

ROZPRAWA DOKTORSKA



IchF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

mgr inż. Marcin Saski

Mechanosynteza nowych nieorganiczno-organicznych perowskitów halogenkowych na potrzeby fotowoltaiki

Promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński,

Rozprawa doktorska została przygotowana w ramach

Międzynarodowych Studiów Doktoranckich

Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224, Warszawa

Warszawa 2025

Badania przedstawione w rozprawie realizowane były w ramach projektów:

- "GOTSolar" pt.: **"New technological advances for the third generation of Solar cells"**, finansowanego ze środków programu ramowego Unii Europejskiej „Horyzont 2020”, w ramach działania FET Open research and innovation na mocy umowy o dotację nr **687008**; (2016 – 2018) – kierownik projektu w ramach zespołu IChF PAN: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński;



Funded by the Horizon 2020
Framework Programme of the
European Union

- **POIR.04.04.00-00-5EE7/18-00** pt.: **„Organic-Inorganic Halide Perovskites: Synthesis, structural features, optical properties and photovoltaic applications”**, w Programie HOMING, finansowanym ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014 – 2020 (PO IR), oś IV: Zwiększenie potencjału naukowo-badawczego, Działanie 4.4: Zwiększanie potencjału kadrowego sektora B+R; Instytucja Wdrażająca: Fundacja na rzecz Nauki Polskiej (2018-2021) – kierownik projektu: dr hab. inż. Daniel Prochowicz, prof. IChF;



Rzeczpospolita
Polska



Fundacja na rzecz
Nauki Polskiej

Unia Europejska
Europejski Fundusz
Rozwoju Regionalnego



- MAESTRO 11 nr **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 (2020 – 2024) – kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński;



NARODOWE CENTRUM NAUKI

- PRELUDIUM 15 nr **2018/29/N/ST5/02322** pt. **„Nowe wielokationowe mechanoperowskity halogenkowe oraz ich zastosowanie w ogniwach fotowoltaicznych”** finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (2019-2022), kierownik projektu: mgr inż. Marcin Saski.



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Break loose from the chains

Rise above the waves

Fighting in the darkness

Dancing in the light

Break out of your cage

Turn another page

Drowning in the river

Swim against the tide of life

„Rivers” - Simone Simons / Epica

Składam serdeczne podziękowania:

Ewie, Zuzannie, Urszuli i Henrykowi

Za to, że jakoś ze mną wytrzymują w tym trudnym czasie 😊

Promotorowi, Panu Prof. Januszowi Lewińskiemu

Za patronat nad pracą oraz szansę na rozwój naukowy

dr hab. Danielowi Prochowiczowi, Prof. Michaelowi Grätzelowi

dr Byung-Gi Kimowi i Prof. Dong Hwan Wangowi

za współpracę nad perowskitowymi ogniwami fotowoltaicznymi

dr Dominikowi Kubickiemu, dr Tomaszowi Ratajczykowi i mgr Natalii Olejnik-Fehér

Za współpracę w części pracy dotyczącej badań NMR

mgr Wojciechowi Marynowskiemu, dr Rashmi Runjhun,

mgr Karolinie Opale i mgr Aleksandrze Borkenhagen

Za wspólne badania dotyczące perowskitów metalo-halogenkowych

Wszystkim Kolegom i Koleżankom

z Instytutu Chemii Fizycznej PAN oraz Zakładu Katalizy

i Chemii Metaloorganicznej WCh PW

Stosowane skróty i oznaczenia:

Kationy znajdujące się na pozycji krystalograficznej A i A' perowskitu

MA – kation metyloamoniowy $[H_3C - NH_3]^+$

FA – kation formamidyniowy $[H - C(NH_2)_2]^+$

Gua – kation guanidyniowy $[C(NH_2)_3]^+$

Aca – kation acetamidyniowy $[H_3C - C(NH_2)_2]^+$

Im – kation imidazoliowy $[C_3N_2H_5]^+$

DMA – kation dimetyloamoniowy $[H_2N(CH_3)_2]^+$

EA – kation etyloamoniowy $[H_5C_2 - NH_3]^+$

Hy – kation hydrazoniowy $[H_2N - NH_3]^+$

MHy – kation metylohydrazoniowy $[H_2N - NH_2 - CH_3]^+$

Az – kation azetydyniowy $[(CH_3)_3NH_2]^+$

Azr – kation azyrydyniowy $[(CH_3)_2NH_2]^+$

TMA – kation trimetyloamoniowy $[HC(CH_3)_3]^+$

TetMA – kation tetrametyloamoniowy $[C(CH_3)_4]^+$

EDA – kation 1,2-etylenodiamoniowy $[H_3NC_2H_4NH_3]^{2+}$

ⁿBuA – kation n-butyloamoniowy $[H_9C_4(NH_3)_2]^+$

PEA – kation fenyletyloamoniowy $[H_5C_6 - C_2H_4 - (NH_3)_2]^+$

DMTE – kation dimetylotioeteroniowy $[S(CH_3)_2]^+$

Rozpuszczalniki i inne ogólne odczynniki chemiczne

DMF – dimetyloformamid $[C_3H_7NO]$

DMSO – dimetylosulfotlenek $[C_2H_6OS]$

GBL – γ-butyrolakton $[C_4H_6O_2]$

CB – chlorobenzen [C_6H_5Cl]

NMP – N-metulopirolidon [C_5H_9NO]

THF – tetrahydrofuran [C_4H_8O]

TOL – toluen, metylobenzen [C_7H_8]

AcOMe – octan metylu [$C_3H_6O_2$]

Nazwy materiałów używanych w budowie ogniw fotowoltaicznych:

Spiro-MeOTAD - 2,2,7,7-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyfenyl)amino]-9,9-spirobifluoren]

P3HT – poli-3-hexylotiofen

PEDOT – poli-1,2-etylenodioxytiofen

PSS – polisulfostyren

Inne

UV-Vis-NIR – spektroskopia absorpcyjna w zakresie podczerwieni – światła widzialnego – bliskiej podczerwieni

NMR – spektroskopia rezonansu jądrowego

PL – spektroskopia luminescencyjna

TR-PL – czasowo rozdzielcza spektroskopia luminescencyjna

pXRD- dyfrakcja proszkowa promieniowania X

vt- variable temperature (conditions) / (w warunkach) zmiennej temperatury

NOPH – nieorganiczno-organiczne perowskity metalo-halogenkowe

PSC – perovskite solar cell / perowskitowe ogniwo słoneczne

Spis treści

Stosowane skróty i oznaczenia:.....	8
Spis treści.....	10
Streszczenie.....	13
Abstract.....	14
I. Cel pracy	15
II. Przegląd literaturowy	16
II.1 Struktura i właściwości fizykochemiczne perowskitów i perowskitoidów halogenkowych.	16
II.1.1. Polimorfizm 3D i 1D jednoskładnikowych perowskitów halogenkowych ABX_3	18
II.1.2. Perowskity metalo-halogenkowe zawierające mieszaninę jonów w pozycji A	27
II.1.3. Perowskity metalo-halogenkowe zawierające mieszaninę jonów w pozycji B	34
II.1.4. Czynniki wpływające na stabilność perowskitów metalo-halogenkowych.....	38
II.2. Mechanosynteza perowskitów metalo-halogenkowych	43
II.2.1. Mechanosynteza perowskitów ołowiu-halogenkowych $APbX_3$	48
II.2.2. Mechanosynteza perowskitów bezołowiowych i o obniżonej zawartości ołowiu	51
II.3. Perowskitowe ogniwa fotowoltaiczne	55
II.3.1. Rozwój perowskiowych ogniw fotowoltaicznych	55
II.3.2. Metody wytwarzania cienkich warstw perowskitów metalo-halogenkowych	60
III. Część eksperymentalna	64
III.1. Aparatura stosowana do badań struktury i właściwości związków	64
III.2. Mechanosynteza – uwagi ogólne	65
III.3. Mechanosynteza materiałów perowskitowych.....	67
IV. Wyniki własne i dyskusja.	70
IV.1. Mechanosynteza mieszanych perowskitów ołowiu-halogenowych typu $A_nMA_{1-n}PbI_3$ i $A_nFA_{1-n}PbI_3$	70
IV.1.1. Jednoskładnikowe perowskitów i perowskitoidów $APbI_3$	71
IV.1.2. Struktura i właściwości mieszanych perowskitów $FA_nMA_{1-n}PbI_3$	75
IV.1.3. Struktura i właściwości mieszanych perowskitów $Gua_nMA_{1-n}PbI_3$	77
IV.1.4. Struktura i właściwości mieszanych perowskitów $Aca_nMA_{1-n}PbI_3$	82
IV.1.5. Struktura i właściwości mieszanych perowskitów $Im_nMA_{1-n}PbI_3$	85

IV.1.6. Struktura i właściwości mieszanych perowskitów $EA_nMA_{1-n}PbI_3$.	87
IV.1.7. Mechanosynteza i charakterystyka mieszanych perowskitów $Gua_nFA_{1-n}PbI_3$.	89
IV.1.8. Badanie termodynamicznie stabilnych mieszanych perowskitoidów $\delta_h - Gua_nFA_{1-n}PbI_3$.	91
IV.1.9. Badania przekształceń termicznych $Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ przy pomocy badań in-situ vt-PXRD.	94
IV.1.10. Badanie termodynamicznie stabilnych perowskitoidów $\delta_h - Gua_nFA_{1-n}PbI_3$.	101
IV.1.11. Przekształcenie termodynamicznie stabilnych mieszanych perowskitoidów $\delta_h - Gua_nFA_{1-n-m}Cs_mPbI_3$ do faz α -perowskitowych.	104
IV.1.12. Mechanosynteza i charakterystyka potrójnych perowskitów $\alpha - Gua_nFA_{1-n-m}MA_mPbI_3$.	112
IV.1.13. Podsumowanie perowskity ołowiowo-halogenkowe.	116
IV.2. Mechanosynteza nieorganiczno-organicznych perowskitów cynowo-halogenkowych:	118
IV.2.1. Mechanosynteza i właściwości optyczne $ASnI_3$ ($A = Im, DMA, EA, Aca, Gua, IPA$).	119
IV.2.2. Mechanosynteza i właściwości optyczne $MASnBr_{3-n}I_n$.	121
IV.2.3. Mechanosynteza i właściwości optyczne $FASnX_3$ oraz $CsSnX_3$ ($X = I, Br$).	123
IV.2.4. mechanosynteza i właściwości optyczne $FA_nMA_{1-n}SnI_3$.	124
IV.2.5. Mechanosynteza i właściwości optyczne $Gua_nMA_{1-n}SnI_3$.	125
IV.2.6. Mechanosynteza i właściwości optyczne $Aca_nMA_{1-n}SnI_3$.	127
IV.2.7. Mechanosynteza i właściwości optyczne $Im_nMA_{1-n}SnI_3$.	129
IV.2.8. Mechanosynteza i właściwości optyczne $EA_nMA_{1-n}SnI_3$.	131
IV.2.9. Mechanosynteza i właściwości optyczne $Gua_nFA_{1-n}SnI_3$.	133
IV.2.10. Mechanosynteza i właściwości optyczne $Gua_nCs_{1-n}SnI_3$.	135
IV.2.11. Podsumowanie perowskity cynowo-halogenkowe.	136
IV.3. Mechanosynteza materiałów perowskitoidów oraz elpasolitów bizmutowo-halogenkowych	139
IV.3.1 Nieudane próby mechanosyntezy $Cs_2B(I)BiI_6$ i $MA_2B(I)BiI_6$, prowadzące do powstania materiałów typu $A_3Bi_2I_9$.	139
IV.3.2. Mechanosynteza i właściwości mieszanych materiałów $Cs_2AgBiBr_{6-n}Cl_n$.	143
IV.3.3. Mechanosynteza i właściwości mieszanych materiałów $Cs_2AgBiBr_{6-n}I_n$.	146
IV.3.4. Mechanosynteza i właściwości mieszanych materiałów $Cs_2AgBiCl_{6-n}In$.	148
IV.3.5. Właściwości optoelektroniczne mieszanych perowskitów Cs_2AgBiX_6 ($X = Cl, Br, I$).	151
IV.3.6. Podsumowanie – perowskity cesowo-srebrowo-bizmutowe-halogenkowe.	152
IV. 4. Mechanosynteza nieorganiczno-organicznych 2D perowskitów typu $MA_2M(II)X_4$ ($M(II) - Cu, Pd, Fe, Mn, X = Cl, Br$).	154

<i>IV.4.1. Mechanosynteza i charakterystyka materiałów typu $MA_2M(II)Cl_4$ ($M(II) = Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Pd$)</i>	155
<i>IV.4.2. Mechanosynteza i charakterystyka materiałów typu MA_2CuX_4.</i>	157
<i>IV.4.3. Mechanosynteza i charakterystyka materiałów typu MA_2PdX_4.</i>	161
<i>IV.4.4. Mechanosynteza i charakterystyka materiałów typu MA_2MnX_4.</i>	163
<i>IV.4.5. Mechanosynteza i charakterystyka materiałów typu MA_2FeX_4.</i>	165
<i>IV.4.6. Mechanosynteza i charakterystyka materiałów typu $MA_2Cu_{1-n}Pd_nX_4$.</i>	167
<i>IV.4.7. Mechanosynteza i charakterystyka materiałów typu $MA_2Mn_{1-n}Fe_nX_4$.</i>	170
<i>IV.4.8. Podsumowanie – perowskity i perowskitoidy metali przejściowych</i>	171
<i>V. Podsumowanie badań własnych</i>	174
<i>VI. Lista publikacji własnych</i>	176
<i>VII. LITERATURA</i>	178

Streszczenie

Pozyskiwanie energii, obok efektywnego zarządzania odpadami i rozwoju technologii medycznych, stanowią kluczowe wyzwania ludzkości. W kontekście rosnących potrzeb energetycznych oraz presji na ograniczanie emisji dwutlenku węgla, energetyka odnawialna, w szczególności energia pozyskiwana z ogniw fotowoltaicznych, odgrywa istotną rolę w strategiach zrównoważonego rozwoju. Mimo iż rynek zdominowany jest obecnie przez ogniwa krzemowe, ich produkcja wymaga materiału o wyjątkowo wysokiej czystości oraz celowego domieszkowania. Dodatkowo używany w tym celu proces wzrostu materiałów monokrystalicznych metodą Czochralskiego okazuje się wysoce energochłonny ze względu na wysoką temperaturę topnienia krzemu. W odpowiedzi na te ograniczenia rozwijane są alternatywne technologie fotowoltaiczne, takie jak ogniwa uczulane barwnikiem (DSSC, Dye Sensitized Solar Cells), ogniwa wykorzystujące półprzewodniki organiczne (OPV, Organic Photovoltaics), ogniwa oparte na siarczках, selenkach i tellurkach (używające np. PbS , $CdTe$, $CuIn_{1-n}Ga_nSe_2$, $Cu_2ZnSnS_nSe_{4-n}$) oraz perowskitowe ogniwa fotowoltaiczne (PSC, Perovskite Solar Cells).

Perowskity metalo-halogenkowe ABX_3 są jedną z najbardziej intensywnie badanych grup materiałów półprzewodnikowych, głównie ze względu na ich zastosowanie w warstwie aktywnej ogniw fotowoltaicznych. W ciągu ostatnich 15 lat technologie PSC osiągnęły wydajność konwersji energii na poziomie $\sim 26\%$ (w skali laboratoryjnej), zbliżając się tym samym do fizycznych granic wydajności określonych przez limit Shockleya-Queissera. W przeciwieństwie do konkurencyjnych technologii, perowskitowe ogniwa fotowoltaiczne (PSC) wykorzystują pierwiastki o wysokim rozpowszechnieniu, niskiej cenie jednostkowej (np. ołów) oraz ich właściwości pozwalają na przetwarzanie w łagodnych warunkach. Dodatkowo, perowskity metalo-halogenkowe charakteryzują się doskonałymi właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak wysokie współczynniki absorpcji światła, wysoka mobilność nośników ładunku oraz długi czas życia ekscytonów. Największymi wyzwaniami spowalniającymi komercjalizację PSC pozostają: toksyczność związków ołowiu, niska stabilność urządzeń oraz skalowanie urządzeń do większych powierzchni.

Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia badania własne dotyczące rozwoju chemii perowskitów metalo-halogenkowych. Szczególny nacisk został położony na użycie opracowanej w grupie macierzystej metody bezropuszczalnikowej syntezy mechanochemicznej, co pozwala na określenie właściwości fizykochemicznych nowo otrzymanych materiałów perowskitowych z pominięciem wpływu rozpuszczalnika, oraz umożliwia wykonanie ogniw fotowoltaicznych o lepszych właściwościach operacyjnych. Wybrane nowo opracowane materiały zostały użyte do budowy PSC (we współpracy z jednostkami partnerskimi). Część literaturowa pracy składa się z sekcji dotyczących kolejno: (II.1) budowy i właściwości fizykochemicznych perowskitów metalo-halogenkowych, (II.2) syntezy mechanochemicznej perowskitów metalo-halogenkowych oraz (II.3) perowskitowych ogniw fotowoltaicznych. Część doświadczalna podzielona jest na cztery segmenty opisujące kolejno: (III.1) inżynierię kompozycyjną perowskitów ołowiowo-halogenkowych, (III.2) inżynierię kompozycyjną perowskitów cynowo-halogenkowych, podczas gdy ostatnia część (III.4) właściwościach perowskitów cezowo-srebrno-bismutowo-halogenkowych, podczas gdy ostatnia część (III.4) opisuje 2D perowskity metalo-halogenkowe zawierające jony metali przejściowych takie jak Cu^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} i Mn^{2+} .

Abstract

Energy generation, alongside efficient waste management and the development of medical technologies, represents one of the key challenges facing humanity. In the context of growing energy demands and the pressure to reduce carbon emissions, renewable energy, particularly energy harnessed from photovoltaic cells, plays a crucial role in sustainable development strategies. Although the market is currently dominated by silicon-based solar cells, their production requires materials of exceptionally high purity and deliberate doping. Furthermore, the process used for growing monocrystalline materials via the Czochralski method is highly energy-intensive due to the high melting temperature of silicon. In response to these limitations, alternative photovoltaic technologies are being developed, such as dye-sensitized solar cells (DSSC), organic photovoltaics (OPV), cells based on sulfides, selenides and tellurides (using, for example, PbS , CdTe , $\text{CuIn}_{1-n}\text{Ga}_n\text{Se}_2$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_n\text{Se}_{4-n}$), and perovskite solar cells (PSC).

Metal-halide perovskites (ABX_3) are one of the most intensively studied groups of semiconductor materials, primarily due to their application in the active layer of photovoltaic cells. Over the past 15 years, PSC technologies have achieved energy conversion efficiencies of $\sim 26\%$ (at the laboratory scale), approaching the physical efficiency limits defined by the Shockley-Queisser limit. Unlike competing technologies, perovskite solar cells (PSCs) utilize elements that are abundant, low-cost (e.g., lead), and allow for processing under mild conditions. Additionally, metal-halide perovskites exhibit excellent physicochemical properties, such as high light absorption coefficients, high charge carrier mobility, and long exciton lifetimes. However, the major challenges hindering the commercialization of PSCs remain the toxicity of lead compounds, low device stability, and scaling the technology to larger areas.

This doctoral dissertation presents original research focused on the development of metal-halide perovskite chemistry. Particular emphasis has been placed on the use of a solvent-free mechanochemical synthesis method developed within the home group, which allows for the characterization of the physicochemical properties of newly obtained perovskite materials while bypassing the influence of solvents and enables the fabrication of solar cells with improved operational properties. Selected newly developed materials have been used to construct PSCs in collaboration with partner institutions. The literature review section of the dissertation consists of sections detailing: (II.1) the structure and physicochemical properties of metal-halide perovskites, (II.2) the mechanochemical synthesis of metal-halide perovskites, and (II.3) perovskite solar cells. The experimental part is divided into four segments describing: (III.1) the compositional engineering of lead-halide perovskites, (III.2) the compositional engineering of tin-halide perovskites, (III.3) the properties of cesium-silver-bismuth-halide perovskites, while the final section (III.4) focus on 2D perovskites based on transition metal ions such as Cu^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} and Mn^{2+} .

I. Cel pracy

Ogniwa fotowoltaiczne są urządzeniami przetwarzającymi energię słoneczną na elektryczną. Większość z nich jest wytwarzana z monokrystalicznego krzemu, używając wymagającego Procesu Czochralskiego. Z tego powodu poszukuje się nowych materiałów półprzewodnikowych dla zastosowań w fotowoltaice. Najbardziej obiecującą alternatywą są perowskity halogenkowe, które wykorzystane w ogniwach fotowoltaicznych osiągnęły wydajności na poziomie ~26% po 15 latach od budowy pierwszych urządzeń w tej technologii. Pomimo dobrych właściwości optoelektrycznych podstawowy materiał $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ posiada dwie cechy, które spowalniają jego komercjalizację: (a) niską stabilność czwartorzędowej soli amoniowej, spowodowaną procesami indukowanymi wilgocią, światłem i temperaturą, (b) wysoka toksycznością spowodowaną obecnością ołowiu.

Przedmiotem poniższej rozprawy jest poszukiwanie nowych materiałów metalo-halogenkowych, które będą wykorzystane jako warstwa aktywna w perowskitowych ogniwach fotowoltaicznych. Cel pracy obejmuje określenie współzależności pomiędzy składem chemicznym, a właściwościami fizykochemicznymi materiału. Cel został zrealizowany przez użycie podejścia inżynierii kompozycyjnej perowskitów halogenkowych za równo w pozycji A, B jak i X. W szczególności metodologia badawcza obejmuje użycie ścieżki mechanochemicznej do opracowania nowych perowskitów halogenkowych zawierających jony metali bloku p (Sn^{4+} , Sn^{2+} , Bi^{3+}) i d (Ag^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+}). Integralną częścią badań jest określenie właściwości strukturalnych i fizykochemicznych otrzymanych materiałów przy pomocy metod spektroskopowych (NMR ciała stałego, odbiciowa spektroskopia UV-Vis-NIR, PL) i dyfrakcyjnych. Najbardziej obiecujące materiały zostały użyte jako warstwa aktywna w perowskitowych ogniwach fotowoltaicznych.

II. Przegląd literaturowy

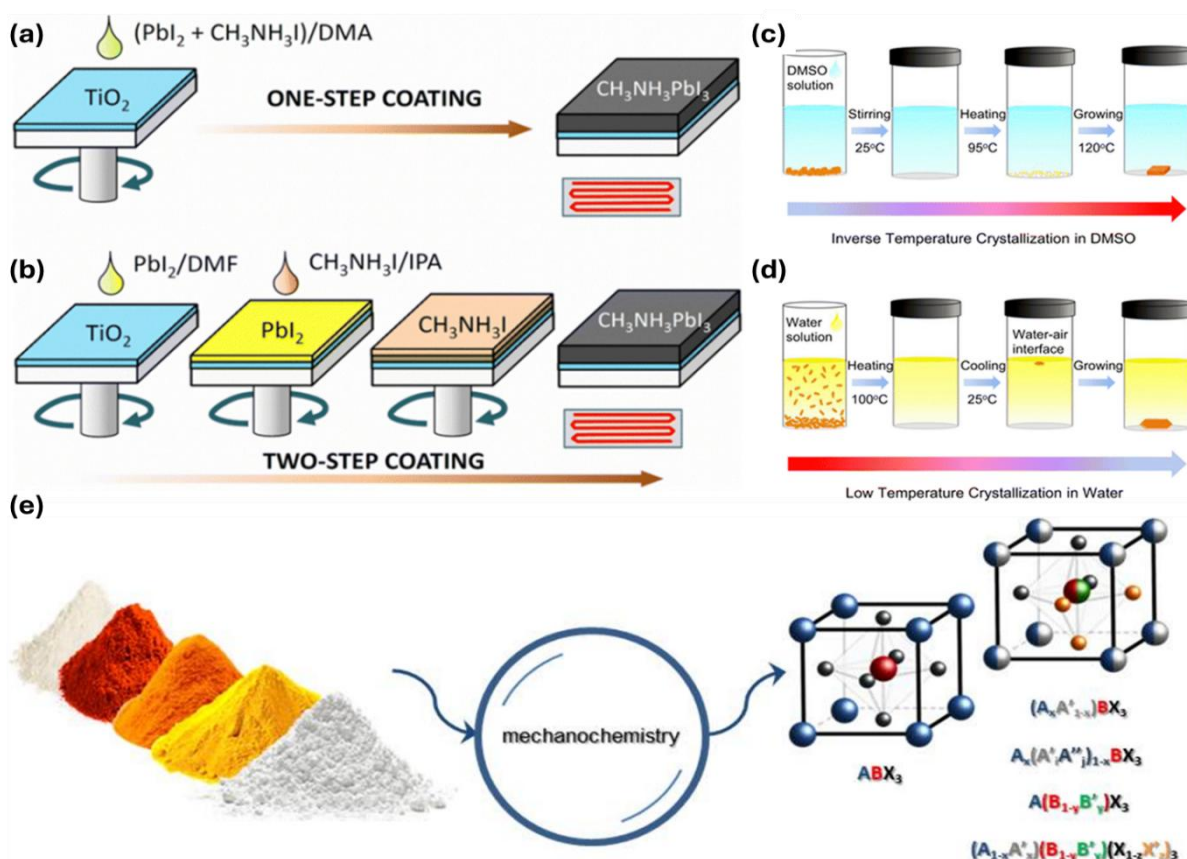
Zebrane zagadnienia przeglądu literaturowego przedstawiają aktualny stan wiedzy w ramach podjętej tematyki badawczej, które podzielono na trzy części tematyczne. Pierwsza z nich (II.1.) zawiera zwięzły zbiór informacji dotyczących budowy i właściwości fizykochemicznych nieorganiczno-organicznych perowskitów metalo-halogenkowych (NOIPH). Istotnym aspektem tej części przeglądu literaturowego jest usystematyzowanie stanu wiedzy oraz klasyfikacji omawianych związków. Druga część (II.2.) dotyczy mechanosyntezy perowskitów metalo-halogenkowych. Trzecia część (II.3.) dotyczy praktycznego zastosowania perowskitów metalo-halogenkowych w perowskitowych ogniwach fotowoltaicznych (PSC). Ta część przeglądu literaturowego zawiera istotne informacje dotyczące zarówno kontekstu badań aplikacyjnych, zależności pomiędzy użytymi materiałami a sprawnością urządzeń oraz co najważniejsze z naszej perspektywy użycia polikrystalicznych proszków perowskitów metalo-halogenkowych do wytwarzania ogniw fotowoltaicznych.

II.1 Struktura i właściwości fizykochemiczne perowskitów i perowskitoidów halogenkowych.

Perowskity metalo-halogenkowe to klasa materiałów półprzewodnikowych o wyjątkowych właściwościach fizykochemicznych i ogromnym potencjale zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych. W ciągu ostatnich piętnastu zostały najdynamiczniej rozwijającą się grupą materiałów półprzewodnikowych głównie dzięki ich zastosowaniom w perowskitowych ogniwach fotowoltaicznych (PSC).¹⁻⁴ Związki te o ogólnym wzorze chemicznym $A(II)B(IV)X_3$, gdzie A jest monokationem nieorganicznym⁵⁻⁸ lub organicznym⁹⁻¹¹ (np. Cs^+ , $MA = CH_3NH_3^+$, $FA = HC(NH_2)_2^+$), B kationem metalu dwuwartościowego (np. Sn^{2+} , Pb^{2+}), a X anionem halogenku (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), tworzą trójwymiarową sieć zbudowaną z połączonych wierzchołkami oktaedrów $[MX_6]^{4-}$. Inherentną cechą tych jonowych materiałów jest „miętkość” sieci krystalicznej, co umożliwia modulowanie właściwości przy pomocy inżynierii kompozycyjnej zarówno w pozycjach A, B jak i X. Ta cecha daje możliwość dostosowywania właściwości tych materiałów do konkretnych zastosowań, a jednocześnie czyni je podatnymi na zmianę struktury krystalicznej i właściwości pod wpływem czynników zewnętrznych, takich jak temperatura czy ciśnienie. Struktura perowskitów metalo-halogenkowych może tworzyć szeroką gamę związków mieszanych, złożonych z różnych jonów w pozycjach A, B i X tak długo jak spełnione są pewne warunki: (a) odpowiednia proporcja rozmiaru jonów oraz (b) zerowy sumaryczny ładunek jonów budujących materiał. Warunki te zostały opisane matematycznie przez Goldschmidta przez

współczynniki empiryczne współczynniki t-factor, $t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} \cdot (R_B + R_X)}$ μ -factor, $\mu = \frac{R_B}{R_X}$, gdzie R_A , R_B i R_X to odpowiednio promienie jonowe jonów w pozycji A, B oraz X. Zdecydowana większość perowskitów zachowuje zależność $0.85 < t < 1.0$ oraz $\mu > 0.44$.^{3,12} W ramach materiałów perowskitowych wyróżniamy materiałów ABX_3 posiadających sieci zbudowane z anionów halogenkowych (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), tlenkowych (O^{2-}) siarczkowych (S^{2-}) i molekularnych (BH_4^- , PF_4^- , SCN^- , CN^- , $HCOO^-$, H_2POO^-).³

Doniesienia literaturowe wskazują, że metoda syntezy perowskitów halogenkowych jest obok składu chemicznego, jednym z kluczowych czynników wpływających na właściwości fizykochemiczne materiału. Do tej pory zastosowano wiele technik otrzymywania NOPH, jednak procesy można podzielić na zachodzące w fazie ciekłej, gazowej i stałej.¹³ Większość opisanych metod produkcji NOPH wymaga łagodnych warunków procesu (zależnie od składu 60-300 °C), co jest wysoce korzystne względem technologii wytwarzania innych materiałów półprzewodnikowych takich jak Si, czy CdTe.^{1,2,14-16}



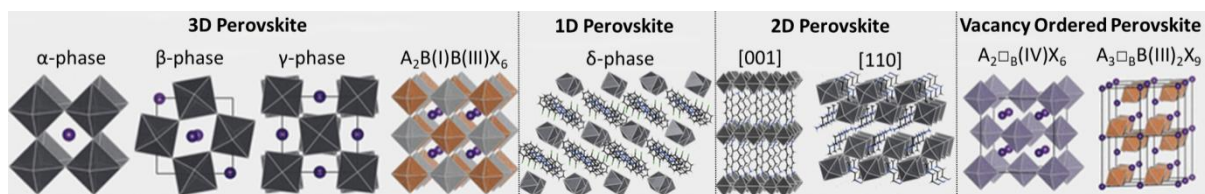
Rysunek 1. Wybrane metody otrzymywania materiałów perowskitowych: (a) spin-coating, (b) krystalizacja solwotermalna, (c) proces mechanochemiczny.^{13,14,17}

Najpowszechniej stosowaną metodą otrzymywania polikrystalicznych warstw NOPH używaną w PSC jest powlekanie obrotowe (spin-coating), używające roztworów prekursorów perowskitów w polarnych rozpuszczalnikach organicznych (np. FAI , MABr , CsI , PbI_2 i PbBr_2 w DMF/DMSO), połączone z krystalizacją wspomaganą czynnikiem wysalającym (antisolvent; np. chlorobenzen).¹⁸ Metoda powlekania obrotowego jest odpowiednia do wytwarzania małych urządzeń w ramach prac badawczo-rozwojowych, jednak jej największymi wadami jest potrzeba optymalizacji w kierunku jednolitej morfologii warstwy, powstawanie zanieczyszczeń (np. PbI_2 , perowskitoidy), oraz brak możliwości długotrwałego przechowywania roztworu (co omówiono dokładnie w dalszej części rozprawy). Dodatkowo, otrzymywanie NOPH na substratach stałych utrudnia udokładnienie struktury krystalicznej oraz opis właściwości fizykochemicznych w oddzieleniu od wpływu podłoża. Jedną z dogodnych metod opisu właściwości izolowanych PSC może być dokonany przy użyciu materiałów monokrystalicznych, do czego wykorzystuje się roztwory organiczne prekursorów w metodzie solwotermalnej,¹⁹ lub krystalizację przez obniżenie temperatury wykorzystując roztwory substratów w kwasach mineralnych (np. CsBr , AgBr , i BiBr_3 w $\text{HBr}_{(\text{aq})}$).^{7,20} Wybrane metody wytwarzania perowskitów metalo-halogenkowych przedstawiono poniżej (Rysunek 1). W 2015 roku grupa macierzysta dokonała przełomowego odkrycia opisującego nową ścieżkę wytwarzania materiałów perowskitowych w wyniku procesu mechanochemicznego, polegającego na bezroztworowym ucieraniu proszków substratów w automatycznym młynie kulowym. Dzięki temu materiał o wysokiej czystości może być otrzymany w krótkim czasie i niskim nakładzie energii oraz umożliwia stosowanie ciężko rozpuszczalnych substratów takich jak AgCl , co omówiono w dalszej części rozprawy. Następnie materiał został użyty do wykonania perowskitowych ogniw fotowoltaicznych (PSC), co przyczyniło się do podniesienia względnej wydajności ogniwa o ok. 10% (z ok 8% na ok 9%) oraz rozwiązano problem długofalowego przechowywania materiałów perowskitowych.^{21–23} Następnie badania zostały kontynuowane w wyniku powstała niniejsza rozprawa doktorska (rozwijając w istotny sposób inżynierię kompozycyjną NOPH w pozycji A, B jak i X).^{22,24–28}

II.1.1. Polimorfizm 3D i 1D jednoskładnikowych perowskitów halogenkowych ABX_3

Nieorganiczno-Organiczne perowskity halogenkowe (NOPH) ABX_3 zbudowane są z regularnej sieci o grupie przestrzennej $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, nazywane fazą α – perowskitu. Zwyczajowo perowskitami nazywa się też materiały wykazujące bardzo podobną budowę, lecz posiadające nierówne długości stałych krystalograficznych i/lub odchylenia jonu B względem głównej osi. Fazy te nazywane są odpowiednio β – perowskitem (np. układ tetragonalny, zwykle grupa przestrzenna $\text{I4}/\text{mma}$) oraz γ – perowskitem (np. układ ortorombowy, zwykle grupa przestrzenna Pnma).

