Finansowanie



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Badania przedstawione w niniejszej pracy doktorskiej zostały przeprowadzone w ramach grantu MAESTRO 11 nr UMO-2019/34/A/ST5/00416, pt. *Inżynieria nanostrukturalnych form perowskitów i tlenku cynku poprzez kontrolę składu i morfologii w celu radykalnej poprawy efektywności urządzeń przetwarzających energię świetlną*, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (2019 – 2025), kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński.

Składam serdeczne podziękowania

Promotorowi

prof. dr hab. inż. Januszowi Lewińskiemu

za patronat nad pracą, cenne uwagi oraz szansę na rozwój naukowy

Rodzicom

Bożenie i Andrzejowi

oraz siostrze

Magdalenie

za nieustające wsparcie i obecność pomimo dzielących nas 567 kilometrów

Maciejowi Białemu

za motywację i nieopisane wsparcie podczas prac nad rozprawą

Wspaniałym przyjaciółom

Ewie Choinie, Julii Borkowskiej,

Szymonowi Kaziszynowi, Tomaszowi Kędzierskiemu

*za nieocenione wsparcie podczas całego okresu pracy nad rozprawą
oraz ciekawość i chęć zrozumienia, czym są perowskity i mechanochemia*

Marcie Chmielniak

za cudowną atmosferę podczas wspólnych prac nad perowskitami

Aleksandrze Borkenhagen,

Michałowi Leszczyńskiemu, Marcinowi Saskiemu,

Wojciechowi Marynowskiemu, Dawidowi Kornackiemu

za wspólną pracę w laboratorium

Wszystkim Koleżankom i Kolegom

z Instytutu Chemii Fizycznej PAN

oraz Zakładu Katalizy i Chemii Metaloorganicznej

Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej

Ukochanym Babciom i Dziadkom

Stosowane skróty i oznaczenia

Akronim	Termin anglojęzyczny	Termin polskojęzyczny
0D	<i>Zero-Dimensional</i>	Zerowymiarowy
1D	<i>One-Dimensional</i>	Jednowymiarowy
2D	<i>Two-Dimensional</i>	Dwuwymiarowy
3D	<i>Three-Dimensional</i>	Trójwymiarowy
Abs.	<i>Absorption</i>	Spektrometria absorpcyjna
ACA ⁺	<i>Acetamidinium</i>	Kation acetamidyniowy
BA ⁺	<i>Butylammonium</i>	Kation butyloamoniowy
DAC	<i>Diamond-Anvil Cell</i>	Diamentowa komora kowadełkowa
DJ	<i>Dion-Jacobson (phase)</i>	Faza Dion-Jacobsona
DMA ⁺	<i>Dimethylammonium</i>	Kation dimetyloamoniowy
DMF	<i>Dimethylformamide</i>	Dimetyloformamid
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>	Skaningowa kalorymetria różnicowa
DSSC	<i>Dye-Sensitized Solar Cell</i>	Barwnikowe ogniwo słoneczne
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>	Różniczkowa analiza termiczna
EA ⁺	<i>Ethylammonium</i>	Kation etyloamoniowy
Eg	<i>Band Gap Energy</i>	Energia przerwy energetycznej (pasma wzbronionego)
FA ⁺	<i>Formamidinium</i>	Kation formamidyniowy
GBL	<i>Gamma-Butyrolactone</i>	γ -butyrolakton
GUA ⁺	<i>Guanidinium</i>	Kation guanidyniowy
HA ⁺	<i>Hexylammonium</i>	Kation heksyloamoniowy
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>	Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
J-V	<i>Current Density-Voltage</i>	Gęstość prądu w funkcji napięcia
MA ⁺	<i>Methylammonium</i>	Kation metyloamoniowy

MHP	<i>Metal Halide Perovskite</i>	Perowskit metalo-halogenkowy
MOF	<i>Metal Organic Framework</i>	Metalo-organiczne struktury szkieletowe
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
OA ⁺	<i>Octylammonium</i>	Kation oktyloamoniowy
OLHP	<i>Organic-Inorganic Lead Halide Perovskite</i>	Nieorganiczno-organiczny ołowiowy perowskit halogenkowy
PA ⁺	<i>Propylammonium</i>	Kation propyloamoniowy
PCE	<i>Power Conversion Efficiency</i>	Współczynnik konwersji energii
PEA ⁺	<i>Phenylethylammonium</i>	Kation fenyletyloamoniowy
PL	<i>Photoluminescence Spectroscopy</i>	Spektroskopia fotoluminescencyjna
PSC	<i>Perovskite Solar Cell</i>	Perowskitowe Ogniwo Słoneczne
PXRD	<i>Powder X-ray Diffraction</i>	Proszkowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
Py	<i>Pyridine</i>	Pirydyna
RP	<i>Ruddlesden-Popper (phase)</i>	Faza Ruddlesdena-Poppera
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>	Skaningowa mikroskopia elektronowa
<i>t</i>	<i>Tolerance Factor</i>	Współczynnik tolerancji
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>	Analiza termogravimetryczna
UV-Vis-NIR	<i>Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy</i>	Spektroskopia w zakresie ultrafioletu-światła widzialnego-bliskiej podczerwieni
VT-PXRD	<i>Variable Temperature Powder X-ray Diffraction</i>	Proszkowa dyfrakcja rentgenowska w zmiennej temperaturze

Lista publikacji

Publikacje dotyczące rozprawy doktorskiej:

1. **Opala K.**, Saski M., Marynowski W., Borkenhagen A., Lewiński J. „Exploring Polytype Formation in Double-Cation $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ Perovskites: A Compositional Engineering and Phase Transitions”, *Chem. Mater.*, 2025, 37, 3, 897–91.
2. **Opala K.**, Chmielniak M., Runjun R., Lewiński J., Efficient mechanochemical synthesis of Two-Dimensional BA-based Hybrid halide perovskite with highly controlled thickness, *praca w przygotowaniu*.
3. M. Saski, **K. Opala**, W. Marynowski, J. Lewiński, Compositional engineering of $\text{A}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$ and $\text{A}_n\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$, perovskites with oversized cations, *praca w przygotowaniu*.

Inne publikacje:

4. M. Saski, W. Marynowski, **K. Opala**, A. Borkenhagen, J. Lewiński, Stabilization of $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$ perovskites by compositional engineering with Cs^+ or MA^+ , *praca w przygotowaniu*.
5. Cendrowski K., **Opala K.**, Mijowska E., *Carbonized Lanthanum-Based Metal-Organic Framework with Parallel Arranged Channels for Azo-Dye Adsorption*, *Nanomaterials*, 2020, 10, 1053.

Wystąpienia konferencyjne:

1. **Opala K.**, Saski M., Marynowski W., Walecki W., Lewiński J. „Hybrydowe organiczno-nieorganiczne mechanoperowskity oparte na kationach mieszanych”, *Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie*, Toruń, 2022, prezentacja posterowa.
2. **Opala K.**, Borkenhagen A., Lewiński J. „Mechanochemistry in Warsaw”, *Mechanochemistry: Fundamentals, applications and future Faraday Discussion*, Wielka Brytania, 2022, prezentacja posterowa.
3. **Opala K.**, Saski M., Lewiński J. „Hybrid organic-inorganic mechanoperovskites based on the out-of-tolerance cations”, *Seventh International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials*, Włochy, 2022, prezentacja posterowa.
4. **Opala K.**, Chmielniak M., Saski M., Lewiński J. „Hybrid organic-inorganic mechanoperovskites based on the out-of-tolerance cations”, *Mikrosymposium Instytutu Chemii Fizycznej PAN*, Warszawa, 2024, prezentacja posterowa.
5. **Opala K.**, Chmielniak M., Saski M., Lewiński J. „Exploring Mechanochemistry of Halide Perovskites Based on Oversized Cations”, *International Conference on Perovskite Thin Film Photovoltaics and Perovskite Photonics and Optoelectronics*, Sardinia, Włochy, 2024, prezentacja posterowa.

Streszczenie

Nieorganiczno-organiczne hybrydowe materiały perowskitowe zajmują ostatnio dominującą pozycję w dziedzinie fotowoltaiki. Wydajność perowskitowych ogniw słonecznych (PSC) od 2009 roku wzrosła z 3,8% do 27%, co czyni je jedną z najszybciej rozwijających się technologii w dziedzinie fotowoltaiki. Po osiągnięciu poziomu 25% sprawności, badania nad perowskitowymi ogniwami fotowoltaicznymi przeniosły się z wyścigu o wydajność na pole ich stabilności i skalowalności wytwarzania. Stąd głównym wyzwaniem na drodze komercjalizacji pozostaje ich ograniczona stabilność fazowa oraz podatność na degradację w warunkach atmosferycznych. Jedną ze strategii poprawy stabilności i funkcjonalności materiałów perowskitowych typu ABX_3 jest poszukiwanie nowych materiałów oraz inżynieria składu polegająca na wprowadzaniu ponadwymiarowych kationów organicznych w miejscu A, co wzmacnia strukturę krystaliczną i zwiększa odporność materiału na działanie czynników zewnętrznych.

Tematyką prezentowanej rozprawy doktorskiej jest rozwój chemii perowskitów poprzez syntezę oraz szczegółową charakterystykę właściwości fizykochemicznych nowych kompozycji materiałów perowskitowych, obejmujących zarówno struktury trójwymiarowe (3D), dwuwymiarowe (2D), jak i budzące coraz większe zainteresowanie materiały jednowymiarowe (1D). Szczególną uwagę poświęcono nowatorskiej metodzie syntezy mechanochemicznej, opracowanej w grupie macierzystej, która została uznana przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) za jedną z technologii zmieniających świat w najbliższej przyszłości. Mechanochemia ma szereg zalet, do których zaliczyć można brak konieczności stosowania wysokich temperatur, czy szkodliwych dla środowiska rozpuszczalników, a przede wszystkim pozwala pominąć trudności wynikające z nierozpuszczalności substratów, stanowiąc doskonałą alternatywę dla reakcji solwotermalnych.

Pierwsza część pracy obejmuje inżynierię kompozycyjną i stabilizację matrycy prototypowego materiału $FAPbI_3$ (FA = kation formamidyniowy) poprzez stopniowe wprowadzanie ponadwymiarowych kationów dimetyloamoniowych (DMA) do sieci krystalicznej. Integralną częścią badań analizowanych materiałów było określenie budowy otrzymanych kompozycji, właściwości fizykochemicznych oraz przejść fazowych indukowanych czynnikami zewnętrznymi, takimi jak wysoka temperatura oraz ciśnienie. Wykorzystując badania in-situ PXRD w warunkach zmiennej temperatury wykazano, że

perowskitoidy δ -DMA_xFA_{1-x}PbI₃ przechodzą szereg przemian do różnych form politypicznych, natomiast w przypadku monokryształów DMAPbI₃ stwierdzono występowanie pojedynczej przemiany strukturalnej wywołanej działaniem wysokiego ciśnienia.

Kolejna część rozprawy dotyczy inżynierii kompozycyjnej z użyciem mechanochemicznej metody, ze szczególnym uwzględnieniem inkorporacji DMA do matryc FAPbBr₃ oraz FASnI₃. Prowadzone badania miały na celu określenie granicy mieszalności kationów w perowskitach dwukationowych, a także określenie wpływu wprowadzenia jonów na właściwości optoelektroniczne otrzymanych materiałów. Uzyskane wyniki dostarczyły istotnych informacji na temat możliwości stabilizacji strukturalnej badanych materiałów oraz modyfikacji właściwości dzięki zastosowaniu podejścia inżynierii kompozycyjnej, co stanowi kluczowy krok w kierunku racjonalnego projektowania nowych kompozycji o kontrolowanych właściwościach.

Innym zadaniem cząstkowym zrealizowanym w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej było zastosowanie bezrozpuszczalnikowej metody mechanochemicznej do otrzymywania czystych fazowo warstwowych perowskitów 2D typu Ruddlesden-Popper o wzorze A₂MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}. W badaniach skupiono się na syntezie z udziałem trzech kationów rozdzielających o zróżnicowanej długości łańcucha, tj. n-butyloamoniowym (BA), heksyloamoniowym (HA) oraz oktyloamoniowym (OA). Analiza wykazała pomyślenie otrzymanie fazowo czystych struktur warstwowych w przypadku kationu BA dla $n = 1$ i 2 oraz zmianę właściwości optoelektronicznych w zależności od ilości warstw. Należy podkreślić, że uzyskanie tych związków metodą syntezy mechanochemicznej nie zostało wcześniej opisane w literaturze.

Prezentowana rozprawa obejmuje tematykę z zakresu chemii materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem badań nad rozwojem bezrozpuszczalnikowych metod syntezy materiałów perowskitowych, jak i właściwościami strukturalnymi i optoelektronicznymi tych materiałów. Badania te przyczyniają się do poszerzenia wiedzy na temat zależności pomiędzy składem, strukturą, a właściwościami perowskitów, co otwiera drogę do bardziej racjonalnego projektowania ich pożądanych cech optoelektronicznych oraz dalszego rozwoju tej klasy związków w kierunku nowoczesnych technologii.

Abstract

Organic-inorganic hybrid perovskite materials have recently become dominant in the field of photovoltaic. The efficiency of perovskite solar cells (PSCs) has increased from 3,8% in 2009 to 27%, making them the fastest-growing technologies in photovoltaics. After reaching an efficiency level of 25%, research on perovskite photovoltaics cells shifted from the race for efficiency to focusing on their stability and scalability of production.

This, the main challenges on the road to commercialization remain their limited phase stability and susceptibility to degradation under environmental conditions. One strategy improving the stability and functionality of ABX_3 perovskite materials is the search for new compounds and compositional engineering involving the introduction of oversized cations at the A site, which strengthens the crystal structure and increase the material's resistance to external factor.

The subject of the presented doctoral dissertation is the development of perovskite chemistry through synthesis and detailed physicochemical chatacterization of new compositions of perovskite materials, including three-dimensional (3D) structures, two-dimensional (2D) structures, and the increasingly studied one-dimensional (1D) materials. Particular attention was paid to the innovative mechanochemical synthesis method developed in the parent research group, which was recognized by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) as one of the world-changing technologies in the near future. Mechanochemistry has a numer of advantages, including eliminating the need for high temperatures or environmentally harmful solvents. Above all, it allows one to bypass difficulties arising from the insolubility of substrates, making it an excellent alternative to solvothermal reactions.

The first part of dissertation involves compositional engineering and stabilization of the prototypical $FAPbI_3$ material (FA = formamidinium cation) by gradually introducing oversized dimethylammonium (DMA) cations into its crystal lattice. An integral part of the study was determining the structure of the resulting compositions, their physicochemical properties and phase transitions induced by external factors such as high temperature and pressure. Using in-situ Variable-Temperature Powder X-Ray Diffraction (VT-PXRD), it was shown that the perovskitoid $\delta\text{-DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ undergoes a series of transformations into different polytypic forms. In the case of DMAPbI_3 single crystals, however, only a single pressure-induced structural transformation was observed.

The next part of the dissertation focuses on compositional engineering using the mechanochemical method, with particular emphasis on the incorporation of DMA into FAPbBr_3 and FASnI_3 matrices. The studies aimed to determine the cation mixing limit in double-cation perovskites, as well as the effect of ion incorporation on the optoelectronic properties of the resulting materials. The results obtained provided significant insights into the possibilities for structural stabilization of the studied materials and the modification of their properties through the application of compositional engineering. This constitutes a key step toward the rational design of new compositions with controlled properties.

Another partial task of the presented dissertation was the use of solvent-free mechanochemical method to obtain phase-pure layered 2D Ruddlesden-Popper perovskites of the formula $\text{A}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$. The research focused on synthesis involving three spacer cations of varied chain length: n-butylammonium (BA), hexylammonium (HA), and octylammonium (OA). Analysis showed the successful formation of phase-pure layered structures in the case of the BA cations for $n = 1$ and 2 , as well as changes in optoelectronic properties depending on the number of layers. It should be emphasized that obtaining these compound by mechanochemical synthesis has not been previously reported in the literature.

The presented dissertation addresses topics in the field of materials chemistry, with a particular focus on the development of solvent-free synthesis methods for perovskite materials, as well as on their structural and optoelectronic properties. These studies contribute to expanding knowledge about the relationships between the composition, structure, and properties of perovskites, which paves the way for the more rational design of their desired optoelectronic characteristics and for the future development of this class of compounds toward modern technologies.

Spis treści

Streszczenie	11
Abstract	13
I. Wprowadzenie i cel pracy	18
II. Przegląd literaturowy	20
II. 1. Rys historyczny materiałów o strukturze perowskitu	20
II. 2. Perowskity metalo-halogenkowe.....	21
II. 3. Budowa oraz właściwości 3D perowskitów metalo-halogenkowych.....	22
II. 4. Inżynieria kompozycyjna perowskitów metalo-halogenkowych.....	26
II.4.1. Podstawienie w pozycji A-perowskitu.....	26
II.4.2. Podstawianie w pozycji B-perowskitu.....	30
II.4.3. Podstawianie w pozycji X-perowskitu.....	31
II.5. Dwuwymiarowe (2D) perowskitoidy warstwowe	34
II.6. Jednowymiarowe (1D) perowskitoidy halogenkowe.....	38
II.6.1. Perowskitoidy metalo-halogenkowe oparte na ponadwymiarowym jonie dimetyloamoniowym (DMA^+)	41
II.7. Polimorfizm perowskitów metalo-halogenkowych	43
II.8. Stabilność perowskitów metalo-halogenkowych.....	49
II.8.1. Czynniki wpływające na degradację perowskitów	49
II.8.2. Stabilność i degradacja perowskitów cynowych	53
II.9. Metody syntezy perowskitów halogenkowych.....	55
II.9.1. Mechanochemiczna synteza ołowiowych perowskitów metalo-halogenkowych.....	59
II.9.2. Mechanosynteza perowskitów bezołowiowych lub o obniżonej zawartości ołowiu.....	62

II.9.3. Mechanosynteza halogenkowych perowskitów 2D typu Ruddlesden-Popper	63
II.10. Perowskitowe ogniwa słoneczne - wyzwania i kierunki rozwoju	64
III. Wyniki własne i dyskusja	67
III.1. Synteza oraz charakterystyka perowskitów halogenkowych opartych na nadwymiarowym jonie DMA ⁺	68
III.1.1. Optymalizacja syntezy mechanochemicznej perowskitów opartych na jonie DMA	68
III.1.2. Inżynieria składu ołowiowych materiałów perowskitowych o podwójnym kationie.....	70
III.1.3. Indukowane termicznie przemiany fazowe 1D perowskitoidów o podwójnym kationie DMA _x FA _{1-x} PbI ₃	76
III.1.4. Wpływ szybkości ogrzewania na przemiany fazowe	81
III.1.5. Przemiany fazowe 1D perowskitoidu DMAPbI ₃ indukowane wysokim ciśnieniem.....	91
III.2. Synteza i kontrola właściwości perowskitów ołowiowo-bromkowych opartych na nadwymiarowym jonie DMA ⁺	97
III.2.1. Synteza DMAPbBr ₃ w ciele stałym z zastosowaniem aktywacji mechanochemicznej i procesu starzenia	97
III.2.2. Inżynieria składu FAPbBr ₃ poprzez inkorporację nadwymiarowych jonów dimetyloamoniowych (DMA ⁺).....	100
III.2.3. Ocena zachowania termicznego bromkowych perowskitów metalo-halogenkowych opartych na jonie dimetyloamoniowym	106
III.3. Synteza, charakterystyka oraz ocena szybkości degradacji perowskitów cynowych opartych na jonie dimetyloamoniowym.....	108
III.3.1. Synteza mechanochemiczna perowskitów z serii DMA _x FA _{1-x} SnI ₃	108
III.3.3. Ocena stabilności perowskitów bezołowiowych zawierających nadwymiarowy kation dimetyloamoniowy (DMA ⁺).....	113

III.4. Synteza mechanochemiczna dwuwymiarowych (2D) perowskitów warstwowych	115
III.4.1. Synteza mechanochemiczna oraz właściwości 2D $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ perowskitów warstwowych zawierających kation butyloamoniowy	115
III.4.2. Synteza mechanochemiczna perowskitów dwuwymiarowych, zawierających długołańcuchowe kationy dystansujące.....	122
IV. Podsumowanie.....	127
V. Część eksperymentalna	131

I. Wprowadzenie i cel pracy

Przy stale zwiększającym się globalnym zapotrzebowaniu na energię odnotowuje się gwałtowny wzrost wykorzystania odnawialnych źródeł energii i energii słonecznej. Od wielu lat konwersja energii słonecznej w energię elektryczną w jak najbardziej efektywny sposób jest dużym wyzwaniem dla naukowców. Obecnie perowskity metalo-halogenkowe stanowią obiecującą grupę materiałów do zastosowań w urządzeniach optoelektrycznych, w tym ogniwach fotowoltaicznych. Prace w tym kierunku są przedmiotem intensywnych badań w ciągu ostatnich lat i zaowocowały znaczącym technologicznym i naukowym postępem. Wpływ czynników zewnętrznych, takich jak wilgotność, temperatura, ciśnienie, a także niestabilność termiczna i fotodegradacja są krytycznymi kwestiami ograniczającymi komercjalizację perowskitowych ogniw słonecznych.

Celem prezentowanej rozprawy doktorskiej jest rozwijanie chemii perowskitów halogenkowych, ze szczególnym naciskiem na inżynierię kompozycyjną nowych materiałów, zarówno 3D i 2D perowskitów, jak i wzbudzających coraz większe zainteresowanie 1D perowskitoidów. Badania między innymi mają na celu opracowanie oraz charakterystykę nowych hybrydowych perowskitów metalo-halogenkowych, a jednym z ich kluczowych aspektów jest inkorporacja ponadwymiarowych kationów organicznych (tzw. *out-of-tolerance factor cations*) i jej wpływ na stabilność oraz właściwości optoelektroniczne materiałów perowskitowych. Metodologia badawcza obejmuje zastosowanie nowatorskiej syntezy mechanochemicznej perowskitów halogenkowych, która nie tylko stanowi przyjazną dla środowiska alternatywę dla klasycznych syntez z użyciem rozpuszczalników, ale również pozwala na precyzyjną kontrolę składu, w tym inkorporacji ponadwymiarowych kationów organicznych. Warto zaznaczyć, że mechanochemia została wyróżniona przez IUPAC jako jedna z 10 technologii zmieniających świat w najbliższej przyszłości. O ile efektywna synteza 3D perowskitów halogenkowych z użyciem syntezy mechanochemicznej jest dobrze udokumentowana w literaturze, otrzymywanie halogenkowych 2D perowskitów o kontrolowanej liczbie warstw nadal stanowi istotne wyzwanie. Problem ten został podjęty w niniejszej pracy, zwracając szczególną uwagę na wpływ parametrów syntezy na czystość fazową produktu końcowego.

Nieodłącznymi cechami perowskitów metalo-halogenkowych są ich elastyczność struktury, dynamika sieci krystalicznej oraz podatność na przemiany fazowe pod wpływem czynników zewnętrznych. Stąd badania przemian fazowych oraz stabilizacja pożądaných form

strukturalnych są nieodłącznym elementem prac w tym obszarze, które podjęto też w ramach niniejszej rozprawy. FAPbI_3 jest jednym z podstawowych materiałów perowskitowych, jednak jego niestabilność w warunkach otoczenia wymaga zastosowania strategii zwiększających trwałość, w tym stabilizacji struktury za pomocą jonów ponadwymiarowych. Przykładem takiego kationu jest jon dimetyloamoniowy ($\text{CH}_3\text{CH}_3\text{NH}_2^+$) o promieniu jonowym $\sim 2,72 \text{ \AA}$, którego wprowadzenie do sieci perowskitu może zarówno modyfikować jego właściwości optoelektroniczne, jak i przyczyniać się do stabilizacji struktury. Dlatego też w prezentowanej pracy skupiono się na możliwości otrzymania nowych kompozycji opartych na inkorporacji jonu DMA^+ do matrycy FAPbI_3 , FAPbBr_3 , badaniu ich podatności na zmiany strukturalne oraz specyfice fizykochemicznej.

Największą wadą powszechnie stosowanych perowskitów halogenkowo-ołowiowych jest ich potencjalna toksyczność, co wymaga poszukiwania alternatywnych materiałów o mniej szkodliwych właściwościach. Obiecującą grupą stanowią perowskity halogenkowocynowe(II), które dzięki podobnej konfiguracji walencyjnej wykazują podobne właściwości optoelektroniczne. Synteza tych materiałów pozostaje jednak wyzwaniem ze względu na łatwość utleniania Sn(II) do Sn(IV) i tym samym degradacji materiału perowskitowego. W niniejszej pracy skupiono się na wymagającej syntezie mechanochemicznej oraz stabilizacji sieci FASnI_3 , a także określeniu właściwości optoelektronicznych otrzymanych mechanoperowskitów.

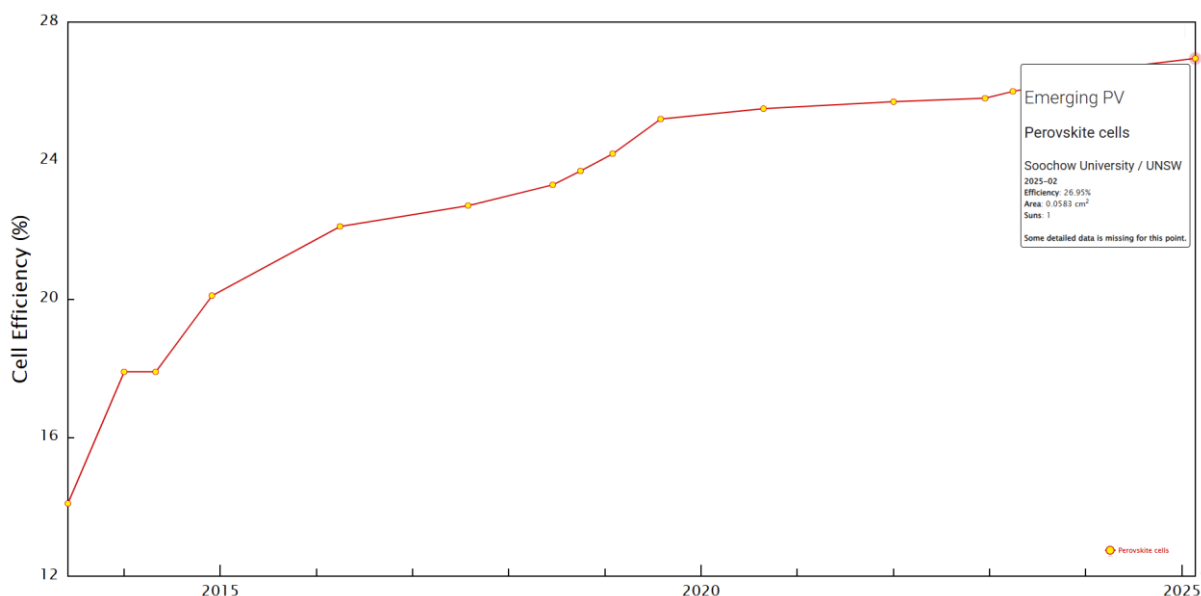
Integralnym elementem prowadzonych prac jest analiza właściwości fizykochemicznych otrzymanych kompozycji perowskitowych z wykorzystaniem szerokiej gamy technik analitycznych, takich jak: proszkowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (PXRD), spektroskopia odbiciowa UV-Vis-NIR, spektrofluorymetria (PL), analiza termogravimetryczna (TGA), kalorymetria różnicowa (DSC) oraz skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).

II. Przegląd literaturowy

II. 1. Rys historyczny materiałów o strukturze perowskitu

Historia związków o strukturze perowskitu sięga niemal 200 lat wstecz, kiedy to w 1839 Gustav Rose odkrył związek o wzorze CaTiO_3 i nazwał go na cześć znanego rosyjskiego mineraloga - Lwa A. Perowskiego.¹ W kolejnych latach odkryto, że wiele innych nieorganicznych związków, takich jak: BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 , czy BiFeO_3 również krystalizuje w strukturze perowskitu. Na podstawie tych odkryć związki perowskitowe są powszechnie znane jako tlenki metali o wzorze ogólnym ABO_3 .² Chociaż Cahen w swoim przeglądzie wspominał, że perowskit mógł być po raz pierwszy otrzymany w 1882 roku przez duńskiego chemika i krystalografa Haldora Topsøe, wydaje się, że pierwsza synteza tego materiału została podjęta w 1851 roku przez francuskiego badacza Jacquesa-Josepha Ebelmena.^{1,3} Perowskity tlenkowe, dzięki wysokiej wydajności fotokatalitycznej oraz znakomitej stabilności termicznej i chemicznej, znalazły zastosowanie w wielu obszarach, takich jak elektrokatalityczna redukcja azotanów⁴⁻⁶, kataliza heterogeniczna⁷, oczyszczanie wody⁸ oraz ogniwa paliwowe.⁶ Kluczowym elementem funkcjonalności perowskitów jest ich charakterystyczna struktura krystaliczna. Podobną strukturę wykazuje również klasa materiałów odkryta w latach 90. XIX wieku o wzorze ABX_3 (A = kation jednowartościowy, B = kation metalu dwuwartościowego, X = anion halogenkowy). Grupa ta różni się od perowskitów tlenkowych, tym że w pozycji X zamiast anionów tlenu występują aniony halogenkowe. Odkrycie to, zapoczątkowane przez H.L. Wellsa i współpracowników, dotyczyło syntezy związków halogenkowych ołowiu z roztworów zawierających halogenek ołowiu i kationy, takie jak CsPbX_3 , NH_4PbX_3 ⁹, czy RbPbX_3 (X = Cl, Br, I).¹⁰ Kilka lat później duński naukowiec Møller odkrył, że CsPbCl_3 oraz CsPbBr_3 wykazują strukturę perowskitu¹¹, widoczną jako tetragonalnie zniekształcona sieć, która w wysokiej temperaturze przechodzi w regularną fazę perowskitową.¹² Stosunkowo prosta metoda syntezy kryształów CsPbX_3 zainspirowała badaczy do eksperymentów z innymi kationami w miejscu ceszu. Weber odkrył, że organiczny kation metyloamoniowy (CH_3NH_3^+ , MA^+) może zastąpić kation Cs^+ , tworząc związki o wzorze $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ (M = Pb, Sn, X = I, Br). Badania te doprowadziły pod koniec XX. wieku do uzyskania szerokiej gamy perowskitów halogenkowych, opartych zarówno na małych, jak i dużych kationach.^{2,13} W początkowych badaniach nad perowskitami halogenkowymi odkryto, że materiały te wykazują silną absorpcję światła i właściwości półprzewodnikowe. Pierwsze próby ich zastosowania, prowadzone przez naukowców z IBM,

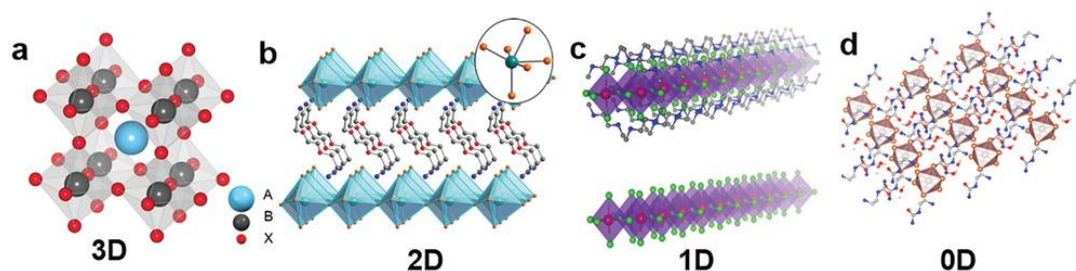
dotyczyły urządzeń emitujących światło, natomiast w kolejnych latach głównym obszarem zastosowań stały się ogniwa słoneczne.^{14,15} Ogromny potencjał perowskitowych ogniw słonecznych (PSCs) jest widoczny do dziś, co najlepiej obrazuje ciągły wzrost współczynnika konwersji energii (PCE) – od 3,8% w 2009 do obecnych 27% (2025) (Rys. 1).¹⁶



Rys. 1. Wzrost wydajności perowskitowych ogniw słonecznych w latach 2013 – 2025.¹⁷

II. 2. Perowskity metalo-halogenkowe

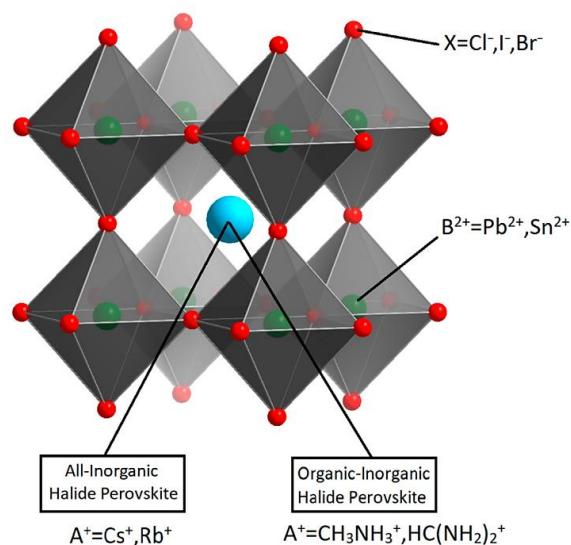
W zależności od rozmieszczenia przestrzennego jednostek oktaedrycznych, perowskity metalo-halogenkowe (MHP) można sklasyfikować według czterech kategorii: trójwymiarowe (3D), dwuwymiarowe (2D), jednowymiarowe (1D) oraz zerowymiarowe (0D).^{18–20} Niskowymiarowe MHP (2D, 1D oraz 0D) identyfikuje się na podstawie zarówno ich końcowej morfologii, jak i cech struktury krystalicznej. Oznacza to, że niskowymiarowe MHP na poziomie morfologicznym obejmują nanokryształy 0D, nanodruty lub nanorurki 1D oraz nanopłytki 2D. Większość z nich jest zbudowana z trójwymiarowej sieci składającej się z jednostek oktaedrycznych $[BX_6]^{4-}$, analogicznie do klasycznych trójwymiarowych perowskitów metalo-halogenkowych. Na poziomie molekularnym niskowymiarowe MHP charakteryzują się specyficzną organizacją struktury krystalicznej. Podstawowe jednostki $[BX_6]^{4-}$ tworzą odpowiednio izolowane oktaedry (0D), łańcuchy oktaedryczne (1D), oktaedryczne płytki (2D), a także sieć przestrzenną zbudowaną z oktaedrów połączonych ze sobą narożami (3D) (Rys. 2).^{21,22}



Rys. 2. Struktury monokrystaliczne hybrydowych perowskitów nieorganiczno-organicznych 0D – 3D (rysunek zmodyfikowano).²³

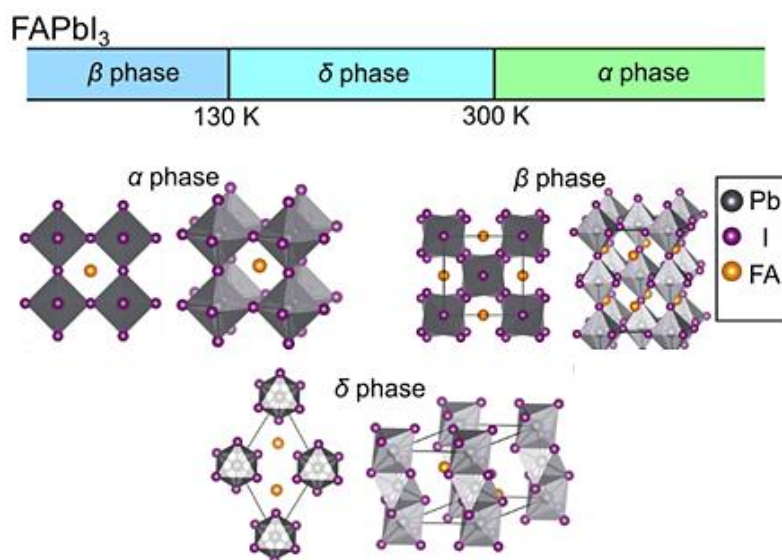
II. 3. Budowa oraz właściwości 3D perowskitów metalo-halogenkowych

Perowskity metalo-halogenkowe stanowią grupę materiałów półprzewodnikowych, które w ostatnich latach wzbudzają ogromne zainteresowanie ze względu na unikalne właściwości optyczne i elektroniczne oraz potencjał do wytwarzania tańszych i wydajniejszych ogniw fotowoltaicznych, niż obecna technologia oparta na krzemie.²⁴ Materiały te, o wzorze ABX_3 (gdzie A jest kationem, B dwuwartościowym jonem metalu, a X halogenkiem) tworzą sieć przestrzenną zbudowaną z połączonych narożami oktaedrów $[BX_6]^{4-}$. W centrum każdego oktaedru znajduje się kation B, w narożach – aniony X, natomiast kation A wypełnia przestrzeń między oktaedrami (Rys. 3). Pozycję A mogą zajmować zarówno jednowartościowe kationy nieorganiczne^{25–27}, np. Cs^+ , czy Rb^+ , jak i organiczne^{28,29}, np. metyloamoniowy (MA, $CH_3NH_3^+$), czy formamidynowy (FA, $HC(NH_2)_2^+$), pozycja B przypisana jest kationom metalu dwuwartościowego (Pb^{2+} , Sn^{2+}), a w miejscu X znajdują się aniony halogenkowe (Br^- , Cl^- , I^-). 3D MHP krystalizują w sieci regularnej o grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$, znanej jako faza **α -perowskitu**.³⁰ Metyloamoniowy jodek ołowiu (II) ($CH_3NH_3PbI_3$, $MAPbI_3$) oraz formamidynowy jodek ołowiu (II), ($HC(NH_2)_2PbI_3$, $FAPbI_3$) – prototypowe związki z grupy perowskitów - wykazują unikalne właściwości optoelektroniczne oraz duży potencjał w zastosowaniu w ogniwach słonecznych. Pomimo doskonałych właściwości optoelektronicznych, zdolność absorpcji światła $MAPbI_3$ jest niewystarczająca do wytwarzania wysokiego fotoprądu. W związku z tym opracowano perowskit $FAPbI_3$, który wykazuje niższą wartość przerwy energetycznej (1,48 eV), niż $MAPbI_3$ (1,55 eV). Niska przerwa energetyczna $FAPbI_3$ jest konsekwencją większego promienia jonowego FA^+ w porównaniu do MA^+ ($FA^+ = 1,9 - 2,2 \text{ \AA}$, $MA^+ = 1,8 \text{ \AA}$). Wartość przerwy energetycznej $FAPbI_3$ jest ściśle powiązana z krawędzią absorpcji, która wynosi prawie 840 nm i umożliwia generowanie większego fotoprądu.³¹



Rys. 3. Schemat struktury krystalicznej perowskitu halogenkowego ABX_3 .³²

FAPbI_3 ($[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]\text{PbI}_3$) może występować w dwóch fazach: wysokotemperaturowej fazie czarnej o strukturze regularnej (faza α) oraz foto-nieaktywnej żółtej fazie (heksagonalna faza δ) w temperaturze pokojowej, co skutkuje niestabilną pracą urządzenia (Rys. 4).^{31,33,34} Co więcej, kation FA^+ wykazuje większą wrażliwość na wilgoć, niż MAPbI_3 , co utrudnia otrzymywanie tego związku w środowisku o wysokiej wilgotności. Obecność wilgoci powoduje wydłużenie wiązania Pb-I , co skutkuje niestabilnością strukturalną i przejściem do fazy δ .³⁵ Aby obejść ten problem, oba perowskity są niekiedy mieszane razem, tworząc układ MAFAPbI_3 , który umożliwia otrzymanie coraz bardziej wydajnych i stabilnych PSC.^{36,37} Mimo tych działań, stabilizacja czarnej fazy α perowskitów pozostaje globalnym wyzwaniem badawczym, a jednym z kluczowych podejść do tego rozwiązania jest odpowiedni dobór kompozycji jonów, która pozwala zwiększyć stabilność tej fazy.



Rys. 4. Przemiany fazowe FAPbI₃ występujące w różnych temperaturach obejmujące: (a) regularną fazę α , (b) tetragonalną fazę β oraz (c) trygonalną fazę δ .³⁸

Kluczowe znaczenie dla stabilności regularnej struktury perowskitu ma rozmiar jonów, a w szczególności kationu A, który powinien pasować do przestrzeni złożonej z czterech sąsiednich oktaedrów MX₆. Warunki, jakie muszą spełniać poszczególne jony przedstawia empiryczne równanie określone współczynnikiem tolerancji Goldschmidt'a (t)³⁹:

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

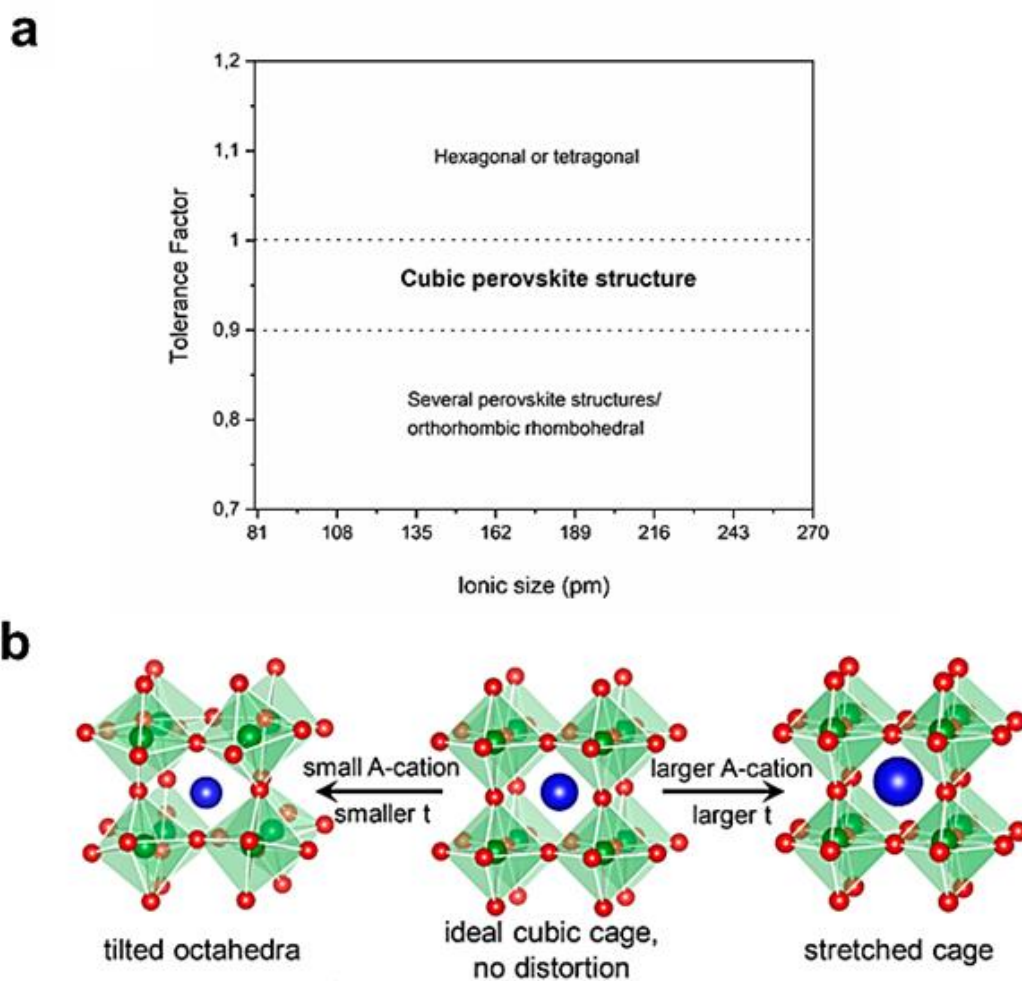
gdzie:

r_A – promień jonowy kationu w pozycji A

r_B – promień jonowy kationu w pozycji B

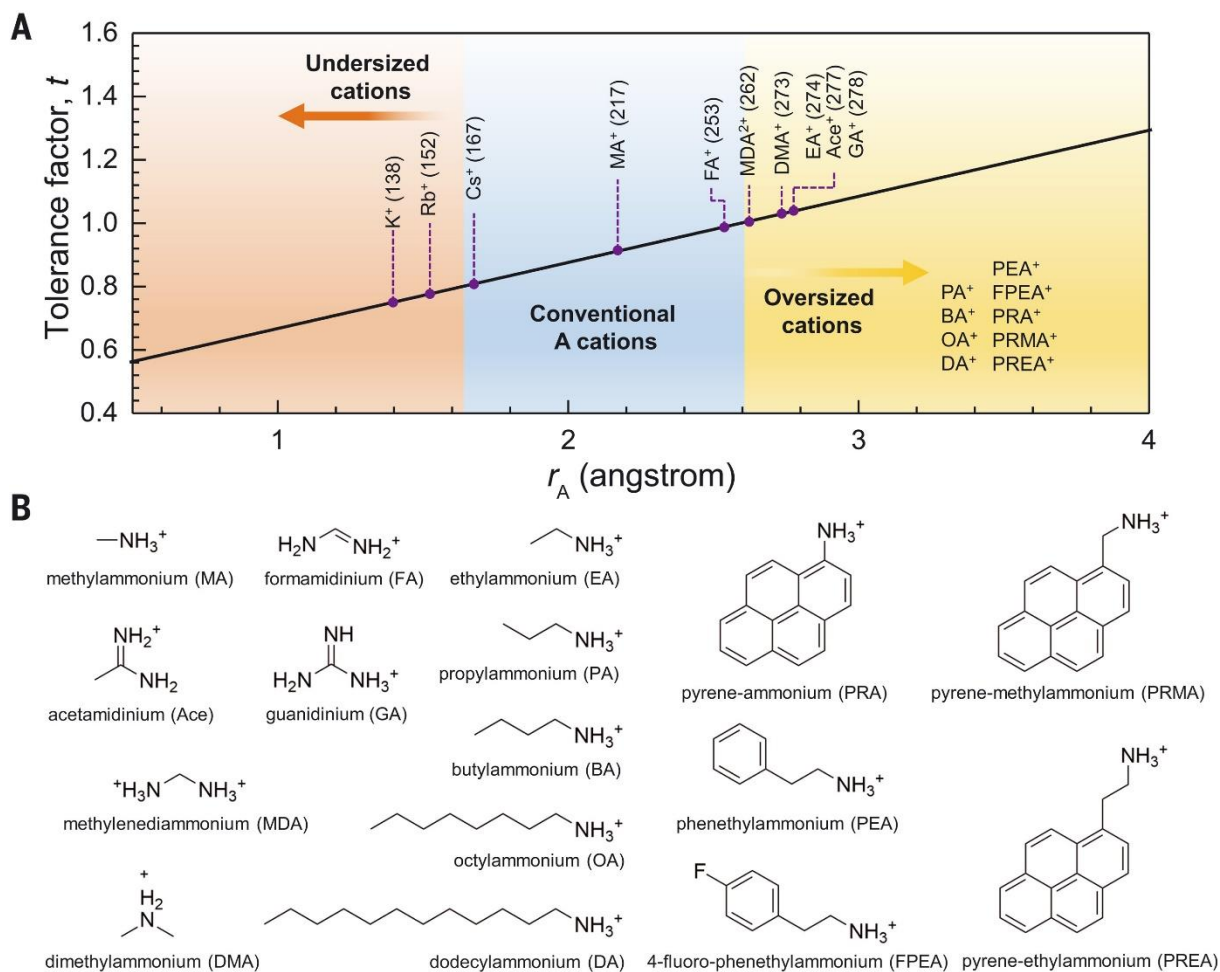
r_X – promień jonowy anionu w pozycji X

Kationy A o odpowiednim rozmiarze i współczynniku tolerancji, który mieści się w zakresie 0,9 – 1 mogą tworzyć wysoko symetryczne regularne struktury perowskitowe, natomiast zastosowanie kationu o zbyt małym promieniu jonowym może powodować otrzymaniem struktury ortorombowej ($t = 0,71 - 0,9$), a zbyt dużym – rozciągniętymi oktaedrami o strukturze heksagonalnej lub tetragonalnej (Rys. 5).^{40,41}



Rys. 5. (a) Zależność pomiędzy współczynnikiem tolerancji Goldschmidt’a, a promieniem jonowym kationu. (b) Struktury krystaliczne 3D perowskitów ABX_3 , które mogą występować według trzech scenariuszy: oktaedry lekko przechylone ($t < 0,9$), idealna struktura sześcienna perowskitu ($0,9 < t < 1$), oktaedry lekko rozciągnięte ze względu na wprowadzenie większego kationu A ($t > 1$) (c).⁴⁰

Na rysunku 6 przedstawiono wybrane kationy dla pozycji A-perowskitu wraz z odpowiadającymi współczynnikami t dla struktury $APbI_3$. Przykładowo, promienie MA^+ i FA^+ wynoszą odpowiednio 217 pm oraz 253 pm, a współczynniki dla $MAPbI_3$ i $FAPbI_3$ sięgają kolejno 0,810 oraz 0,987.^{39,42,43} Warto zaznaczyć, że współczynnik tolerancji stanowi jedynie narzędzie, które na początkowym etapie projektowania materiału przewiduje, jaką strukturę może zostać otrzymana. Odchylenia, a także wyjątki zostaną opisane w dalszej części rozprawy. Istotną cechą nieorganiczno-organicznych perowskitów halogenkowych jest elastyczność ich sieci krystalicznej. Dzięki temu możliwe jest podejście określone inżynierią kompozycyjną, która pozwala na substitucję poszczególnych jonów w pozycjach A, B oraz X.²



Rys. 6. (a) Przykładowe kationy sklasyfikowane według promieni jonowych i odpowiadające mu współczynniki tolerancji (t) w oparciu o strukturę sieciową APbI₃. Liczba w nawiasie oznacza promień kationu. (b) Wzory wybranych kationów organicznych.⁴⁴

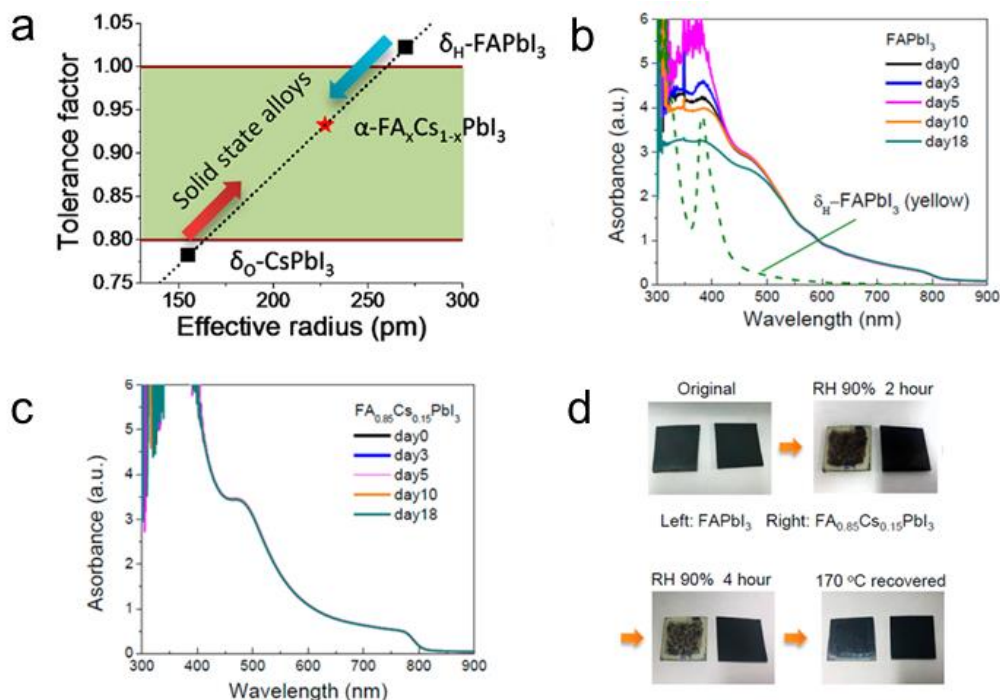
II. 4. Inżynieria kompozycyjna perowskitów metalo-halogenkowych

II.4.1. Podstawienie w pozycji A-perowskitu

Pomimo wczesnego odkrycia perowskitów oraz intensywnych prac nad syntezą rodziny dwu- i trójwymiarowych organicznych halogenków ołowiu, badania nad fizyką ciała stałego materiałów perowskitowych zostały przeprowadzone stosunkowo niedawno. Dotychczas przeprowadzano wiele eksperymentalnych oraz teoretycznych badań ich właściwości półprzewodnikowych, mechanizmów transportu nośników oraz zastosowania w fotowoltaice.^{45–47} Badania koncentrowały się głównie na trójwymiarowych materiałach perowskitowych ze względu na ich doskonałe właściwości fotowoltaiczne. W przeciwieństwie do konwencjonalnych półprzewodników, takich jak Si, CdTe, czy GaAs, które zasadniczo

stanowią grupę związków kowalencyjnych, perowskity halogenkowe są kryształami jonowymi, wykazującymi właściwości półprzewodnikowe. W ostatnich latach, kiedy wydajność perowskitowych ogniw słonecznych stale rosła, długoterminowa stabilność urządzeń także została znacznie zwiększona. Głównym kierunkiem rozwoju, który znacząco wyróżnił się spośród innych i przyczynił to zwiększenia stabilności jest wprowadzanie różnych kationów na pozycję A-perowskitu oraz halogenków w miejsce X. Jednocześnie jonowy i półprzewodnikowy charakter materiałów perowskitowych pozwala na stosunkowo proste dostrajanie energii przerwy wzbronionej i absorpcji optycznej poprzez zmianę jonów halogenkowych.⁴⁸ Krawędź absorpcji może być regulowana poprzez mieszanie I oraz Br lub Cl i Br, tym samym tworząc stałe roztwory halogenków mieszanych. Zmiany w kompozycji nie tylko wywarły ogromny wpływ na wydajność ogniw, ale także na zwiększenie stabilności. Chociaż taka inżynieria składu nie zawsze prowadzi do utworzenia mieszaniny homogenicznej, mieszanie kationów i halogenków ukazały wyższość nad jednokationowymi perowskitami w zakresie zarówno wydajności, jak i stabilności. Różne kombinacje jonów mogą prowadzić do utworzenia zarówno „perowskitów dwuskładnikowych”, ale też trójskładnikowych, jak przykładowo układ (MA/FA/Cs)/Pb(I/Br)₃, zaliczany do jednego z najczęściej badanych perowskitów mieszanych w ostatnich latach. Inżynieria kompozycyjna stała się doskonałym narzędziem, dzięki któremu możliwe jest zbadanie właściwości wielu nowych kompozycji, w których zmianie ulega: kation w pozycji A (np. MAPbI₃ oraz FAPbI₃), metal w pozycji B (np. MAPbI₃ oraz MASnI₃), halogenek w pozycji X (MAPbI₃ oraz MAPbBr₃), a także układów wieloskładnikowych (np. MA/FA/CsPbI₃).^{36,49,50} Uważa się, że kationy w pozycji A odgrywają znaczącą rolę w zapewnieniu stabilności strukturalnej poprzez kompensację ładunku w oktaedrach PbI₆, w dużej mierze w oparciu o elektrostatyczne (van der Waalsa)⁵¹ interakcje z klatką nieorganiczną. Każda zmiana wielkości kationu w miejscu A może powodować kurczenie lub rozszerzenie sieci krystalicznej, zmieniając w ten sposób właściwości optyczne perowskitu. Oczekuje się że małe kationy, takie jak Cs, czy Rb spowodują skurczenie sieci krystalicznej, tym samym zwiększając przerwę w paśmie, podczas gdy większe kationy, takie jak FA⁺ powinny tę sieć rozszerzyć i zmniejszyć energię przerwy wzbronionej (E_g). Kation formamidynowy był pierwszym jonem, który został użyty do substytucji MA. FA⁺ mając większy promień jonowy (r = 0,253 nm), niż MA⁺ (r = 0,217 nm) wpływa na rozszerzenie kryształu, co skutkuje zmniejszeniem odległości wiązania Pb-I, a ostatecznie także przerwy energetycznej (FAPbI₃ E_g = 1,48 eV, MAPbI₃ E_g = 1,55 eV).^{52,53} Jak już wcześniej wspomniano, FAPbI₃ w temperaturze pokojowej krystalizuje w foto-nieaktywnej fazie żółtej (δ-FAPbI₃),

a faza ta przechodzi w foto-aktywną fazę czarną pomiędzy temperaturą 125, a 165°C.³⁶ Kiedy temperatura zostanie obniżona do pokojowej, ta wysokotemperaturowa faza α -FAPbI₃ powoli przekształca się z powrotem w fazę δ -FAPbI₃. W toku badań wykazano, że częściowa substytucja FA, kationami MA⁺ znacząco zwiększa stabilność α -FAPbI₃ w temperaturze pokojowej, a w szczególności wprowadzenie 20% molowych MA stabilizuje fazę α -FAPbI₃ tworząc kompozycję MA_xFA_{1-x}PbI₃ (x = 0,2).⁵⁴ Spośród wielu różnic, FAPbI₃ posiada znacznie większą stabilność termiczną, w porównaniu do MAPbI₃.⁵⁵ Pozostawienie przez wiele godzin FAPbI₃ w temperaturze 150°C nie prowadzi do zmiany koloru, podczas gdy MAPbI₃ staje się żółty (z powodu tworzenia się PbI₂) już po 30 minutach w tej samej temperaturze.⁵⁶ Ta obserwacja doprowadziła do częściowej substytucji MA przez kationy FA⁺ poprawiając stabilność termiczną perowskitów FA_xMA_{1-x}PbI₃. Pomimo tych ulepszeń, strategia włączania FA w sieć krystaliczną okazała się być niewystarczająca ze względu na wyższą higroskopijność tych kationów, a zatem większą podatnością na wilgoć.⁵⁷ Wiele późniejszych badań skupiło się nad wprowadzeniem nieorganicznego jonu cezu do sieci FAPbI₃ tworząc kompozycję (Cs/FA)PbI₃. Stwierdzono, że mała oraz duża wartość współczynnika *t* dla CsPbI₃ (*t* = 0,85) i FAPbI₃ (*t* = 0,98) sprzyja stabilizacji odpowiednio struktury rombowej oraz heksagonalnej, a zmiana *t* poprzez mieszanie jonów o różnych rozmiarach może być dobrą strategią do stabilizacji perowskitów. Przykładowo, poprzez stopniowe mieszanie CsPbI₃ i FAPbI₃ współczynnik ten może być tak dostosowany, aby w efekcie możliwe było utworzenie struktury regularnej (0,9 ≤ *t* ≤ 1) w określonym zakresie proporcji (Rys. 7a). W porównaniu do czystego FAPbI₃, stabilność strukturalna zwiększa się poprzez mieszanie Cs/FA w pozycji A-perowskitu. Zaobserwowano, że cienkie filmy FAPbI₃ wystawione na działanie wilgoci przez okres 18 dni degradują szybko, podczas gdy filmy kompozycji FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃ pozostają stabilne (Rys. 7b-d).⁵⁸



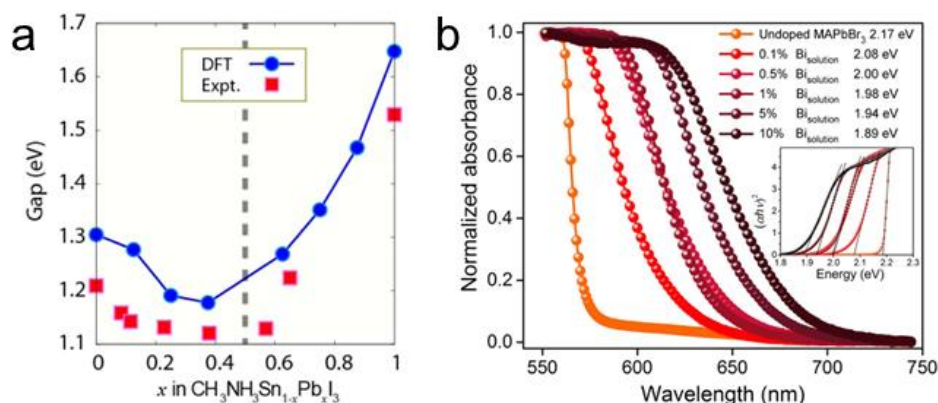
Rys. 7. (a) Zależność współczynnika tolerancji od rozmiaru jonu w pozycji A-perowskitu. Zmiany w widmach UV-Vis w okresie 18 dni dla: (b) FAPbI₃ oraz (c) FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃. (d) Fotografie FAPbI₃ oraz FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃ w warunkach wysokiej wilgotności.⁵⁸ Rysunek zmodyfikowano.

Strategią poprawy stabilności perowskitów halogenkowych oraz modyfikacji ich właściwości jest wprowadzanie jonów nadwymiarowych do sieci perowskitu. Przykładowo, guanidyna ([$(\text{NH}_2)_3\text{C}$]⁺, GUA) została zastosowana jako warstwa pasywacyjna w urządzeniach opartych na MAPbI₃.⁵⁹ Następnie, grupa macierzysta wykazała w swoich badaniach, że inkorporacja GUA do matrycy MAPbI₃ prowadzi do zwiększenia stabilności materiału oraz znaczącego opóźnienia procesu degradacji, nawet o kilka miesięcy.⁶⁰ W literaturze znajduje się wiele innych przykładów wprowadzania przerośniętych jonów do sieci krystalicznej perowskitu, między innymi jonu etyloamoniowego ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, EA)^{49,61,62}, acetamidyniowego ($(\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2))^+$, ACA)^{63–65}, czy też dimetyloamoniowego ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, DMA)^{66–69}. Ponadwymiarowe jony stanowią obiecującą alternatywę stabilizacji perowskitów, a w ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost liczby badań nad wpływem ich inkorporacji oraz wpływu na stabilność materiałów.