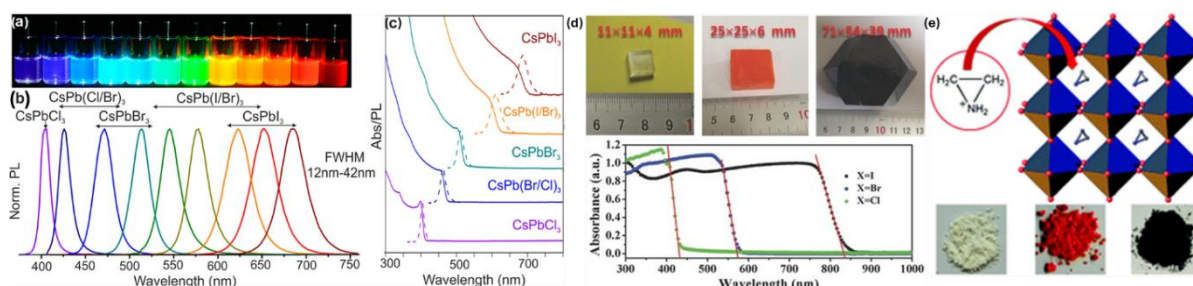
Dodatkowo, kiedy materiały perowskitowe są poddawane wpływowi wysokiego ciśnienia lub niskich temperatur mogą ulec przejściu do fazy zniekształconego (romboedrycznego) perowskitu, który także jest nazywany γ -perowskitem. Materiał o danym wzorze chemicznym może posiadać przejścia fazowe pomiędzy fazami α , β , γ oraz innymi zależnie od warunków zewnętrznych takich jak temperatura, czy ciśnienie. Nazewnictwo faz perowskitowych przez greckie litery rozpowszechniło się w śród naukowców, jednak jest mylące. Oprócz standardowych faz α , β i γ odnoszących się do trójwymiarowej sieci perowskitu istnieją też „1D perowskity” oznaczane grecką literą δ , często nazywane „perowskitami”, jednak bardziej prawidłowo powinny być klasyfikowane jako „perowskitoidy” (Rysunek 2), co będzie omówione dokładniej w kolejnej części rozprawy.^{12,29} Dodatkowo Kanatzidis i współpracownicy zaproponowali używanie kolejnych greckich liter (co się nie przyjęło w środowisku naukowym), które odnosiłyby się do stabilności faz: θ – faza stabilna termodynamicznie, κ – faza stabilna kinetycznie oraz μ – faza metastabilna.²⁹



Rysunek 2. Struktura krystaliczna najpopularniejszych faz perowskitowych i pokrewnych (zmodyfikowano obraz).¹²

Dla najbardziej popularnych związków ołowiu-halogenkowych $APbX_3$ aktualnie znanych jest pięć kationów które mogą być użyte w budowie trójwymiarowych perowskitów halogenkowych i są to trzy najbardziej popularne kationy: cesowy (Cs^+), metyloamoniowy ($MA, CH_3NH_3^+$) i formamidyniowy ($FA, HC(NH_2)_2^+$), oraz dwa niedawno opisane kationy metylohydrazoniowy ($MHy, CH_3NH_2NH_2^+$) i azyrydyniowy ($Azr, (CH_2)_2NH_2^+$). Należy nadmienić, że część materiałów nie jest stabilna termodynamicznie np. $\alpha - FAPbI_3$ ulega samorzutnemu przekształceniu do fazy perowskitoidowej ($\delta_h - FAPbI_3$).^{10,11,30-32} Właściwości halogenków mają duży wpływ na właściwości fizykochemiczne i stabilność materiałów ABX_3 ($X = Cl, Br, I$). Przykładowo perowskity halogenkowe $MAPbX_3$ i $AzrPbX_3$ są stabilne w warunkach normalnych zarówno dla związków zawierających chlorki, bromki, jodki jak i mieszaniny chlorkowo-bromkowe oraz bromkowo-jodkowe, wykazując bardzo ograniczoną możliwość wbudowywania się chlorków do faz jodkowych i jodków do faz chlorkowych. Jednocześnie $CsPbI_3$, $FAPbI_3$ i $MHyPbI_3$ nie są termodynamicznie stabilne w temperaturze pokojowej i ulegają przekształceniu do faz δ -perowskitoidowych, podczas gdy ich chlorkowe i bromkowe analogi są stabilne termodynamicznie. Inżynieria kompozycyjna pozycji X pozwala na kontrolowanie właściwości

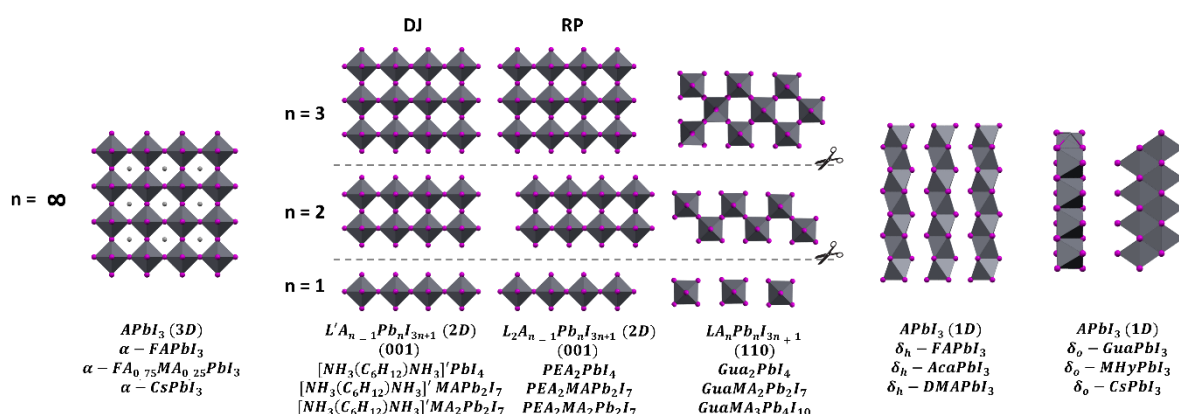
fizykochemicznych takich jak przerwa energii wzbronionych, fotoluminescencja, czy zakres absorpcji światła. Przykładowo, perowskity APbCl_3 wykazują barwę białą przerwy energii wzbronionych ~ 3.0 eV i luminescencję ok. 400-450 nm, podczas gdy APbBr_3 analogi ~ 2.2 eV i luminescencję ok. 500-550 nm, a perowskity APbI_3 przerwę energii wzbronionych ~ 1.5 eV i luminescencję ok. 800-850 nm, podczas gdy materiały mieszane wykazują wartości pośrednie. Dzięki temu inżynieria kompozycyjna materiałów perowskitowych pozwala na otrzymanie materiału o właściwościach fizykochemicznych dostosowanych dożądanego zastosowania (Rysunek 3).¹⁴



Rysunek 3. Wpływ zawartości halogenków na właściwości optyczne perowskitów halogenkowych: (a-c) luminescencja i absorpcja materiałów CsPbX_3 (d) wygląd i absorpcja monokryształów MAPbX_3 , (e) wizualizacja proszków AzPbX_3 .

Stabilność sieci perowskitu metalo-halogenkowego może być prognozowana na podstawie współczynnika tolerancyjności Goldschmidta,^{3,12} chociaż warto zaznaczyć, że istnieją pewne odstępstwa od reguły. Gdy kation zajmujący pozycję A jest zbyt duży, prowadzi to do powstania perowskitów warstwowych (2D),^{33,34} lub materiałów perowskitoidowych (1D lub 3D).³⁵ Podczas gdy większość badań skupia się na materiałach 3D lub 2D, doniesienia dotyczące 1D perowskitoidów są mało rozwiniętym obszarem badań naukowych (Rysunek 4).³⁶ Wyróżniamy dwa główne typy jednowymiarowych perowskitoidów halogenkowych (Rysunek 4). Pierwszy z nich nazywany δ_h – perowskitoidem (heksagonalnym), zbudowany jest z polianionowej podsieci nieorganicznej $[\text{PbI}_3]_n^-$, składającej się z oktaedrów $[\text{PbI}_6]^{4-}$, które połączone są przez ściany trzema ligandami mostkującymi $\mu_2 - \text{I}$, a kation amoniowy znajduje się w podsieci organicznej pomiędzy łańcuchami równoważąc ładunek cząstkowy. Przykładowymi związkami z tej grupy są $\delta_h - \text{FAPbI}_3$, $\delta_h - \text{DMAPbI}_3$ i $\delta_h - \text{AcaPbI}_3$.^{11,28,37} Drugim typem są δ_o – perowskitoidy (ortorombowe) gdzie podsieć nieorganiczna $[\text{PbI}_3]_n^-$ składa się oktaedrów $[\text{PbI}_6]^{4-}$, które tworzą naprzemiennie prostopadłe łańcuchy polianionowe połączone są przez ściany dwoma ligandami mostkującymi $\mu_3 - \text{I}$ i jednym $\mu_2 - \text{I}$, a kation podsieci A znajduje się pomiędzy łańcuchami równoważąc ładunek cząstkowy. Przykładowymi związkami z tej grupy są

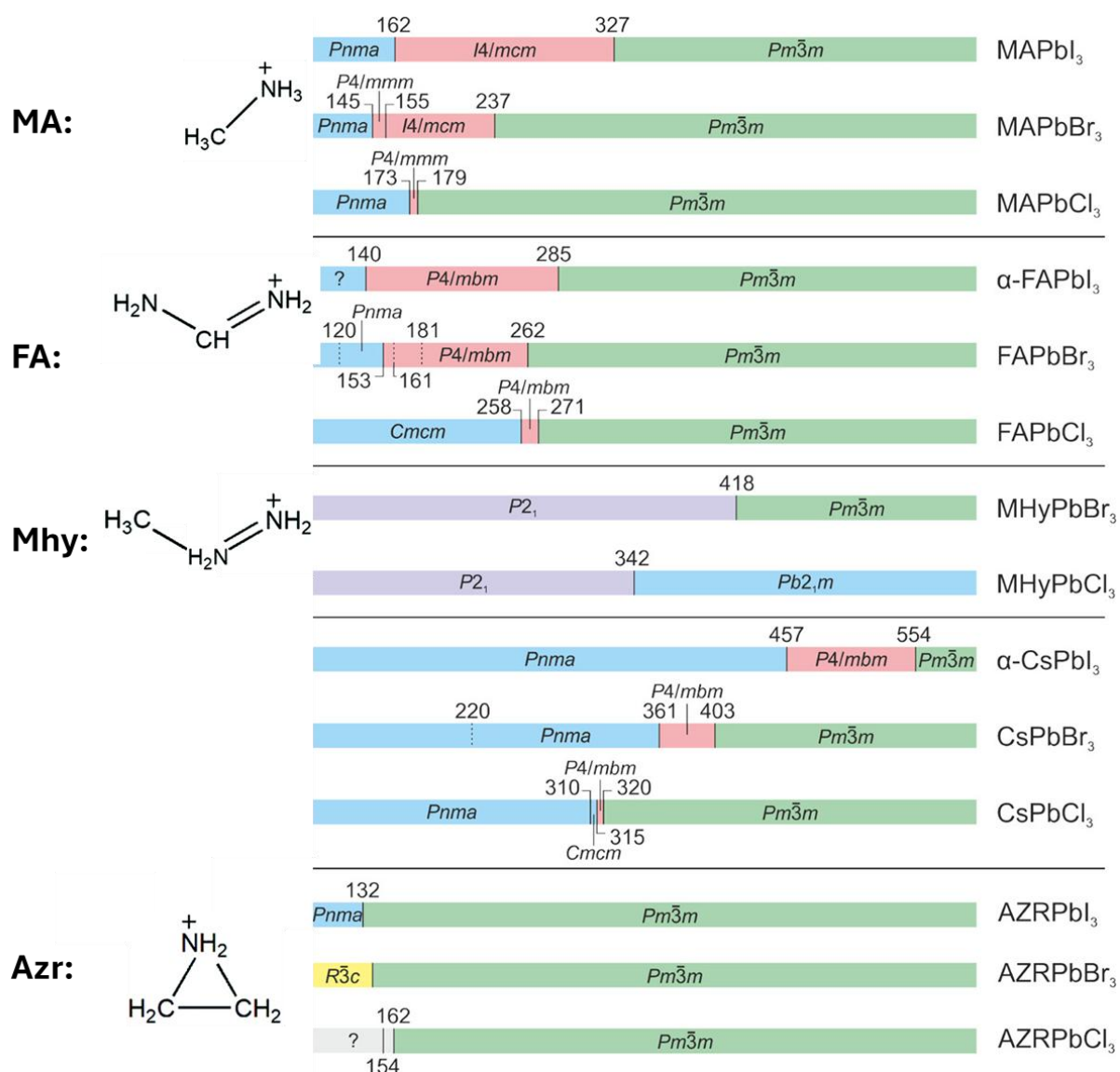
$\delta_o - CsPbI_3$, $\delta_o - MHyPbI_3$ i $\delta_o - GuaPbI_3$.^{32,38,39} Materiały perowskitoidowe wykazują niską ruchliwość nośników ładunków oraz szerokie przerwy energii wzbronionych, co wyklucza ich zastosowanie jako materiał aktywny w wydajnych PSC.^{40,41} Z drugiej strony perowskitoidy wykazują wyższą stabilność względem NOPH, dzięki czemu znalazły zastosowanie jako czynnik pasywujący, wytworzony in-situ na powierzchni perowskitu.^{42–47} Dodatkowo niektóre 1D perowskitoidy wykazują szeroką luminescencję w wyniku rekombinacji ekscytonów samo-spluapkowanych, co czyni je obiecującymi materiałami do zastosowań LED,^{48,49} jednak większość materiałów wykazuje silną emisję w temperaturach kriogenicznych, która ulega całkowitemu wygaszeniu w temperaturze pokojowej.^{50,51}



Rysunek 4. Podsieć nieorganiczna przykładowych perowskitów i perowskitoidów o topologii 3D, 2D oraz 1D (podsieć organiczna jest niewidoczna dla klarowności rysunku).

Istotną właściwością NOPH jest ich „miętkość sieci krystalicznej”^{28,52} oraz złożona dynamika, wynikająca z samoorganizacji i niekowalencyjnego charakteru oddziaływań pomiędzy sztywną nieorganiczną podsiecią $[MX_6]^{4-}$ oraz kationami znajdującymi się w pozycji krystalograficznej A. Niska energia sieci krystalicznej perowskitu, powoduje mnogość przemian fazowych wywołanych czynnikami fizycznymi lub chemicznymi takimi jak inżynieria kompozycyjna,^{14,53,54} i pasywacja powierzchni^{43,44,55} lub zmiana temperatury^{28,56–58} czy ciśnienia,^{28,59–63} które mogą zostać wykorzystane do modyfikacji właściwości strukturalnych i fizykochemicznych.^{64–67} Dla klasycznych 3D perowskitów halogenkowych te przemiany związane są ze zbiorowymi zniekształceniami sieci krystalicznej, jak wychylenia lub przesunięcia nieorganicznych rdzeni $[MX_6]^{4-}$ względem pozycji B sieci krystalicznej. Dodatkowo mogą powodować zmniejszenie symetrii sieci się bez zniekształcenia geometrii oktaedrycznej.^{68–70} Ponadto dynamika oddziaływań aminy znajdująca się w pozycji A sieci krystalicznej NOPH jest zależna od energii drgań termicznych, w wyniku czego reorientacja jonu może wywoływać zniekształcenia nieorganicznej sieci perowskitu.^{71–73} Zmiany strukturalne NOPH wpływają na właściwości

materiału, takie jak przewodnictwo czy przerwa energii wzbronionych, oraz charakter defektów strukturalnych, co wpływa na właściwości optyczne takie jak absorpcja lub emisja światła.^{6,29,64,66,73–77} Dla tego różnorodność strukturalna NOPH musi być brana pod uwagę w projektowaniu procesów wytwarzania i użytkowania materiałów perowskitowych oraz urządzeń optoelektronicznych.^{15,78}

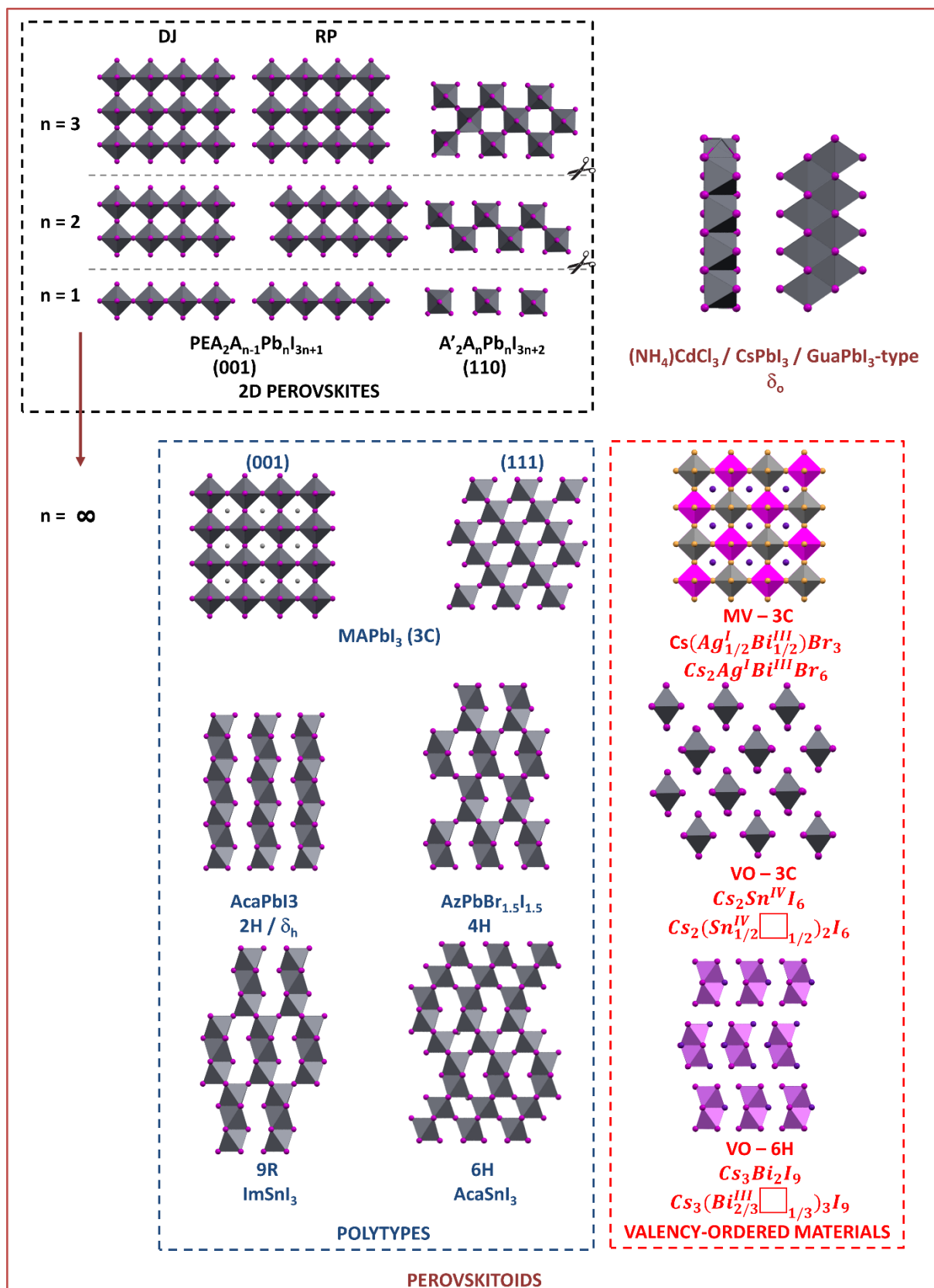


Rysunek 5. Podsumowanie przejść fazowych 3D perowskitów halogenkowych ołowiu (oznaczenia kolorów: zielony – α -perowskit, różowy – β -perowskit, niebieski – γ -perowskit, żółty – 9R polityp ; rysunek zmodyfikowano).⁵⁴

Wiele NOPH wykazuje wiele form polimorficznych zależnych od temperatury oraz ciśnienia.⁵⁹ Trójwymiarowe perowskity ołowiowo-halogenkowe wykazują wysoce symetryczną budowę kubicznego α -perowskitu w wysokich temperaturach. W wyniku działania niższych temperatur lub wysokiego ciśnienia mogą zmniejszyć symetrię, przez zniekształcenia sieci nieorganicznej

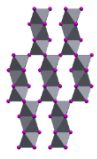
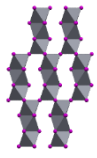
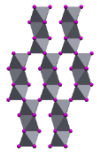
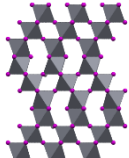
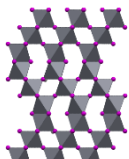
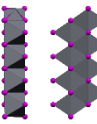
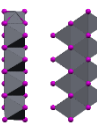
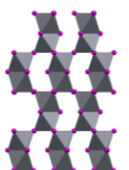
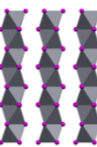
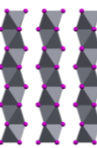
takie jak wychylenia jednostek $[PbX_6]^{4-}$, co prowadzi do przemiany w tetraedryczną fazę – β , ortorombową fazę – γ lub dalszych przekształceń do faz perowskitoidowych.^{59,79} Przykładowo podstawowy materiał $MAPbI_3$ wykazuje dwa przejścia fazowe pomiędzy fazami perowskitowymi, które są indukowane zmianami temperatury,^{80,81} podczas gdy opisano pięć faz $FAPbI_3$ w tym trzy fazy perowskitowe oraz dwie δ -perowskitoidowe.⁸² Ponadto fazy perowskitowe zarówno $MAPbI_3$, jak i $FAPbI_3$ istnieją w trzech odmianach polimorficznych zależnych od ciśnienia, istniejących jako faza γ – perowskitu przed amorfizacją przy ciśnieniu ok 4GPa.^{6,59,60,83} Z kolei przejścia fazowe w materiałach 1D perowskitoidowych są opisane znacznie słabiej. Podczas gdy, termiczne przejścia fazowe zostały opisane dla takich materiałów perowskitoidowych jak $GuaPbI_3$,^{29,84,85} $EAPbI_3$,⁸⁶ $GuaSnI_3$,²⁹ $EASnI_3$ ²⁹ czy $AcaSnI_3$ ²⁹, opis zmian zależnych od ciśnienia został opisany tylko dla δ_o – $GuaPbI_3$, który posiada jedną wysokociśnieniową formę krystaliczną, ulegając przejściu fazowemu $Pbca \rightarrow P2_1/a$ powyżej 0.5GPa⁸⁷ oraz δ_h – $FAPbI_3$,⁶² który ulega przejściu fazowemu $P6_3mc \rightarrow Cm2_1$ przy ciśnieniu ok 2GPa.⁸⁷

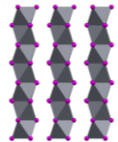
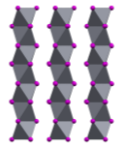
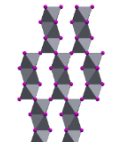
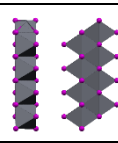
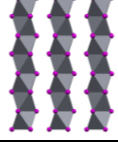
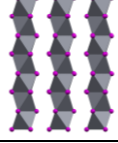
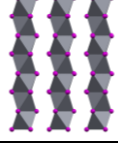
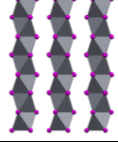
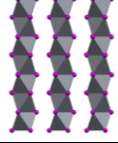
Podtypem polimorfizmu jest politypizm, czyli możliwość występowania wielu struktur krystalicznych pośród perowskitoidów, które wykazują takie same uporządkowanie wzdłuż wybranych kierunków, lecz różne w innych. Nazewnictwo politypów wzięło się z opisu struktury faz SiC ⁸⁸ i zostało przeniesione do perowskitoidów tlenkowych i halogenkowych, w których różnice wynikają z połączenia oktaedrów wchodzących w skład sieci krystalicznej (np. $[PbX_6]^{4-}$) poprzez wierzchołki lub ściany.^{29,58,89–91} W większości przypadków przejścia pomiędzy politypami obserwowane są dla perowskitoidów, wykazujących $t > 1$. Przykładowo, perowskity ołowiowo-halogenkowe mogą tworzyć politypy o różnej budowie krystalicznej, zarówno w układzie heksagonalnym (2H, 4H, 6H lub 8H), regularnym (3C) lub romboedrycznym (3R i 9R).^{58,90} Struktura krystaliczna wybranych politypów została przedstawiona poniżej, warto zauważyć że politypy 4H, 6H, 8H i 9R są zbudowane z różnie połączonych podjednostek 2H i 3C, podczas gdy polityp 3R jest zniekształconą formą politypu 3C (Rysunek 6 i Tabela 1).^{12,58,90–92} Co ciekawe, Gratia i współpracownicy wykazali, że heksagonalny polityp typu δ_h – $FAPbI_3$ (2H), ulega przekształceniu w regularny a-perowskit (3C) poprzez wygrzewanie, zmieniając swoją formę krystaliczną w sekwencji $2H \rightarrow 4H \rightarrow 6H \rightarrow 3C$.⁵⁸ Dodatkowo politypy powstają często jako intencyjna lub nieintencyjna warstwa pasywująca perowskit w trakcie budowy PSC, w związku z czym badania nad strukturą tych związków mają bezpośrednie przełożenie na urządzenia optoelektroniczne.^{43,44,55,93}



Rysunek 6. Bogactwo struktury oraz najpopularniejsze związki perowskitoidowe (i perowskitowe).

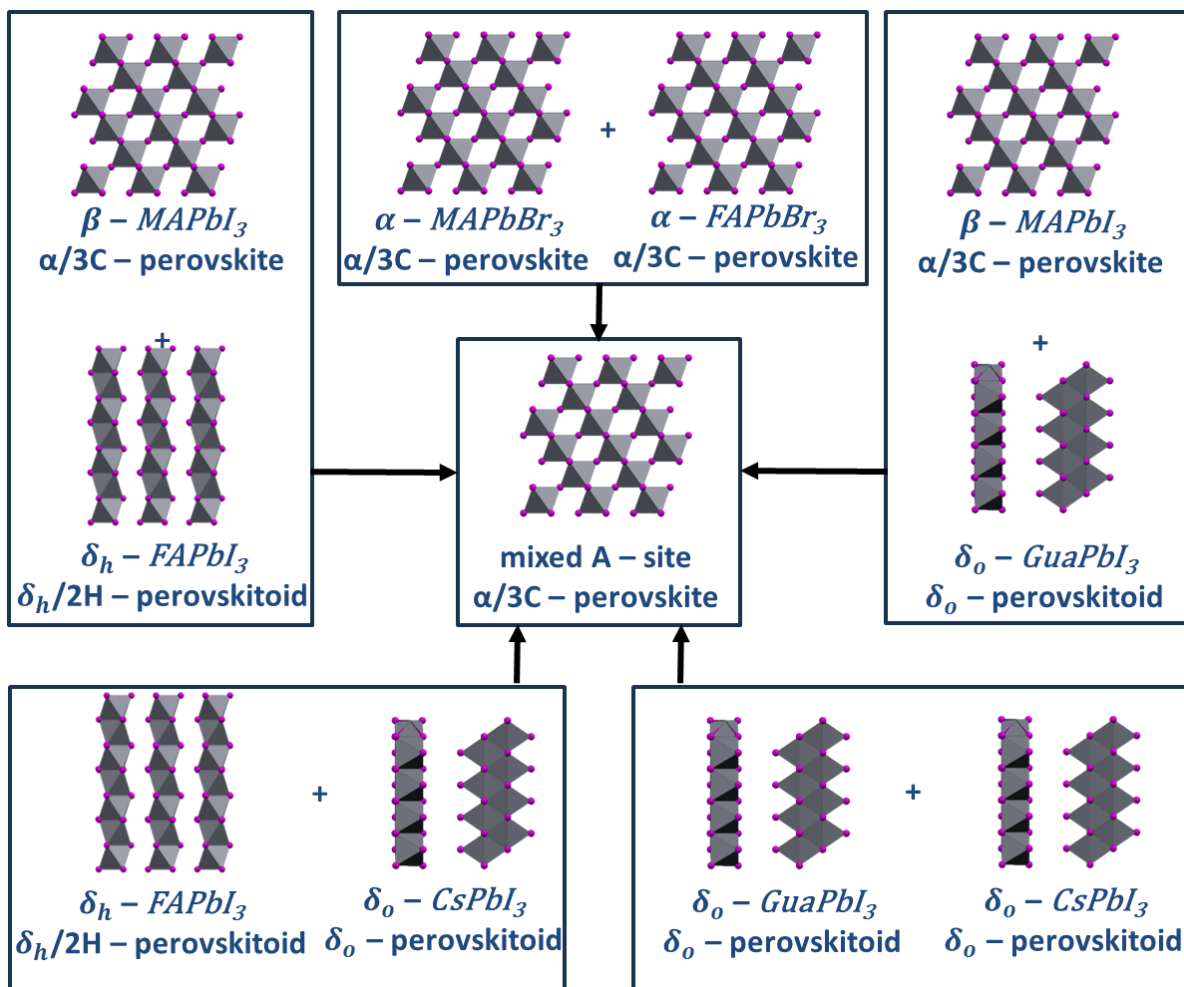
Tabela 1. Budowa wybranych perowskitoidów typu AMI_3 ($M = Pb, Sn$)

Wzór Chemiczny (polityp)	Wizualizacja struktury	Grupa Przestrzenna	Temperatura pomiaru, T (K)	Parametry komórki elementarnej (Å)	Lit.
$ImSnI_3$ (9R)		Pc	293K	$a = 12.88$ $b = 9.43$ $c = 15.13$	29
$DMA\text{Sn}I_3$ (9R)		$P3m$	298 K	$a = 8.92$ $b = 8.92$ $c = 23.04$	29
$EASnI_3$ (9R)		$P3m$	298 K	$a = 8.91$ $b = 8.91$ $c = 22.8$	29
$Aca\text{Sn}I_3$ (6H)		$P6_3mc$	293K	$a = 9.23$ $b = 9.23$ $c = 15.29$	29
$Gua\text{Sn}I_3$ (6H)		$P6_3/m$	293K	$a = 9.33$ $c = 9.33$ $c = 21.55$	29
$GuaPbI_3$ (δ_o)		$Pna2_1$	303K	$a = 11.99$ $b = 20.88$ $c = 4.48$	94
$GuaPbI_3$ (δ_o)		$Pnma$	298K	$a = 11.97$ $b = 4.47$ $c = 20.86$	38
$GuaPbI_3$ (4H)		$P6_3/mmc$	570K	$a = 9.34$ $b = 9.34$ $c = 15.30$	38
$FAPbI_3$ (2H)		$P6_3mc$	293K	$a = 8.66$ $b = 8.66$ $c = 7.90$	11
$PyPbI_3$ (2H)		$P6_3/mmc$	297K	$a = 9.31$ $b = 9.31$ $c = 8.11$	95

$TAPbI_3$ (2H)		$P6$	293K	$a = 8.66$ $b = 8.66$ $c = 7.91$	46
$ImPbI_3$ (2H)		$P6_3/m$	150K	$a = 15.56$ $b = 15.56$ $c = 8.01$	96
$AzrPbI_3$ (9R)		$R\bar{3}$	-	$a = 9.09$ $b = 9.09$ $c = 35.07$	97
$MHyPbI_3$ (δ_o)		$P2_1/c$	293 K	$a = 4.51$ $b = 19.19$ $c = 12.00$	39
$DMTEPbI_3$ (2H)		$Pnma$	-	$a = 16.24$ $b = 13.20$ $c = 8.79$	98
$AcaPbI_3$ (2H)		$P6_3mc$	298K	$a = 9.04$ $b = 9.04$ $c = 8.07$	28
$DMA PbI_3$ (2H)		$P6_3/mmc$	298K	$a = 8.71$ $b = 8.71$ $c = 8.11$	37
$EAPbI_3$ (2H)		$Pnma$	298K	$a = 8.15$ $b = 8.75$ $c = 15.15$	86
$IPAPbI_3$ (2H)		$Cmcm$	298K	$a = 8.85$ $b = 17.18$ $c = 8.05$	99

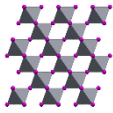
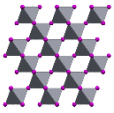
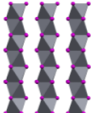
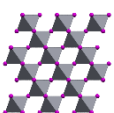
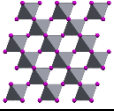
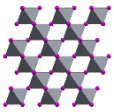
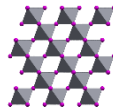
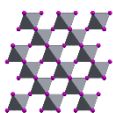
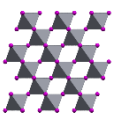
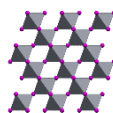
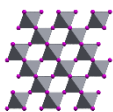
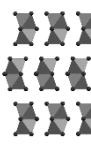
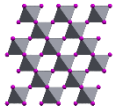
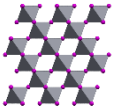
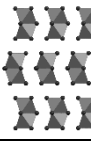
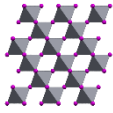
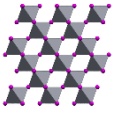
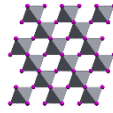
II.1.2. Perowskity metalo-halogenkowe zawierające mieszaninę jonów w pozycji A

Dogodnym sposobem do poprawienia właściwości fizykochemicznych jest inżynieria kompozycyjna, którą stosuje się do otrzymywania materiałów A-podwójnych i wielokrotnych. Metodologia ta została użyta zarówno do stabilizacji sieci perowskitowej pomiędzy stabilnymi dwoma perowskitowymi (np. α – MASnI_3 i α – FASnI_3),^{73–75} perowskitem i perowskitoidem (np. β – MAPbI_3 i δ_h – FAPbI_3),^{76,77} dwoma perowskitoidami (np. δ_h – FAPbI_3 i δ_o – CsPbI_3),^{100,101} jak i wieloskładnikowym mieszaniną taką jak $(\text{FA}, \text{MA}, \text{Cs})\text{Pb}(\text{I}, \text{Br})_3$.^{18,58} Wszystkie wymienione materiały mogą być stabilne termodynamicznie, lub metastabilne i ulegać segregacji faz pod wpływem czynników zewnętrznych (temperatura, światło, wilgoć), jak i wewnętrznych (np. entropowa stabilizacja sieci krystalicznej; Rysunek 7 i Tabela 2). Jednocześnie wykazano, że pomimo początkowych badań mówiących o wbudowywaniu się nieorganicznych jonów jak Rb^+ i K^+ w pozycję A-perowskitu ołowiowo-halogenkowego, Kubicki i współpracownicy wykazali, że ich użycie prowadzi do pasywacji powierzchni i w konsekwencji źle interpretowanych przesunięć dyfrakcyjnych.¹⁰² Należy tu nadmienić, że inżynieria kompozycyjna materiałów perowskitowych często prowadzi do stabilizacji materiałów o składzie zbliżonym do czystego α – FAPbI_3 , pomimo że on sam nie jest termodynamicznie stabilny i ulega samorzutnej przemianie fazowej do δ_h – FAPbI_3 , co przedstawiowo poniżej. Ponadto, intensywnie prowadzone są badania nad wpływem inkorporacji „przerośniętych” (tzw. „out-of-tolerance-factor” cations) jonów w pozycji krystalograficznej A-perowskitu, których promień jonowy przekracza wartości wyznaczone przez współczynnik Goldschmidta. Chociaż samodzielnie materiały typu APbI_3 tworzą sieci perowskitoidowe, możliwa jest stabilizacja sieci mieszanych $\text{A}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$, $\text{A}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$, $\text{A}_n\text{Cs}_{1-n}\text{PbI}_3$ oraz innych o podobnym składzie (stabilne materiały wykazują prawidłowy współczynnik Goldschmidta $t < 1$).

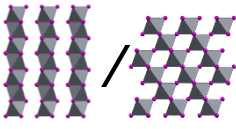
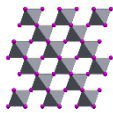
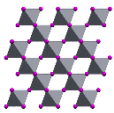
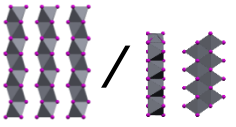
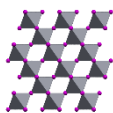
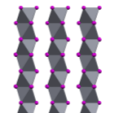
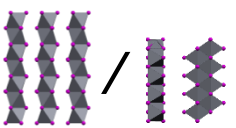
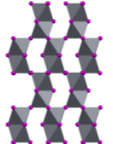
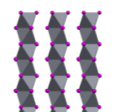
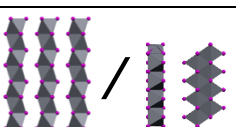
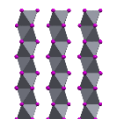
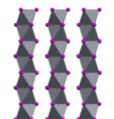
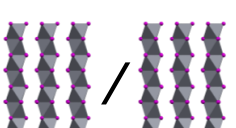
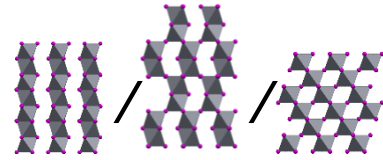
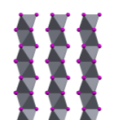
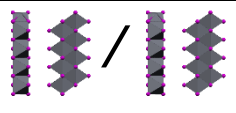
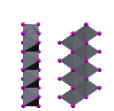
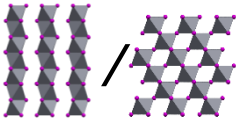
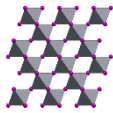
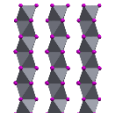


Rysunek 7. Schematyczne przedstawienie A-mieszanych perowskitów ołowiowo-halogenkowych.

Tabela 2. Wpływ inżynierii kompozycyjnej na stabilność wybranych materiałów perowskitowych (częściowo uzupełniony o badania własne).

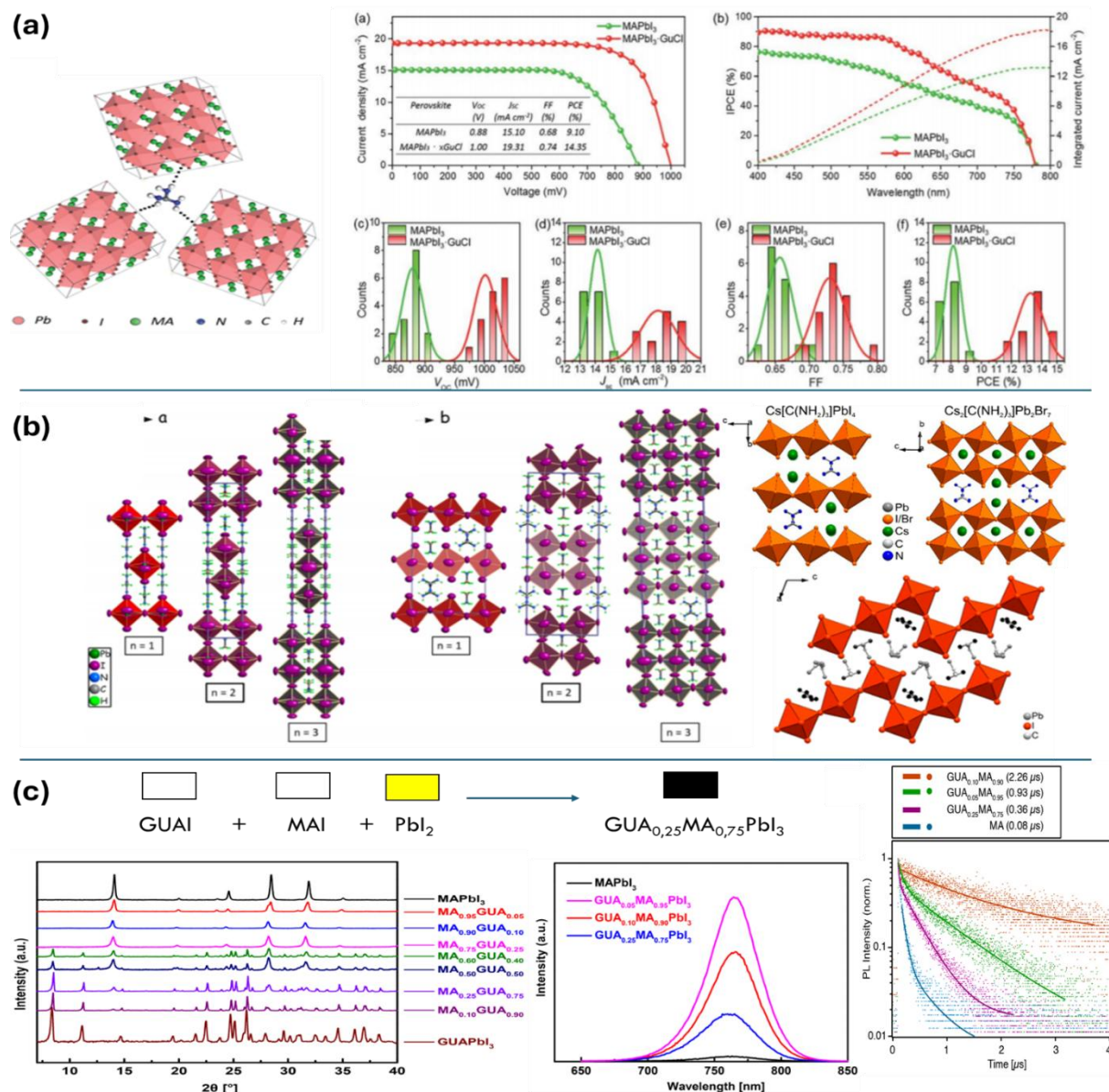
Materiały składowe		Materiały mieszane i/lub ogrzane		Produkt przekształcenia w czasie		Lit.
$\beta - \text{MAPbI}_3$		$\alpha - \text{MAPbI}_3$		$\beta - \text{MAPbI}_3$		66
$\delta_h - \text{FAPbI}_3$		$\alpha - \text{FAPbI}_3$		$\delta_h - \text{FAPbI}_3$		66
$\delta_o - \text{CsPbI}_3$		$\alpha - \text{CsPbI}_3$		$\delta_o - \text{CsPbI}_3$		34
$\alpha - \text{CsSnI}_3$		$\alpha - \text{CsSnI}_3$		$\alpha - \text{CsSnI}_3$		103
$\alpha - \text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ $X = \text{Cl}, \text{Br}$		$\alpha - \text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ $X = \text{Cl}, \text{Br}$		$\alpha - \text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ $X = \text{Cl}, \text{Br}$		7,20
$\alpha - \text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$		$\alpha - \text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$		$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9 + \text{Cs}_2\text{AgI}_3$		27
$\alpha - \text{Cs}_2\text{AgInBr}_6$		$\alpha - \text{Cs}_2\text{AgInBr}_6$		$\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Br}_9$ + (...)		104
$\alpha - \text{Cs}_2\text{AgAuX}_6$ $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$		$\alpha - \text{Cs}_2\text{AgAuX}_6$ $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$		$\alpha - \text{Cs}_2\text{AgAuX}_6$ $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$		105

Materiały składowe		Materiały mieszane i/lub ogrzane		Produkt przekształcenia w czasie		Lit.
$\delta_h - \text{AcaPbI}_3$		$\delta_h - \text{AcaPbI}_3$		$\delta_h - \text{AcaPbI}_3$		19
$\delta_o - \text{GuaPbI}_3$		$4H - \text{GuaPbI}_3$		$\delta_o - \text{GuaPbI}_3$		38
$\delta_o - \text{MHyPbI}_3$		$\delta_o - \text{MHyPbI}_3$		$\delta_o - \text{MHyPbI}_3$		38
$\alpha - \text{MASnI}_3$ + $\alpha - \text{FASnI}_3$		$\alpha - \text{FA}_{1-n}\text{MA}_n\text{SnI}_3$ ($0.0 \leq n \leq 1.0$)		$\alpha - \text{FA}_{1-n}\text{MA}_n\text{SnI}_3$ ($0.0 \leq n \leq 1.0$)		73-75
$\delta_h - \text{FAPbI}_3$ + $\beta - \text{MAPbI}_3$		$\alpha - \text{FA}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ ($0.25 \leq n \leq 1.0$)		$\alpha - \text{FA}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ ($0.25 \leq n \leq 1.0$)		76,77
$\delta_h - \text{FAPbI}_3$ + $\beta - \text{MAPbI}_3$		$\alpha - \text{FA}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ ($0.1 \leq n \leq 0.25$) $\beta - \text{FA}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 0.1$)		$\delta_h - \text{FA}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$		76,77
$\delta_o - \text{GuaPbI}_3$ + $\beta - \text{MAPbI}_3$		$\beta - \text{Gua}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 0.25$)		$\beta - \text{Gua}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 0.25$)		78,79
$\delta_h - \text{FAPbI}_3$ + $\delta_o - \text{CsPbI}_3$		$\alpha/3C - \text{FA}_{1-n}\text{Cs}_n\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 0.15$)		$\delta_h - \text{FA}_{1-n}\text{Cs}_n\text{PbI}_3$		100,101

Materiały składowe		Materiały mieszane i/lub ogrzane		Produkt przekształcenia w czasie		Lit.
$\delta_h - FAPbI_3$ + $\alpha - MAPbBr_3$		$\alpha/3C - FA_{1-n}MA_nPbI_{3-n}Br_n$ ($0.15 \leq n \leq 1$)		$\alpha - FA_{1-n}MA_nPbI_{3-n}Br_n$ ($0.15 \leq n \leq 1$)		106
$\delta_h - FAPbI_3$ + $\delta_o - GuaPbI_3$		$\alpha/3C - Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ ($0 \leq n \leq 0.05$)		$\delta_h/2H - A_nFA_{1-n}PbI_3$		25
$\delta_h - FAPbI_3$ + $\delta_o - GuaPbI_3$		$4H - Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ ($0.05 < n < 0.15$)		$\delta_h/2H - A_nFA_{1-n}PbI_3$		25
$\delta_h - FAPbI_3$ + $\delta_o - GuaPbI_3$		$\delta_h/2H - Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ ($0.15 \leq n \leq 0.25$)		$\delta_h/2H - A_nFA_{1-n}PbI_3$		25
$\delta_h - FAPbI_3$ + $\delta_h - APbI_3$		$\delta_h/2H - A_nFA_{1-n}PbI_3$ $4H - A_nFA_{1-n}PbI_3$ $\alpha/3C - A_nFA_{1-n}PbI_3$		$\delta_h - A_nFA_{1-n}PbI_3$		107
$\delta_o - FAPbI_3$ + $\delta_o - GuaPbI_3$		$\gamma/3C' - Gua_nCs_{1-n}PbI_3$ ($0 \leq n \leq 0.30$)		$\delta_o - Gua_nCs_{1-n}PbI_3$		108
$\delta_h - FAPbI_3$ + $\alpha - MAPbBr_3$ + $\delta_o - CsPbI_3$		$\alpha - FA_{1-n-m}MA_nCs_mPb(I, Br)_3$		$\delta_h - FA_{1-n-m}MA_nCs_mPb(I, Br)_3$		18,58

Początkowe badania dotyczące „przerośniętych” kationów skupiały się na roli kationu guanidyniowego (Gua ; $[C(NH_2)_2]^+$) w powstawaniu perowskitów halogenkowych. Kation Gua został wybrany, ponieważ posiada podobną budowę do jonu FA oraz prace teoretyczne wykazały, że hipotetyczny perowskit $\alpha - GuaPbI_3$ wykazuje bardzo długie czasy życia ekscytynu, co jest związane z zerowym momentem dipolowym Gua wzdłuż symetrii osi trójkrotnej.¹⁰⁹ Pierwsze prace eksperymentalne opublikowane przez de Marco¹¹⁰ i współpracowników oraz Hou¹¹¹ i współpracowników wykazały, że dodatek soli $GuaCl/GuaI$ do $MAPbI_3$ poprawia właściwości PSC. Początkowo wykluczano inkorporację Gua w pozycję krystalograficzną A perowskitu i przypisano polepszenie właściwości urządzenia przez pasywację stanów defektowych na powierzchni ziarna perowskitu oraz wspomaganie wzrostu kryształu (przez wiązania wodorowe).^{110,112} Późniejsze badania także potwierdziły możliwość intencyjnego użycia $GuaX$ lub $GuaPbI_3$ do pasywacji ziaren perowskitów halogenkowych.^{42,113–118} Hipoteza, która wyklucza wbudowywanie się Gua w pozycję krystalograficzną A perowskitu została dodatkowo wzmocniona przez wykazanie, że materiały zawierające Gua funkcjonuje jako kation oddzielający płaszczyzny w $\langle 110 \rangle$ i $\langle 210 \rangle$ 2D perowskitach takich jak Gua_2PbI_4 , $GuaFAPbI_4$, $GuaMAPbI_4$, $GuaCsPbX_4$ czy $GuaCsSnX_4$,^{29,38,85,119–122} oraz związki o topologii 1D i 0D jak Gua_3PbI_5 czy Gua_4PbI_6 .³⁸ **Następnie prace własne wykazały możliwość powstawania faz perowskitowych $Gua_nMA_{1-n}PbI_3$ ($0 \leq n \leq 0.25$) oraz $Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ ($0 \leq n \leq 0.1$), co zostało dokładnie opisane w części eksperymentalnej mojej rozprawy doktorskiej.**²⁵ Równoległe z naszymi badaniami Jodłowski i współpracownicy opublikowali bardzo podobną pracę badawczą, która również wykazała pozytywny wpływ Gua na wydajność PSC (prace były w recenzji w tym samym czasie).¹²³ Późniejsze prace wykazały wpływ Gua na zmniejszenie energii aktywacji migracji jodków w strukturze $MAPbI_3$,^{124,125} oraz polepszenie właściwości fotodetektorów.¹²⁶ Następnie wykazano możliwość wbudowania się jonów Gua w pozycję krystalograficzną A perowskitów $Gua_nFA_{1-n-m}Cs_mPbX_3$, $Gua_nFA_{1-n-m}MA_mPbX_3$ i $Gua_nFA_{1-n-m}Cs_mSnX_3$.^{127–134} Ponadto opisano wbudowanie jonów Gua w pozycji A 2D perowskitów o ogólnym wzorze $HA_2PbI_4(GuaPbI_3)$ oraz $PEA_2PbI_4(Gua_nMA_{1-n}PbI_3)_{n-1}$.^{135,136} Dodatkowo pozycja A perowskitu może być częściowo obsadzona przez inne „przerośnięte” kationy (tworzące δ -perowskitoidy ABX_3)^{14,53,56,125,137}: hydrazyniowy (Hy , $[N_2H_4]^+$),¹³⁸ metylohydrazyniowy (MHy , $[N_2H_3CH_3]^+$),³¹ imidazoliowy (Im , $[C_3N_2H_5]^+$),¹³⁹ dimetyloamoniowy (DMA , $[H_3CNH_2CH_3]^+$),^{107,140} etyloamoniowy (EA , $[C_2H_5NH_3]^+$),^{86,141} acetamidyniowy (Aca , $[H_3C(NH_2)_2]^+$),^{142–145} czy fluoroamidyniowy (FFA , $[FC(NH_2)_2]^+$),¹⁴⁶ jednak jest to obszar który wymaga dalszych badań. Reasumując, zależnie od podejścia syntetycznego kation Gua oraz inne jony nie spełniające reguły Goldschmidta mogą być

wykorzystane za równo jako czynnik pasywujący powierzchnię ziaren, kation oddzielający warstwy w 2D perowskitach oraz kation częściowo obsadzający pozycję krystalograficzną A perowskitu halogenkowego (Rysunek 8).

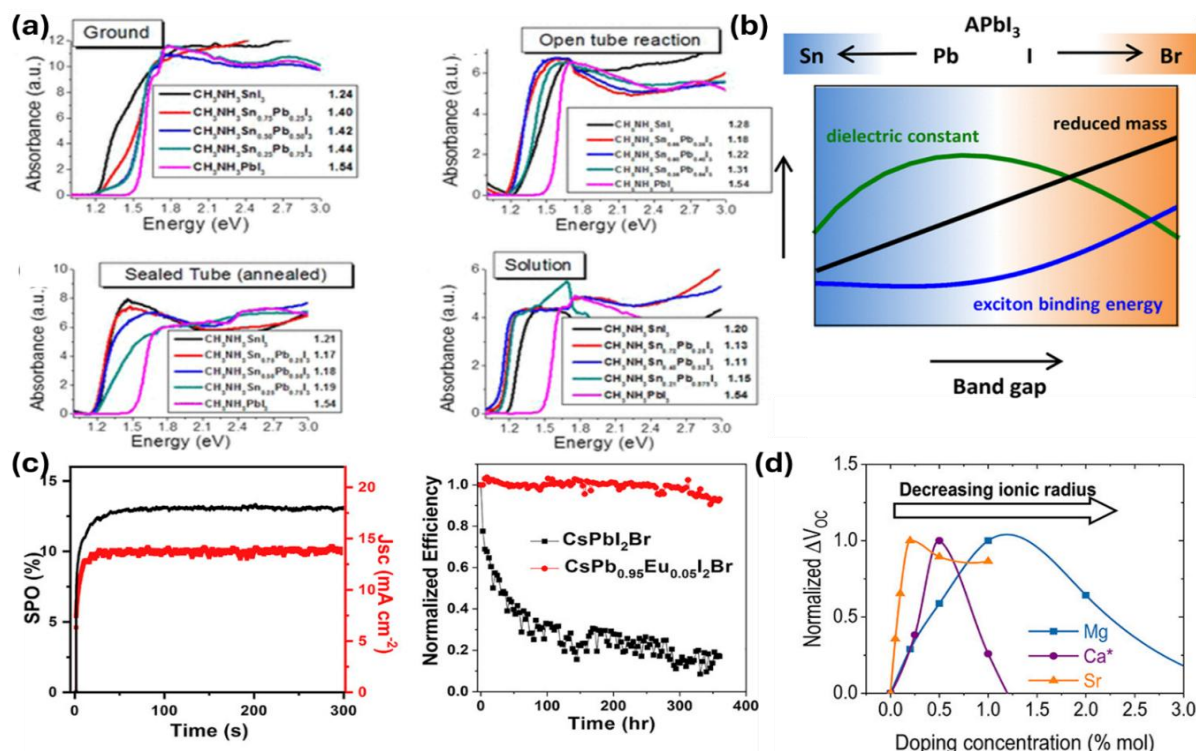


Rysunek 8. Trzy hipotezy przedstawiające rolę Gua w tworzeniu się perowskitów halogenkowych (wszystkie okazały się prawdą i zależą od podejścia syntetycznego) (a) pasywacja powierzchni ziaren,^{110,111} (b) kation międzywarstwowy w 2D perowskitach,^{119–121} (c) częściowe obsadzenie pozycji krystalograficznej A w 3D perowskitach halogenkowych.²⁵

II.1.3. Perowskity metalo-halogenkowe zawierające mieszaninę jonów w pozycji B

Pomimo toksyczności związków ołowiu Pb^{2+} inne jony B^{2+} , są mniej popularne z powodu gorszych właściwości fizykochemicznych takich jak: szeroka przerwa energii wzbronionych (np. Ca^{2+} , Mn^{2+}), niska stabilności w kontakcie z powietrzem (np. Sn^{2+} , Ge^{2+} , Eu^{2+}), czy dużo wyższej toksyczności (np. Cd^{2+} , Hg^{2+}). Dla tego alternatywną strategią na zmniejszenie toksyczności perowskitów ołowiowo-halogenkowych jest użycie materiałów obniżonej zawartości ołowiu, o ogólnym wzorze $A(Pb_{1-n}M_n)X_3$, dobierając tak skład by wykazywał podobne właściwości fizykochemiczne (Rysunek 9). Najpowszechniej zbadaną grupą materiałów są perowskity cynowo-ołowiowo-halogenkowe, które tworzą materiały perowskitowe w każdej stechiometrii z wyłączeniem części materiałów $Cs(Pb_{1-n}Sn_n)X_3$ zawierających duże ilości jodu oraz ołowiu z powodu segregacji faz z wydzieleniem fazy typu $\delta_0 - CsPbI_3$. Wyjątkową cechą materiałów cynowo-ołowiowych jest obniżenie przerwy energii wzbronionych z ok. $\sim 1.5\text{eV}$ dla $\beta - MAPbI_3$ i $\sim 1.3\text{eV}$ dla $\alpha - MASnI_3$ do $\sim 1.1\text{eV}$ dla $\alpha - MA(Pb_{0.25}Sn_{0.75})I_3$, co jest związane z powstawaniem struktury pasmowej z udziałem orbitali 4p cyny i 5p ołowiu (Rysunek 9).¹⁴⁷ Ponadto, wykazano możliwość powstawania mieszanych perowskitów nieorganicznych oraz hybrydowych zawierających jony metali grup głównych, przejściowych i lantanowców.^{148–156} Podczas gdy istnieją perowskity metalo-halogenkowe ABX_3 części jonów B^{2+} metali przejściowych i ziem rzadkich takie jak $CsEu^{II}X_3$,¹⁵⁶ $CsCdBr_3$,¹⁴⁹ czy $CsAu^{II}X_3$ (przekształcenie $Cs_2Au^I Au^{III}X_6$ w warunkach wysokiego ciśnienia)¹⁵⁷, większość jonów metali przejściowych jest zbyt mała by samodzielnie brać udział w tworzeniu sieci perowskitu, tworząc fazy 2D perowskitu (np. MA_2CuCl_4 ,^{158–160} MA_2FeCl_4 ,^{161,162} MA_2MnCl_4 ^{163,164} i MA_2PdCl_4 ^{165–167}), 1D δ -perowskitoidu (np. $MANiCl_3$,¹⁶⁸ $CsMnX_3$)¹⁶⁹ lub kompleksów molekularnych (MA_2CoX_4 ,^{170,171} MA_2ZnX_4 ,^{170,172–174} MA_2HgX_4).^{171,174} Jednym z najpowszechniej używanych domieszek w półprzewodnikach jest Mn^{2+} , który jest używany jako modulator luminescencji. W przypadku perowskitów halogenkowych takich jak $CsPbBr_3$, wprowadza on intensywną czerwono-pomarańczową luminescencję, podnosi wydajności kwantowe luminescencji oraz wydłuża czas życia ekscytynu.¹⁵² Warto jednak pamiętać, że część metali nie może być wbudowana w strukturę perowskitów halogenkowych i ich dodatek powoduje segregację faz (z możliwą pasywacją powierzchni przez tworzenie układu rdzeń/powłoka).^{149,152,175} Wprowadzanie małych ilości innych metali w pozycji krystalograficznej B-może mieć pozytywny wpływ na wydajność PSC, w związku z wygaszaniem defektów strukturalnych, jednak wykazano, że zawartość jonów alkalicznych w ilościach większych niż $\sim 1\%$ prowadzą do pogorszenia właściwości.¹⁵¹ Co ciekawe, chociaż związki mieszane często mają niższą stabilność w wyniku segregacji faz, spowodowanej migracją

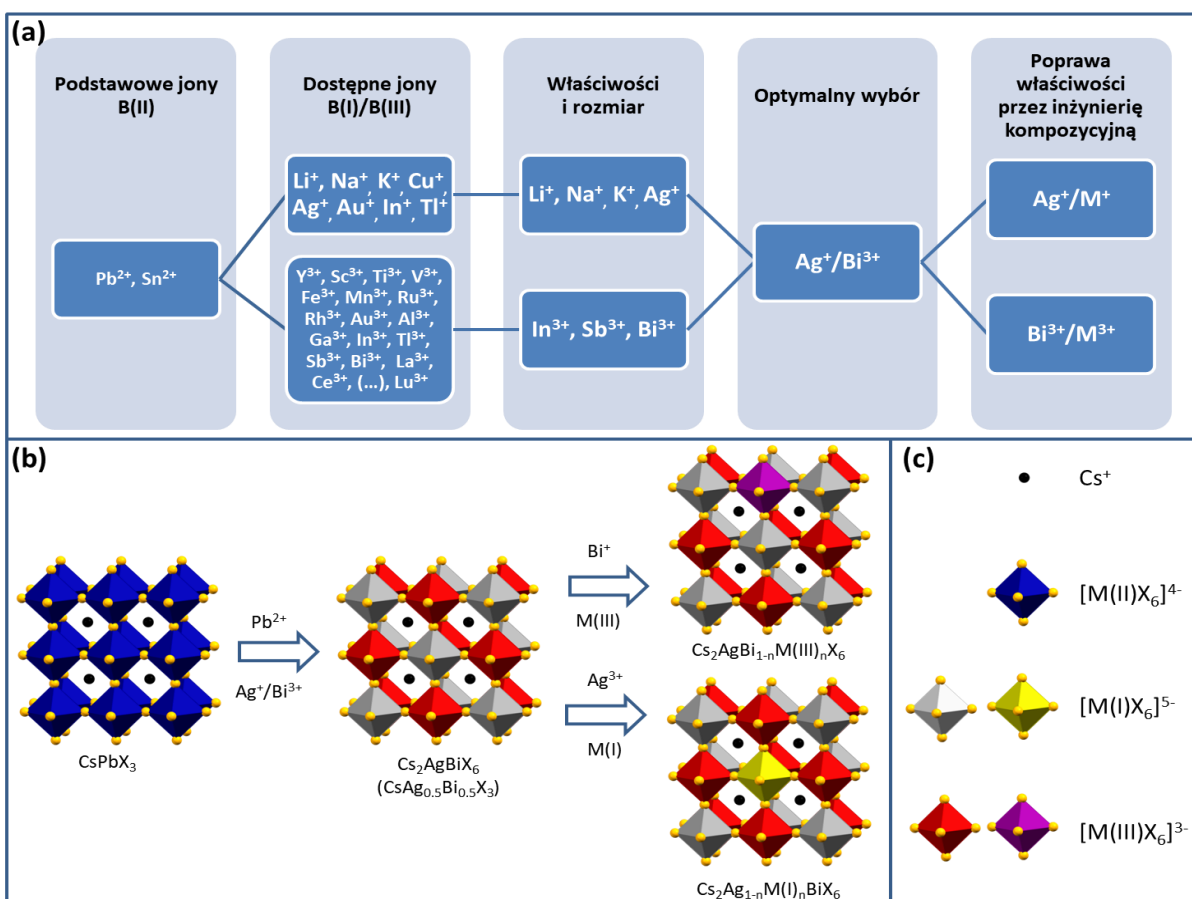
jonów wykazano, że dodatek EuI_2 , polepsza stabilność i parametry operacyjne PSC używających $\text{CsPb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BrI}_2$ w porównaniu do niemodyfikowanego CsPbBrI_2 , co można przypisać do entropowej stabilizacji sieci krystalicznej materiału.¹⁵⁶



Rysunek 9. Wpływ składu B-podwójnych perowskitów halogenkowych na właściwości fizykochemiczne materiału (a-b) wpływ stosunku Pb:Sn na widma UV-Vis-NIR oraz właściwości nośników ładunków,^{11,176} (c) wpływ dodatku Eu^{2+} na wydajność PSC,¹⁵⁶ (d) wpływ dodatku jonów metali II grupy na napięcie PSC.¹⁵¹