II.4.2. Podstawianie w pozycji B-perowskitu

Toksyczność ołowiu, zagrożenie zanieczyszczenia środowiska oraz konieczność recyklingu według specjalnego protokołu przyczyniły się do rozwoju perowskitów bezołowiowych, a także o obniżonej zawartości ołowiu poprzez substytucję pozycji B-perowskitu innymi jonami. Pozycja B ma także istotny wpływ na właściwości końcowe otrzymanego związku. Substytucja metalu może wpływać nie tylko na geometrię sieci krystalicznej, ale też decyduje o dynamice jonów. Całkowita substytucja Pb^{2+} często prowadzi do pogorszenia właściwości optoelektronicznych MHP, dlatego też alternatywną strategią stała się inżynieria kompozycyjna prowadząca do otrzymania materiałów o obniżonej zawartości ołowiu o ogólnym wzorze $\text{A}(\text{Pb}_{1-n}\text{M}_n)\text{X}_3$, gdzie M stanowi jon metalu. Na przestrzeni lat wykazano, że substytucja kationu w miejscu B w halogenkowych perowskitach ołowiowych może zachodzić zarówno z użyciem jonów metali przejściowych (Sn^{2+} , Ge^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}), jak i jonów pierwiastków ziem rzadkich (Eu^{3+} , Tb^{3+}), co umożliwia modyfikację właściwości optoelektronicznych, a także poprawę stabilności materiału.^{70,71} Przykładowo, częściowa substytucja Pb^{2+} jonami Sn^{2+} w MAPbI_3 może prowadzić do zmniejszenia szerokości pasma energii wzbronionej oraz wydłużyć czas życia nośników ładunku, co jest szczególnie pożądane w ogniwach słonecznych. Co ciekawe, zazwyczaj zmiana szerokości przerwy w półprzewodnikach domieszkowanych jest w przybliżeniu liniowa względem parametrów sieci i składu. W przypadku domieszkowania Sn^{2+} w MAPbI_3 obserwuje się odwrotny trend zmiany przerwy energetycznej, gdy zawartość jonów Sn^{2+} przekracza 50% (Rys. 8a).⁷²⁻⁷⁵ Z kolei stopniowe wprowadzanie Sn^{2+} do CsPbBr_3 wykazuje zupełnie inne zachowanie, przy czym przerwa pasmowa zwiększa się wraz ze wzrostem udziału jonów cyny.^{76,77} Oprócz zmiany właściwości optoelektronicznych, mieszanie jonów Pb^{2+} oraz Sn^{2+} może także istotnie wpływać na zmianę stabilności materiału. Przykładowo, wprowadzenie niewielkiej ilości jonów Sn^{2+} do $\alpha\text{-CsPbI}_3$ prowadzi do poprawy stabilności z kilku godzin do kilkudziesięciu dni.⁵⁰ Jony bizmutu Bi^{3+} posiadają zbliżony promień do Pb^{2+} (1,03 Å), co sugeruje dobre dopasowanie do sieci perowskitu. W badaniach Abdelhady i współpracowników przedstawiono, że domieszkowanie MAPbBr_3 tymi jonami prowadzi do stopniowej zmiany koloru monokryształów wraz ze wzrostem stężenia Bi^{3+} , co istotnie wpływa na właściwości optoelektroniczne badanego materiału (Rys. 8b).⁷⁸ Innym często stosowanym jonem w pozycji B-perowskitu jest Mn^{2+} , którego wprowadzenie może prowadzić do zmiany luminescencji. Zbadano, że po wprowadzeniu Mn^{2+} do CsPbBr_3 obserwuje się wystąpienie nowej, charakterystycznej pomarańczowej luminescencji.^{79,80} W efekcie oprócz typowej zielonej

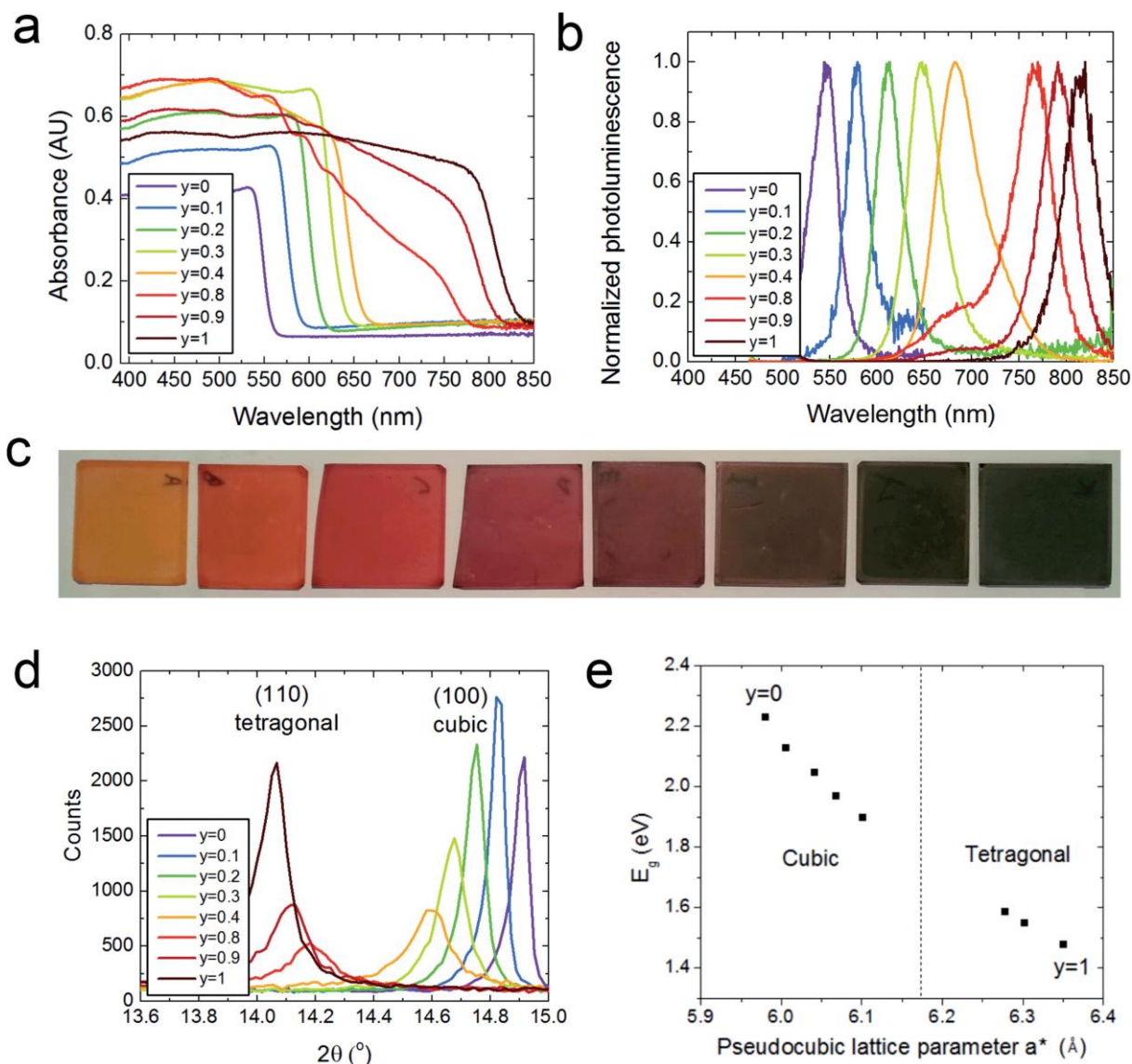
emisji perowskitu pojawia się także intensywna długotrwała luminescencja pomarańczowa, której czas zaniku jest dłuższy od czasu życia emisji dla CsPbBr_3 . Ponadto, wprowadzenie Mn^{2+} może wpływać na poprawę stabilności materiału.⁵⁰ Biorąc pod uwagę duży wpływ promieni jonów w miejscu A, B oraz X, a także możliwość wystąpienia segregacji faz w przypadku wprowadzenia niewłaściwego jonu, konieczne jest pogłębienie badań teoretycznych oraz eksperymentalnych, aby lepiej zrozumieć wpływ podstawienia.



Rys. 8. (a) Eksperymentalna oraz teoretyczna zależność szerokości przerwy energetycznej w kompozycji $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ od składu x .⁸¹ (b) Widma absorpcji kryształów MAPbBr_3 z różnym stężeniem jonów Bi^{3+} .⁷⁸

II.4.3. Podstawianie w pozycji X-perowskitu

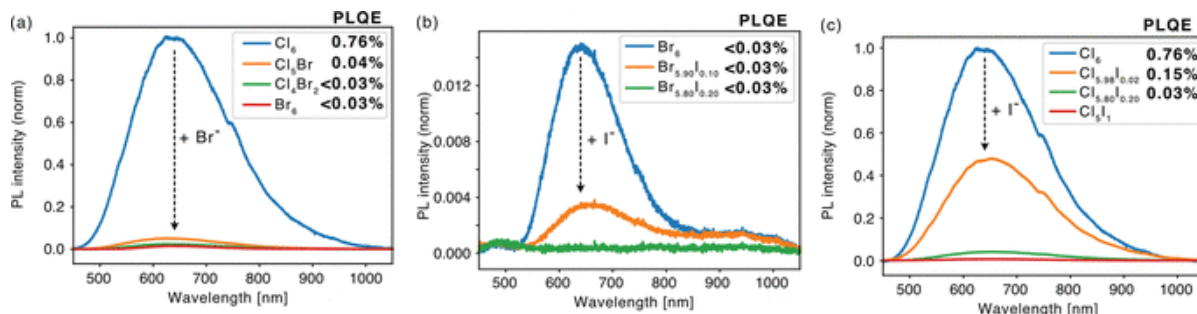
Podobnie, jak kationy w pozycji A i B, różne halogenki, takie jak Cl, czy Br można włączać do czystych MAPbI_3 , FAPbI_3 lub też kompozycji mieszanych FA/MA, FA/MA/Cs perowskitów jodku ołowiu. W przeciwieństwie do kationów w pozycji A, zmieszanie halogenków w miejscu X prowadzi do dramatycznej zmiany właściwości optycznych i elektronicznych, w tym widma absorpcji i emisji (Rys. 9a-e). Przykładowo, na Rysunku 9a przedstawiono zmianę krawędzi absorpcji dla FAPbBr_3 po częściowym wprowadzeniu jodu i utworzeniu kompozycji $\text{FAPbBr}_{1-y}\text{I}_y$ ($y = 0 - 1$). Krawędź absorpcji ściśle odpowiada energii przerwy wzbronionej, która zmienia się proporcjonalnie do zawartości bromku w perowskicie mieszanym.⁵⁶ Po dodaniu jonów jodkowych następuje stałe przesunięcie batochromowe krawędzi absorpcji, z wartości ~550 nm dla czystego materiału bromkowego ($y = 0$) do ~830 nm dla czystego materiału jodkowego ($y = 1$). Potwierdza to istotny wpływ inkorporacji jonów Br^- w pozycję X w perowskitach mieszanych Br/I na właściwości optyczne materiału.



Rys. 9. Zmiana właściwości układu $\text{FAPbI}_y\text{Br}_{3-y}$: (a) absorbancja UV-Vis perowskitów $\text{FAPbI}_y\text{Br}_{3-y}$ ze zmiennym y , (b) widma fotoluminescencji, (c) fotografie warstw perowskitu $\text{FAPbI}_y\text{Br}_{3-y}$ wraz ze wzrostem y od 0 do 1 (od lewej do prawej), (d) dyfraktogramy warstw $\text{FAPbI}_y\text{Br}_{3-y}$ przedstawiające przekształcenie refleksu [100] do refleksu [110] wraz ze spadkiem y , (e) zmiana wartości E_g oraz parametrów sieci.⁵⁶

W 2019 roku grupa macierzysta przeprowadziła badania nad otrzymywaniem mieszanych perowskitów halogenkowych na bazie cyny.⁸² W badaniach tych przedstawiono widoczną zmianę we właściwościach perowskitów wraz ze wzrostem stężenia Br w kompozycji $\text{MASnI}_{3-x}\text{Br}_x$. Wykazano, że wraz ze wzrostem udziału Br, kolor otrzymanego materiału zmieniał się z czarnego (MASnI_3) do pomarańczowego (MASnBr_3), przyczyniając się do zmiany energii przerwy wzbronionej z 1,31 eV dla czystego MASnI_3 do 2,1 eV dla MASnBr_3 . W przypadku całkowicie nieorganicznych perowskitów substytucja jonów w pozycji X może

mieć negatywny wpływ na ich właściwości optoelektroniczne. Przykładowo, częściowe wprowadzenie jonów Br^- do CsPbI_3 prowadzi do zwiększenia szerokości przerwy wzbronionej, przesuwając absorpcję światła słonecznego w kierunku fal krótszych. Powoduje to zmniejszenie zdolności materiału do efektywnego absorbowania promieniowania słonecznego, ostatecznie zaburzając wydajność urządzenia. Pomimo, że nieorganiczne perowskity CsPbX_3 wykazują dobrą stabilność termiczną, ich wysoka wrażliwość na wilgoć wciąż stanowi wyzwanie do praktycznego zastosowania w ogniwach słonecznych. Stopniowe podstawienie w pozycji X może przyczynić się do zwiększenia stabilności fazowej tej grupy perowskitów. Przykładowo, w pracy McGehee i współpracowników stwierdzono, że wprowadzenie co najmniej 30% jonów I^- do CsPbBr_3 prowadzi do uzyskania stabilnej fazy w temperaturze pokojowej.⁵⁷ Z kolei w pracy Kubickiego przedstawiono wynik mieszania halogenków w podwójnych perowskitach $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Wykazano, że kompozycje mieszane Cl/Br tworzą czyste fazy w całym zakresie substytucji, podczas gdy mieszanie Cl/I oraz Br/I jest możliwe tylko w wąskim zakresie stosunków halogenków. Co ciekawe, stwierdzono inkorporacja I^- jest szczególnie szkodliwa, ponieważ wpływa na zmniejszenie intensywności emisji fotoluminescencji (Rys. 10).⁸³

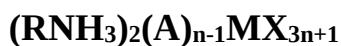


Rys. 10. Widma PL oraz PLQE dla perowskitów halogenków mieszanych: (a) $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0; 1; 2; 6$), (b) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{6-x}\text{I}_x$ ($x = 0; 0,1, 0,2$) oraz (c) $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-x}\text{I}_x$ ($x = 0; 0,02, 0,20, 1$). Długość fali wzbudzenia: 405 nm.⁸³

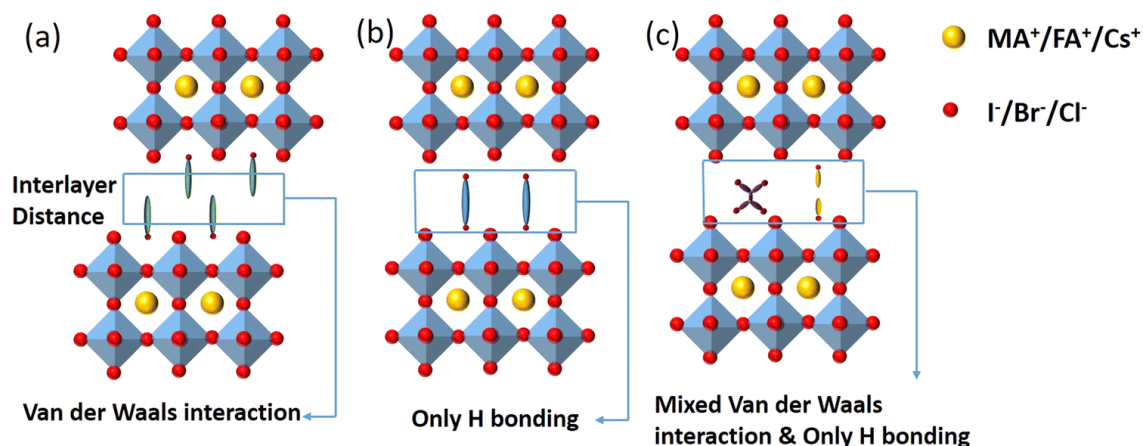
Powyższe przykłady przedstawiają, że inżynieria kompozycyjna stanowi doskonałe narzędzie do otrzymywania czystych fazowo mieszanych perowskitów halogenkowych o pożądanych właściwościach optycznych. Odpowiedni dobór kationów i anionów może nie tylko precyzyjnie regulować szerokość przerwy wzbronionej, ale też istotnie wpływać na stabilność fazową, czy dynamikę nośników ładunku. Za pomocą inżynierii składu możliwe jest dostrojenie zakresu absorpcji i emisji światła, co pozwala na dostosowanie właściwości materiału do konkretnych zastosowań.

II.5. Dwuwymiarowe (2D) perowskitoidy warstwowe

Wyzwania związane z zastosowaniem trójwymiarowych materiałów halogenkowych w ogniwach słonecznych, w tym niska długoterminowa stabilność ze względu na hydrofilowy charakter 3D perowskitów halogenkowych, a także wysoka wrażliwość na temperaturę i wilgoć skłoniły do poszukiwania alternatywnej grupy materiałów, która będzie charakteryzowała się zwiększoną stabilnością względem perowskitów 3D. Odkrycie, że zmiana wymiaru perowskitu z 3D na 2D zwiększa stabilność otrzymanych materiałów, znacząco otworzyła drzwi do różnych zastosowań. Trójwymiarowa sieć oktaedrow z sześcioma skoordynowanymi oktaedrami połączonymi przez współdzielenie narożników tworzy korzystną strukturę pasm elektronowych z szerokimi pasmami przewodnictwa i walencyjnymi, co znacząco ułatwia transport ładunku.⁸⁴ Włączenie do takiej struktury dużych kationów jest niekiedy niemożliwe, dzięki czemu powstaje struktura o niższych wymiarach. Przykładem takich struktur są dwuwymiarowe (2D) perowskity halogenkowe, w których struktura trójwymiarowa została „przecięta” wzdłuż płaszczyzny krystalograficznej, co skutkuje otrzymaniem warstw. Przecięcia mogą następować wzdłuż płaszczyzn [100], [110] oraz [111] struktury 3D, dając początek perowskitom 2D zorientowanym w płaszczyznach [100], [110] i [111].⁸⁵ Wzór ogólny halogenkowych perowskitów 2D można przedstawić następująco:

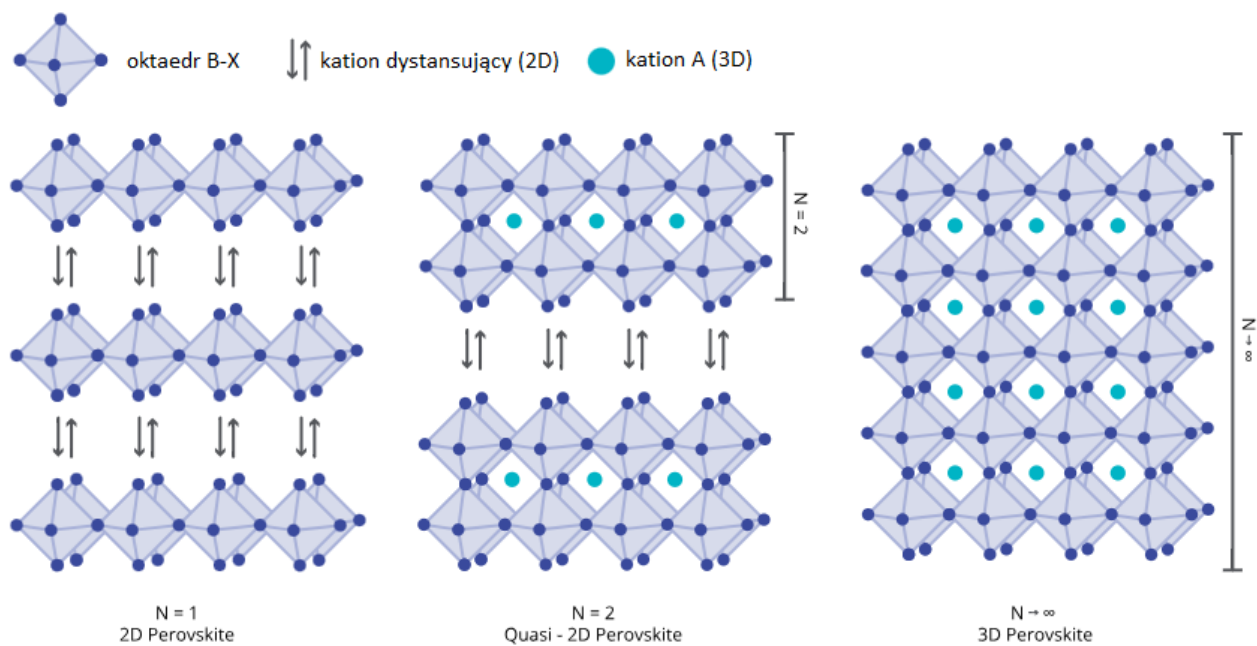


Gdzie: RNH_3 stanowi pierwszorzędowy alifatyczny lub aromatyczny kation alkiloamoniowy, który służy jako element dystansujący pomiędzy warstwami perowskitu, natomiast kationy A i M, oraz aniony X tworzą szkielet perowskitu. W zależności od cech struktury krystalicznej wyróżnia się trzy typy perowskitów 2D, w tym fazę: Ruddlesden-Popper (RP), Dion-Jacobson (DJ) oraz fazę naprzemiennie ułożonych kationów w strukturze międzywarstwowej. Na rysunku 11 przedstawiono struktury krystaliczne trzech typów perowskitów 2D. Spośród przedstawionych typów, 2D perowskity warstwowe o strukturze RP przyciągnęły największą uwagę, jako jeden z pionierskich i szeroko zbadanych rodzajów materiałów perowskitowych 2D ze względu na swoją wszechstronność w zakresie możliwości włączania szerokiej gamy organicznych kationów dystansujących oraz doskonałe właściwości optyczne.^{86,87}



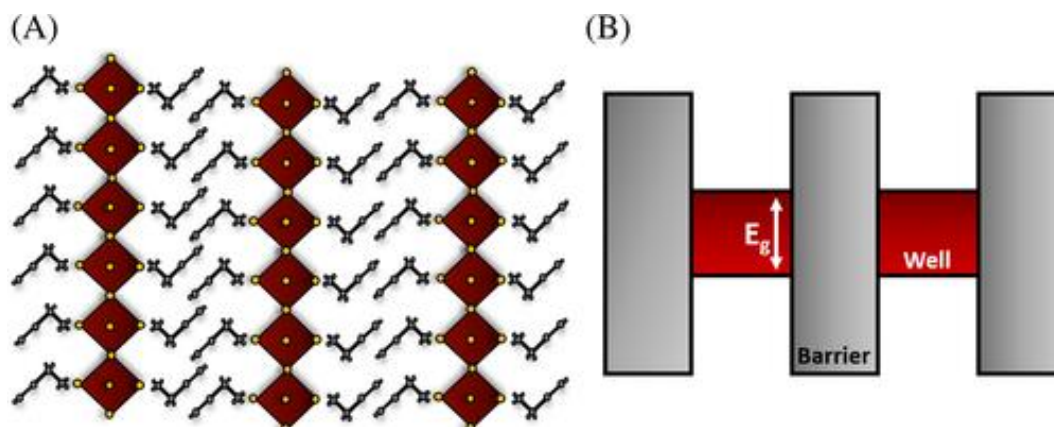
Rys. 11. Struktury krystaliczne różnych typów perowskitów 2D: faza Ruddlesden-Popper (a), faza Dion-Jacobson (b) oraz faza naprzemiennie ułożonych kationów w strukturze międzywarstwowej (c).⁸⁶

Dwuwymiarowa sieć składa się z nieorganicznych warstw perowskitu o wspólnych oktaedrycznych narożnikach $[\text{MX}_6]^{4-}$, umieszczonymi pomiędzy długimi łańcuchami kationów alkiloamoniowych. Perowskity 2D wykazują dużą różnorodność strukturalną, a ich właściwości można dostosowywać zmieniając grubość warstwy, czy stosując odpowiedni kation dystansujący.^{88,89} Kation dystansujący może także wpływać na inne właściwości struktury poprzez: (i) zniekształcenia oktaedrów spowodowane odchyleniami od idealnego kształtu, czy też zmianę kątów wiązań M-X-M, (ii) zmianę energii wiązania ekscytonu poprzez regulowanie stałej dielektrycznej kationu dystansującego – wyższa stała dielektryczna kationu może prowadzić do mniejszej różnicy dielektrycznej pomiędzy warstwą organiczną, a nieorganiczną, (iii) wprowadzenie kationu hydrofobowego, który może poprawiać stabilność materiałów, chroniącego przed wilgocią.⁹⁰ Perowskity 2D można zwizualizować poprzez przecięcie typowego kryształu perowskitu 3D poprzez umieszczenie „przekładek”, które występują w postaci organicznych kationów rozdzielających (Rys. 12). Typowy perowskit 2D powstaje wtedy, gdy pojedyncza warstwa oktaedrów $[\text{PbI}_6]$ jest oddzielona od kolejnej dużymi kationami rozdzielającymi ($n = 1$), natomiast perowskity quasi-2D otrzymuje się, gdy między warstwami kationów organicznych znajduje się więcej niż jedna warstwa oktaedryczna ($n = 2, 3, 4, \dots$). Jako czynniki dystansujące w perowskitach 2D można stosować różne typy kationów organicznych, zarówno o budowie liniowej⁹¹ (etyloamoniowy, butyloamoniowy), jak i cykliczne⁹² (cyklopropyloamoniowy, cyklobutyloamoniowy), czy aromatyczne⁹³ (np. benzyloamoniowy).^{85,94,95} Dobranie odpowiedniego kationu pozwala na kontrolę struktury i właściwości materiału.



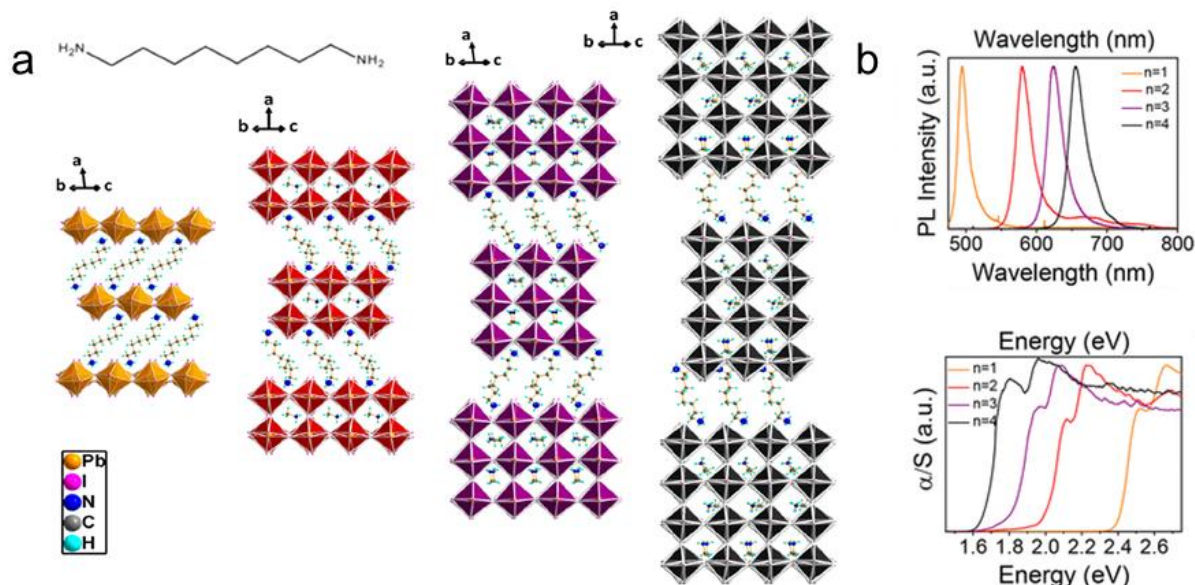
Rys. 12. Schemat budowy warstwowych perowskitów dwuwymiarowych (2D) z zaznaczeniem kluczowych elementów strukturalnych.

Dwuwymiarowe perowskity wykazują wiele odmiennych właściwości w zakresie stabilności, czy właściwości optycznych, dzięki czemu stanowią doskonałe uzupełnienie klasycznych perowskitów 3D. W przeciwieństwie do krótszych kationów organicznych (np. MA^+ , FA^+) stosowanych w klasycznych materiałach perowskitowych 3D, dłuższe kationy organiczne (np. BA^+ , PEA^+) o właściwościach hydrofobowych mogą spowalniać proces degradacji w perowskitach 2D.⁹⁶ Elektrycznie izolująca natura długiego kationu dystansującego i perowskitowych warstw przewodzących może prowadzić do utworzenia naturalnych struktur wielokwantowych. W strukturze tej, warstwy kationu organicznego stanowią swego rodzaju „ścianę”, a z kolei warstwy perowskitu „studnię” (Rys. 13).



Rys. 13. (a) Schematyczne przedstawienie studni kwantowych oraz (b) skorelowany schemat elektronowej struktury pasmowej.⁹⁷

Halogenkowe perowskity 2D można otrzymywać wieloma metodami, do których zalicza się: syntezę roztworową^{87,98–100}, metodę dyfuzji par^{101,102}, syntezę solwotermalną^{87,103}, czy też w ograniczonym stopniu mielenie substratów w stanie stałym¹⁰⁴. Każda z przedstawionych metod wykazuje zalety oraz znaczne ograniczenia. W przypadku metod roztworowych głównym wyzwaniem jest niska rozpuszczalność substratów w stosowanym roztworze, a także powstawanie niepożądanych pobocznych faz. W metodzie dyfuzji par, najlepsze rezultaty otrzymuje się zazwyczaj przy zastosowaniu kationów dystansujących o średniej do słabej rozpuszczalności w HX. W przypadku syntezy mechanochemicznej unika się problemu nierozpuszczalności lub niskiej rozpuszczalności substratów, jednak w tym przypadku ograniczenie stanowić może krystaliczność otrzymanego materiału. W świetle dostępnej literatury, wszystkie z przytoczonych metod otrzymywania halogenkowych perowskitów 2D mogą się wzajemnie kompensować, aby uzyskać pożądane kryształy perowskitu.⁸⁵ Przykładowo, Kanatzidis wraz ze współpracownikami przedstawił syntezę serii perowskitów 2D o wzorze $(\text{NH}_3\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{NH}_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($m = 4-9$, $n = 1-4$), w których poprzez zmianę parametrów n i m uzyskiwano materiały o zróżnicowanej strukturze (Rys. 14a).¹⁰⁵ Odstęp pomiędzy warstwami nieorganicznymi w tych związkach był determinowany długością łańcucha węglowego (m), co bezpośrednio wpływało na ich właściwości optoelektroniczne (Rys. 14b). W tych fazach nieorganiczne warstwy perowskitu są utrzymywane razem dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym kationów dwufunkcyjnych, a nie słabym oddziaływaniom van der Waalsa, typowych dla monokationowych organicznych kationów dystansujących.

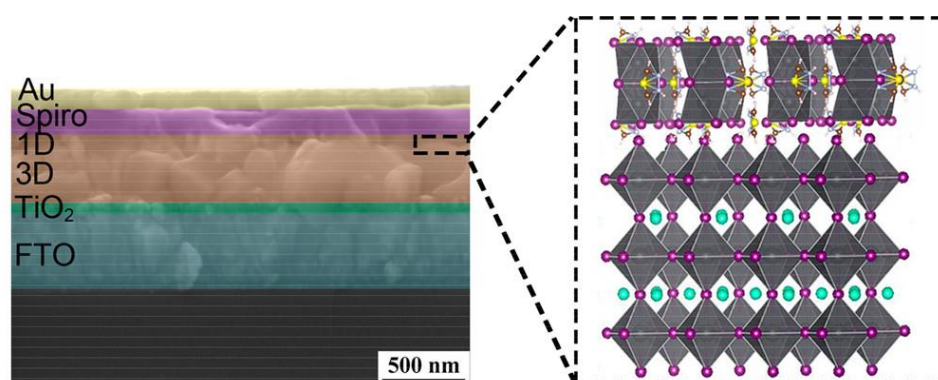


Rys. 14. (a) Struktura krystaliczna oraz (b) właściwości optoelektroniczne serii perowskitów $(\text{NH}_3\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NH}_3(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1})$ ($n = 1-4$). Rysunek zmodyfikowano.¹⁰⁵

II.6. Jednowymiarowe (1D) perowskitoidy halogenkowe

Wymiarowość materiału półprzewodnikowego odgrywa kluczową rolę w określeniu jego właściwości fizykochemicznych oraz wydajności urządzeń, w których jest stosowany. W danym półprzewodniku zmiana jego wymiarowości prowadzi do zasadniczo odmiennych oddziaływań i efektów fizycznych. Jak wspomniano wcześniej, jedną z klas MHP stanowią perowskity jednowymiarowe, nazywane perowskitoidami.³⁰ Oktaedry halogenków metali w tych związkach łączą się przez narożniki, krawędzie i ściany, tworząc jednowymiarowe sieci łańcuchowe.^{106–108} Podobnie jak w przypadku perowskitów 3D, perowskitoidy 1D wykazują dużą elastyczność strukturalną i kompozycyjną, która umożliwia optymalizację ich właściwości optoelektronicznych, a dostępność dużej liczby kationów możliwych do wprowadzenia w pozycji A sprawia, że perowskitoidy 1D stanowią znacznie bogatszą rodzinę, niż perowskity 3D.¹⁰⁹ Choć jednowymiarowe perowskitoidy cechuje wyższa stabilność chemiczna i środowiskowa, niż klasyczne 3D MHP szeroko stosowane w ogniwach słonecznych to zazwyczaj wykazują one szerszą przerwę pasmową (E_g), co ogranicza ich zastosowanie w fotowoltaice.^{19,106,110} Pomimo istniejących ograniczeń, w literaturze można znaleźć doniesienia o zastosowaniu perowskitoidów do budowy hybrydowych ogniw słonecznych, w których połączenie perowskitów o różnej wymiarowości pozwala uzyskać właściwości niedostępne w przypadku pojedynczej warstwy. Przykładowo, Kanatzidis wraz ze

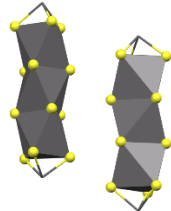
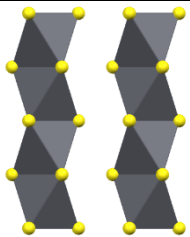
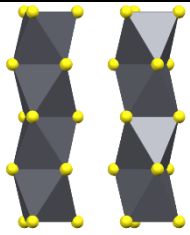
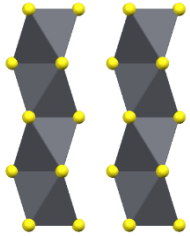
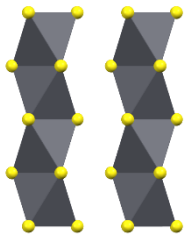
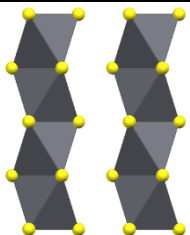
współpracownikami wykorzystał perowskitoid TAPbI_3 , jako cienką warstwę do otrzymania warstwowego ogniwa 1D/3D (Rys. 15).¹¹¹ Urządzenie to osiągnęło wysoką wydajność (18,97%), a jego stabilność była o 32% wyższa, niż w przypadku standardowego urządzenia wykonanego wyłącznie z 3D perowskitu MAPbI_3 . Z kolei, w pracy Yanga i współpracowników perowskitoid 1D PAPbI_3 stanowił warstwę pasywującą absorbera perowskitowego $(\text{FA/MA})\text{Pb}(\text{I/Br/Cl})$ uzyskując tym samym ogniwo o sprawności na poziomie 21,19%. Powyższe przykłady przedstawiają możliwość wykorzystania perowskitoidów 1D do budowy heterostrukury perowskitowej 1D/3D, co zwiększa zarówno wydajność, jak i stabilność ogniw PSC.¹¹²

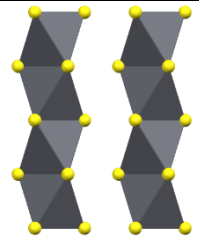
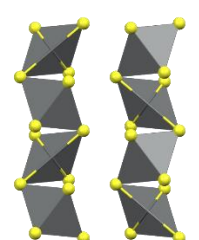


Rys. 15. Przekrój poprzeczny struktury ogniwa 1D/3D z wykorzystaniem TAPbI_3 jako cienkiej warstwy na powierzchni perowskitu 3D.¹¹¹

Do grupy perowskitoidów 1D zalicza się wiele monokationowych materiałów perowskitowych zawierających jony nadwymiarowe, które sprzyjają tworzeniu struktur o niskiej wymiarowości. Przykładami takich związków są: DMAPbI_3 ¹¹³, TAPbI_3 ¹¹¹, EAPbI_3 ¹¹⁴, czy też ACAPbI_3 ¹¹⁵. EAPbI_3 krystalizuje w układzie ortorombowym i składa się z oktaedrów połączonych poprzez wspólne ściany, tworzących długie łańcuchy $[\text{PbI}_3]$. DMAPbI_3 również wykazuje strukturę łańcuchową, w której oktaedry rozdzielone są łańcuchami kationów DMA^+ . Związek ten krystalizuje w układzie heksagonalnym, a jego struktura wykazuje podobieństwo do metastabilnej fazy $\delta\text{-FAPbI}_3$. Przykłady perowskitoidów jednowymiarowych występujących w różnych grupach przestrzennym przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Wybrane 1D perowskitoidy wraz z ich strukturami łańcuchowymi.

Wzór chemiczny	Struktura	Grupa przestrzenna	Temperatura pomiaru, T (K)	Parametry komórki elementarnej	Odnosińnik literaturowy
DMAPbI ₃		<i>P21/c</i>	100	a = 8.93 b = 14.69 c = 7.98	116
DMAPbI ₃		<i>P63/mmc</i>	298 K	a = 8,71 b = 8,71 c = 8,11	113
TAPbI ₃		<i>P-6</i>	293 K	a = 15,70 b = 16,70 c = 8,06	111
PyPbI ₃		<i>P63/mmc</i>	298 K	a = 9,31 b = 9,31 c = 8,11	117
PAPbI ₃		<i>P-31c</i>	293 K	a = 8,78 b = 8,78 c = 8,20	112
ACAPbI ₃		<i>P63/mmc</i>	298 K	a = 9,04 b = 9,04 c = 8,07	115

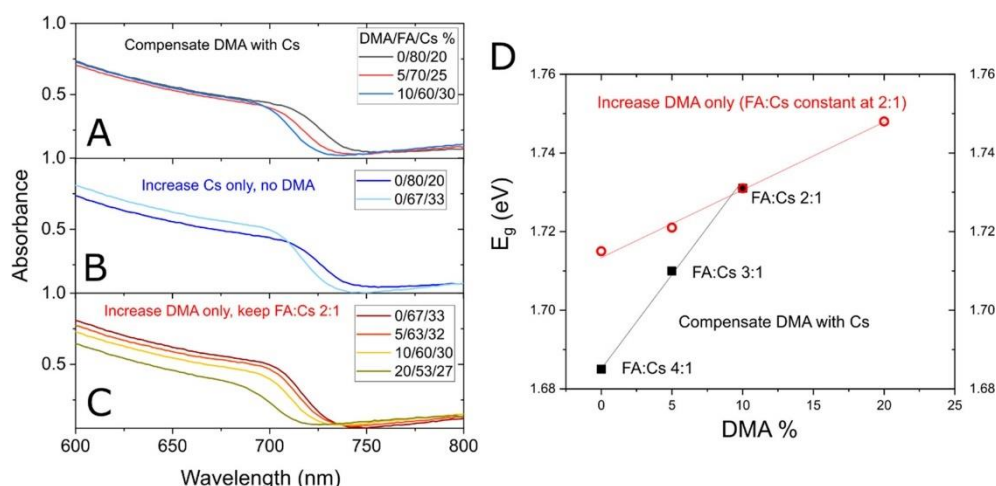
EAPbI ₃		<i>Pnma</i>	298 K	a = 8,15 b = 8,75 c = 1,15	118
DMASnI ₃		<i>Pnna</i>	298 K	a = 14,78 b = 8,304 c = 8,766	119

Do tej pory badania nad materiałami perowskitowymi 1D koncentrowały się głównie na ocenie ich stabilności w warunkach środowiskowych oraz możliwościach zastosowania w ogniwach słonecznych. Jednak obszar tych materiałów wymaga dalszego rozwinięcia, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości optoelektronicznych oraz przemian fazowych indukowanych temperaturą oraz ciśnieniem. Dogłębne poznanie tych aspektów jest kluczowe, aby możliwe było racjonalne projektowanie tej grupy materiałów w konkretnych zastosowaniach.

II.6.1. Perowskitoidy metalo-halogenkowe oparte na nadwymiarowym jonie dimetyloamoniowym (DMA⁺)

Jak wspomniano wcześniej, początkowo sądzono, że kation w pozycji A-perowskitu nie przyczynia się bezpośrednio do szerokości przerwy energetycznej i ma niewielki wpływ na właściwości optoelektroniczne perowskitów metalo-halogenkowych. Opublikowane w ostatnich latach wyniki badań ujawniły, że założenia te były błędne, a kation w pozycji A ma kluczową rolę w określaniu właściwości zarówno optoelektronicznych, jak i fizykochemicznych materiałów perowskitowych. Do najbardziej znaczących osiągnięć w tej tematyce można zaliczyć precyzyjne dostosowanie właściwości hybrydowych perowskitów halogenkowych, w tym kinetycznej, jak i termodynamicznej stabilizacji pożądanych faz, a zwłaszcza metastabilnej postaci polimorficznej FAPbI₃. Ponadto, wykazano, że odpowiedni wybór kationu może hamować migrację jonów, a także modyfikować powierzchnię. Wszystkie te funkcje decydują o użyteczności, wydajności, a także stabilności urządzeń optoelektronicznych opartych na perowskitach metalo-halogenkowych.⁴⁴ W ostatnim

czasie przedmiotem zainteresowania stało się włączanie kationów dimetyloamoniowych (DMA^+). Ning i współpracownicy wykazali, że niewielkie ilości DMA mogą zostać włączone do czystych perowskitów opartych na MA^+ . Z kolei Kanatzidis i współpracownicy dowiedli, że w podczas syntezy niskotemperaturowego czystego CsPbI_3 powstaje $\text{Cs}_x\text{DMA}_{1-x}\text{PbI}_3$.^{120,121} Najistotniejszym odkryciem było wykazanie, że degradacja powszechnie stosowanych rozpuszczalników do przetwarzania perowskitów, jak na przykład N,N-dimetyloformamid (DMF), może powodować powstawanie dimetyloaminy, która wpływa na wydajność urządzeń. Jak później potwierdzono, w niektórych przypadkach rzeczywiście DMA pochodzące z rozpadu DMF włącza się do sieci krystalicznej perowskitu.^{122,123} W pracy Eperona i współpracowników zbadano zmiany w szerokości przerwy energetycznej w zależności od zawartości cezu i DMA.¹²⁴ Zaobserwowano, że E_g zwiększa się zarówno przy jednoczesnym wprowadzaniu obu kationów, ale także przy niezależnym zwiększeniu zawartości Cs i DMA (Rys. 16a-d). Oczekuje się, że zmniejszenie rozmiaru sieci krystalicznej poprzez zmianę rozmiaru jonu w pozycji A skutkuje zwiększeniem przerwy energetycznej w efekcie większego stopnia nachylenia oktaedrów. Zwiększenie zawartości cezu w perowskicie $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ powinno prowadzić do wzrostu przerwy energetycznej, ponieważ mniejszy kation Cs^+ powoduje większe nachylenie oktaedrów i skurczenie się sieci krystalicznej.^{58,125} Ze względu na to, że DMA jest większym kationem, niż FA, czy Cs badacze założyli, że jego włączenie do trójwymiarowej sieci perowskitu FAcS spowoduje rozszerzenie sieci, a tym samym zmniejszeniem przerwy energetycznej.

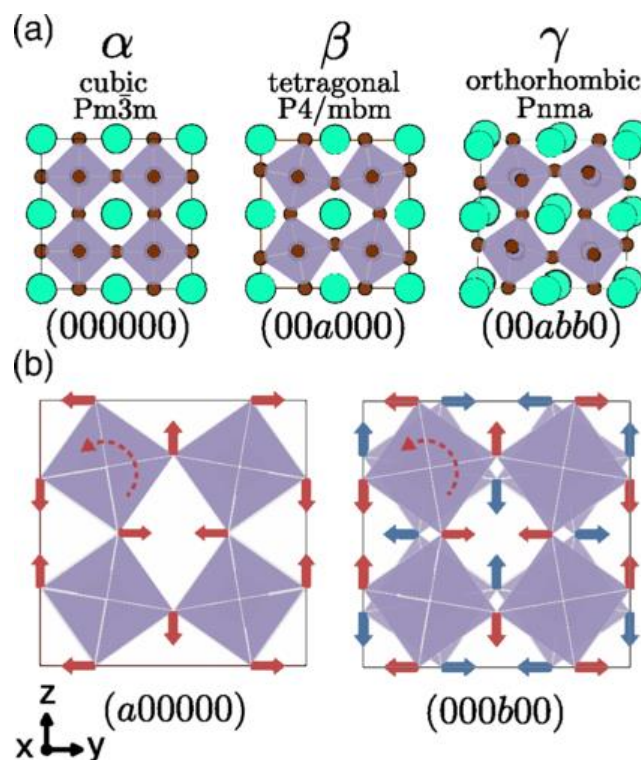


Rys. 16. Widma absorpcji warstw o różnym składzie przedstawiające wpływ: (a) jednoczesnego dodania DMA i Cs, (b) zwiększenia tylko ilości Cs oraz (c) zwiększenia tylko ilości DMA. (d) Wartości E_g uzyskane na podstawie absorpcji warstw przedstawionych w punktach a-c w funkcji zawartości DMA.

Powyższe przykłady jednoznacznie wskazują istotną rolę nadwymiarowego jonu dimetyloamonowego (DMA^+) w projektowaniu perowskitów metalo-halogenkowych, a wprowadzenie tego jonu do sieci perowskitowej może istotnie wpływać zarówno na stabilność, jak i właściwości optoelektroniczne.

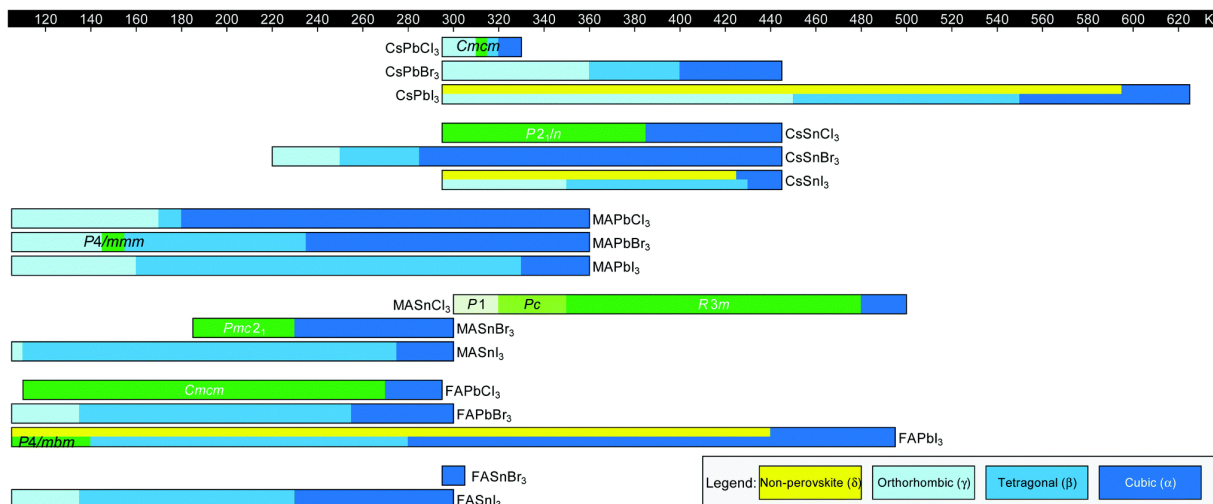
II.7. Polimorfizm perowskitów metalo-halogenkowych

Właściwości perowskitów metalo-halogenkowych są ściśle powiązane z konkretnym układem przyjętym przez jony w sieci krystalicznej. MHP mogą tworzyć różne polimorfy, czyli odmienne struktury krystaliczne w stanie stałym, zależne od temperatury i ciśnienia. Właściwości optoelektroniczne MHP mogą znacząco się różnić w zależności od konkretnego polimorfu. Przykładowo, CsPbI_3 , FAPbI_3 oraz CsSnI_3 w temperaturze pokojowej przyjmują strukturę, która nie wykazuje właściwości odpowiednich do zastosowania jako warstwa aktywna w urządzeniach^{126–128}, przez co skupiono się na opracowaniu metod wychwytywania metastabilnych, aktywnych faz perowskitowych tych związków.^{129,130} W urządzeniach przetwarzających energię świetlną polimorfizm perowskitu ma szczególne znaczenie, ponieważ istotnie wpływa na dynamikę nośników ładunku.¹³¹ Zrozumienie i kontrolowanie polimorfizmu tej grupy materiałów jest konieczne, aby zapewnić długotrwałe działanie urządzeń optoelektronicznych opartych na MHP. W zależności od temperatury perowskity metalo-halogenkowe mogą ulegać licznym przemianom fazowym. W najwyższej symetrii, występującej zazwyczaj w podwyższonych temperaturach przyjmują strukturę regularną, w której kąt M-X-M wynosi 180° , a oktaedry połączone narożami są wyrównane we wszystkich kierunkach. Wraz ze spadkiem temperatury, oktaedry przechylają się z powodu niedopasowania pomiędzy kationem w miejscu A, a szkieletem metalo-halogenkowym. Polimorfy reprezentują zatem różne zakresy przechylenia tych oktaedrów dzielących naroża (Rys. 17). Faza regularna, tetragonalna i rombową są odpowiednio reprezentowane przez greckie litery α , β oraz γ . Dla wszystkich zbadanych dotychczas MHP, przechylenie oktaedrów w fazie γ skutkuje przyjęciem symetrii $Pnma$, podczas gdy faza tetragonalna może przyjąć symetrię $P4/mbm$ lub symetrię $I4/mcm$.



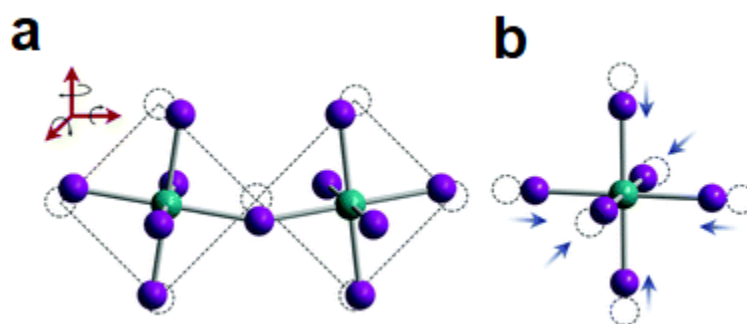
Rys. 17. Trzy fazy obserwowane w funkcji temperatury dla perowskitów metalo-halogenkowych: faza regularna (α), faza tetragonalna (β) oraz faza ortorombowa (γ) (a). Przykłady występowania różnych kierunków nachylenia oktaedrów (b).^{132,133}

W podwyższonej temperaturze większość perowskitów krystalizuje w regularnej strukturze $Pm\bar{3}m$ (Rys. 18). Zauważono, że perowskity chlorkowe zachowują strukturę regularną w stosunkowo niższych temperaturach w porównaniu do perowskitów bromkowych i jodkowych z tym samym kationem w miejscu A i kationem metalu. Prawdopodobnie ma to związek z mniejszym promieniem jonowym chloru i $t \sim 1$, co czyni fazę regularną bardziej stabilną. Warto zaznaczyć, że w literaturze wciąż istnieją rozbieżności dotyczące temperatur przejścia fazowego i grup przestrzennych obserwowanych dla określonych kompozycji.



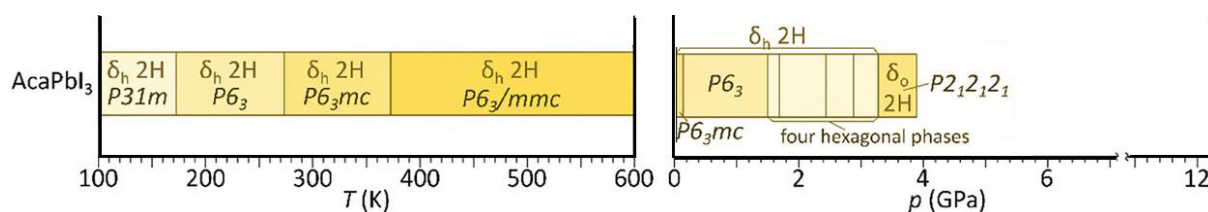
Rys. 18. Podsumowanie temperatur przejścia fazowego w perowskitach metalo-halogenkowych w zależności od kompozycji (w warunkach ciśnienia atmosferycznego): struktury regularne wykazują symetrię $Pm\bar{3}m$, struktury tetragonalne - $I4/mcm$ lub $P4/mbm$, a faza rombowa - $Pnma$, chyba że zaznaczono inaczej. Kolor zielony oznacza fazy, które nie są reprezentowane przez powyższe kategorie.¹³²

Przejścia fazowe w stanie stałym mogą zachodzić w obecności czynników zewnętrznych, do których zaliczyć można zarówno temperaturę, jak i ciśnienie. W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost badań nad przejściami MHP indukowanymi wysokim ciśnieniem.^{115,134–137} W porównaniu do innych grup perowskitów, MHP wykazują wysoką ściśliwość i przestrajalność właściwości optoelektronicznych.^{135,138} W opracowaniach naukowych można znaleźć liczne przykłady przejść fazowych perowskitów metalo-halogenkowych indukowanych ciśnieniem.^{115,134,139} Materiały perowskitowe ulegają przemianom strukturalnym pod wpływem ciśnienia w zakresie od atmosferycznego do 50 GPa. Przy niższych ciśnieniach zmiany te charakteryzują się kompresją wiązań Pb-I oraz/lub odchyleniem oktaedrów (Rys. 19). Przy wyższych ciśnieniach MHP ulegają amorfizacji, a proces ten jest zazwyczaj odwracalny po obniżeniu ciśnienia. Przykładowo, wraz ze wzrostem ciśnienia MAPbCl₃ przechodzi izostrukturalną przemianę ze względu na ciągle zmniejszanie długości wiązania Pb-Cl. Dalsze zwiększanie ciśnienia indukuje przechylenia oktaedryczne w taki sposób, że struktura krystaliczna przechodzi do rombowej komórki elementarnej o symetrii $Pnma$.



Rys. 19. Indukowane ciśnieniem zmiany w oktaedrach PbI_6 : rotacja oktaedrów PbI_6 (a) oraz kompresja wiązań Pb-I (b).

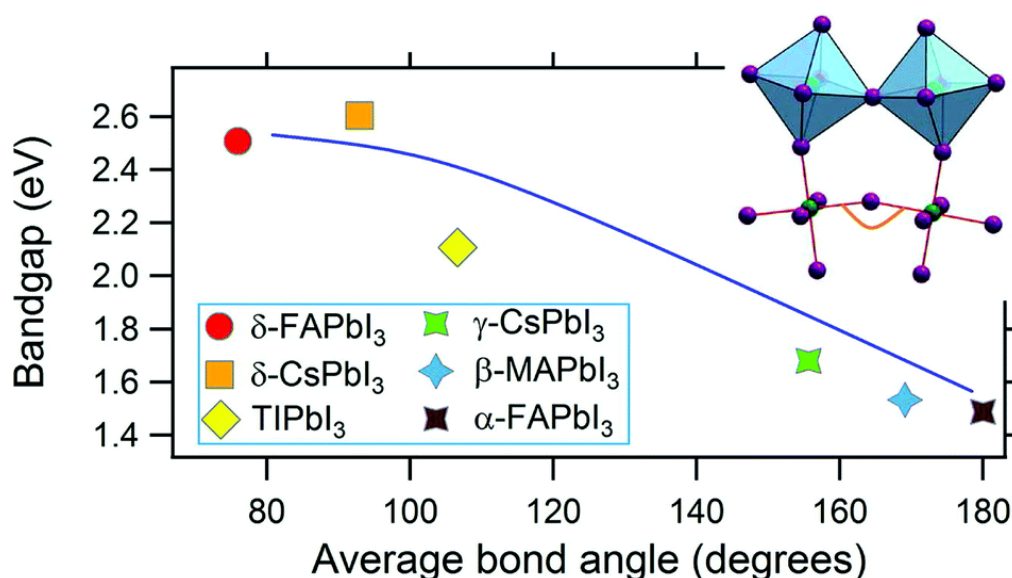
Innym interesującym przykładem jest badanie Marcina Saskiego z grupy macierzystej nad przemianami strukturalnymi perowskitu metalo-halogenkowego zawierającego nadwymiarowy kation ACA^+ .¹¹⁵ W badaniach przedstawiono, że $\delta\text{-ACAPbI}_3$ przejawia dziewięć faz krystalicznych wywołanych temperaturą i ciśnieniem, co czyni go najbardziej zróżnicowanym zbiorem polimorficznym wśród znanych perowskitów MHP (Rys. 20).



Rys. 20. Przejścia fazowe AcaPbI_3 wywołane temperaturą i ciśnieniem. Rysunek zmodyfikowano.¹¹⁵

Obniżenie ciśnienia również może wpływać na temperaturę przejścia fazowego MHP w stanie stałym. Przykładowo, badania dowodzą, że w przypadku MAPbI_3 obniżenie ciśnienia powoduje przesunięcie temperatury przejścia fazowego ze struktury tetragonalnej do regularnej o 40°C .¹⁴⁰ Co więcej, ostatnie doniesienia wykazały, że niektóre zmiany indukowane ciśnieniem mogą zostać zachowane po powrocie do ciśnienia atmosferycznego. W przypadku FAPbI_3 wystawionego na działanie ciśnienia o wartości około 7 GPa zaobserwowano, że parametry komórki elementarnej przy ciśnieniu otoczenia po kompresji były mniejsze w porównaniu do wartości sprzed kompresji, a zmiana ta spowodowała zwężenie pasma wzbronionego.¹⁴¹

Wykazano, że kąt wiązania M-X-M, który może wynosić od 150 do 180° i jest ściśle powiązany z polimorfizmem badanego materiału, istotnie wpływa na szerokość przerwy energetycznej perowskitów halogenkowych (Rys. 21) ^{142,143} Dzięki tym obserwacjom, badaniom poddano zależności pomiędzy rozmiarem kationu w pozycji A, zakresem zniekształcenia kąta wiązania M-X-M, a szerokością pasma wzbronionego poprzez inżynierię MHP o mieszanym składzie. Przykładowo, dla serii związków MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ możliwe jest dostosowanie szerokości pasma wzbronionego od 1,6 do 2,3 eV poprzez zwiększanie wartości x od 0 do 1.¹⁴⁴ Przedstawione przykłady potwierdzają, że zrozumienie pochodzenia zmian strukturalnych jest kluczowe w podejmowaniu wyzwań związanych z racjonalnym projektowaniem i rozwojem materiałów perowskitowych.

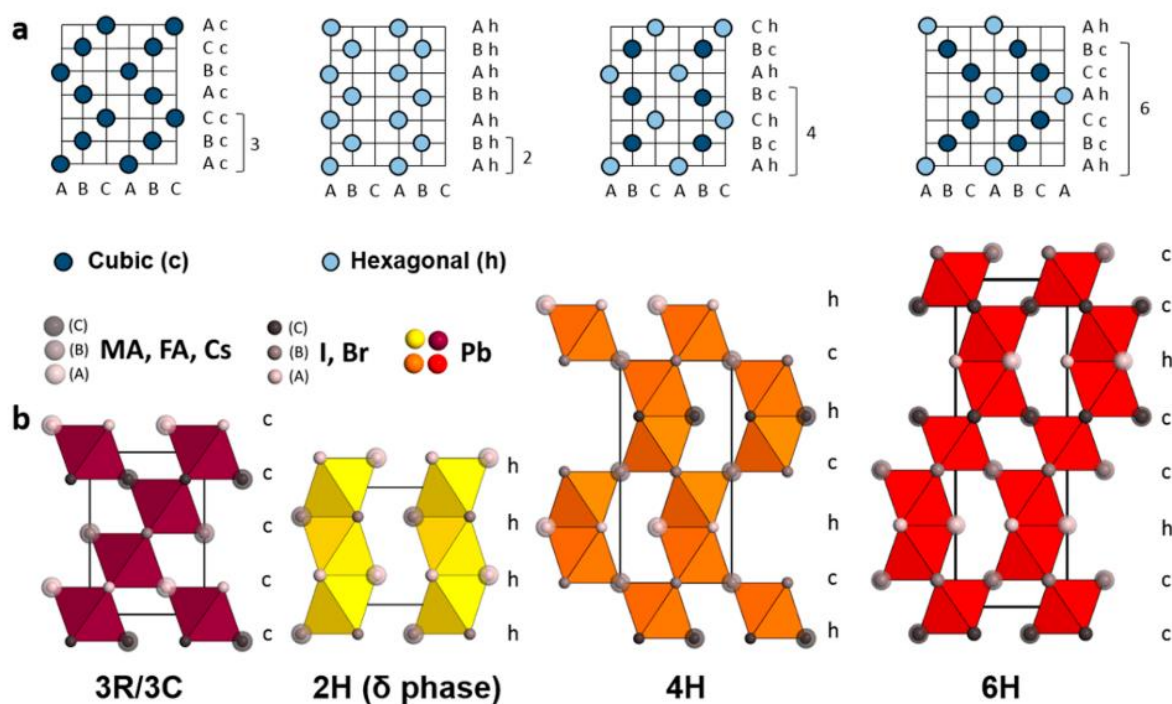


Rys. 21. Zależność E_g od kąta wiązania M-X-M w perowskitach metalo-halogenkowych.¹³⁸

Szczególnym przypadkiem polimorfizmu jest politypizm, w którym zmianie ulega ułożenie warstw w strukturze krystalicznej danego materiału. W związku z tym politypy klasycznej struktury perowskitu ABX₃ różnią się sekwencją ułożenia kolejnych warstw AX₃. Oznaczenia poszczególnych politypów: 4H, 6H, 3R i 3C odnoszą się do notacji Ramsdella¹⁴⁵, która jest szeroko stosowana do opisywania perowskitów tlenkowych. W odniesieniu do fazy δ perowskitach halogenków ołowiu wyróżniono dodatkowo polityp 2H. W Tabeli poniżej porównano symetrię w odniesieniu do poszczególnych politypów.

Tabela 2. Porównanie politypów według notacji Ramsdella.

Notacja Ramsdella	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna
2H	heksagonalny	$P6_3/mmc$
3R	romboedryczny	$R\bar{3}$
3C	regularny	$Pm\bar{3}m$
4H	heksagonalny	$P6_3/mmc$
6H	heksagonalny	$P6_3/mmc$



Rys. 22. (a) Różne sekwencje ułożenia warstw AX_3 (h: heksagonalna – jasnoniebieskie koła, c: regularna – ciemnoniebieskie koła) w heksagonalnych perowskitach halogenku ołowiu. (b) Schematy struktury monokryształu wzdłuż osi a, przedstawiające różne układy i połączenia oktaedrów PbI_6 .¹⁴⁶

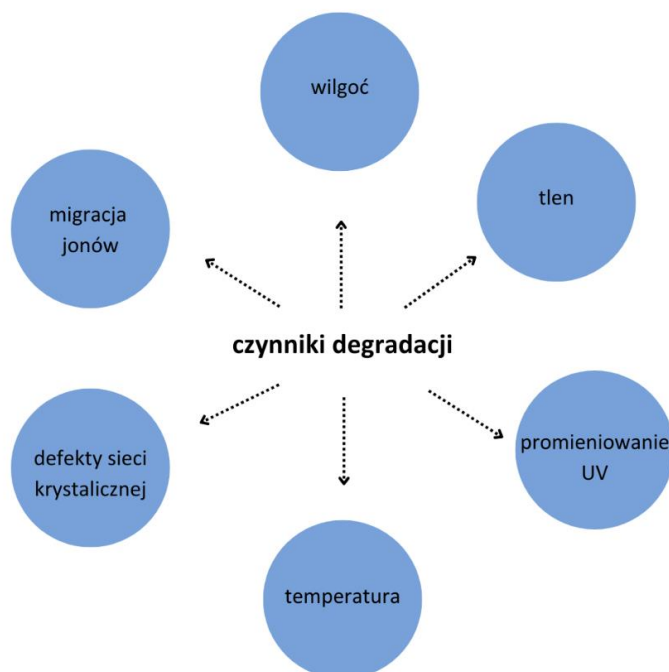
W budowie poszczególnych politypów wyróżnia się różnice w połączeniach oktaedrów wchodzących w skład sieci krystalicznej. Przykładowo, połączenie poprzez ściany kryształu (ang. *face-sharing*) prowadzi do układu o politypie 2H, podczas gdy w wyniku współdzielenia narożników (ang. *corner-sharing*) dochodzi do utworzenia struktury o politypie 3C lub 3R. W wyniku kombinacji obu połączeń otrzymuje się strukturę o politypie 4H lub 6H (Rys. 22). W dostępnych opracowaniach przedstawiono, że perowskity metalo-halogenkowe mogą tworzyć politypy zarówno w układzie heksagonalnym (2H, 4H, 6H, 8H), regularnym (3C), jak

i romboedrycznym (3R, 9R).^{146,147} W badaniach Gratii oraz współpracowników przedstawiono sekwencję przemian dla mieszanych organiczno-nieorganicznych perowskitów powstałych podczas procesu krystalizacji. Udowodniono, że w trakcie termicznego przekształcenia δ -FAPbI₃ do fotoaktywnej fazy α -FAPbI₃ (polityp 3C) kryształy zmieniają swoją formę w sekwencji: 2H-4H-6H-3C.¹⁴⁶ Wyniki te są kluczowe do racjonalnego projektowania perowskitowych ogniw słonecznych.