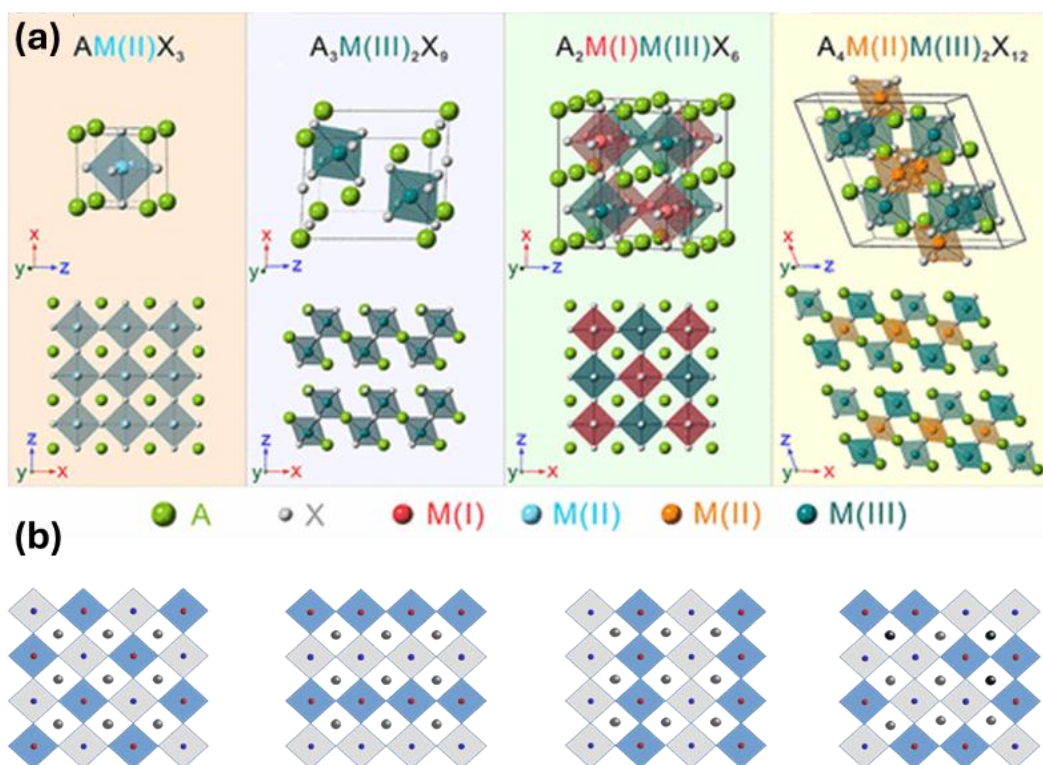
Ponadto możliwe jest też zastąpienie jonu centralnego parą jonów B^+/B^{3+} w strukturze nazywanej elpasolitem, której nazwa pochodzi od minerału $\text{K}_2[\text{NaAl}]\text{F}_6$. Najbardziej zbliżoną parą jonów zastępującą Pb^{2+} jest para $\text{Tl}^+/\text{Bi}^{3+}$, z powodu podobnej struktury elektronowej ($[\text{Xe}]: 6s^2 6p^0$ dla wszystkich trzech wymienionych jonów). Niestety związki talu są jednymi z najbardziej toksycznych i kontakt z nimi może być wysoce szkodliwy, podczas gdy halogenki Bi^{3+} , mają bardzo bogatą chemię związków koordynacyjnych, co utrudnia racjonalną syntezę. Ponadto, chociaż ołów jest jednym z najpowszechniej występujących pierwiastków w skorupie ziemskiej zarówno tal jak i bizmut są jednymi z najmniej powszechnie występujących pierwiastków. Niedawno opisane perowskity podwójne zawierające w swojej budowie jony Ag^+ oraz B(III) metali bloku p, takich jak Bi^{3+} ,^{7,20,27} Sb^{3+} ,^{177,178} Tl^{3+} ,¹⁷⁷ czy In^{3+} ,^{8,179}, wykazują

obiecujące właściwości optoelektroniczne oraz wysoką stabilność. Szczególnie duża uwaga naukowców skupia się na badaniach związanych z $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ($\text{CsAg}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Br}_3$), który posiada w swojej budowie jony Bi^{3+} , dzielące konfigurację elektronową $[\text{Xe}]:6s^25d^{10}6s^0$ z jonami Pb^{2+} oraz Tl^+ . Pomimo, że dla części elpasolitów możliwe jest tworzenie faz jodkowych takich jak $\text{Cs}_2\text{Au(I)Au(III)I}_6$ ¹⁵⁷, lub $\text{Cs}_2\text{M(I)LnI}_6$, ($\text{M(I)} - \text{Li}^+, \text{Na}^+$; $\text{Ln} = \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}$, oraz trójkationy lantanowców)^{180–183} do tej pory nie udało się to dla materiałów zawierających bizmut z powodu samorzutnej segregacji faz do $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ oraz CsAg_2I_3 .²⁷ Chociaż początkowe prace skupiały się na zastosowaniach elpasolitów w PSC, do dzisiaj wydajności urządzeń opartych na $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ wykazują wydajności na poziomie ~2.5% dla czystego materiału, 4.5% dla PSC z zaadsorbowanym barwnikiem na powierzchni perowskitu oraz 6.4% dla $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6:\text{H}$, który został aktywowany plazmą wodorową.¹⁸⁴ Głównym motorem badań nad $\text{B(I)}/\text{B(III)}$ perowskitami podwójnymi jest wysoka wydajność kwantowa luminescencji części materiałów, w szczególności kryształów mieszanych na bazie $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, który jako czysty związek wykazuje słabą luminescencję w związku z przerwą energii wzbronionych utworzoną przez przejścia zabronione ze względu na parzystość orbitali, jednak po domieszkowaniu pozycji B(I) metalami alkalicznymi i/lub pozycji B(III) przez Bi^{3+} lub Sb^{3+} może wykazywać luminescencję w całym zakresie światła widzialnego.^{7,8,177,185,186} Dodatkowo znane są też perowskity zachowujące topologie 3D perowskitu halogenkowego, jednak posiadające regularnie ułożone jony metalu oraz wakancje, nazywane często 0D perowskitami lub perowskitami o uporządkowaniu wakancji (eng. *vacancy ordered perovskites*). Wyróżniamy tutaj materiały takie jak $\text{A}_2\text{B(IV)X}_6$ (np. Cs_2TiBr_6), $\text{A}_3\text{B(III)X}_6$ (np. Cs_3BiCl_6), $\text{A}_4\text{B(II)X}_6$ (np. Cs_4PbBr_6) oraz $\text{A}_2\text{B(II)X}_4$ (np. Cs_2PtCl_4).¹²



Rysunek 10. Schemat inżynierii kompozycyjnej perowskitów podwójnych: (a) proces decyzyjny, (b) wizualizacja, (c) legenda wizualizacji

Lokalne uporządkowanie jonów B-może w znaczący wpływać na właściwości materiału np. dla dwuskładnikowej podsiatki B/B' możliwe są następujące ułożenia: (a) naprzemienna, (b) warstwowa, (c) pionowa oraz (d) losowa i zostały one przedstawione poniżej (Rysunek 11). W ogólności są one zależne od różnicy promieni jonowych oraz sposobu przygotowania (np. szybkość krystalizacji) np. dla perowskitów tlenkowych naprzemienne uporządkowanie jest preferowane dla różnicy wielkości ponad 20%, natomiast losowe w próbkach szybko chłodzonych.¹⁸⁷ Struktura warstwowa i kolumnowa może być otrzymana na drodze inżynierii kompozycyjnej, prowadzącej do uporządkowanego ułożenia wakancji powstałych w wyniku substitucji jonu metalu przez parę jon metalu o innej walencyjności i wakancji np. jon M^{2+} w miejscu krystalograficznym B(I), co prowadzi do powstania perowskitów warstwowych ($B(II) = Mn^{2+}$) lub kolumnowych ($B(II) = Pd^{2+}$) np. $Cs_4B(II)\square_{B(I)}B(III)_2X_{12}$. Wpływ inżynierii kompozycyjnej na strukturę wybranych mieszanych materiałów perowskitowe przedstawiono poniżej (Rysunek 11).

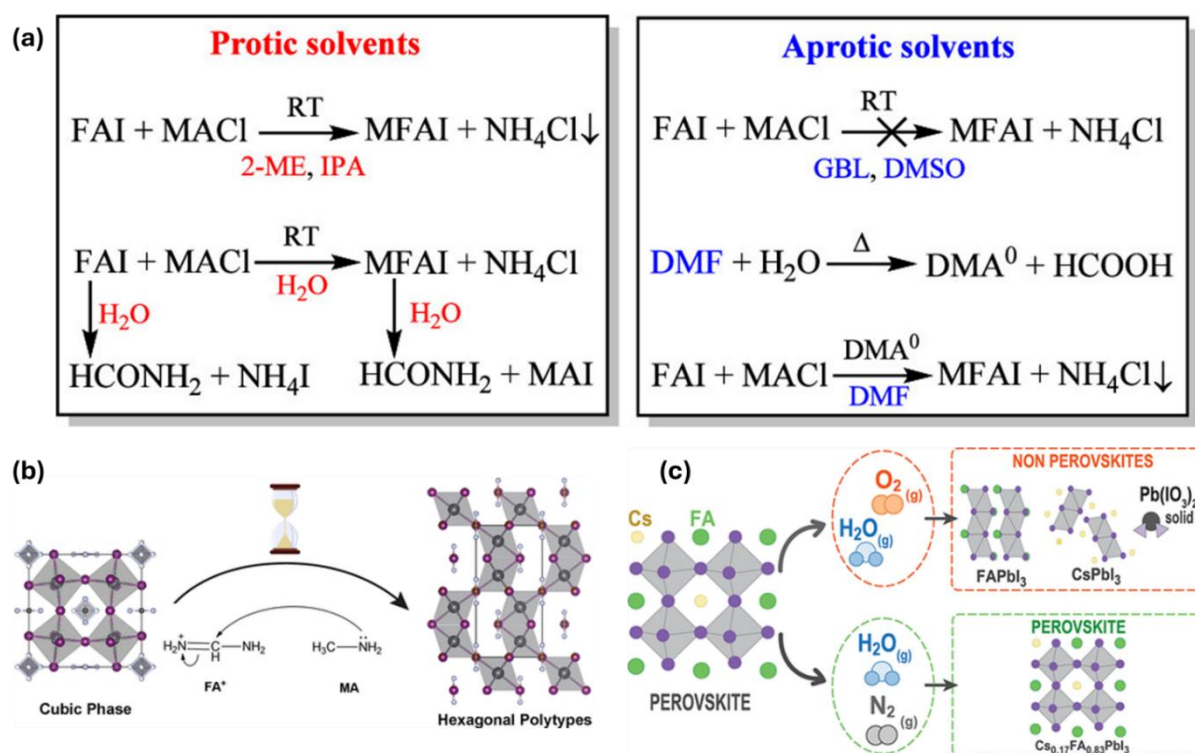


Rysunek 11. (a) Wpływ walencyjności metali użytych w pozycji krystalograficznej B na strukturę perowskitu (b) możliwe sposoby ułożenia jonów B w perowskitach podwójnych (kolejno ułożenie naprzemienne, warstwowe, kolumnowe i losowe).

1.1.4. Czynniki wpływające na stabilność perowskitów metalo-halogenkowych

Stabilność perowskitów halogenkowych jest krytycznym czynnikiem wpływającym na powolne transfer badań naukowych do świata realnej gospodarki. Głównymi czynnikami wpływającymi na stabilność i prowadzącymi do degradacji NOPH są czynniki takie jak: wilgotność gazów i obecność wody w prekursorach,^{188–191} obecność tlenu,^{192–194} temperatura,^{89,195,196} i sposób naświetlania materiału.^{197–199} Dodatkowymi czynnikami, które mogą wpływać na szybkość degradacji jest entropowa stabilność sieci oraz wynikająca z niej segregacja fazowa,^{23,100,200,201} migracja jonów^{125,202} i chemia defektów strukturalnych.²⁰³ Większość badań dotyczących stabilności NOPH skupia się na jakościowym opisie procesu, poprzez analizę produktów rozpadu,^{200,204–208} lub zjawisk zachodzących na granicy warstw w PSC.^{198,209–212} Przykładowo podstawowy materiał, którym jest perowskit MAPbI_3 wykazuje jedynie krótkoterminową stabilność w kontakcie z powietrzem,¹⁹⁶ a mechanizm degradacji jest zdominowany przez proces rozpadu aminy i powstanie PbI_2 .^{213–217} MAI w zależności do warunków procesu może rozpadać się z wydzieleniem lotnych produktów takich jak CH_3I oraz NH_3 lub CH_3NH_3 i HI .^{218–221} Dodatkowo

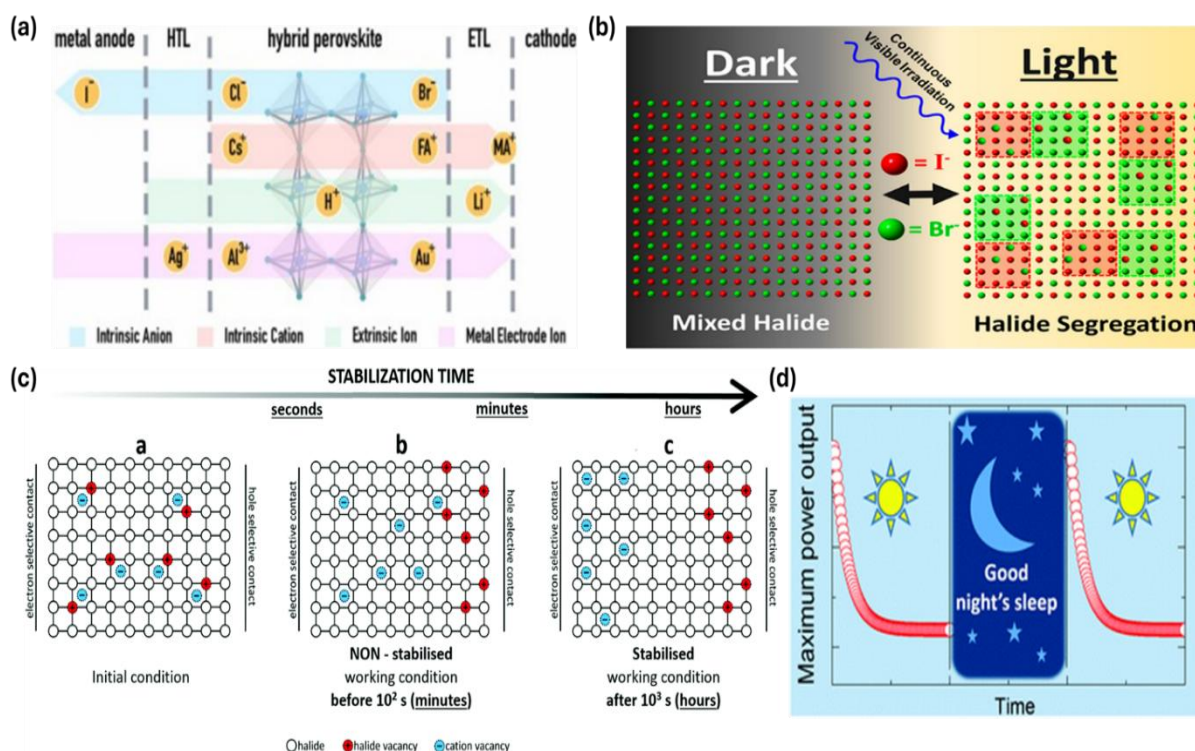
ścieżka kinetyczna degradacji perowskitów halogenkowych jest zależna od temperatury, obecności światła oraz atmosfery (w tym względnej wilgotności powietrza), co może prowadzić do powstawania adduktów perowskitu z wodą o różnej stechiometrii jako produktów rozpadu.^{188,222–224} Jest to szczególnie ważne zagadnienie w kontekście przechowywania perowskitów w roztworze, ponieważ może prowadzić do reakcji wtórnych w wyniku czego może powstać dimetylotioeter,^{225,226} N – metyloformamidyna^{218–220,227} lub DMA,²²¹ co prowadzi do nieintencyjnej zmiany kompozycji perowskitu (Rysunek 12). Z drugiej strony zastosowanie meta-stabilnych perowskitów ołowiowych zawierających kationy takie jak Cs⁺, FA czy Gua poprawia stabilność termiczną (utrudnia powstawanie PbI₂), lecz prowadzi do segregacji z wydzieleniem termodynamicznie stabilnych perowskitoidów takich jak fazy $\delta_h/2H$, δ_o czy 4H w obecności wody.^{53,58,129,217,228}



Rysunek 12. Proces degradacji wybranych perowskitów ołowiowo-halogenkowych (a) rozpad wybranych amin czwartorzędowych^{220, 229} (b) powstawanie politypów pod wpływem wtórnych reakcji pomiędzy aminami,²¹⁹ (c) procesy segregacji faz.²¹⁷

W przypadku procesów zachodzących w ciele stałym (proszki, monokryształy i cienkie filmy) należy także uwzględnić procesy międzyfazowe. W szczególności należy uwzględnić fakt, że NOIPH wykazują właściwości przewodnika jonowego.^{154,230} Ta cecha jest jednym z czynników limitujących stabilność i wydajność PSC w związku z migracją jonów pomiędzy warstwami

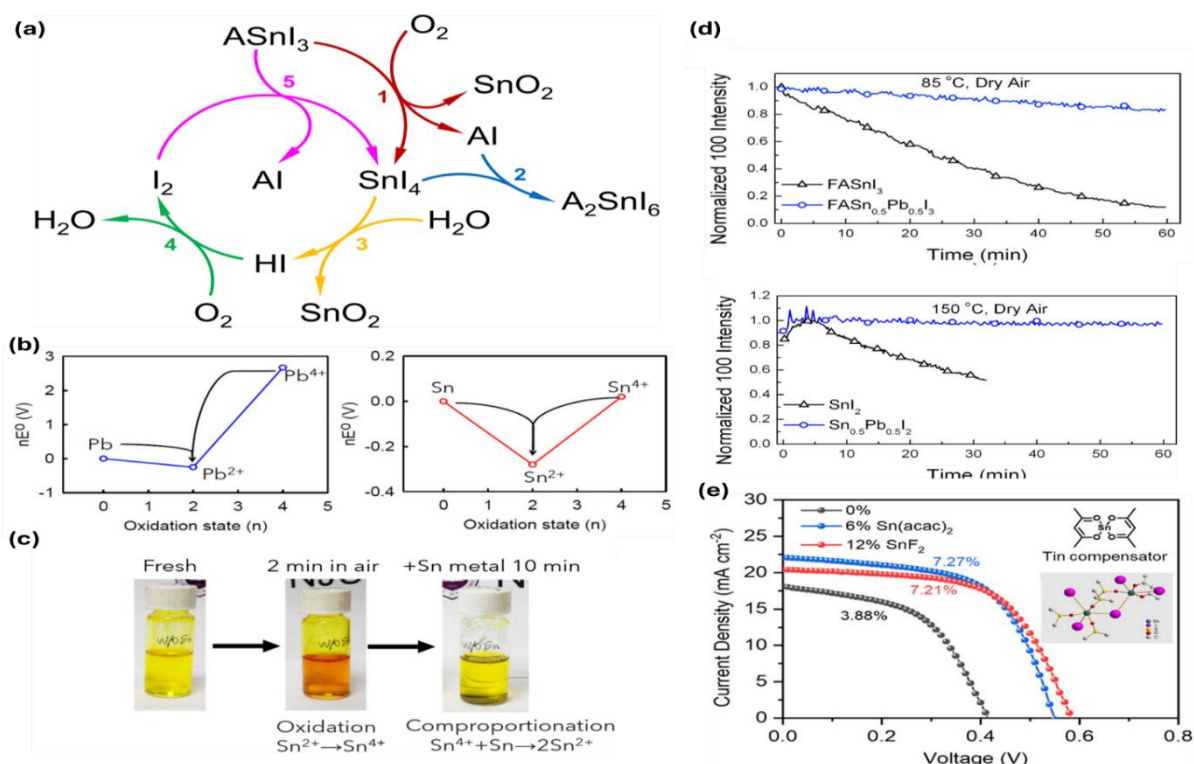
urządzenia oraz segregacją faz takich jak: segregacja faz nieorganicznych na powierzchnię np. CsPbI_3 , Cs_4PbI_6 ,^{44,137} tworzenie domen o niestechiometrycznym składzie chemicznym na pozycji krystalograficznej B (np. segregacja Pb/Sn),^{231,232} segregacja faz halogenkowych pod wpływem oświetlenia,²⁰¹ migracja jonów Li^+ z warstwy HTL (*Spiro – MeOTAD:Li*) do warstwy perowskitu halogenkowego¹⁹⁸ oraz migracja halogenków do elektrody metalicznej.^{209,210,233} Co ciekawe standardowe testy stabilności PSC przeprowadza się przez ciągłe oświetlanie ogniwa w temperaturze 60 °C i wilgotności ok 50%, nie uwzględniają procesy regeneracji w cyklu dzień/noc, podczas zaniku wewnętrznego pola elektrycznego przy braku oświetlania (Rysunek 13).¹⁹⁸



Rysunek 13. Migracja jonów w PSC w warunkach pracy (a) schemat ideowy,²³³ (b) tworzenie się domen halogenków pod wpływem oświetlania,²⁰¹ (c) migracja defektów pod wpływem wewnętrznego pola elektrycznego,¹⁹⁸ (d) odwracalność procesu migracji jonów wywołana cyklem dnia i nocy.¹⁹⁸

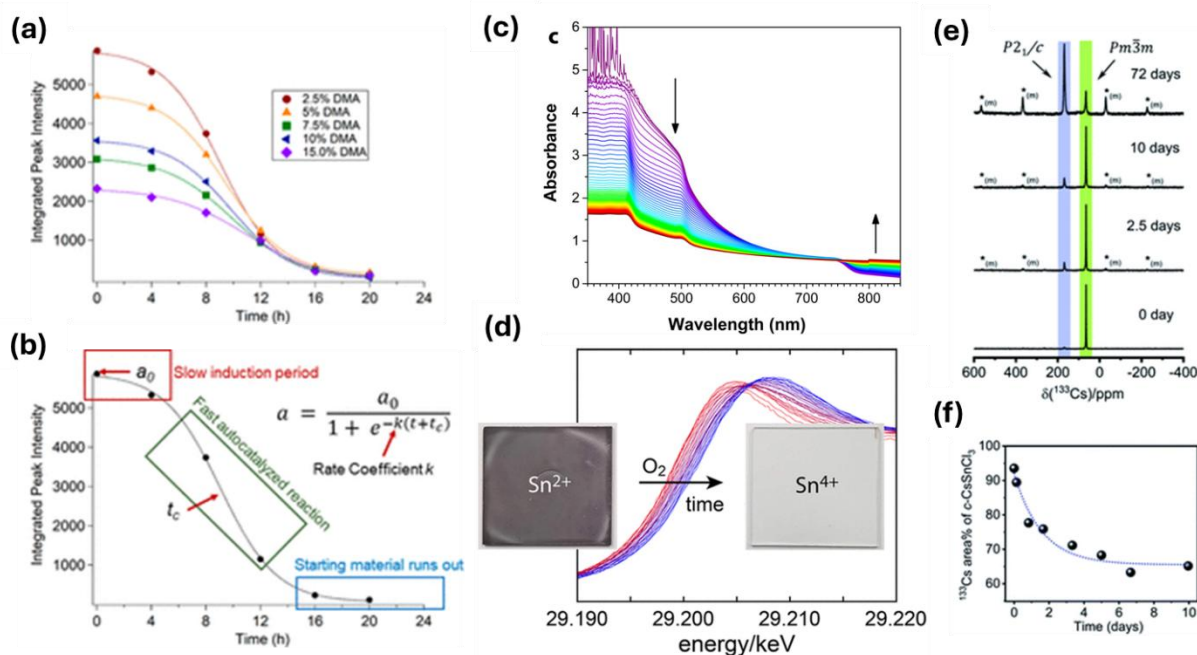
Z drugiej strony, chemia perowskitów halogenkowych cyny(II) jest zdominowana przez szybkie procesy utleniania w kontakcie z powietrzem, co wynika bezpośrednio z właściwości redox jonów Sn^{2+} i Sn^{4+} .²³⁴ W wyniku kontaktu perowskitów $\text{ASn}^{(II)}\text{I}_3$ z powietrzem ulega wieloetapowej degradacji. W pierwszym etapie powstaje $\text{Sn}^{(IV)}\text{I}_4$ oraz AI . Następnie nowo powstały tetrajodek cyny(IV) ulega hydrolizie, w wyniku czego powstaje HI oraz I_2 . Po czym, w cyklu

autokatalitycznym powstają finalne produkty reakcji $A_2Sn^{(IV)}I_6$ oraz $Sn^{(IV)}O_2$ (Rysunek 14).²³⁵ Niska stabilność związków takich jak $MASn^{(II)}I_3$ wynika z niskiego potencjału elektrochemicznego pary Sn^{2+}/Sn^{4+} , w wyniku czego w kontakcie z czynnikami utleniającymi powstaje Sn^{4+} .²³⁶ Dodatkowo związki te mogą ulegać dysproporcjonacji w temperaturach niewiele większych niż RT ^{232,234,236} (w zakresie typowym dla przetwarzania warstw w PSC np. 60°C - 150°C dla perowskitów hybrydowych i 200°C - 300°C dla perowskitów nieorganicznych). Wyzwania wynikające z chemii $Sn(II)$ mogą być zminimalizowane przez dodatki umieszczone w roztworach wykorzystywanych w procesach mokrej chemii²³⁷ takie jak fosforany¹¹, hydrazyna (N_2H_2)²³⁸ lub czynniki wyrównujące stężenie $Sn(II)$ takie jak SnF_2 ^{228,239,240}, $Sn(acac)_2$ ²⁴¹ czy metaliczna Sn (proszek lub nanocząstki).²³⁹ Kolejną strategią stabilizacji perowskitów cynowo(II) halogenkowych jest inżynieria kompozycyjna przez modulację sieci krystalicznej przez $EDAI$,^{134,242} PbI_2 ,^{232,243,244} GeI_2 ,^{245,246} co prowadzi do zmniejszenia liczby defektów strukturalnych. Dodatkowo zaobserwowano, że ważnym czynnikiem jest skład kationów znajdujących się w pozycji A podsieci perowskitu tj. perowskity bazujące na $FASnI_3$ wykazują dużo wyższą stabilność względem $MASnI_3$. Zaproponowano, że wynika to z innego sposobu koordynacji FA i MA z nieorganiczną podsiecią $[SnI_3]^-$,²⁴⁷ co prowadzi także to zmniejszenia ilości defektów struktury²⁴⁸ oraz innego sposobu oddziaływania z wodą i tlenem.^{249,250} Jednocześnie zauważono, że inżynieria kompozycyjna pozycji A w perowskitach cynowo-halogenowych z udziałem przerośniętych kationów “out-of-tolerance factor” poprawia stabilność PSC. Większość prac odnosi się małego dodatku Gua w strukturę perowskitu $FASnI_3$.^{116,128,134} Dodatkowo zbadano też wpływ kationów takich jak EA,^{116,141,251–253} DMA,^{116,254} Im,¹¹⁶ Az,¹¹⁶ HEA¹¹⁶. W wszystkich przedstawionych przypadkach wykazano poprawę właściwości ogniwa oraz wzrost trwałości względem niezmodyfikowanych materiałów referencyjnych. Autorzy prac skupiają się na jakościowym opisie stabilizacji PSC i poprawie morfologii cienkich warstw, jednocześnie nie podejmując się próby wyjaśnienia powodu zjawiska (Rysunek 14).



Rysunek 14. Mechanizm degradacji perowskitów cynowo(II)-halogenkowych (a) autokatalityczny cykl procesu,²³⁵ (b) diagram purbaix,²³⁶ (c) utlenianie Sn^{2+} i komproporcjonacja Sn^{4+} i Sn w roztworze,²³⁶ (d) degradacja wybranych materiałów cynowych jako znormalizowana intensywność w funkcji czasu na podstawie badań PXRD,²³² (e) wpływ dodatku SnF_2 oraz $\text{Sn}(\text{acac})_2$ na parametry prądowe PSC.²⁴¹

Jedynie niewielka ilość doniesień literaturowych przedstawia wyniki badań *in-situ* (Rysunek 15),²¹⁶ opisujących proces degradacji w sposób ilościowy przedstawiając stałe szybkości przebiegu reakcji (k) lub jej czas połówkowy ($\tau_{1/2}$). Do tej pory analiza ilościowa procesu została opisana na podstawie badań takich jak: absorpcyjna/odbiciowa spektroskopia UV-VIS-NIR,^{188,255,256} spektroskopia fotoluminescencyjna (PL),²⁵⁵ dyfrakcja proszkowa (PXRD),^{140,232,257} spektroskopia NMR,²⁵⁸ spektroskopia RAMANA,²⁵⁹ eliptymetria,¹⁹⁵ oraz absorpcja spektroskopia rentgenowska (XAS).²⁶⁰ Wspomniane badania *in-situ* mają kilka zasadniczych wad. Po pierwsze w większości przypadków badana jest jednocześnie jedna próbka. Po drugie warunki degradacji często są kontrolowane jedynie w ograniczony sposób, co czasem można ograniczyć przez stosowanie komór starzeniowych lub wykonywanie badań instrumentalnych w izolowanym środowisku. Dodatkowo nie występuje brak normalizacji kształtu i wagi próbki przygotowanej do badań (np. walec o określonych wymiarach i masie). W związku z czym porównywanie wyników badań ilościowych z użyciem różnych technik może prowadzić do nieprawidłowych wniosków.



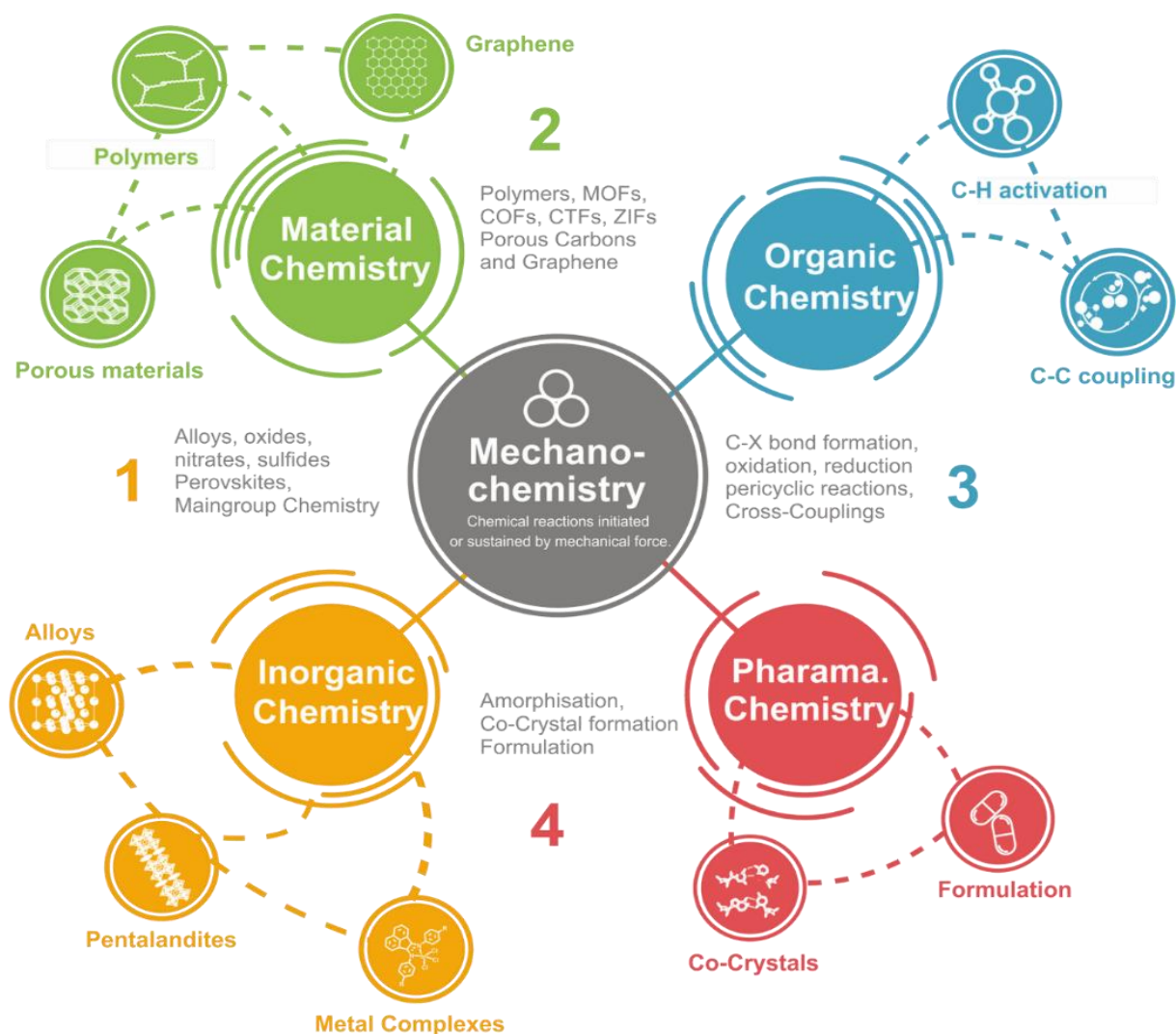
Rysunek 15. Wybrane badania in-situ kinetyki degradacji perowskitów halogenkowych na podstawie (a) i (b) PXRD,¹⁴⁰ (c) UV-Vis-NIR,¹⁸⁸ (d) XAS/GIWAX,¹¹⁸ (e) i (f) NMR²⁵⁸

II.2. Mechanochemia perowskitów metalo-halogenkowych

Termin mechanochemia został zaproponowany przez Wilhelma Ostwalda w 1907 roku, jako oddzielna gałąź chemii, obok bardziej powszechnych dziedzin jak termochemia, elektrochemia i fotochemia.²⁶¹ Chociaż pierwszych nieświadomych eksperymentów mechanochemicznych można się dopatrywać już w starożytności, to początków nowożytnej mechanochemii należy się dopatrywać w transformacjach halogenków srebra do metalicznego srebra w pracach Michaela Faradaya (1820)²⁶² oraz Matthew Carey Lea (1892 r.)²⁶³ W przeciwieństwie do bardziej ugruntowanej syntezy w ciele stałym indukowanej wysokimi temperaturami, czy tzw. slow-chemistry wywołanej dyfuzją na granicy ziaren, mechanochemia to przemiany chemiczne powodowane bezpośrednio przez siły mechaniczne.²⁶⁴ Do dnia dzisiejszego nie jest znany dokładny mechanizm procesów mechanochemicznych, jednak z pewnością można określić czynniki biorące udział jak: wymuszenie transportu masy, aktywacja termiczna, transfer energii mechanicznej, oddziaływania elektrostatyczne i akustyczne.²⁶⁴

Główną zaletą tej mechanochemii jest wykorzystywanie przemian chemicznych bez konieczności wytwarzania dużych ilości odpadów (np. rozpuszczalniki), oraz bez konieczności rozdzielania i oczyszczania produktów, co może przekładać się na kilkukrotny spadek ceny jednostkowej procesu chemicznego.²⁶⁵ Renesans mechanochemii zapoczątkowany został przez tworzenie

nowych form krystalicznych leków, by omijać patenty firm farmaceutycznych. Następnie metoda szybko przeniosła się na grunt chemii materiałów, gdzie mielenie było używane do rozdrabniania materiałów (podejście top-down), by następnie opracować właściwe metody mechanochemicznej modyfikacji struktury chemicznej (podejście bottom-up). Dodatkowo mechanochemia pozwala w łatwy sposób wykorzystywać substancje trudno rozpuszczalne w wybranych rozpuszczalnikach (np. halogenki srebra, CsCl).^{27,177,266} Procesy mechanochemiczne związków organicznych często mają wyższą wydajność lub wykazują inną selektywność, względem reakcji prowadzonych w inny sposób, otwierając ścieżki do procesów niedostępnych w inny sposób np. inną selektywność reakcji organicznych prowadzonych w warunkach syntezy mechanochemicznej i „mokrej chemii”.^{264,267,268} Niedawno mechanochemia została wskazana przez IUPAC jako jednak z 10 najważniejszych technologii dla zrównoważonego rozwoju świata przy zastosowaniu zasad zielonej chemii.²⁶⁴