II.8. Stabilność perowskitów metalo-halogenkowych

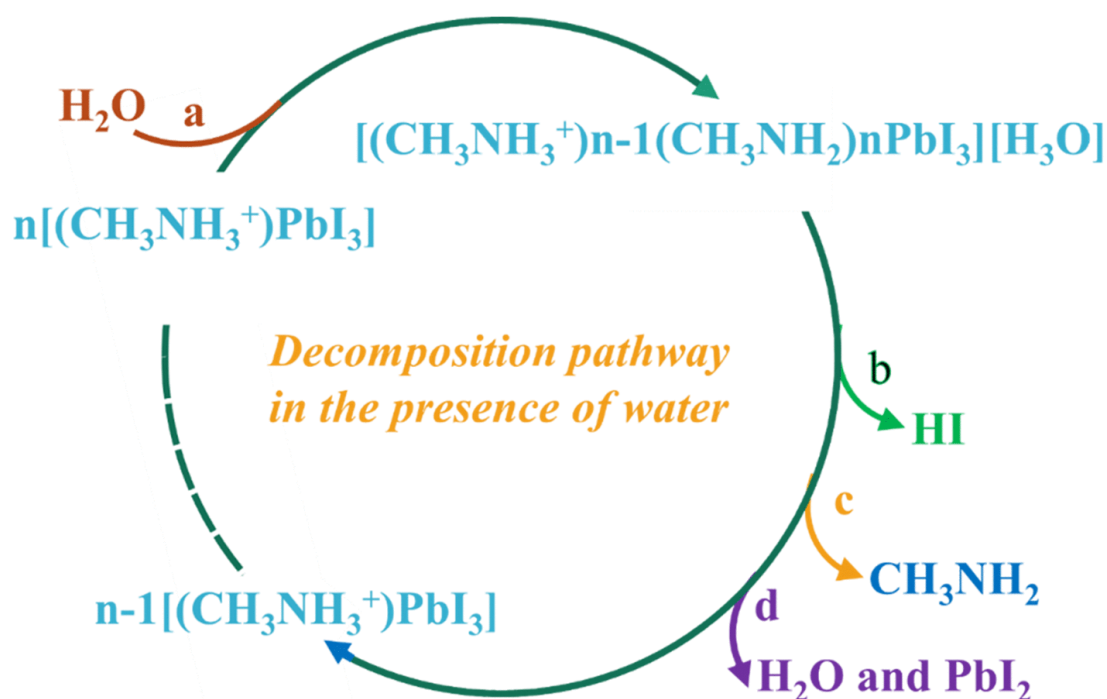
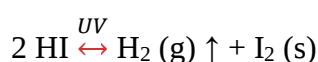
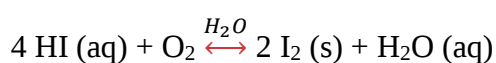
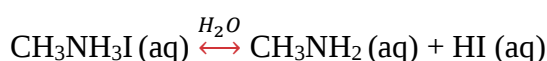
II.8.1. Czynniki wpływające na degradację perowskitów

Pomimo dobrej wydajności ogniw w skali laboratoryjnej, ich komercjalizacja wciąż stanowi duże wyzwanie ze względu na niską stabilność. Wyzwania związane ze stabilnością można podzielić na dwie główne grupy: pierwsza z nich odnosi się do kwestii wynikających ze struktury perowskitu, natomiast druga obejmuje problemy wywołane przez czynniki zewnętrzne, do których zaliczyć można obecność wilgoci, tlenu, promieniowania UV i temperaturę. (Rys. 23).



Rys. 23. Czynniki degradacji, które wpływają na wskaźniki wydajności perowskitowych ogniw słonecznych.

Degradacja w obecności wody jest głównym czynnikiem prowadzącym do rozpadu i destabilizacji perowskitowych ogniw słonecznych. Zachodzący proces chemiczny wykorzystuje wilgoć, jako katalizator, a polarność materiałów perowskitowych zwiększa ich podatność na hydrolizę. Schemat przykładowego mechanizmu degradacji perowskitu halogenkowego $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ w obecności wilgoci przedstawiono w formie poniższego szeregu reakcji¹⁴⁸:

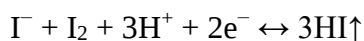
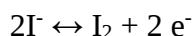


Rys. 24. Przykładowa ścieżka rozkładu perowskitów halogenkowych w obecności wilgoci.¹⁴⁹

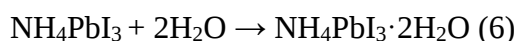
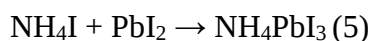
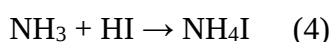
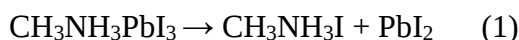
Rozpoczęcie procesu degradacji katalizuje wilgoć, a jej szybkość zwiększają następujące reakcje utleniające oraz fotochemiczne. W pierwszym etapie perowskit metyloamoniowo-ołowiowy ulega rozkładowi do jodku metyloamoniowego oraz PbI_2 . $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ następnie rozpada się na CH_3NH_2 oraz HI , a w wyniku utleniania powstaje cząsteczka jodu oraz woda.

W kolejnym etapie część HI ulega reakcjom fotochemicznym, które prowadzą do wydzielenia wodoru oraz jodu. Według Frosta i współpracowników na rozkład materiału perowskitowego w obecności wody wpływają także zmiany fazowe metyloaminy oraz jodowodoru (Rys. 24).¹⁵⁰ Wynikiem tego procesu jest powstanie PbI₂, co dodatkowo wyjaśnia dlaczego powstałe struktury przyjmują żółtawy odcień.

W literaturze opisano przypadki, w których reakcja MAPbI₃ z wodą prowadzi do powstania MAPbI₃·H₂O. Związek ten jest względnie stabilny i może utrzymywać swoją strukturę nawet w obecności niewielkiej wilgotności.¹⁵¹ Jednak przy zwiększonej ekspozycji na wilgoć ulega nieodwracalnemu rozkładowi do PbI₂. Dalsze działanie światła oraz wilgoci prowadzi do przemiany PbI₂ w PbIOH. Innym czynnikiem determinującym degradację perowskitowych ogniw słonecznych jest promieniowanie UV. Powinowactwo elektronowe warstwy TiO₂ prowadzi do zbierania elektronów z jodku wewnątrz perowskitu, co następnie prowadzi do rozpadu perowskitu i powstania I₂.¹⁵² Ścieżka rozkładu obejmuje szereg reakcji, które przedstawiono poniżej:

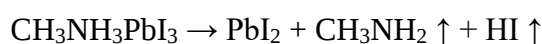


Degradacja perowskitu może być przyspieszona przez różne czynniki, w tym promieniowanie UV, zwłaszcza w wilgotnych warunkach. Uważa się, że przyczynia się to do uwalniania lotnych substancji. Nakamura wraz ze współpracownikami przeprowadzili badania, w których wykazano, że NH₄PbI₃·H₂O oraz CH₃NH₃I powstają jednocześnie w wyniku kolejno następujących etapów w procesie degradacji.¹⁵³ Stwierdzono, że degradacja pod wpływem światła i wilgoci przebiega inaczej, niż sama ekspozycja perowskitu na światło. Proces degradacji w wyniku równoczesnej ekspozycji na światło i wilgoć opisano poprzez reakcje chemiczne przedstawione poniżej:



Zgodnie z danymi literaturowymi $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ulega rozkładowi według równania (2) i (3)¹⁵⁴, a następnie w postaci półproduktu jest zużywany do utworzenia $\text{NH}_4\text{PbI}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W celu dokładniejszego wyjaśnienia mechanizmu degradacji $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ przeanalizowano, jak proces degradacji przebiega w oświetleniu oraz ciemności. Badania wykazały, że w warunkach oświetlenia i wysokiej wilgotności $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ przekształca się w $\text{NH}_4\text{PbI}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bez tworzenia PbI_2 . Natomiast w ciemności, przy wysokiej wilgotności w wyniku degradacji powstaje PbI_2 . Na podstawie tych danych stwierdzono, że eliminacja cząsteczek wody ma kluczowe znaczenie dla fototrwałości perowskitowych ogniw słonecznych.

Ograniczona żywotność perowskitowych ogniw słonecznych w warunkach środowiskowych jest wywołana także przez ekspozycję na tlen i światło. Ogniwa oparte na MAPbI_3 ulegają szybkiej degradacji, zwykle w ciągu od kilku minut do kilku godzin, gdy są wystawione zarówno na działanie światła, jak i suchego powietrza. Ogniwa słoneczne, będąc wykorzystywane w środowisku zewnętrznym są poddane działaniu wysokiej temperatury, która także znacząco wpływa na stabilność urządzeń. Przeprowadzono eksperyment, w którym wygrzewano MAPbI_3 w 100°C przez okres 20 minut, a następnie zmierzyla stosunek I/Pb .¹⁵⁵ Zebrane wyniki wskazały na znaczący spadek stosunku tych dwóch pierwiastków, co wskazuje na rozkład perowskitu już po krótkiej ekspozycji w podwyższonej temperaturze, a reakcja przebiega następująco:



Migracja jonów stanowi główną przyczynę pogorszenia wydajności oraz stabilności perowskitowych ogniw fotowoltaicznych. W PSC powoduje ona zmianę rozkładu przestrzennego pola elektrycznego oraz składu chemicznego materiału, co wpływa zarówno na efektywność konwersji energii słonecznej na elektryczną oraz stabilność urządzenia. Jony mogą gromadzić się na styku warstwy perowskitowej z warstwą transportującą ładunek, tworząc antyspolaryzowane pole elektryczne, które utrudnia transport nośników i prowadzi do histerezy prądowo-napięciowej (J-V). Migracja jonów może wywoływać także fotoindukowaną separację faz w warstwach perowskitu, a w przypadku nieodwracalnej migracji obserwuje się przyspieszoną degradację warstwy perowskitowej oraz uszkodzenie zarówno warstwy aktywnej, jak i elektrody co zagraża stabilności operacyjnej urządzeń.^{156,157}

II.8.2. Stabilność i degradacja perowskitów cynowych

Urządzenia opierające się na perowskitach ołowiowych budzą wiele obaw związanych z potencjalnym zagrożeniem dla zdrowia i środowiska. W związku z tym, wciąż poszukuje się alternatyw bardziej przyjaznych dla środowiska, które w swoim składzie nie zawierają ołowiu. W celu zmniejszenia toksyczności ołowiowych perowskitów halogenkowych, przy jednoczesnym zachowaniu ich właściwości fotowoltaicznych, możliwe jest zastąpienie Pb^{2+} kationami o niższej toksyczności i podobnej konfiguracji elektronowej powłoki walencyjnej, takimi jak Sn^{2+} , Ge^{2+} , Bi^{3+} , czy Sb^{3+} .^{158–162} Spośród tych przykładów, perowskity cynowe stały się najbardziej obiecującą alternatywą wykazując najwyższą sprawność konwersję mocy wśród bezołowiowych perowskitowych ogniw słonecznych. Perowskity cynowe zyskały wysokie zainteresowanie także ze względu na lepsze właściwości w porównaniu do ich analogów ołowiowych, do których należą: szerszy zakres absorpcji, niemalże idealne pasmo wzbronione ($\sim 1,3$ eV), a także wyższa ruchliwość nośników ładunku.^{163,164} Mimo tych zalet, rozwój cynowych ogniw perowskitowych jest znacznie wolniejszy, niż ich odpowiedników na bazie Pb, ze względu na ich gorszą stabilność w warunkach środowiskowych. Główny problem niestabilności tych materiałów wynika ze łatwego utleniania Sn(II) do Sn(IV) , prowadząc do pogorszenia wydajności ogniwa słonecznego.¹⁶⁵

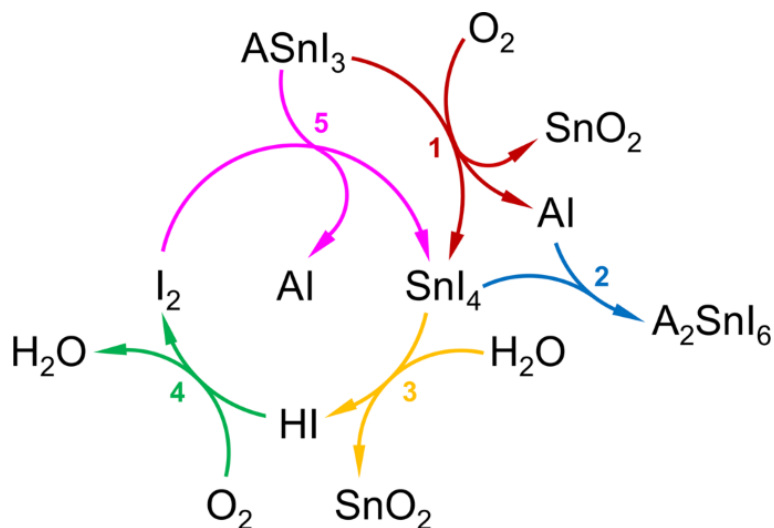
W literaturze można znaleźć wiele zaproponowanych mechanizmów degradacji perowskitów cynowych.^{149,166,167} Pierwszy z nich opisuje rozkład w powietrzu ASnX_3 ($\text{A} = \text{Cs}^+$, MA^+ , FA^+ ; $\text{X} = \text{I}^-$, Br^-) do A_2SnX_6 i SnO_2 .¹⁶⁸ Kolejny mechanizm przedstawia, że opisane w przykładzie związku FASnI_3 oraz $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ ulegają degradacji w obecności tlenu do SnI_4 , SnO_2 i FAI/PEAI .¹⁶⁹ Pomimo wielu zaproponowanych mechanizmów degradacji perowskitów cynowych żaden z nich nie dostarczył dotychczas bardziej szczegółowego mechanizmu oraz niepozornych ścieżek reakcji. Przypuszcza się, że SnI_4 może uczestniczyć w dalszych reakcjach degradacji ASnI_3 ze względu na wysoką reaktywność z wodą i tlenem w stosunku do FAI , SnO_2 i A_2SnI_6 .^{170,171} W pracy Lanzetty i współpracowników skupiono się na szczegółowym opisie mechanizmu degradacji perowskitów ASnI_3 w warunkach otoczenia.¹⁶⁶ Na Rysunku 25 przedstawiono zaproponowany mechanizm cyklicznej degradacji, który opiera się na 5 głównych etapach:

1. Utlenianie perowskitu w obecności O_2 i tworzenie się SnI_4 .



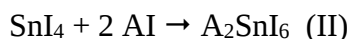
2. Powstanie A_2SnI_6 w wyniku reakcji SnI_4 oraz AI .

3. Hydroliza SnI_4 w obecności H_2O oraz utworzenie HI .
4. Utlenianie HI w obecności O_2 i utworzenie I_2 .
5. Utlenianie perowskitu w obecności I_2 i tworzenie SnI_4 .

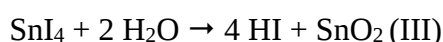


Rys. 25. Zaproponowany mechanizm cyklicznej degradacji perowskitu cynowego w warunkach otoczenia (A – kation organiczny).¹⁶⁶

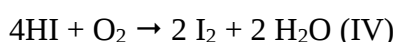
Zgodnie z przedstawionym diagramem, SnI_4 odgrywa kluczową rolę w procesie degradacji. W pierwszej kolejności, badacze zidentyfikowali SnI_4 jako główny produkt degradacji cienkich warstw perowskitowych kompozycji $(\text{PEA})_{0.2}(\text{FA})_{0.8}\text{SnI}_3$ poprzez poddanie materiału ogrzewaniu w temperaturze 100°C . Badane warstwy zmieniły kolor z czarnej/brązowej na przezroczystą, co jest związane z przerwaniem struktury krystalicznej perowskitu w wyniku utleniającego działania tlenu atmosferycznego, co potwierdzono badaniami XRD zauważając gwałtowny spadek intensywności odbicia (100). Zauważono także, że na szklanych szalkach, którymi przykryte były badane warstwy osadza się SnI_4 , który następnie wyekstrahowano przy użyciu toluenu, analizując przy użyciu spektroskopii UV-Vis. Jednocześnie przeprowadzano także degradację warstw w temperaturze pokojowej. Dyfraktogramy dla tej próbki także przedstawiały spadek intensywności odbicia (100), a dodatkowo ukazały pojawienie się refleksu przy $2\theta \sim 14.4^\circ$, który przypisano powstaniu podwójnego perowskitu FA_2SnI_6 ^{172,173}. Pojawienie się tej fazy było opóźnione w porównaniu do degradacji perowskitu, co sugeruje, że produkty degradacji stopniowo gromadzą się w warstwie, zanim uruchomią proces pomiędzy SnI_4 i FAI , tworząc FA_2SnI_6 , co można przedstawić według reakcji:



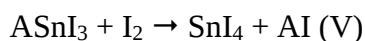
Przypuszcza się, że w kolejnych etapach SnI_4 spontanicznie przekształca się w jod w obecności wilgoci oraz tlenu.^{166,174} Jest to zgodne z empirycznymi danymi termodynamicznymi^{175,176}, które przedstawiają, że SnI_4 może hydrolizować tworząc SnO_2 oraz HI (energia swobodna Gibbsa: $\Delta G^\circ = -0,60 \text{ eV}$), a następnie HI może reagować z tlenem, w wyniku czego powstaje I_2 oraz H_2O ($\Delta G^\circ = -2,20 \text{ eV}$), co opisują reakcje przedstawione poniżej:



Warto podkreślić, że HI może uczestniczyć w dalszych reakcjach w warunkach otoczenia ze względu na swój wysoce reaktywny charakter. Przykładowo, w wyniku degradacji $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ w obecności wody powstaje HI, który następnie ewoluuje w obecności powietrza w I_2 .¹⁴⁸ W związku z tymi doniesieniami zaproponowano prawdopodobną drogę reakcji utleniania HI do I_2 i H_2O :



Możliwość występowania reakcji III oraz IV potwierdzono poprzez reakcji wody z SnI_4 , a następnie ekspozycji na powietrze. Po dodaniu SnI_4 do wody zaobserwowano spadek pH oraz wytrącenie białego osadu, co jest zgodne z tworzeniem się odpowiednio HI oraz SnO_2 . Dalsze starzenie tej mieszaniny w powietrzu prowadziło do zmiany koloru (z przezroczystego do żółto-pomarańczowego), które wskazywały na utlenianie HI do I_2 . Warto zaznaczyć, możliwość występowania fotoindukowanego rozkładu HI do H_2 i I_2 , lecz ścieżka ta jest mniej prawdopodobna ze względu na ograniczenia termodynamiczne.¹⁶⁶ Zbadano, czy jod może bezpośrednio reagować z perowskitem i powodować jego dalszą degradację. W tym celu $(\text{PEA})_{0.2}(\text{FA})_{0.8}\text{SnI}_3$ poddano działaniu sztucznie wytworzonej atmosfery I_2 , obserwując zmianę koloru z czarnego/brązowego na blado pomarańczowy. Widma absorpcji ukazały pik $\sim 360 \text{ nm}$, potwierdzający powstanie SnI_4 , według reakcji:

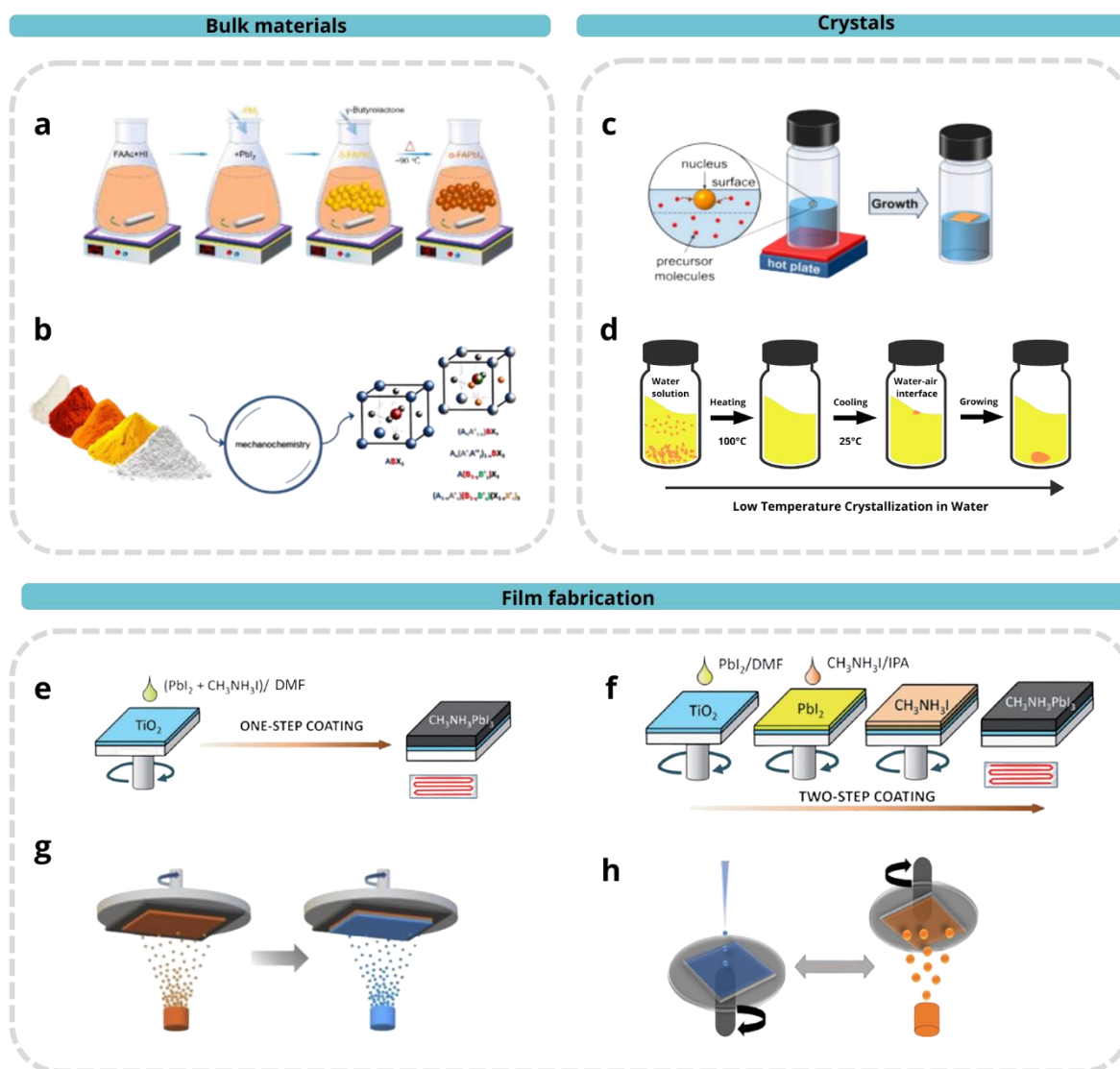


II.9. Metody syntezy perowskitów halogenkowych

Właściwości fizyczne, chemiczne oraz optyczne materiałów perowskitowych są silnie zależne od metody syntezy. Odpowiedni wybór strategii wpływa nie tylko na pożądane właściwości, ale też strukturę krystaliczną i morfologię.¹⁷⁷ Do metod syntezy perowskitów

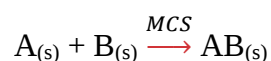
metalo-halogenkowych można zaliczyć techniki obejmujące reakcje zarówno w stanie ciekłym, stałym, jak i gazowym. Metody te są stosowane w zależności od: pożądanej formy (nanokryształy, cienkie warstwy, proszki), właściwości wymaganych do konkretnego zastosowania, kosztu i skalowalności procesu syntezy, a nawet kwestii środowiskowych związanych z wybraną metodą (Rys. 26).^{177–179}

Preparation methods of MHP materials

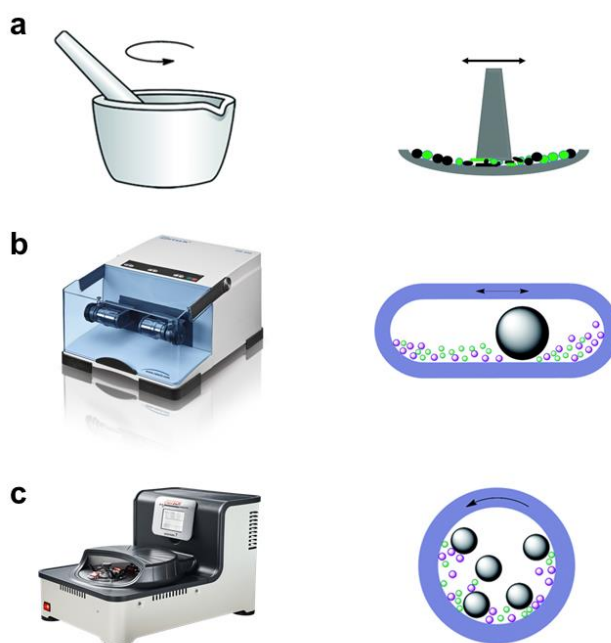


Rys. 26. Wybrane metody otrzymywania różnych form materiałów perowskitowych: (a), (c), (d) synteza w roztworze (solution-based synthesis) (b) synteza mechanochemiczna w ciele stałym, (e) osadzanie jednoetapowe, (f) osadzanie dwuetapowe, (g) odparowywanie próżniowe, (h) hybrydowe podejście łączące odparowywania i syntezę w roztworze.¹⁸⁰

Mechanochemia, czyli chemia napędzana siłą mechaniczną odnosi się do aktywacji reakcji chemicznych wywołanych energią mechaniczną. Energia ta może pochodzić z różnych sił i trybów działania, do których można zaliczyć uderzanie, ściskanie, czy też ścinanie. W sposób ogólny syntezę mechanochemiczną związków można opisać zgodnie z równaniem:



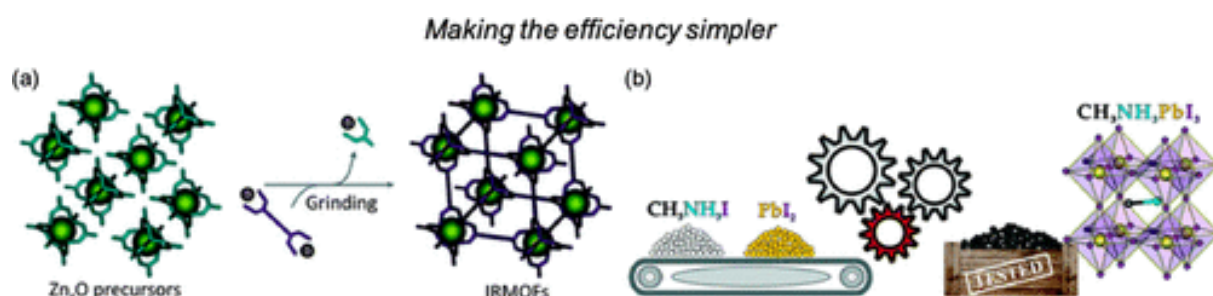
Możliwe jest przeprowadzenie syntezy mechanochemicznej na wiele sposobów, między innymi przez ręczne rozdrabnianie za pomocą tłuczka i moździerza, ale też dzięki zastosowaniu automatycznych młynów vibracyjnych i planetarnych (Rys. 27).¹⁸¹ Przyjmuje się, że zmniejszanie wielkości cząstek w wyniku mielenia prowadzi do ciągłego „odsłaniania” nowych powierzchni reaktywnych, co sprzyja przeprowadzeniu pożądanej reakcji chemicznej. Jedną z głównych zalet mechanochemii jest to, że nie wymaga ona stosowania rozpuszczalników, przez co stanowi ekologiczną alternatywę dla tradycyjnych metod mokrej syntezy chemicznej. Ma to duże znaczenie ze względu na fakt, że rozpuszczalniki stanowią znaczną część odpadów powstałych w trakcie syntezy związków, a wiele z nich jest szkodliwych dla środowiska, a także ludzkiego zdrowia. Warto zaznaczyć, że mechanochemia została uznana przez IUPAC za jedną z 10 technologii zmieniających świat.¹⁸²



Rys. 27. Schematyczne przedstawienie głównych sposobów mechanicznej aktywacji reakcji chemicznych: (a) mielenie za pomocą moździerza i tłuczka, (b) mielenie miksujące (młyn kulowy Retsch-400), (c) mielenie w młynie kulowym planetarnym (Fritsch Pulverisette 7).^{183,184}

Początkowo, pierwsze prace w dziedzinie mechanochemii w dużej mierze koncentrowały się na rozdrabnianiu materiałów (podejście *top-down*), jednak w kolejnych latach mechanochemia stała się nowoczesnym podejściem umożliwiającym otrzymanie nieorganicznych i hybrydowych organiczno-nieorganicznych kompleksowych układów o pożądanych właściwościach (podejście *bottom-up*). W ciągu ostatniej dekady reakcje wywołane mieleniem lub innymi rodzajami działań mechanicznych stały się atrakcyjną, stosunkowo prostą i opłacalną alternatywą dla konwencjonalnych metod syntezy opartych na roztworach^{183,185,186} i wysokotemperaturowych metod syntetycznych, umożliwiając otrzymywanie szerokiej gamy materiałów, do których można zaliczyć: nanocząstki tlenków metali¹⁸⁷ oraz ich funkcjonalizację, czy też hybrydowe materiały organiczno-nieorganiczne^{188,189}, w tym perowskity metalo-halogenkowe.^{82,82,83,190} Synteza mechanochemiczna w porównaniu z metodami mokrymi pozwala uniknąć problemów wynikających z niskiej rozpuszczalności lub nawet nierozpuszczalności, któregośkolwiek z poszczególnych substratów, zapewniając w ten sposób dostęp do otrzymywania nowych związków¹⁹¹ i materiałów niemożliwych do otrzymania na metodami roztworowymi.^{190,192} Ponadto, synteza mechanochemiczna zachodzi w warunkach otoczenia, a brak potrzeby stosowania rozpuszczalnika zapobiega tworzeniu się niepożądanych faz ze względu na różnice w rozpuszczalności substratów i produktów. W przypadku MHP podejście mechanochemiczne pozwala na lepszą kontrolę nad stechiometrią końcowych kompozycji perowskitowych^{192–194}, większą powtarzalność procesu syntezy oraz możliwość wykorzystania szerszego spektrum substratów, pozwalając tym samym na uzyskanie czystych form materiałów perowskitowych nieosiągalnych za pomocą chemii mokrej.¹⁹⁰ Zbadanie struktury krystalicznej, dynamiki jonów, czy właściwości powierzchniowych często wymaga przygotowania próbek w stanie stałym. Przykładowo, za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) możliwe jest zbadanie inkorporacji domieszek, segregacji faz, czy ścieżek rozkładu perowskitów metalohalogenkowych.¹⁹⁵ Obecnie, synteza mechanochemiczna stała się podstawową metodą przygotowywania próbek do tej techniki umożliwiając ich stosunkowo proste otrzymywanie.^{83,196} Co więcej, udowodniono, że materiały perowskitowe otrzymane na drodze syntezy mechanochemicznej (tzw. mechanoperowskity) zapewniają zwiększoną wydajność PSC w porównaniu z urządzeniami zawierającymi materiały perowskitowe przygotowane metodą roztworową.^{197–}
¹⁹⁹ Przykładowo, prace w tej dziedzinie wykazały, że mechanochemicznie otrzymany MAPbI₃ prowadzi do wyższej o około 1,5% wydajności wytworzonych PSC w porównaniu

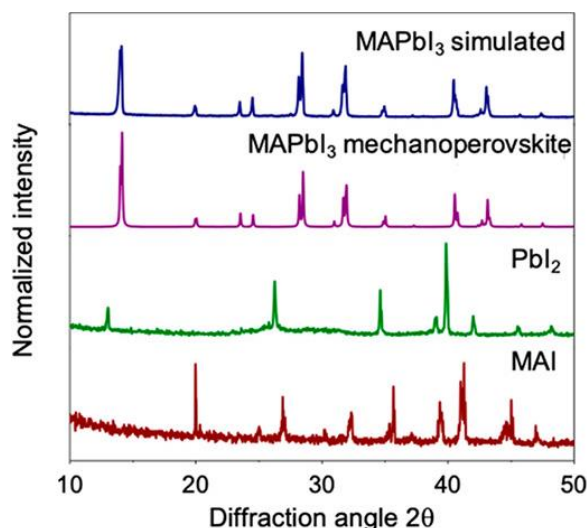
z urządzeniami bazującymi na tym samym związku przygotowanym na drodze standardowej syntezy rozpuszczalnikowej.¹⁹⁸



Rys. 28. Schematyczne przedstawienie strategii mechanochemicznej w syntezie: (a) struktur metaloorganicznych typu MOF oraz (b) perowskitów metalo-halogenkowych. Rysunek zmodyfikowano.¹⁸⁸

II.9.1. Mechanochemiczna synteza ołowiowych perowskitów metalo-halogenkowych

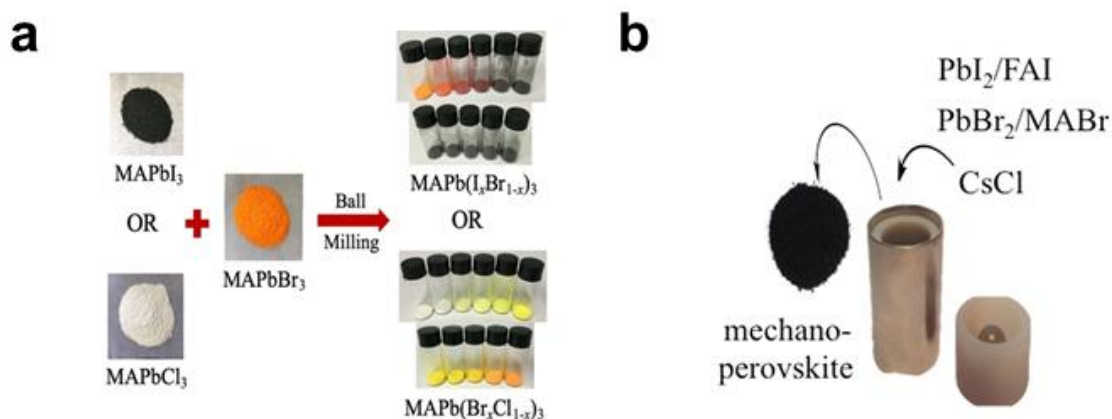
Synteza perowskitów metalo-halogenkowych powszechnie opierała się na metodach roztworowych wymagających zastosowania podwyższonych temperatur w celu uzyskania jednorodności mieszanin reakcyjnych. Chociaż podejście to jest stosunkowo wszechstronne, napotyka także wyzwania, takie jak ograniczenia w zastosowaniu inżynierii składu, a także długoterminowym przechowywaniu otrzymanych związków. Jednym z wyzwań stawianych w obszarze syntezy materiałów perowskitowych było opracowanie skutecznej strategii, która będzie zapewniała wysoką jakość produktów i możliwość aplikacji MHP w zastosowaniach optoelektronicznych. Pierwsze prace nad mechanochemią perowskitów metalo-halogenkowych skupiały się nad syntezą prototypowego MAPbI₃. W rezultacie, w 2015 roku grupa macierzysta przedstawiła po raz pierwszy przełomowe podejście otrzymywania MAPbI₃ za pomocą syntezy mechanochemicznej.¹⁹⁸ Otrzymany mechanoperowskit miał postać mikrokryształicznego proszku i charakteryzowała go wysoka czystość fazowa, potwierdzona brakiem wykrywalnych ilości reagentów początkowych podczas badań PXRD (Rys. 29). Ponadto, ogniwa bazujące na tym mechanoperowskicie wykazały lepszą wydajność w porównaniu do materiałów otrzymanych na drodze standardowej syntezy w roztworze.



Rys. 29. Dyfraktogramy PXRD: reagentów wyjściowych (MAI, PbI_2) oraz symulowanego i otrzymanego na drodze syntezy mechanochemicznej MAPbI_3 .¹⁹⁰

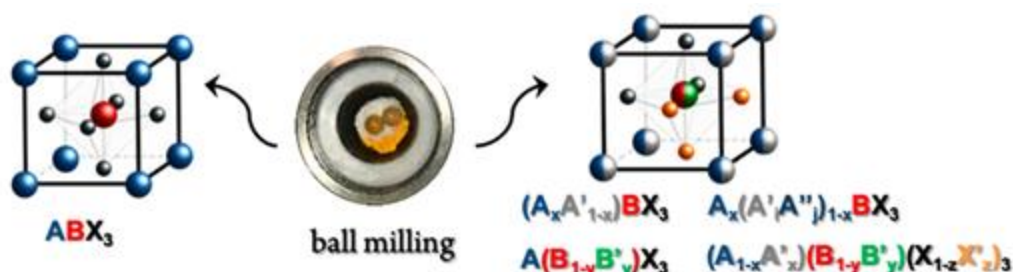
Od czasu pierwszej publikacji przedstawiającej sposób otrzymania monokationowego perowskitu za pomocą syntezy mechanochemicznej w literaturze pojawiło się wiele doniesień dotyczących otrzymywania czystych perowskitów halogenkowych tą techniką, takich jak: CsPbI_3 ^{200–202}, MAPbBr_3 ^{192,203}, FAPbBr_3 ^{192,204}, CsPbBr_3 ^{79,192,200,203}, MAPbCl_3 ²⁰³ i FAPbCl_3 ^{203,204}. Sukcesywnie rozwijania mechanochemia perowskitów w grupie macierzystej doprowadziła do opublikowania w 2017 roku pierwszych badań nad otrzymaniem mieszanych perowskitów metalo-halogenkowych przy zastosowaniu syntezy mechanochemicznej.¹⁹⁷ Badania opierały się na stabilizacji $\alpha\text{-FAPbI}_3$ poprzez kontrolowaną modyfikację hybrydowego perowskitu o mieszanych kationach $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$. Stwierdzono, że dodanie 25% molowych MAI stabilizuje fazę $\alpha\text{-FAPbI}_3$, a otrzymany mechanoperowskit $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$ wykorzystany następnie do budowy ogniwa fotowoltaicznego, wykazuje lepszą wydajność fotowoltaiczną, niż materiał powstały klasyczną metodą roztworową. Innym przykładem wykorzystania strategii inżynierii składu poprzez zastosowanie syntezy mechanochemicznej są badania nad inkorporacją nadwymiarowego jonu guanidynowego (GUA^+) do sieci prototypowych FAPbI_3 oraz MAPbI_3 .⁶⁰ Ponadto, liczne doniesienia literaturowe wskazują, że ta metoda umożliwia także otrzymywanie perowskitów o mieszanym składzie halogenkowym.^{82,192,194,194,205–208} Mieszane kompozycje Br-I oraz Br-Cl mogą być otrzymywane w dowolnych proporcjach obu halogenków poprzez mieszanie prekursorów halogenków, jak i wstępne mielenie otrzymanych perowskitów jednoskładnikowych w pożądanym proporcjach. Tang wraz ze współpracownikami otrzymali serie perowskitów

MAPb(I_xBr_{1-x})₃ oraz MAPb(Br_xCl_{1-x})₃ poprzez mielenie wstępnie zsyntezowanych MAPbI₃, MAPbCl₃ oraz MAPbBr₃ (Rys. 30a).²⁰⁰ Autorzy zauważyli, że synteza mechanochemiczna jest skuteczną metodą otrzymywania perowskitów, w tym takich, których nie można uzyskać tradycyjnymi technikami. Grupa macierzysta wykazała ponadto możliwość syntezy perowskitu o mieszanym składzie halogenków poprzez ucieranie prekursorów, w tym nierozpuszczalnego chlorku cezu, pełniącego rolę źródła kationów Cs⁺ (Rys. 30b).¹⁹²



Rys. 30. Przykłady otrzymanie mechanoperowskitów o halogenkach mieszanych metodą mielenia: jednoskładnikowych perowskitów w odpowiednich proporcjach (a), prekursorów halogenków (b).^{192,200}

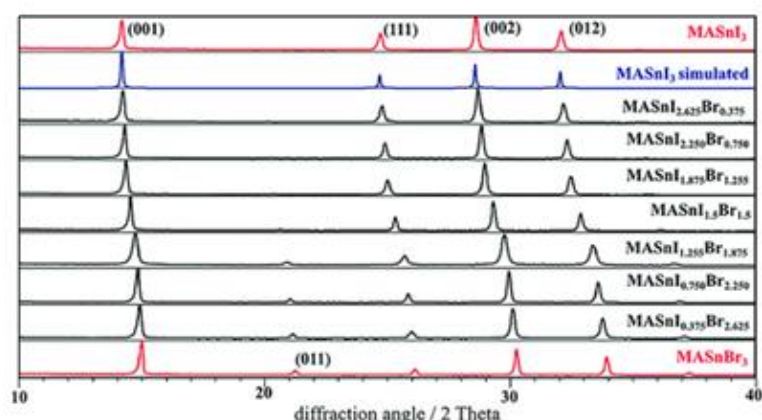
Przedstawione przykłady dowodzą, że synteza mechanochemiczna stanowi efektywne narzędzie w obszarze inżynierii kompozycyjnej perowskitów metalo-halogenkowych i pozwala na dowolne dostrajanie ich właściwości strukturalnych oraz optoelektronicznych poprzez kontrolę składu. Dzięki rozwojowi mechanochemii możliwe stało się otrzymanie wcześniej niedostępnych perowskitów oraz poprawienie wydajności urządzeń na bazie tych materiałów, przy jednoczesnym zwiększeniu ochrony środowiska.



Rys. 31. Schematyczne przedstawienie możliwości zastosowania mechanochemii w otrzymywaniu materiałów perowskitowych.¹⁹⁰

II.9.2. Mechanochemia perowskitów bezołowiowych lub o obniżonej zawartości ołowiu

Większość badań nad mechanochemią hybrydowych perowskitów skupia się na materiałach organiczno-nieorganicznych na bazie ołowiu. Rosnące zapotrzebowanie na nietoksyczne związki absorbujące w ogniwach perowskitowych wymagają rozwinięcia mechanochemii perowskitów bezołowiowych lub o obniżonej zawartości ołowiu.²⁰⁹ Spośród wszystkich alternatywnych absorberów opartych na mniej toksycznych pierwiastkach, perowskity cynowe są jak dotąd jedynymi materiałami zapewniającymi dość wysoką wydajność ogniw słonecznych.²¹⁰ Jeszcze do niedawna halogenkowe perowskity cynowe, które są bardzo wrażliwe na działanie powietrza były otrzymywane jedynie klasycznymi metodami mokrymi. Rozwój mechanochemicznych metod otrzymywania perowskitów halogenkowych, ale też innych materiałów funkcjonalnych nieorganiczno-organicznych^{211–213} doprowadził do możliwości wykorzystania tego rodzaju syntezy także do perowskitów na bazie cyny.^{201,214,215} Pionierska publikacja grupy macierzystej wykazała możliwość otrzymania czystych monokationowych perowskitów cynowych $ASnX_3$, gdzie w pozycji A wykorzystano MA, FA oraz Cs.⁸² Ponadto, w badaniach z powodzeniem udało się otrzymać serię perowskitów o mieszanych halogenkach $MASnI_xBr_{3-x}$ o wysokiej czystości fazowej (Rys. 32). Podejście mechanochemiczne pozwoliło na łatwą zmianę właściwości optycznych serii perowskitów cynowych poprzez kontrolę stosunku molowego I:Br. W rezultacie szerokość przerwy energetycznej uległa zmianie, co wskazuje na duże możliwości w dostrajaniu pożądanych właściwości pod konkretne zastosowania.



Rys. 32. (a) Schemat syntezy mechanochemicznej zastosowanej do otrzymania halogenkowych perowskitów cynowych, (b) analiza PXRD serii perowskitów cynowych $MASnI_xBr_{3-x}$ otrzymanych za pomocą syntezy mechanochemicznej.⁸²

Z kolei, w pracy Hong'a i współpracowników przedstawiono mechanochemiczne podejście otrzymania całkowicie nieorganicznych perowskitów o mieszanych halogenkach CsSnX_3 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$).²⁰¹ Otrzymane materiały także charakteryzowały się wysoką czystością fazową, co pozwoliło na ich dalsze wykorzystanie w urządzeniach. Zebrane przykłady literaturowe przedstawiają, że niekonwencjonalna, energooszczędna synteza mechanochemiczna może być stosowana do szerokiej gamy perowskitów, obejmujących zarówno związki o prostych składach, jak i bardziej złożone układy wieloskładnikowe. Metoda ta pozwala na efektywne uzyskiwanie materiałów o pożądanym właściwościach, często przy niższych nakładach energetycznych i krótszym czasie reakcji w porównaniu z tradycyjnymi technikami. Dodatkowo, jej uniwersalność sprawia, że może być wykorzystywana do otrzymania nowych kompozycji perowskitów o potencjalnym zastosowaniu w fotowoltaice.

II.9.3. Mechanosynteza halogenkowych perowskitów 2D typu Ruddlesden-Popper

Hybrydowe organiczno-nieorganiczne halogenki perowskitów typu Ruddlesden-Popper można otrzymać poprzez zastosowanie między innymi długołańcuchowych, jak i krótkołańcuchowych kationów dystansujących. Kationy te pełnią istotną rolę, regulując odległość pomiędzy nieorganicznymi warstwami perowskitu. W ten sposób uzyskuje się strukturę warstwową, w której kolejne warstwy perowskitu 3D są oddzielane aminami. Materiały te wzbudzają duże zainteresowanie ze względu na zwiększoną stabilność w porównaniu do ich odpowiedników 3D. Synteza mechanochemiczna może być szczególnie przydatna w wytwarzaniu halogenkowych perowskitów 2D, zwłaszcza tych, które trudno lub w ogóle nie można otrzymać metodą roztworową z powodu niskiej rozpuszczalności lub całkowitej nierozpuszczalności kationów dystansujących. Literatura opisuje liczne przykłady otrzymywania 2D perowskitów halogenkowych^{13,216–219}, jednak zaledwie niewielka część z tych doniesień odnosi się do bezrozpuszczalnikowej metody mechanochemicznej.^{105,220–226}

W badaniach Jodłowskiego wykazano, że przy użyciu syntezy mechanochemicznej możliwe jest otrzymanie jednej warstwy ($n = 1$) guanidyniowego jodku ołowiu Gua_2PbI_4 .²²³ Jednak w proponowanej przez autorów metodzie PbI_2 nie uległ całkowitej reakcji, a pełną reaktywność tego związku uzyskano dopiero po przeprowadzeniu wyżarzania w temperaturze 170°C .²²³ Otrzymywanie tego materiału zostało przedstawiono również przez Wilke i Casatiego, który w swoich badaniach zmieszali GUAI oraz PbI_2 , otrzymując warstwową

strukturę perowskitu bez stosowania strategii post-syntetycznych.²²⁷ Zespół Kanatzidisa zastosował mechanosyntezę do otrzymania perowskitów 2D opartych na kationach diamonowych, w których zmienna liczba atomów węgla w łańcuchu alkiłowym determinowała odległości pomiędzy warstwami nieorganicznymi, a tym samym wpływała na właściwości strukturalne i optoelektroniczne otrzymanych materiałów¹⁰⁵ Związki te również wymagały poddania procesowi wygrzewania.

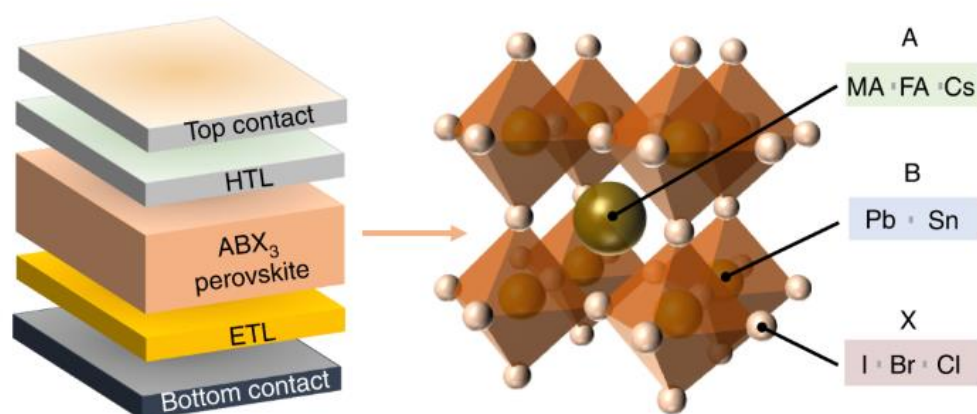
Synteza mechanochemiczna stanowi obiecującą metodę otrzymywania perowskitów 2D, umożliwiając zastosowanie prekursorów, które w przypadku klasycznej syntezy mokrej nie mogą być wykorzystane. Dodatkowo eliminuje konieczność stosowania rozpuszczalników, co czyni ją przyjazną środowisku alternatywę dla tradycyjnych metod wytwarzania tej klasy materiałów. Niewielka liczba doniesień literaturowych w tym obszarze wskazuje na potrzebę dalszych badań ukierunkowanych na lepsze zrozumienie mechanizmów reakcji zachodzących podczas mechanosyntezy.

II.10. Perowskitowe ogniwa słoneczne - wyzwania i kierunki rozwoju

Stale rosnące zapotrzebowanie na energię kieruje uwagę ku odnawialnym źródłom, w szczególności energii słonecznej, której wykorzystanie nabiera szczególnego znaczenia w kontekście ochrony środowiska i postępującego globalnego ocieplenia. Promieniowanie słoneczne stanowi w ogniwach fotowoltaicznych źródło energii inicjującej proces fotowzbudzenia. W wyniku tego procesu powstają elektrony i dziury, które uczestniczą w generowaniu energii elektrycznej. Na rysunku 33 przedstawiony schemat typowego perowskitowego ogniwa słonecznego. Od wielu lat jednym z głównych wyzwań badawczych pozostaje maksymalizacja efektywności konwersji energii słonecznej w energię elektryczną. Realizacja tego celu jest możliwa dzięki odpowiedniemu doborowi materiałów oraz opracowaniu optymalnej konstrukcji ogniwa.

Rozwój technologii fotowoltaicznej rozpoczął ogniwa słoneczne pierwszej i drugiej generacji oparte odpowiednio na krzemowych płytkach i cienkich warstwach. Choć charakteryzowały się one wysoką wydajnością i stabilnością, ich główną wadą była konieczność stosowania krzemu o bardzo wysokiej czystości (>99,9999%). Jego otrzymywanie możliwe jest jedynie poprzez krystalizację stopionego krzemu w temperaturze powyżej 1400°C, co wiąże się z dużymi nakładami energetycznymi i wysokimi kosztami produkcji ogniw. Wiele badań poświęcono poszukiwaniu opłacalnej alternatywy, co doprowadziło do

opracowania trzeciej generacji ogniw fotowoltaicznych, obejmującej organiczne ogniwa słoneczne oraz ogniwa słoneczne uczulane barwnikami (*dye-sensitized solar cells*, DSSC). Do zalet tego typu ogniw można zaliczyć niski koszt wytwarzania, jednak ich ograniczoną komercjalizację warunkuje stosunkowo niska wydajność.²²⁸ W latach 2005-2006, zespół Miyasaki pracując nad dalszym rozwojem DSSC, otrzymał pierwsze wyniki stosując organiczno-nieorganiczne perowskity halogenkowe na bazie ołowiu zastępując tym samym barwnik organiczny w miejscu absorbera w DSSC.²²⁹ Badania nad perowskitowymi ogniwami kontynuowano stosując halogenkowe materiały perowskitowe $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$). Technologia tego rodzaju ogniw opierała się na osadzaniu cienkiej warstwy krystalicznego perowskitu na dużej powierzchni stosunkowo grubej warstwy TiO_2 ($\sim 10 \mu\text{m}$). Ostatecznie po wielu próbach, w 2009 roku opublikowano pierwsze badania przedstawiające ogniwo fotowoltaiczne na bazie perowskitu o $\text{PCE} = 3,8\%$.²³⁰ Przełomem w badaniach nad perowskitowymi ogniwami fotowoltaicznymi było użycie mezoporowatego Al_2O_3 , który stanowił swego rodzaju rusztowanie dla kryształów $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Ogniwa zawierające Al_2O_3 wykazywały wyższe napięcie oraz współczynnik konwersji energii, w porównaniu z ogniwami używającymi TiO_2 . Badania te radykalnie zmieniły podejście naukowców do projektowania perowskitowych ogniw fotowoltaicznych, co przyczyniło się do osiągnięcia znacznie wyższego współczynnika konwersji energii.



Rys. 33. Schemat urządzenia typowego PSC. Rysunek zmodyfikowano.²³¹

Globalna działalność badawcza, widoczna poprzez gwałtowny wzrost liczby publikacji i patentów świadczy o skupieniu się na dokładnym zrozumieniu i rozszerzeniu możliwości zastosowania perowskitów metalo-halogenkowych w różnych dyscyplinach. Jednocześnie

w ostatnich latach osiągnięto znaczny postęp w ulepszeniu metod wytwarzania, a także stosowania technik do charakterystyki tej grupy materiałów. Potencjał perowskitów metalohalogenkowych w zastosowaniach energetycznych, a zwłaszcza w ogniwach słonecznych jest niezaprzeczalny. Jednak, aby doszło do komercjalizacji tych urządzeń należy rozwiązać kilka ważnych problemów. Do najistotniejszych z nich zalicza się stabilność oraz toksyczność ołowiu, która budzi obawy dotyczące środowiska i zdrowia, szczególnie w przypadkach awarii urządzenia. Kluczowe znaczenie dla zrównoważonego rozwoju mają badania nad alternatywami o obniżonej zawartości ołowiu, takie jak perowskity oparte na cynie oraz przyjęcie odpowiedniej strategii recyklingu w celu odzyskiwania ołowiu z wycofanych z eksploatacji urządzeń. Zwiększenie skali produkcji perowskitów z poziomu laboratoryjnego do modułów o dużej powierzchni wiąże się z wyzwaniami związanymi z powtarzalnością oraz wydajnością procesu. Należy skupić się także na poprawie transportu ładunku, który jest często utrudniony poprzez występujące defekty. Obecnie wiele badań skupia się nad technikami pasywacji defektów, do których zaliczyć można stosowanie pasywatorów organicznych i nieorganicznych oraz inżynieria interfejsu. Badania te wykazują, że odpowiedni dobór metody może poprawiać ogólną wydajność urządzeń opartych na perowskitach.

Pomimo przedstawionych wyzwań, potencjał MHP w zakresie transformacji sektora energetycznego pozostaje ogromny, a trwające badania wskazują na przyszłość, w której technologie oparte na perowskitach będą miały znaczący wkład w zrównoważone rozwiązania energetyczne. Połączenie sił w takich dziedzinach jak: materiałoznawstwo, inżynieria i zrównoważony rozwój środowiska może przyczynić się do odegrania przez MHP kluczowej roli w globalnym przejściu na czystą, odnawialną energię. Opracowanie bezołowiowych alternatyw, ulepszonych technik enkapsulacji, czy też pasywacji defektów będzie miało kluczowe znaczenie dla pokonania obecnych barier. Ponadto, skalowalne metody produkcji, w połączeniu z postępami nauczania maszynowego dają nadzieję na przyspieszenie odkrywania bardziej wydajnych i stabilnych kompozycji perowskitowych.

III. Wyniki własne i dyskusja

Wyniki własne przedstawiono w czterech podrozdziałach, obejmujących najważniejsze obserwacje uzyskane w toku badań nad syntezą ołowiowych perowskitów metalo-halogenkowych. W Rozdziale III.1 poświęcono uwagę badaniom nad stabilizacją matrycy FAPbI_3 przez wprowadzenie ponadwymiarowych kationów dimetyloamoniowych stosując syntezę mechanochemiczną. Omówiono także szczegółowe badania nad przemianami fazowymi skupiając się na odmianach polimorficznych przy zastosowaniu technik termogravimetrycznych, kalorymetrycznych oraz in-situ PXRD. Zagadnienie to według najlepszej wiedzy autora nie zostało wcześniej szczegółowo opisane w literaturze. Ponadto, opracowano metodę syntezy mokrej prowadzącą do otrzymania monokryształów 1D DMAPbI_3 , które zbadano pod kątem występowania przejścia fazowego przy zastosowaniu wysokiego ciśnienia. W Rozdziale III.2 przedstawiono syntezę oraz charakterystykę bromkowo-ołowiowych perowskitów opartych na matrycy FAPbBr_3 . Przeprowadzono analizę możliwości stopniowego wprowadzania DMA do sieci perowskitu. Zbadano budowę otrzymanych materiałów, właściwości optoelektroniczne oraz termiczne. Rozdział III.3 poświęcono syntezie cynowych perowskitów metalo-halogenkowych szczególnie wrażliwych na działanie warunków atmosferycznych. Szczególnie wymagająca synteza mechanochemiczną została zastosowana do inkorporacji ponadwymiarowych jonów do matrycy FASnI_3 . Ponadto, czysty DMASnI_3 poddano ocenie stabilności za pomocą in-situ PXRD. W Rozdziale III.4 omówiono mechanochemiczne podejście do otrzymywania 2D quasi-perowskitów halogenkowych o kontrolowanej liczbie warsrw, opartych na długołańcuchowych jonach organicznych: butyloamoniowym, heksyloamoniowym oraz oktyloamoniowym. Przedstawione wyniki badań obejmują optymalizację warunków stosując różne parametry syntezy.

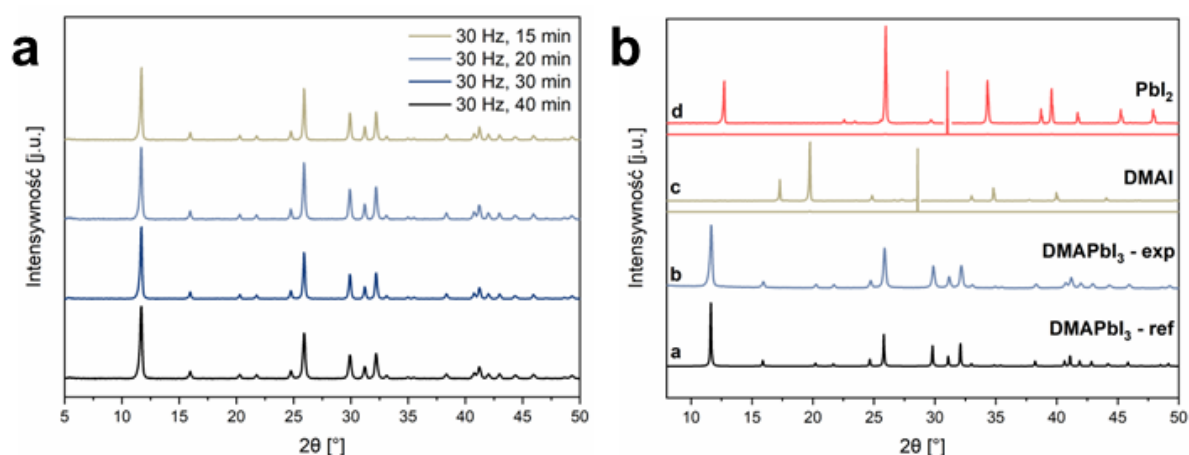
III.1. Synteza oraz charakterystyka perowskitów halogenkowych opartych na ponadwymiarowym jonie DMA⁺

Stale rosnące zainteresowanie perowskitami metalo-halogenkowymi w dziedzinie optoelektroniki wynika przede wszystkim ze względu na ich unikalne właściwości oraz łatwość syntezy, czyniąc je atrakcyjnymi materiałami do zastosowań między innymi w fotowoltaice. W ostatnich latach szczególną uwagę kładzie się na modyfikacji składu tych materiałów w celu poprawy ich stabilności oraz dostrajania właściwości optoelektronicznych w zależności od konkretnego zastosowania. W niniejszym rozdziale skupiono się na stabilizacji sieci FAPbI₃ poprzez wprowadzenie ponadwymiarowych jonów DMA⁺, stosując syntezę mechanochemiczną opracowaną w grupie macierzystej. Otrzymane 1D perowskitoidy poddano charakterystyce oraz zbadano pod kątem możliwości występowania przejść indukowanych podwyższoną temperaturą. Na podstawie tej analizy scharakteryzowano formy polimorficzne serii materiałów DMA_xFA_{1-x}PbI₃. Badania te dostarczają kompleksowego zrozumienia wpływu inżynierii składu oraz warunków przetwarzania na przemiany fazowe prowadzące do otrzymania konkretnego polimorfu w materiałach o podwójnym kationie DMA_xFA_{1-x}PbI₃. Stosując syntezę moką otrzymano monokryształy 1D DMAPbI₃, które poddano analizie występowania przejść fazowych indukowanych wysokim ciśnieniem.