Rysunek 16. Przykładowe obszary badań związanych z mechanochemią.²⁶⁹

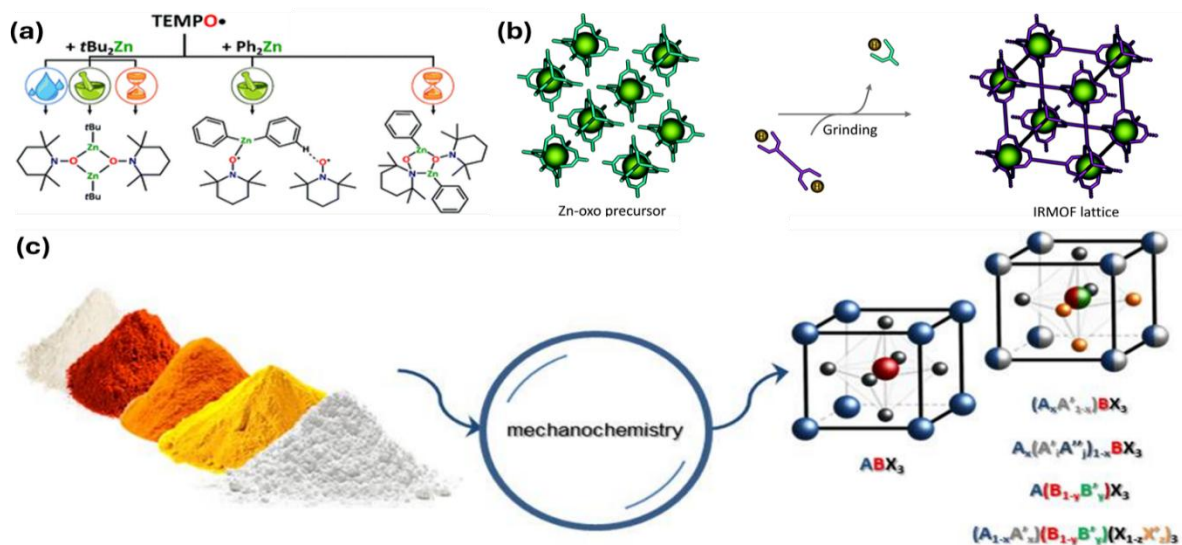
Bodźcami zewnętrznymi powodującymi procesy mechanochemiczne mogą być tak łagodne jak delikatne pocieranie szklaną bagietką, ucieranie w moździerz ale mogą też wymagać wielogodzinnej obróbki przy użyciu dużej siły. Dogodną metodą prowadzenia procesów jest używanie automatycznych młynów kulowych. Składają się one zwykle ze stacji, w której umieszczane jest naczynie wypełnione substratami oraz kul mielących (ceramicznych, metalicznych lub tworzyw sztucznych). Najbardziej popularne młyny kulowe, rozpędzają medium mielników przez osiowe oscylacje (tzw. młyn miksujący), lub ruch obrotowy naczyń, umieszczonego na dysku obracającym się w przeciwną stronę (tzw. młyn planetarny). Następnie proces okresowy może być skalowany przez zastosowanie większych naczyń, lub adaptowany w proces ciągły przy użyciu odpowiednich wytłaczarek śrubowych. Istnieją także techniki mieszania bez mielników przy pomocy rezonansowego mielenia akustycznego, oraz technologii SpeedMixing (młyn ostrzowy), przypominającej pracę wirówki. Dodatkowo wpływ mają siły ścierające i ściskające oraz oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy materiałem naczyń, kul (mielników) i substratów, które zachodzą w trakcie procesu. O ile energia aktywacji reakcji w procesach roztworowych może zostać dostarczona w prosty sposób przez zmianę temperatury układu, w reakcjach mechanochemicznych kontrolowana jest w sposób **pośredni** przez dobór ilości i wielkości kul (oraz stosunek masy kul do substratów), materiałów kul i naczyń oraz warunki mielenia, co bezpośrednio przekłada się na temperaturę wewnątrz naczyń, która często mieści się zakresie 35-50°C. Dodatkowo należy uwzględnić objętość naczyń oraz substratów, ponieważ zbyt duża ilość substratów może ograniczyć wydajność reakcji przez słaby transport masy, podczas gdy zbyt mała prowadzi do zniszczenia naczyń. Warto zaznaczyć, że naczynia od tego samego producenta mają naczynia o różnej objętości w których część wymiarów przestrzennych jest jednakowa, a inne się zmieniają (np. dla młynów oscylacyjnych wysokość naczyń jest ta sama, jednak średnica przekroju inna). Wybrane urządzenia używane w procesie mechanochemicznym przedstawiono poniżej (Rysunek 17).^{270,271}



Rysunek 17. Najpopularniejsze maszyny do automatycznego procesu mechanochemicznego wraz ze schematem (a) mielenie miksujące (na podstawie Retsch MM400), (b) mielenie planetarne (na podstawie Pulverisette 7), (c) mielenie przepływowe w wytłaczarce ślimakowej. Obrazek zaadaptowano z artykułów oraz stron producentów.^{270,271}

Grupa macierzysta zaangażowała się w mechanochemię za równo na poziomie związków molekularnych jak i materiałów funkcjonalnych.^{14,21,267,268,272–277} Przykładowo badania grupy macierzystej doprowadziły do otrzymania materiałów typu MOF (metal organic framework) na drodze procesu mechanochemicznego, dzięki czemu zredukowano czas procesu do kilku minut, względem wielogodzinnych reakcji w warunkach solwotermalnych.²⁷³ Następnie, w 2014 podczas wizyty prof. Michaela Grätzela na zaproszenie prof. Lewińskiego do Warszawy, powstał pomysł opracowania mechanochemicznej syntezy perowskitów halogenkowych oraz ich zastosowania jako materiał aktywny w nowo rodzącej się technologii perowskitowych ogniw

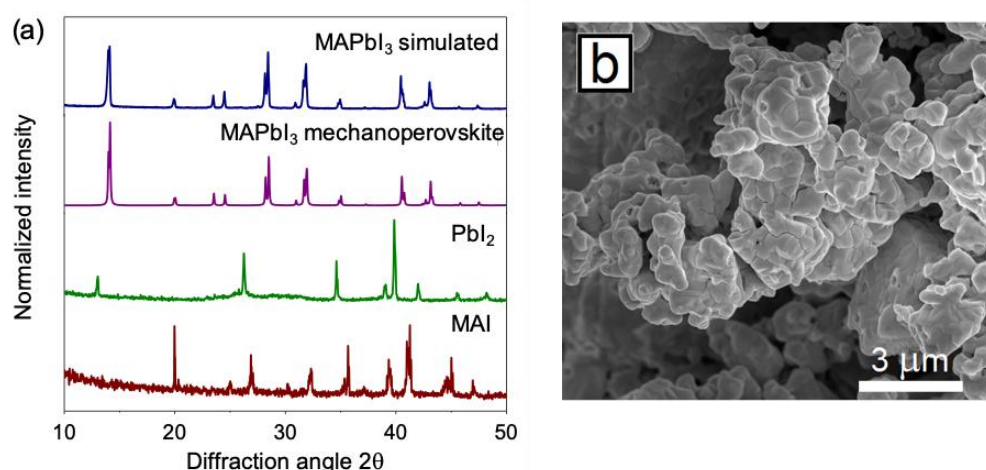
fotowoltaicznych. W wyniku czego powstała przełomowa praca badawcza opisująca mechanosyntezę MAPbI_3 , oraz zastosowanie go jako prekursora PSC .²¹ Zapoczątkowało to badania nad mechanosyntezą nowych wieloskładnikowych materiałów perowskitowych zarówno w naszej grupie jak i w innych grupach na świecie i dało impuls do rozwoju fotowoltaiki, fotochemii oraz badań NMR perowskitów halogenkowych.^{14–16,137} Dodatkowo wykazano, że zastosowanie „mechanoperowskitów” w PSC , powoduje zwiększenie parametrów operacyjnych ogniwa,^{14,22} oraz podnosi stabilność roztworu²⁷⁸ który jest używany do wytworzenia urządzenia (co opisano dokładnie w kolejnym rozdziale). Poniższa rozprawa doktorska stanowi ważny element rozwoju „mechanoperowskitów”, w związku z czym artykuły własne będą opisywane zdawkowo w poniższym rozdziale, a ich opis zostanie rozbudowany w części doświadczalnej. Warto zaznaczyć, że w trakcie podjęcia prac badawczych nad mechanosyntezą perowskitów halogenkowych znana była jedynie jedna praca badawcza dotycząca tego tematu,²¹ podczas gdy kolejne używały techniki mechanosyntezy przez ucieranie ręczne (szczegóły eksperymentalne często nie są opisane w artykułach), prowadzące do powstania perowskitów jodkowych.^{11,279} Ponadto technika ta została użyta wielokrotnie do otrzymywania materiałów fluorkowych (pośród których część stanowiły perowskity np. BaLiF_3 lub BaMgF_4).²⁸⁰



Rysunek 18. (a) selektywność reakcji molekularnych na przykładzie reakcji TEMPO ze związkami cynkoorganicznymi (symbol kropelki oznacza reakcję w roztworze toluenu, symbol młoteczka proces mechanochemiczny, symbol klepsydry proces typu slow-chemistry),²⁶⁸ (b) mechanosynteza izoretikularnego materiału porowatego IRMOF-5,²⁷³ (c) Idea inżynierii kompozycyjnej perowskitów halogenkowych.¹⁴

II.2.1. Mechanosynteza perowskitów ołowiowo-halogenkowych $APbX_3$

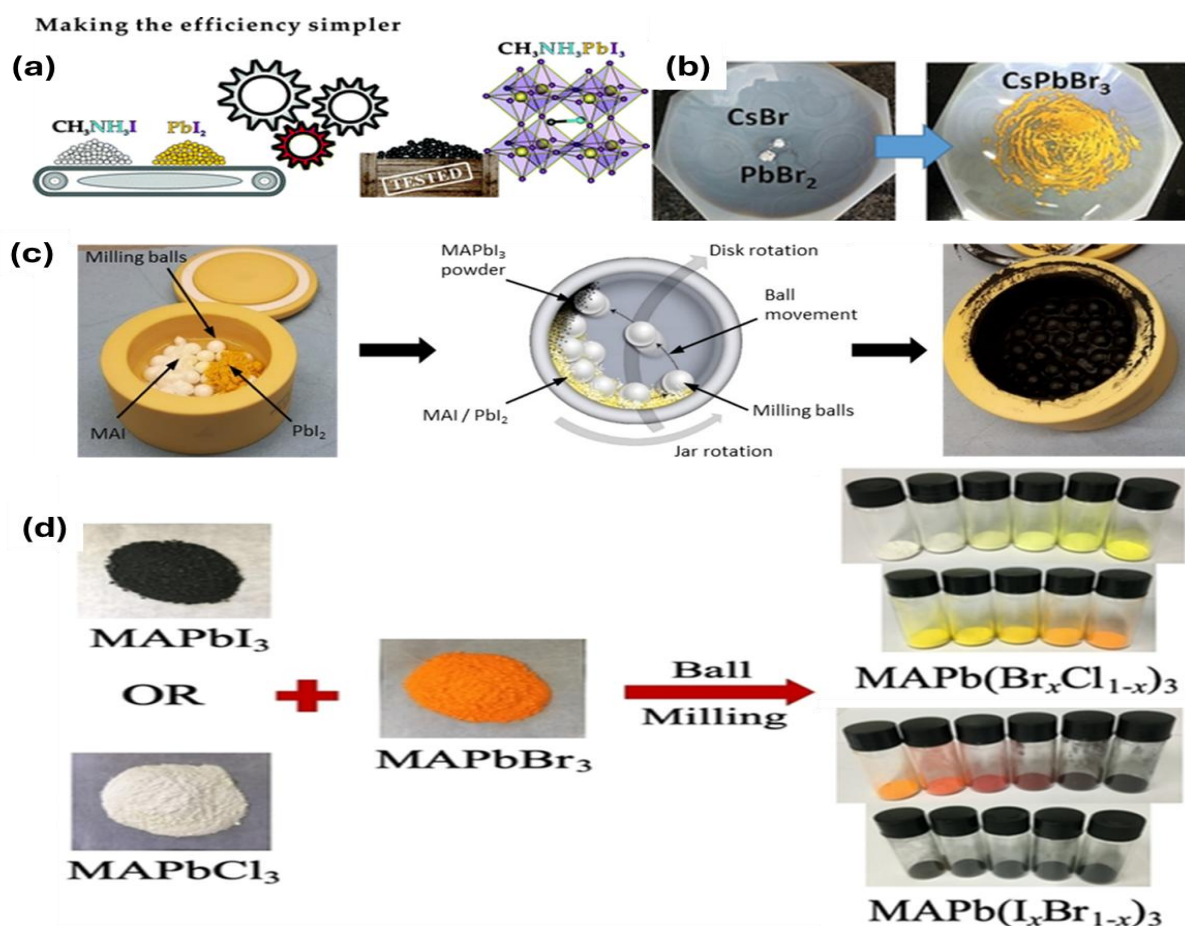
Wykorzystanie jodku metyloamoniowo-ołowiowego ($MAPbI_3$) w fotowoltaice zapoczątkowało intensywne badania nad grupą perowskitów halogenkowych. Ten półprzewodnik, który posiada optymalną przerwę energii wzbronionych o wartości ok. 1.55 eV, był otrzymywany w procesach roztworowych wymagających podwyższonych temperatur oraz toksycznych rozpuszczalników organicznych. Proces ten był trudny w optymalizacji z powodu niskiej trwałości czwartorzędowej soli metyloammoniowej ($CH_3NH_3^+$, MA), co powodowało obecność nieprzereagowanego jodku ołowiu w produkcie. Grupa macierzysta w 2015 roku opublikowała przełomową pracę pokazującą po raz pierwszy syntezę $MAPbI_3$ przez mechanosyntezę.²¹ Stechiometryczna mieszanina MAI oraz PbI_2 została ucierana w automatycznym młynie kulowym przez ok. 30 minut, co prowadziło do otrzymania polikrystalicznego proszku. Bazując na badaniach PXRD ustalono brak zanieczyszczeń w produkcie, a rozmiar ziaren oszacowano na około 250-405 nm bazując na zdjęciach SEM (Rysunek 19). Następnie kolejne grupy wykonały podobne badania wprowadzając drobne modyfikacje takie jak zmiana warunków lub skali procesu mechanosyntezy.^{14-16,137}



Rysunek 19. (a) dyfraktometri teoretyczne i eksperymentalne $MAPbI_3$ oraz PbI_2 i MAI, (b) zdjęcie SEM mechanoperowskitu $MAPbI_3$.^{14,21}

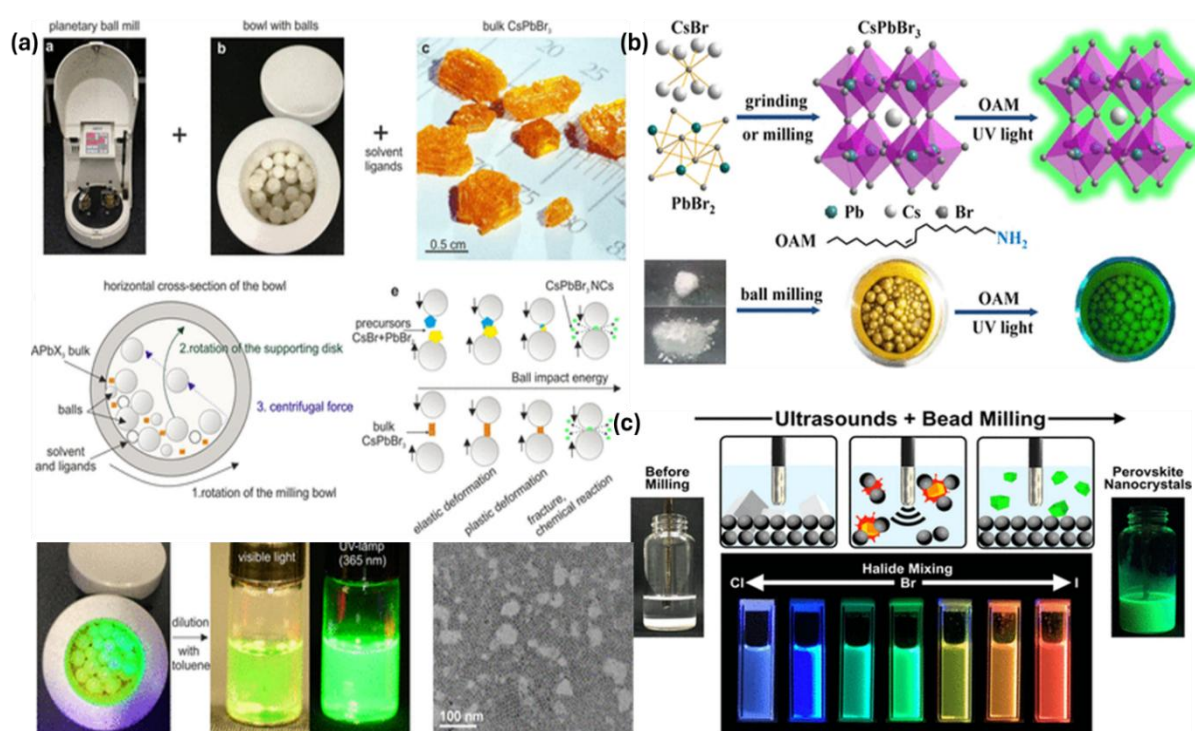
Jodek formamidyniowo-ołowiowy ($HC(NH_2)_2PbI_3$, $FAPbI_3$) jest kolejnym ważnym półprzewodnikiem. Krystalizuje w heksagonalnej strukturze δ -perowskitu (tzw. „faza żółta”, 2H polityp) w temperaturze pokojowej, jednak po ogrzaniu do ok. 150°C następuje przejście fazowe do α -perowskitu (tzw. „czarna faza”), która po ochłodzeniu jest meta-stabilna. $\delta_h - FAPbI_3$ został otrzymany na drodze mechanosyntezy przez ucieranie proszków FAI oraz PbI_2 w proporcji 1:1 w młynie kulowym,^{94,281} Następnie zaprezentowano mechanosyntezę

α – FAPbI_3 przy użyciu procedury LAG z dodatkiem małej ilości pentanu do mieszaniny reakcyjnej.²⁸² Kolejne badania rozwinęły mechanosyntezę perowskitów cesowowo-ołowiowych, poszerzając możliwości o kolejny jon stabilizujący samodzielnie strukturę perowskitu.^{283,284} Wykazano, że synteza mechanochemiczna może być użyta do przygotowania zarówno perowskitów halogenkowych, jak i materiałów pokrewnych zależnie od proporcji substratów oraz prowadzić do powstawania materiałów 3D CsPbX_3 , 2D CsPb_2X_5 oraz 0D Cs_4PbX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).²⁸⁵ Synteza mechanochemiczna perowskitów halogenkowych pozwoliła na efektywne przygotowanie mieszanych perowskitów, zbudowanych z różnych halogenków ołowiu przez wybór odpowiednich substratów, takich jak CsPbX_3 ,²⁸³ MAPbX_3 ,^{224,286,287} oraz FAPbX_3 ,²⁸⁸ Stopniowe podstawienie halogenków pozwala na dostosowanie wysokości poziomów energetycznych oraz wartości przerwy energii wzbronionych, podobnie jak w przypadku MHPs otrzymanych metodami “mokrej chemii”. Czystość materiałów została potwierdzona przez



Rysunek 20. Synteza mechanochemiczna perowskitów ołowiowo-halogenkowych (a) schemat ideowy,²¹ (b) ucieranie CsBr i PbBr_2 w moździerzu, prowadzące do powstania CsPbBr_3 ,²⁸³ (c) proces ideowy mechanosyntezy w młynie planetarnym,²⁸⁹ (d) mechanosynteza mieszanych materiałów MAPbX_3 przez ucieranie związków monohalogenkowych.²⁹⁰

metody dyfrakcyjne oraz spektroskopowe, co pozwoliło wykazać mniejszą segregację faz, a w konsekwencji większą kontrolę nad strukturą chemiczną materiału. Kolejne prace przedstawiły możliwość użycia syntezy mechanochemicznej do przygotowania mieszanych halogenków ołowiu z grupy perowskitoidów zawierających jony takie jak K^+ ,¹³⁷ Rb^+ ,¹³⁷ Gua ($C(NH_2)_3^+$).^{25,94,123} Kolejne przykłady mechanosyntezy związków zawierających “out-of-tolerance-factor ions” takich jak $\delta_o - GuaPbI_3$,²⁵ $\delta_h - AcaPbI_3$,²⁸ $\delta_h - DMAPbI_3$,¹⁰⁷ $\delta_h - EAPbI_3$, $\delta_h - IPAPbI_3$ oraz $\delta_h - ImPbI_3$ zostaną przedstawione w części eksperymentalnej poniższej rozprawy doktorskiej. Ponadto, procesy mechanocchemiczne użyto także do otrzymania perowskitów 2D. W tym przypadku proszki mechanoperowskitów otrzymuje się tylko jako materiały referencyjne do badań NMR i jako prekursor używany do budowy PSC lub superkondensatorów.^{121,133,135,291–298}



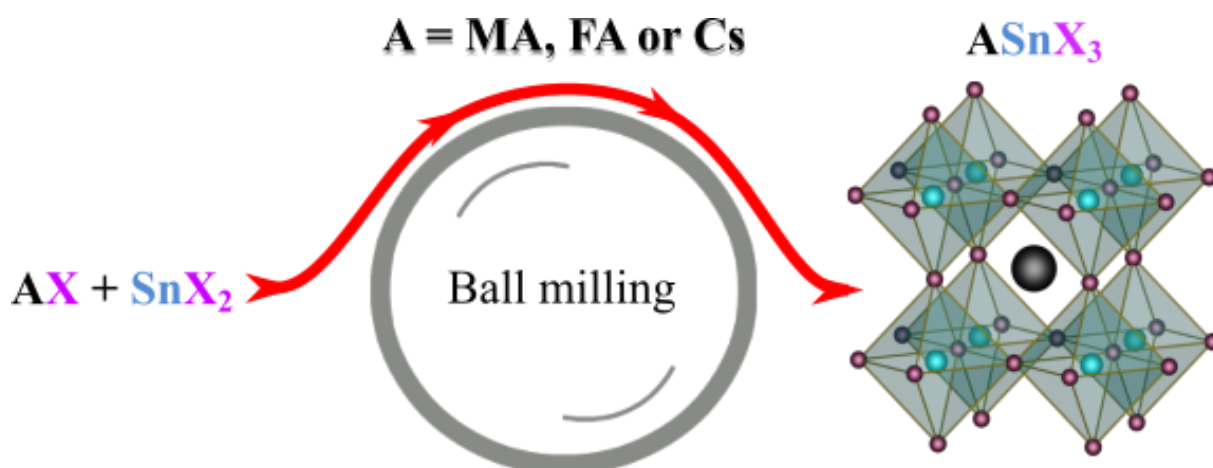
Rysunek 21. Synteza mechanochemiczna nanocząstek perowskitów halogenkowych: (a) mielenie na mokro,²⁹⁹ (b) mielenie z dodatkiem ligandu stabilizującego,³⁰⁰ (c) sonochemia z dodatkiem mielnika.³⁰¹

Synteza mechanochemiczna perowskitów halogenkowych została również rozwinięta w kierunku otrzymywania nanocząstek. Pierwsza praca dotycząca tematu została opublikowana przez grupę prof. Kovalenki,²⁹⁹ w której nanocząstki zostały otrzymane przez mielenie na mokro w młynie planetarnym. W procesie następował jednoczesny proces powstawania nanocząstki stabilizowanej ligandami organicznymi oraz jego przeniesienie do fazy ciekłej (sprawdzono kilka

pochodnych benzenu, z których najlepszym okazał się mezytylen). Równocześnie inne grupy prowadziły badania w tym kierunku stosując różne techniki mechanosyntezy takie jak ucieranie ręczne w moździerzu, automatyczne młyny mielące (wibrujące, planetarne i bębnowe), czy sonochemia z dodatkiem mielników co opisano poniżej (Rysunek 21). Warto zaznaczyć, że istnieje także potencjał mechanosyntezy kompozytów perowskit@MOF,^{302–304} dzięki czemu możliwe jest połączenie funkcjonalności obu grup materiałów np. zwiększenie stabilności perowskitu, ograniczenie rozmiaru perowskitu przez wielkość poru matrycy lub dodanie do MOFa właściwości fotokatalitycznych. Jest to mało rozwinięty obszar badań, który na pewno będzie zyskiwał na znaczeniu w kolejnych latach z powodu mniejszego skomplikowania procesu niż klasyczne metody roztworowe (Rysunek 21).

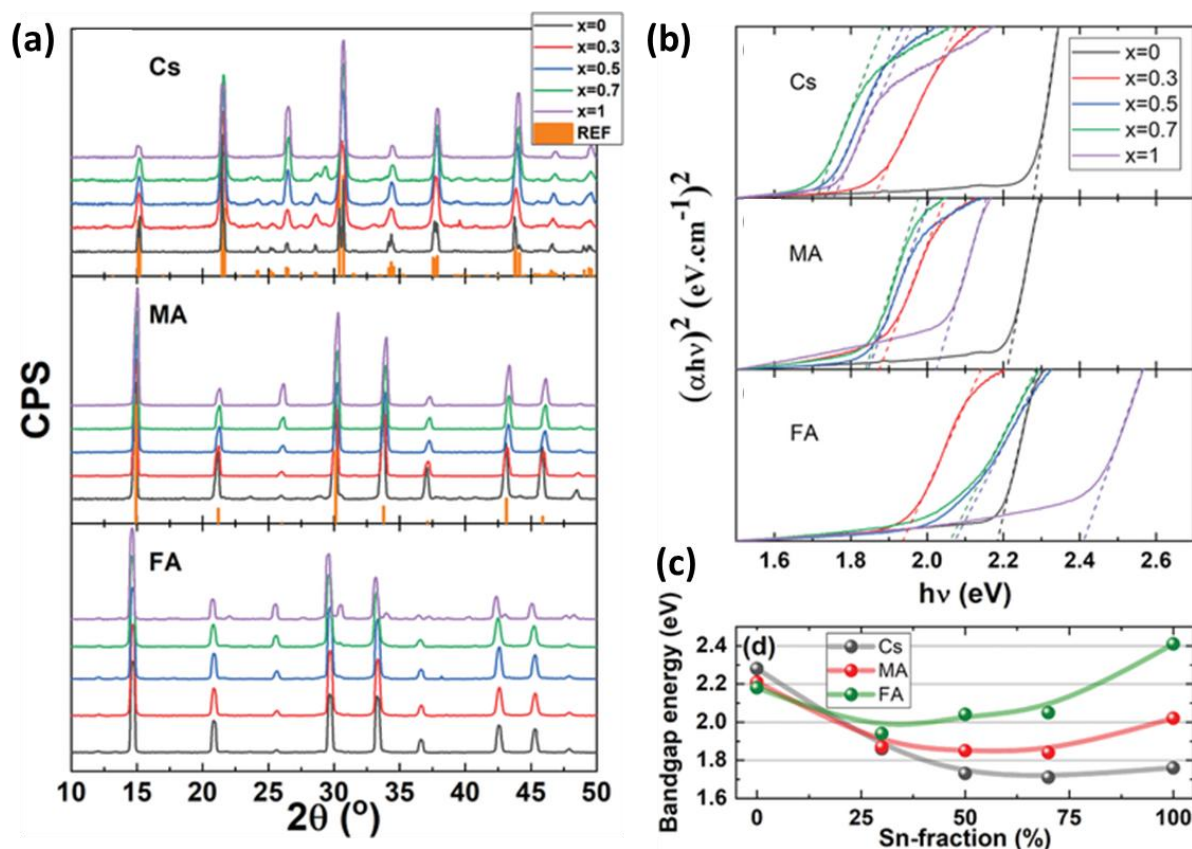
II.2.2. Mechanosynteza perowskitów bezołowiowych i o obniżonej zawartości ołowiu

Równolegle do rozwoju perowskitów ołowiowych trwały intensywne badania nad materiałami o podobnych właściwościach jednak wykazujących mniejszą toksyczność (Rysunek 22). Wpłynęło to na rozwój badań nad perowskitami cyny(II) (np. MASnI_3). Materiały te ulegają utlenieniu do cyny(IV) (np. MA_2SnI_6 i SnO_2) pod wpływem kontaktu z powietrzem, czy niektórymi rozpuszczalnikami organicznymi (np. DMSO).²²⁵ Dodatkowo wysoka temperatura powoduje dysproporcjonowanie związków cyny(II) do metalicznej cyny oraz związków cyny(IV), powodując p-dopowanie perowskitu, co wpływa na szybszą rekombinację ekscytonów.²³⁴ Oba wyżej wymienione czynniki powodują bardzo duże problemy techniczne w trakcie wytwarzania perowskitowych ogniw fotowoltaicznych, które wymagają atmosfery gazu obojętnego z dodatkiem gazu redukującego (np. H_2 , N_2H_4).



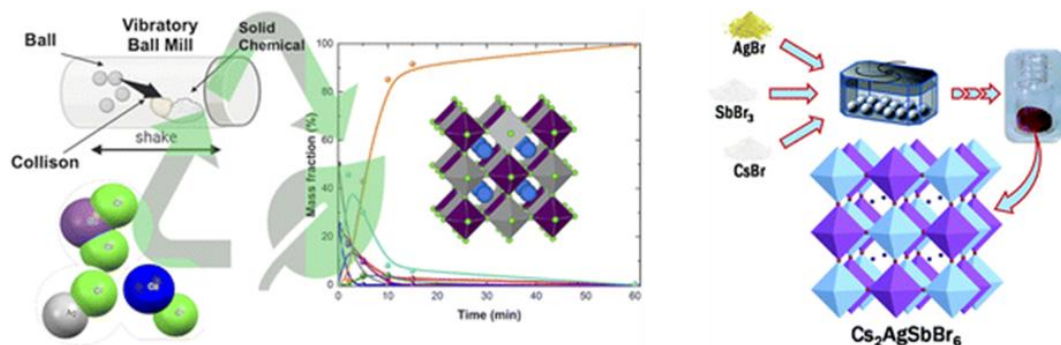
Rysunek 22. Schemat mechanosyntezy perowskitów cynowo-halogenkowych.²⁶

Otrzymywanie perowskitów cynowych metodą mechanochemiczną wydaje się jako bardzo dobrą alternatywą dla klasycznych metod roztworowych. Autor niniejszej rozprawy jest twórcą pierwszej pracy naukowej opisującej mechanosyntezę perowskitów cynowo-halogenkowych o wysokiej czystości takich jak: $MA\text{Sn}X_3$, $FA\text{Sn}X_3$ oraz $Cs\text{Sn}X_3$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) przy pomocy automatycznego młyna kulowego. Dodatkowo zbadano możliwość tworzenia się mieszanych faz $MA\text{SnBr}_{3-n}\text{I}_n$ oraz spowolnienie degradacji perowskitów przez dodatek SnF_2 . Wyniki własne zostaną opisane dokładniej w części doświadczalnej rozprawy.²⁶ W krótkim odstępie czasu ukazały się dwie następne prace o podobnym zakresie tematycznym.^{282,305} Pierwsza z nich opublikowana przez Honga poszerzyła opublikowane związki otrzymane przy użyciu ścieżki mechanochemicznej o $Cs\text{SnCl}_{3-n}\text{Br}_n$ oraz przedstawiła proces skalowania mechanosyntezy z ok 200mg do ok 250g.²⁸² z kolei druga z kolei praca opublikowana przez Ajjouri i współpracowników opisała powstawanie $FA(\text{Sn}_{1-n}\text{Pb}_n)\text{I}_3$, $Cs(\text{Sn}_{1-n}\text{Pb}_n)\text{I}_3$ oraz związków $\text{Sn}(\text{IV})$ takich jak $MA_2\text{SnI}_6$, $FA_2\text{SnI}_6$ oraz $Cs_2\text{SnI}_6$.³⁰⁵ Kolejna praca pokazała także możliwość użycia mechanochemii by otrzymać mieszane perowskity cynowo(II)-ołowiowe $MA(\text{Pb}_{1-n}\text{Sn}_n)\text{Br}_3$, $FA(\text{Pb}_{1-n}\text{Sn}_n)\text{Br}_3$ oraz $Cs(\text{Pb}_{1-n}\text{Sn}_n)\text{Br}_3$.³⁰⁶ Badano także wpływ wbudowania się jonów metali przejściowych i alkalicznych w strukturę perowskitu halogenkowego. Na podstawie badań dyfrakcyjnych i spektroskopii NMR Kubicki wykazał możliwość tworzenia mieszanych faz dwumetalicznych $Cs\text{Pb}_{1-n}\text{M}_n\text{X}_3$, zawierających jony Mn^{2+} ,³⁰⁷ Cd^{2+} ,¹⁴⁹ oraz jonów lantanowców na drugim jak i trzecim stopniu utlenienia ($\text{Ln}^{n+} = \text{La}^{3+}$, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{3+} , Eu^{2+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} i Lu^{3+}),¹⁵³ podczas gdy jony Co^{2+} ³⁰⁷ oraz Ba^{2+} ,¹⁷⁵ nie tworzą mieszanych faz perowskitowych i ich dodatek prowadzi do segregacji fazowej.



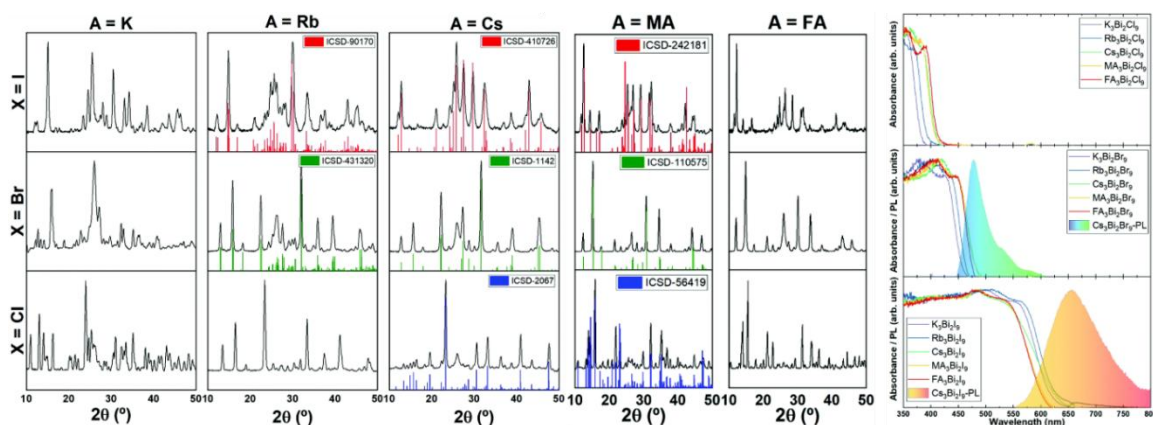
Rysunek 23. Charakteryzacja perowskitów typu $A(\text{Sn}_n\text{Pb}_{1-n})\text{Br}_3$ (gdzie $A = \text{Cs}^+, \text{MA}, \text{FA}$): (a) dyfraktogramy proszkowe, (b) Wykresy Tauc'a, (c) wykres szerokości przerwy wzbronionej jako funkcja składu.³⁰⁶

Czystość mechanoperowskitów cynowych i cynowo-ołowiowych została badana przy pomocy metod NMR i podobnie jak w przypadku materiałów ołowiowych wykazano czystość fazową na poziomie mikrostruktury. Kubicki i współpracownicy otrzymali całą gamę mechanoperowskitów cynowo-halogenkowych oraz porównali ich czystość. Co bardzo interesujące wykazano, że problemy techniczne w pomiarach widm ^{119}Sn ss-NMR perowskitów cynowych są związane z dużą różnicą czasu relaksacji, wynoszącemu odpowiednio 0.6s, 5s i 60s dla MASnI_3 , MASnBr_3 i MASnCl_3 .²³⁴ Następnie Karmakar i współpracownicy otrzymali nieorganiczne halogenki $\text{CsSnCl}_{3-n}\text{Br}_n$,²⁵⁸ $\text{Cs}(\text{Sn}_{1-n}\text{Pb}_n)\text{Br}_3$ ²³¹ i Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)³⁰⁸ oraz badali ich właściwości przy pomocy ^{133}Cs i ^{119}Sn ss-NMR, wykazując dużą mobilność halogenków wewnątrz struktury krystalicznej.



Rysunek 24. Schematyczna reprezentacja mechanosyntezy perowskitów podwójnych.^{177,178}

Mechanosynteza perowskitów podwójnych (elpasolitów) o wzorze ogólnym $A_2B(II)B(III)X_6$ jest wysoce nierozwiniętym obszarem badań naukowych (Rysunek 24). Do tej pory ukazało się jedynie kilka prac badawczych opisujących to zagadnienie, które dotyczyły Cs_2AgSbX_6 ,^{178,309} Cs_2AgInX_6 ,³¹⁰ Cs_2AgBiX_6 ,^{7,27,309,311} Cs_2TlBiX_6 ,³⁰⁹ i Cs_2TiX_6 .³¹² W celu przesunięcia równowagi w stronę perowskitu stosowano takie procedury jak: wygrzewanie, wydłużenie procesu mechanochemicznego i LAG (autorzy opisują dodatek $1\mu\text{l HCl}$, chociaż prawdopodobnie popełnili błąd opisując rząd wielkości dodatku). Ponadto równoległe do badań nad perowskitami podwójnymi prowadzono badania nad mechanosyntezą perowskitoidów o wzorze ogólnym $A_3Bi_2X_9$ (gdzie $A - K^+, Rb^+, Cs^+, MA, FA$; $X - \text{anion halogenkowy}$),²⁸² poprzez reakcje AX oraz BiX_3 w stosunku molowym 3:2. Dzięki badaniom dyfrakcyjnym i spektroskopowym określono wpływ zarówno kationu w pozycji A, jak i atomu halogenka na budowę krystaliczną oraz przerwę energii wzbronionych (Rysunek 25). Warto zaznaczyć, że w części doświadczalnej zostaną opisane badania własne nad podobnymi związkami, które przebiegają w łagodniejszych warunkach (badania zostały rozpoczęte w 2016 roku), część badań opublikowano jako materiały referencyjne w badaniu dotyczącym mechanosyntezy materiałów Cs_2AgBiX_6 .²⁷



Rysunek 25. Dyfrakcja proszkowa oraz widma UV-Vis i PL wybranych materiałów $A_3Bi_2X_9$.³¹³

Podobnie jak w przypadku mechanochemii perowskitów ołowiowych nie ma wypracowanego standardowego protokołu postępowania w przypadku perowskitów cynowych. Do tej pory mechanoperowskity cynowe oraz cynowo-ołowiowe zostały otrzymane zarówno w misach oscylacyjnych jak i planetarnych. Użyto do tego metalowych mis stalowych oraz ceramicznych wykonanych z agatu lub cyrkonii. Deklarowana skala reakcji to ok 0.2-3g dla młynów oscylacyjnych oraz maksymalnie 250g dla młynów planetarnych. Problemem okazała się degradacja związków cyny(II) w wyniku kontaktu z powietrzem oraz przegrzewania się próbki. W związku z tym reakcje perowskitów cynowych należy obowiązkowo prowadzić w atmosferze gazu obojętnego (np. Ar, N₂). Dodatkowo wielu autorów zaznacza w części eksperymentalnej pracy, że misy mielące zostają izolowane od otoczenia przez owinięcie ich warstwą polimeru. Drugim z wymienionych problemów jest przegrzewanie się próbki, powodujące reakcję dysproporcjonacji cyny(II) do metalicznej cyny oraz cyny(IV), co wiąże się z powstawaniem związków typu A₂SnX₆ (szczególnie ważne dla CsSnI₃). By uniknąć tego procesu należy rozważyć zamrażanie reakcji, przez mielenie w interwałach poprzedzonych przerwą na ostudzenie misy mielącej. Jest to szczególnie ważne dla reakcji prowadzonych w planetarnych młynach mielących, z powodu wysokich energii dostarczanych do układu.

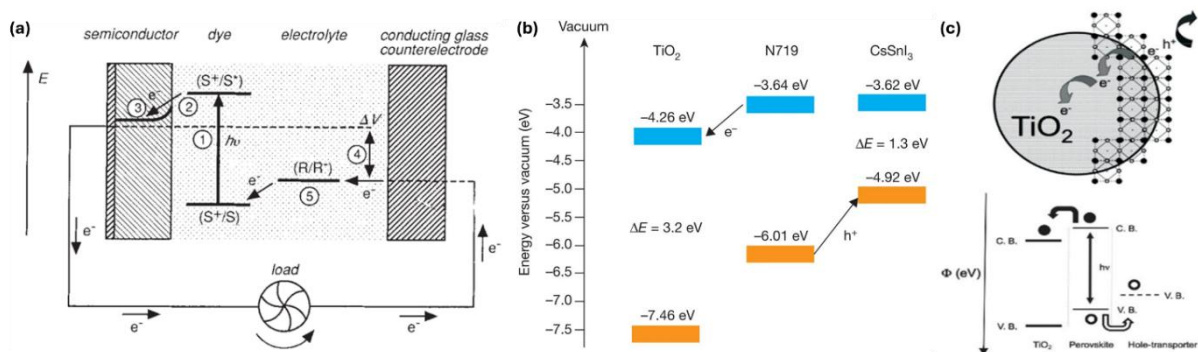
II.3. Perowskitowe ogniwa fotowoltaiczne

Perowskitowe ogniwa fotowoltaiczne wytworzyły bardzo duże zainteresowanie w ciągu ostatnich lat.^{2,314} Dynamiczny rozwój tej dziedziny nauki wynika z wysokich sprawności konwersji energii, niskich kosztów produkcji oraz możliwości wytwarzania urządzeń za równo przy użyciu metod używanych w wielkoskalowym przemyśle półprzewodnikowym (jak PVD), jak i alternatywnych tańszych metod (np. metody druku). W niniejszym rozdziale zostaną omówione kluczowe etapy rozwoju technologii PSC, jak i wykorzystanie proszków perowskitów metalo-halogenkowych w procesie technologicznym.¹⁴⁻¹⁶

II.3.1. Rozwój perowskiowych ogniw fotowoltaicznych

Wykorzystanie perowskitów halogenkowych w ogniwach fotowoltaicznych jest jednym z głównych nurtów badań fizykochemii materiałów w ostatnich 10-15 latach. Wszystko zaczęło się jednak przez intensywny rozwój ogniw sensybilizowanych barwnikiem (DSSC), opracowanych przez prof. Grätzela i opublikowanych w 1991 roku (praca cytowana ponad 36 500 razy).³¹⁵ W ogólności DSSC są zbudowane z anody, elektrolitu i katody. Pierwsza z nich to podłoże pokryte przezroczystym tlenkiem przewodzącym (np. ITO lub FTO) i mesoporowatym półprzewodniku

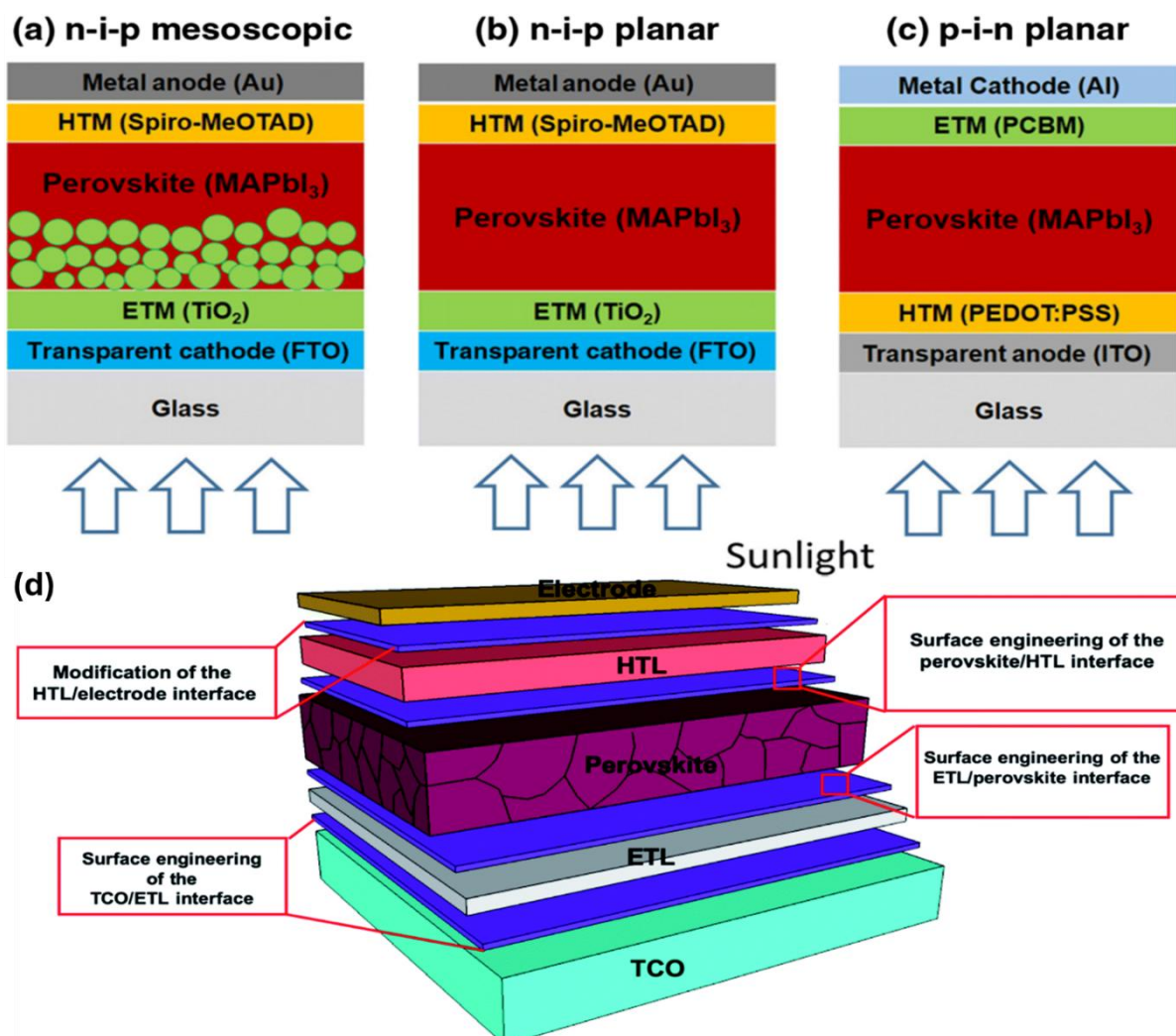
szeroko pasmowym (np. TiO_2), na powierzchni którego jest zaadsorbowana monowarstwa barwnika absorbujący światło (najczęściej kompleks rutenu lub półprzewodnik organiczny zawierający grupy kwasowe np. $-\text{COOH}$). Po absorpcji światła przez barwnik następuje wstrzyknięcie elektronów do warstwy półprzewodnika oraz jego transport dalej, po czym barwnik pozostaje w formie kationowej. Elektrolit zawiera parę redox, której zadaniem jest odnowienie elektrochemiczne cząsteczek barwnika po wzbudzeniu. Natomiast rolą katody jest zamknięcie układu elektrycznego oraz katalizowanie reakcji zachodzących w elektrolicie. Schemat budowy DSSC pokazano poniżej (Rysunek 26). Początków PSC możemy szukać w badaniach grupy prof. Miyasaki opublikowanych w 2009 roku.²⁷⁹ Praca ta dotyczyła ogniwa sensybilizowanych barwnikiem (DSSC), w których roztwór MAX oraz PbX_2 został naniesiony metodami roztworowymi na podłoże anodowe ITO/TiO_2 (meso). Reszta ogniwa składa się z roztworu zawierającego mediator redox (w tym przypadku para I_2/I_3^- pochodząca z roztworu $\text{LiI}/\text{I}_2/\text{MeOCN}$) oraz materiału katodowego Pt/FTO . Ogniwo wykazywało PCE na poziomie 3.8% przy $V_{oc} \sim 0.6 \text{ V}$ (duża strata) oraz $J_{sc} \sim 11 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, co było dużo niżej niż najlepsze ogniwa DSSC które wykazywały w tamtym czasie $\text{PCE} \sim 11\%$, dla zbliżonej architektury.²⁷⁹ Chociaż powyższa praca jest aktualnie cytowana ponad 22 000 razy nic nie wskazywało na to do 2012 roku kiedy opublikowano dwa przełomowe odkrycia. Następnie w 2011 roku grupa prof. Nam Gyu Parka rozwinęła pomysł przez użycie w roli sensybilizatora nanocząstek MAPbI_3 , co doprowadziło do zwiększenia wydajności do 6.5%.³¹⁶ Prawdziwy przełom nastąpił natomiast w 2012 roku kiedy ukazały się dwie bardzo ważne prace. W pierwszej z nich grupa prof. Kanatzidis wykorzystała właściwości samoczynnego p-dopowania CsSnI_3 oraz wykorzystała $\text{CsSnI}_{3-n}\text{F}_n$ jako elektrolit stały w DSSC, składających się z anody $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{N719}$ oraz katody Pt/FTO , co przelożyło się na skokowy wzrost wydajności ogniwa do $\text{PCE} \sim 10.2\%$.³¹⁷ Drugim ważnym przełomem była kolejna praca grupy prof. Miyasaki we współpracy z grupą prof. Snaitha, gdzie ciekły elektrolit został zastąpiony elektrolitem stałym zawierającym półprzewodnik organiczny Spiro – MeOTAD: Li (został wcześniej wykorzystany w DSSC), co przyczyniło się do skoku $\text{PCE} \sim 10.9\%$.³¹⁸ Wyniki obu prac były o tyle nieoczekiwane, że zamiana elektrolitu ciekłego na stały dla klasycznych DSSC zmniejsza wydajność z oczekiwanych 8-12% do 2-4%.³¹⁹



Rysunek 26. Schemat działania ogniw fotowoltaicznych: (a) DSSC z elektrolitem ciekłym,³¹⁵ (b) DSSC z elektrolitem stałym CsSnI₃³¹⁷ oraz (c) pierwszy przykład PSC, używającego Spiro-MeOTAD jako HTL.³²⁰

Początkowe prace naukowe stosowały architekturę ogniw zbliżoną do ogniw DSSC, stosując kolejno TCO/ETL(meso)/perowskit/HTL/Metal (tzw. architektura meso n-i-p), dodając do niej później cienką warstwę TiO₂ pomiędzy TCO i ETL (warstwa blokująca), jednak później wykazano że obecność warstwy mesoporowatej nie jest wymagana i powoduje szybszą degradację perowskitu na granicy warstw, w konsekwencji zaczęto stosować cienkowarstwową architekturę (tzw. planarna n-i-p).² Następne ważne kroki obejmowały pasywację powierzchni perowskitu na granicy warstw z ETL i HTL oraz używanie dodatków będących mediatorem wzrostu perowskitu, który może poprawiać zarodkowanie lub zmieniać rodzaj adduktu, który przekształca się w perowskit.^{43,44} Najczęściej używa się pasywatorów prowadzących do powstania 2D perowskitu lub 1D perowskitoidu na granicy faz. Funkcja pasywatora wpływa na wiele czynników takich jak poprawa stabilności przez zwiększenie hydrofobowości, zmniejszenie ilości defektów strukturalnych na powierzchni ziaren perowskitu oraz efektywniejszą ekstrakcję ładunków przez separację warstw (zmniejsza możliwość powstawania prądu wstecznego). Dodatkowo równolegle rozwijano PSC bazujące na architekturze wywodzącej się z organicznych ogniw fotowoltaicznych, gdzie używano odwróconej architektury p-i-n (tzw. architektura planarna p-i-n lub architektura odwrócona), gdzie używano organicznych materiałów HTL w jako elektrodę przednią (np. PEDOT:PSS) oraz ZnO lub PCBM w ETL jako elektroda tylna.^{321,322} Typowe architektury PSC oraz koncept pasywacji przedstawiono poniżej (Rysunek 27). Rozwój PSC w architekturze odwrótej umożliwił budowę wydajnych urządzeń, dzięki zastosowaniu wysoce wydajnych materiałów HTL niewymagających domieszkowania jonami Li⁺, takich jak organiczne pochodne kwasu fosforowego zawierającego karbazol (np. 4PACz; tzw. SAM; self-assembly monolayer). Dodatkowo dzięki temu obniżono mobilność jonów halogenkowych, co umożliwiło

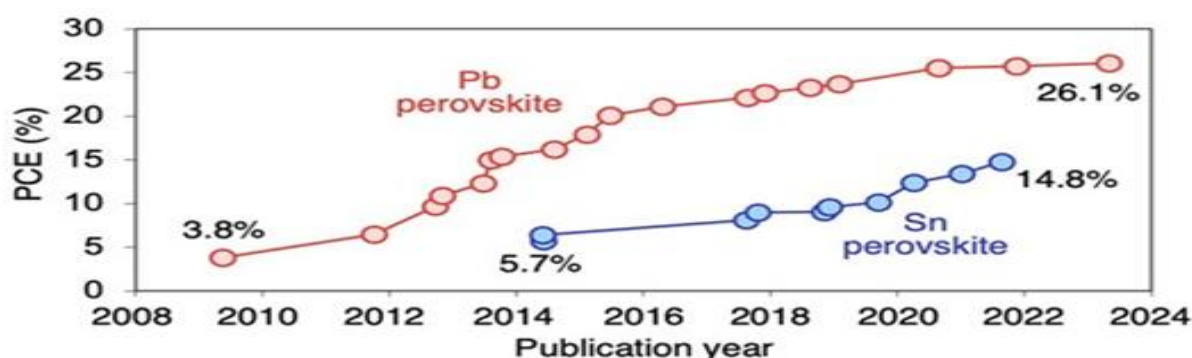
zastąpienie materiału z którego wykonano kontakt ze złota na srebro, które wykazuje większe przewodnictwo elektryczne oraz lepiej dopasowany poziom energii pracy wyjścia.³²³



Rysunek 27. (a)-(c) Wybrane architektury PSC oraz (d) koncept pasywacji granicy warstw.

Rozwój PSC przez ostatnie 15 lat można podzielić na trzy okresy. W latach 2009-2013 kilka grup na świecie prowadziło badania naukowe w dziedzinie PSC, z powodu małej ilości osób posiadających wiedzę w tym zakresie. W tym okresie kilka grup badawczych wyznaczyło standardy postępowania, które następnie stały się wytycznymi dla reszty naukowców. Należy tu wymienić grupy prof. Grätzla (Szwajcaria), prof. Snaitha (Wielka Brytania), prof. Nam-Gyu Parka, prof. Sang Il Seoka (Korea Południowa), prof. Kanatzidis (USA) oraz prof. Miyasaki (Japonia). W kolejnym okresie lat 2013-2018, nastąpiło rozpowszechnienie wiedzy dotyczącej budowy PSC i wiele grup dołączyło do badań. W tym okresie najważniejsze badania dotyczyły inżynierii kompozycyjnej perowskitu, co prowadziło do rozwiązania problemu niskiej trwałości MAPbI₃,

przez zastąpienie go wieloskładnikowymi perowskitami takimi jak $(FA, MA, Cs)Pb(I, Br)_3$, wzorując się na pracy prof. Michaela Saliby, który pracował w tym czasie w grupie prof. Grätzla.¹⁸ W kolejnym okresie 2019-2024 największy nacisk w badaniach był położony na zwiększenie trwałości PSC, co spowodowało wypracowanie metodologii pasywacji granicy perowskitu z HTL i ETL oraz zmniejszenie defektów strukturalnych materiału aktywnego. Jednocześnie chociaż multikomponentowe perowskity halogenkowe zawierających w pozycji krystalograficznej mieszaninę FA/MA/Cs oraz halogenki I/Br w pozycji X, pozwalają na łatwiejsze wykonywania wysoce wydajnych ogniw fotowoltaicznych, materiały ulegają segregacji faz w długim terminie z powodu migracji halogenków oraz powstawania termodynamicznie stabilnych faz 2H i 4H politypu.^{200,201} W związku z tym w ostatnich latach dąży się do stosowania składu jak najbardziej zbliżonego do czystego $FAPbI_3$ oraz jego kinetycznej stabilizacji przez pasywację powierzchni i poprawę wzrostu ziarna perowskitu.^{43,44,55} Po ok 15 latach rozwoju technologii PSC zawierające perowskity ołowiowo-halogenkowe osiągają w 2025 roku certyfikowaną wydajność ogniw w skali laboratoryjnej na poziomie $PCE \sim 26.7\%$,³²⁴ dla nieorganiczno-organicznych perowskitów halogenkowych $(FA_{0.90}MA_{0.05}Cs_{0.05}PbI_3)$ i inżynierii powierzchni HTL. Jednocześnie uzyskano $PCE \sim 22.0\%$ używając w pełni nieorganicznych analogów $CsPbX_3$, osiągając wydajności zbliżone do teoretycznej granicy $PCE \sim 30 - 33\%$ dla materiałów o przerwie energii wzbronionych $E_g \sim 1.5$ eV, oraz krzemu ($PCE \sim 27.6\%$). Chociaż materiały ołowiowo-halogenkowe wykazują dobre właściwości fizykochemiczne ich największą wadą jest wysoka toksyczność wywołana obecnością jonów Pb^{2+} . Dla tego rozwijane są także ogniwa bezołowiowe zawierające perowskity cynowe lub srebrno-bizmutowe oraz o obniżonej zawartości ołowiu np. cynowo-ołowiowe, jednak one osiągają wyraźnie niższe wydajności dochodzące do $PCE \sim 14.8\%$ dla $FASnI_3$ z dodatkami $GuaI$, GeI_2 oraz $EDAI$ ¹³⁴ i 6.5% dla $Cs_2AgBiBr_6:H$.³²⁵

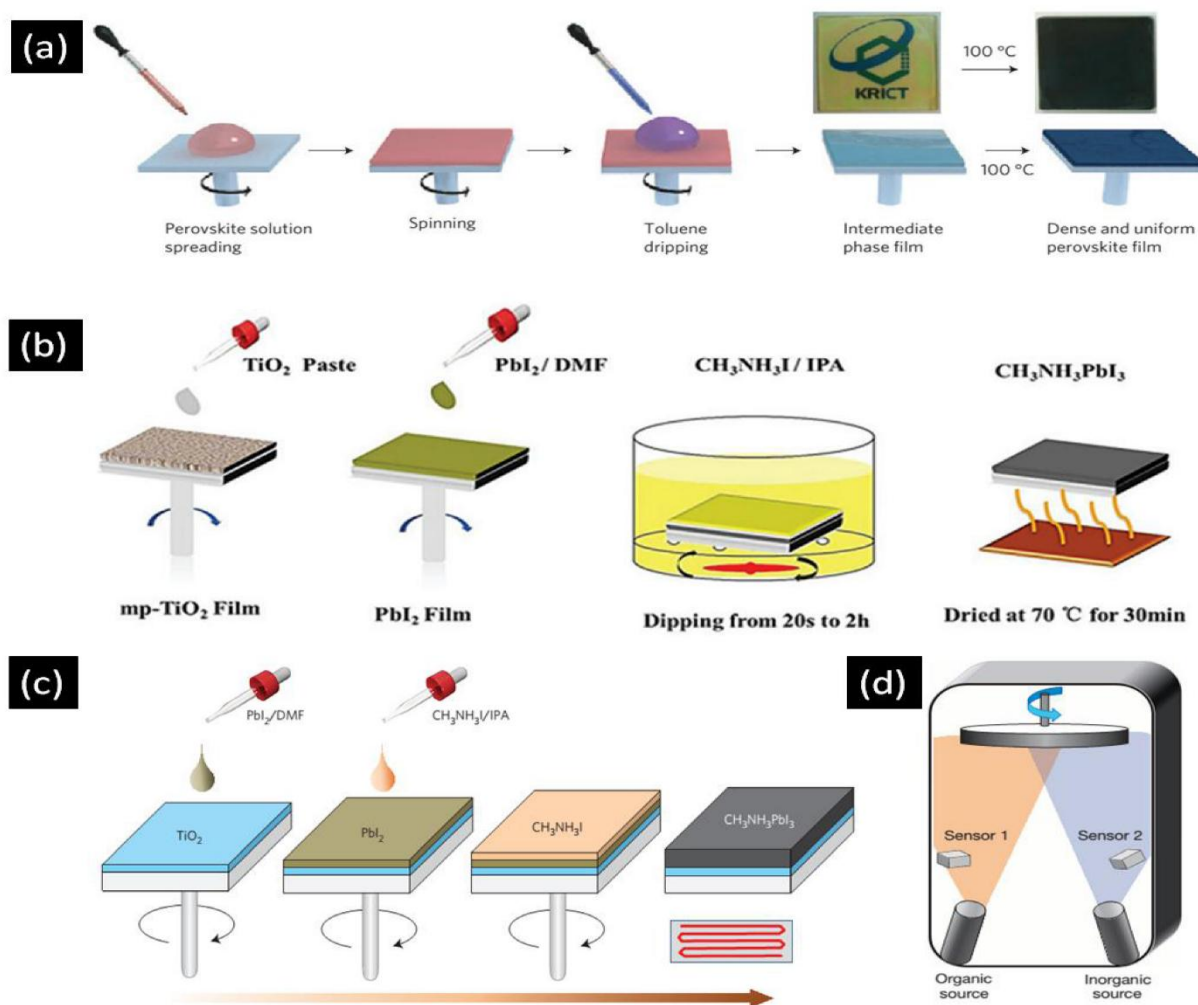


Rysunek 28. Wykres wydajności ogniw PSC, zawierający najwydajniejsze urządzenia zawierające MHPs bazujące na Pb i Sn.

II.3.2. Metody wytwarzania cienkich warstw perowskitów metalo-halogenkowych

NOPH są nietypową grupą materiałów jeśli chodzi o proces nanoszenia na podłoża, ponieważ wbrew np. technologii OPV roztwór nie zawiera „gotowego materiału” (np. MAPbI_3), lecz prekursory (np. MAI i PbI_2), a reakcja zachodzi na powierzchni podłoża. W wyniku czego, cienkie warstwy perowskitów halogenkowych są wysoce wrażliwe na warunki przetwarzania, co wiąże się ze żmudną optymalizacją procesu krystalizacji warstwy oraz mocno wpływa na wydajność operacyjną urządzeń. Progres prowadzący do uzyskania wysokiej jakości warstw perowskitów halogenkowcy używanych w PSC nastąpił dwutorowo. Po pierwsze zaczęto używać materiałów o wyższej trwałości niż MAPbI_3 , takich jak $(\text{FAPbI}_3)_{0.6}(\text{MAPbI}_3)_{0.4}$,³²⁶ $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$,¹⁰⁶ $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbI}_3)_{0.17}(\text{CsI})_n$,¹⁸ by w końcu znowu stosować FAPbI_3 (w celu zmniejszenia segregacji faz).³²⁷ Po drugie nastąpił rozwój technik nanoszenia i stabilizacji materiałów perowskitowych.

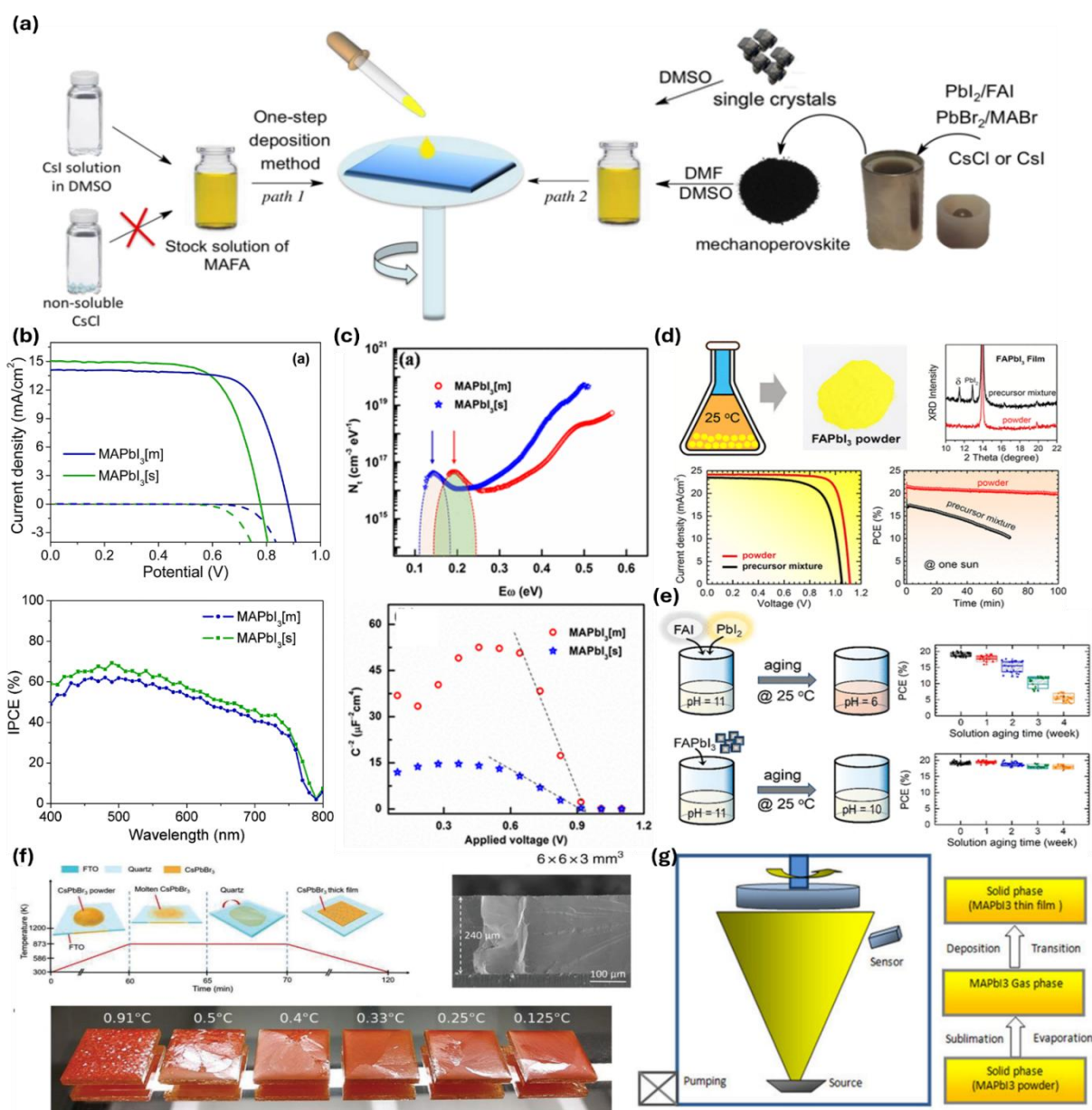
Początkowe prace nad PSC wykorzystywały dwustopniowe użycie procesu powlekania obrotowego do naniesienia MAPbI_3 , gdzie w pierwszym etapie używa się PbI_2 rozpuszczonego w DMSO , a w drugim MAI w IPA . Wadą tej metodologii jest konieczność optymalizacji transportu masy oraz duża zawartość zanieczyszczeń PbI_2 w finalnej warstwie. Następnie uzyskano filmy o lepszych właściwościach przez nanoszenie aminy w procesie zanurzenia w łaźni, zamiast powlekania obrotowego. Największy przetóm nastąpił kiedy uproszczono proces nanoszenia przez powlekanie obrotowe do jednostopniowego nanoszenia roztworu perowskitu przy użyciu wysalacza, która metoda jest do dzisiaj używana jako standard. Dodatkowo zaczęto używać mieszanek DMF/DMSO (np. w stosunku 4:1), dzięki czemu roztwór miał odpowiednią lepkość i lotność oraz pozwalał na kontrolowaną krystalizację przez tworzenie adduktu perowskit-DMSO na powierzchni podłoża.³²⁸ Oprócz używania metod powlekania obrotowego, które jest odpowiednie do budowy małych ogniw fotowoltaicznych trwają intensywne badania nad skalowaniem procesu do większych powierzchni, do czego bardziej odpowiednie są metody używające fazy gazowej takie jak PVD (odparowanie termiczne substratów) lub CVD,³²⁹ drukowanie,³³⁰ czy metody elektrochemiczne.³³¹ Poniżej przedstawiono schemat działania wybranych procedur nanoszenia materiałów perowskitowych (Rysunek 29).