III.1.1. Optymalizacja syntezy mechanochemicznej perowskitów opartych na jonie DMA

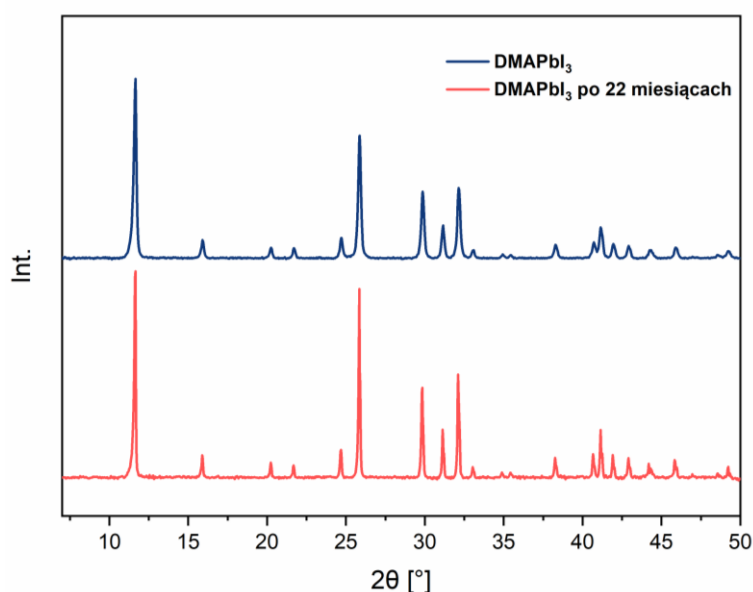
Badania rozpoczęto od optymalizacji warunków syntezy mechanochemicznej, które ściśle wpływają na produkt końcowy oraz jego czystość fazową. W procesie optymalizacji sprawdzano czas trwania syntezy na otrzymany produkt końcowy. Prekursory: DMAI oraz PbI₂ umieszczono w naczyniu mielącym w odpowiednich stosunkach molowych wraz z kulami agatowymi, a następnie poddano działaniu elektrycznego młyna na czas trwania syntezy, który trwał od 15 do 40 minut. Szczegółowy opis syntezy znajduje się w części eksperymentalnej. Badania rozpoczęto od analizy zmiany czasu trwania syntezy na strukturę otrzymanego materiału. Syntezę prowadzono przez 15, 20, 30 oraz 40 minut. We wszystkich przypadkach produkty końcowe otrzymano w postaci jednorodnego, mikrokrystalicznego proszku o barwie żółtej. Strukturę krystaliczną oraz czystość fazową otrzymanych materiałów poddano badaniom rentgenostrukturalnym w temperaturze pokojowej. Porównanie dyfraktogramów otrzymanych próbek nie uwidocznilo istotnych zmian strukturalnych (Rys. 34a). Wszystkie dyfraktogramy δ -DMAPbI₃ wykazywały charakterystyczne dla tego materiału refleksy, z czego najintensywniejsze z nich występowały przy $2\theta \sim 11,8^\circ; 16,01^\circ; 20,43^\circ; 21,8^\circ; 24,79^\circ; 25,89^\circ$,

29,9°; 31,14°; 32,2°, odpowiadając płaszczyznom (100), (101), ($2\bar{1}0$), (002), (102), (201), ($2\bar{1}2$), ($3\bar{1}0$) oraz (202). Dyfraktogramy otrzymanych proszków DMAPbI₃ porównano wraz z danymi referencyjnymi dostępnymi w literaturze, a także z dyfraktogramami wykonanymi dla komercyjnie dostępnych prekursorów, stwierdzając prawidłowe otrzymanie czystego fazowo δ -DMAPbI₃, który krystalizuje w strukturze heksagonalne o symetrii $P6_3/mmc$.²³²



Rys. 34. (a) Dyfraktogramy PXRD dla DMAPbI₃ uzyskanych w procesie optymalizacji dla różnych czasów mielenia: 15 min, 20 min, 30 min oraz 40 min. (b) Porównanie dyfraktogramu DMAPbI₃ otrzymanego bezpośrednio po syntezie według procedury opracowanej w grupie macierzystej (30 min, 30 Hz) z prekursorami (DMAI, PbI₂) oraz wzorcowym DMAPbI₃. Dyfraktogramy dla prekursorów PbI₂ oraz DMAI zostały powiększone 10-krotnie dla lepszej widoczności refleksów o niskiej intensywności.

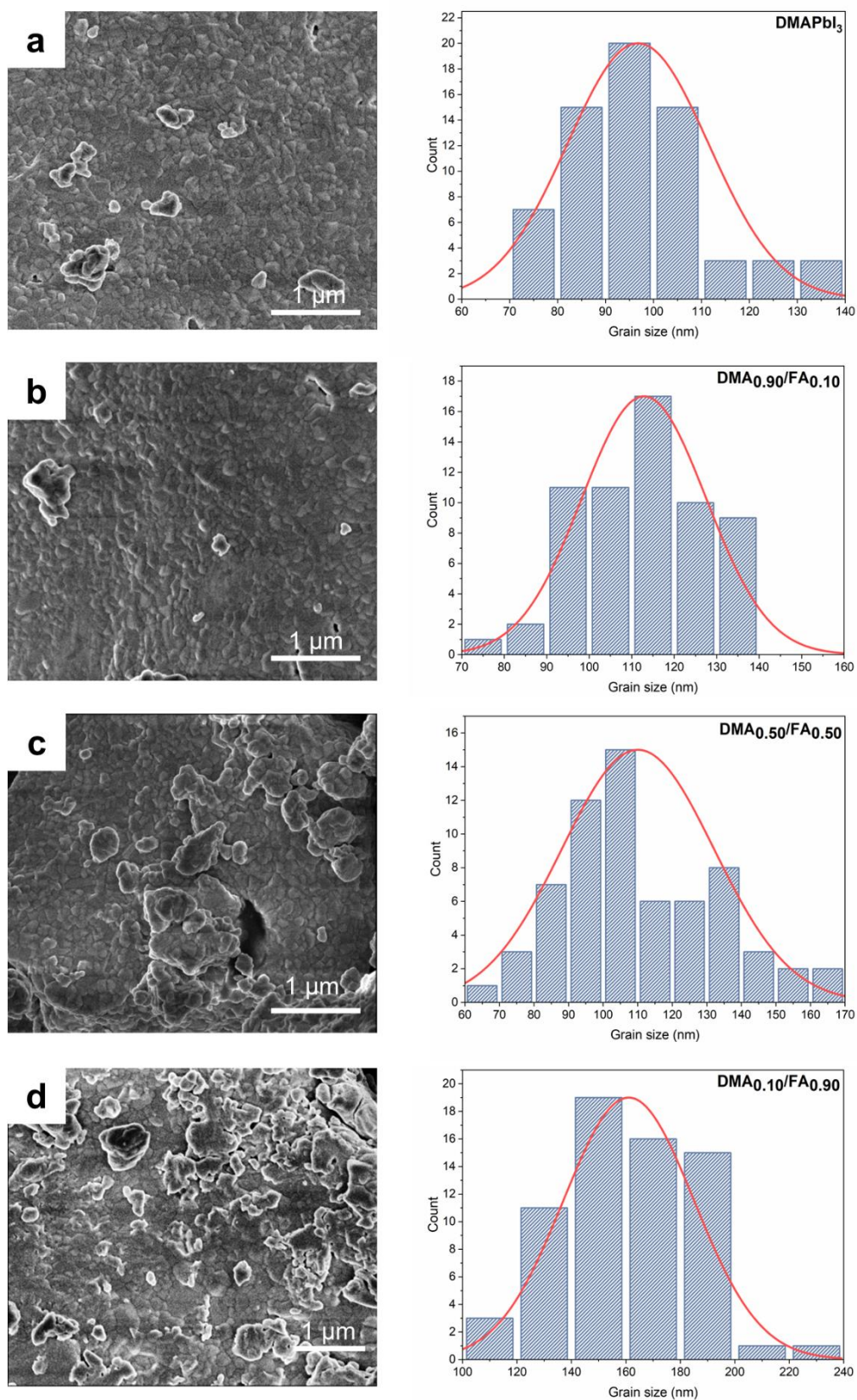
Otrzymany na drodze syntezy mechanochemicznej δ -DMAPbI₃ poddano analizie stabilności strukturalnej w środowisku otoczenia. Otrzymany proszek zbadano ponownie przy pomocy PXRD po upływie 22 miesięcy. Porównanie dyfraktogramów materiału perowskitowego analizowanego w dniu syntezy oraz po 22 miesiącach nie uwidoczniła istotnych zmian, ani refleksów pochodzących od jodku ołowiu, który stanowi główny produkt degradacji w wilgotnym środowisku otoczenia (Rys. 35). Badania te wskazują na doskonałą długoterminową stabilność 1D DMAPbI₃.



Rys. 35. Dyfraktogramy DMApI_3 od razu po syntezie oraz po 22 miesiącach przechowywania w warunkach otoczenia.

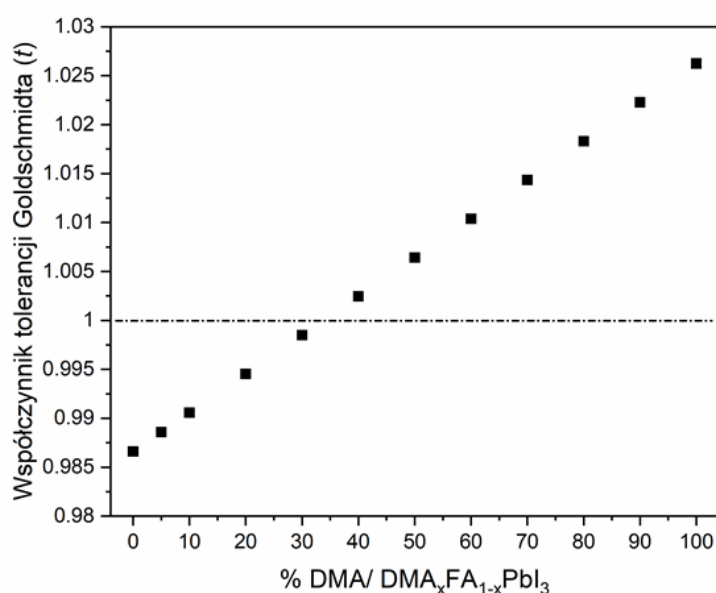
III.1.2. Inżynieria składu ołowiowych materiałów perowskitowych o podwójnym kationie

Serię mieszanych perowskitów metalo-halogenkowych o wzorze ogólnym $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ (dalej określanych jako $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$, ($0 \leq x \leq 1$)) o rosnącej zawartości jonów DMA^+ otrzymano poprzez mielenie stałych prekursorów w temperaturze pokojowej. Bezbarwne prekursory DMAI, FAI oraz żółty PbI_2 umieszczono w naczyniu mielącym w odpowiednich stosunkach molowych wraz z kulami agatowymi, a następnie poddano działaniu elektrycznego młyna. Szczegółowy opis syntezy znajduje się w części eksperymentalnej. Synteza mechanochemiczna w określonych warunkach prowadzi do otrzymania serii mikrokrystalicznych proszków barwy żółtej. Morfologia oraz rozmiar ziaren otrzymanych mechnoperowskitów zostały przeanalizowane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Zdjęcia SEM perowskitów bogatych w jony FA^+ oraz DMA^+ w formie proszkowej przedstawiają aglomeraty oraz małe cząstki o nieregularnych kształtach, charakteryzujące się niejednorodnym rozmiarem i morfologią (Rys. 36). Rozkład wielkości ziaren wskazuje, że cząstki mogą osiągać rozmiar do 260 nm, przy czym średnia wielkość ziaren wynosi 196 nm, 136 nm, 158 nm i 128 nm odpowiednio dla $\text{DMA}_{0.10}/\text{FA}_{0.90}$, $\text{DMA}_{0.50}/\text{FA}_{0.50}$, $\text{DMA}_{0.90}/\text{FA}_{0.10}$ oraz DMApI_3 .



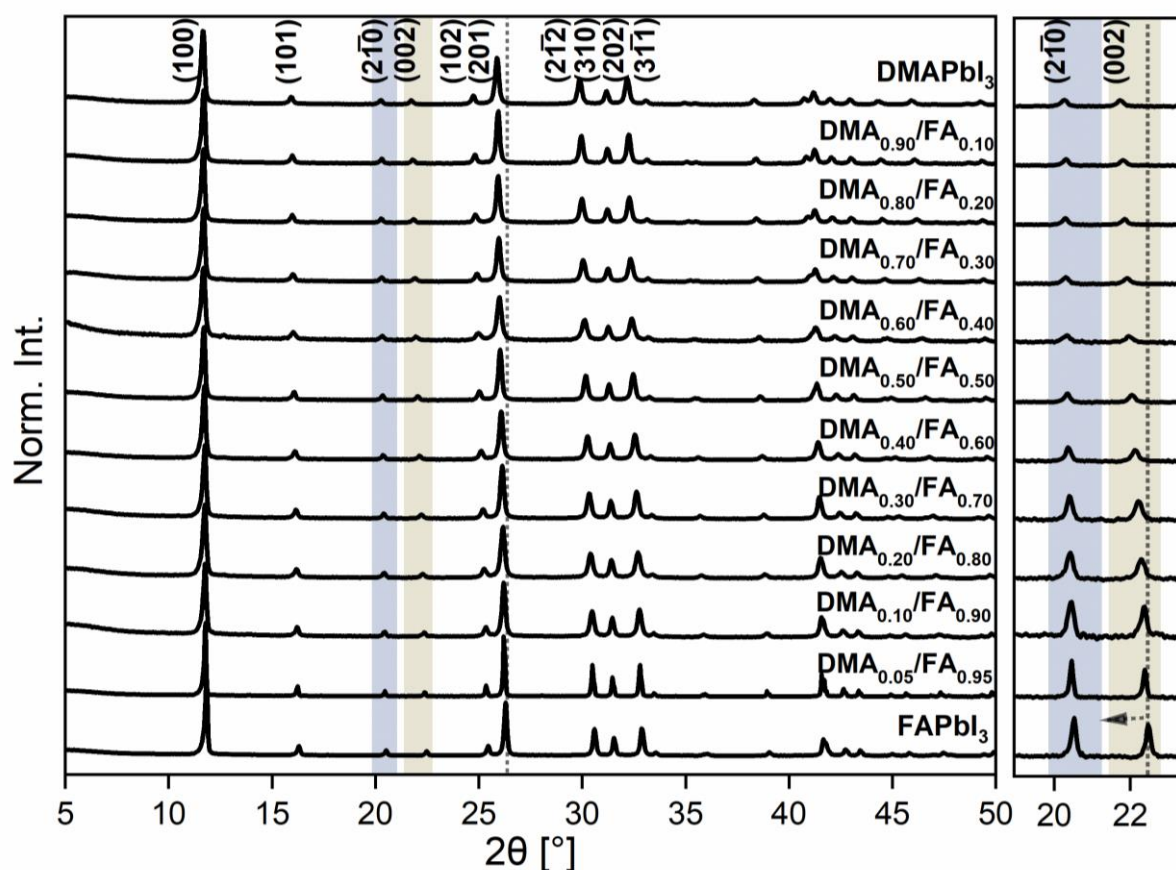
Rys 36. Zdjęcia SEM oraz rozkład wielkości ziaren dla wybranych materiałów perowskitowych: (a) DMAPbI₃, (b) DMA_{0.90}FA_{0.10}PbI₃, (c) DMA_{0.50}FA_{0.50}PbI₃, (d) DMA_{0.10}FA_{0.90}PbI₃. *Reproduced from K. Opala et al., Chem. Mater., 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.*

Na podstawie współczynnika tolerancji Goldschmidt'a (t) możliwe jest prognozowanie stabilności sieci perowskitu metalo-halogenkowego. Do obliczeń współczynnika t dla serii materiałów perowskitowych o wzorze $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) przyjęto promienie jonowe o wartościach: $\text{DMA}^+ = 272 \text{ pm}$, $\text{FA}^+ = 253 \text{ pm}$, $\text{I}^- = 220 \text{ pm}$. Na rysunku 37 przedstawiono obliczony współczynnik t w funkcji składu $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$. Wartość t rośnie liniowo wraz ze wzrostem udziału jonów DMA^+ od wartości 0,987 dla czystego FAPbI_3 , poprzez 1,006 dla $\text{DMA}_{0.50}/\text{FA}_{0.50}$ do 1,026 dla DMAPbI_3 . Na podstawie analizy współczynnika tolerancji założono, że promień jonu DMA^+ przekracza dopuszczalny zakres stabilności struktury perowskitu przy udziale molowym DMA powyżej 30%.



Rys. 37. Wartość współczynnika tolerancji Goldschmidt'a (t) w funkcji składu dla serii materiałów perowskitowych $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$.

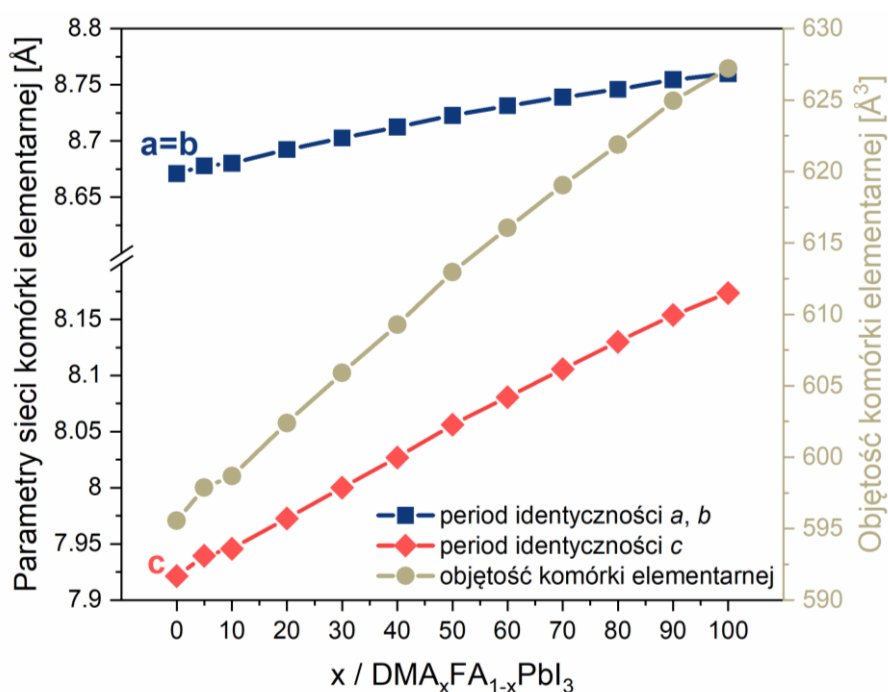
Czystość fazową otrzymanych materiałów potwierdzono na podstawie analizy wzorców dyfrakcji rentgenowskiej oraz spektroskopii UV-VIS-NIR. Dyfraktogramy PXRD serii przygotowanych materiałów w temperaturze pokojowej przedstawiają charakterystyczne cechy z najintensywniejszymi refleksami zaobserwowanymi przy wartościach $2\theta \sim 11,8^\circ$, $26,3^\circ$, $30,6^\circ$, $31,6^\circ$, $32,9^\circ$, które odpowiadają kolejno płaszczyznom (100), (201), $(2\bar{1}2)$, $(3\bar{1}0)$ oraz (202) dla $\delta\text{-FAPbI}_3$ (Rys. 38).



Rys. 38. Dyfraktogramy materiałów perowskitowych o wzorze $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$), przybliżone w regionie refleksów $(2\bar{1}0)$ oraz (002) , ($2\theta = 19 - 23,5^\circ$). Reproduced from K. Opała et al., *Chem. Mater.*, 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.

We wszystkich otrzymanych materiałach nie zaobserwowano odbić pochodzących od substratów, w tym PbI_2 (np. $2\theta \sim 12,7^\circ$) oraz innych początkowych reagentów w całym zakresie substytucji, co wskazuje na wysoki poziom czystości fazowej dla wszystkich otrzymanych próbek. Co więcej, dyfraktogramy perowskitów hybrydowych nie wykazywały refleksów pochodzących od faz wtórnych oraz niezmieszanych. Czysty δ - DMAPbI_3 krystalizuje w strukturze heksagonalnej, składającej się z nieskończonych łańcuchów oktaedrów $[\text{PbI}_6]^{4-}$ współdzielących ściany, oddzielonych od siebie cząsteczkami kationów DMA^+ , a struktura ta jest podobna do fazy δ - FAPbI_3 . Włączenie dużych kationów DMA^+ do sieci FAPbI_3 jest widoczne poprzez liniowe przesunięcie pozycji najintensywniejszego refleksu (zlokalizowanego w okolicach $2\theta = 11,8^\circ$) w kierunku niższych wartości kąta 2θ wraz ze wzrostem stężenia jonu dimetyloamoniowego w serii $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$. Przesunięcie położenia tego refleksu wskazuje na rozszerzenie sieci krystalicznej i włączenie jonu większego, niż kation FA w pozycji A, a także prawidłowe tworzenie się mieszanych faz krystalicznych w całym

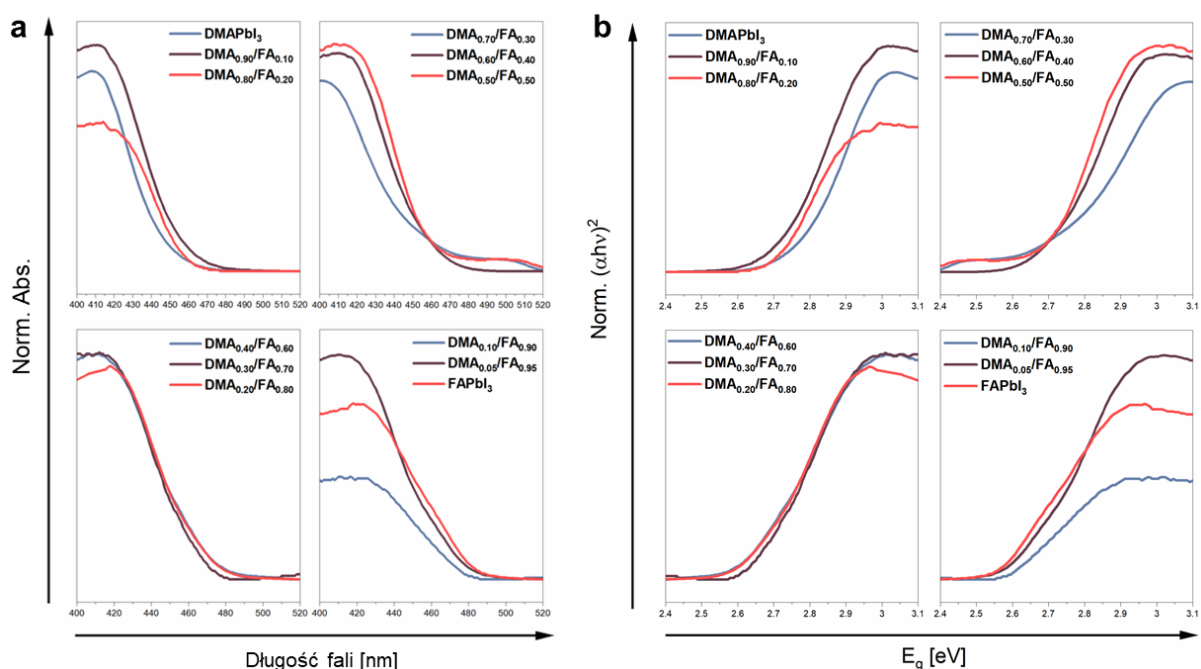
zakresie podstawiania kationów DMA^+ do sieci FAPbI_3 . Przykładowo, refleks obserwowany przy $2\theta = 11,81^\circ$ (100) dla czystego $\delta\text{-FAPbI}_3$ przesuwają się do $11,75^\circ$, $11,72^\circ$, $11,68^\circ$ dla odpowiednio $\text{DMA}_{0.10}/\text{FA}_{0.90}$, $\text{DMA}_{0.50}/\text{FA}_{0.50}$, $\text{DMA}_{0.90}/\text{FA}_{0.10}$ oraz dalej do $11,66^\circ$ dla DMAPbI_3 . Na skutek zastępowania jonów FA^+ jonami DMA^+ w strukturze krystalicznej, zmieniają się także parametry komórki elementarnej, wpływając na długość krawędzi i kąty pomiędzy krawędziami komórki elementarnej. Parametry a , b dla $\delta\text{-FAPbI}_3$ wynoszą $8,67 \text{ \AA}$ i zwiększają się do $8,68 \text{ \AA}$, $8,72 \text{ \AA}$ i $8,75 \text{ \AA}$ dla kolejno $\delta\text{-DMA}_{0.10}/\text{FA}_{0.90}$, $\delta\text{-DMA}_{0.50}/\text{FA}_{0.50}$ i $\delta\text{-DMA}_{0.90}/\text{FA}_{0.10}$ oraz dalej do $8,76 \text{ \AA}$ dla $\delta\text{-DMA}\text{PbI}_3$ (Rys. 39). Na tej podstawie stwierdzono, że parametry komórki zwiększają się wraz ze wzrostem stężenia kationu DMA^+ w $\delta\text{-FAPbI}_3$.



Rys. 39. Parametry sieci oraz objętość komórki elementarnej w funkcji składu dla serii $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$. Reproduced from K. Opała et al., *Chem. Mater.*, 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.

Kluczowym aspektem w inżynierii materiałów perowskitowych jest zdolność do modyfikacji szerokości przerwy energetycznej. Za pomocą spektroskopii odbiciowej UV-Vis-NIR zbadano wpływ włączania jonu dimetyloamoniowego do matrycy $\delta\text{-FAPbI}_3$ na właściwości optyczne i szerokość przerwy energii wzbronionych w serii perowskitów $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$. Widma absorpcji $\delta\text{-FAPbI}_3$ oraz $\delta\text{-DMA}\text{PbI}_3$ wykazują krawędzie absorpcji

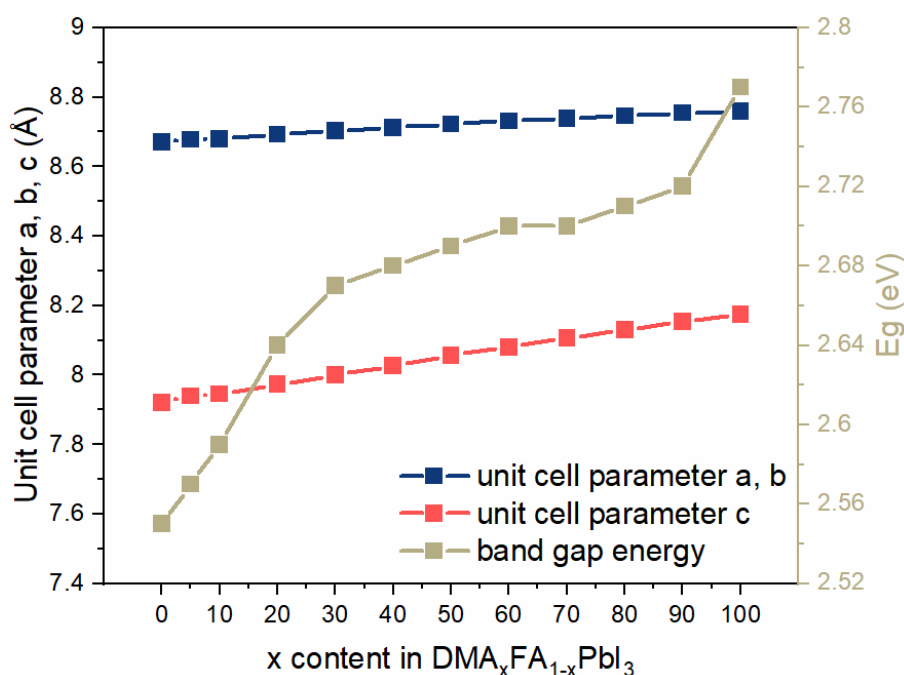
w okolicach kolejno 480 nm oraz 450 nm, co odpowiada obliczonym szerokościom przerwy energii wzbronionych (E_g) wynoszącym odpowiednio 2,55 eV oraz 2,77 eV (Rys. 40a-b). Rysunek 40a przedstawia stopniowe przesunięcie krawędzi absorpcji w stronę fal krótszych wraz ze wzrostem substytucji DMA⁺ w matrycy δ -FAPbI₃. Przykładowo, widma absorpcji dla δ -DMA_{0.10}/FA_{0.90}, δ -DMA_{0.50}/FA_{0.50} i δ -DMA_{0.90}/FA_{0.10} wykazują krawędź absorpcji odpowiednio w okolicach 478 nm, 461 nm i 456 nm, co wskazuje na przesunięcie hipsochromowe w porównaniu do czystego δ -FAPbI₃. Wartości przerwy energii wzbronionych (E_g) obliczone z równania Tauc'a²³³ dla perowskitów mieszanych DMA_x/FA_{1-x} przedstawiono na Rys. 40b. Przykładowo, wartości E_g dla δ -DMA_{0.10}/FA_{0.90}, δ -DMA_{0.50}/FA_{0.50} oraz δ -DMA_{0.90}/FA_{0.10} wynoszą odpowiednio 2,59 eV, 2,69 eV i 2,72 eV.



Rys. 40. Charakterystyka materiałów perowskitowych DMA_x/FA_{1-x}: widma UV-Vis-NIR (a), wykresy Tauc'a (b). *Reproduced from K. Opała et al., Chem. Mater., 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.*

Ewolucja parametrów komórki elementarnej oraz szerokości przerwy energii wzbronionych dla serii perowskitów DMA_x/FA_{1-x} przedstawia związek pomiędzy strukturą krystaliczną, a właściwościami optycznymi tych materiałów. Wraz ze wzrostem stężenia kationów DMA⁺ w matrycy δ -FAPbI₃ następuje rozszerzenie komórki elementarnej, co potwierdza zmiana długości krawędzi i kątów pomiędzy nimi. Jednocześnie inkorporacja DMA prowadzi do stopniowego zwiększenia przerwy energetycznej (Rys. 41). Na podstawie tych danych

stwierdzono, że inżynieria składu ma istotny wpływ na właściwości optyczne perowskitów halogenkowych i dzięki niej możliwe jest dostosowanie pożądanych parametrów, między innymi szerokości przerwy energetycznej. Kontrolowana modyfikacja stechiometrii kationów w pozycji A-perowskitu może prowadzić zarówno do stabilizacji struktury, ale też do lepszej kontroli właściwości, co ma kluczowe znaczenie w przypadku konkretnych zastosowań.

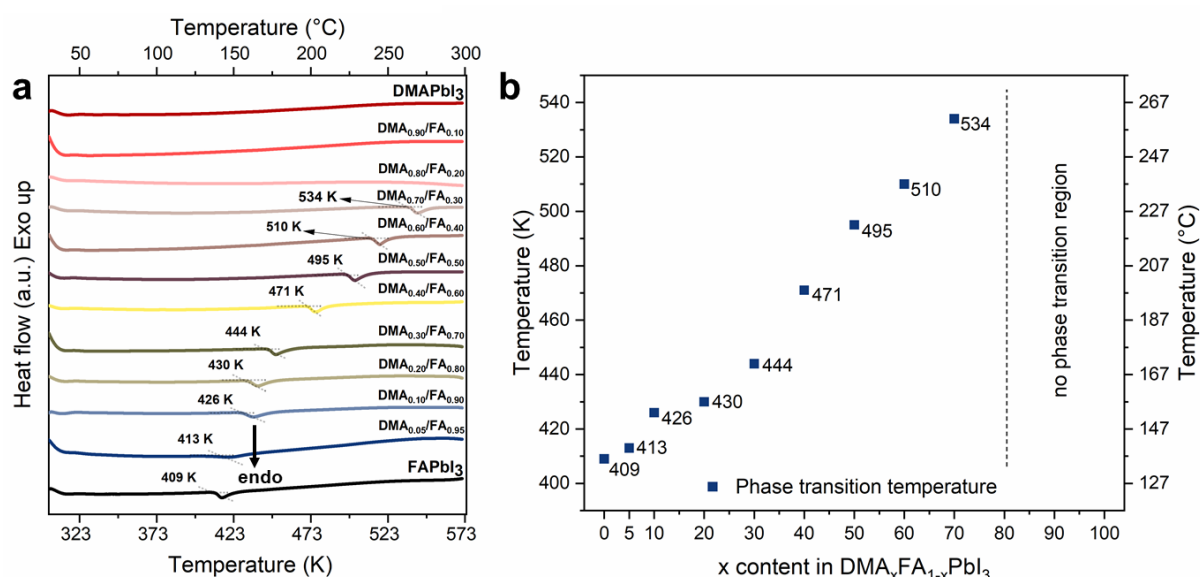


Rys. 41. Zmiana parametrów komórki elementarnej oraz energii przerwy energetycznej (E_g) w zależności od udziału DMA w $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$. Reproduced from K. Opala et al., *Chem. Mater.*, 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.

III.1.3. Indukowane termicznie przemiany fazowe 1D perowskitoidów o podwójnym kationie $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$

Kolejną część badań poświęcono analizie zmian strukturalnych indukowanych temperaturą serii materiałów perowskitowych $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$. W tym celu zastosowano dyfrakcję rentgenowską w zmiennej temperaturze (VT-PXRD) oraz analizę TGA-DSC. W pierwszym etapie badań nad przejściami fazowymi przeprowadzono analizę DSC serii perowskitów mieszanych, aby zidentyfikować anomalie termodynamiczne ściśle związane z przejściami fazowymi. Otrzymane wyniki wskazują na obecność przejść fazowych w badanych materiałach w zakresie temperatur od 137°C do 261°C (Rys. 42a). W przypadku czystego $\delta\text{-FAPbI}_3$, pik

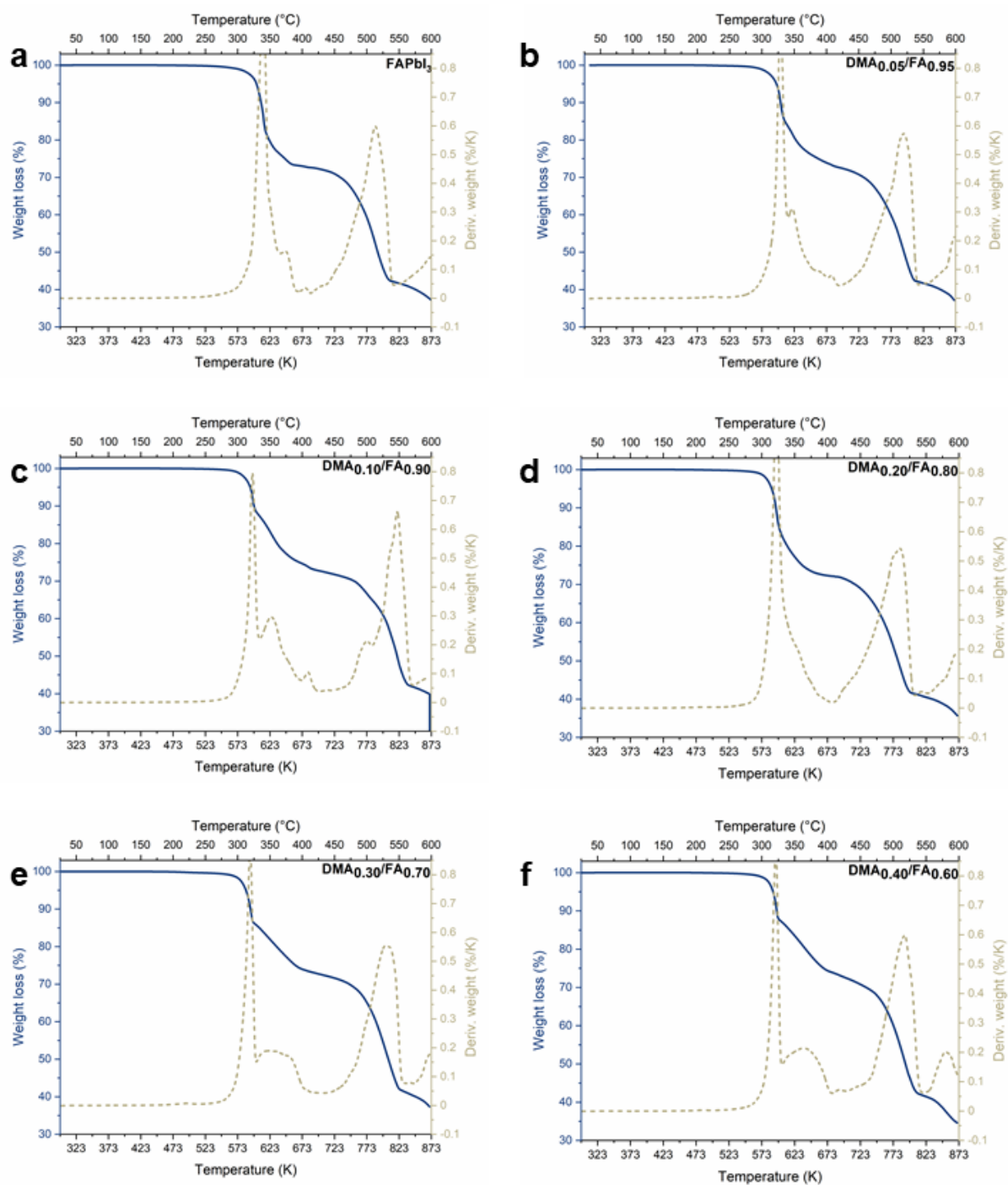
endotermiczny widoczny jest w temperaturze ok. 140°C, odpowiadając przejściu z polimorfu $\delta/2H$ do $\alpha/3C$, co jest zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi. Z kolei dla próbek o wartościach x od 0,1 do 0,7 przejście fazowe jest obserwowane w wyższych temperaturach w miarę wzrostu stężenia jonów DMA^+ w matrycy $\delta\text{-FAPbI}_3$. Przykładowo, piki endotermiczne dla $\delta\text{-DMA}_{0.10}/\text{FA}_{0.90}$ i $\delta\text{-DMA}_{0.50}/\text{FA}_{0.50}$ zaobserwowano odpowiednio przy temperaturach 156°C oraz 223°C. Warto zauważyć, że dla próbek o wartościach x od 0,8 do 1 ($\delta\text{-DMA}\text{PbI}_3$) pików endotermicznych nie uwidoczniono. Wynik ten sugeruje stabilność termiczną, a także brak przemian fazowych w perowskitach o wysokim stężeniu DMA. Na rysunku 42b przedstawiono zależność temperatury przejścia fazowego od zmiany stężenia kationów DMA^+ w matrycy $\delta\text{-FAPbI}_3$.



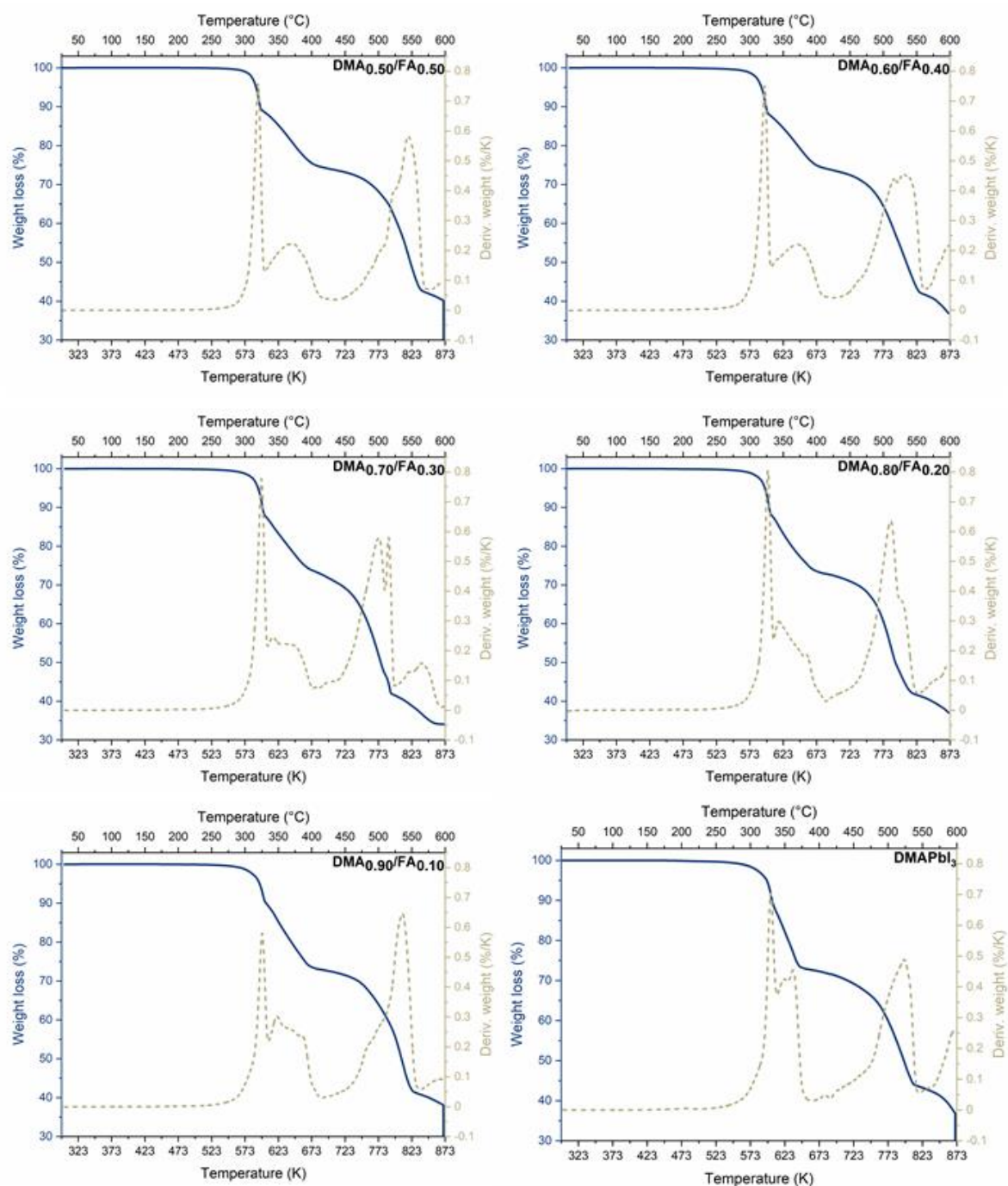
Rys. 42. (a) Wykresy DSC dla materiałów perowskitowych $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ oraz (b) temperatury przejść fazowych w funkcji składu $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$. *Reproduced from K. Opała et al., Chem. Mater., 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.*

Stabilność termiczna serii perowskitów opartych na jonie nadwymiarowym $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ została zbadana na podstawie uzyskanych krzywych TGA oraz DTA. Pomiarów wykonano w zakresie temperatur 25 - 600°C w atmosferze argonu, z przyrostem temperatury 5°C/min. Na podstawie krzywych TGA zaobserwowano, że badane kompozycje $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ ulegają wielostopniowej dekompozycji w zakresie temperatur 300 - 600°C, wykazując tym samym stabilność termiczną do około 300°C (Rys. 43, Rys. 44). Czysty FAPbI_3 ulega wieloetapowej dekompozycji, przy czym pierwsza maksymalna utratę masy została zaobserwowana jako wyraźny pik w temperaturze 338°C na pierwszej pochodnej krzywej TGA. Utrata masy na tym

etapie wyniosła około 27%, co koreluje z obliczoną frakcją masową składnika organicznego (FAI) w FAPbI_3 , wynoszącą 27,2%. Pozostały spadek masy, który postępuje stopniowo wraz ze wzrostem temperatury, przypisuje się rozkładowi PbI_2 , którego udział masowy w FAPbI_3 wynosi 73%. Podobne krzywe TGA zaobserwowano dla kompozycji $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ zawierających $x = 0,05 - 1$. Pierwszy spadek masy - przykładowo w temperaturze 322°C i 325°C odpowiednio dla $\text{DMA}_{0,10}/\text{FA}_{0,90}$ oraz $\text{DMA}_{0,90}/\text{FA}_{0,10}$ - przypisuje się odparowaniu składników organicznych (DMAI, FAI), natomiast kolejny spadek masy, występujący przy dalszym wzroście temperatury, wskazuje na rozkład PbI_2 .²³⁴



Rys. 43. Krzywe TGA i DTA dla serii materiałów perowskitowych $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ ($x = 0 - 0,4$) w zakresie temperatur 25 - 600°C. *Reproduced from K. Opala et al., Chem. Mater., 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.*



Rys. 44. Krzywe TGA i DTA dla serii materiałów perowskitowych DMA_x/FA_{1-x} ($x = 0,5 - 1$) w zakresie temperatur 25 - 600°C. *Reproduced from K. Opala et al., Chem. Mater., 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.*

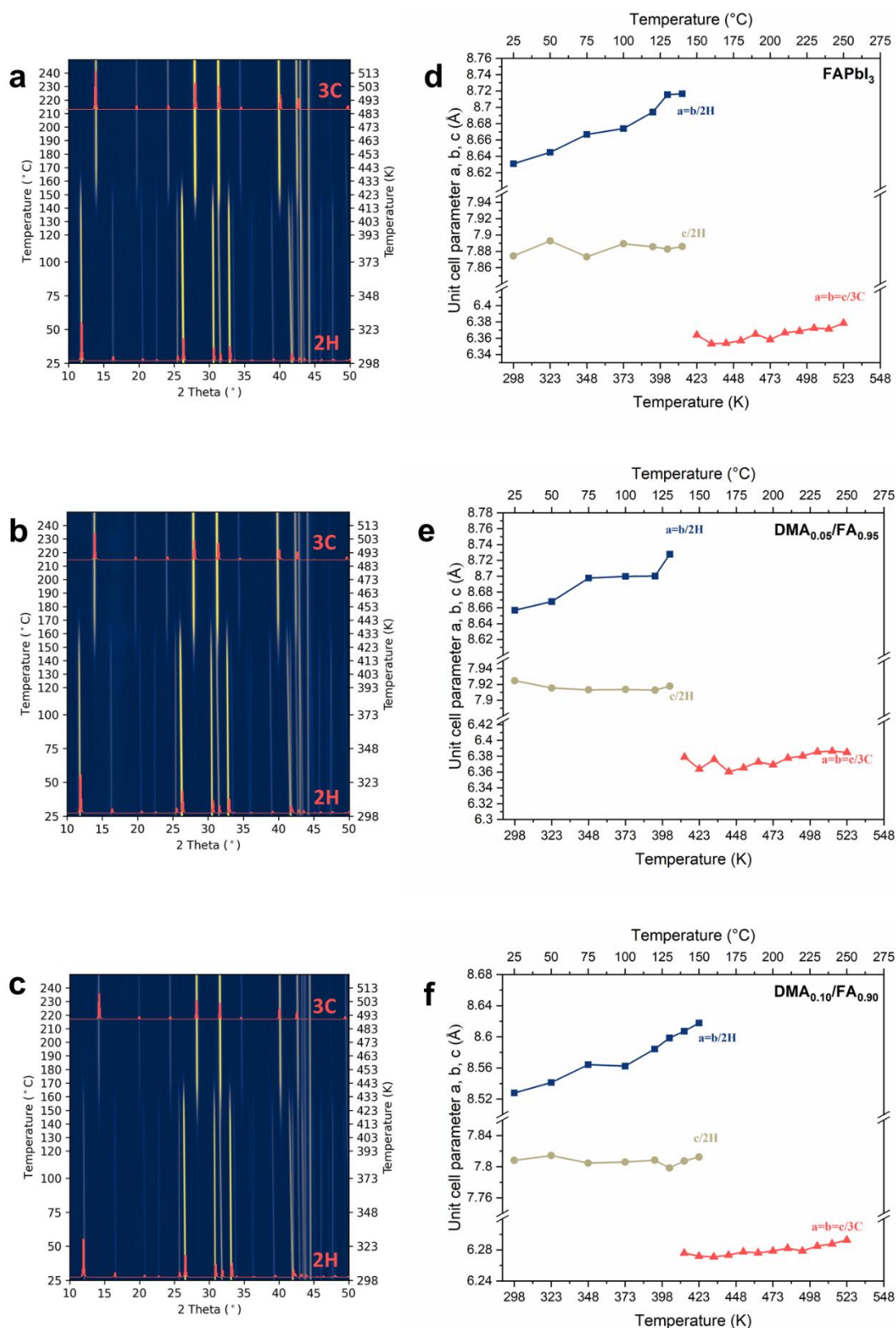
III.1.4. Wpływ szybkości ogrzewania na przemiany fazowe

W celu zbadania różnicy pomiędzy kinetyczną, a termodynamiczną stabilizacją otrzymanych materiałów perowskitowych, zastosowano dwa podejścia procesu wygrzewania:

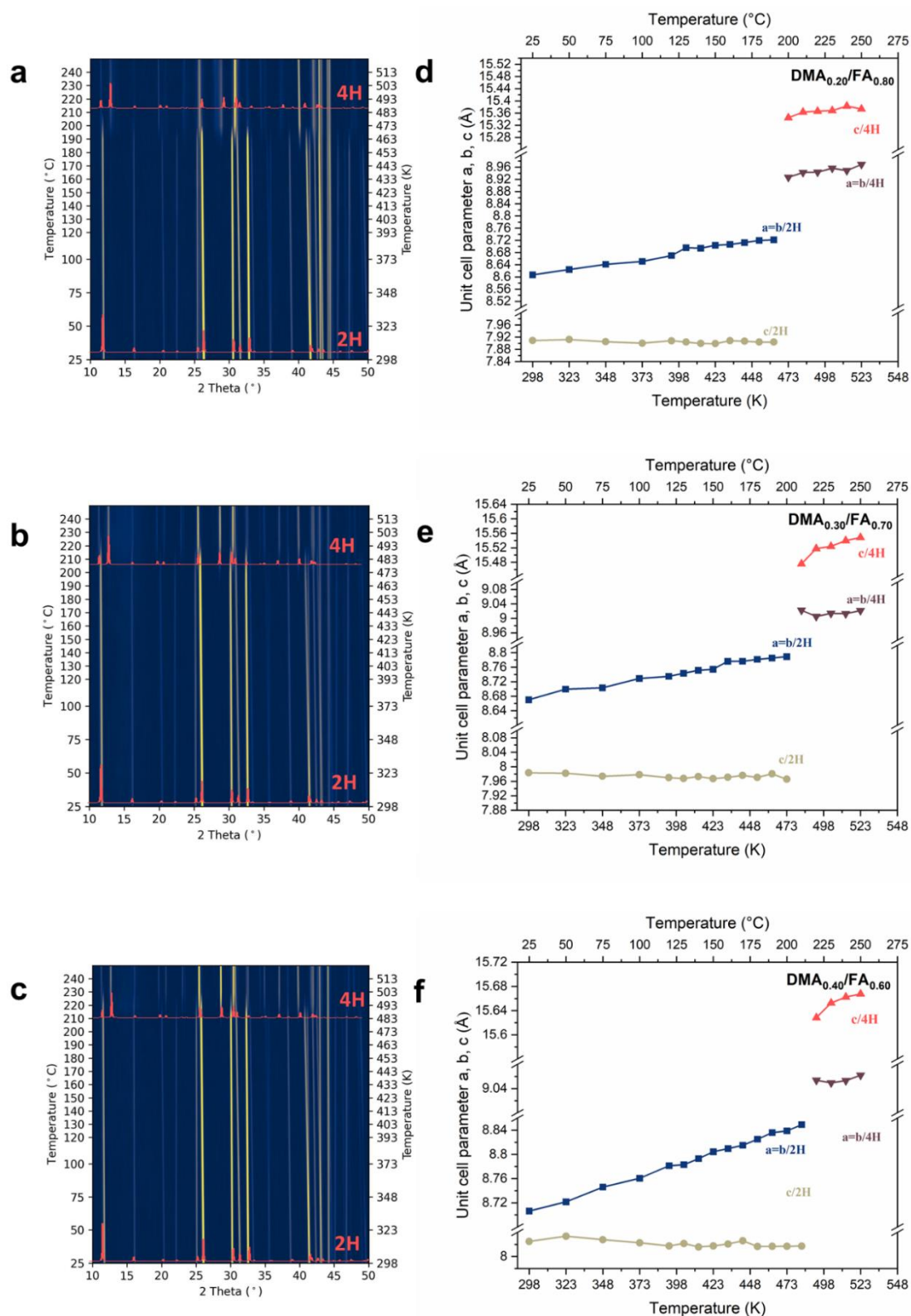
- a. **wolne ogrzewanie** (*slow-heating*), z prędkością ogrzewania próbki $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- b. **szybkie ogrzewanie** (*fast-heating*), z prędkością ogrzewania próbki $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Osiągnięcie stabilizacji termodynamicznej możliwe jest poprzez stopniowe, powolne podnoszenie temperatury wygrzewania, pozwalające atomom metalu oraz kationom organicznym na przearanżowanie swojej pozycji w najbardziej stabilną fazę. Zastosowanie tego podejścia pozwala na uniknięcie tworzenia się struktury w metastabilnych stanach, zapewniając że badany materiał osiągnie swoją równowagę w najbardziej stabilnej formie krystalicznej. Stabilizacja kinetyczna jest obecna podczas szybkiego procesu ogrzewania, charakteryzując się hamowaniem przemiany fazowej do mniej stabilnych form w standardowych warunkach. Podczas badań nad stabilizacją kinetyczną oraz termodynamiczną, próbki mechanoperowskitów $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ ogrzewano w zakresie temperatur od 25°C do 250°C z interwałem wynoszącym 25°C w zakresie $25^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$ oraz interwałem 10°C w zakresie 120°C do 250°C . Każdy etap monitorowano za pomocą PXRD, co pozwoliło na dokładne śledzenie przemian fazowych i zmian w strukturze krystalicznej badanych materiałów perowskitowych. Wyniki przedstawiono w formie map dyfraktogramów otrzymanych dla całego zakresu temperatur (Rys. 45a-c, Rys. 46a-c, Rys. 47a-c, Rys. 48a-c). Badania rozpoczęto od określenia przemian fazowych dla podstawowej próbki $\delta\text{-FAPbI}_3$. Początkowy dyfraktogram otrzymany w temperaturze 25°C wskazywał na występowanie typowej dla tej temperatury, heksagonalnej struktury δ -perowskitu o grupie przestrzennej $P6_3/mmc$, określanej jako polityp 2H (Rys. 45a). Wprowadzenie kationów DMA^+ do matrycy $\delta\text{-FAPbI}_3$ znacząco zmieniło zachowanie struktur podczas przemiany fazowej. Dodanie 5% DMA do $\delta\text{-FAPbI}_3$, a następnie powolne ogrzewanie do temperatury 140°C skutkowało przemianą z heksagonalnego politypu $\delta/2\text{H}$ o grupie przestrzennej $P6_3/mmc$ do politypu $\alpha/3\text{C}$ o strukturze regularnej o grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$. Przemiana ta charakteryzowała się stopniowym zanikiem najbardziej intensywnych odbić, które zaobserwowano przy $2\theta = 11,7^{\circ}$, $16,2^{\circ}$ i $26,1^{\circ}$, odpowiadającym płaszczyznom (100), (101) oraz (201) (Rys. 45b). W tym samym czasie zaobserwowano tworzenie charakterystycznych odbić pochodzących od politypu $\alpha/3\text{C}$ przy wartościach 2θ wynoszących $13,9^{\circ}$, $19,7^{\circ}$ i 28° , odpowiadającym płaszczyznom sieciowym (100), (110) oraz (200). Intensywność tych odbić rośnie wraz ze wzrostem temperatury, co wskazuje na

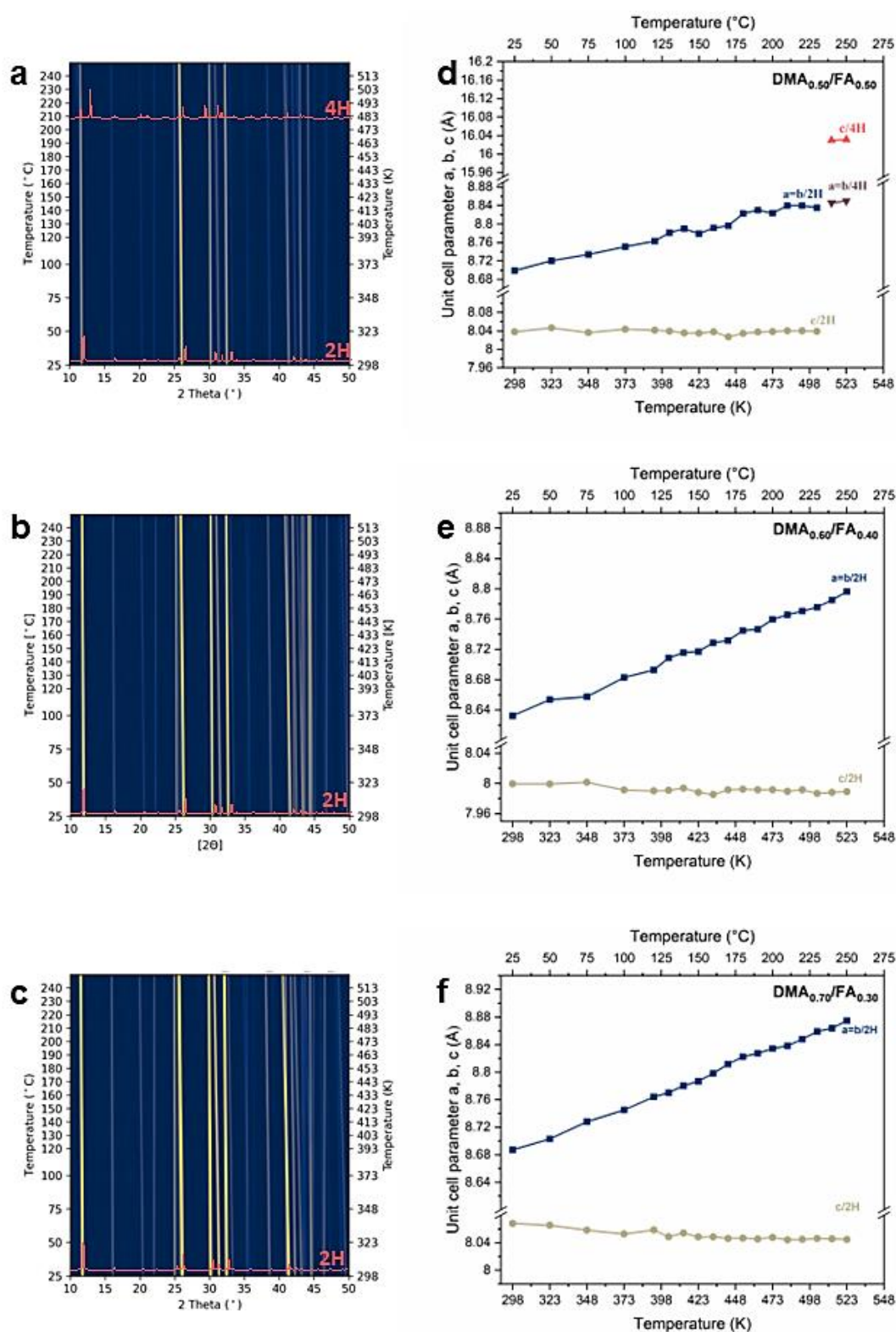
postępującą przemianę z fazy heksagonalnej do regularnej. Przemianie tej dodatkowo towarzyszy stopniowa ekspansja długości krawędzi komórki elementarnej, która zachodzi wraz ze wzrostem temperatury (Rys. 45d). Podobne zachowanie podczas ogrzewania można zaobserwować dla kompozycji $\text{DMA}_{0.10}/\text{FA}_{0.90}$. W przypadku tej próbki również zachodzi stopniowa przemiana fazowa z heksagonalnego politypu $\delta/2\text{H}$ do regularnego $\alpha/3\text{C}$, co jest widoczne przez pojawienie się odbić charakterystycznych dla grupy przestrzennej $Pm\bar{3}m$, a ponadto stopniowej ekspansji długości boków komórki elementarnej w miarę wzrostu temperatury (Rys. 45c). Dla materiału zawierającego 20% jonów DMA^+ ($\text{DMA}_{0.20}/\text{FA}_{0.80}$) zaobserwowano zmianę w przemianie fazowej wywołanej podniesieniem temperatury. W przypadku tej kompozycji, zaobserwowano przemianę fazową politypu $\delta/2\text{H} \rightarrow 4\text{H}$, która zachodzi w temperaturze 200°C . Przemiana była zauważalna poprzez pojawienie się refleksów przy wartościach 2θ wynoszących $11,5^\circ$, $12,9^\circ$ oraz $19,9^\circ$, odpowiadając kolejno płaszczyznom (002), (101) oraz ($2\bar{1}0$) (Rys. 46a). Refleksy te stopniowo zwiększały swoją intensywność podczas postępującego wygrzewania do temperatury 250°C . Podobne zachowanie dotyczące przemiany fazowej $\delta/2\text{H} \rightarrow 4\text{H}$ zaobserwowano dla próbek $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ z wartościami x do 0,5, przy czym przemiana ta zachodziła w odpowiednio wyższej temperaturze wraz ze wzrostem ilości kationów DMA^+ . Przykładowo, przejście dla kompozycji $\text{DMA}_{0.40}/\text{FA}_{0.60}$ występowało w temperaturze 220°C , z kolei dla $\text{DMA}_{0.50}/\text{FA}_{0.50}$ temperatura ta wynosiła już ok. 240°C (Rys. 46c, 47 a). Przeprowadzone badania wykazały, że przejścia fazowe nie występują w próbkach o wysokim stężeniu jonów DMA^+ , tj. o składzie od $x = 0,6$ do 1, a materiały te utrzymują stabilną fazę $\delta/2\text{H}$ (Rys. 47b, c, Rys. 48 a-c). Otrzymane dane eksperymentalne dla wszystkich badanych materiałów zostały wykorzystane do przygotowania dwuwymiarowej mapy, przedstawiającej występowanie politypów dla całego zakresu wprowadzenia DMA^+ do matrycy FAPbI_3 w zależności od temperatury (Rys. 49). We wszystkich badanych materiałach zaobserwowano ekspansję termiczną, na co wskazują obliczone długości krawędzi a w funkcji temperatury. Zaobserwowana rozszerzalność termiczna komórki elementarnej jest silnie anizotropowa i zachodzi we wszystkich zbadanych materiałach. Przykładowo, w przypadku kompozycji $\text{DMA}_{0.05}/\text{FA}_{0.95}$ długość osi ab wzrasta o około 1% przy wzroście temperatury z 25°C do 130°C , a następnie zmniejsza się o około 20% w przedziale temperatur od 140°C do 250°C , w wyniku przemiany fazowej $\delta/2\text{H} \rightarrow \alpha/3\text{C}$ (Rys. 45e). W przypadku $\text{DMA}_{0.50}/\text{FA}_{0.50}$ długość osi ab oraz c zwiększa się o odpowiednio 1,7% oraz 99,5% wraz ze wzrostem temperatury w całym badanym zakresie (25°C - 230°C) w rezultacie przemiany $\delta/2\text{H} \rightarrow 4\text{H}$ (Rys. 47d).