Rysunek 29. Wybrane metody procesowania perowskitów halogenkowych: (a) klasyczne powlekanie obrotowe z wysalaczem (antisolvent), (b) dwustopniowe nanoszenie perowskitu z wykorzystaniem zanurzenia w łaźni (dip coating), (c) dwustopniowy proces nanoszenia perowskitu przez powlekanie obrotowe, (d) dwuskładnikowe nanoszenie metodami PVD.³³²

Równoległe wraz z rozwojem technik otrzymywania materiałów perowskitowych w formie materiałów monokrystalicznych lub polikrystalicznych proszków powstała możliwość wykorzystywania strategii resolubilizacji materiału oraz nanoszenia bezrozpuszczalnikowego (Rysunek 30). Pierwsza praca dotycząca tego zagadnienia powstała w grupie macierzystej w 2015 roku, kiedy przedstawiono możliwość użycia proszków mechanoperowskitów w budowie PSC. W wyniku czego otrzymano ogniwa o podwyższonej wydajności (PCE podniesiono o ~10% wartości początkowej), ale co ważniejsze za każdym razem wykazywano wyższe wartości V_{OC} .²¹ W późniejszej pracy własnej wykazano, że ma to związek z powstawaniem mniejszej defektów powierzchniowych oraz wzrostem większych ziaren o wyższej krystaliczności.²² Dodatkową

zaletą tej metody jest, to że roztwory perowskitów otrzymane przez rozpuszczenie substratów w mieszaninie DMF/DMSO ulegają szybkiemu zakwaszaniu i nie można ich przechowywać dłużej niż kilka dni. Jest to wywołane przez reakcje zachodzące w roztworze, gdzie w wyniku reakcji pomiędzy składnikami znajdującymi się w roztworze powstają związki takie jak HI, I₂, DMA, tiomocznik oraz MFA (kation N-metyloformamidyniowy).^{219,221,226} Jednocześnie wykazano, że roztwory otrzymane przez rozpuszczenie proszków mechanoperowskitów ulegają temu procesowi po kilku tygodniach, co jest związane z tworzeniem się innego adduktu perowskit – DMSO w roztworze. Istnieją też metody nanoszenia perowskitów bezpośrednio na podłoże z pominięciem kroku resolubilizacji. Należy tu wymienić przede wszystkim nanoszenie zawiesin, rozprawdzanie roztopionych materiałów (eng. „melt processing”) oraz metody PVD (odparowanie termiczne lub ablacja laserowa).¹⁵ Pośród nich najbardziej pasująca do produkcji cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych są metody PVD (w szczególności ablacja laserowa), ponieważ pozwala na produkcję warstw o odpowiedniej grubości (rzędu kilkuset nm),^{333–336} ponadto jest to metoda używana do tej pory w przemyśle półprzewodnikowym. Wadą technik PVD jest konieczność dużego nakładu energii oraz praca w zakresie niskich ciśnień, co wiąże się także z izolowaniem układu od otoczenia. Metoda topienia została użyta do otrzymania cienkich filmów materiałów perowskitowych oraz ogniw fotowoltaicznych, jednak największym ograniczeniem tej techniki jest możliwość procesowania materiałów) których $T_{\text{topnienia}} < T_{\text{rozpadu}}$, więc można jej używać tylko dla materiałów nieorganicznych oraz 2D NOPH (Podobnie jak w przypadku technik PVD wiąże się z dużym nakładem energetycznym).

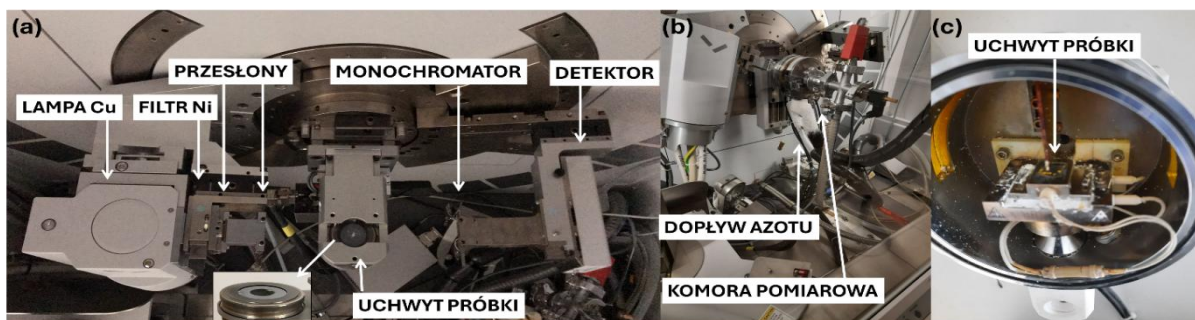


Rysunek 30. Wykorzystanie perowskitów w wytwarzaniu cienkich filmów materiałów przy pomocy technik roztworowych (a) strategię rozpuszczania proszków i monokryształów prowadzące do wytwarzania cienkich warstw (z zaznaczeniem możliwości wykorzystania nierozpuszczalnych prekursorów),^{22,266} (b) wzrost wydajności o PSC o 10% wartości bazowej przy użyciu proszków mechanoperowskitów,²¹ (c) badania elektrochemiczne wykazujące zmniejszenie gęstości defektów strukturalnych,²² (d) różnica wydajności ogniów przy użyciu proszków zsyntezowanych metodą solwotermalną,³³⁷ (e) zmniejszenie zakwaszenia roztworu prekursora związane z obecnością innego adduktu Pb-rozpuszczalnik w roztworze.²⁷⁸ (f) otrzymywanie warstwy CsPbBr_3 otrzymane w procesie topienia,³³⁸ (g) schemat nanoszenia MAPbI_3 przez odparowanie (PVD).³³⁹

III. Część eksperymentalna

III.1. Aparatura stosowana do badań struktury i właściwości związków

Dyfrakcja proszkowa (PXRD): zostały wykonane w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie na dyfraktometrze PANalytical Empyrean z lampą miedziową Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) w geometrii BraggBrentano na płytce krzemowej o zerowej dyfrakcji. Temperaturowo-zależne pomiary dyfrakcyjne zostały wykonane na tym samym urządzeniu, przy użyciu sterowanej komputerowo przystawki dostarczonej przez producenta (Rysunek 31).



Rysunek 31. Aparatura PXRD PANalytical Empyrean: (a) wnętrze dyfraktometru w ustawieniu używanym w pomiarach dyfrakcji proszków na podłożu krzemowym, (b-c) wnętrze dyfraktometru w ustawieniu używanym w eksperymentach in-situ vt-PXRD.

Struktura materiałów została potwierdzona na podstawie położenia refleksów dyfrakcyjnych i porównania ich z dostępnymi w literaturze odnośnikami. Na podstawie prawa Bragga ($n\lambda = 2d\sin(\theta)$) oraz zależności odległości międzypłaszczyznowych i indeksów Millera opisywanej równaniem $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$, oszacowano długość boku komórki elementarnej jako średnią arytmetyczną wartości kolejnych płaszczyzn. Przykładowo α – MASnI_3 otrzymany w procesie mechanochemicznym, krystalizuje w grupie $Pm\bar{3}m$ układu regularnego. Rozmieszczenie charakterystycznych refleksów dyfrakcji zaobserwowano dla 2θ wynoszącym odpowiednio 14.2° , 24.7° , 28.6° , 32.1° , 40.9° , 43.5° oraz 48.4° , odpowiadając kolejno płaszczyznom dyfrakcji: (100), (111), (200), (210), (220), (300) oraz (311), co odpowiada wartości stałych sieci krystalograficznej $a = b = c = 6.23 \text{ \AA}$, co jest zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi.¹¹ Dla materiałów o niższej symetrii długości boków zostały oszacowane na podstawie pozycji wybranych refleksów dyfrakcji (np. (110) oraz (002) dla materiałów o strukturze δ_n -perowskitoidu (2H polityp; $P6_3mc$), lub przy pomocy analizy metodą Rietvela (porównując ze strukturami referencyjnymi dostępnymi w literaturze).

Spektroskopia absorpcyjna UV-Vis-NIR: Widma absorpcyjne materiałów zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej za pomocą spektrofotometru UV-2600 firmy Shimadzu w zakresie 200-1400 nm w trybie odbiciowym, używając sfery całkującej jako detektora. Jako materiał referencyjny, który nie absorbuje światła użyto BaSO_4 . Próbkę do pomiaru została wykonana przez nakładanie proszku na powierzchnię materiału (celowo nie mieszano fizycznie BaSO_4 i materiałów perowskitowych by uniemożliwić wymianę jonów). Widma UV-Vis-NIR zostały użyte do oszacowania przerwy energii wzbronionych metodą Tauca.

Spektroskopia fotoluminescencyjna: Pomiary widma emisyjnych zostały wykonane na spektrofotometrze Quantaaurus-Tau C11367 firmy Hamamatsu, który jest zaopatrzony w diody pulsowe LED z modułem fotopowielacza PMT. Pomiary wykonano w ciele stałym używając kuwet kwarcowych lub szklanych. Pomiar czasowo rozdzielczego zaniku luminescencji był wykonywany w punkcie odpowiadającemu najintensywniejszemu punktowi luminescencji.

III.2. Mechanosynteza – uwagi ogólne

Polikrystaliczne perowskity halogenkowe zostały otrzymane w procesie mechanochemicznym. Substraty zostały umieszczone w naczyniu mielącym w atmosferze argonu w komorze rękawicowej ($\text{H}_2\text{O} \sim 1\text{ppm}$, $\text{O}_2 \sim 1\text{ppm}$). Poniżej przykładowe procedury eksperymentalne używane w trakcie badań.

Ścieżka 1 (Retsch MM400; misa metalowa – stal 10 ml): 0.5-2.0 mmol substratów zostało umieszczone w naczyniach mielących (stal nierdzewna 10 ml) wraz z 1 kulą stalową ($\varnothing = 10\text{ mm}$), które były umieszczone w młynie RETSCH MM400 (standardowo 25 Hz, 30 min). Nie używano tej procedury często, ponieważ stale jest krucha oraz koroduje w kontakcie z halogenkami ołowiu.

Ścieżka 2 (Retsch MM400; misa ceramiczna – agat 10ml): 0.5-2.0 mmol substratów zostało umieszczone w naczyniach mielących (agat 10 ml) wraz z 1 kulą agatową ($\varnothing = 10\text{ mm}$), które były umieszczone w młynie RETSCH MM400 (standardowo 30 Hz, 30 min). Procedura używana przede wszystkim w latach 2016-2018, zaniechana z powodu kruchości mis agatowych.

Ścieżka 3 (Retsch MM400; misa polimerowa – PTFE 14ml): 0.5-4.0 mmol substratów zostało umieszczone w naczyniach mielących (PTFE 14ml, In-solito technologies lub podobne wykonane na zamówienie w warsztacie IChF) wraz z 1 kulą agatową ($\varnothing = 15\text{ mm}$), które były umieszczone w młynie RETSCH MM400 (standardowo 30 Hz, 30 min). Mielenie przetestowano dla

różnych ilości kul agatowych oraz cyrkoniovych o różnych średnicach, dostając gorsze wyniki. Procedury używano do syntezy większych ilości materiałów w jednym cyklu.

Ścieżka 4 (Retsch MM400; misa polimerowa – PMMA14ml): 0.5-1.0 mmol substratów zostało umieszczone w naczyniach mielących (stalowa 10ml) wraz z 1 kulą agatową ($\varnothing = 15$ mm), które były umieszczone w młynie RETSCH MM400 (standardowo 30 Hz, 30 min). Mielenie przetestowano dla różnych ilości kul agatowych oraz cyrkoniovych o różnych średnicach. Misy te są dogodne do synchrotronowych eksperymentów in-situ XRD. Misy nadawały się do kilkukrotnego użycia, następnie pękały. Dodatkowo ulegały zmatowieniu i rozpuszczeniu w kontakcie z rozpuszczalnikami organicznymi.

Ścieżka 5 (Retsch MM400; misa polimerowa – PP 2ml): 0.5-1.0 mmol substratów zostało umieszczone w naczyniach mielących (fiolka typu eppendorf 2 ml; zamknięcie z o-ringiem) wraz z 3-5 kulami agatowymi ($\varnothing = 5$ mm), które były umieszczone w młynie RETSCH MM400 (standardowo 30Hz, 30 min) w adapterze polimerowym na 5 próbek (PTFE, Retsch). Przetestowano ok 5 rodzajów fiolek. Problemem dla części z nich były nakrętki pękające w trakcie reakcji, oraz niedoreagowywanie substratów w przypadku fiolek zakończonych stożkowo. Najlepsze wyniki uzyskano dla fiolek z uszczelnieniem (o-ring w nakrętce) firmy Bionovo. Warto zaznaczyć, że fiolki innych dostawców często pękały w trakcie procesów mechanochemicznych. Zbadano także reakcje z kulami stalowymi, cyrkoniovymi (ZrO_2) oraz wykonanymi z węgla wolframu (WC), jednak najlepiej sprawdzały się kule agatowe z powodu mniejszej masy. Procedura używana jako dominująca po 2018 roku.

Ścieżka 6 (Pulverisette 7 Premium line; misa agatowa 20ml): 0.5-15.0 mmol substratów zostało umieszczone w naczyniach mielących (agatowa, 20 ml) wraz z 4 kulami agatowymi ($\varnothing = 10$ mm) oraz dodatkowo 10-20 kulami agatowymi dla większych wsadów ($\varnothing = 5$ mm), które były umieszczone w młynie Pulverisette 7 premium line. Procedury używano do syntezy większych ilości materiałów. Optymalizacja procesu, wymagałaby misa mieląca była wypełniona minimum 4 kulami agatowymi o średnicy 10 mm, w przeciwnym razie reakcja nie dochodziła do końca.

Ścieżka 7 (moździerz oraz tłuczek, mielenie ręczne): 1.0 mmol substratów zostało umieszczona w agatowym moździerzu ręcznym. Następnie następowało ucieranie tłuczkiem. Co 5 minut mieszanina była zeskrobywana ze ścianek przy pomocy metalowej szpatułki. Po ok 30-60 minutach następował koniec dalszego postępu reakcji, a produkt pozostawał częściowo zanieczyszczony małą ilością substratów z limitowania dyfuzji przez słaby transport masy w układzie.

III.3. Mechanochemia materiałów perowskitowych

Perowskity halogenkowo ołowiowe $APbX_3$ zostały w procesie mechanochemicznym przy użyciu automatycznego młyna mielącego. W typowej procedurze otrzymywano 0.5 mmol produktu. Substraty umieszczono w naczyniu polimerowym 2 ml oraz dodano 4 kule agatowe ($\varnothing = 5\text{mm}$) oraz ucierano przez 30 min przy 30Hz dla materiałów A-pojedynczych oraz 60 min przy 30 Hz dla materiałów A-wielokrotnych. Przykładowo, żeby otrzymać $MAPbI_3$ użyto MAI oraz PbI_2 w stosunku molowym 1:1, $GuaPbI_3$ użyto $GuaI$ oraz w stosunku molowym 1:1, dla $Gua_{0.25}MA_{0.75}PbI_3$ użyto $GuaI$, MAI i PbI_2 w stosunku molowym 0.25:0.75:1. Inne materiały otrzymano w analogiczny sposób. W trakcie eksperymentów zachowano stosunek masy kul do substratów ~15. Poniżej lista przykładowych naważek użytych w trakcie eksperymentów.

Materiały proste:

CsPbI₃: CsI (0.5 mmol, 129.9 mg), PbI_2 (0.5 mmol, 230.5 mg).

MAPbI₃: MAI (0.5 mmol, 79.5 mg), PbI_2 (0.5 mmol, 230.5 mg).

FAPbI₃: FAI (0.5 mmol, 86.0 mg), PbI_2 (0.5 mmol, 230.5 mg).

ImPbI₃: FAI (0.5 mmol, 98.0 mg), PbI_2 (0.5 mmol, 230.5 mg).

DMAPbI₃: DMAI (0.5 mmol, 86.5 mg), PbI_2 (0.5 mmol, 230.5 mg).

EAPbI₃: EAI (0.5 mmol, 86.5 mg), PbI_2 (0.5 mmol, 230.5 mg).

AcaPbI₃: AcaI (0.5 mmol, 93.0 mg), PbI_2 (0.5 mmol, 230.5 mg).

GuaPbI₃: $GuaI$ (0.5 mmol, 93.5 mg), PbI_2 (0.5 mmol, 230.5 mg).

IPAPbI₃: IPAI (0.5 mmol, 93.5 mg), PbI_2 (0.5 mmol, 230.5 mg).

CsSnI₃: CsI (0.5 mmol, 129.9 mg), SnI_2 (0.5 mmol, 186.25 mg).

MASnI₃: MAI (0.5 mmol, 79.5 mg), SnI_2 (0.5 mmol, 186.25 mg).

FASnI₃: FAI (0.5 mmol, 86.0 mg), SnI_2 (0.5 mmol, 186.25 mg).

ImSnI₃: FAI (0.5 mmol, 98.0 mg), SnI_2 (0.5 mmol, 186.25 mg).

DMASnI₃: DMAI (0.5 mmol, 86.5 mg), SnI_2 (0.5 mmol, 186.25 mg).

EASnI₃: EAI (0.5 mmol, 86.5 mg), SnI_2 (0.5 mmol, 186.25 mg).

AcaSnI₃: AcaI (0.5 mmol, 93.0 mg), SnI₂ (0.5 mmol, 186.25 mg).

GuaSnI₃: GuaI (0.5 mmol, 93.5 mg), SnI₂ (0.5 mmol, 186.25 mg).

IPASnI₃: IPaI (0.5 mmol, 93.5 mg), SnI₂ (0.5 mmol, 186.25 mg).

Cs₂AgBiI₆: CsI (259.8 mg, 1.00 mmol), AgI (117.4 mg, 0.5 mmol), BiI₃ (294.9 mg, 0.50 mmol)

Cs₂AgBiBr₆: CsBr (212.8 mg, 1.00 mmol) AgBr (93.9 mg, 0.50 mmol), BiBr₃ (224.4 mg, 0.50 mmol)

Cs₂AgBiCl₆: CsCl (168.4 mg, 1.00 mmol), AgCl (71.7 mg, 0.50 mmol), BiCl₃ (157.7 mg, 0.50 mmol)

Cs₂AgBiCl₃Br₃: CsBr (212.8 mg, 1.00 mmol) AgBr (93.9 mg, 0.50 mmol), and BiCl₃ (157.7 mg, 0.50 mmol)

Cs₂AgBiCl₃I₃: CsI (259.8 mg, 1.00 mmol), AgCl (71.7 mg, 0.5 mmol), and BiCl₃ (105.1 mg, 0.33 mmol),
BiI₃ (98.3 mg, 0.17 mmol)

Cs₂AgBiBr₃I₃: CsI (259.8 mg, 1.00 mmol) AgBr (93.9 mg, 0.50 mmol), BiBr₃ (149.6 mg, 0.33 mmol) and
BiI₃ (98.3 mg, 0.17 mmol),

Cs₃Bi₂I₉: CsI (155.9 mg, 0.6 mmol), BiI₃ (235.9 mg, 0.4 mmol),

Cs₂AgI₃: CsI (259.8 mg, 1 mmol), AgI (117.4 mg, 0.5 mmol),

Cs₃Bi₂Br₉: CsBr (127.7 mg, 0.6 mmol), BiBr₃ (179.5 mg, 0.4 mmol),

Cs₃Bi₂Cl₉: CsCl (101.0 mg, 0.6 mmol), BiCl₃ (126.1 mg, 0.4 mmol).

MA₂CuCl₄: MAcl (67.5 mg; 1mmol), CuCl₂ (67.2 mg; 0.5 mmol).

MA₂PdCl₄: MAcl (67.5 mg; 1mmol), PdCl₂ (88.7 mg; 0.5 mmol).

MA₂FeCl₄: : MAcl (67.5 mg; 1mmol), FeCl₂ (63.4 mg; 0.5 mmol).

MA₂CuCl₄:: MAcl (67.5 mg; 1mmol), CuCl₂ (62.9 mg; 0.5 mmol).

MA₂Cu_{0.5}Pd_{0.5}Cl₄: MAcl (67.5 mg; 1mmol), CuCl₂ (33.6 mg; 0.25 mmol, PdCl₂ (44.3 ; 0.25 mmol)

MA₂Fe_{0.5}Mn_{0.5}Cl₄: MAcl (67.5 mg; 1mmol), FeCl₂ (31.7 mg; 0.25 mmol, MnCl₂ (31.4 ; 0.25 mmol)

Materiały A-wielokrotne:

FA_{0.75}MA_{0.25}PbI₃: FAI (0.375 mmol, 64.5 mg), MAI (0.125 mmol, 19.9 mg), PbI₂ (0.5 mmol, 230.5 mg)

Im_{0.10}MA_{0.90}PbI₃: ImI (0.05 mmol, 9.8 mg), MAI (0.45 mmol, 71.5 mg), PbI₂ (0.5 mmol, 230.5 mg)

DMA_{0.15}MA_{0.85}PbI₃: ImI (0.075 mmol, 14.7 mg), MAI (0.425 mmol, 67.6 mg), PbI₂ (0.5 mmol, 230.5 mg)

EA_{0.40}MA_{0.60}PbI₃: EAI (0.2 mmol, 39.2 mg), MAI (0.3 mmol, 47.7 mg), PbI₂ (0.5 mmol, 230.5 mg)

Aca_{0.15}MA_{0.85}PbI₃: AcaI (0.075 mmol, 14.7 mg), MAI (0.375 mmol, 67.6 mg), PbI₂ (0.5 mmol, 230.5 mg)

Gua_{0.25}MA_{0.75}PbI₃: Gual (0.25 mmol, 23.4 mg), MAI (0.375 mmol, 59.6 mg), PbI₂ (0.5 mmol, 230.5 mg)

Gua_{0.05}FA_{0.70}MA_{0.25}PbI₃: Gual (0.025 mmol, 4.7 mg), FAI (0.35 mmol, 60.2 mg), MAI (0.125 mmol, 19.9 mg) PbI₂ (0.5 mmol, 230.5 mg)

Gua_{0.05}FA_{0.85}Cs_{0.1}PbI₃: Gual (0.025 mmol, 4.7 mg), FAI (0.425 mmol, 73.1 mg), CsI (0.05 mmol, 7.9 mg) PbI₂ (0.5 mmol, 230.5 mg)

FA_{0.75}MA_{0.25}SnI₃: FAI (0.375 mmol, 64.5 mg), MAI (0.125 mmol, 19.9 mg), SnI₂ (0.5 mmol, 186.25 mg)

Im_{0.10}MA_{0.90}SnI₃: ImI (0.05 mmol, 9.8 mg), MAI (0.45 mmol, 71.5 mg), SnI₂ (0.5 mmol, 186.25 mg)

DMA_{0.15}MA_{0.85}SnI₃: ImI (0.075 mmol, 14.7 mg), MAI (0.425 mmol, 67.6 mg), SnI₂ (0.5 mmol, 186.25 mg)

EA_{0.40}MA_{0.60}SnI₃: EAI (0.2 mmol, 39.2 mg), MAI (0.3 mmol, 47.7 mg), SnI₂ (0.5 mmol, 186.25 mg)

Aca_{0.15}MA_{0.85}SnI₃: AcaI (0.075 mmol, 14.7 mg), MAI (0.375 mmol, 67.6 mg), SnI₂ (0.5 mmol, 186.25 mg)

Gua_{0.25}MA_{0.75}SnI₃: Gual (0.25 mmol, 23.4 mg), MAI (0.375 mmol, 59.6 mg), SnI₂ (0.5 mmol, 186.25 mg)

IV. Wyniki własne i dyskusja.

Niniejszy rozdział poświęcono wynikom badań i dyskusji przeprowadzonych w ramach prezentowanej rozprawy doktorskiej, która obejmuje zagadnienia związane z opracowaniem nowych materiałów o strukturze perowskitu halogenkowego na potrzeby fotowoltaiki. Wspomniany rozdział podzielono na cztery części. Kolejne podrozdziały opisują inżynierię kompozycyjną perowskitów metalo-halogenkowych zawierających jony metali grupy p, takie jak Pb^{2+} (IV.1.), Sn^{2+} (IV.2.), Bi^{3+} (IV.3.) oraz wybranych jonów M^{2+} metali przejściowych (IV.4.). Pierwszy podrozdział (IV.2.) skupia się na A-mieszanych perowskitach ołowiowo-halogenkowych, w szczególności poruszając temat wbudowywania się kationów o nadmiarowym rozmiarze („przerośniętych”) w sieć perowskitu. Drugi podrozdział (IV.2.) przenosi w sposób racjonalny nowo zdobytą wiedzę na perowskity A-mieszane perowskity cynowo-halogenkowe. Trzecia część badań własnych (IV.3.) skupia się na chemii perowskitów cesowo-srebrowo-bismutowych, w szczególności na problemie możliwości obsadzenia pozycji X przez aniony jodkowe, oraz próbach mechanosyntezy Cs_2AgBiI_6 . Czwarty i ostatni podrozdział przedstawia (IV.4.) przedstawia inżynierię kompozycyjną materiałów o wzorze ogólnym $MA_2M(II)X_4$, w którym opisano bogactwo strukturalne materiałów perowskitoidowych oraz 2D perowskitowych.

IV.1. Mechanosynteza mieszanych perowskitów ołowiowo-halogenowych typu

$A_nMA_{1-n}PbI_3$ i $A_nFA_{1-n}PbI_3$

Największą wadą organiczno-nieorganicznych perowskitów ołowiowych jest ich wrażliwość na czynniki zewnętrzne, powodująca rozpad kationu organicznego znajdującego się w pozycji krystalograficznej A-perowskitu. Użycie podstawowego materiału z tej grupy w fotowoltaice jakim jest $MAPbI_3$, jest trudne technicznie ponieważ kation metyloamoniowy łatwo ulega degradacji pod wpływem czynników zewnętrznych jak np. temperatura, światło oraz wilgoć i tlen pochodzące z powietrza. W wyniku czego powstaje głównie PbI_2 oraz lotne związki organiczne: CH_3NH_2 i HI lub CH_3I oraz NH_3 .^{188,192,196,344,345} Z tego powodu większość późniejszych prac używa jako materiału aktywnego perowskitów zawierających duże ilości jonów FA, który z kolei powoduje tworzenie się nieaktywnej fazy δ -perowskitoidu, który ulega przekształceniu w meta-stabilną fazę α -perowskitu po wygrzaniu do ok $150^\circ C$.^{18,53} W momencie planowania tej części rozprawy doktorskiej opis tworzenia się kryształów mieszanych perowskitów halogenkowych był obszarem badań, w którym było dużo więcej pytań niż odpowiedzi. W związku z tym postanowiono opisać możliwość tworzenia się mieszanych A-podwójnych faz $A_{1-n}MA_nPbI_3$, gdzie A to

odpowiednio FA, Gua, Aca, Im oraz EA. Zbadano także wybrane wieloskładnikowe fazy takie jak $FA_aGua_bCs_cPbI_3$, $FA_aGua_bMA_cPbI_3$ oraz $FA_aGua_bMA_cCs_dPbI_3$. Z pośród przedstawionych związków tylko układy $FA_{1-n}MA_nPbI_3$ oraz $FA_{1-n}Cs_nPbI_3$ były opisane przez zespół prof. Michaela Grätzla z EPFL.^{18,326} Prace te bazowała na opisie ogniw fotowoltaicznych, w związku z czym jej wyniki wymagały udokładnienia, w związku z małą rozdzielczością badań dyfrakcyjnych cienkich filmów materiałów półprzewodnikowych. Początkowo zakładano, że pozostałe materiały nie tworzą układów A-podwójnych perowskitów halogenkowych z powodu dużego promienia jonowego kationów takich jak Gua, Aca, EA, DMA i Im.³

IV.1.1. Jednoskładnikowe perowskitów i perowskitoidów $APbI_3$

Wykonano eksperyment kontrolny, w którym przygotowano materiały perowskitoidowe $APbI_3$, które były wykorzystane jako referencja zanieczyszczeń w przygotowaniu A-podwójnych perowskitów (II)-halogenkowych $A_nMA_{1-n}PbI_3$ ($A = MA, FA, Im, DMA, EA, Aca, IPA, Gua$). Materiały zostały przygotowane przez ucieranie substratów PbI_2 i AI w stechiometrycznej proporcji w miksującym młynie kulowym. Struktura i właściwości produktów zostały potwierdzone przy pomocy dyfrakcji proszkowej oraz odbiciowej spektroskopii UV-Vis-NIR (Tabela 3 i Rysunek 33). W wyniku procesu otrzymano czarny proszek $\beta - MAPbI_3$, oraz żółte proszki $\delta_o - CsPbI_3$, $\delta_h - ImPbI_3$, $\delta_h - DMAPbI_3$, $\delta_h - EAPbI_3$, $\delta_h - IPAPbI_3$, $\delta_h - AcaPbI_3$, $\delta_o - GuaPbI_3$ i $IPAPbI_3$. W przypadku $FAPbI_3$ kolor materiału po procesie zależał od warunków syntezy i był żółty (czysta faza $\delta_h - FAPbI_3$), czarny (mieszanina faz $\alpha/\delta_h - FAPbI_3$ z dużą zawartością fazy α) lub brązowy (mieszanina faz $\alpha/\delta_h - FAPbI_3$ z małą ilością fazy α). Wyniki części eksperymentów są zgodne z wcześniejszymi pracami, gdzie struktura materiałów została określona na podstawie dyfrakcji monokryształów otrzymanych w procesie roztworowym.