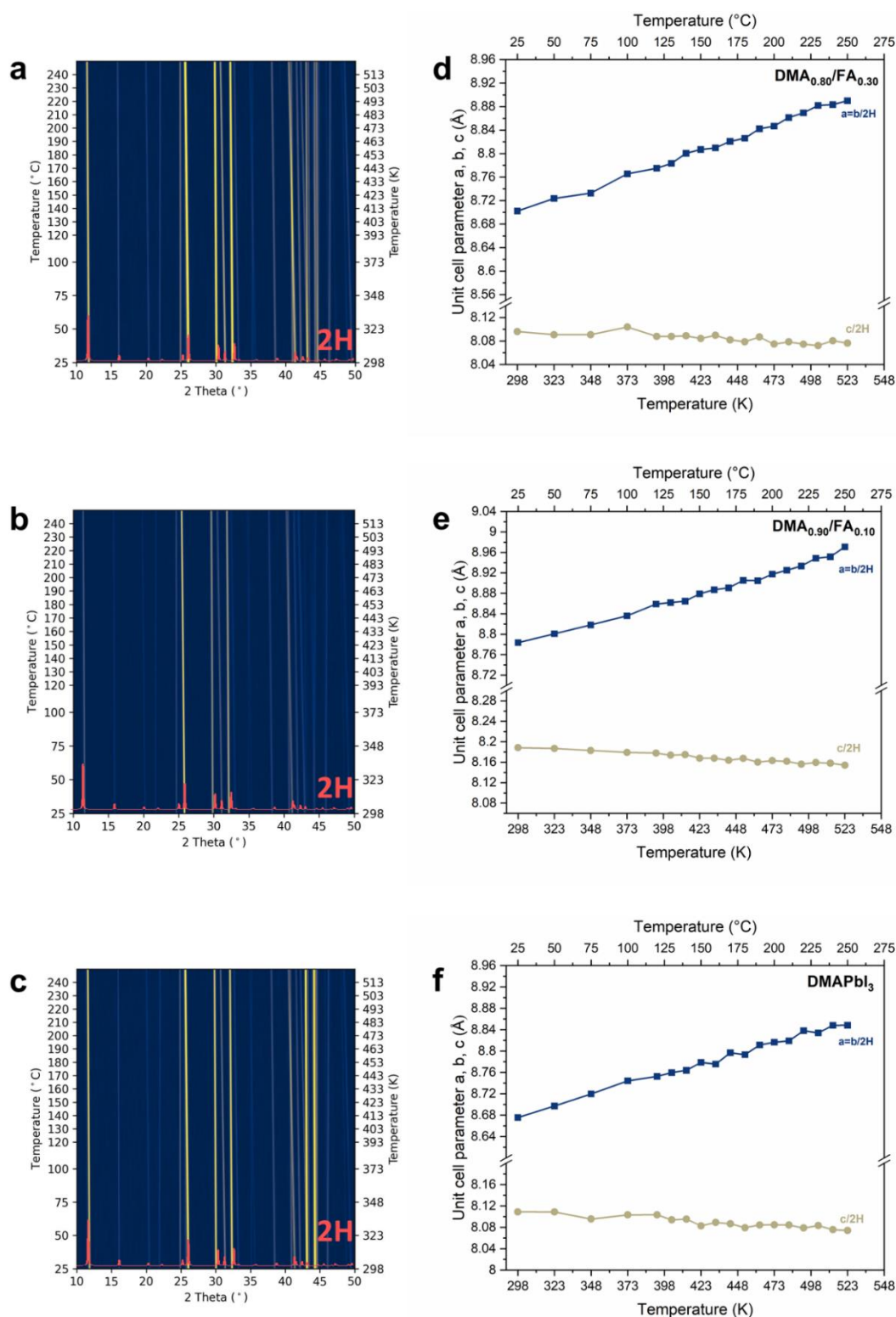
Rys. 45. Mapa 2θ-T dla różnych kompozycji DMA/FA (jaśniejszy kolor oznacza wyższą intensywność refleksu): (a) FAPbI₃, (b) DMA_{0.05}/FA_{0.95} oraz (c) DMA_{0.10}/FA_{0.90}. Parametry komórki elementarnej w funkcji temperatury dla kompozycji: (d) FAPbI₃, (e) DMA_{0.05}/FA_{0.95} oraz (f) DMA_{0.10}/FA_{0.90}. Reproduced from K. Opala et al., *Chem. Mater.*, 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.



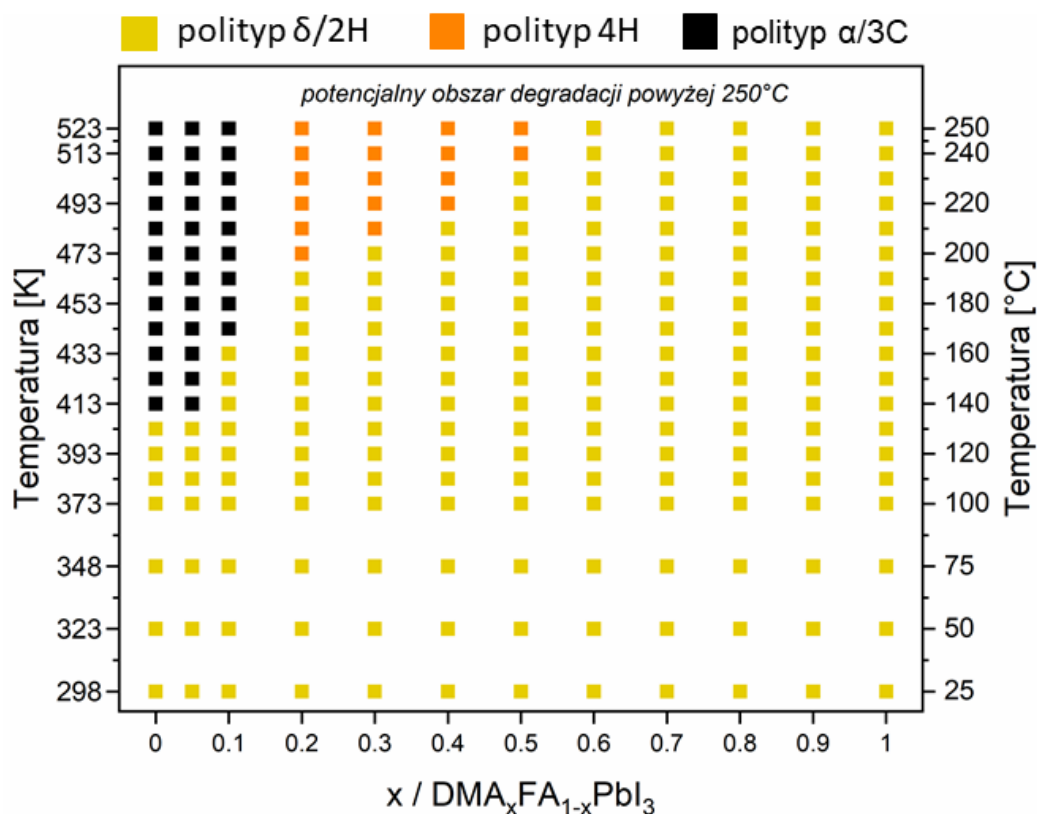
Rys. 46. Mapa 2θ-T dla różnych kompozycji DMA/FA (jaśniejszy kolor oznacza wyższą intensywność refleksu): (a) DMA_{0.20}/FA_{0.80}, (b) DMA_{0.30}/FA_{0.70} oraz (c) DMA_{0.40}/FA_{0.60}. Parametry komórki elementarnej w funkcji temperatury dla kompozycji: (d) DMA_{0.20}/FA_{0.80}, (e) DMA_{0.30}/FA_{0.70} oraz (f) DMA_{0.40}/FA_{0.60}. Reproduced from K. Opala et al., *Chem. Mater.*, 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.



Rys. 47. Mapa 2θ-T dla różnych kompozycji DMA/FA (jaśniejszy kolor oznacza wyższą intensywność reflektu): (a) DMA_{0.50}/FA_{0.50}, (b) DMA_{0.60}/FA_{0.40} oraz (c) DMA_{0.70}/FA_{0.30}. Parametry komórki elementarnej w funkcji temperatury dla kompozycji: (d) DMA_{0.50}/FA_{0.50}, (e) DMA_{0.60}/FA_{0.40} oraz (f) DMA_{0.70}/FA_{0.30}. Reproduced from K. Opala et al., *Chem. Mater.*, 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.

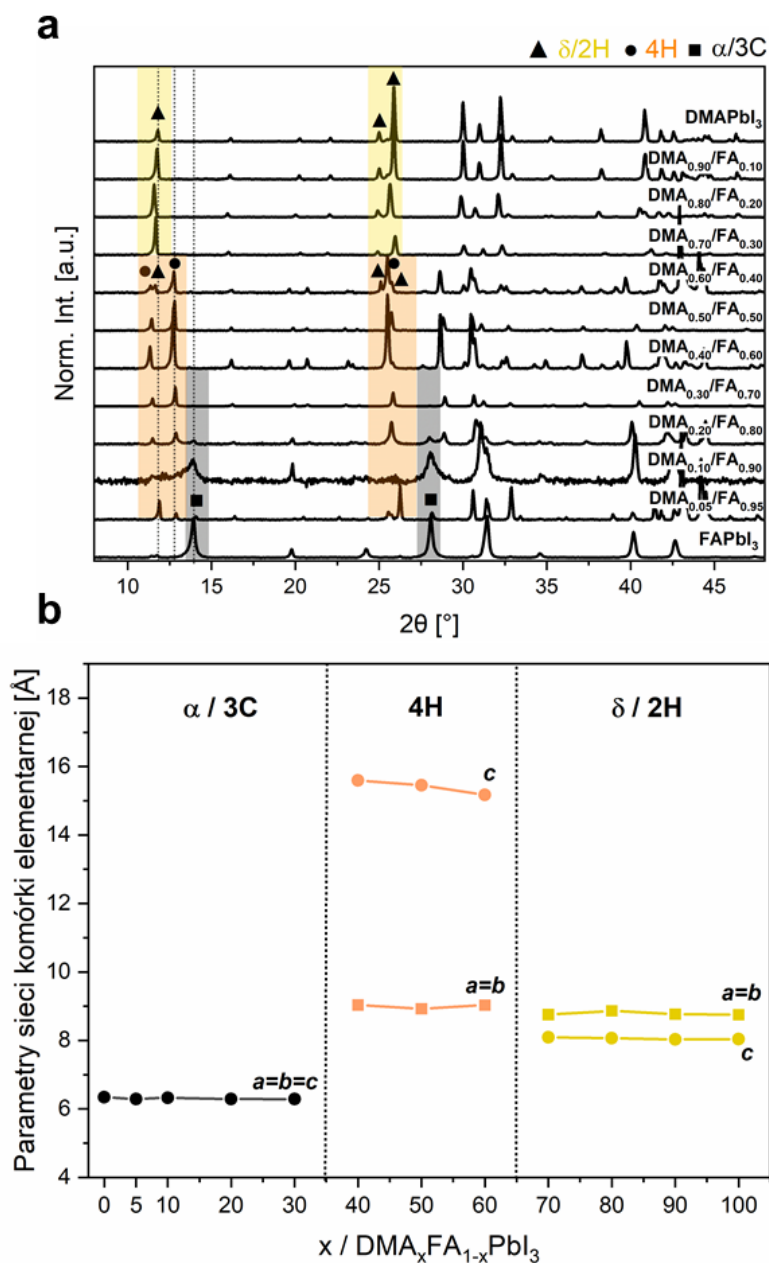


Rys. 48. Mapa 2θ-T dla różnych kompozycji DMA/FA (jaśniejszy kolor oznacza wyższą intensywność refleksu): (a) DMA_{0.80}/FA_{0.20}, (b) DMA_{0.90}/FA_{0.10} oraz DMAPbI₃ (c). Parametry komórki elementarnej w funkcji temperatury dla kompozycji: (d) DMA_{0.80}/FA_{0.20}, (e) DMA_{0.90}/FA_{0.10} oraz (f) DMAPbI₃. Reproduced from K. Opala et al., *Chem. Mater.*, 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.



Rys. 49. Mapa przemian fazowych dla serii $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ (procedura wolnego ogrzewania ze średnią prędkością ogrzewania $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$). Kolory na mapie odpowiadają zaobserwowanym kolorom poszczególnych proszków: polityp δ/2H – żółty, 4H – pomarańczowy, α/3C – czarny. *Reproduced from K. Opała et al., Chem. Mater., 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.*

W dalszej części badań analizowano wpływ zastosowania procesu szybkiego ogrzewania próbki ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) na występowanie przejść fazowych w materiałach perowskitowych $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$. Metoda ta polegała na umieszczeniu próbki na rozgrzanej płycie grzewczej, a następnie pozostawieniu w tej temperaturze przez okres 30 minut. Podczas procesu wygrzewania zaobserwowano zmianę koloru próbki, co sugerowało potencjalną przemianę fazową, która w kolejnych etapach badań została potwierdzona za pomocą PXRD oraz spektroskopii odbiciowej UV-Vis-NIR. Rys. 50a przedstawia dyfraktogramy otrzymane w wyniku analizy prowadzonej z zastosowaniem procesu szybkiego ogrzewania w temperaturze wyższej, niż wyznaczona dla przejścia fazowego metodą DSC.



Rys. 50. Charakterystyka materiałów $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ otrzymanych podczas procedury szybkiego ogrzewania ($5^\circ\text{C}/\text{min}$): dyfraktogramy PXRD (a), parametry komórki elementarnej w funkcji składu $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ (b). *Reproduced from K. Opala et al., Chem. Mater., 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.*

Podobnie, jak w przypadku zastosowania procesu wolnego ogrzewania, szybkie ogrzewanie prowadzi do transformacji z heksagonalnego politypu $\delta/2H$ do regularnego politypu $\alpha/3C$ w próbkach FAPbI_3 , $\text{DMA}_{0.05}/\text{FA}_{0.95}$ oraz $\text{DMA}_{0.10}/\text{FA}_{0.90}$. Ta przemiana fazowa może wynikać z gwałtownego dostarczenia energii cieplnej, co powoduje przegrupowanie atomów i kationów organicznych w strukturze krystalicznej, umożliwiając stabilizację fazy regularnej. Warto

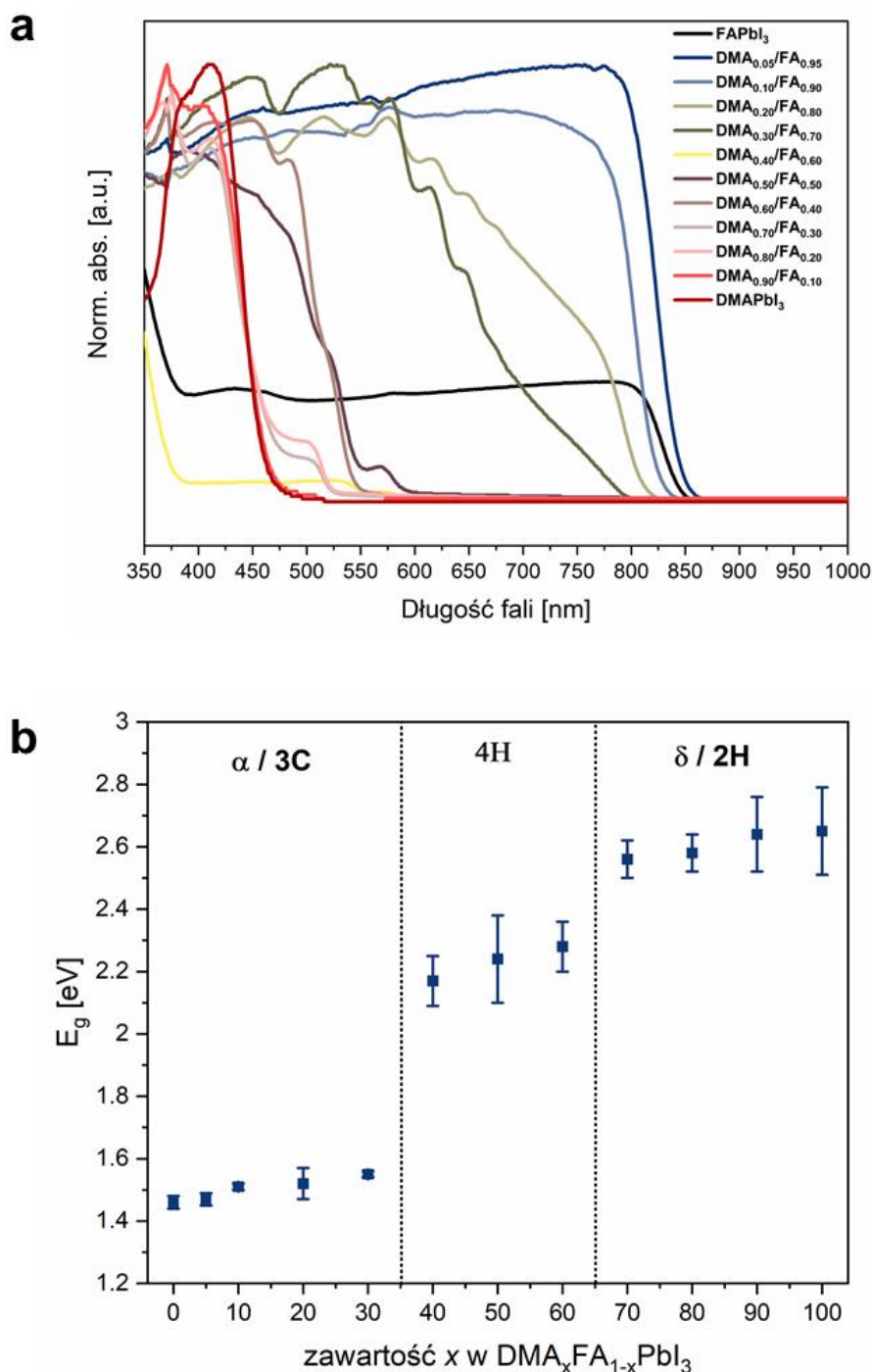
zaznaczyć, że zastosowanie procesu szybkiego ogrzewania wykazało znaczącą zmianę w zachowaniu termicznym badanych materiałów. W przypadku próbek DMA_{0.20}/FA_{0.80} oraz DMA_{0.30}/FA_{0.70} zaobserwowano częściowe przejście fazowe do politypu $\alpha/3C$, co wcześniej nie było widoczne przy zastosowaniu procesu wolnego ogrzewania. Wyniki te potwierdzono przy użyciu analizy PXRD, która wykazała obecność refleksu zlokalizowanego przy $2\theta \sim 14^\circ$, charakterystycznego dla czarnej fazy α perowskitu (Rys. 50a). Podobnie, jak w przypadku procesu wolnego ogrzewania, szybkie ogrzewanie wywołało przemianę fazową skutkującą zmianą długości krawędzi komórki elementarnej (Rys. 50b). Przykładowo, wartości obliczonych parametrów wynosiły: w przypadku 2H δ -DMAPbI₃ $a, b = 8,75 \text{ \AA}$ i $c = 8,04 \text{ \AA}$, 4H-DMA_{0.60}/FA_{0.40} $a, b = 9,03 \text{ \AA}$, $c = 16,17 \text{ \AA}$ oraz dla $\alpha/3C$ -DMA_{0.20}FA_{0.80} $a, b, c = 6,29 \text{ \AA}$. Wartości obliczonych parametrów sieci komórki elementarnej dla badanych materiałów zostały zebrane w Tabeli 3.

Tabela 3. Parametry sieci komórki elementarnej dla perowskitów DMA_xFA_{1-x}PbI₃ obliczone dla materiałów po zastosowaniu procedury szybkiego ogrzewania.

DMA _x /FA _{1-x}	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Polityp po ogrzaniu
DMAPbI ₃	8,75	8,75	8,04	$\delta/2H$
DMA _{0.90} /FA _{0.10}	8,77	8,77	8,03	$\delta/2H$
DMA _{0.80} /FA _{0.20}	8,86	8,86	8,06	$\delta/2H$
DMA _{0.70} /FA _{0.30}	8,75	8,75	8,09	$\delta/2H$
DMA _{0.60} /FA _{0.40}	9,03	9,03	15,17	4H
DMA _{0.50} /FA _{0.50}	8,93	8,93	15,46	4H
DMA _{0.40} /FA _{0.60}	9,04	9,04	15,59	4H
DMA _{0.30} /FA _{0.70}	6,28	6,28	6,28	$\alpha/3C$
DMA _{0.20} /FA _{0.80}	6,29	6,29	6,29	$\alpha/3C$
DMA _{0.10} /FA _{0.90}	6,33	6,33	6,33	$\alpha/3C$
DMA _{0.05} /FA _{0.95}	6,29	6,29	6,29	$\alpha/3C$
FAPbI ₃	6,34	6,34	6,34	$\alpha/3C$

Obecność politypu $\alpha/3C$ powstającego z zastosowaniem procesu szybkiego ogrzewania jest widoczna również poprzez zmianę krawędzi absorpcji, którą zaobserwowano przy długości fali około 860, 850, 830, 810 i 800 nm (Rys. 51a), co odpowiada obliczonym szerokościom przerwy energetycznej: 1,46, 1,47, 1,51 oraz 1,55 eV, odpowiednio dla FAPbI₃, DMA_{0.05}/FA_{0.95}, DMA_{0.10}/FA_{0.90}, DMA_{0.20}/FA_{0.80} i DMA_{0.30}/FA_{0.70} (Rys. 50b). Przejście fazowe typu $\delta/2H \rightarrow 4H$ zaobserwowano przy wartościach x od 0,4 do 0,6. Warto zauważyć, że w próbkach

o wysokim stężeniu jonów DMA^+ ($x = 0,7 - 1$) nie zaobserwowano przejścia, podobnie jak w przypadku procesu wolnego ogrzewania.

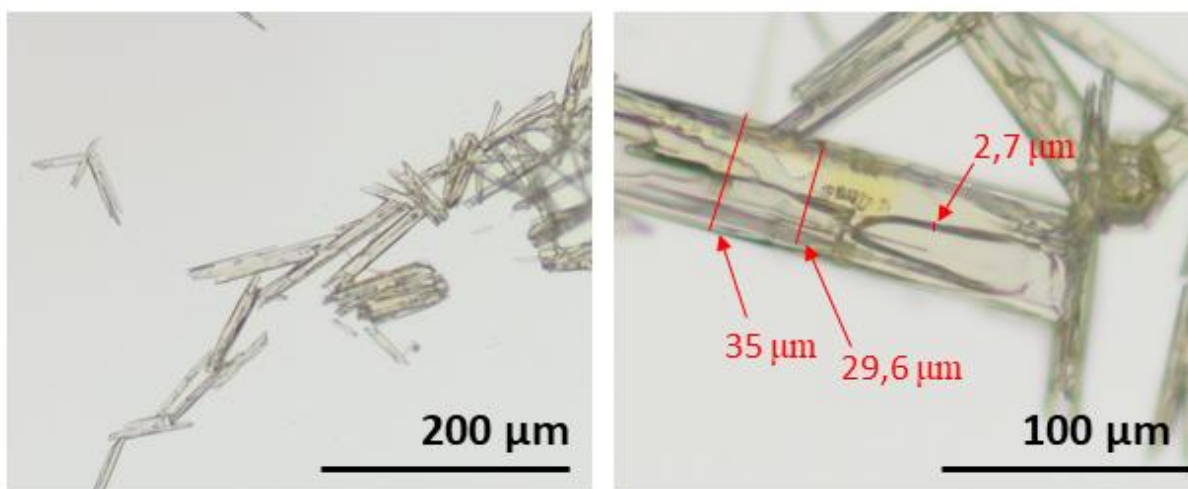


Rys. 51. Charakterystyka materiałów $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ otrzymanych podczas procedury szybkiego ogrzewania ($5^\circ\text{C}/\text{min}$): (a) widma UV-Vis-NIR wartość oraz (b) E_g w funkcji składu $\text{DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$. Reproduced from K. Opała et al., *Chem. Mater.*, 2025, 37, 897 with permission from the American Chemical Society.

III.1.5. Przemiany fazowe 1D perowskitoidu DMAPbI₃ indukowane wysokim ciśnieniem

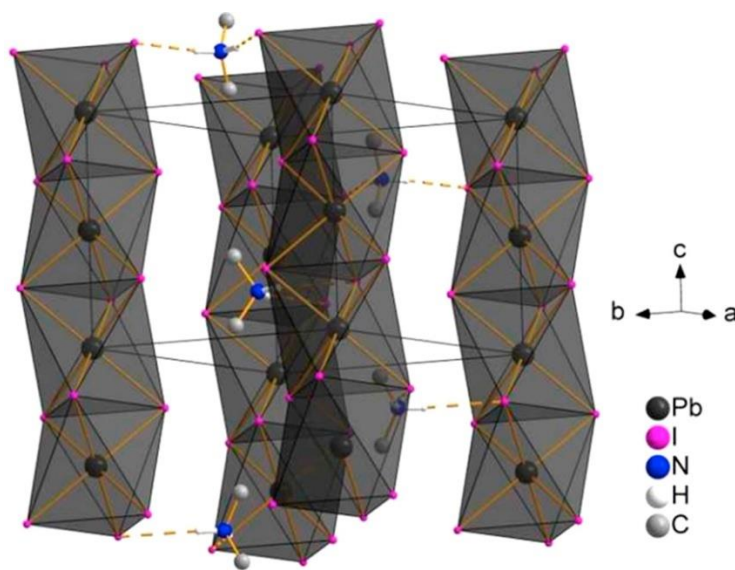
Nieodłącznymi cechami perowskitów metalo-halogenkowych są ich elastyczność struktury, dynamika sieci krystalicznej oraz podatność na przemiany fazowe pod wpływem czynników zewnętrznych. Podczas gdy przemiany strukturalne w perowskitach 3D są szeroko opisywane w literaturze, to ich 1D odpowiedniki pozostają wciąż w znacznym stopniu niezbadane. Jak wykazaliśmy na przykładzie perowskitoidu AcaPbI₃, materiały 1D mogą wykazywać dramatyczną ewolucję strukturalną zależną od temperatury i ciśnienia. Kontynuując badania nad wzbudzającymi coraz większe zainteresowanie 1D perowskitoidami halogenkowymi podjęto analizę wpływu wysokiego ciśnienia na monokryształy 1D DMAPbI₃.

Monokryształy DMAPbI₃ otrzymano za pomocą powszechnie stosowanej metody odwrotnej krystalizacji temperaturowej wspomaganej anty-rozpuszczalnikiem. Roztwór DMAI w γ -butyrolaktonie (GBL) przygotowano w atmosferze gazu obojętnego, po czym umieszczono w łaźni ultradźwiękowej. Następnie dodano PbI₂, a mieszaninę ponownie dyspergowano w temperaturze pokojowej przez godzinę przy pomocy ultradźwięków. Otrzymany roztwór przefiltrowano, po czym dodano acetonitryl i całość ogrzewano w temperaturze 60°C. Roztwór pozostawiono na płycie grzewczej, aż do momentu pojawienia się kryształów. Szczegółowy opis syntezy znajduje się w części eksperymentalnej. Krystalizacja związku DMAPbI₃ w opisywanych warunkach prowadzi do otrzymania monokryształów o morfologii mikrorurek o długości w zakresie 90 – 220 μm , średnicy 20 - 37 μm i grubości ściany wynoszącej około 2,7 μm . (Rys. 52)



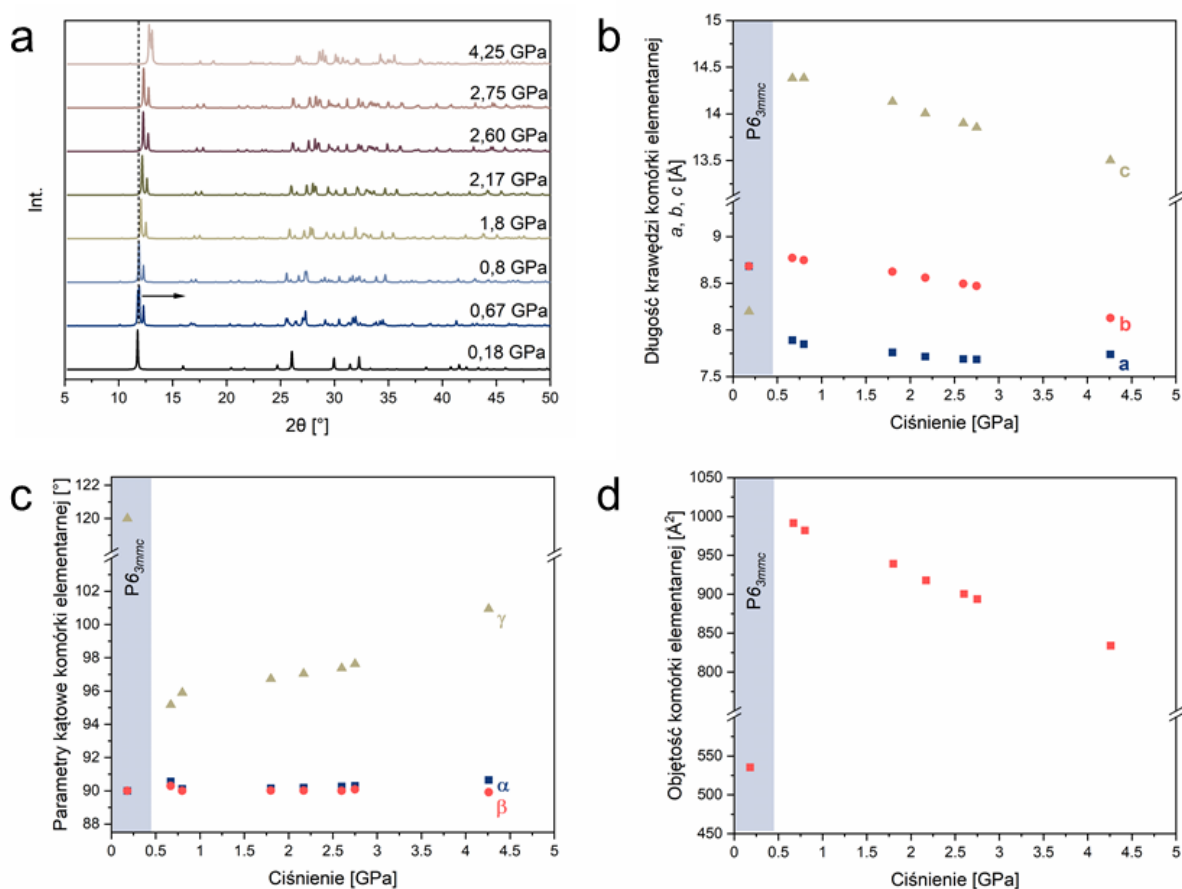
Rys. 52. Zdjęcia z mikroskopu optycznego monokryształów DMAPbI₃ otrzymanych w wyniku odwrotnej krystalizacji temperaturowej wspomaganej anty-rozpuszczalnikiem.

W tym miejscu należy zaznaczyć, że wcześniejsze doniesienia literaturowe dotyczące syntezy i krystalizacji DMAPbI_3 prowadziły do otrzymania monokryształów w formie wielościanów. Monokryształy tego związku otrzymywano różnymi metodami, w tym poprzez krystalizację w temperaturze pokojowej: (i) rozpuszczenie DMAI i PbI_2 w roztworze DMF, a następnie powolne odparowanie¹¹⁶ oraz (ii) rozpuszczenie benzyloaminy i PbI_2 w DMF z dodatkiem HI i kwasu fosforowego (III).¹¹³ Stosowano także metody wymagające podwyższonej temperatury, między innymi poprzez rozpuszczenie dimetyloaminy i octanu ołowiu w nadmiarze kwasu HI i podgrzanie mieszaniny do 100°C .²³⁵ We wszystkich wymienionych przypadkach związek ten w warunkach normalnych krystalizuje w układzie heksagonalnym, w grupie przestrzennej $P6_3/mmc$, z periodami identyczności: $a = b = 8,78(12)$, $c = 8,29(2)$ Å (Rys. 53). Należy zaznaczyć, że wspomniane badania struktury krystalicznej DMAPbI_3 były prowadzone na podstawie pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej w temperaturze pokojowej i uzyskane wskazywały na duży nieporządek związany z pozycją cząsteczek DMA w sieci krystalicznej. W strukturze badanego związku oktaedry $[\text{PbI}_6]^{4-}$ połączone wspólnymi ścianami, w których kąt Pb-I-Pb wewnątrz oktaedru wynosi $78,72^\circ$, a długość wiązania $\text{Pb}\cdots\text{I}$ równa jest $3,221$ Å. Oktaedry ułożone są wzdłuż osi c , co skutkuje znacznym skróceniem odległości $\text{Pb}\cdots\text{Pb}$ (około $4,1$ Å) w porównaniu z odległością $\text{Pb}\cdots\text{Pb}$ w perowskitach 3D połączonych przez wspólne naroża (ok. $6,3$ Å). Odległość pomiędzy jonami Pb^{2+} mieści się w obszarze oddziaływań van der Waalsa²³⁶, co jak wykazano w przypadku AcaPbI_3 ,¹¹⁵ może w sposób istotny wpływać na przerwę energetyczną (należy zaznaczyć, że w przypadku 3D materiałów perowskitowych dane literaturowe wskazują, że przerwa energetyczna jest głównie determinowana wielkością kąta Pb-I-Pb^{134,237,238}). Gęste upakowanie struktury krystalicznej znacząco wpływa na stabilność strukturalną i niską podatność na zmiany strukturalne.



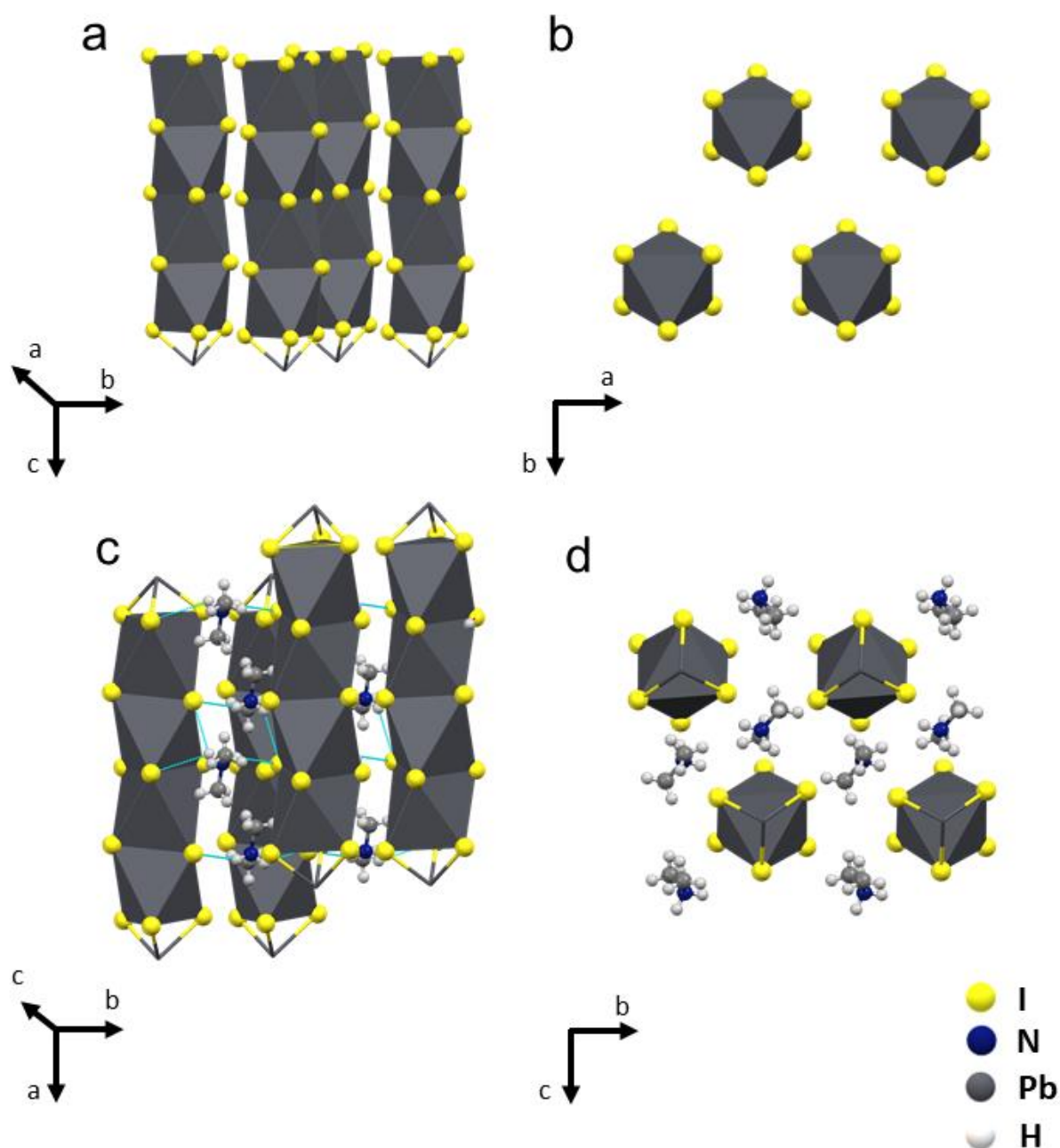
Rys. 53. Struktura krystaliczna DMAPbI₃.²³⁵

Przejścia fazowe indukowane ciśnieniem badano przy użyciu diamentowej komory kowadełkowej (DAC) w zakresie ciśnień od 0 do 4,4 GPa. Eksperymenty przeprowadzono we współpracy z Zespołem profesora dr hab. Andrzeja Katrusiaka (Wydział Chemii, Uniwersytet Im. Adama Mickiewicza w Poznaniu). Na Rysunku Xa przedstawiono dyfraktogramy XRD zarejestrowane podczas sprężania DMAPbI₃. Początkowo, przy ciśnieniu 0,18 GPa DMAPbI₃ krystalizuje w grupie przestrzennej $P6_3/mmc$ układu heksagonalnego. Po zwiększeniu ciśnienia do 0,67 GPa zaobserwowano pojawienie się nowych refleksów, między innymi przy $2\theta = 11,8^\circ$ oraz $12,3^\circ$, wskazując że DMAPbI₃ ulega przejściu fazowemu do układu trójskośnego $P1$. Wraz z dalszym wzrostem ciśnienia odnotowano monotoniczne przesunięcie refleksu między innymi przy $2\theta = 11,8^\circ$ w kierunku wyższych kątów dyfrakcyjnych, które wynika z kurczenia się komórki elementarnej pod wpływem ciśnienia. Dalsza kompresja DMAPbI₃ do 4,4 GPa nie ujawniła większej ilości przejść fazowych, ale istotnie wpłynęła na zmianę periodów identyczności, kątów oraz objętości komórki elementarnej (Rys. 54b-d). Przykładowo, początkowo przy ciśnieniu 0,18 GPa długość krawędzi a komórki elementarnej wynosiła 8,68 Å i zmniejszyła się do 7,89 Å oraz 7,74 Å przy ciśnieniu kolejno 0,67 GPa i 4,26 GPa. Z kolei objętość komórki w wyniku przemiany fazowej początkowo zwiększyła się z 535,3 Å³ do 991,5 Å³, a następnie zmalała o około 15% w przedziale ciśnień od 0,67 GPa do 4,26 GPa.



Rys. 54. Charakterystyka przemian fazowych DMAPbI₃ indukowanych wysokim ciśnieniem: dyfraktogramy scXRD (a), długości krawędzi komórki elementarnej *a*, *b*, *c* (b), parametry kątowe komórki elementarnej (c), objętość komórki elementarnej (d).

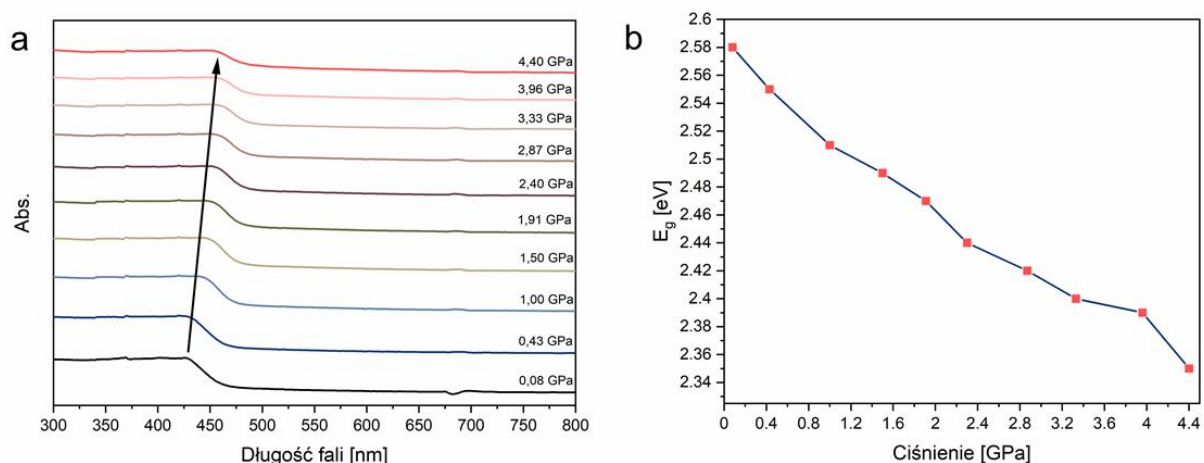
Na Rysunku 55 a, b przedstawiono początkową strukturę krystaliczną DMAPbI₃ przy ciśnieniu 0,18 GPa (*P6₃/mmc*), tożsamą do obserwowanej w warunkach normalnych, oraz strukturę pod ciśnieniem 0,67 GPa. (*P1*) (Rys. 55 c,d). Podobnie, jak w przypadku struktury krystalizującej w warunkach normalnych (*P6₃/mmc*) układ ten zbudowany jest z sieci oktaedrów [PbI₆]⁴⁻ połączonych krawędziami, w których długość wiązania Pb-I wynosi 3,097 Å, a odległość Pb...Pb mieści się w zakresie 3,977 Å. Kąt Pb-I-Pb w tej strukturze wynosi 76,68° i jest mniejszy, niż występujący w strukturze przy ciśnieniu 0,18 GPa, a jego obniżenie wynika ze zmiany nachylenia oktaedrów [PbI₆]⁴⁻ wywołanej działaniem ciśnieniem.



Rys. 55. Struktura krystaliczna DMAPbI₃ a,b) w przedziale ciśnienia 0.1 MPa - 0,18 GPa (a, b) oraz c, d) 0,67 GPa

Przeprowadzono również badania UV-Vis i określono zależność E_g od ciśnienia. Odpowiednie widma UV-Vis oraz indukowane ciśnieniem zmiany E_g przedstawiono na Rys. 56. Przy początkowym ciśnieniu 0,08 GPa krawędź absorpcji występowała w okolicach 478 nm, co odpowiada obliczonej energii przerwy wzbronionej równej 2,58 eV. Wraz ze wzrostem ciśnienia, krawędź ulegała systematycznemu przesunięciu do 487 nm, 505 nm i 525 nm, odpowiednio przy 0,43 GPa, 1,91 GPa oraz 4,4 GPa. Zjawisko to może być związane ze zmianą

w odległościach i kątach wiązań w sieci krystalicznej. Wraz ze wzrostem ciśnienia zmianie uległa także wartość obliczonej E_g , która początkowo wynosiła 2,58 eV (dla 0,08 GPa) i zmniejszyła się do 2,35 eV (dla 4,4 GPa) (Rys. 56b).



Rys. 56. Charakterystyka przemian fazowych DMAPbI₃ indukowanych ciśnieniem: widma UV-Vis (a), zależność E_g od ciśnienia (b).

W pracy Saskiego i współpracowników, powstałej w grupie macierzystej, przedstawiono badania nad przejściami fazowymi 1D perowskitoidu AcaPbI₃ pod wpływem wysokiego ciśnienia, w których wykazano, że materiał ten ulega aż sześciu przemianom strukturalnym.¹¹⁵ Na tym tle zaskakuje wynik uzyskany w ramach niniejszej pracy pokazujący, że 1D DMAPbI₃ wykazuje jedynie jedno przejście fazowe pod wpływem wysokiego ciśnienia. Tak wyraźna różnica w liczbie przejść fazowych może być związana z wielkością jonu organicznego stabilizującego strukturę: większy jon ACA⁺ o promieniu 2,77 Å wprowadza większe zaburzenia w strukturze, podczas gdy mniejszy jon DMA⁺ o promieniu 2,72 Å pozwala na bardziej zwarte i gęsto upakowane rozmieszczenie w sieci krystalicznej. Warto zauważyć, że uzyskane monokryształy 1D DMAPbI₃ znacząco różnią się pod względem morfologicznym z wynikami przedstawianymi w literaturze. Przykładowo, Wang i współpracownicy zsyntezowali monokryształy 1D DMAPbI₃ o morfologii nieregularnych prostopadłościanów, stosując zmodyfikowaną metodę roztworową z dodatkiem benzyloaminy.¹¹³ Otrzymane kryształy wykazywały właściwości ferroelektryczne oraz emisję niebieskiej luminescencji, czyniąc ten materiał dobrym kandydatem do zastosowań w materiałach wielofunkcyjnych.

III.2. Synteza i kontrola właściwości perowskitów ołowiowo-bromkowych opartych na ponadwymiarowym jonie DMA⁺

Perowskity halogenkowe o mieszanych kationach wzbudzają uwagę społeczności naukowej ze względu na możliwość dostosowywania właściwości optycznych oraz poprawę stabilności termicznej, jak i środowiskowej. Inżynieria kompozycyjna stanowi strategię umożliwiającą stosunkowo łatwą modyfikację kluczowych cech perowskitów. Dotychczasowe badania skupiały się głównie na układach zawierających cez, kation metyloamoniowy oraz formamidyniowy.^{82,239,240} Substytucja tych kationów w pozycji A-perowskitu pozwala na uzyskanie materiału perowskitowego o nowych właściwościach, które mogą korzystnie wpływać na stabilność i wydajność ogniwa fotowoltaicznego.²⁴¹ Głównym wyzwaniem związanym z perowskitami organiczno-nieorganicznymi jest ich ograniczona stabilność w warunkach środowiskowych, co skłania badaczy do poszukiwania nowych układów mieszanych. W niniejszym rozdziale przedstawiono analizę stabilizacji bromkowego perowskitu metalo-halogenkowego FAPbBr₃ poprzez inkorporację ponadwymiarowego kationu dimetyloamoniowego (DMA⁺). O ile mechanochemiczna synteza samego FAPbBr₃ oraz serii materiałów perowskitowych, w których przeprowadzono stopniową inkorporację DMA do matrycy FAPbBr₃ nie stanowiła dużego wyzwania syntetycznego, to otrzymanie czystej fazy DMAPbBr₃ w ciele stałym wymagało bardziej precyzyjnego podejścia. W badaniach skupiono się na analizie strukturalnej, dzięki której określono granicę mieszalności faz. Otrzymane materiały poddano analizie przy pomocy proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (PXRD) oraz spektroskopii odbiciowej UV-Vis-NIR. Dodatkowo, przeprowadzono analizę stabilności strukturalnej w wysokiej temperaturze przy pomocy TGA-DSC oraz ocenę możliwości wystąpienia przejść fazowych w badanych materiałach.

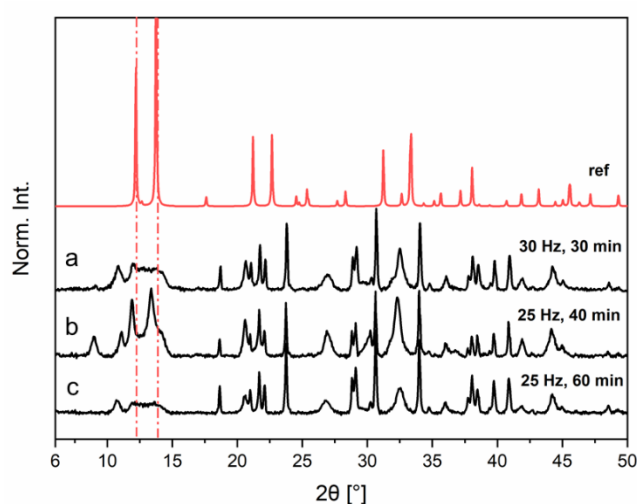
III.2.1. Synteza DMAPbBr₃ w ciele stałym z zastosowaniem aktywacji mechanochemicznej i procesu starzenia

W pierwszym etapie badań podjęto próbę otrzymania materiału perowskitowego DMAPbBr₃ przy zmiennych parametrach syntezy mechanochemicznej, takich jak częstotliwość i czas mielenia. Parametry te są szczególnie istotne w syntezie materiałów perowskitowych, wpływając na czystość fazową, zwłaszcza w przypadku perowskitów 2D, które zostaną omówione w dalszej części pracy. Bezbarwne prekursory w stanie stałym, DMABr i PbBr₂, umieszczano w naczyniu mielącym wraz z czterema kulami agatowymi

o średnicy 5 mm. Syntezę prowadzono przy użyciu młyna elektrycznego, zgodnie z parametrami zestawionymi w Tabeli 4. Po zakończeniu syntezy zaobserwowano, że barwa otrzymanego proszku uległa zmianie - w przypadku próbki nr 2 przybrała odcień pomarańczowy, natomiast w próbce nr 3 - żółty. Strukturę oraz czystość próbek określono za pomocą badań rentgenostrukturalnych w temperaturze pokojowej, co pozwoliło na wstępną ocenę wpływu parametrów syntezy na właściwości otrzymanych materiałów (Rys. 58). Analiza dyfraktogramów PXRD badanych próbek wykazała, że we wszystkich przypadkach nie otrzymano oczekiwanej czystej fazy dla DMAPbBr_3 . próbki syntezowane z częstotliwością 30 Hz/30 min oraz 25 Hz/60 min wykazały obecność cech materiału amorficznego poprzez występowanie szerokiego refleksu w zakresie kąta $2\theta = 11 - 15^\circ$ (Fig. 58 a, c). Dyfraktogram próbki nr 3 (25 Hz/ 40 min) (Rys. 58 b) posiadał widoczne ostre refleksy, jednak porównanie z danymi literaturowymi wskazało na nieotrzymanie fazy DMAPbBr_3 .

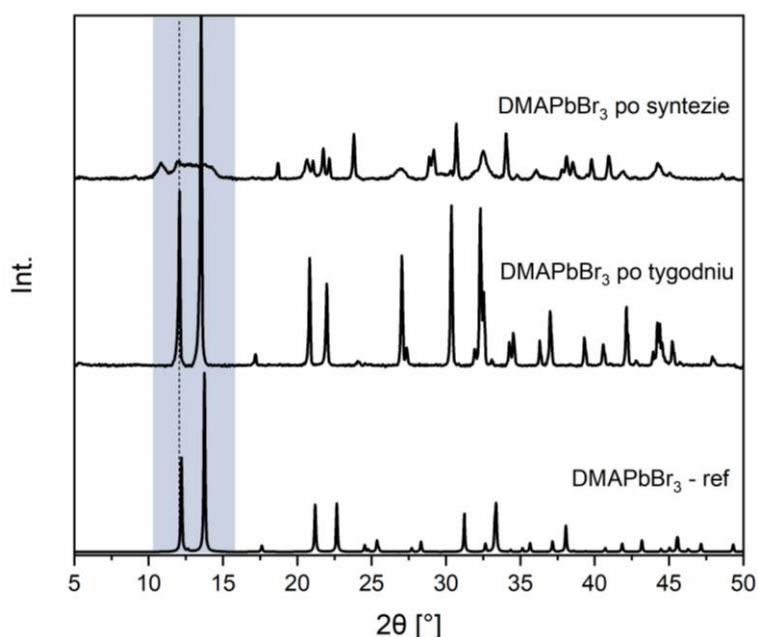
Tabela 4. Porównanie zastosowanych parametrów syntezy mechanochemicznej DMAPbBr_3 .

Nr próby	Częstotliwość mielenia (Hz)	Czas syntezy (min)
1	30	30
2	25	60
3	25	40



Rys. 58. Dyfraktogramy PXRD dla materiałów DMAPbBr_3 otrzymanych na drodze syntezy mechanochemicznej z zastosowaniem parametrów syntezy: 30 Hz, 30 min; 25 Hz, 60 min; 25 Hz, 40 min.

Wyniki opisane powyżej są wysoce zaskakujące, ponieważ wcześniejsze badania prowadzone w grupie macierzystej wskazywały, że mechanochemiczna synteza jest wysoce efektywną metodą wytwarzania 3D i 1D perowskitów halogenkowych.^{115,190} W międzyczasie równolegle prowadzone niezależne badania przez W. Marynowskiego i K. Budnego wykazały, że aktywacja mechanochemiczna reagentów może w znaczący sposób wpływać na zwiększenie ich reaktywności chemicznej poprzez mechaniczne rozdrabnianie, tworzenie nowych powierzchni, a także tworzenie naprężeń i defektów, które ułatwiają przebieg reakcji termicznej lub reakcji chemicznej w ciele stałym bez udziału czynników zewnętrznych (ang. *slow chemistry*).²⁴² Te nowatorskie wyniki związane z mechanochemiczną aktywacją stały się inspiracją do poddania mieszanin poreakcyjnych z udziałem substratów DMABr i PbBr₂, wytworzonych na drodze mechanochemicznej procesowi starzenia. Mieszaniny te pozostawiono w szczelnie zamkniętym naczyniu wewnątrz komory rękawicowej na okres tygodnia. Po tym czasie ponownie zbadano materiały przy pomocy PXRD i zaobserwowano wyraźną zmianę w dyfraktogramie (Rys. 59). Na dyfraktogramie widoczne są refleksy przy wartościach $2\theta = 12,1^\circ$, $13,6^\circ$, $20,8^\circ$, $22,0^\circ$ oraz $30,4^\circ$, odpowiadające kolejno płaszczyznom (100), (101), ($2\bar{1}0$), (103), (203). Zgodnie z danymi literaturowymi określono, że otrzymany DMAPbBr₃ krystalizuje w układzie heksagonalnym o symetrii $P6_3/mmc$, w formie politypu 4H.^{235,243,244}



Rys. 59. Dyfraktogramy DMAPbBr₃ dostępnego w literaturze oraz otrzymanego eksperymentalnie: po syntezie oraz po przeprowadzonym procesie starzenia.

Opisywane wyniki są pierwszym przykładem zastosowania mechanochemicznej aktywacji i procesu ‘slow chemistry’ (czasami również określanego jako proces starzenia) do wytwarzania materiałów perowskitowych. Proces tworzenia się pożądanego materiału perowskitowego w ciele stałym bez udziału czynników zewnętrznych niewątpliwie związany jest z jonowym charakterem substratów i podatności jonów do migracji, dzięki której zachodzi samo-naprawa defektów w strukturze. Jony te przemieszczając się w obrębie sieci krystalicznej, wypełniają luki i kompensują lokalne defekty, co w konsekwencji prowadzi do poprawy właściwości strukturalnych. W literaturze można znaleźć doniesienia, że w niektórych reakcjach mechanochemicznych, takich jak synteza materiałów typu MOF (*Metal-Organic Framework*), proces starzenia otrzymanych materiałów prowadzi do powstania poświadanych produktów²⁴⁵, jednak w kontekście materiałów perowskitowych nie zostało to dotychczas wyjaśnione.

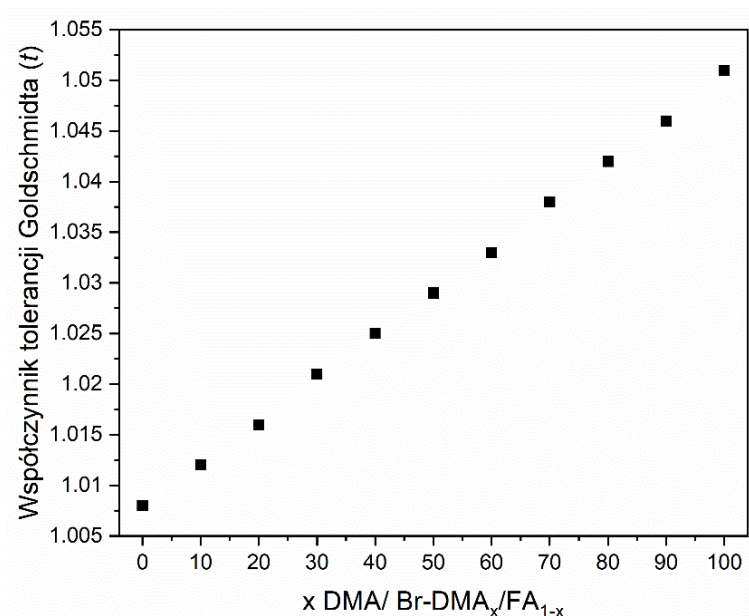
III.2.2. Inżynieria składu FAPbBr₃ poprzez inkorporację nadwymiarowych jonów dimetyloamoniowych (DMA⁺)

Seria materiałów perowskitowych, w których przeprowadzono stopniową inkorporację nadwymiarowego jonu DMA⁺ do matrycy FAPbBr₃ (dalej określanych jako Br-DMA_x/FA_{1-x}, $0 \leq x \leq 1$) została otrzymana na drodze bezrozpuszczalnikowej syntezy mechanochemicznej. Prekursory: DMABr, FABr oraz PbBr₂ umieszczono w naczyniu mielącym w odpowiednich stosunkach molowych wraz z kulami agatowymi, a następnie poddano działaniu elektrycznego młyna na czas trwania syntezy. Szczegółowy opis syntezy znajduje się w części eksperymentalnej. Synteza mechanochemiczna w opisywanych warunkach prowadzi do otrzymania jednorodnych mikrokryształicznych proszków, których barwa jest zależna od stechiometrii próbki – od bezbarwnej dla czystego DMAPbBr₃, przez pomarańczową dla kompozycji Br-DMA_{0.50}/FA_{0.50}, aż do pomarańczowo-czerwonej dla czystego FAPbBr₃ (Rys. 60).



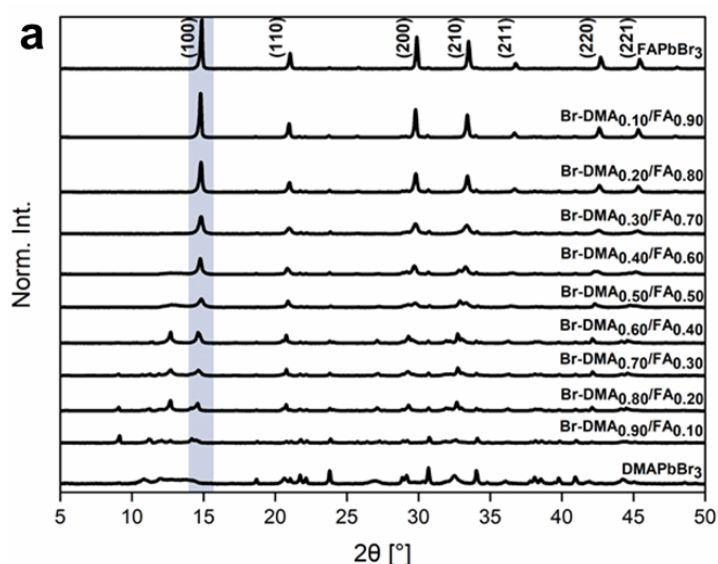
Rys. 60. Materiały perowskitowe o wzorze $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbBr}_3$ otrzymane na drodze syntezy mechanochemicznej (kolejno od lewej: FAPbBr_3 , $\text{Br-DMA}_{0.10}/\text{FA}_{0.90}$, $\text{Br-DMA}_{0.20}/\text{FA}_{0.80}$, $\text{Br-DMA}_{0.30}/\text{FA}_{0.70}$, $\text{Br-DMA}_{0.40}/\text{FA}_{0.60}$, $\text{Br-DMA}_{0.50}/\text{FA}_{0.50}$, $\text{Br-DMA}_{0.60}/\text{FA}_{0.40}$, $\text{Br-DMA}_{0.70}/\text{FA}_{0.30}$, $\text{Br-DMA}_{0.80}/\text{FA}_{0.20}$, $\text{Br-DMA}_{0.90}/\text{FA}_{0.10}$, DMAPbBr_3).

Jak wspomniano we wstępie literaturowym, współczynnik tolerancji Goldschmidta służy do prognozowania stabilności sieci perowskitu metalo-halogenkowego. Na podstawie wartości promieni jonowych DMA^+ (272 pm) oraz FA^+ (253 pm) obliczono współczynnik t dla materiałów perowskitowych z serii $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbBr}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) i stwierdzono, że rośnie on liniowo wraz ze wzrostem udziału jonów DMA^+ . Dla FAPbBr_3 wartość t wynosi 1,008, dla $\text{Br-DMA}_{0.50}/\text{FA}_{0.50}$ $t = 1,029$, a w przypadku DMAPbBr_3 $t = 1,051$ (Rys. 61). Należy podkreślić, że dla wszystkich kompozycji obliczony współczynnik tolerancji, przewyższa granicę otrzymania stabilnej struktury perowskitowej (0,9 – 1).



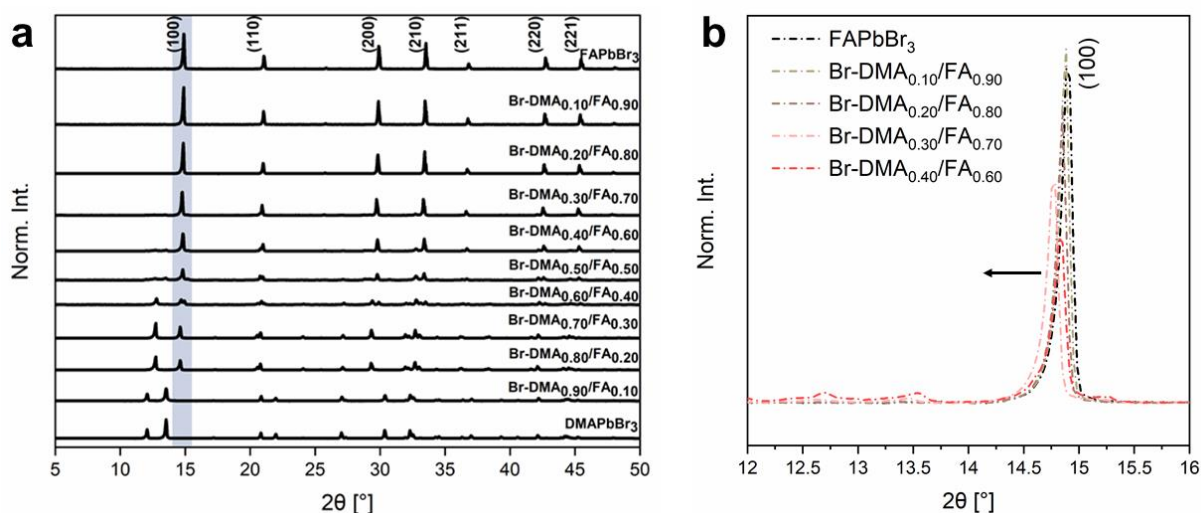
Rys. 61. Wartość współczynnika Tolerancji Goldschmidta (t) w zależności od ilości jonów DMA^+ w kompozycji $\text{Br-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$

W kolejnej części przeanalizowano czystość fazową otrzymanych układów metodami rentgenostrukturalnymi oraz spektroskopowymi. Na Rysunku 62 przedstawiono wyniki pomiarów PXRD w temperaturze pokojowej dla serii kompozycji perowskitowych, które zbadano w dniu syntezy. Dyfraktogram czystego FAPbBr_3 wykazuje charakterystyczne refleksy z najbardziej intensywnymi odbiciami obserwowanymi przy wartościach $2\theta = 14,9^\circ$ (100), $21,1^\circ$ (110), $29,9^\circ$ (200), $33,6^\circ$ (210), $36,9^\circ$ (211), $42,8^\circ$ (220) oraz $45,4^\circ$ (221). Na podstawie porównania pozycji i intensywności zarejestrowanych refleksów dyfrakcyjnych z danymi literaturowymi określono, że w temperaturze pokojowej FAPbBr_3 krystalizuje w postaci α -perowskitu o grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$.^{246,247} Dla kompozycji o niskim udziale DMA, tj. w zakresie 0,1 – 0,3 zarejestrowano dyfraktogramy, wskazujące na zachowanie struktury regularnej i prawidłową inkorporację jonów do sieci FAPbBr_3 . Z kolei wprowadzenie jonów DMA^+ w zakresie 0,4 – 0,9 powoduje występowanie segregacji faz, widoczne poprzez obecność refleksów pochodzących zarówno od fazy regularnej FAPbBr_3 , jak i heksagonalnej DMAPbBr_3 . Obecność faz mieszanych sugeruje częściową inkorporację DMA^+ do matrycy FAPbBr_3 oraz możliwe lokalne zaburzenia strukturalne wynikające z różnic wielkości jonów. Dyfraktogram DMAPbBr_3 w obszarze niskich kątów ($2\theta < 18^\circ$) nie wykazuje wyraźnych refleksów charakterystycznych dla fazy krystalicznej. Występujące szerokie pasmo dyfrakcyjne może sugerować, że DMAPbBr_3 nie tworzy stabilnej sieci krystalicznej.²⁴⁸

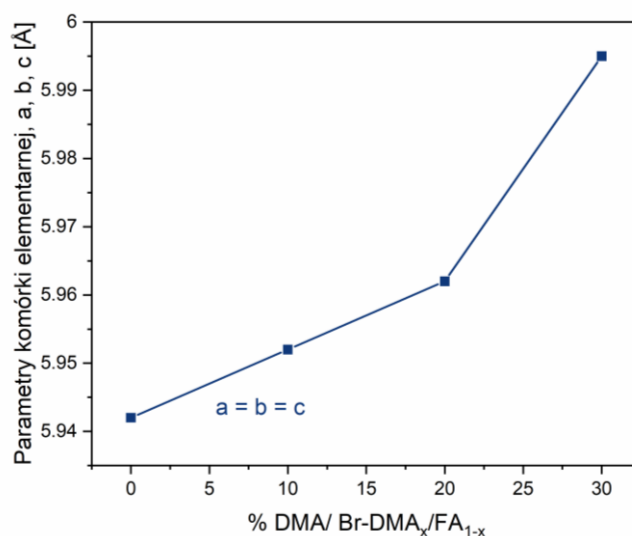


Rys. 62. Dyfraktogramy materiałów perowskitowych $\text{Br-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ dla $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$ zmierzone w dniu syntezy.

Mając na uwadze wpływ procesu starzenia $\text{DMA}^+\text{PbBr}_3$, przedstawionego w pierwszej części tego podrozdziału, otrzymane materiały pozostawiono na okres 7 dni w szczelnie zamkniętych fiolkach w atmosferze gazu obojętnego, a po upływie czasu zbadano ponownie przy pomocy PXRD Dyfraktogramy czystego FAPbBr_3 oraz kompozycji $\text{Br-DMA}_{0.10}/\text{FA}_{0.90}$, $\text{Br-DMA}_{0.20}/\text{FA}_{0.80}$ oraz $\text{Br-DMA}_{0.30}/\text{FA}_{0.70}$ nie wykazywały różnic w porównaniu do materiałów zmierzonych w dniu syntezy, zachowując strukturę α -perowskitu. (Rys. 63a). W przypadku dyfraktogramów dla kompozycji zawierających $x = 0,4 - 0,6$ DMA zaobserwowano zanik dodatkowych refleksów w okolicach $2\theta = 28 - 35^\circ$. Analiza wykazała, że dyfraktogramy tych próbek posiadają cechy pochodzące zarówno od FAPbBr_3 , jak i $\text{DMA}^+\text{PbBr}_3$ wskazując na wystąpienie segregacji fazowej i przekroczenie progu mieszalności faz. Na podstawie tych danych określono, że inkorporacja ponadwymiarowych kationów DMA^+ do matrycy FAPbBr_3 jest możliwa do 30% DMA, tj. kompozycji $\text{Br-DMA}_{0.30}/\text{FA}_{0.70}$, a materiały te zachowują strukturę α -perowskitu ($Pm\bar{3}m$). Wyższe stężenie jonów DMA^+ prowadzi do otrzymania fazy mieszanej. Z kolei kompozycje o wysokim stężeniu jonów DMA^+ , tj. $\text{Br-DMA}_{0.70}/\text{FA}_{0.30}$, $\text{Br-DMA}_{0.80}/\text{FA}_{0.20}$ oraz $\text{Br-DMA}_{0.90}/\text{FA}_{0.10}$ wykazują refleksy charakterystyczne dla fazy heksagonalnej ($4H/P6_3mmc$). Inkorporacja DMA jest widoczna również poprzez przesunięcie pozycji najintensywniejszego refleksu (zlokalizowanego przy $2\theta \sim 14,9^\circ$) w kierunku niższych kątów 2θ wraz ze wzrostem stężenia DMA^+ (Rys. 63b). Przykładowo, refleks obserwowany przy $2\theta = 14,87^\circ$ (100) dla czystego FAPbBr_3 zmienia swoją pozycję na $14,88^\circ$, $14,86^\circ$, $14,77^\circ$ odpowiednio dla $\text{Br-DMA}_{0.10}/\text{FA}_{0.90}$, $\text{Br-DMA}_{0.20}/\text{FA}_{0.80}$ i $\text{Br-DMA}_{0.30}/\text{FA}_{0.70}$. Na podstawie pozycji refleksów obliczono periody identyczności a , b , c komórki elementarnej (Rys. 64). Długość krawędzi a komórki elementarnej zmieniła wartość z $5,942 \text{ \AA}$ dla czystego FAPbBr_3 do $5,995 \text{ \AA}$ dla kompozycji $\text{Br-DMA}_{0.30}/\text{FA}_{0.70}$ potwierdzając tym samym inkorporację jonów DMA^+ do matrycy FAPbBr_3 . Dla wymienionych kompozycji objętość także uległa zmianie odpowiednio z $209,8 \text{ \AA}^3$ do $215,5 \text{ \AA}^3$.



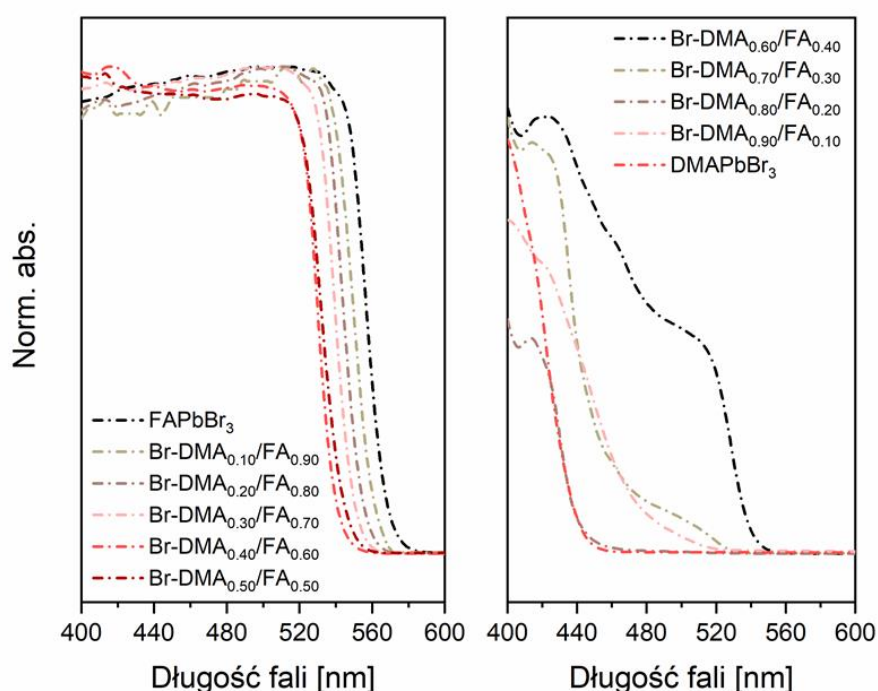
Rys. 63. Dyfraktogramy materiałów perowskitowych $\text{Br-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ dla $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$ zmierzone 7 dni po syntezie (a). Powiększony fragment dyfraktogramów materiałów $\text{Br-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) w obszarze odbicia (100) ($2\theta = 12\text{--}16^\circ$).



Rys. 64. Parametry sieci komórki elementarnej dla serii materiałów perowskitowych $\text{Br-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ dla $x = 0 - 0,3$.

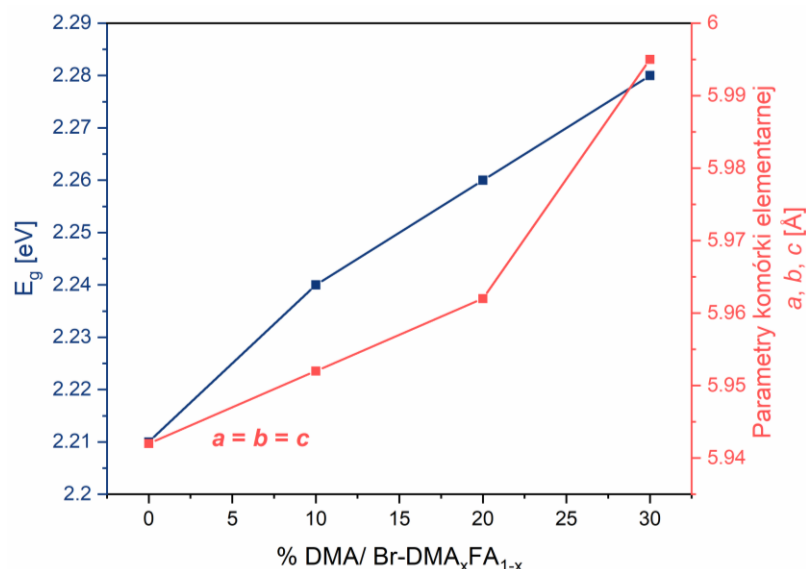
W kolejnej części badań określono właściwości optoelektroniczne badanych kompozycji za pomocą spektroskopii UV-Vis-NIR. Widma absorpcji czystych materiałów perowskitowych FAPbBr_3 oraz DMAPbBr_3 wykazują krawędzie absorpcji w okolicach 569 nm oraz 439 nm (Rys. 65). Wraz ze wzrostem stężenia DMA^+ w matrycy FAPbBr_3 zaobserwowano przesunięcie krawędzi absorpcji. Przykładowo, dla

Br-DMA_{0.10}/FA_{0.90}, DMA_{0.20}/FA_{0.80}, Br-DMA_{0.30}/FA_{0.70} krawędź ta znajduje się odpowiednio w okolicach 563 nm, 559 nm oraz 553 nm.



Rys. 65. Widma UV-VIS dla materiałów perowskitowych **Br-DMA_x/FA_{1-x}**.

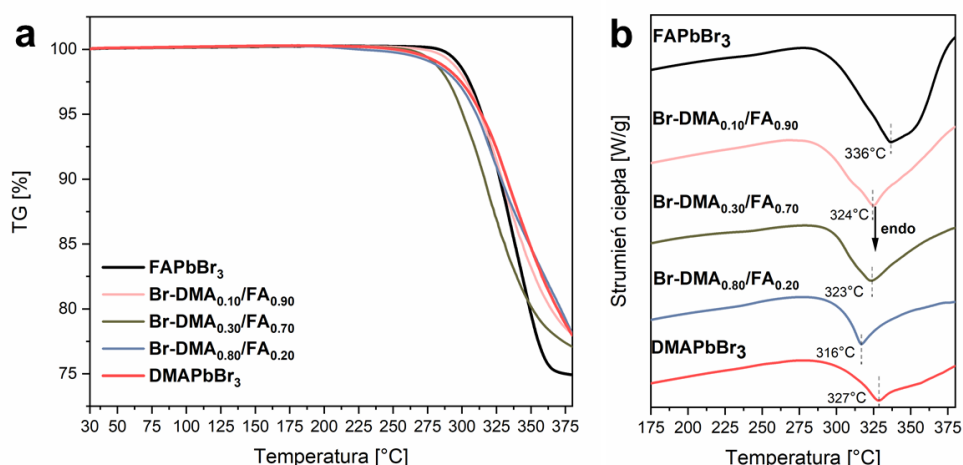
Zmiana parametrów komórki elementarnej oraz szerokości przerwy energetycznej dla serii Br-DMA_x/FA_{1-x} przedstawia związek pomiędzy strukturą krystaliczną, a właściwościami optycznymi materiałów (Rys. 66). Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem parametrów komórki elementarnej wartość E_g także rośnie, wykazując ścisły związek z szerokością przerwy energetycznej. Na podstawie widm UV-Vis-NIR obliczono wartości przerwy energetycznej, które wynosiły 2,21 eV, 2,24 eV i 2,89 eV dla kolejno FAPbBr₃, Br-DMA_{0.10}/FA_{0.90} i DMAPbBr₃. Powyższe wyniki potwierdzają, że inżynieria składu materiałów perowskitowych ma znaczący wpływ na ich właściwości optyczne.



Rys. 66. Zależność szerokości przerwy energetycznej oraz parametrów komórki elementarnej od udziału DMA w kompozycji Br-DMA_xFA_{1-x}.

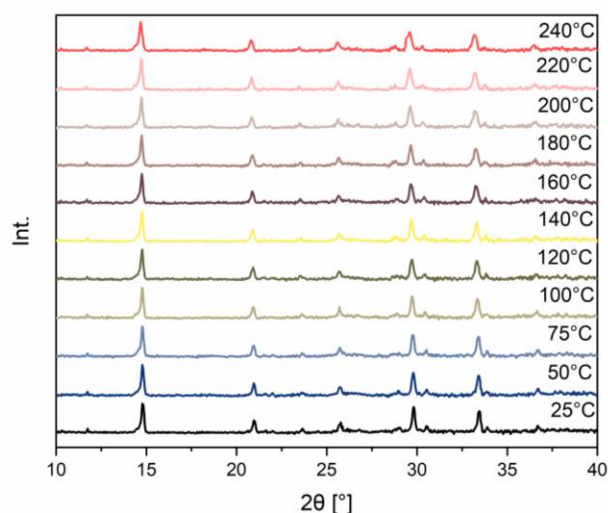
III.2.3. Ocena zachowania termicznego bromkowych perowskitów metalo-halogenkowych opartych na jonie dimetyloamoniowym

Stabilność termiczną otrzymanych materiałów perowskitowych z serii Br-DMA_x/FA_{1-x} oraz możliwość występowania przejść fazowych indukowanych temperaturą zbadano przy pomocy TGA-DSC. Badane kompozycje zostały poddane analizie termicznej w atmosferze argonu w zakresie temperatur 30–380°C. Na podstawie analizy termogramów stwierdzono, że badane związki wykazują stabilność do temperatury około 280°C (Rys. 67a). Powyżej tej temperatury obserwuje się dekompozycję, co może być związane z degradacją strukturalną, wynikającą z przekształceń w strukturze krystalicznej perowskitów.²⁴⁹ Analiza DSC dla badanych materiałów wykazała występowanie procesów endotermicznych w temperaturach: 336°C, 324°C, 323°C, 316°C oraz 327°C, kolejno dla FAPbBr₃, Br-DMA_{0.10}/FA_{0.90}, Br-DMA_{0.30}/FA_{0.70}, Br-DMA_{0.80}/FA_{0.20} oraz DMAPbBr₃ (Rys. 67b). Procesy te w materiałach perowskitowych zazwyczaj związane są ze zmianami struktury krystalicznej, które w istotny sposób wpływają na właściwości badanych materiałów.



Rys. 67. Analiza termiczna wybranych perowskitów metalo-halogenkowych opartych na jonie DMA⁺: spadek masy w funkcji temperatury (a), różnicowa kalorymetria skaningowa (b).

Jak wykazano w przypadku badanych kompozycji DMA_xFA_{1-x}PbI₃, szybkość ogrzewania może istotnie wpływać na przejścia fazowe badanych materiałów. W nawiązaniu do tych wyników, przeprowadzono analizę przejść fazowych indukowanych temperaturowo dla próbki o kompozycji Br-DMA_{0.10}/FA_{0.90} stosując procedurę wolnego ogrzewania (0,5°C/min) opisaną szczegółowo w rozdziale nr 2. Eksperymenty przeprowadzono za pomocą in-situ VT-PXRD, rejestrując dyfraktogramy w interwałach równych 25°C w zakresie temperatur 25°C - 100°C oraz 20°C w zakresie 100°C - 240°C. Badany materiał w całym zakresie temperatur zachował początkową strukturę, nie wykazując występowania obecności przejść fazowych (Rys. 68).



Rys. 68. Dyfraktogramy in-situ VT-PXRD dla kompozycji Br-DMA_{0.10}/FA_{0.90} w zakresie temperatur 25 - 240°C.

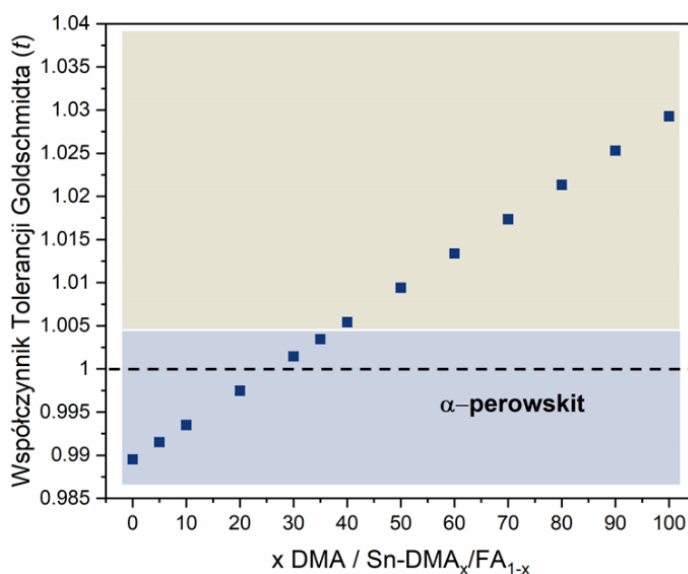
III.3. Synteza, charakterystyka oraz ocena szybkości degradacji perowskitów cynowych opartych na jonie dimetyloamoniowym

Największą wadą stosowania perowskitów halogenkowo-ołowiowych jest ich wysoka toksyczność. Problem ten można rozwiązać, stosując materiały o mniej szkodliwych właściwościach. Prawdopodobnie, najlepiej poznanymi materiałami bezołowiowymi do tej pory są perowskity halogenkowo-cynowe(II). Obie grupy perowskitów charakteryzują się podobnymi właściwościami strukturalnymi i elektronicznymi, wynikającymi z podobnej konfiguracji walencyjnej ze względu na położenie w tej samej grupie układu okresowego pierwiastków, wykazując przy tym podobne właściwości optyczne i parametry komórki elementarnej. Perowskity, takie jak MASnI_3 i FASnI_3 oraz im podobne wykazują korzystne właściwości optyczne i strukturalne, przy czym ich stabilność wciąż pozostaje wyzwaniem ze względu na szybkość utleniania Sn(II) do Sn(IV) i tym samym degradacji materiału perowskitowego. Jedną ze strategii podniesienia stabilności jest inżynieria kompozycyjna i inkorporacja ponadwymiarowych kationów stabilizujących strukturę. W literaturze opisano badania nad syntezą moką perowskitów cynowych opartych na kationach dimetyloamoniowym (DMA^+) oraz formamidyniowym (FA^+), o wzorze $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{SnI}_3$. Jednakże, zakres dotychczasowych badań ogranicza się głównie do substytucji kationu DMA^+ w strukturze FASnI_3 , przy maksymalnej wartości x wynoszącej 0,20. Celem niniejszego fragmentu pracy było rozszerzenie tej tematyki – w szczególności sprawdzenie efektywności inżynierii kompozycyjnej tego typu materiałów z zastosowaniem syntezy mechanochemicznej, a także pełniejsze określenie wpływu inkorporacji kationu DMA^+ do matrycy FASnI_3 na właściwości strukturalne i optyczne oraz zbadanie procesu degradacji materiałów $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{SnI}_3$.

III.3.1. Synteza mechanochemiczna perowskitów z serii $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{SnI}_3$

W niniejszym rozdziale skupiono się na możliwości stabilizacji FASnI_3 poprzez inkorporację ponadwymiarowego jonu DMA^+ za pomocą syntezy mechanochemicznej, a otrzymane w ten sposób mechanoperowskity zbadano pod kątem właściwości strukturalnych oraz optoelektronicznych. Jak wspomniano we wstępie literaturowym, współczynnik tolerancji Goldschmidta pozwala prognozować stabilność sieci perowskitu metalo-halogenkowego. Na podstawie wartości promieni jonowych DMA^+ (272 pm), FA^+ (253 pm) oraz Sn^{2+} (118 pm) obliczono współczynnik t dla serii kompozycji $\text{Sn-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$). Zaobserwowano, że wraz z wprowadzaniem jonów DMA^+ do matrycy FASnI_3 wartość obliczonego

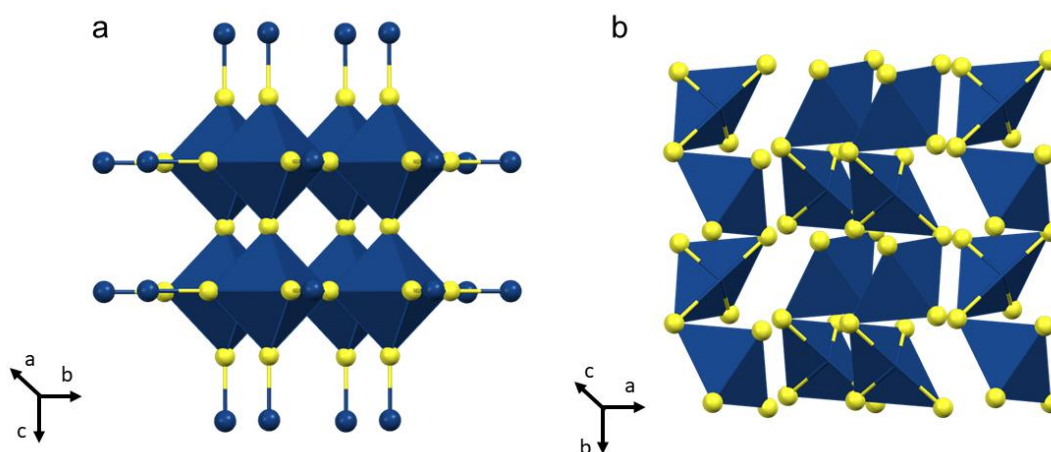
współczynnika tolerancji rośnie od wartości 0,99 dla FASnI_3 do wartości 1,029 dla DMASnI_3 (Rys. 69). Na podstawie tych danych założono możliwość wprowadzenia 20% molowych jonów DMA^+ do sieci FASnI_3 ($t = 0,997$) i początkowo badano kompozycje tylko w tym zakresie. W toku badań wykazano, że w procesie syntezy mechanochemicznej możliwe jest efektywne wprowadzenie jonu nadwymiarowego do bazowej matrycy do poziomu około 35%.



Rys. 69. Wartość współczynnika Tolerancji Goldschmidta (t) w zależności od ilości jonów DMA^+ w kompozycji $\text{Sn-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$.

Prekursory w stanie stałym, DMAI, FAI i SnI_2 umieszczano w naczyniu mielących wraz z czterema kulami agatowymi o średnicy 5 mm. Jak wspomniano wcześniej, otrzymywanie perowskitów halogenkowych cyny jest dużym wyzwaniem ze względu wyjątkową podatność na utlenianie jonów Sn(II) . Dlatego w procesie syntezy mechanochemicznej naczynia mielące umieszczono dodatkowo w warstwie ochronnej gazu obojętnego. Syntezę prowadzono przy użyciu młyna elektrycznego. Szczegółowy opis syntezy znajduje się w części eksperymentalnej. Podczas syntezy mechanochemicznej zaobserwowano, że początkowe zmieszanie bezbarwnych reagentów FAI i DMAI oraz czerwonej soli SnI_2 prowadziło do stopniowej zmiany koloru mieszaniny reakcyjnej od jasno żółtej do czarnej, w zależności od stechiometrii próbki. Po syntezie otrzymane mechanoperowskity przechowywano w atmosferze gazu obojętnego, aby zapobiec degradacji. Następnie mechanoperowskity poddano badaniom PXRD w celu określenia struktury oraz czystości fazowej. Strukturę

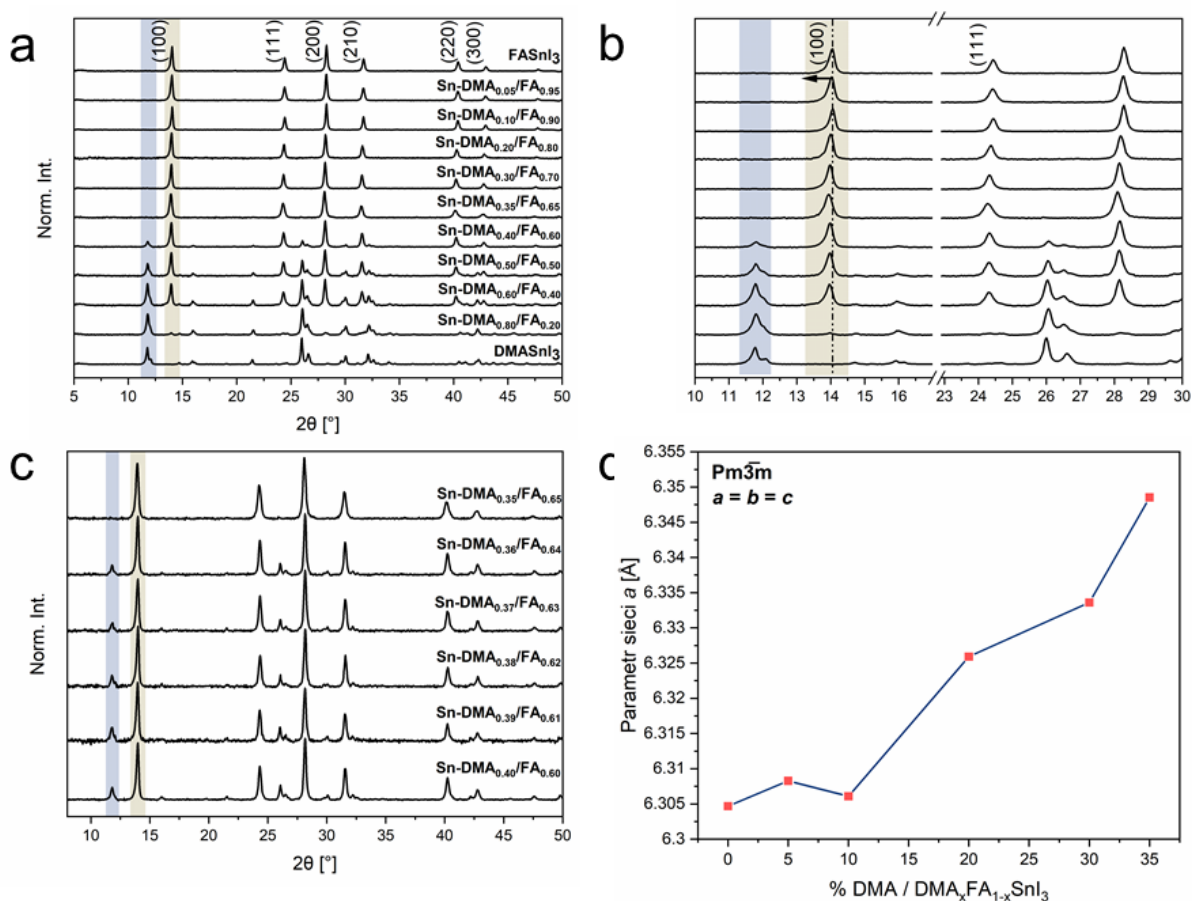
krystaliczną FASnI_3 ²⁵⁰ i DMASnI_3 ¹¹⁹ przedstawiono na Rys. 70, a proces syntezy mechanochemicznej i charakterystyka otrzymanych kompozycji perowskitowych opisano poniżej.



Rys. 70. Struktura krystaliczna: (a) FASnI_3 oraz (b) DMASnI_3 .

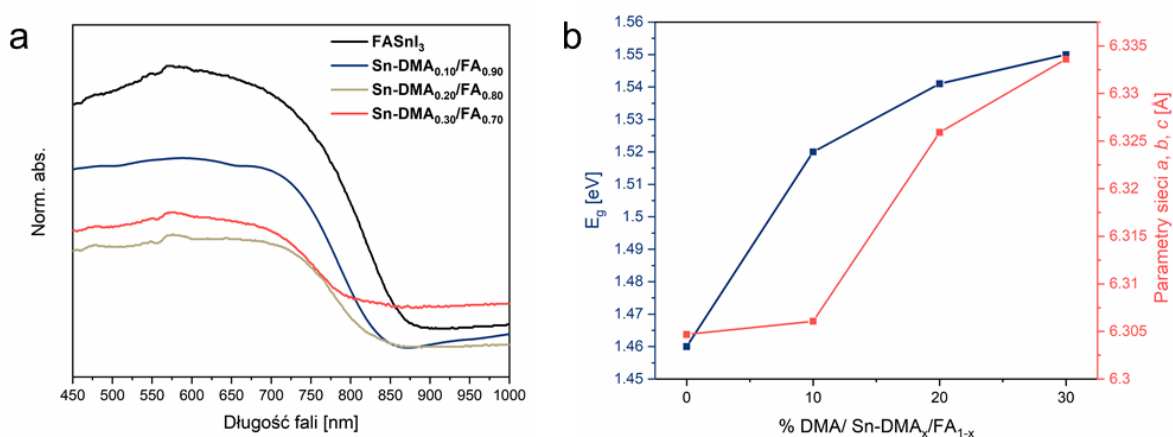
Dyfraktogram czystego FASnI_3 przedstawia charakterystyczne refleksy zaobserwowane przy wartościach $2\theta = 14,1^\circ$, $24,5^\circ$, $28,2^\circ$, $31,7^\circ$, $40,4^\circ$ i $42,9^\circ$, które odpowiadają płaszczyznom (100), (111), (200), (210), (220) oraz (300) (Rys. 71a). Na podstawie danych literaturowych określono, że otrzymany FASnI_3 krystalizuje w grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$ układu regularnego.^{250,251} W układzie tym, cząsteczki formamidyny mogą swobodnie obracać się i są całkowicie nieuporządkowane rotacyjnie.^{250,251} Dyfraktogram otrzymanego DMASnI_3 wykazuje charakterystyczne dla tego materiału odbicia, a najintensywniejsze z nich znajdują się przy $2\theta = 11,8^\circ$ (101), $12,0^\circ$ (200), $14,7^\circ$ (011), $15,9^\circ$ (111), $21,4^\circ$ (020), $26,0^\circ$ (212) oraz $30,1^\circ$ (321). Warto zaznaczyć, że na zarejestrowanych dyfraktogramach nie zaobserwowano refleksów pochodzących od reagentów wyjściowych. Zgodnie z danymi literaturowymi, stwierdzono, że otrzymany za pomocą syntezy mechanochemicznej DMASnI_3 krystalizuje w grupie przestrzennej $Pnna$ układu rombowego.¹¹⁹ W kolejnej części podjęto próbę inkorporacji nadwymiarowych jonów DMA^+ do matrycy FASnI_3 . Dyfraktogramy próbek kompozycji $\text{Sn-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ o $x = 0,05$; $0,10$; $0,30$; $0,35$ wykazują refleksy o pozycjach zbliżonych do tych obserwowanych dla czystego FASnI_3 , co potwierdza pomyślnie wprowadzenie kationów DMA^+ do sieci. Inkorporacja DMA^+ jest również widoczna poprzez przesunięcie najbardziej intensywnego refleksu przy $2\theta \sim 14,1^\circ$ (100) w kierunku niższych kątów, co wynika z ekspansji komórki elementarnej na skutek

substytucji kationu o większym promieniu jonowym (Rys.71b). W celu precyzyjnego określenia granicy mieszalności przy zachowaniu α -perowskitu przeprowadzono dodatkowe badania kompozycji, w których zawartość kationów DMA^+ zwiększano o 1% w zakresie 35-40% DMA (tj. pomiędzy $\text{Sn-DMA}_{0.35}/\text{FA}_{0.65}$, a $\text{Sn-DMA}_{0.40}/\text{FA}_{0.60}$) (Rys. 71c). Zaobserwowano, że dyfraktogramy kompozycji zawierających jony DMA^+ w zakresie $x = 0, 36 - 0,4$ wykazują dodatkowe refleksy, m.in. przy $2\theta = 11,8^\circ, 16,0^\circ, 21,6^\circ$ oraz $26,1^\circ$, pochodzące od fazy DMASnI_3 . Na podstawie tych danych stwierdzono, że możliwe jest wprowadzenie do matrycy α - FASnI_3 nawet 35% molowych ponadwymiarowych jonów DMA^+ , co stanowi wartość znacznie wyższą, niż dotychczas przedstawiana w literaturze.²⁵² Prawidłowe wprowadzanie DMA do sieci FASnI_3 jest widocznie poprzez poszerzenie komórki elementarnej. Obliczona stała sieci krystalograficznej zwiększa się z 6,305 Å dla czystego FASnI_3 , przez 6,326 Å dla $\text{Sn-DMA}_{0.20}/\text{FA}_{0.80}$, do 6,349 Å dla $\text{Sn-DMA}_{0.35}/\text{FA}_{0.65}$ (Rys. 71d).



Rys. 71. Charakterystyka strukturalna serii materiałów perowskitowych $\text{Sn-DMA}_x\text{FA}_{1-x}$: (a) dyfraktogramy materiałów perowskitowych o wzorze $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{SnI}_3$ ($x = 0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8, 1$), (b) przybliżone dyfraktogramy w regionie refleksów (110) oraz (111), ($2\theta = 10 - 30^\circ$), (c) dyfraktogramy materiałów perowskitowych $\text{Sn-DMA}_x\text{FA}_{1-x}$ dla $x = 0,35, 0,36, 0,37, 0,38, 0,39, 0,40$, (d) zależność stałych sieci od składu $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{SnI}_3$.

Właściwości optoelektroniczne kompozycji $\text{Sn-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ zbadano za pomocą odbiciowej spektroskopii UV-Vis-NIR, na podstawie której wyznaczono szerokość pasma wzbronionego. Badania te stanowiły duże wyzwanie ze względu na szybko postępujący proces degradacji otrzymanych mechanoperowskitów w obecności powietrza. Dla czystego $\alpha\text{-FASnI}_3$ krawędź absorpcji zaobserwowano w okolicach 864 nm (Rys. 72a). Stopniowe wprowadzanie kationów do matrycy FASnI_3 powoduje przesunięcie krawędzi absorpcji w stronę krótszych długości fal. Przykładowo, dla kompozycji $\text{Sn-DMA}_{0.10}/\text{FA}_{0.90}$, $\text{Sn-DMA}_{0.20}/\text{FA}_{0.80}$ i $\text{DMA}_{0.30}/\text{FA}_{0.70}$ krawędź absorpcji występuje odpowiednio w pobliżu 837 nm, 805 nm oraz 800 nm. Obliczona na podstawie widm UV-Vis-NIR szerokość przerwy energetycznej zwiększa się z 1,46 eV dla FASnI_3 do 1,55 dla $\text{Sn-DMA}_{0.30}/\text{FA}_{0.70}$ (Rys. 72b). Podobnie jak w przypadku kompozycji opisanych w poprzednich rozdziałach niniejszej pracy, w układach mieszanych $\text{Sn-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$ stopniowe wprowadzanie nadwymiarowych kationów DMA^+ także wpływa zarówno na zmianę szerokości przerwy energetycznej, jak i parametrów komórki elementarnej, potwierdzając istotny wpływ struktury sieciowej na strukturę elektronową materiału (Rys. 72b).



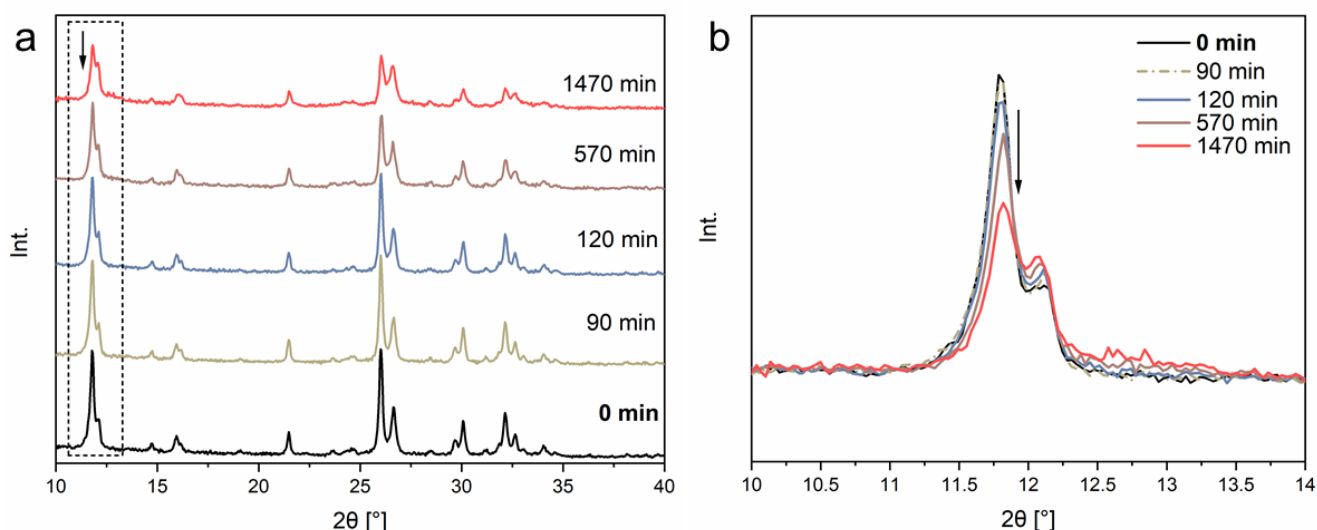
Rys. 72. Charakterystyka właściwości optycznych kompozycji $\text{Sn-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$: (a) widma UV-Vis, (b) zależność przerwy energetycznej (E_g) oraz parametrów sieci a , b , c w funkcji udziału jonów DMA^+ w kompozycjach $\text{Sn-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$

III.3.3. Ocena stabilności perowskitów bezolowiowych zawierających nadwymiarowy kation dimetyloamoniowy (DMA⁺)

Jak wspomniano we wstępie literaturowym, głównym wyzwaniem w kwestii komercjalizacji hybrydowych nieorganiczno-organicznych perowskitów cynowych pozostaje ich niska stabilność w warunkach otoczenia. Na szybkość degradacji wpływa szereg czynników środowiskowych, takich jak wilgotność, obecność tlenu, podwyższona temperatura oraz ekspozycja na światło. Czynniki te prowadzą do utleniania jonów Sn(II) do Sn(IV), czego skutkiem jest powstaniem nisko krystalicznego SnO₂ oraz nowego materiału perowskitowego o zmienionej stechiometrii, np. FA₂SnI₆.^{168,171} Podczas, gdy degradacja prototypowego FASnI₃ została już opisana w literaturze, proces rozpadu materiałów opartych na kationach nadwymiarowych wciąż nie został dokładnie poznany. W przypadku FASnI₃ pierwszym etapie następuje zmiana intensywności refleksów w czasie, wraz z jednoczesnym przesunięciem wartości maksymalnych w stronę wyższych kątów 2θ, przykładowo z 14,06 do 14,07 dla (001).¹⁶⁶ Efekt ten jest spowodowany częściowym utlenianiem Sn(II) ($r_{\text{Sn(II)}} = 110$ pm) do Sn(IV) ($r_{\text{Sn(IV)}} = 69$ pm) i prowadzi do zmniejszenia komórki elementarnej. Przyjmuje się, że degradacja FASnI₃ rozpoczyna się w ciągu zaledwie kilku minut od ekspozycji tego materiału na działanie powietrza.²⁵³

Badania szybkości degradacji materiałów perowskitowych opartych na nadwymiarowym jonie DMA⁺ przeprowadzono przy pomocy PXRD monitorując postęp procesu degradacji po ekspozycji próbki na działanie powietrza. Pomiarów rozpoczynano w godzinach wieczornych, aby ograniczyć wpływ światła jako dodatkowego czynnika przyspieszającego degradację. Wilgotność względna wewnątrz komory eksperymentalnej w dniu pomiarów wynosiła $\sim 30 \pm 5\%$. Dyfraktogram uzyskany w pierwszym pomiarze ($t = 0$ min) wykazywał refleksy charakterystyczne dla DMASnI₃, opisane w pierwszej części rozdziału (Rys. 73a). Kolejne pomiary, wykonywane w regularnych interwałach, były zbliżone do dyfraktogramu próbki wyjściowej. Szczegółowa analiza intensywności refleksów wykazała, że po upływie około 570 minut od rozpoczęcia pomiarów pojawiają się pierwsze oznaki postępującego procesu degradacji, widoczne jako zmniejszenie intensywności refleksu (101) przy $2\theta \sim 11,78^\circ$ o około 10% względem wartości początkowej. Po 1470 minutach (tj. 24,5 h) intensywność tego refleksu zmniejszyła się o aż 39%, co wskazuje na znaczne pogorszenie krystaliczności materiału. Jak wspomniano w części literaturowej, degradacja jest związana z utlenianiem Sn(II) do Sn(IV), co prowadzi do wyraźnego zmniejszenia intensywności refleksu (101) po ekspozycji próbek na

powietrze. Proces ten objawia się również dodatnim przesunięciem refleksu, wskazującym na kurczenie się komórki elementarnej.^{254,255} Przykładowo, odbicie przy $2\theta = 11,78^\circ$ zmieniło swoją pozycję do $2\theta = 11,82^\circ$ po upływie 570 minut pomiaru. Zmiana ta jest wynikiem redukcji parametrów sieci wynikających z utleniania Sn(II) do Sn(IV), którego mniejszy promień jonowy wpływa na zmniejszenie sieci krystalicznej. Zaskakującym wynikiem okazało się rozpoczęcie procesu degradacji DMASnI_3 po około 9 godzinach od ekspozycji próbki na powietrze. Porównując te wstępne wyniki badań z doniesieniami literaturowymi, w których wykazano, że czysty FASnI_3 ulega rozpadowi po kilku minutach w porównywalnych warunkach²⁵³, można wnioskować, że wprowadzenie jonów DMA^+ może przyczynić się do zwiększenia odporności materiału na utlenianie Sn(II) do Sn(IV) oraz zmiany strukturalne wywołane czynnikami zewnętrznymi. Badania te czynią jon DMA^+ obiecującym kandydatem do stabilizacji sieci perowskitowych wykazujących niską stabilność strukturalną.



Rys. 73. (a) Dyfraktogramy DMASnI_3 zmierzone przy rozpoczęciu ekspozycji na działanie powietrza oraz po upływie: 90, 12, 570 oraz 1470 minut. (b) Przybliżenie dyfraktogramu w zakresie $2\theta = 10 - 14^\circ$ ukazujący spadek intensywności refleksu wraz z kolejnymi

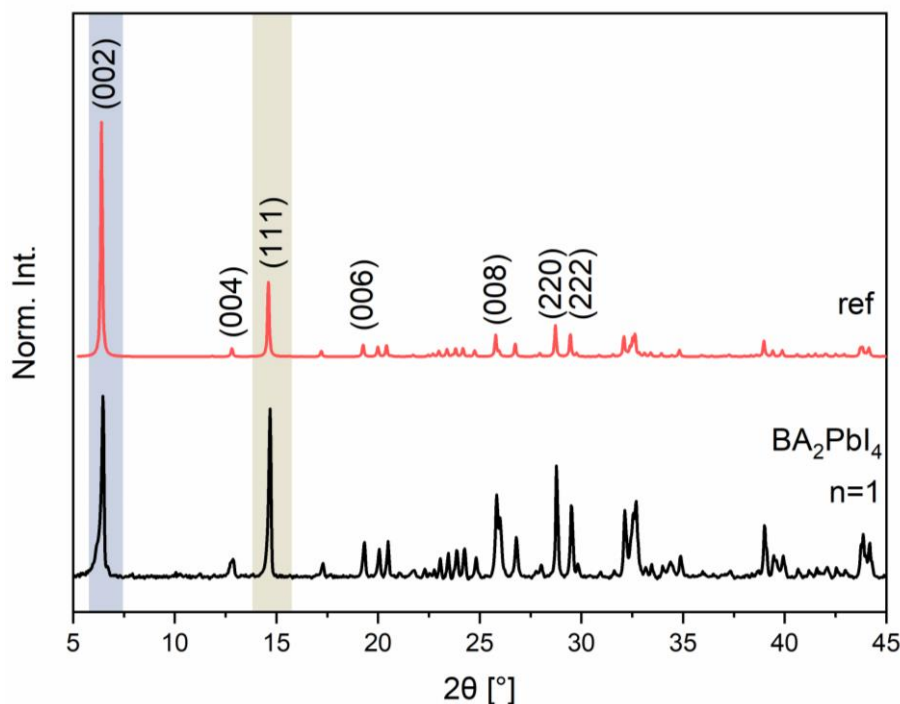
III.4. Synteza mechanochemiczna dwuwymiarowych (2D) perowskitów warstwowych

III.4.1. Synteza mechanochemiczna oraz właściwości 2D $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ perowskitów warstwowych zawierających kation butyloamoniowy

O ile efektywna synteza 3D perowskitów halogenkowych z użyciem metody mechanochemicznej jest dobrze udokumentowana w literaturze^{216,217,256,257}, to otrzymywanie 2D perowskitów o kontrolowanej liczbie warstw stanowi wciąż duże wyzwanie; zwykle mechanosynteza 2D materiałów prowadziła do wytwarzania niejednorodnych materiałów warstwowych.²²³ Dwuwymiarowe perowskity halogenkowe tworzą warstwy nieorganiczne oddzielane przez kationy dystansujące. Badania przedstawione w niniejszym Rozdziale obejmowały syntezę 2D perowskitów z wykorzystaniem wybranych długołańcuchowych kationów organicznych: jodku n-butyloamoniowego, jodku n-heksylamoniowego oraz jodku n-oktylamoniowego. W literaturze dostępne są doniesienia opisujące otrzymanie w procesie syntezy mokrej dwuwymiarowych materiałów perowskitowych o wzorze ogólnym $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ z szeroko zróżnicowaną liczbą warstw n .^{258–260} Natomiast podejście mechanochemiczne nie zostało dotychczas opracowane dla tej grupy materiałów, co sugeruje trudności z uzyskaniem jednorodnych materiałów o wysokiej czystości fazowej za pomocą tej metody. W kolejnym zadaniu cząstkowym związanym z inżynierią kompozycyjną perowskitów halogenkowych, podjęto się opracowania efektywnej metody wytwarzania jednorodnych dwuwymiarowych materiałów perowskitowych na drodze syntezy mechanochemicznej.

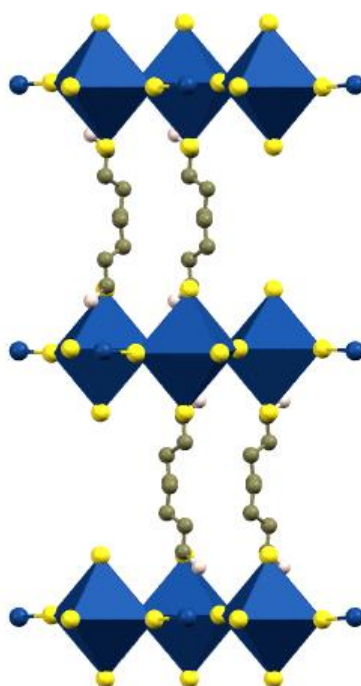
Do syntezy BA_2PbI_4 użyto prekursorów: BAI oraz PbI_2 , które umieszczono w naczyniu mielącym w odpowiednich stosunkach molowych wraz z kulami agatowymi, a następnie poddano działaniu elektrycznego młyna na czas trwania syntezy. Szczegółowy opis syntezy znajduje się w części eksperymentalnej. Otrzymany materiał poddano analizie strukturalnej oraz określeniu czystości fazowej za pomocą PXRD. Na rysunku 74 przedstawiono dyfraktogram otrzymanego związku, który przedstawia liczne refleksy, spośród których najintensywniejsze znajdują się przy kątach $2\theta = 6,4^\circ, 12,8^\circ, 14,6^\circ, 19,3^\circ, 25,8^\circ, 28,7^\circ, 29,5^\circ$, odpowiadających kolejno płaszczyznom krystalograficznym: (002), (004), (111), (006), (008), (220), (222). Szczególnie silne odbicie przy $2\theta \sim 6,4^\circ$ jest charakterystyczne dla perowskitowych struktur warstwowych i świadczy o preferowanej orientacji krystalitów wzdłuż płaszczyzn (002). Porównanie uzyskanego dyfraktogramu z danymi literaturowymi

potwierdziło pomyślne otrzymanie czystej fazy BA_2PbI_4 , bez obecności początkowych reagentów. Na podstawie literaturę określono, że związek ten krystalizuje w strukturze rombowej, należącej do grupy przestrzennej $Pbca$.^{261,262}



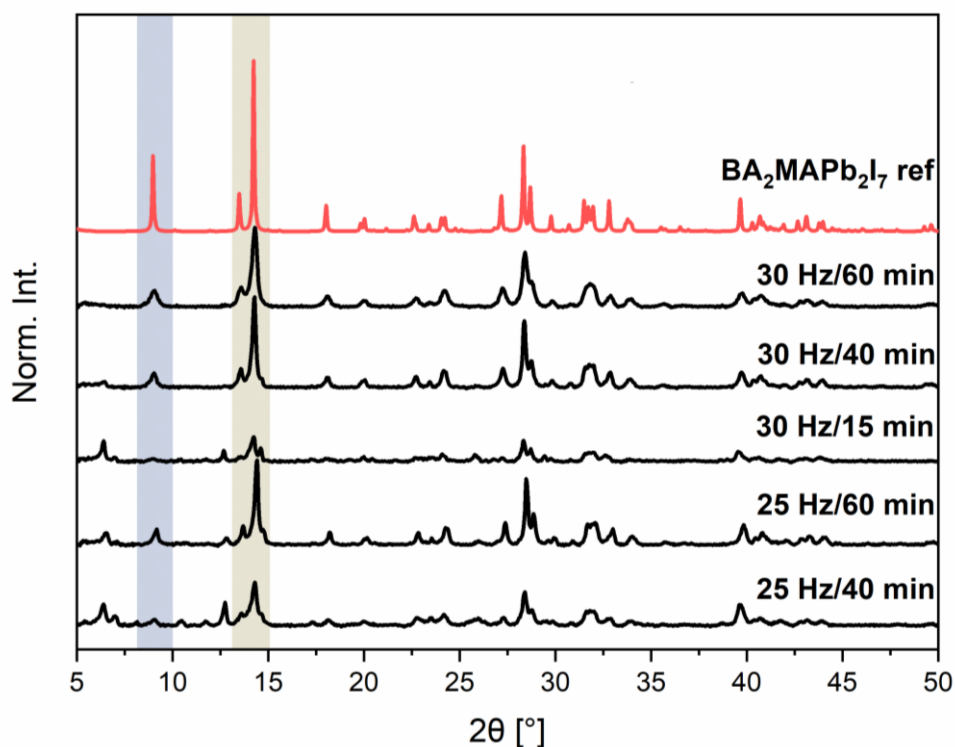
Rys. 74. Dyfraktogramy warstwowego perowskitu dwuwymiarowego o wzorze BA_2PbI_4 ($n = 1$).

Komórka elementarna 2D perowskitu warstwowego o $n = 1$ składa się z naprzemiennie ułożonych warstw nieorganicznych i organicznych (Rys. 75). Część nieorganiczna zbudowana jest z oktaedrów $[\text{PbI}_6]^{4-}$ połączonych narożami, które tworzą uporządkowaną warstwę sieci perowskitu. Pomędzy tymi warstwami znajdują się długołańcuchowe kationy organiczne, które w przypadku opisywanej struktury stanowią kationy butyloamoniowe. Długość zastosowanego kationu organicznego reguluje odstęp pomiędzy sąsiednimi warstwami nieorganicznymi, co wpływa na właściwości optoelektroniczne materiału, w tym przede wszystkim na szerokość przerwy energetycznej.



Rys. 75. Struktura krystaliczna 2D perowskitu warstwowego BA_2PbI_4 ($n = 1$) w temperaturze pokojowej.

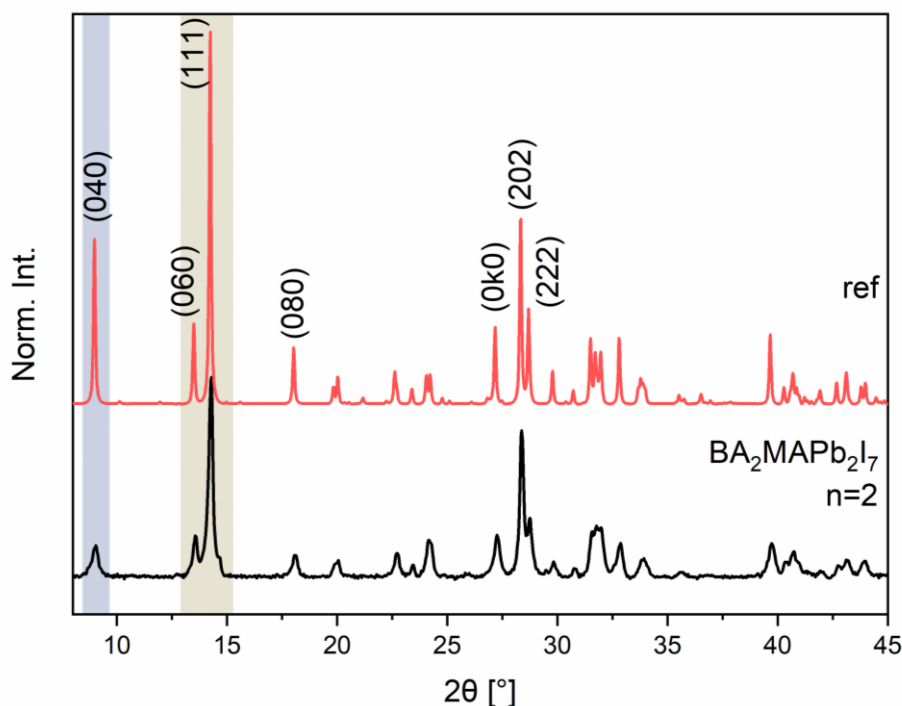
W kolejnej części badań podjęto optymalizację procesu bezrozpuszczalnikowej syntezy mechanochemicznej w celu otrzymania dobrze zdefiniowanych strukturalnie wyższych członów serii perowskitów warstwowych typu Ruddlesden-Popper. Szczegółowy opis syntezy przedstawiono w części eksperymentalnej. W pierwszym etapie badań podjęto próbę otrzymania $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ z zastosowaniem syntezy mechanochemicznej przy zmiennych parametrach procesu, takich jak częstotliwość i czas mielenia. Podobnie, jak w przypadku syntezy DMAPbBr_3 , parametry te mają kluczowe znaczenie w przypadku materiałów perowskitowych, wpływając bezpośrednio na czystość fazową produktu. W eksperymencie zastosowano różne warunki mielenia: częstotliwość 25 Hz i 30 Hz oraz czas trwania syntezy wynoszący 15, 40 i 60 minut. We wszystkich przypadkach użyto czterech kule agatowych. Otrzymane próbki poddano analizie za pomocą PXRD oraz spektroskopii UV-Vis. Dyfraktogramy materiałów perowskitowych otrzymanych w różnych warunkach syntezy przedstawiono na Rysunku 76.



Rys. 76. Dyfraktogramy PXRD otrzymanych na drodze optymalizacji materiałów perowskitowych.

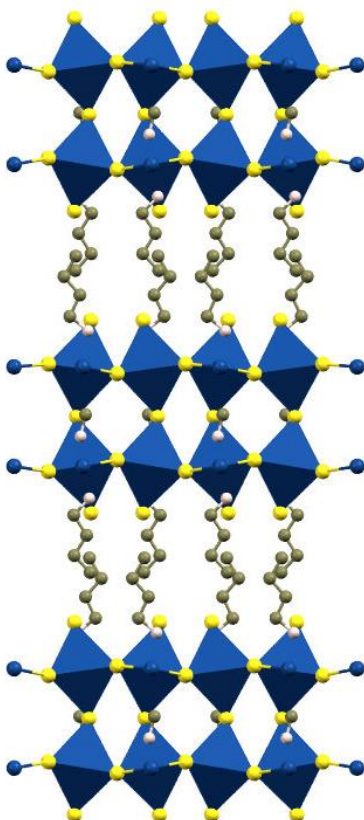
Dyfraktogramy otrzymanych materiałów porównano wraz z danymi referencyjnymi dostępnymi w literaturze naukowej dla struktury $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ ($n=2$) oraz poszczególnych reagentów wyjściowych. Na podstawie analizy uzyskanych dyfraktogramów stwierdzono, że zastosowanie częstotliwości mielenia 25 Hz jest niewystarczające do otrzymania jednorodnej fazy perowskitu warstwowego. Z kolei w warunkach mielenia z częstotliwością 30 Hz przez 15 minut zaobserwowano obecność refleksu przy kącie $2\theta \sim 12,8^\circ$, pochodzącego od nieprzereagowanego PbI_2 , co świadczy o niedostatecznej efektywności procesu syntezy mechanochemicznej. Dodatkowo, stosując krótsze czasy mielenia oraz niższą częstotliwość zaobserwowano występowanie wielu niezidentyfikowanych refleksów, które mogą pochodzić od mieszanych faz pośrednich, co sugeruje na tworzenie się częściowych produktów reakcji. Uzyskane wyniki wskazują, że odpowiednie dobranie parametrów syntezy mechanochemicznej jest kluczowe dla uzyskania materiałów warstwowych czystych fazowo. Wydłużenie czasu syntezy do co najmniej 40 minut oraz zastosowanie odpowiedniej częstotliwości mielenia prowadzi do zaniku refleksów pochodzących od substratów wyjściowych oraz pojawieniu się odbić charakterystycznych dla struktury $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$. Dyfraktogram 2D quasi-perowskitu $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ ($n=2$), otrzymanego w wyniku syntezy mechanochemicznej prowadzonej

z częstotliwością 30 Hz przez 40 minut wykazuje obecność charakterystycznych refleksów dla tego typu materiałów zlokalizowanych w zakresie niskich kątów 2θ . Najintensywniejsze z nich zaobserwowano przy wartościach $2\theta = 9,0^\circ$; $13,6^\circ$; $14,3^\circ$; $18,1^\circ$; $27,3^\circ$; $28,4^\circ$ oraz $28,8^\circ$, które odpowiadają kolejno płaszczyznom krystalograficznym: (040), (060), (111), (080), (0k0), (202) i (222). Refleksy zlokalizowane przy $2\theta = 9,0^\circ$ oraz $13,6^\circ$, odpowiadające płaszczyznom (040) i (060) i świadczą o uporządkowanym, równoległym ułożeniu warstw względem podłoża, co jest charakterystyczne dla perowskitów warstwowych. Dodatkowo, porównując oba dyfraktogramy zaobserwowano, że dla materiału syntezowanego przez 40 minut występuje refleks w niskim zakresie kątowym ($2\theta \sim 6,5^\circ$), który przypisuje się płaszczyźnie (020), odpowiadającej powtarzalnemu odstępowi między warstwami w strukturze typu Ruddlesden-Popper. Obecność tego refleksu sugeruje wyższy stopień uporządkowania strukturalnego. Brak tego odbicia może wskazywać na częściowe uformowanie struktury lub mniejszy stopień orientacji krystalitów względem podłoża. Analiza uzyskanych dyfraktogramów wskazuje na otrzymanie czystej fazy perowskitu $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ o $n = 2$. Otrzymany związek, należący do grupy perowskitów warstwowych typu Ruddlesden-Popper krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej $Cc2m$, co jest zgodne z danymi literaturowymi (Rys.78).^{262,263}



Rys. 77. Dyfraktogram warstwowego perowskitu dwuwymiarowego o wzorze $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ wraz z danymi referencyjnymi.

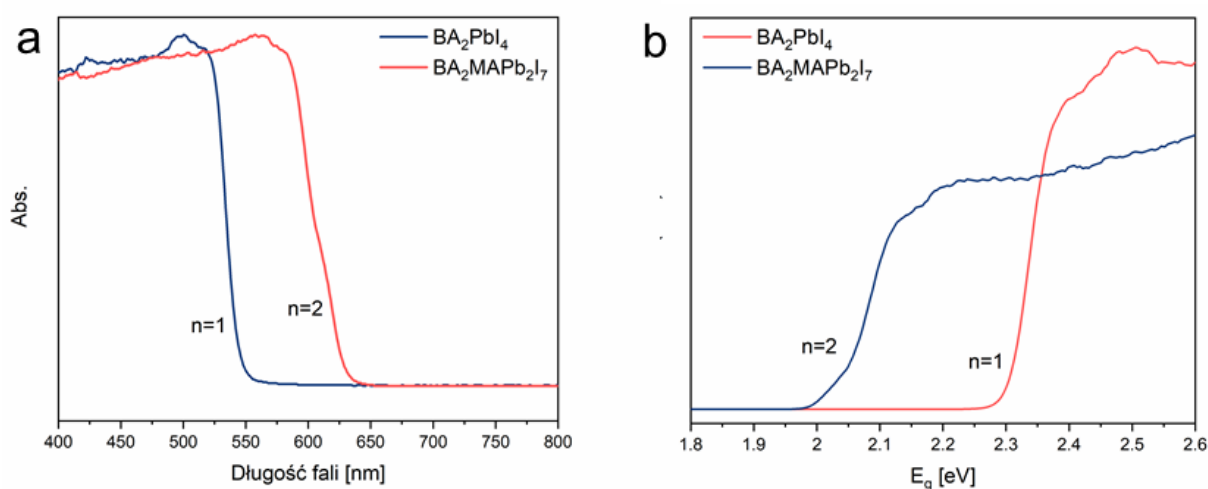
Dalsza analiza dyfraktogramu otrzymanego 2D perowskitu warstwowego $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ umożliwiła dokładniejsze scharakteryzowanie jego struktury. Refleksy typu (0k0) odpowiadają kierunkowi układania się kolejnych warstw. Na podstawie równanie Bragga²⁶⁴ określono odległości międzypłaszczyznowe dla refleksów zlokalizowanych przy $2\theta = 9,0^\circ$ (040), $13,6^\circ$ (060), $18,1^\circ$ (080) oraz $27,3^\circ$ (0120). Uzyskane wartości d wynoszą kolejno: 9,82 Å, 6,50 Å, 4,90 Å oraz 3,26 Å. Płaszczyzny te są charakterystyczne dla uporządkowanego, równoległego ułożenia warstw w strukturach perowskitów warstwowych. Na podstawie uzyskanych wyników, wyznaczono długość krawędzi b komórki elementarnej, której wartość średnia wynosi 39,15 Å.



Rys. 78. Struktura krystaliczna 2D perowskitu $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$) w temperaturze pokojowej.

Właściwości optoelektroniczne otrzymanych materiałów badano przy pomocy spektroskopii odbiciowej UV-Vis-NIR. Widmo absorpcji BA_2PbI_4 ($n = 1$) wykazuje krawędź absorpcji w okolicach 550 nm i ulega przesunięciu w stronę dłuższych fal do 600 nm dla $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$) wraz ze zmianą ilości warstw (Rys. 79a). Na podstawie widm UV-Vis, przy założeniu

bezpośredniego charakteru przejścia elektronowego²⁶⁵ obliczono szerokość przerwy energetycznej, która uległa zmniejszeniu wraz ze wzrostem ilości warstw w 2D perowskicie i wynosiła kolejno 2,27 oraz 2,0 eV (Rys. 79b). Wyznaczone wartości przerwy energetycznej są zgodne z danymi literaturowymi, co dodatkowo potwierdza skuteczne otrzymanie warstwowego perowskitu $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$. Porównanie właściwości strukturalnych oraz optoelektronicznych uzyskanych mechanochemicznie perowskitów warstwowych zebrano w Tabeli 6.



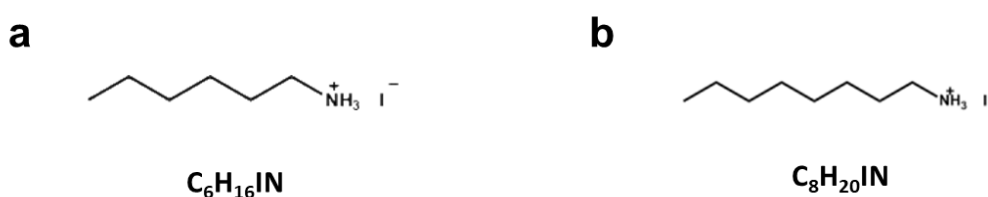
Rys. 79. Właściwości optoelektroniczne 2D perowskitów warstwowych BA_2PbI_4 ($n = 1$) oraz $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$): widma absorpcji (a), wykresy Tauc'a (b).

Tabela 6. Zestawienie właściwości BA_2PbI_4 ($n = 1$) oraz $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$).

	BA_2PbI_4	$\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$
Liczba warstw	1	2
Wzór empiryczny	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PbI}_4$	$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Pb}_2\text{I}_7$
Masa molowa	862,90	1483,04
Układ krystalograficzny	rombowy	rombowy
Grupa przestrzenna	<i>Pbca</i>	<i>Cc2m</i>
E_g (eV)	2,27	2,0

III.4.2. Synteza mechanochemiczna perowskitów dwuwymiarowych, zawierających długołańcuchowe kationy dystansujące.

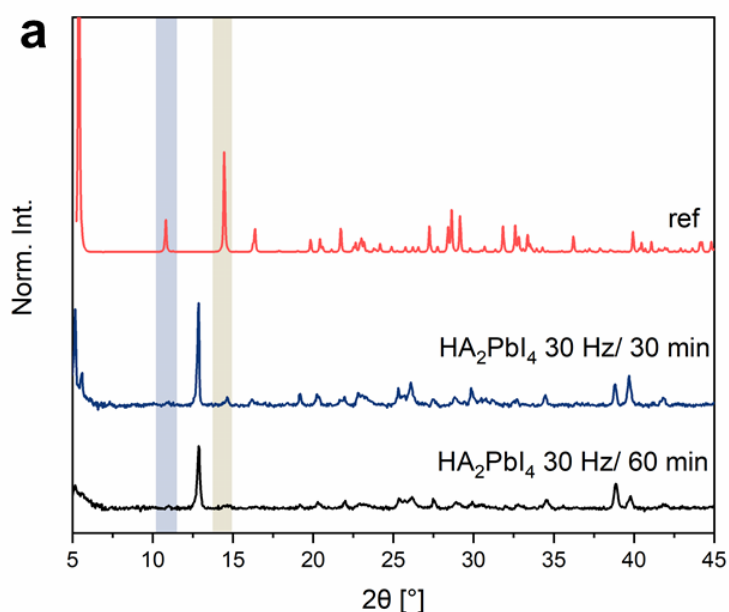
W kolejnej części badań skupiono się na możliwości wprowadzenia innych długołańcuchowych kationów dystansujących do dwuwymiarowej struktury perowskitowej $R_2MA_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$. Materiały, podobnie jak w przypadku struktur opartych na kationie butyloamoniowym, poddano syntezie mechanochemicznej. Do badań użyto organicznych cząsteczek długołańcuchowych, takich jak: jodek n-heksyloamoniowy (HAI) oraz jodek n-oktyloamoniowy (OAI), których wzory przedstawiono na rys 80.



Rys. 80. Wzór półstrukturalny oraz empiryczny: jodku n-heksylamoniowego (a), jodku n-oktyloamoniowego (b).

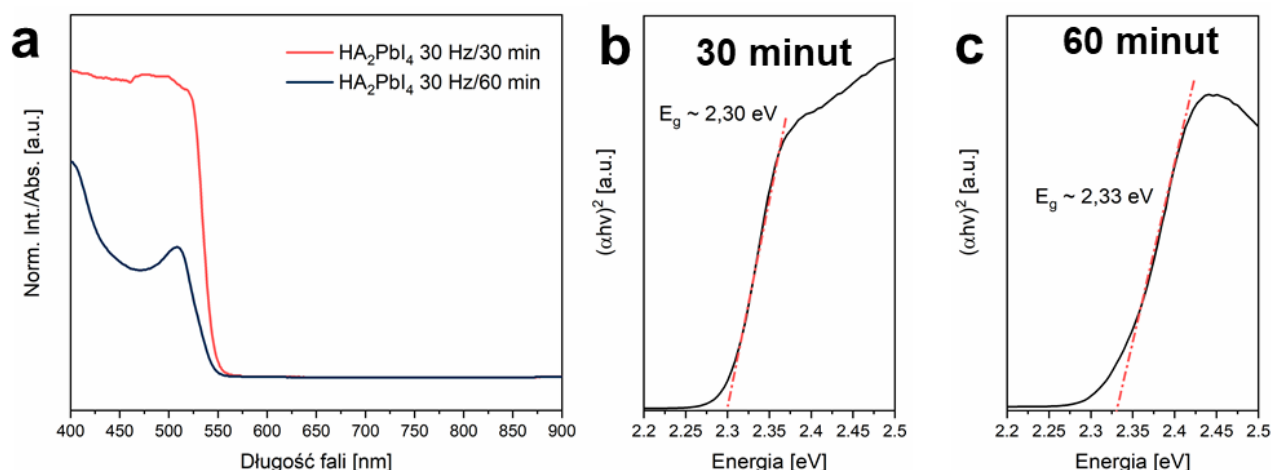
Próbie otrzymania materiałów przeprowadzono poprzez ucieranie odpowiednich prekursorów: HAI i PbI_2 oraz w przypadku drugiego materiału: OAI i PbI_2 używając automatycznego młyna kulowego. Szczegóły syntezy przedstawiono w części eksperymentalnej. W eksperymentach zastosowano dwie procedury syntezy, które obejmowały analizę wpływu dwóch różnych długości prowadzenia syntezy. W obu przypadkach częstotliwość mielenia wynosiła 30 Hz, jednak czas syntezy wynosił kolejno 30 oraz 60 minut. Charakterystykę strukturalną i optyczną otrzymanych związków przeprowadzono z wykorzystaniem PXRD oraz spektroskopii odbiciowej w zakresie UV-Vis-NIR, na podstawie której określono również wartość przerwy energetycznej. Dyfraktogram materiału perowskitowego o wzorze HA_2PbI_4 przedstawia refleksy, przy czym najintensywniejsze z nich znajdują się przy wartościach 2θ równych: $4,7^\circ$, $5,2^\circ$, $12,3^\circ$, $14,6^\circ$, $19,3^\circ$, $25,3^\circ$ oraz $26,2^\circ$. Dyfraktogram materiału perowskitowego syntezerowanego w czasie 60 minut przedstawia refleksy zlokalizowane przy tych samych kątach 2θ , lecz różniące się krystalicznością. W porównaniu z próbką otrzymaną w czasie 30 minut, refleksy przy $2\theta \sim 5,2^\circ$, a także $14,6^\circ$ w próbce syntezerowanej w czasie 60 minut są wyraźnie szersze i mniej intensywne, co może wskazywać na niższy stopień uporządkowania krystalicznego. Porównanie otrzymanych dyfraktogramów z danymi literaturowymi dla

warstwowych perowskitów typu Reddlesden-Popper o $n = 1$ wskazuje na nieudaną próbę otrzymania perowskitu warstwowego o wzorze HA_2PbI_4 . Zarówno synteza prowadzona przez 30 minut, jak i wydłużona do 60 minut, nie prowadzą do powstania struktury warstwowej charakterystycznej dla tego typu perowskitów. W przedstawionym przypadku zmiana czasu syntezy nie wpływa istotnie na strukturę otrzymanego materiału.



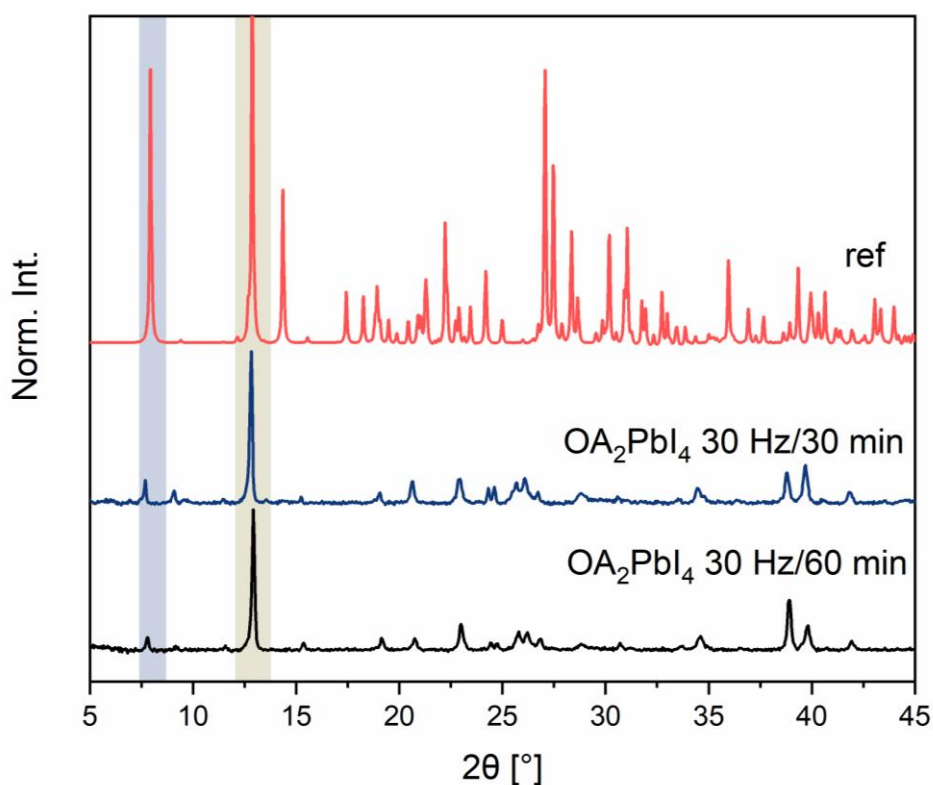
Rys. 81. Dyfraktogramy perowskitu warstwowego HA_2PbI_4 , otrzymanego metodą syntezy mechanochemicznej, przy czasach mielenia 30 minut oraz 60 minut.

Odcięcie absorpcji światła występuje przy 525 nm dla HA_2PbI_4 syntezowanej przez 30 minut i przesuwa się do 515 nm dla próbki otrzymywanej w czasie 60 minut (Rys. 82). Skutkuje to zmianą wartości szerokości przerwy energetycznej z 2,30 na 2,33 eV odpowiednio dla próbki syntezowanej 30 oraz 60 minut.



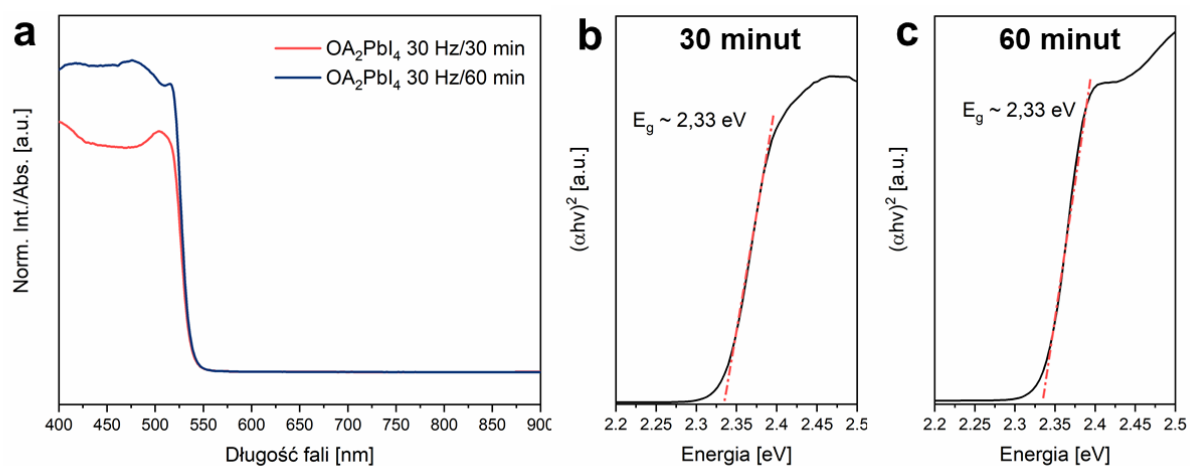
Rys. 82. Charakterystyka optyczna materiału uzyskanego poprzez mielenie jodku n-heksylamoniowego z PbI₂: (a) widmo absorpcji; (b) wykres Tauc'a po 30 minutach mielenia; (c) wykres Tauc'a po 60 minutach mielenia.

Na Rysunku 83 przedstawiono dyfraktogram materiału perowskitowego, w którym jako cząsteczkę dystansującą użyto kation oktyloamoniowy (OA). Analiza dyfraktogramu próbki otrzymywanej metodą syntezy mechanochemicznej trwającej 30 minut wykazała obecność refleksów w pozycjach 2θ równych: $7,74^\circ$, $9,09^\circ$, $12,93^\circ$, $19,05^\circ$ oraz $20,6^\circ$. W przypadku próbki syntezowanej przez 60 minut uzyskano bardzo podobny obraz dyfrakcyjny przy czym zaobserwowano różnice w intensywności poszczególnych refleksów, co może świadczyć o zmianie krystaliczności badanej próbki.



Rys. 83. Dyfraktogramy perowskitu warstwowego OA_2PbI_4 , otrzymanego metodą syntezy mechanochemicznej, przy czasach mielenia 30 minut oraz 60 minut.

W przypadku OA_2PbI_4 krawędź absorpcji znajduje się przy 517 nm dla obu próbek, niezależnie od czasu trwania syntezy, co wskazuje na stabilność szerokości przerwy energetycznej otrzymanego materiału, która wynosi 2,33 eV (Rys. 84 a - c). Stała wartość wskazuje na braku różnic w strukturze elektronowej badanych próbek. Podobnie jak w przypadku HA_2PbI_4 uzyskane wyniki świadczą o nieudanej próbie otrzymania perowskitu OA_2PbI_4 i konieczności przeprowadzenia bardziej szczegółowej optymalizacji procesu.



Rys. 84. Charakterystyka optyczna materiału uzyskanego poprzez mielenie jodku n-oktyloamoniowego z PbI₂: (a) widmo absorpcji; (b) wykres Tauca po 30 minutach mielenia; (c) wykres Tauca po 60 minutach mielenia.

IV. Podsumowanie

Hybrydowe nieorganiczno-organiczne perowskity halogenkowe reprezentują nową klasę materiałów półprzewodnikowych o ogromnym potencjale zastosowań w wytwarzaniu ogniw słonecznych. Obecnie najpopularniejszymi i najintensywniej badanymi materiałami perowskitowymi są kompozycje wywodzące się z prototypowego materiału FAPbI_3 , które stanowią podstawową warstwę aktywną w perowskitowych ogniwach słonecznych charakteryzujących się rekordowymi stopniami konwersji energii na poziomie powyżej 26%. Dlatego jednym z nieustannych wyzwań jest poszukiwanie nowych materiałów perowskitowych i stabilizacja pożądanych faz na drodze inżynierii kompozycyjnej z innymi jonami. Hybrydowe materiały perowskitowe charakteryzują się jonową strukturą i dużą elastycznością sieci krystalicznej, co czyni je wyjątkowo podatnymi na uleganie strukturalnym przejściom fazowym pod wpływem czynników zewnętrznych, stąd innym aktualnym wyzwaniem jest badanie przemian fazowych indukowanych zmianami temperatury i ciśnienia oraz określenie wpływu tych przemian na właściwości optoelektroniczne.

W świetle powyższego, w pierwszej części pracy podjęto szczegółowe badania związane ze stabilizacją matrycy FAPbI_3 poprzez wprowadzenie do sieci krystalicznej relatywnie dużego kationu dimetyloamoniumowego (DMA^+) oraz określeniem właściwości otrzymanych materiałów. Zastosowanie syntezy mechanochemicznej pozwoliło na skuteczne włączenie DMA do matrycy FAPbI_3 , wykazując mieszalność w całym zakresie podstawienia przy zachowaniu wysokiej czystości fazowej tworzących się materiałów perowskitowych 1D o wzorze $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$. Ponadto, otrzymane 1D perowskitoidy zbadano pod kątem możliwości występowania przejść fazowych indukowanych podwyższoną temperaturą. Zastosowanie technik termogravimetrycznych oraz kalorymetrycznych wykazało możliwość występowania zmian strukturalnych, które następnie szczegółowo zbadano przy pomocy in-situ VT-PXRD. Analiza wykazała występowanie szerokiej gamy politypów, których tworzenie jest zależne od składu chemicznego oraz temperatury. W wyniku badań zidentyfikowano obecność politypu 4H oraz w szczególności $\alpha/3\text{C}$, który ma szczególne znaczenie w zastosowaniach perowskitów do urządzeń przetwarzających energię świetlną. Co więcej, przedstawione badania dla materiałów perowskitoidowych 1D $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ po raz pierwszy wykazały, że warunki przetwarzania mają istotny wpływ na przebieg przemiany fazowej. Szybkie ogrzewanie materiałów prowadzi do segregacji faz, podczas gdy powolne, stopniowe ogrzewanie sprzyja tworzeniu się materiałów jednofazowych. Następnie opracowano

oryginalną metodę syntezy mokrej prowadzącej do otrzymania monokryształów 1D DMAPbI₃ o unikalnej morfologii w formie mikrorurek. Jednocześnie wykazano, że materiał ten ulega przejściu fazowemu przy zastosowaniu wysokiego ciśnienia ze struktury heksagonalnej do układu trójskośnego. Zaprezentowane badania podkreślają konieczność dopracowania procedur eksperymentalnych związanych z otrzymywaniem pożądaných faz, które w każdym przypadku powinny być precyzyjnie określone, w celu zapewnienia wysokiej kontroli oraz powtarzalności procesu syntezy. Otrzymane wyniki powinny przyczynić się do optymalizacji warunków przetwarzania tego typu materiałów dla nowoczesnych zastosowań optoelektronicznych. Jednocześnie uzyskane wyniki rozszerzają dotychczasową wiedzę na temat perowskitów niskowymiarowych ze szczególnym uwzględnieniem perowskitoidów 1D, które obecnie budzą coraz większe zainteresowanie.

W Rozdziale III.2 przedstawiono syntezę oraz charakterystykę bromkowo-halogenkowych perowskitów opartych na matrycy FAPbBr₃ i inkorporowanym ponadwymiarowym kationem DMA. W wyniku szeregu reakcji mechanochemicznych otrzymano serię perowskitów mieszanych o wzorze DMA_xFA_{1-x}PbBr₃. Zbadano budowę i czystość otrzymanych materiałów z użyciem metody PXRD oraz spektroskopii UV-Vis-NIR. Brak obecności reagentów początkowych we wszystkich próbkach potwierdza efektywność syntezy mechanochemicznej bromkowo-ołowiowych perowskitów halogenkowych. Co więcej, badania wykazały możliwość wbudowania do 30% molowych ponadwymiarowego jonu dimetyloamoniowego do sieci α -FAPbBr₃. Dodatkowo, materiały poddano analizie zachowania termicznego. Analiza TGA potwierdziła ich stabilność termiczną do temperatury około 280°C. W przedstawionych w poprzednim Rozdziale wynikach wykazano, że występowanie przejścia termicznego jest ściśle zależne szybkości ogrzewania. Na tej podstawie podjęto próbę potwierdzenia tego zjawiska przy wolnym ogrzewaniu. Wybrany mechanoperowskit DMA_{0.10}/FA_{0.90} poddano procesowi wolnego wygrzewania, a uzyskane wyniki ostatecznie potwierdziły brak przejścia termicznego w zakresie temperatur 25 – 240°C. Przedstawione wyniki dostarczają nowych informacji na temat mieszalności perowskitów metalo-halogenkowych oraz stanowią solidną podstawę do dalszych badań nad stabilizacji sieci FAPbBr₃ poprzez wprowadzanie jonów organicznych. Ponadto rozszerzają aktualny stan wiedzy dotyczący zachowania termicznego materiałów perowskitowych z udziałem ponadwymiarowych jonów organicznych.

Rozdział III.3 obejmował otrzymywanie cynowych perowskitów metalohalogenkowych za pomocą metody mechanochemicznej, a także możliwość wbudowywania jonów ponadwymiarowych w sieć FASnI_3 . Bezrozpuszczalnikowa synteza perowskitów cynowych stanowiła do tej pory wyzwanie ze względu na szybkość utleniania Sn(II) do Sn(IV) , co znacznie ograniczało możliwości oceny właściwości tych materiałów. Otrzymana seria materiałów nie wykazała obecności substratów początkowych, co potwierdza możliwość zastosowania syntezy mechanochemicznej do otrzymywania metalohalogenkowych perowskitów cynowych. Ponadto, wykazano możliwość inkorporacji ponadwymiarowego jonu dimetyloamonowego do sieci FASnI_3 w pozycji A-perowskitu. Początkowo zakładano możliwość wprowadzenia do około 25% jonów DMA^+ (t dla $\text{DMA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{SnI}_3 = 0,9997$). Wbrew tym założeniom oraz doniesieniom literaturowym, wskazującym na możliwość podstawienia jonu DMA na poziomie do 20%, przeprowadzone badania wykazały, że w procesie mechanochemicznym możliwe jest wprowadzenie aż do 35% molowych jonów DMA^+ . Ponadto, przeprowadzono wstępne badania stabilności otrzymanych materiałów, sprawdzając czy materiał perowskitowy oparty na ponadwymiarowym jonie może spowolnić proces degradacji perowskitów cynowych. Przeprowadzone in-situ badania degradacji czystego DMASnI_3 wykazały, że materiał ten zaczyna degradować po upływie 570 minut od rozpoczęcia ekspozycji tego materiału na powietrze. Natomiast analogiczne badania z udziałem materiałów kompozycyjnych $\text{DMA}_x\text{FA}_x\text{SnI}_3$ ze względu na ich złożoność wykraczały poza zakres prezentowanej rozprawy i są przedmiotem dalszych badań.

Otrzymywanie 2D perowskitów o kontrolowanej liczbie warstw stanowi wciąż duże wyzwanie. W Rozdziale III.4 przedstawiono wyniki badań obejmujące sposób otrzymywania dwuwymiarowych (2D) perowskitów halogenkowych za pomocą bezrozpuszczalnikowej syntezy mechanochemicznej. Optymalizacja i odpowiedni dobór parametrów syntezy mechanochemicznej pozwoliły na uzyskanie czystej fazy perowskitu BA_2PbI_4 ($n=1$) jak i po raz pierwszy materiału $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ dla $n = 2$. Otrzymane mechanoperowskity warstwowe zbadano pod kątem właściwości optoelektronicznych, na podstawie których wyznaczono wartości przerwy energii wzbronionej. Zaobserwowano, że energia ta malała wraz ze wzrostem ilości warstw nieorganicznych. Ponadto, podjęto także próby otrzymania innych perowskitów 2D z wykorzystaniem długołańcuchowych kationów organicznych. Wyniki tych badań wykazały, że zastosowane warunki syntezy wymagają dalszej optymalizacji i konieczne jest przeprowadzanie kolejnych badań obejmujących modyfikację parametrów syntezy. Przedstawione wyniki stanowią solidną podstawę do dalszych badań nad syntezą perowskitów

warstwowych metodą mechanochemiczną z różnymi kationach organicznych i mogą przyczynić się do rozwoju nowych urządzeń opartych na perowskitach 2D.

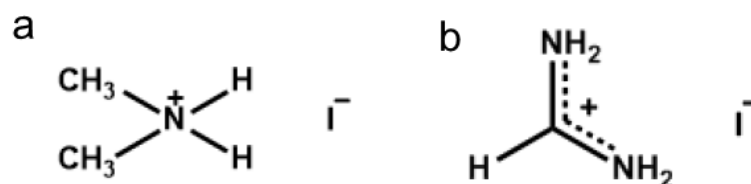
Przedstawione w niniejszej pracy badania potwierdzają, że synteza mechanochemiczna stanowi skuteczną metodę otrzymywania perowskitów halogenkowych o zróżnicowanej strukturze i właściwościach. Wykazano, że parametry procesu, takie jak częstotliwość oraz czas mielenia, w istotny sposób wpływają na czystość fazową oraz stopień krystaliczności otrzymanych materiałów. Wyniki uzyskane w ramach pracy stanowią istotny wkład w rozwój perowskitów halogenkowych poszerzając wiedzę na temat wszechstronności oraz możliwości dostosowywania właściwości pod konkretne zastosowania.

V. Część eksperymentalna

Synteza mechanochemiczna serii $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$

Związki wyjściowe:

- jodek dimetyloamoniowy (TCI) o czystości >98%
- jodek formamidyniowy (TCI) o czystości 99,99%
- jodek ołowiu (II) (Sigma Aldrich) o czystości 99,999%



Rys. 85. Reagenty wyjściowe użyte do syntezy mechanoperowskitów: jodek dimetyloamoniowy (DMAI) (a), jodek formamidyniowy (FAI) (b).

Masy substratów zastosowane w reakcjach:

Tabela 8. Masy poszczególnych reagentów użytych do syntezy mechanochemicznej serii $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$.

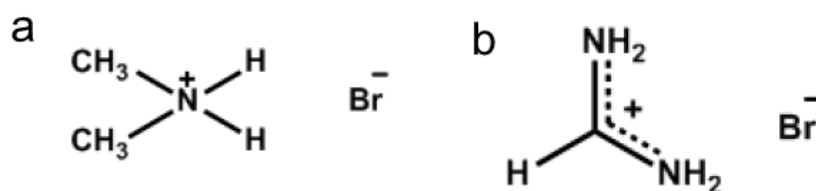
	Masa DMAI [mg]	Masa FAI [mg]	Masa PbI_2 [mg]
FAPbI_3	-	85,99	230,5
$\text{DMA}_{0,05}\text{FA}_{0,95}\text{PbI}_3$	4,33	81,69	230,5
$\text{DMA}_{0,10}\text{FA}_{0,90}\text{PbI}_3$	8,65	77,39	230,5
$\text{DMA}_{0,20}\text{FA}_{0,80}\text{PbI}_3$	17,3	68,79	230,5
$\text{DMA}_{0,30}\text{FA}_{0,70}\text{PbI}_3$	25,95	60,19	230,5
$\text{DMA}_{0,40}\text{FA}_{0,60}\text{PbI}_3$	34,6	51,59	230,5
$\text{DMA}_{0,50}\text{FA}_{0,50}\text{PbI}_3$	43,25	42,99	230,5
$\text{DMA}_{0,60}\text{FA}_{0,40}\text{PbI}_3$	51,9	34,39	230,5
$\text{DMA}_{0,70}\text{FA}_{0,30}\text{PbI}_3$	60,55	25,8	230,5
$\text{DMA}_{0,80}\text{FA}_{0,20}\text{PbI}_3$	69,2	17,2	230,5
$\text{DMA}_{0,90}\text{FA}_{0,10}\text{PbI}_3$	77,85	8,6	230,5
DMAPbI_3	86,5	-	230,5

Uwagi ogólne: Serię perowskitów mieszanych metalo-halogenkowych $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ otrzymano poprzez mielenie stałych prekursorów w temperaturze pokojowej. Materiały pakowano w naczyniach wewnątrz komory rękawicowej wypełnionej azotem, umieszczając substraty w polipropylonowych fiolkach o objętości 2 ml wraz z 5 kulami agatowymi o średnicy 5 mm. Fiolki umieszczano w specjalnych adapterach, które następnie montowano w elektrycznym młynie kulowym (Retsch MM-400). Proces mielenia prowadzono przez 30 minut przy stałych częstotliwościach wynoszących 30 Hz. Po syntezie otrzymane proszki przenoszono do szklanych fiolek, które przechowywano wewnątrz komory rękawicowej, pobierając odpowiednią ilość materiału niezbędną do danej analizy.

Synteza mechanochemiczna perowskitów $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbBr}_3$

Związki wyjściowe:

- bromek dimetyloamoniowy (TCI) o czystości 99,99%
- bromek formamidyniowy (Greatcell Solar Materials) o czystości >99%
- bromek ołowiu (II) (TCI) o czystości >98%



Rys. 86. Reagenty wyjściowe użyte do syntezy mechanochemicznej serii kompozycji $\text{Br-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$: bromek dimetyloamoniowy (DMABr) (a), bromek formamidyniowy (FABr) (b).

Masy substratów zastosowane w reakcjach:

Tabela 9. Masy poszczególnych reagentów użytych do syntezy mechanochemicznej serii Br-DMA_x/FA_{1-x}.

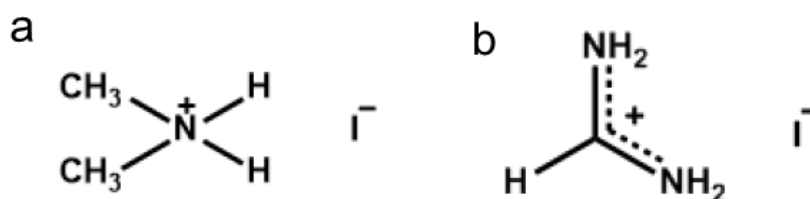
	Masa DMABr [mg]	Masa FABr [mg]	Masa PbBr ₂ [mg]
FAPbBr₃	-	62,49	183,51
Br-DMA_{0.10}/FA_{0.90}	6,30	56,24	183,51
Br-DMA_{0.20}/FA_{0.80}	12,60	49,99	183,51
Br-DMA_{0.30}/FA_{0.70}	18,90	43,74	183,51
Br-DMA_{0.40}/FA_{0.60}	25,20	37,49	183,51
Br-DMA_{0.50}/FA_{0.50}	31,50	31,24	183,51
Br-DMA_{0.60}/FA_{0.40}	37,80	24,99	183,51
Br-DMA_{0.70}/FA_{0.30}	44,10	18,75	183,51
Br-DMA_{0.80}/FA_{0.20}	50,40	12,50	183,51
Br-DMA_{0.90}/FA_{0.10}	56,70	6,25	183,51
DMApPbBr₃	63,00	-	183,51

Uwagi ogólne: Seria materiałów perowskitowych **DMA_xFA_{1-x}PbBr₃** została otrzymana na drodze syntezy mechanochemicznej, poprzez mielenie stałych prekursorów w temperaturze pokojowej w elektrycznym młynie kulowym (Retsch MM-400). Jako substraty zastosowano odpowiednie sole organiczne i nieorganiczne o odpowiednich stosunkach molowych. Substraty umieszczano wewnątrz komory rękawicowej (atmosfera gazu obojętnego) w polipropylenowych naczyniach o objętości 2 ml. Do każdego naczynia reakcyjnego dodano 4 kule agatowe o średnicy 5 mm. Proces mielenia prowadzono przez 40 minut przy stałych częstotliwościach wynoszących 25 Hz. Po syntezie otrzymane mechanoperowskity przechowywano w atmosferze gazu obojętnego.

Synteza mechanochemiczna perowskitów z serii $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{SnI}_3$

Związki wyjściowe:

- jodek dimetyloamoniowy (TCI) o czystości 99,99%
- jodek formamidyniowy (Greatcell Solar Materials) o czystości >99%
- jodek cyny (II) (Sigma Aldrich) o czystości 99,99%



Rys. 87. Reagenty wyjściowe użyte do mechanosyntezy serii kompozycji $\text{Sn-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$: jodek dimetyloamoniowy (TCI, czystość: 99,99%) (a), jodek formamidyniowy (Greatcell Solar Materials, czystość >99%) (b).

Masy substratów zastosowane w reakcjach:

Tabela 10. Masy naważek reagentów użytych do syntezy serii perowskitów $\text{Sn-DMA}_x/\text{FA}_{1-x}$.

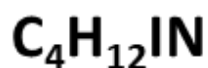
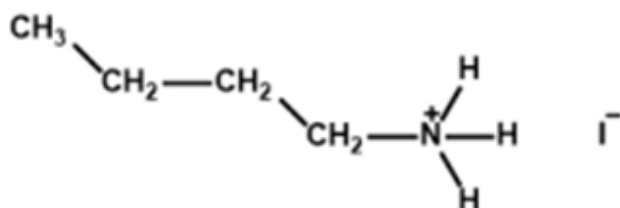
	Masa DMAI [mg]	Masa FAI [mg]	Masa SnI_2 [mg]
FASnI_3	-	85,99	186,26
$\text{Sn-DMA}_{0.05}/\text{FA}_{0.95}$	4,33	81,69	186,26
$\text{Sn-DMA}_{0.10}/\text{FA}_{0.90}$	8,65	77,39	186,26
$\text{Sn-DMA}_{0.20}/\text{FA}_{0.80}$	17,30	68,79	186,26
$\text{Sn-DMA}_{0.30}/\text{FA}_{0.70}$	25,95	60,19	186,26
$\text{Sn-DMA}_{0.35}/\text{FA}_{0.65}$	30,28	55,89	186,26
$\text{Sn-DMA}_{0.40}/\text{FA}_{0.60}$	34,60	51,59	186,26
$\text{Sn-DMA}_{0.50}/\text{FA}_{0.50}$	43,25	42,99	186,26
$\text{Sn-DMA}_{0.60}/\text{FA}_{0.40}$	51,90	34,39	186,26
$\text{Sn-DMA}_{0.80}/\text{FA}_{0.20}$	69,20	17,20	186,26
DMASnI_3	86,50	-	186,26

Uwagi ogólne: Reagenty odważano w atmosferze gazu obojętnego, wewnątrz komory rękawicowej. Następnie naczynia reakcyjne, umieszczono w dedykowanym adapterze. Ponadto, w celu uniknięcia utleniania Sn(II) do Sn(IV) adapter wraz z naczyniami mielącymi umieszczano w atmosferze azotu w szczelnie zamkniętym worku, który stanowił gazową warstwę ochronną na czas prowadzenia syntezy. Materiały perowskitowe syntezywano przy pomocy automatycznego młyna kulowego (Retsch MM-400) przy zastosowaniu 5 kul agatowych, mieląc przez 30 minut z częstotliwością 30 Hz. Po syntezie materiały umieszczono z powrotem w komorze rękawicowej i przesypało do szklanych pojemników, które służyły do przechowywania przez kolejne tygodnie.

Synteza mechanochemiczna perowskitów $\text{BA}_n\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$

Reagenty wyjściowe:

- jodek n-butyloamoniowy
- jodek metyloamoniowy
- jodek ołowiu (II)



Rys. 88. Wzór strukturalny oraz empiryczny jodku n-butyloamoniowego.

Masy substratów zastosowane w reakcjach:

Tabela 11. Masy naważek reagentów użytych do syntezy materiałów perowskitowych BA_2PbI_4 oraz $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$.

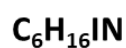
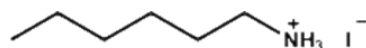
	Masa BAI [mg]	Masa MAI [mg]	Masa PbI_2 [mg]
BA_2PbI_4	201,05	-	230,51
$\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$	100,53	39,74	230,51

Synteza mechanochemiczna perowskitów dwuwymiarowych zawierających długolącuchowe kationy dystansujące.

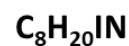
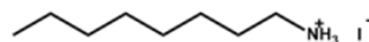
Związki wyjściowe:

- jodek n-heksylamoniowy
- jodek n-oktyloamoniowy
- jodek ołowiu (II)

a



b



Rys. 89. Wzór półstrukturalny oraz empiryczny: jodku n-heksylamoniowego (a), jodku n-oktyloamoniowego (b).

Masy substratów zastosowane w reakcjach:

Tabela 12. Masy reagentów zastosowanych do optymalizacji syntezy mechanochemicznej perowskitów dwuwymiarowych HA_2PbI_4 oraz OA_2PbI_4 .

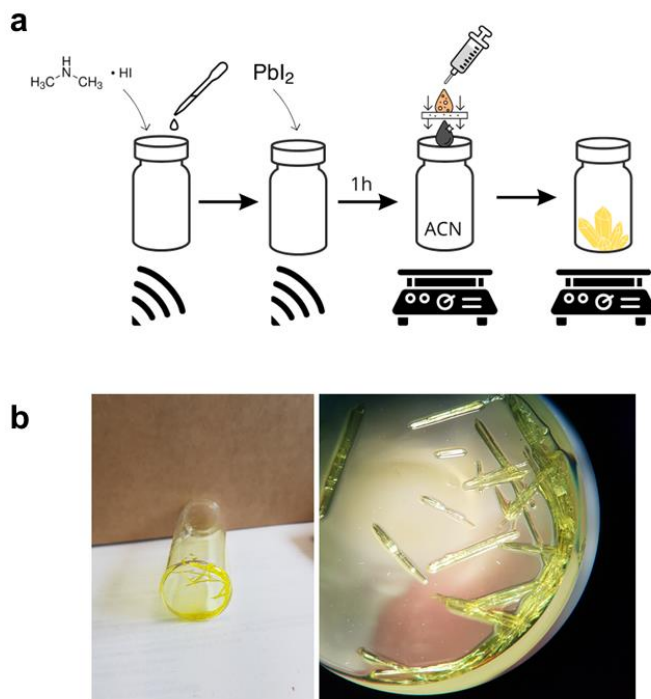
	Masa HAI	Masa OAI	Masa PbI_2
HA_2PbI_4	229,1	-	461,0
OA_2PbI_4	-	257,2	461,0

Otrzymywanie monokryształów DMAPbI₃

Monokryształy DMAPbI₃ otrzymano za pomocą powszechnie stosowanej metody odwrotnej krystalizacji temperaturowej wspomaganej anty-rozpuszczalnikiem. Synteza obejmowała etapy, które szczegółowo przedstawiono poniżej:

1. Rozpuszczenie 86,5 mg DMAI w 0,5 ml roztworu γ -butyrolaktonu (GBL) w atmosferze gazu obojętnego. Mieszaninę umieszczono następnie w łaźni ultradźwiękowej.
2. Do roztworu dodano 230,5 mg PbI₂, a całość ponownie dyspergowano w temperaturze pokojowej przez godzinę przy pomocy łaźni ultradźwiękowej.
3. Otrzymany roztwór przefiltrowano stosując filtr strzykawkowy o średnicy porów 0,45 μm .
4. Do fiolki z acetonitrylem dodano przefiltrowany roztwór i całość ogrzewano w temperaturze 60°C (używając płyty grzewczej).
5. Roztwór pozostawiono na płycie grzewczej przez następne dni do momentu pojawienia się kryształów.

Po kilku dniach obserwowano pojawienie się żółtych kryształów o wydłużonym kształcie (Rys. Xb).



Rys. 90. Schemat krystalizacji DMAPbI₃ metodą odwrotnej krystalizacji temperaturowej wspomaganej anty-rozpuszczalnikiem (a). Zdjęcia makroskopowe otrzymanych kryształów DMAPbI₃ (b).

Wzory użyte do analizy wyników

Wyznaczanie wartości przerwy energetycznej metodą Tauca:

Wartości przerwy energetycznej dla poszczególnych materiałów określono na podstawie widm absorpcyjnych z wykorzystaniem metody Tauca²³³:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g)$$

Gdzie:

α – współczynnik absorpcji

h – stała Plancka

ν – częstotliwość fotonu

E_g – przerwa energetyczna

B – stała materiałowa

n – wykładnik zależny od rodzaju przejścia:

$n = \frac{1}{2}$ dla bezpośrednich przejść dozwolonych

$n = 2$ dla pośrednich przejść dozwolonych

Aparatura zastosowana do badań

Proszkowej dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (PXRD)

Pomiary wykonano w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie przy pomocy dyfraktometru PANalytical Empyrean wyposażonego w lampę miedziową Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) w geometrii Bragg-Brentano na płytce krzemowej o zerowej dyfrakcji. Do pomiarów in-situ proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej w zmiennej temperaturze (VT-PXRD) wykorzystano sterowaną komputerowo przystawkę do badań wysokotemperaturowych (Anton-Paar TTK-600)

Spektroskopia odbiciowa UV-Vis-NIR

Pomiary wykonano w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie przy pomocy spektrofotometru Shimadzu UV-2600 w trybie odbiciowym w zakresie 200-1400 nm używając sfery całkującej jako detektora. Jako materiał referencyjny wykorzystywano BaSO₄.

Spektroskopia fotoluminescencyjna

Pomiary wykonano w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie przy pomocy spektrofotometru Hamamatsu Quantaurus-Tau C11367. Spektrofotometr zaopatrzono

w diody pulsowe LED z modułem fotopowielacza PMT. Pomiary wykonywano przy użyciu kuwet kwarcowych. Pomiary wykonywane były w ciele stałym.

Analiza termograwimetryczna

Pomiary wykonano na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej przy użyciu aparatu TA Instrument SDT Q600. Do pomiarów stosowano otwarte tule korundowe o średnicy 5 mm, w których umieszczano próbki o masie 20 – 30 mg.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Pomiary wykonano w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie przy pomocy mikroskopu skaningowego FEI Nova NanoSEM 450.

Bibliografia

- (1) Chakhmouradian, A. R.; Woodward, P. M. Celebrating 175 Years of Perovskite Research: A Tribute to Roger H. Mitchell. *Phys Chem Minerals* **2014**, *41* (6), 387–391. <https://doi.org/10.1007/s00269-014-0678-9>.
- (2) Jena, A. K.; Kulkarni, A.; Miyasaka, T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (5), 3036–3103. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00539>.
- (3) Brenner, T. M.; Egger, D. A.; Kronik, L.; Hodes, G.; Cahen, D. Hybrid Organic—Inorganic Perovskites: Low-Cost Semiconductors with Intriguing Charge-Transport Properties. *Nat Rev Mater* **2016**, *1* (1), 15007. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.7>.
- (4) Bayode, A. A.; Ore, O. T.; Nnamani, E. A.; Sotunde, B.; Koko, D. T.; Unuabonah, E. I.; Helmreich, B.; Omorogie, M. O. Perovskite Oxides: Syntheses and Perspectives on Their Application for Nitrate Reduction. *ACS Omega* **2024**, *9* (18), 19770–19785. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01487>.
- (5) Moon, J.; Beker, W.; Siek, M.; Kim, J.; Lee, H. S.; Hyeon, T.; Grzybowski, B. A. Active Learning Guides Discovery of a Champion Four-Metal Perovskite Oxide for Oxygen Evolution Electrocatalysis. *Nat. Mater.* **2024**, *23* (1), 108–115. <https://doi.org/10.1038/s41563-023-01707-w>.
- (6) Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (7), 1981–2018. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>.
- (7) Zhu, J.; Li, H.; Zhong, L.; Xiao, P.; Xu, X.; Yang, X.; Zhao, Z.; Li, J. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catal.* **2014**, *4* (9), 2917–2940. <https://doi.org/10.1021/cs500606g>.
- (8) Mahmoudi, F.; Saravanakumar, K.; Mahes Kumar, V.; Njaramba, L. K.; Yoon, Y.; Park, C. M. Application of Perovskite Oxides and Their Composites for Degrading Organic Pollutants from Wastewater Using Advanced Oxidation Processes: Review of the Recent Progress. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, *436*, 129074. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129074>.
- (9) Wells, H. L. Über Die Cäsium- Und Kalium-Bleihalogenide. *Z. Anorg. Chem.* **1893**, *3* (1), 195–210. <https://doi.org/10.1002/zaac.18930030124>.
- (10) Weber, D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, Ein Pb(II)-System Mit Kubischer Perowskitstruktur / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B* **1978**, *33* (12), 1443–1445. <https://doi.org/10.1515/znB-1978-1214>.
- (11) Møller, Chr. Kn. A Phase Transition in Cæsium Plumbochloride. *Nature* **1957**, *180* (4593), 981–982. <https://doi.org/10.1038/180981a0>.
- (12) Møller, Chr. Kn. Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbahalides. *Nature* **1958**, *182* (4647), 1436–1436. <https://doi.org/10.1038/1821436a0>.
- (13) Mitzi, D. B. Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Karlin, K. D., Ed.; Wiley, 1999; Vol. 48, pp 1–121. <https://doi.org/10.1002/9780470166499.ch1>.
- (14) Park, N.-G. Halide Perovskite Photovoltaics: History, Progress, and Perspectives. *MRS Bull.* **2018**, *43* (7), 527–533. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.152>.
- (15) Worku, M.; Ben-Akacha, A.; Blessed Shonde, T.; Liu, H.; Ma, B. The Past, Present, and Future of Metal Halide Perovskite Light-Emitting Diodes. *Small Science* **2021**, *1* (8), 2000072. <https://doi.org/10.1002/smSc.202000072>.
- (16) Green, M. A.; Dunlop, E. D.; Yoshita, M.; Kopidakis, N.; Bothe, K.; Siefert, G.; Hao, X.; Jiang, J. Y. Solar Cell Efficiency Tables (Version 66). *Progress in Photovoltaics* **2025**, *33* (7), 795–810. <https://doi.org/10.1002/pip.3919>.
- (17) National Renewable Energy Laboratory. *Best Research-Cell Efficiency Chart*. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency> (accessed 2025-09-05).
- (18) Zhang, J.; Yang, X.; Deng, H.; Qiao, K.; Farooq, U.; Ishaq, M.; Yi, F.; Liu, H.; Tang, J.; Song, H. Low-Dimensional Halide Perovskites and Their Advanced Optoelectronic Applications. *Nano-Micro Lett.* **2017**, *9* (3), 36. <https://doi.org/10.1007/s40820-017-0137-5>.
- (19) Lin, H.; Zhou, C.; Tian, Y.; Siegrist, T.; Ma, B. Low-Dimensional Organometal Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (1), 54–62. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b00926>.

- (20) Han, Y.; Yue, S.; Cui, B. Low-Dimensional Metal Halide Perovskite Crystal Materials: Structure Strategies and Luminescence Applications. *Advanced Science* **2021**, *8* (15), 2004805. <https://doi.org/10.1002/advs.202004805>.
- (21) Zhu, P.; Zhu, J. Low-dimensional Metal Halide Perovskites and Related Optoelectronic Applications. *InfoMat* **2020**, *2* (2), 341–378. <https://doi.org/10.1002/inf2.12086>.
- (22) Misra, R. K.; Cohen, B.; Iagher, L.; Etgar, L. Low-Dimensional Organic–Inorganic Halide Perovskite: Structure, Properties, and Applications. *ChemSusChem* **2017**, *10* (19), 3712–3721. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701026>.
- (23) Li, H.; Shen, N.; Chen, S.; Guo, F.; Xu, B. Recent Progress on Synthesis, Intrinsic Properties and Optoelectronic Applications of Perovskite Single Crystals. *Adv Funct Materials* **2023**, *33* (24), 2214339. <https://doi.org/10.1002/adfm.202214339>.
- (24) Zhang, W.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J. Metal Halide Perovskites for Energy Applications. *Nat Energy* **2016**, *1* (6), 16048. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.48>.
- (25) Jaffe, A.; Lin, Y.; Beavers, C. M.; Voss, J.; Mao, W. L.; Karunadasa, H. I. High-Pressure Single-Crystal Structures of 3D Lead-Halide Hybrid Perovskites and Pressure Effects on Their Electronic and Optical Properties. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2* (4), 201–209. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00055>.
- (26) McClure, E. T.; Ball, M. R.; Windl, W.; Woodward, P. M. Cs₂ AgBiX₆ (X = Br, Cl): New Visible Light Absorbing, Lead-Free Halide Perovskite Semiconductors. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (5), 1348–1354. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04231>.
- (27) Meng, W.; Wang, X.; Xiao, Z.; Wang, J.; Mitzi, D. B.; Yan, Y. Parity-Forbidden Transitions and Their Impact on the Optical Absorption Properties of Lead-Free Metal Halide Perovskites and Double Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (13), 2999–3007. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b01042>.
- (28) Hautzinger, M. P.; Mihalyi-Koch, W.; Jin, S. A-Site Cation Chemistry in Halide Perovskites. *Chem. Mater.* **2024**, *36* (21), 10408–10420. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c02043>.
- (29) Si, H.; Zhang, Z.; Liao, Q.; Zhang, G.; Ou, Y.; Zhang, S.; Wu, H.; Wu, J.; Kang, Z.; Zhang, Y. A-Site Management for Highly Crystalline Perovskites. *Advanced Materials* **2020**, *32* (4), 1904702. <https://doi.org/10.1002/adma.201904702>.
- (30) Akkerman, Q. A.; Manna, L. What Defines a Halide Perovskite? *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (2), 604–610. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c00039>.
- (31) Mohamad Noh, M. F.; Arzaee, N. A.; Nawas Mumthas, I. N.; Mohamed, N. A.; Mohd Nasir, S. N. F.; Safaei, J.; Yusoff, A. R. B. M.; Nazeeruddin, M. K.; Mat Teridi, M. A. High-Humidity Processed Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (21), 10481–10518. <https://doi.org/10.1039/D0TA01178A>.
- (32) Dai, T.; Cao, Q.; Yang, L.; Aldamasy, M.; Li, M.; Liang, Q.; Lu, H.; Dong, Y.; Yang, Y. Strategies for High-Performance Large-Area Perovskite Solar Cells toward Commercialization. *Crystals* **2021**, *11* (3), 295. <https://doi.org/10.3390/cryst11030295>.
- (33) Weller, M. T.; Weber, O. J.; Frost, J. M.; Walsh, A. Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, α -[HC(NH₂)₂]₂PbI₃, at 298 K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (16), 3209–3212. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01432>.
- (34) Lang, L.; Yang, J.-H.; Liu, H.-R.; Xiang, H. J.; Gong, X. G. First-Principles Study on the Electronic and Optical Properties of Cubic ABX₃ Halide Perovskites. *Physics Letters A* **2014**, *378* (3), 290–293. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2013.11.018>.
- (35) Ma, C.; Eickemeyer, F. T.; Lee, S.-H.; Kang, D.-H.; Kwon, S. J.; Grätzel, M.; Park, N.-G. Unveiling Facet-Dependent Degradation and Facet Engineering for Stable Perovskite Solar Cells. *Science* **2023**, *379* (6628), 173–178. <https://doi.org/10.1126/science.adf3349>.
- (36) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. I. Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. *Nature* **2015**, *517* (7535), 476–480. <https://doi.org/10.1038/nature14133>.
- (37) Liu, P.; Gong, Y.; Xiao, Y.; Su, M.; Kong, S.; Qi, F.; Zhang, H.; Wang, S.; Sun, X.; Wang, C.; Zhao, X.-Z. Highly Efficient and Stable Air-Processed Hole-Transport-Material Free Carbon Based Perovskite Solar Cells with Caesium Incorporation. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (2), 218–221. <https://doi.org/10.1039/C8CC08124G>.

- (38) Kim, B.; Kim, J.; Park, N. First-Principles Identification of the Charge-Shifting Mechanism and Ferroelectricity in Hybrid Halide Perovskites. *Sci Rep* **2020**, *10* (1), 19635. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76742-7>.
- (39) Travis, W.; Glover, E. N. K.; Bronstein, H.; Scanlon, D. O.; Palgrave, R. G. On the Application of the Tolerance Factor to Inorganic and Hybrid Halide Perovskites: A Revised System. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (7), 4548–4556. <https://doi.org/10.1039/C5SC04845A>.
- (40) Jin, S. Can We Find the Perfect A-Cations for Halide Perovskites? *ACS Energy Lett.* **2021**, *6* (9), 3386–3389. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.1c01806>.
- (41) Ahn, N.; Kwak, K.; Jang, M. S.; Yoon, H.; Lee, B. Y.; Lee, J.-K.; Pikhitsa, P. V.; Byun, J.; Choi, M. Trapped Charge-Driven Degradation of Perovskite Solar Cells. *Nat Commun* **2016**, *7* (1), 13422. <https://doi.org/10.1038/ncomms13422>.
- (42) Diomandé, I.; Bouich, A.; Hyacinthe, A. A.; Soucasse, B. M.; Boko, A. Comparative Performance Analysis of MAPbI₃ and FAPbI₃ Perovskites: Study of Optoelectronic Properties and Stability. *MNSMS* **2023**, *13* (04), 51–67. <https://doi.org/10.4236/mnsms.2023.134004>.
- (43) Musa, A. F.; Elsenety, M. M.; Faraghally, F. A.; Kumar, A.; Chu, C.-W.; Wei, T.-C. Chemical Modulation of α -FAPbI₃ Perovskite Solar Cells: The Dual Substitution Role of CsSCN for Enhanced Stability and Efficiency. *Materials Today Energy* **2025**, *50*, 101865. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2025.101865>.
- (44) Lee, J.-W.; Tan, S.; Seok, S. I.; Yang, Y.; Park, N.-G. Rethinking the A Cation in Halide Perovskites. *Science* **2022**, *375* (6583), eabj1186. <https://doi.org/10.1126/science.abj1186>.
- (45) Han, T.; Tan, S.; Xue, J.; Meng, L.; Lee, J.; Yang, Y. Interface and Defect Engineering for Metal Halide Perovskite Optoelectronic Devices. *Advanced Materials* **2019**, *31* (47), 1803515. <https://doi.org/10.1002/adma.201803515>.
- (46) Dong, H.; Ran, C.; Gao, W.; Li, M.; Xia, Y.; Huang, W. Metal Halide Perovskite for Next-Generation Optoelectronics: Progresses and Prospects. *eLight* **2023**, *3* (1), 3. <https://doi.org/10.1186/s43593-022-00033-z>.
- (47) Fu, Y.; Zhu, H.; Chen, J.; Hautzinger, M. P.; Zhu, X.-Y.; Jin, S. Metal Halide Perovskite Nanostructures for Optoelectronic Applications and the Study of Physical Properties. *Nat Rev Mater* **2019**, *4* (3), 169–188. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0080-9>.
- (48) Shen, W.; Chen, Z.; Xia, J.; Jiang, J.; Chen, Y.; He, Y.; Cui, H.; Zhao, W.; Liu, S.; Chen, S. Octahedral Factor Regulation Engineering To Achieve High-Entropy Metal Halide Perovskite Alloys Incorporating Cl[−], Br[−], and I[−] at the X Site. *Chem. Mater.* **2025**, *37* (11), 3980–3992. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5c00018>.
- (49) Ma, Y.; Wang, Y.; Fang, Y.; Jiang, Y.; Dai, Z.; Miao, J. Recent Advances in the A-Site Cation Engineering of Lead Halide Perovskites. *Advanced Optical Materials* **2024**, *12* (30), 2401367. <https://doi.org/10.1002/adom.202401367>.
- (50) Swarnkar, A.; Mir, W. J.; Nag, A. Can B-Site Doping or Alloying Improve Thermal- and Phase-Stability of All-Inorganic CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Perovskites? *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (2), 286–289. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b01197>.
- (51) Chen, Q.; De Marco, N.; Yang, Y. (Michael); Song, T.-B.; Chen, C.-C.; Zhao, H.; Hong, Z.; Zhou, H.; Yang, Y. Under the Spotlight: The Organic–Inorganic Hybrid Halide Perovskite for Optoelectronic Applications. *Nano Today* **2015**, *10* (3), 355–396. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>.
- (52) Holzhey, P.; Yadav, P.; Turren-Cruz, S.-H.; Ummadisingu, A.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Saliba, M. A Chain Is as Strong as Its Weakest Link – Stability Study of MAPbI₃ under Light and Temperature. *Materials Today* **2019**, *29*, 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.017>.
- (53) Min, H.; Kim, M.; Lee, S.-U.; Kim, H.; Kim, G.; Choi, K.; Lee, J. H.; Seok, S. I. Efficient, Stable Solar Cells by Using Inherent Bandgap of α -Phase Formamidinium Lead Iodide. *Science* **2019**, *366* (6466), 749–753. <https://doi.org/10.1126/science.aay7044>.
- (54) Zhu, C.; Guo, X.; Xiao, S.; Lin, W.; Chen, Z.; Zhang, L.; Zhang, H.; Xiong, X.; Yang, Y. MA-Activated Lattice Shrinkage and Bandgap Renormalization Advancing the Stability of FA1-MA PbI₃ (X=0–1) Perovskites Photovoltaic. *Advanced Powder Materials* **2025**, *4* (1), 100264. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2024.100264>.

- (55) Smecca, E.; Numata, Y.; Deretzis, I.; Pellegrino, G.; Boninelli, S.; Miyasaka, T.; La Magna, A.; Alberti, A. Stability of Solution-Processed MAPbI₃ and FAPbI₃ Layers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (19), 13413–13422. <https://doi.org/10.1039/C6CP00721J>.
- (56) Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Menelaou, C.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (3), 982. <https://doi.org/10.1039/c3ee43822h>.
- (57) Leijtens, T.; Bush, K.; Cheacharoen, R.; Beal, R.; Bowring, A.; McGehee, M. D. Towards Enabling Stable Lead Halide Perovskite Solar Cells; Interplay between Structural, Environmental, and Thermal Stability. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (23), 11483–11500. <https://doi.org/10.1039/C7TA00434F>.
- (58) Li, Z.; Yang, M.; Park, J.-S.; Wei, S.-H.; Berry, J. J.; Zhu, K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (1), 284–292. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04107>.
- (59) De Marco, N.; Zhou, H.; Chen, Q.; Sun, P.; Liu, Z.; Meng, L.; Yao, E.-P.; Liu, Y.; Schiffer, A.; Yang, Y. Guanidinium: A Route to Enhanced Carrier Lifetime and Open-Circuit Voltage in Hybrid Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **2016**, *16* (2), 1009–1016. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04060>.
- (60) Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Hofstetter, A.; Saski, M.; Yadav, P.; Bi, D.; Pellet, N.; Lewiński, J.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Emsley, L. Formation of Stable Mixed Guanidinium–Methylammonium Phases with Exceptionally Long Carrier Lifetimes for High-Efficiency Lead Iodide-Based Perovskite Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (9), 3345–3351. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12860>.
- (61) Xiao, Z.; Wang, Q.; Wu, X.; Wu, Y.; Ren, J.; Xiong, Z.; Yang, X. Efficient Light-Emitting Devices Based on Mixed-Cation Lead Halide Perovskites. *Organic Electronics* **2020**, *77*, 105546. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105546>.
- (62) Chu, Z.; Zhao, Y.; Ma, F.; Zhang, C.-X.; Deng, H.; Gao, F.; Ye, Q.; Meng, J.; Yin, Z.; Zhang, X.; You, J. Large Cation Ethylammonium Incorporated Perovskite for Efficient and Spectra Stable Blue Light-Emitting Diodes. *Nat Commun* **2020**, *11* (1), 4165. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17943-6>.
- (63) Singh, P.; Mukherjee, R.; Avasthi, S. Acetamidinium-Substituted Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Higher Open-Circuit Voltage and Improved Intrinsic Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (12), 13982–13987. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c00663>.
- (64) Hsiao, K.-C.; Jao, M.-H.; Tian, K.-Y.; Lin, T.-H.; Tran, D.-P.; Liao, H.-C.; Hou, C.-H.; Shyue, J.-J.; Wu, M.-C.; Su, W.-F. Acetamidinium Cation to Confer Ion Immobilization and Structure Stabilization of Organometal Halide Perovskite Toward Long Life and High-Efficiency P-i-n Planar Solar Cell via Air-Processable Method. *Solar RRL* **2020**, *4* (9), 2000197. <https://doi.org/10.1002/solr.202000197>.
- (65) Tan, S.; Yavuz, I.; De Marco, N.; Huang, T.; Lee, S.; Choi, C. S.; Wang, M.; Nuryyeva, S.; Wang, R.; Zhao, Y.; Wang, H.; Han, T.; Dunn, B.; Huang, Y.; Lee, J.; Yang, Y. Steric Impediment of Ion Migration Contributes to Improved Operational Stability of Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials* **2020**, *32* (11), 1906995. <https://doi.org/10.1002/adma.201906995>.
- (66) Zhao, J.; Wang, H.; Duan, L.; Lv, T.; Xiao, B.; Zhang, J.; Liu, J.; Zhang, Y.; Liu, Q. Mechanism of the Dimethylammonium Cation in Hybrid Perovskites for Enhanced Performance and Stability of Printable Perovskite Solar Cells. *Solar RRL* **2022**, *6* (2), 2100923. <https://doi.org/10.1002/solr.202100923>.
- (67) Qiao, W.-C.; Liang, J.-Q.; Dong, W.; Ma, K.; Wang, X. L.; Yao, Y.-F. Formamidinium Lead Triiodide Perovskites with Improved Structural Stabilities and Photovoltaic Properties Obtained by Ultratrace Dimethylamine Substitution. *NPG Asia Mater* **2022**, *14* (1), 49. <https://doi.org/10.1038/s41427-022-00395-3>.
- (68) Franssen, W. M. J.; Van Heumen, C. M. M.; Kentgens, A. P. M. Structural Investigations of MA_{1-x}DMA_xPbI₃ Mixed-Cation Perovskites. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (6), 3730–3739. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03380>.

- (69) Meng, H.; Shao, Z.; Wang, L.; Li, Z.; Liu, R.; Fan, Y.; Cui, G.; Pang, S. Chemical Composition and Phase Evolution in DMAI-Derived Inorganic Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (1), 263–270. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.9b02272>.
- (70) Pan, G.; Bai, X.; Yang, D.; Chen, X.; Jing, P.; Qu, S.; Zhang, L.; Zhou, D.; Zhu, J.; Xu, W.; Dong, B.; Song, H. Doping Lanthanide into Perovskite Nanocrystals: Highly Improved and Expanded Optical Properties. *Nano Lett.* **2017**, *17* (12), 8005–8011. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04575>.
- (71) Zou, S.; Yang, G.; Yang, T.; Zhao, D.; Gan, Z.; Chen, W.; Zhong, H.; Wen, X.; Jia, B.; Zou, B. Template-Free Synthesis of High-Yield Fe-Doped Cesium Lead Halide Perovskite Ultralong Microwires with Enhanced Two-Photon Absorption. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (17), 4878–4885. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02127>.
- (72) Feng, H.-J.; Paudel, T. R.; Tsymbal, E. Y.; Zeng, X. C. Tunable Optical Properties and Charge Separation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3/\text{TiO}_2$ -Based Planar Perovskites Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (25), 8227–8236. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04015>.
- (73) Zhao, D.; Yu, Y.; Wang, C.; Liao, W.; Shrestha, N.; Grice, C. R.; Cimaroli, A. J.; Guan, L.; Ellingson, R. J.; Zhu, K.; Zhao, X.; Xiong, R.-G.; Yan, Y. Low-Bandgap Mixed Tin–Lead Iodide Perovskite Absorbers with Long Carrier Lifetimes for All-Perovskite Tandem Solar Cells. *Nat Energy* **2017**, *2* (4), 17018. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.18>.
- (74) Ogomi, Y.; Morita, A.; Tsukamoto, S.; Saitho, T.; Fujikawa, N.; Shen, Q.; Toyoda, T.; Yoshino, K.; Pandey, S. S.; Ma, T.; Hayase, S. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{I}_3$ Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (6), 1004–1011. <https://doi.org/10.1021/jz5002117>.
- (75) Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. Anomalous Band Gap Behavior in Mixed Sn and Pb Perovskites Enables Broadening of Absorption Spectrum in Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (22), 8094–8099. <https://doi.org/10.1021/ja5033259>.
- (76) Navas, J.; Sánchez-Coronilla, A.; Gallardo, J. J.; Cruz Hernández, N.; Piñero, J. C.; Alcántara, R.; Fernández-Lorenzo, C.; De Los Santos, D. M.; Aguilar, T.; Martín-Calleja, J. New Insights into Organic–Inorganic Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Nanoparticles. An Experimental and Theoretical Study of Doping in Pb^{2+} Sites with Sn^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} and Ca^{2+} . *Nanoscale* **2015**, *7* (14), 6216–6229. <https://doi.org/10.1039/C5NR00041F>.
- (77) Zhang, X.; Cao, W.; Wang, W.; Xu, B.; Liu, S.; Dai, H.; Chen, S.; Wang, K.; Sun, X. W. Efficient Light-Emitting Diodes Based on Green Perovskite Nanocrystals with Mixed-Metal Cations. *Nano Energy* **2016**, *30*, 511–516. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.10.039>.
- (78) Abdelhady, A. L.; Saidaminov, M. I.; Murali, B.; Adinolfi, V.; Voznyy, O.; Katsiev, K.; Alarousu, E.; Comin, R.; Dursun, I.; Sinatra, L.; Sargent, E. H.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. Heterovalent Dopant Incorporation for Bandgap and Type Engineering of Perovskite Crystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (2), 295–301. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02681>.
- (79) Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Pinon, A.; Stevanato, G.; Hofstetter, A.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Emsley, L. Doping and Phase Segregation in Mn^{2+} - and Co^{2+} -Doped Lead Halide Perovskites from ^{133}Cs and ^1H NMR Relaxation Enhancement. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (5), 2326–2333. <https://doi.org/10.1039/C8TA11457A>.
- (80) Chen, M.; Han, X.; Xing, K.; Song, Y.; Cao, S.; Zou, B.; Zheng, J.; Zhao, J. Exciton-to-Dopant Energy Transfer Dynamics in Mn^{2+} Doped CsPbBr_3 Nanowires Synthesized by Diffusion Doping. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14* (51), 11543–11549. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c03036>.
- (81) Im, J.; Stoumpos, C. C.; Jin, H.; Freeman, A. J.; Kanatzidis, M. G. Antagonism between Spin–Orbit Coupling and Steric Effects Causes Anomalous Band Gap Evolution in the Perovskite Photovoltaic Materials $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (17), 3503–3509. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01738>.
- (82) Saski, M.; Prochowicz, D.; Marynowski, W.; Lewiński, J. Mechanosynthesis, Optical, and Morphological Properties of MA, FA, Cs-SnX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}$) and Phase-Pure Mixed-Halide $\text{MASnI}_x\text{Br}_{3-x}$ Perovskites. *Eur J Inorg Chem* **2019**, *2019* (22), 2680–2684. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801506>.
- (83) Kubicki, D. J.; Saski, M.; MacPherson, S.; Galkowski, K.; Lewiński, J.; Prochowicz, D.; Titman, J. J.; Stranks, S. D. Halide Mixing and Phase Segregation in $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) Double

- Perovskites from Cesium-133 Solid-State NMR and Optical Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (19), 8129–8138. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01255>.
- (84) Even, J.; Pedesseau, L.; Katan, C. Analysis of Multivalley and Multibandgap Absorption and Enhancement of Free Carriers Related to Exciton Screening in Hybrid Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (22), 11566–11572. <https://doi.org/10.1021/jp503337a>.
- (85) Li, X.; Hoffman, J. M.; Kanatzidis, M. G. The 2D Halide Perovskite Rulebook: How the Spacer Influences Everything from the Structure to Optoelectronic Device Efficiency. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (4), 2230–2291. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01006>.
- (86) Wang, C.; Dong, X.; Chen, F.; Liu, G.; Zheng, H. Recent Progress of Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Perovskites in Solar Cells. *Mater. Chem. Front.* **2023**, *7* (22), 5786–5805. <https://doi.org/10.1039/D3QM00547J>.
- (87) Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Clark, D. J.; Young, J.; Rondinelli, J. M.; Jang, J. I.; Hupp, J. T.; Kanatzidis, M. G. Ruddlesden–Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (8), 2852–2867. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00847>.
- (88) Mao, L.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites: Principles and Promises. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (3), 1171–1190. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10851>.
- (89) Saparov, B.; Mitzi, D. B. Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (7), 4558–4596. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00715>.
- (90) Slavney, A. H.; Smaha, R. W.; Smith, I. C.; Jaffe, A.; Umeyama, D.; Karunadasa, H. I. Chemical Approaches to Addressing the Instability and Toxicity of Lead–Halide Perovskite Absorbers. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (1), 46–55. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01336>.
- (91) Wang, S.; Kalyanasundaram, S.; Gao, L.; Ling, Z.; Zhou, Z.; Bonn, M.; Blom, P. W. M.; Wang, H. I.; Pisula, W.; Marszalek, T. Unveiling the Role of Linear Alkyl Organic Cations in 2D Layered Tin Halide Perovskite Field-Effect Transistors. *Mater. Horiz.* **2024**, *11* (5), 1177–1187. <https://doi.org/10.1039/D3MH01883K>.
- (92) Billing, D. G.; Lemmerer, A. Inorganic–Organic Hybrid Materials Incorporating Primary Cyclic Ammonium Cations: The Lead Iodide Series. *CrystEngComm* **2007**, *9* (3), 236–244. <https://doi.org/10.1039/B618196A>.
- (93) Shen, Y.; Hu, S.; Meng, Y.; Yip, S.; Ho, J. C. Aromatic Spacer Engineering for 2D Halide Perovskites and Their Application in Solar Cells. *Materials Today Electronics* **2024**, *8*, 100100. <https://doi.org/10.1016/j.mtelec.2024.100100>.
- (94) Triggs, C. T.; Ross, R. D.; Mihalyi-Koch, W.; Clewett, C. F. M.; Sanders, K. M.; Guzei, I. A.; Jin, S. Spacer Cation Design Motifs for Enhanced Air Stability in Lead-Free 2D Tin Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2024**, *9* (4), 1835–1843. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c00615>.
- (95) Yao, Y.; Cao, D.; Yan, J.; Zhang, M.; Chen, X.; Shu, H. Spacer Cation Engineering of Two-Dimensional Hybrid Perovskites with Tunable Band Alignment and Optoelectronic Properties. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (19), 8408–8416. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01969>.
- (96) Song, Z.; Abate, A.; Wathage, S. C.; Liyanage, G. K.; Phillips, A. B.; Steiner, U.; Graetzel, M.; Heben, M. J. Perovskite Solar Cell Stability in Humid Air: Partially Reversible Phase Transitions in the PbI_2 - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ - H_2O System. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6* (19), 1600846. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600846>.
- (97) Zhu, T.; Gong, X. Low-dimensional Perovskite Materials and Their Optoelectronics. *InfoMat* **2021**, *3* (10), 1039–1069. <https://doi.org/10.1002/inf2.12211>.
- (98) Li, L.; Sun, Z.; Wang, P.; Hu, W.; Wang, S.; Ji, C.; Hong, M.; Luo, J. Tailored Engineering of an Unusual $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ Two-Dimensional Multilayered Perovskite Ferroelectric for a High-Performance Photodetector. *Angew Chem Int Ed* **2017**, *56* (40), 12150–12154. <https://doi.org/10.1002/anie.201705836>.
- (99) Han, S.; Liu, X.; Liu, Y.; Xu, Z.; Li, Y.; Hong, M.; Luo, J.; Sun, Z. High-Temperature Antiferroelectric of Lead Iodide Hybrid Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (32), 12470–12474. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05124>.

- (100) Slavney, A. H.; Hu, T.; Lindenberg, A. M.; Karunadasa, H. I. A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (7), 2138–2141. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13294>.
- (101) Ham, A.; Kim, T. S.; Kang, M.; Cho, H.; Kang, K. Strategies for Chemical Vapor Deposition of Two-Dimensional Organic-Inorganic Halide Perovskites. *iScience* **2021**, *24* (12), 103486. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103486>.
- (102) Magubane, S. S.; Burns, R.; Ngqoloda, S.; Oliphant, C. J.; Miceli, P. F.; Arendse, C. J. Sequential Chemical Vapor Deposition of Two-Dimensional Sn–Pb Compound Perovskite Thin Films and Its Exciton Transport. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2023**, *5* (10), 5352–5361. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00266>.
- (103) Parveen, S.; Paul, K. K.; Giri, P. K. Precise Tuning of the Thickness and Optical Properties of Highly Stable 2D Organometal Halide Perovskite Nanosheets through a Solvothermal Process and Their Applications as a White LED and a Fast Photodetector. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (5), 6283–6297. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b20896>.
- (104) Mahapatra, A.; Mandal, M.; Das Mahapatra, A.; Anilkumar, V.; Nawrocki, J.; Chavan, R. D.; Yadav, P.; Prochowicz, D. Mechanochemically-Assisted Synthesis of 3D, 2D and Quasi 2D Lead Halide Perovskites for Supercapacitor Applications. *Mater. Adv.* **2024**, *5* (9), 3881–3889. <https://doi.org/10.1039/D3MA01144E>.
- (105) Li, X.; Hoffman, J.; Ke, W.; Chen, M.; Tsai, H.; Nie, W.; Mohite, A. D.; Kepenekian, M.; Katan, C.; Even, J.; Wasielewski, M. R.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. Two-Dimensional Halide Perovskites Incorporating Straight Chain Symmetric Diammonium Ions, $(\text{NH}_3\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{NH}_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($m = 4\text{--}9$; $n = 1\text{--}4$). *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (38), 12226–12238. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07712>.
- (106) Rahaman, Md. Z.; Ge, S.; Lin, C.-H.; Cui, Y.; Wu, T. One-Dimensional Molecular Metal Halide Materials: Structures, Properties, and Applications. *Small Structures* **2021**, *2* (4), 2000062. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202000062>.
- (107) Yu, G.; Lin, F.; Zhou, K.; Fang, S.; Shi, Y.; Liu, W.; Hu, H.; Ma, B.; Lin, H. One-Dimensional Organic–Metal Halide with Highly Efficient Warm White-Light Emission and Its Moisture-Induced Structural Transformation. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (14), 5668–5674. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01219>.
- (108) Wong, W. P. D.; Hanna, J. V.; Grimsdale, A. C. The Classification of 1D ‘perovskites’. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater* **2021**, *77* (3), 408–415. <https://doi.org/10.1107/S2052520621004376>.
- (109) Yuan, Z.; Zhou, C.; Tian, Y.; Shu, Y.; Messier, J.; Wang, J. C.; Van De Burgt, L. J.; Kountouriotis, K.; Xin, Y.; Holt, E.; Schanze, K.; Clark, R.; Siegrist, T.; Ma, B. One-Dimensional Organic Lead Halide Perovskites with Efficient Bluish White-Light Emission. *Nat Commun* **2017**, *8* (1), 14051. <https://doi.org/10.1038/ncomms14051>.
- (110) Chu, Z.; Chu, X.; Zhao, Y.; Ye, Q.; Jiang, J.; Zhang, X.; You, J. Emerging Low-Dimensional Crystal Structure of Metal Halide Perovskite Optoelectronic Materials and Devices. *Small Structures* **2021**, *2* (6), 2000133. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202000133>.
- (111) Gao, L.; Spanopoulos, I.; Ke, W.; Huang, S.; Hadar, I.; Chen, L.; Li, X.; Yang, G.; Kanatzidis, M. G. Improved Environmental Stability and Solar Cell Efficiency of (MA,FA)PbI₃ Perovskite Using a Wide-Band-Gap 1D Thiazolium Lead Iodide Capping Layer Strategy. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (7), 1763–1769. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.9b00930>.
- (112) Yang, N.; Zhu, C.; Chen, Y.; Zai, H.; Wang, C.; Wang, X.; Wang, H.; Ma, S.; Gao, Z.; Wang, X.; Hong, J.; Bai, Y.; Zhou, H.; Cui, B.-B.; Chen, Q. An *in Situ* Cross-Linked 1D/3D Perovskite Heterostructure Improves the Stability of Hybrid Perovskite Solar Cells for over 3000 h Operation. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13* (11), 4344–4352. <https://doi.org/10.1039/D0EE01736A>.
- (113) Wang, Y.; Liu, Y.; Wu, Y.; Jiang, J.; Liu, C.; Liu, W.; Gao, K.; Cai, H.; Wu, X. S. Properties and Growth of Large Single Crystals of One-Dimensional Organic Lead Iodine Perovskite. *CrystEngComm* **2020**, *22* (42), 7090–7094. <https://doi.org/10.1039/D0CE01104E>.
- (114) Šimėnas, M.; Balčiūnas, S.; Gaigor, A.; Pieniżek, A.; Tolborg, K.; Kinka, M.; Klimavicius, V.; Svirskas, Š.; Kalendra, V.; Ptak, M.; Szewczyk, D.; Herman, A. P.; Kudrawiec, R.; Sieradzki, A.; Grigalaitis, R.; Walsh, A.; Mączka, M.; Banyś, J. Mixology of MA_{1-x}EA_xPbI₃ Hybrid

- Perovskites: Phase Transitions, Cation Dynamics, and Photoluminescence. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (22), 10104–10112. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c02807>.
- (115) Saski, M.; Sobczak, S.; Ratajczyk, P.; Terlecki, M.; Marynowski, W.; Borkenhagen, A.; Justyniak, I.; Katrusiak, A.; Lewiński, J. Unprecedented Richness of Temperature- and Pressure-Induced Polymorphism in 1D Lead Iodide Perovskite. *Small* **2024**, 2403685. <https://doi.org/10.1002/sml.202403685>.
- (116) Nonato, A.; Rodríguez-Hernández, J. S.; Abreu, D. S.; Soares, C. C. S.; Gómez, M. A. P.; García-Fernández, A.; Señaris-Rodríguez, M. A.; Andújar, M. S.; Ayala, A. P.; Silva, R. X. D.; Paschoal, C. W. A. Strong Electron–Phonon Coupling and Lattice Dynamics in One-Dimensional [(CH₃)₂NH₂]PbI₃ Hybrid Perovskite. *Chem. Mater.* **2025**, *37* (3), 1013–1026. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c02670>.
- (117) Xu, A. F.; Wang, R. T.; Yang, L. W.; Jarvis, V.; Britten, J. F.; Xu, G. Pyrrolidinium Lead Iodide from Crystallography: A New Perovskite with Low Bandgap and Good Water Resistance. *Chem. Commun.* **2019**, 55 (22), 3251–3253. <https://doi.org/10.1039/C8CC10135C>.
- (118) Lin, C.-W.; Liu, F.; Chen, T.-Y.; Lee, K.-H.; Chang, C.-K.; He, Y.; Leung, T. L.; Ng, A. M. C.; Hsu, C.-H.; Popović, J.; Djurišić, A.; Ahn, H. Structure-Dependent Photoluminescence in Low-Dimensional Ethylammonium, Propylammonium, and Butylammonium Lead Iodide Perovskites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (4), 5008–5016. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b17881>.
- (119) Ju, D.; Zheng, X.; Liu, J.; Chen, Y.; Zhang, J.; Cao, B.; Xiao, H.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M.; Tao, X. Reversible Band Gap Narrowing of Sn-Based Hybrid Perovskite Single Crystal with Excellent Phase Stability. *Angew Chem Int Ed* **2018**, *57* (45), 14868–14872. <https://doi.org/10.1002/anie.201810481>.
- (120) Chen, H.; Wei, Q.; Saidaminov, M. I.; Wang, F.; Johnston, A.; Hou, Y.; Peng, Z.; Xu, K.; Zhou, W.; Liu, Z.; Qiao, L.; Wang, X.; Xu, S.; Li, J.; Long, R.; Ke, Y.; Sargent, E. H.; Ning, Z. Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells Incorporating Secondary Amines. *Advanced Materials* **2019**, *31* (46), 1903559. <https://doi.org/10.1002/adma.201903559>.
- (121) Ke, W.; Spanopoulos, I.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. Myths and Reality of HPbI₃ in Halide Perovskite Solar Cells. *Nat Commun* **2018**, *9* (1), 4785. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07204-y>.
- (122) Lee, M. V.; Raga, S. R.; Kato, Y.; Leyden, M. R.; Ono, L. K.; Wang, S.; Qi, Y. Transamidation of Dimethylformamide during Alkylammonium Lead Triiodide Film Formation for Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Res.* **2017**, *32* (1), 45–55. <https://doi.org/10.1557/jmr.2016.272>.
- (123) Franssen, W. M. J.; Bruijnaers, B. J.; Portengen, V. H. L.; Kentgens, A. P. M. Dimethylammonium Incorporation in Lead Acetate Based MAPbI₃ Perovskite Solar Cells. *ChemPhysChem* **2018**, *19* (22), 3107–3115. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800732>.
- (124) Eperon, G. E.; Stone, K. H.; Mundt, L. E.; Schloemer, T. H.; Habisreutinger, S. N.; Dunfield, S. P.; Schelhas, L. T.; Berry, J. J.; Moore, D. T. The Role of Dimethylammonium in Bandgap Modulation for Stable Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (6), 1856–1864. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00872>.
- (125) Prasanna, R.; Gold-Parker, A.; Leijtens, T.; Conings, B.; Babayigit, A.; Boyen, H.-G.; Toney, M. F.; McGehee, M. D. Band Gap Tuning via Lattice Contraction and Octahedral Tilting in Perovskite Materials for Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (32), 11117–11124. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04981>.
- (126) Steele, J. A.; Jin, H.; Dovgaliuk, I.; Berger, R. F.; Braeckevelt, T.; Yuan, H.; Martin, C.; Solano, E.; Lejaeghere, K.; Rogge, S. M. J.; Notebaert, C.; Vandezande, W.; Janssen, K. P. F.; Goderis, B.; Debroye, E.; Wang, Y.-K.; Dong, Y.; Ma, D.; Saidaminov, M.; Tan, H.; Lu, Z.; Dyadkin, V.; Chernyshov, D.; Van Speybroeck, V.; Sargent, E. H.; Hofkens, J.; Roeffaers, M. B. J. Thermal Unequilibrium of Strained Black CsPbI₃ Thin Films. *Science* **2019**, *365* (6454), 679–684. <https://doi.org/10.1126/science.aax3878>.
- (127) Fabini, D. H.; Stoumpos, C. C.; Laurita, G.; Kaltzoglou, A.; Kontos, A. G.; Falaras, P.; Kanatzidis, M. G.; Seshadri, R. Reentrant Structural and Optical Properties and Large Positive Thermal Expansion in Perovskite Formamidinium Lead Iodide. *Angew Chem Int Ed* **2016**, *55* (49), 15392–15396. <https://doi.org/10.1002/anie.201609538>.

- (128) Masi, S.; Gualdrón-Reyes, A. F.; Mora-Seró, I. Stabilization of Black Perovskite Phase in FAPbI_3 and CsPbI_3 . *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (6), 1974–1985. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c00801>.
- (129) Shi, J.; Wang, Y.; Zhao, Y. Inorganic CsPbI_3 Perovskites toward High-Efficiency Photovoltaics. *Energy & Environ Materials* **2019**, *2* (2), 73–78. <https://doi.org/10.1002/eem2.12039>.
- (130) Fan, Y.; Meng, H.; Wang, L.; Pang, S. Review of Stability Enhancement for Formamidinium-Based Perovskites. *Solar RRL* **2019**, *3* (9), 1900215. <https://doi.org/10.1002/solr.201900215>.
- (131) Milot, R. L.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J.; Johnston, M. B.; Herz, L. M. Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Thin Films. *Adv Funct Materials* **2015**, *25* (39), 6218–6227. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502340>.
- (132) Alaei, A.; Circelli, A.; Yuan, Y.; Yang, Y.; Lee, S. S. Polymorphism in Metal Halide Perovskites. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (1), 47–63. <https://doi.org/10.1039/D0MA00643B>.
- (133) Bechtel, J. S.; Van Der Ven, A. Octahedral Tilting Instabilities in Inorganic Halide Perovskites. *Phys. Rev. Materials* **2018**, *2* (2), 025401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.025401>.
- (134) Szafranski, M.; Katrusiak, A. Photovoltaic Hybrid Perovskites under Pressure. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (11), 2496–2506. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b00520>.
- (135) Li, Q.; Zhang, L.; Chen, Z.; Quan, Z. Metal Halide Perovskites under Compression. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (27), 16089–16108. <https://doi.org/10.1039/C9TA04930D>.
- (136) Kong, L.; Gong, J.; Spanopoulos, I.; Yan, S.; Li, Z.; Zhu, Z.; Liu, X.; Zhu, Y.; Dong, H.; Shu, H.; Hu, Q.; Yang, W.; Mao, H.; Kanatzidis, M. G.; Liu, G. Revealing the Universal Pressure-Driven Behavior of Hybrid Halide Perovskites and Unique Optical Modifiability in Extremely Soft 2D Tin-Based System. *Adv Funct Materials* **2024**, *34* (46), 2414437. <https://doi.org/10.1002/adfm.202414437>.
- (137) Geng, T.; Wang, M.; Chen, Z.; Li, Y.; Zhang, A.; Li, F.; Wu, W.; Xiao, G. Pressure Effect on All-Inorganic Lead-Free Halide Perovskite Materials: Structural and Optical Properties. *ChemNanoMat* **2025**, *11* (6), e202400677. <https://doi.org/10.1002/cnma.202400677>.
- (138) Liu, G.; Kong, L.; Yang, W.; Mao, H. Pressure Engineering of Photovoltaic Perovskites. *Materials Today* **2019**, *27*, 91–106. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.02.016>.
- (139) Lü, X.; Yang, W.; Jia, Q.; Xu, H. Pressure-Induced Dramatic Changes in Organic–Inorganic Halide Perovskites. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (10), 6764–6776. <https://doi.org/10.1039/C7SC01845B>.
- (140) Halder, A.; Rakita, Y.; Cahen, D.; Sarkar, S. K. Effect of Low Pressure on Tetragonal to Cubic Phase Transition of Methylammonium Lead Iodide Perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (4), 1473–1476. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b03895>.
- (141) Liu, G.; Kong, L.; Gong, J.; Yang, W.; Mao, H.; Hu, Q.; Liu, Z.; Schaller, R. D.; Zhang, D.; Xu, T. Pressure-Induced Bandgap Optimization in Lead-Based Perovskites with Prolonged Carrier Lifetime and Ambient Retainability. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (3), 1604208. <https://doi.org/10.1002/adfm.201604208>.
- (142) Knutson, J. L.; Martin, J. D.; Mitzi, D. B. Tuning the Band Gap in Hybrid Tin Iodide Perovskite Semiconductors Using Structural Templating. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (13), 4699–4705. <https://doi.org/10.1021/ic050244q>.
- (143) Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (10), 2791–2802. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00229>.
- (144) Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Lett.* **2013**, *13* (4), 1764–1769. <https://doi.org/10.1021/nl400349b>.
- (145) Ramsdell, L. S. Studies on Silicon Carbide. *American Mineralogist* **1947**, No. 32, 64–82.
- (146) Gratia, P.; Zimmermann, I.; Schouwink, P.; Yum, J.-H.; Audinot, J.-N.; Sivula, K.; Wirtz, T.; Nazeeruddin, M. K. The Many Faces of Mixed Ion Perovskites: Unraveling and Understanding the Crystallization Process. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (12), 2686–2693. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b00981>.
- (147) Nan, Z.-A.; Chen, L.; Liu, Q.; Wang, S.-H.; Chen, Z.-X.; Kang, S.-Y.; Ji, J.-B.; Tan, Y.-Y.; Hui, Y.; Yan, J.-W.; Xie, Z.-X.; Liang, W.-Z.; Mao, B.-W.; Tian, Z.-Q. Revealing Phase Evolution

- Mechanism for Stabilizing Formamidinium-Based Lead Halide Perovskites by a Key Intermediate Phase. *Chem* **2021**, 7 (9), 2513–2526. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.07.011>.
- (148) Niu, G.; Guo, X.; Wang, L. Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (17), 8970–8980. <https://doi.org/10.1039/C4TA04994B>.
- (149) Miah, Md. H.; Rahman, Md. B.; Nur-E-Alam, M.; Islam, M. A.; Shahinuzzaman, M.; Rahman, Md. R.; Ullah, Md. H.; Khandaker, M. U. Key Degradation Mechanisms of Perovskite Solar Cells and Strategies for Enhanced Stability: Issues and Prospects. *RSC Adv.* **2025**, 15 (1), 628–654. <https://doi.org/10.1039/D4RA07942F>.
- (150) Frost, J. M.; Butler, K. T.; Brivio, F.; Hendon, C. H.; Van Schilfgaarde, M.; Walsh, A. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **2014**, 14 (5), 2584–2590. <https://doi.org/10.1021/nl500390f>.
- (151) Chen, B.-A.; Lin, J.-T.; Suen, N.-T.; Tsao, C.-W.; Chu, T.-C.; Hsu, Y.-Y.; Chan, T.-S.; Chan, Y.-T.; Yang, J.-S.; Chiu, C.-W.; Chen, H. M. In Situ Identification of Photo- and Moisture-Dependent Phase Evolution of Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2 (2), 342–348. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00698>.
- (152) Ito, S.; Tanaka, S.; Manabe, K.; Nishino, H. Effects of Surface Blocking Layer of Sb₂ S₃ on Nanocrystalline TiO₂ for CH₃ NH₃ PbI₃ Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (30), 16995–17000. <https://doi.org/10.1021/jp500449z>.
- (153) Nakamura, Y.; Shibayama, N.; Fujiwara, K.; Koganezawa, T.; Miyasaka, T. Degradation Mechanism of Halide Perovskite Crystals under Concurrent Light and Humidity Exposure. *ACS Materials Lett.* **2022**, 4 (12), 2409–2414. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.2c00744>.
- (154) Juarez-Perez, E. J.; Ono, L. K.; Maeda, M.; Jiang, Y.; Hawash, Z.; Qi, Y. Photodecomposition and Thermal Decomposition in Methylammonium Halide Lead Perovskites and Inferred Design Principles to Increase Photovoltaic Device Stability. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6 (20), 9604–9612. <https://doi.org/10.1039/C8TA03501F>.
- (155) Manser, J. S.; Saidaminov, M. I.; Christians, J. A.; Bakr, O. M.; Kamat, P. V. Making and Breaking of Lead Halide Perovskites. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49 (2), 330–338. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00455>.
- (156) Cao, D.; Wang, Y. Ion Migration in Metal Halide Perovskites: Characterization Protocols and Physicochemical Mechanisms. *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, 15 (27), 6986–6995. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.4c01639>.
- (157) Li, F.; Liang, Y.; Zheng, R. A Balanced View of Ion Migration in Halide Perovskite Electronics. *Newton* **2025**, 1 (3), 100096. <https://doi.org/10.1016/j.newton.2025.100096>.
- (158) Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Wehrenfennig, C.; Guarnera, S.; Haghighirad, A.-A.; Sadhanala, A.; Eperon, G. E.; Pathak, S. K.; Johnston, M. B.; Petrozza, A.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Lead-Free Organic–Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (9), 3061–3068. <https://doi.org/10.1039/C4EE01076K>.
- (159) Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. Lead-Free Solid-State Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Nature Photon* **2014**, 8 (6), 489–494. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.82>.
- (160) Stoumpos, C. C.; Frazer, L.; Clark, D. J.; Kim, Y. S.; Rhim, S. H.; Freeman, A. J.; Ketterson, J. B.; Jang, J. I.; Kanatzidis, M. G. Hybrid Germanium Iodide Perovskite Semiconductors: Active Lone Pairs, Structural Distortions, Direct and Indirect Energy Gaps, and Strong Nonlinear Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (21), 6804–6819. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01025>.
- (161) Park, B.; Philippe, B.; Zhang, X.; Rensmo, H.; Boschloo, G.; Johansson, E. M. J. Bismuth Based Hybrid Perovskites A₃ Bi₂ I₉ (A: Methylammonium or Cesium) for Solar Cell Application. *Advanced Materials* **2015**, 27 (43), 6806–6813. <https://doi.org/10.1002/adma.201501978>.
- (162) Ke, W.; Kanatzidis, M. G. Prospects for Low-Toxicity Lead-Free Perovskite Solar Cells. *Nat Commun* **2019**, 10 (1), 965. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08918-3>.
- (163) Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (15), 9019–9038. <https://doi.org/10.1021/ic401215x>.

- (164) Herz, L. M. Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (7), 1539–1548. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00276>.
- (165) Johnston, M. B.; Herz, L. M. Hybrid Perovskites for Photovoltaics: Charge-Carrier Recombination, Diffusion, and Radiative Efficiencies. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (1), 146–154. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00411>.
- (166) Lanzetta, L.; Webb, T.; Zibouche, N.; Liang, X.; Ding, D.; Min, G.; Westbrook, R. J. E.; Gaggio, B.; Macdonald, T. J.; Islam, M. S.; Haque, S. A. Degradation Mechanism of Hybrid Tin-Based Perovskite Solar Cells and the Critical Role of Tin (IV) Iodide. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 2853. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22864-z>.
- (167) Machado, J. F.; Hieulle, J.; Vanderhaegen, A.; Redinger, A. Light-Induced Degradation of Methylammonium Tin Iodide Absorber Layers. *J. Mater. Chem. A* **2025**, *13* (1), 517–525. <https://doi.org/10.1039/D4TA06361A>.
- (168) Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Salager, E.; Rakhmatullin, A.; Grey, C. P.; Emsley, L.; Stranks, S. D. Local Structure and Dynamics in Methylammonium, Formamidinium, and Cesium Tin(II) Mixed-Halide Perovskites from ^{119}Sn Solid-State NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (17), 7813–7826. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c00647>.
- (169) Liang, H.; Yuan, F.; Johnston, A.; Gao, C.; Choubisa, H.; Gao, Y.; Wang, Y.; Sagar, L. K.; Sun, B.; Li, P.; Bappi, G.; Chen, B.; Li, J.; Wang, Y.; Dong, Y.; Ma, D.; Gao, Y.; Liu, Y.; Yuan, M.; Saidaminov, M. I.; Hoogland, S.; Lu, Z.; Sargent, E. H. High Color Purity Lead-Free Perovskite Light-Emitting Diodes via Sn Stabilization. *Advanced Science* **2020**, *7* (8), 1903213. <https://doi.org/10.1002/advs.201903213>.
- (170) Sundqvist, J.; Ottosson, M.; Hårsta, A. CVD of Epitaxial SnO_2 Films by the SnI_4/O_2 Precursor Combination. *Chemical Vapor Deposition* **2004**, *10* (2), 77–82. <https://doi.org/10.1002/cvde.200306279>.
- (171) Ke, J. C.-R.; Lewis, D. J.; Walton, A. S.; Spencer, B. F.; O'Brien, P.; Thomas, A. G.; Flavell, W. R. Ambient-Air-Stable Inorganic Cs_2SnI_6 Double Perovskite Thin Films via Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (24), 11205–11214. <https://doi.org/10.1039/C8TA03133A>.
- (172) El Ajjouri, Y.; Locardi, F.; Gélvez-Rueda, M. C.; Prato, M.; Sessolo, M.; Ferretti, M.; Grozema, F. C.; Palazon, F.; Bolink, H. J. Mechanochemical Synthesis of Sn(II) and Sn(IV) Iodide Perovskites and Study of Their Structural, Chemical, Thermal, Optical, and Electrical Properties. *Energy Tech* **2020**, *8* (4), 1900788. <https://doi.org/10.1002/ente.201900788>.
- (173) Funabiki, F.; Toda, Y.; Hosono, H. Optical and Electrical Properties of Perovskite Variant $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_6$. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (20), 10749–10754. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01820>.
- (174) Zhu, W.; Xin, G.; Scott, S. M.; Xu, W.; Yao, T.; Gong, B.; Wang, Y.; Li, M.; Lian, J. Deciphering the Degradation Mechanism of the Lead-Free All Inorganic Perovskite Cs_2SnI_6 . *npj Mater Degrad* **2019**, *3* (1), 7. <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0068-3>.
- (175) Atkins, P. W.; De Paula, J.; Keeler, J. *Physical Chemistry*, 8th ed.; Oxford University Press: United Kingdom, 2006.
- (176) Gamsjager, H.; Gajda, T.; Sangster, J.; Surendra, K. S. *Chemical Thermodynamics of Tin*, 1st ed.; OECD Nuclear Energy Agency, 2013.
- (177) Kumar, D.; Sagar Yadav, R.; Monika; Kumar Singh, A.; Bahadur Rai, S. Synthesis Techniques and Applications of Perovskite Materials. In *Perovskite Materials, Devices and Integration*; Tian, H., Ed.; IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.86794>.
- (178) Choi, Y.; Han, S.; Park, B.-I.; Xu, Z.; Huang, Q.; Bae, S.; Kim, J. S.; Kim, S. O.; Meng, Y.; Kim, S.; Moon, J.; Roh, I.; Park, J.-W.; Bae, S. Perovskite Nanocomposites: Synthesis, Properties, and Applications from Renewable Energy to Optoelectronics. *Nano Convergence* **2024**, *11* (1), 36. <https://doi.org/10.1186/s40580-024-00440-7>.
- (179) Zhu, P.; Wang, D.; Zhang, Y.; Liang, Z.; Li, J.; Zeng, J.; Zhang, J.; Xu, Y.; Wu, S.; Liu, Z.; Zhou, X.; Hu, B.; He, F.; Zhang, L.; Pan, X.; Wang, X.; Park, N.-G.; Xu, B. Aqueous Synthesis of Perovskite Precursors for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Science* **2024**, *383* (6682), 524–531. <https://doi.org/10.1126/science.adj7081>.

- (180) Juhi, J. P. S.; Saski, M.; Kochaniec, M. K.; Wieczorek, W.; Dominko, R.; Lewinski, J. Exploring Metal Halide Perovskites as Active Architectures in Energy Storage Systems. *J. Mater. Chem. A* **2025**, 10.1039/D5TA04267D. <https://doi.org/10.1039/D5TA04267D>.
- (181) Palazon, F.; El Ajjouri, Y.; Bolink, H. J. Making by Grinding: Mechanochemistry Boosts the Development of Halide Perovskites and Other Multinary Metal Halides. *Advanced Energy Materials* **2020**, 10 (13), 1902499. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902499>.
- (182) Gomollón-Bel, F. Ten Chemical Innovations That Will Change Our World: IUPAC Identifies Emerging Technologies in Chemistry with Potential to Make Our Planet More Sustainable. *Chemistry International* **2019**, 41 (2), 12–17. <https://doi.org/10.1515/ci-2019-0203>.
- (183) Do, J.-L.; Friščić, T. Mechanochemistry: A Force of Synthesis. *ACS Cent. Sci.* **2017**, 3 (1), 13–19. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00277>.
- (184) Leonardi, M.; Villacampa, M.; Menéndez, J. C. Multicomponent Mechanochemical Synthesis. *Chem. Sci.* **2018**, 9 (8), 2042–2064. <https://doi.org/10.1039/C7SC05370C>.
- (185) James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friščić, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D. M.; Hyett, G.; Jones, W.; Krebs, A.; Mack, J.; Maini, L.; Orpen, A. G.; Parkin, I. P.; Shearouse, W. C.; Steed, J. W.; Waddell, D. C. Mechanochemistry: Opportunities for New and Cleaner Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (1), 413–447. <https://doi.org/10.1039/C1CS15171A>.
- (186) Fantozzi, N.; Volle, J.-N.; Porcheddu, A.; Virieux, D.; García, F.; Colacino, E. Green Metrics in Mechanochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52 (19), 6680–6714. <https://doi.org/10.1039/D2CS00997H>.
- (187) Tsuzuki, T. Mechanochemical Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles. *Commun Chem* **2021**, 4 (1), 143. <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00582-3>.
- (188) Prochowicz, D.; Sokołowski, K.; Justyniak, I.; Kornowicz, A.; Fairen-Jimenez, D.; Friščić, T.; Lewiński, J. A Mechanochemical Strategy for IRMOF Assembly Based on Pre-Designed Oxo-Zinc Precursors. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (19), 4032–4035. <https://doi.org/10.1039/C4CC09917F>.
- (189) Stolar, T.; Užarević, K. Mechanochemistry: An Efficient and Versatile Toolbox for Synthesis, Transformation, and Functionalization of Porous Metal–Organic Frameworks. *CrystEngComm* **2020**, 22 (27), 4511–4525. <https://doi.org/10.1039/D0CE00091D>.
- (190) Prochowicz, D.; Saski, M.; Yadav, P.; Grätzel, M.; Lewiński, J. Mechanoperovskites for Photovoltaic Applications: Preparation, Characterization, and Device Fabrication. *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52 (11), 3233–3243. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00454>.
- (191) Wenger, L. E.; Hanusa, T. P. Synthesis without Solvent: Consequences for Mechanochemical Reactivity. *Chem. Commun.* **2023**, 59 (96), 14210–14222. <https://doi.org/10.1039/D3CC04929A>.
- (192) Prochowicz, D.; Yadav, P.; Saliba, M.; Kubicki, D. J.; Tavakoli, M. M.; Zakeeruddin, S. M.; Lewiński, J.; Emsley, L.; Grätzel, M. One-Step Mechanochemical Incorporation of an Insoluble Cesium Additive for High Performance Planar Heterojunction Solar Cells. *Nano Energy* **2018**, 49, 523–528. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.010>.
- (193) Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Hofstetter, A.; Saski, M.; Yadav, P.; Bi, D.; Pellet, N.; Lewiński, J.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Emsley, L. Formation of Stable Mixed Guanidinium–Methylammonium Phases with Exceptionally Long Carrier Lifetimes for High-Efficiency Lead Iodide-Based Perovskite Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140 (9), 3345–3351. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12860>.
- (194) Karmakar, A.; Askar, A. M.; Bernard, G. M.; Terskikh, V. V.; Ha, M.; Patel, S.; Shankar, K.; Michaelis, V. K. Mechanochemical Synthesis of Methylammonium Lead Mixed–Halide Perovskites: Unraveling the Solid-Solution Behavior Using Solid-State NMR. *Chem. Mater.* **2018**, 30 (7), 2309–2321. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05209>.
- (195) Hope, M. A.; Nakamura, T.; Ahlawat, P.; Mishra, A.; Cordova, M.; Jahanbakhshi, F.; Mladenović, M.; Runjhun, R.; Merten, L.; Hinderhofer, A.; Carlsen, B. I.; Kubicki, D. J.; Gershoni-Poranne, R.; Schneeberger, T.; Carbone, L. C.; Liu, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Lewinski, J.; Hagfeldt, A.; Schreiber, F.; Rothlisberger, U.; Grätzel, M.; Milić, J. V.; Emsley, L. Nanoscale Phase Segregation in Supramolecular π -Templating for Hybrid Perovskite Photovoltaics from NMR Crystallography. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143 (3), 1529–1538. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c11563>.

- (196) Kubicki, D. J.; Stranks, S. D.; Grey, C. P.; Emsley, L. NMR Spectroscopy Probes Microstructure, Dynamics and Doping of Metal Halide Perovskites. *Nat Rev Chem* **2021**, 5 (9), 624–645. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00309-x>.
- (197) Prochowicz, D.; Yadav, P.; Saliba, M.; Saski, M.; Zakeeruddin, S. M.; Lewiński, J.; Grätzel, M. Mechanochemical Synthesis of Pure Phase Mixed-Cation MA_xFA_{1-x}PbI₃ Hybrid Perovskites: Photovoltaic Performance and Electrochemical Properties. *Sustainable Energy Fuels* **2017**, 1 (4), 689–693. <https://doi.org/10.1039/C7SE00094D>.
- (198) Prochowicz, D.; Franckevičius, M.; Cieślak, A. M.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Lewiński, J. Mechanochemical Synthesis of the Hybrid Perovskite CH₃NH₃PbI₃: Characterization and the Corresponding Solar Cell Efficiency. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (41), 20772–20777. <https://doi.org/10.1039/C5TA04904K>.
- (199) Prochowicz, D.; Yadav, P.; Saliba, M.; Saski, M.; Zakeeruddin, S. M.; Lewiński, J.; Grätzel, M. Reduction in the Interfacial Trap Density of Mechanochemically Synthesized MAPbI₃. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (34), 28418–28425. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06788>.
- (200) Pal, P.; Saha, S.; Banik, A.; Sarkar, A.; Biswas, K. All-Solid-State Mechanochemical Synthesis and Post-Synthetic Transformation of Inorganic Perovskite-type Halides. *Chemistry A European J* **2018**, 24 (8), 1811–1815. <https://doi.org/10.1002/chem.201705682>.
- (201) Hong, Z.; Tan, D.; John, R. A.; Tay, Y. K. E.; Ho, Y. K. T.; Zhao, X.; Sum, T. C.; Mathews, N.; García, F.; Soo, H. S. Completely Solvent-Free Protocols to Access Phase-Pure, Metastable Metal Halide Perovskites and Functional Photodetectors from the Precursor Salts. *iScience* **2019**, 16, 312–325. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.05.042>.
- (202) Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Hofstetter, A.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Emsley, L. Phase Segregation in Cs-, Rb- and K-Doped Mixed-Cation (MA)_x(FA)_{1-x}PbI₃ Hybrid Perovskites from Solid-State NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (40), 14173–14180. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07223>.
- (203) Chen, D.; Li, J.; Chen, X.; Chen, J.; Zhong, J. Grinding Synthesis of APbX₃ (A = MA, FA, Cs; X = Cl, Br, I) Perovskite Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11 (10), 10059–10067. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19002>.
- (204) Askar, A. M.; Karmakar, A.; Bernard, G. M.; Ha, M.; Terskikh, V. V.; Wiltshire, B. D.; Patel, S.; Fleet, J.; Shankar, K.; Michaelis, V. K. Composition-Tunable Formamidinium Lead Mixed Halide Perovskites via Solvent-Free Mechanochemical Synthesis: Decoding the Pb Environments Using Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9 (10), 2671–2677. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b01084>.
- (205) Elseman, A. M.; Shalan, A. E.; Rashad, M. M.; Hassan, A. M. Experimental and Simulation Study for Impact of Different Halides on the Performance of Planar Perovskite Solar Cells. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2017**, 66, 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.04.022>.
- (206) El Ajjouri, Y.; Chirvony, V. S.; Sessolo, M.; Palazon, F.; Bolink, H. J. Incorporation of Potassium Halides in the Mechanochemical Synthesis of Inorganic Perovskites: Feasibility and Limitations of Ion-Replacement and Trap Passivation. *RSC Adv.* **2018**, 8 (72), 41548–41551. <https://doi.org/10.1039/C8RA08823C>.
- (207) Xiang, W.; Wang, Z.; Kubicki, D. J.; Tress, W.; Luo, J.; Prochowicz, D.; Akin, S.; Emsley, L.; Zhou, J.; Dietler, G.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. Europium-Doped CsPbI₂Br for Stable and Highly Efficient Inorganic Perovskite Solar Cells. *Joule* **2019**, 3 (1), 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.10.008>.
- (208) Karmakar, A.; Dodd, M. S.; Zhang, X.; Oakley, M. S.; Klobukowski, M.; Michaelis, V. K. Mechanochemical Synthesis of 0D and 3D Cesium Lead Mixed Halide Perovskites. *Chem. Commun.* **2019**, 55 (35), 5079–5082. <https://doi.org/10.1039/C8CC09622H>.
- (209) Abate, A. Perovskite Solar Cells Go Lead Free. *Joule* **2017**, 1 (4), 887. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.10.017>.
- (210) Shao, S.; Liu, J.; Portale, G.; Fang, H.; Blake, G. R.; Ten Brink, G. H.; Koster, L. J. A.; Loi, M. A. Highly Reproducible Sn-Based Hybrid Perovskite Solar Cells with 9% Efficiency. *Advanced Energy Materials* **2018**, 8 (4), 1702019. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702019>.

- (211) Krupiński, P.; Kornowicz, A.; Sokołowski, K.; Cieślak, A. M.; Lewiński, J. Applying Mechanochemistry for Bottom-Up Synthesis and Host–Guest Surface Modification of Semiconducting Nanocrystals: A Case of Water-Soluble β -Cyclodextrin-Coated Zinc Oxide. *Chemistry A European J* **2016**, *22* (23), 7817–7823. <https://doi.org/10.1002/chem.201600182>.
- (212) Prochowicz, D.; Justyniak, I.; Kornowicz, A.; Kaczorowski, T.; Kaszkur, Z.; Lewiński, J. Construction of a Porous Homochiral Coordination Polymer with Two Types of $Cu_n I_n$ Alternating Units Linked by Quinine: A Solvothermal and a Mechanochemical Approach. *Chemistry A European J* **2012**, *18* (24), 7367–7371. <https://doi.org/10.1002/chem.201200236>.
- (213) Lewiński, J.; Dutkiewicz, M.; Lesiuk, M.; Śliwiński, W.; Zelga, K.; Justyniak, I.; Lipkowski, J. Solid-State Conversion of the Solvated Dimer [$\{t\text{BuZn}(\mu\text{-O } t\text{Bu})(\text{thf})\}_2$] into a Long Overlooked Trimeric [$\{t\text{BuZnO } t\text{Bu}\}_3$] Species. *Angewandte Chemie* **2010**, *122* (44), 8442–8445. <https://doi.org/10.1002/ange.201004504>.
- (214) Liu, T.; Cho, S.; Nishikubo, R.; Pylnev, M.; Ishiwari, F.; Wakamiya, A.; Saeki, A. Mechanochemical Pretreatment of Tin Iodide Perovskite Precursors: Effects of Grinding Temperature and Time on Solar Cell Performance. *EES Sol.* **2025**, *1* (1), 78–88. <https://doi.org/10.1039/D4EL00034J>.
- (215) Cho, H.; Yun, Y.; Choi, W. C.; Cho, I. S.; Lee, S. Structural, Optical, and Electrical Properties of Tin Iodide-Based Vacancy-Ordered-Double Perovskites Synthesized via Mechanochemical Reaction. *Ceramics International* **2022**, *48* (3), 3368–3373. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.112>.
- (216) Ghimire, S.; Klinke, C. Two-Dimensional Halide Perovskites: Synthesis, Optoelectronic Properties, Stability, and Applications. *Nanoscale* **2021**, *13* (29), 12394–12422. <https://doi.org/10.1039/D1NR02769G>.
- (217) Hou, J.; Li, W.; Zhang, H.; Sidhik, S.; Fletcher, J.; Metcalf, I.; Anantharaman, S. B.; Shuai, X.; Mishra, A.; Blancon, J.-C.; Katan, C.; Jariwala, D.; Even, J.; Kanatzidis, M. G.; Mohite, A. D. Synthesis of 2D Perovskite Crystals via Progressive Transformation of Quantum Well Thickness. *Nat. Synth* **2023**, *3* (2), 265–275. <https://doi.org/10.1038/s44160-023-00422-3>.
- (218) Tabuchi, Y.; Asai, K.; Rikukawa, M.; Sanui, K.; Ishigure, K. Preparation and Characterization of Natural Lower Dimensional Layered Perovskite-Type Compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2000**, *61* (6), 837–845. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00402-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00402-3).
- (219) Gao, X.; Zhang, X.; Yin, W.; Wang, H.; Hu, Y.; Zhang, Q.; Shi, Z.; Colvin, V. L.; Yu, W. W.; Zhang, Y. Ruddlesden–Popper Perovskites: Synthesis and Optical Properties for Optoelectronic Applications. *Advanced Science* **2019**, *6* (22), 1900941. <https://doi.org/10.1002/advs.201900941>.
- (220) Baek, K.-Y.; Lee, W.; Lee, J.; Kim, J.; Ahn, H.; Kim, J. I.; Kim, J.; Lim, H.; Shin, J.; Ko, Y.-J.; Lee, H.-D.; Friend, R. H.; Lee, T.-W.; Lee, J.; Kang, K.; Lee, T. Mechanochemistry-Driven Engineering of 0D/3D Heterostructure for Designing Highly Luminescent Cs–Pb–Br Perovskites. *Nat Commun* **2022**, *13* (1), 4263. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31924-x>.
- (221) Bonomi, S.; Armenise, V.; Accorsi, G.; Colella, S.; Rizzo, A.; Fracassi, F.; Malavasi, L.; Listorti, A. The Effect of Extended Ball-Milling upon Three-Dimensional and Two-Dimensional Perovskite Crystals Properties. *Applied Sciences* **2020**, *10* (14), 4775. <https://doi.org/10.3390/app10144775>.
- (222) Yun, S.; Kirakosyan, A.; Yoon, S.-G.; Choi, J. Scalable Synthesis of Exfoliated Organometal Halide Perovskite Nanocrystals by Ligand-Assisted Ball Milling. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6* (3), 3733–3738. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04092>.
- (223) Jodlowski, A. D.; Yépez, A.; Luque, R.; Camacho, L.; de Miguel, G. Benign-by-Design Solventless Mechanochemical Synthesis of Three-, Two-, and One-Dimensional Hybrid Perovskites. *Angew Chem Int Ed* **2016**, *55* (48), 14972–14977. <https://doi.org/10.1002/anie.201607397>.
- (224) Kundu, K.; Dutta, P.; Acharyya, P.; Biswas, K. Mechanochemical Synthesis, Optical and Magnetic Properties of Pb-Free Ruddlesden–Popper-Type Layered $\text{Rb}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ Perovskite. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (8), 4720–4729. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11436>.
- (225) Zhang, Z.-X.; Su, C.-Y.; Gao, J.-X.; Zhang, T.; Fu, D.-W. Mechanochemistry Enables Optical-Electrical Multifunctional Response and Tunability in Two-Dimensional Hybrid Perovskites. *Sci. China Mater.* **2021**, *64* (3), 706–716. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1463-0>.

- (226) Zhou, G.; Guo, S.; Zhao, J.; Molokeev, M.; Liu, Q.; Zhang, J.; Xia, Z. Unraveling the Mechanochemical Synthesis and Luminescence in MnII-Based Two-Dimensional Hybrid Perovskite (C₄H₉NH₃)₂PbCl₄. *Sci. China Mater.* **2019**, *62* (7), 1013–1022. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9404-4>.
- (227) Wilke, M.; Casati, N. Insight into the Mechanochemical Synthesis and Structural Evolution of Hybrid Organic–Inorganic Guanidinium Lead(II) Iodides. *Chemistry A European J* **2018**, *24* (67), 17701–17711. <https://doi.org/10.1002/chem.201804066>.
- (228) Miyasaka, T.; Ikegami, M.; Kijitori, Y. Photovoltaic Performance of Plastic Dye-Sensitized Electrodes Prepared by Low-Temperature Binder-Free Coating of Mesoscopic Titania. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (5), A455. <https://doi.org/10.1149/1.2712140>.
- (229) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-Halide Compounds (5). *Meet. Abstr.* **2007**, MA2007-02 (8), 352–352. <https://doi.org/10.1149/MA2007-02/8/352>.
- (230) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- (231) Zhou, Y.; Herz, L. M.; Jen, A. K.-Y.; Saliba, M. Advances and Challenges in Understanding the Microscopic Structure–Property–Performance Relationship in Perovskite Solar Cells. *Nat Energy* **2022**, *7* (9), 794–807. <https://doi.org/10.1038/s41560-022-01096-5>.
- (232) García-Fernández, A.; Bermúdez-García, J. M.; Castro-García, S.; Llamas-Saiz, A. L.; Artiaga, R.; López-Beceiro, J.; Hu, S.; Ren, W.; Stroppa, A.; Sánchez-Andújar, M.; Señaris-Rodríguez, M. A. Phase Transition, Dielectric Properties, and Ionic Transport in the [(CH₃)₂NH₂]₂PbI₃ Organic–Inorganic Hybrid with 2H-Hexagonal Perovskite Structure. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (9), 4918–4927. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b03095>.
- (233) Makula, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>.
- (234) Ma, L.; Guo, D.; Li, M.; Wang, C.; Zhou, Z.; Zhao, X.; Zhang, F.; Ao, Z.; Nie, Z. Temperature-Dependent Thermal Decomposition Pathway of Organic–Inorganic Halide Perovskite Materials. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (20), 8515–8522. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03190>.
- (235) Mancini, A.; Quadrelli, P.; Amoroso, G.; Milanese, C.; Boiocchi, M.; Sironi, A.; Patrini, M.; Guizzetti, G.; Malavasi, L. Synthesis, Structural and Optical Characterization of APbX₃ (A=methylammonium, Dimethylammonium, Trimethylammonium; X=I, Br, Cl) Hybrid Organic–Inorganic Materials. *Journal of Solid State Chemistry* **2016**, *240*, 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.015>.
- (236) Alvarez, S. A Cartography of the van Der Waals Territories. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (24), 8617. <https://doi.org/10.1039/c3dt50599e>.
- (237) Zhao, X.-G.; Wang, Z.; Malyi, O. I.; Zunger, A. Effect of Static Local Distortions vs. Dynamic Motions on the Stability and Band Gaps of Cubic Oxide and Halide Perovskites. *Materials Today* **2021**, *49*, 107–122. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.05.021>.
- (238) Szafranski, M.; Katrusiak, A. Mechanism of Pressure-Induced Phase Transitions, Amorphization, and Absorption-Edge Shift in Photovoltaic Methylammonium Lead Iodide. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (17), 3458–3466. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b01648>.
- (239) Huang, Y.; Li, L.; Liu, Z.; Jiao, H.; He, Y.; Wang, X.; Zhu, R.; Wang, D.; Sun, J.; Chen, Q.; Zhou, H. The Intrinsic Properties of FA_(1-x)MA_xPbI₃ Perovskite Single Crystals. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (18), 8537–8544. <https://doi.org/10.1039/C7TA01441D>.
- (240) Marjit, K.; Das, A.; Ghosh, D.; Patra, A. Effect of A-Site Cations on Carrier Relaxation Dynamics of APbBr₃ (A = Cs/MA/FA) Perovskite Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128* (20), 8357–8364. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c02595>.
- (241) Anelli, C.; Chierotti, M. R.; Bordignon, S.; Quadrelli, P.; Marongiu, D.; Bongiovanni, G.; Malavasi, L. Investigation of Dimethylammonium Solubility in MAPbBr₃ Hybrid Perovskite: Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (1), 944–949. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03072>.

- (242) Budny-Godlewski, K.; Leszczyński, M. K.; Tulewicz, A.; Justyniak, I.; Pinkowicz, D.; Sieklucka, B.; Kruczała, K.; Sojka, Z.; Lewiński, J. A Case Study on the Desired Selectivity in Solid-State Mechano- and Slow-Chemistry, Melt, and Solution Methodologies. *ChemSusChem* **2021**, *14* (18), 3887–3894. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101269>.
- (243) García-Fernández, A.; Juárez-Perez, E. J.; Bermúdez-García, J. M.; Llamas-Saiz, A. L.; Artiaga, R.; López-Beceiro, J. J.; Señaris-Rodríguez, M. A.; Sánchez-Andújar, M.; Castro-García, S. Hybrid Lead Halide $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ and Br^-) Hexagonal Perovskites with Multiple Functional Properties. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (32), 10008–10018. <https://doi.org/10.1039/C9TC03543E>.
- (244) Kirakosyan, A.; Jeon, M.-G.; Li, L.; Choi, J. Suppressed Phase and Structural Evolution of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Microwires to $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{PbBr}_3$ by Addition of Hydrazine Bromide. *Applied Surface Science* **2021**, *566*, 150691. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150691>.
- (245) Fidelli, A. M.; Karadeniz, B.; Howarth, A. J.; Huskić, I.; Germann, L. S.; Halasz, I.; Etter, M.; Moon, S.-Y.; Dinnebier, R. E.; Stilinović, V.; Farha, O. K.; Friščić, T.; Užarević, K. Green and Rapid Mechano-synthesis of High-Porosity NU- and UiO-Type Metal–Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (51), 6999–7002. <https://doi.org/10.1039/C8CC03189D>.
- (246) Naqvi, F. H.; Ko, J. Lattice Dynamics and Phase Transitions in FAPbBr_3 Single Crystals: Temperature- and Pressure-dependent Raman Spectroscopy. *J Raman Spectroscopy* **2023**, *54* (10), 1138–1149. <https://doi.org/10.1002/jrs.6589>.
- (247) Abia, C.; López, C. A.; Álvarez-Galván, M. C.; Canadillas-Delgado, L.; Fernández-Díaz, M. T.; Alonso, J. A. On the Crystal Structure Thermal Evolution of Formamidium Lead Tribromide, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (47), 17003–17011. <https://doi.org/10.1039/D1TC04642J>.
- (248) Rigter, S. A.; Quinn, X. L.; Kumar, R. E.; Fenning, D. P.; Massonnet, P.; Ellis, S. R.; Heeren, R. M. A.; Svane, K. L.; Walsh, A.; Garnett, E. C. Passivation Properties and Formation Mechanism of Amorphous Halide Perovskite Thin Films. *Adv Funct Materials* **2021**, *31* (15), 2010330. <https://doi.org/10.1002/adfm.202010330>.
- (249) Wang, D.; Wright, M.; Elumalai, N. K.; Uddin, A. Stability of Perovskite Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2016**, *147*, 255–275. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.025>.
- (250) Kahmann, S.; Nazarenko, O.; Shao, S.; Hordiichuk, O.; Kepenekian, M.; Even, J.; Kovalenko, M. V.; Blake, G. R.; Loi, M. A. Negative Thermal Quenching in FASnI_3 Perovskite Single Crystals and Thin Films. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (8), 2512–2519. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c01166>.
- (251) Mitzi, D. B.; Liang, K. Synthesis, Resistivity, and Thermal Properties of the Cubic Perovskite $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{SnI}_3$ and Related Systems. *Journal of Solid State Chemistry* **1997**, *134* (2), 376–381. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7593>.
- (252) Kamarudin, M. A.; Sahamir, S. R.; Nishimura, K.; Iikubo, S.; Yoshino, K.; Minemoto, T.; Shen, Q.; Hayase, S. Suppression of Defect and Trap Density through Dimethylammonium-Substituted Tin Perovskite Solar Cells. *ACS Materials Lett.* **2022**, *4* (9), 1855–1862. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.2c00275>.
- (253) Nishikubo, R.; Ishida, N.; Katsuki, Y.; Wakamiya, A.; Saeki, A. Minute-Scale Degradation and Shift of Valence-Band Maxima of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{SnI}_3$ and $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$ Perovskites upon Air Exposure. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (36), 19650–19656. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06294>.
- (254) Wang, F.; Ma, J.; Xie, F.; Li, L.; Chen, J.; Fan, J.; Zhao, N. Organic Cation-Dependent Degradation Mechanism of Organotin Halide Perovskites. *Adv Funct Materials* **2016**, *26* (20), 3417–3423. <https://doi.org/10.1002/adfm.201505127>.
- (255) Liu, X.; Wang, Y.; Wu, T.; He, X.; Meng, X.; Barbaud, J.; Chen, H.; Segawa, H.; Yang, X.; Han, L. Efficient and Stable Tin Perovskite Solar Cells Enabled by Amorphous-Polycrystalline Structure. *Nat Commun* **2020**, *11* (1), 2678. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16561-6>.
- (256) Sui, S.; Zhou, J.; Wang, A.; Hu, G.; Meng, W.; Wang, C.; Liu, Y.; Wu, J.; Deng, Z. Synthesis of Two-Dimensional Phenylethylamine Tin–Lead Halide Perovskites with Bandgap Bending Behavior. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3* (13), 3875–3880. <https://doi.org/10.1039/D0NA00939C>.

- (257) Chen, Z.; Zhang, Q.; Zhu, M.; Wang, X.; Wang, Q.; Wee, A. T. S.; Loh, K. P.; Eda, G.; Xu, Q. Synthesis of Two-Dimensional Perovskite by Inverse Temperature Crystallization and Studies of Exciton States by Two-Photon Excitation Spectroscopy. *Adv Funct Materials* **2020**, *30* (31), 2002661. <https://doi.org/10.1002/adfm.202002661>.
- (258) Yilmaz, A.; YeltiK, A. FACILE AND CONTROLLED SYNTHESIS OF 2D ORGANOMETAL HALIDE PEROVSKITE PURE BA₂MAPb₂I₇ AND HETEROSTRUCTURED BA₂PbI₄/BA₂MAPb₂I₇ SINGLE CRYSTALS. *Journal of Scientific Reports-A* **2023**, No. 052, 234–246. <https://doi.org/10.59313/jsr-a.1252117>.
- (259) Wang, J.; Li, J.; Tan, Q.; Li, L.; Zhang, J.; Zang, J.; Tan, P.; Zhang, J.; Li, D. Controllable Synthesis of Two-Dimensional Ruddlesden–Popper-Type Perovskite Heterostructures. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (24), 6211–6219. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02843>.
- (260) Hwang, B.; Lee, J. 2D Perovskite-Based Self-Aligned Lateral Heterostructure Photodetectors Utilizing Vapor Deposition. *Advanced Optical Materials* **2019**, *7* (3), 1801356. <https://doi.org/10.1002/adom.201801356>.
- (261) Wang, Y.; He, C.; Tan, Q.; Tang, Z.; Huang, L.; Liu, L.; Yin, J.; Jiang, Y.; Wang, X.; Pan, A. Exciton–Phonon Coupling in Two-Dimensional Layered (BA)₂PbI₄ Perovskite Microplates. *RSC Adv.* **2023**, *13* (9), 5893–5899. <https://doi.org/10.1039/D2RA06401D>.
- (262) Sheikh, M. A. K.; Kowal, D.; Mahyuddin, M. H.; Cala', R.; Auffray, E.; Witkowski, M. E.; Makowski, M.; Drozdowski, W.; Wang, H.; Dujardin, C.; Cortecchia, D.; Birowosuto, M. D. A₂B_{n-1}Pb_nI_{3n+1} (A = BA, PEA; B = MA; n = 1, 2): Engineering Quantum-Well Crystals for High Mass Density and Fast Scintillators. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127* (22), 10737–10747. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00824>.
- (263) Hanmandlu, C.; Singh, A.; Boopathi, K. M.; Lai, C.-S.; Chu, C.-W. Layered Perovskite Materials: Key Solutions for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Rep. Prog. Phys.* **2020**, *83* (8), 086502. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ab9f88>.
- (264) Pope, C. G. X-Ray Diffraction and the Bragg Equation. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74* (1), 129. <https://doi.org/10.1021/ed074p129>.
- (265) Tutantsev, A. S.; Marchenko, E. I.; Udalova, N. N.; Fateev, S. A.; Goodilin, E. A.; Tarasov, A. B. Structural Disorder in Layered Hybrid Halide Perovskites: Types of Stacking Faults, Influence on Optical Properties and Their Suppression by Crystallization Engineering. *Nanomaterials* **2021**, *11* (12), 3333. <https://doi.org/10.3390/nano11123333>.