Tabela 3. zawiera szerokość przerwy energii wzbronionych oraz dane krystalograficzne opisywanych materiałów badanych w temperaturze pokojowej. Rysunek 33 przedstawia schemat procesu, dyfrakcję proszkową, spektroskopie ss-UV-Vis-NIR oraz E_g i dane krystalograficzne w funkcji składu otrzymanych materiałów $APbI_3$. W związku z obserwacją występowania części nowo otrzymanych materiałów $APbI_3$ w innych formach krystalicznych niż opisanych w literaturze (np. $AcaPbI_3$ oraz $ImPbI_3$), postanowiłem kontynuować pracę w tym kierunku, jednak zakres badań wykracza poza ramy rozprawy doktorskiej. Określono zależności zmian struktury krystalicznej materiałów perowskitoidowych w zależności od temperatury oraz składu chemicznego. Badania mają na celu zarówno określenie, czy rozbieżności wyznaczenia struktury wynikają z różnicy temperatury pomiaru, lecz także czy badane materiały nie ulegną

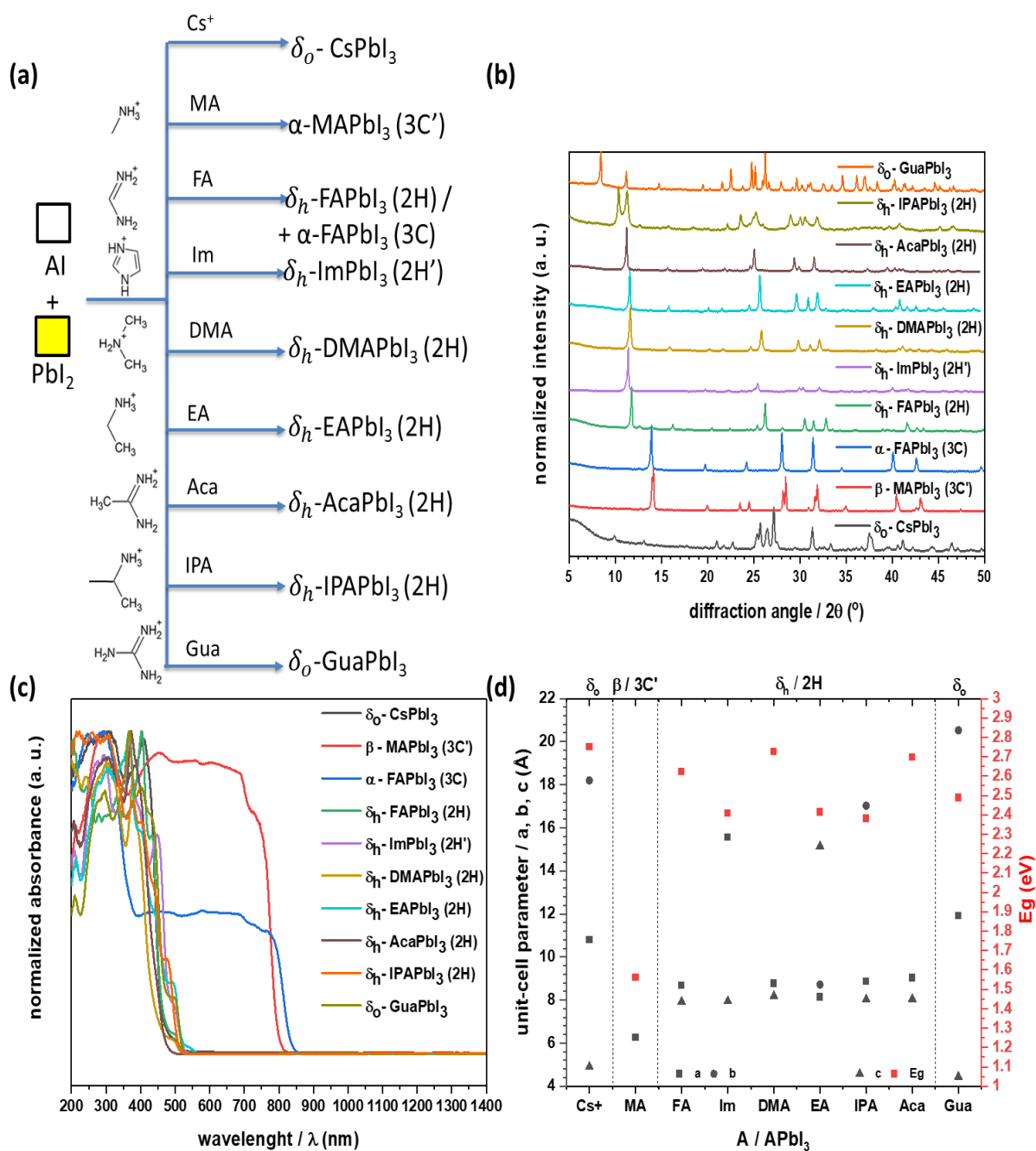
przekształceniu do faz perowskitowych pod wpływem wysokiej temperatury, podobnie jak np. $FAPbI_3$.¹¹ W tym celu przeprowadzono badania vt-PXRD, a także dla wybranych materiałów podjęto się rozwiązywania struktury na podstawie dyfrakcji monokryształów. Następnie na podstawie danych dyfrakcyjnych oszacowano zmianę długości boków komórki elementarnej w funkcji temperatury oraz opisano przejścia fazowe. Wartość najniższej temperatury wynika z możliwości układu pomiarowego, w którym próbka jest chłodzona oparami ciekłego azotu w kontakcie z powietrzem. W wyniku badań własnych przedstawiono rekordową ilość struktur polimorficznych dla układu perowskitoidowego, wykazując istnienie dziewięciu form krystalicznych $AcaPbI_3$ w warunkach zmiennej temperatury i wysokiego ciśnienia (Rysunek 32).²⁸



Rysunek 32. Poglądowe przedstawienie δ_h – $AcaPbI_3$ otrzymanych w trakcie prac (a) w formie monokrystalicznej, (b) przed i (c) po procesie syntezy mechanochemicznej.

Tabela 3. Struktura perowskitów i perowskitoidów ołowiowo-halogenkowych otrzymanych w trakcie prac badawczych (w komorze dyfraktometru panowała temperatura 300 ± 2 K)

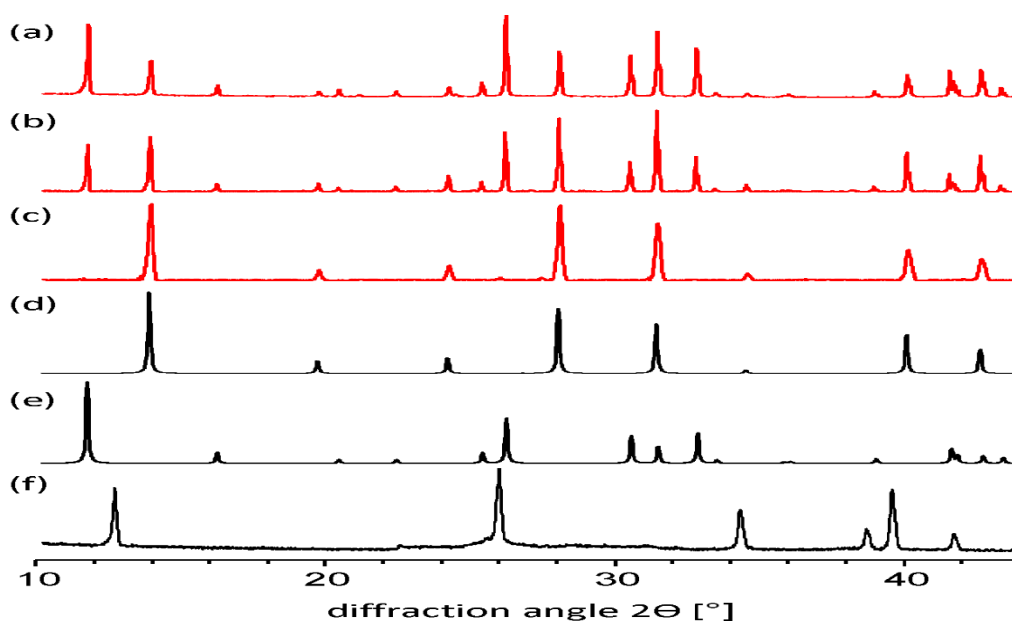
Skład produktu (polityp)	Grupa przestrzenna	Parametry komórki elementarnej (Å)	Kolor materiału	E_g (eV)	Oдноśnik literaturowy	
					Zgodny	Sprzeczny
$\delta_o - CsPbI_3$	$Pnmb$	$a = 10.8$ $b = 18.2$ $c = 4.9$	żółty	2.75	³²	
$\beta - MAPbI_3$ (3C')	$P4mbm$	$a = 6.27$	czarny	1.56	¹¹ 24c	
$\alpha - FAPbI_3$ (3C)*	$Pm\bar{3}m$	$a = 6.36$	czarny	1.49	¹¹ 24c	
$\delta_h - FAPbI_3$ (2H)	$P6_3mc$	$a = 8.67$ $c = 7.92$	żółty	2.62	¹¹ 24c	
$\delta_h - ImPbI_3$ (2H')	$P6_3$	$a = 15.56$ $c = 7.95$	żółty	2.41		^{96b}
$\delta_h - DMAPbI_3$ (2H)	$P6_3mc$	$a = 8.77$ $c = 8.19$	żółty	2.72	³⁷	
$\delta_h - EAPbI_3$ (2H)	$Pnma$	$a = 8.15$ $b = 8.72$ $c = 15.14$	żółty	2.41	⁸⁶	
$\delta_h - AcaPbI_3$ (2H)	$P6_3mc$	$a = 9.03$ $c = 8.05$	żółty	2.69	^{28c}	^{346b}
$\delta_o - GuaPbI_3$	$Pnma$	$a = 11.91$ $b = 20.52$ $c = 4.44$	żółty	2.48	³⁸ ^{25c}	^{94a}
$\delta_h - IPAPbI_3$ (2H)	$Pmcm$	$a = 8.87$ $b = 17.03$ $c = 8.03$	żółty	2.38	⁹⁹	
<i>a – struktura niezgodna z danymi literaturowymi (pomiar w RT)</i> <i>b – struktura niezgodna z danymi literaturowymi (pomiar w niskiej temperaturze np. 100 K)</i> <i>c – praca własna</i> <i>*Materiał ulega samorzutnej przemianie do $\delta_h - FAPbI_3$ (2H)</i>						



Rysunek 33 Właściwości materiałów typu APbI_3 : (a) schemat reakcji, (b) dyfraktogramy proszkowe, (c) widma UV-Vis-NIR, (d) parametry komórki elementarnej i przerwa energii wzbronionej w funkcji składu, (e) wizualizacja przykładowych struktur perowskitoidowych wzdłuż kierunku propagacji podsieci nieorganicznej z zaznaczoną komórką elementarną.

IV.1.2. Struktura i właściwości mieszanych perowskitów $FA_nMA_{1-n}PbI_3$

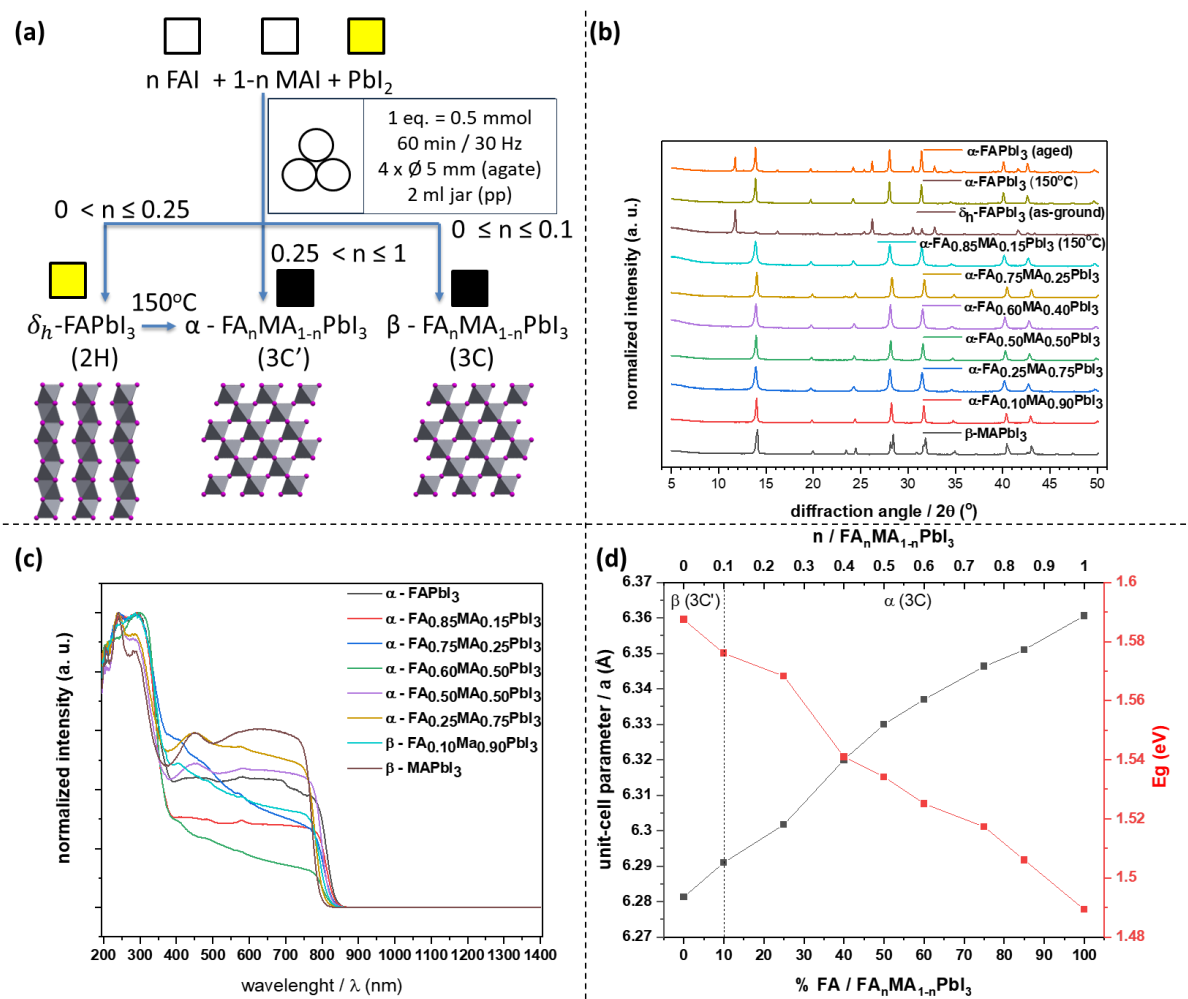
Przygotowano serię mieszanych materiałów $FA_nMA_{1-n}PbI_3$ ($0 \leq n \leq 1$) w procesie syntezy mechanochemicznej, poprzez ucieranie FAI, MAI oraz PbI_2 w automatycznym młynie kulowym w atmosferze argonu. Wykazano przy użyciu metody mechanochemicznej, że struktura α – perowskitu materiałów zawierających jony FA może być stabilizowana przez ich częściową substytucję jonami MA. Wcześniejsze prace pokazywały, że stabilizacja zachodzi dla układów $FA_nMA_{1-n}PbI_3$ ($0 \leq n \leq 0.40$), bazując na analizie składu cienkich filmów materiałów perowskitowych używanych w ogniwach fotowoltaicznych.³²⁶ Na podstawie badań PXRD proszków mechanoperowskitów (Rysunek 34),²⁴ określono skład materiałów bogatych w FA ($0 \leq n \leq 0.25$), który wykazywał występowanie dwóch faz δ – perowskitoidu oraz α -perowskitu, podczas gdy układy $FA_nMA_{1-n}PbI_3$, krystalizował w grupie $Pm\bar{3}m$ układu regularnego ($0.25 \leq n \leq 0.9$) lub $P4/mbm$ układu tetragonalnego ($0.9 \leq n \leq 1.0$) i wykazywały odpowiednio budowę α – perowskitu lub β – perowskitu, tworząc kryształy mieszane o stechiometrii zgodnej z proporcją substratów oraz prawem Vegarda podobnie jak w innym późniejszym badaniu.³⁴⁷



Rysunek 34. Dyfraktogramy świeżo utartych mechanoperowskitów (a)-(c) oraz dyfraktogramy referencyjne (d)-(f): (a) $FA_{0.15}MA_{0.85}PbI_3$; (b) $FA_{0.20}MA_{0.80}PbI_3$; (c) $FA_{0.75}MA_{0.25}PbI_3$; (d) α – $FAPbI_3$ (czarna faza); (e) δ – $FAPbI_3$ (żółta faza); (f) PbI_2

Na podstawie pozycji refleksów dyfrakcyjnych, ustalono, że stała sieci krystalograficzna zmienia się od ok. 6.28 Å dla $MAPbI_3$ do 6.34 Å dla $FA_{0.75}MA_{0.25}PbI_3$ oraz 6.36 Å dla $FAPbI_3$, uzyskanego przez wygrzewanie proszku δ – $FAPbI_3$ w temperaturze 150°C przez 30 min. Szerokość przerwy

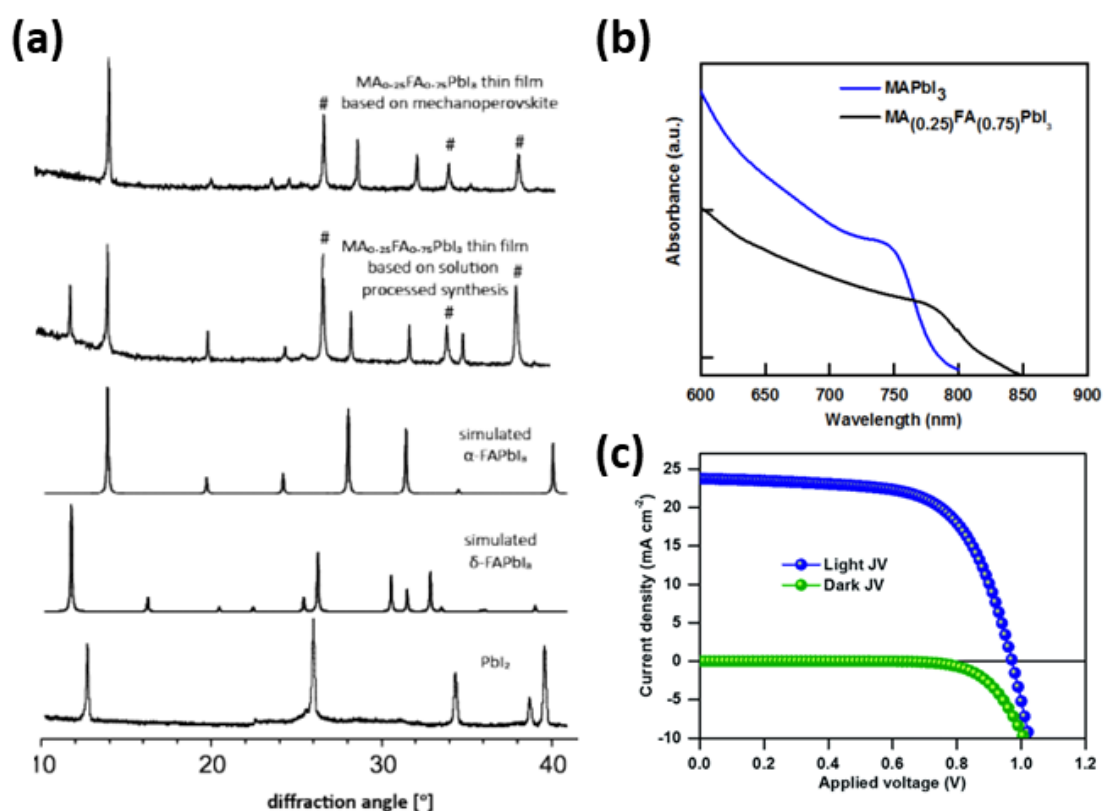
energii wzbronionych została wyznaczona przy pomocy reflektancyjnej spektroskopii UV-Vis-NIR oraz metody Tauca. Analiza widm absorpcyjnych $FA_nMA_{1-n}PbI_3$ wykazała, że wartości przerwy energii wzbronionych wynoszą dla tych związków odpowiednio 1.59 eV dla β – $MAPbI_3$, 1.58 eV dla β – $FA_{0.10}MA_{0.90}PbI_3$, 1.52 eV dla α – $FA_{0.75}MA_{0.25}PbI_3$ oraz 1.49 eV dla α – $FAPbI_3$. Wykazano, że zmiana szerokości przerwy energii wzbronionych od ilości jonów w pozycji krystalograficznej A ma charakter liniowy i jest ona związana z ekspansją sieci krystalicznej (Rysunek 35).



Rysunek 35. Materiały $FA_nMA_{1-n}PbI_3$: (a) schemat ideowy procesu, (b) dyfrakcja proszkowa, (c) widma UV-Vis-NIR, (d) zależność E_g i stałej krystalograficznej w funkcji składu (używając przybliżenia sieci kubicznej).

Dodatkowo, nowo otrzymane materiały $FA_{0.75}MA_{0.25}PbI_3$ zostały użyte do wykonania PSC we współpracy z grupą prof. Gratzla z EPFL (wykonane przez dr Daniela Prochowicza z EPFL/ICHF PAN).²⁴ Ogniwa fotowoltaiczne wykonane przez rozpuszczenie proszków mechanoperowskitów

składały się z jednej fazy α – perowskitu jako materiał aktywny i wykazywały przyzwoite wartości $PCE \sim 15\%$, $V_{OC} \sim 0.97\text{ V}$ i $JSC \sim \frac{24\text{ mA}}{\text{cm}^2}$, porównywalne z najlepszymi opublikowanymi w tamtym czasie PSC^{106} i lepsze niż wcześniejsze prace opublikowane przez N. Pelleta wykorzystujące $FA_{0.60}MA_{0.40}PbI_3$, ($PCE \sim 13\%$).³²⁶ Analogiczne eksperymenty wykonane przez rozpuszczenie jednoetapowe substratów prowadziły do PSC o dużo gorszych właściwościach ($PCE \sim 11\%$, $V_{OC} \sim 0.88\text{ V}$, $JSC \sim 18.5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$), oraz zawierającymi mieszaninę α – perowskitu i δ_h – perowskitoidu jako materiał aktywny (Rysunek 36). Powyższe wyniki pokazują, że użycie proszków mechanoperowskitów prowadzi do lepszej kontroli krystalizacji materiału perowskitowego, dzięki czemu wywiera pozytywny wpływ na właściwości fizykochemiczne PSC .



Rysunek 36. Charakterystyka referencyjnych PSC otrzymanych w jednoetapowym procesie. (a) PXRD, (b) UV-Vis-NIR, (c) krzywa prądowa.

IV.1.3. Struktura i właściwości mieszanych perowskitów $Gua_nMA_{1-n}PbI_3$

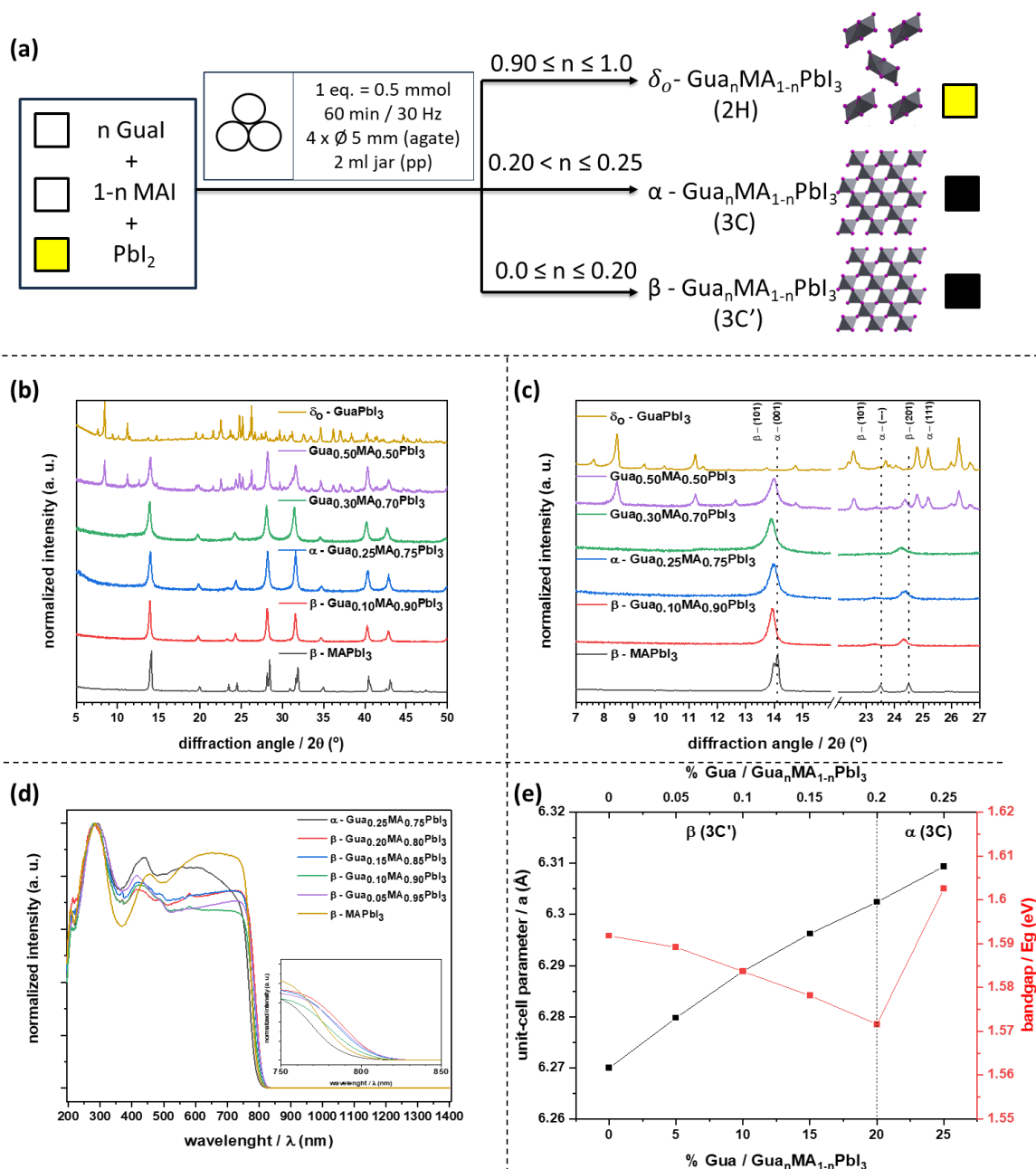
Bazując na budowie zaproponowałem kation guanidyniowy jako jon A w perowskitach typu $APbI_3$, co mogłoby zapewnić stabilność termiczną, wywołaną przez trzy grupy $-NH_2$, tworzące oddziaływania halogenkowe z atomami halogenka sieci $[PbI_3]^-$. Dodatkowo zerowy moment

dipolowy cząsteczki może wpłynąć na wydłużenie czasów życia ekscytonów, a w konsekwencji mogłoby to zwiększyć wydajność PSC.¹⁰⁹ W momencie rozpoczęcia badań (druga połowa 2016) pojedyncze prace wskazywały, że z powodu dużego rozmiaru kationu guanyniowego GuaPbI_3 ($t \sim 1.03$) wprawdzie nie tworzy fazy perowskitowej, jednak może być użyty do pasywacji ziaren, w wyniku czego maleje gęstość defektów strukturalnych, prowadząc do polepszenia właściwości PSC oraz wydłużeniu ulega czas życia ekscytonu.^{110,111} **Pomimo konsensusu w dotychczasowych badaniach przekreślających możliwość wbudowania się Gua do struktury perowskitu halogenkowego postanowiono zbadać możliwość tworzenia się faz $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ przy pomocy ścieżki mechanochemicznej** oraz poddano otrzymane materiały badaniom strukturalnym i spektroskopowym. Dzięki temu podejściu zbadano problem w warunkach bezrozpuszczalnikowych, używając innej ścieżki kinetycznej do otrzymania produktu (z ominięciem adduktu np. z DMSO). Udało się ustalić, że jony guanidyniowe mogą stanowić częściowy składnik pozycji krystalograficznej A-perowskitu halogenkowego, przy odpowiednim dobrze proporcji innych składników. Wyniki zostały opisane w prestiżowym czasopiśmie *Journal of American Chemical Society*,²⁵ oraz stały się podstawą uzyskania grantu indywidualnego w programie Preludium NCN. Prace zostały przeprowadzone we współpracy z wiodącymi w na świecie grupami prof. Grätzla (PSC) oraz Emsleya z EPFL (NMR).

Przygotowano serię mieszanych materiałów $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ poprzez ucieranie PbI_2 , Gua oraz MAI w automatycznym młynie kulowym w atmosferze argonu. Struktura została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej. Ustalono, że materiały $\text{Gua}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ krystalizują w grupie α/β -perowskitu (grupa przestrzenna $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ lub I4/mcm) dla wartości Gua do 25%, dla zawarości Gua 75%-100% materiały wykazywały budowę perowskitoidu typu δ_0 – GuaPbI_3 w grupie przestrzennej Pnma , natomiast pomiędzy 25% a 75% jako mieszanka tych faz (β -perowskitu typu β – MAPbI_3 oraz perowskitoidu typu δ_0 – GuaPbI_3), co przedstawiono poniżej (Rysunek 37).

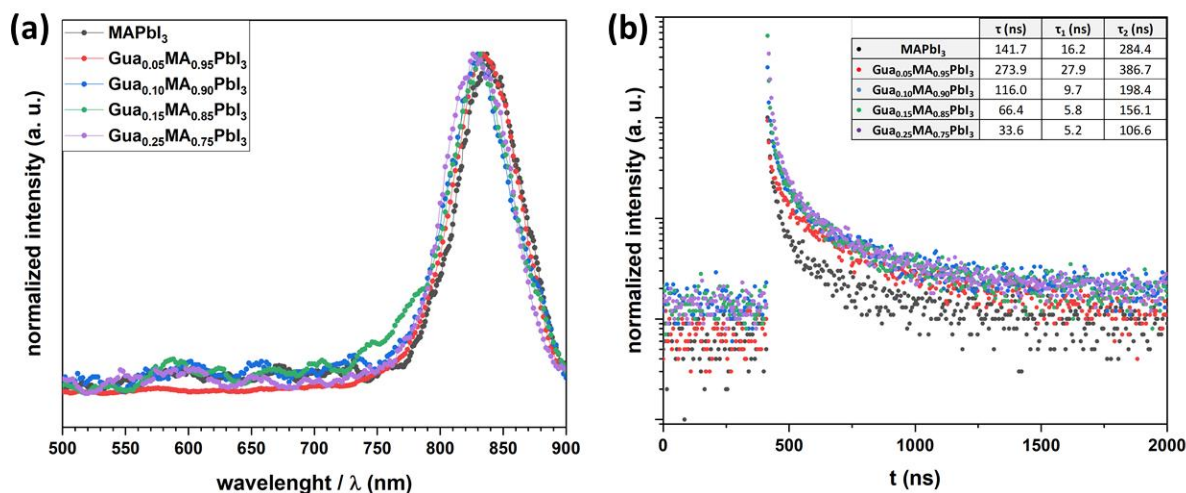
Przygotowano serię mieszanych materiałów $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 1$) poprzez ucieranie PbI_2 , GuaI oraz MAI w automatycznym młynie kulowym w atmosferze argonu. Struktura została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej. Ustalono, że materiały $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ krystalizują w grupie β -perowskitu (grupa przestrzenna I4/mcm) dla wartości Gua do 20 % β – $\text{Gua}_{0.20}\text{MA}_{0.80}\text{PbI}_3$, podczas gdy przybierają strukturę α -perowskitu (grupa przestrzenna $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) powyżej tej wartości aż do 25 % Gua w strukturze α – $\text{Gua}_{0.25}\text{MA}_{0.75}\text{PbI}_3$, po czym następuje segregacja faz z wydzieleniem fazy δ_0 – perowskitoidu. Stała sieci krystalograficznej zmienia się odpowiednio z $a = 6.27 \text{ \AA}$ dla β – MAPbI_3 do $a = 6.31 \text{ \AA}$ dla α – $\text{Gua}_{0.25}\text{MA}_{0.75}\text{PbI}_3$ (z

powodu poszerzenia sygnałów PXRD opis przybliżono do sieci układu regularnego). Wbudowanie jonów Gua w strukturę MAPbI_3 , powoduje ekspansję komórki elementarnej, co jest widoczne przez przesunięcie refleksów dyfrakcji w lewą stronę (np. dla płaszczyzn (001) z $2\theta \sim 14.14^\circ$ dla MAPbI_3 do $2\theta \sim 13.90^\circ$ dla $\text{Gua}_{0.25}\text{MA}_{0.75}\text{PbI}_3$; Rysunek 37).



Rysunek 37. Materiały $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$: (a) schemat ideowy procesu, (b) dyfrakcja proszkowa, (c) widma UV-Vis-NIR, (d) zależność E_g i stałej krystalograficznej w funkcji składu (używając przybliżenia sieci kubicznej).

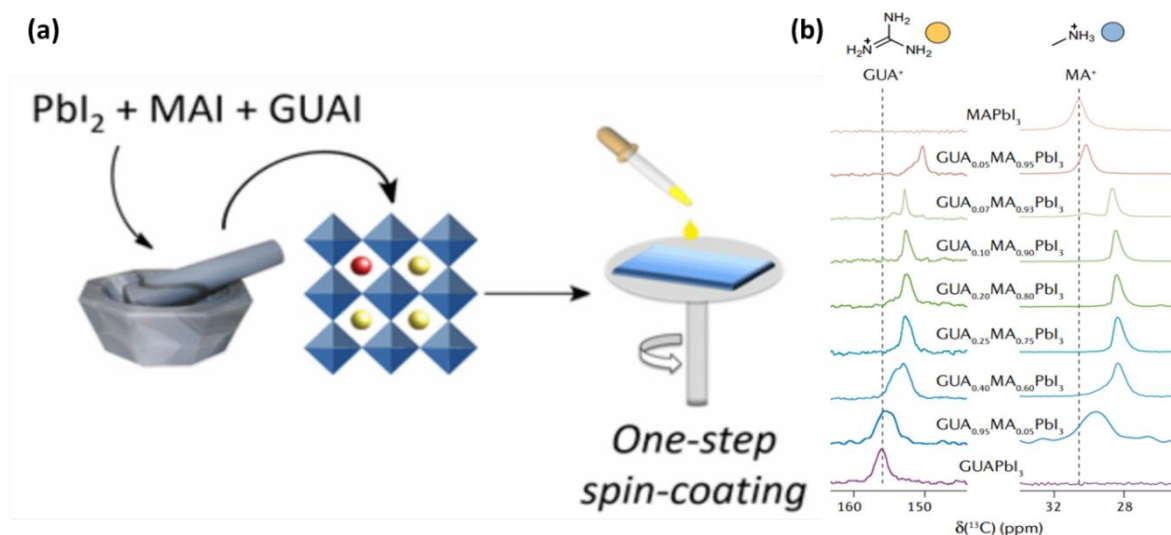
Odbiciowa spektroskopia UV-Vis-NIR pozwoliła oszacować optyczną przerwę energii wzbronionych. Odcięcie absorpcji światła przesunęła się z ok 775 nm dla β – MAPbI_3 do 790 nm dla β – $\text{Gua}_{0.20}\text{MA}_{0.80}\text{PbI}_3$ oraz 770 dla α – $\text{Gua}_{0.25}\text{MA}_{0.75}\text{PbI}_3$, co przekłada się na zmianę wartości szerokości przerwy wzbronionej odpowiednio z 1.59 eV dla β – MAPbI_3 do 1.57 eV dla β – $\text{Gua}_{0.20}\text{MA}_{0.80}\text{PbI}_3$ a następnie rosta do 1.60 eV dla α – $\text{Gua}_{0.25}\text{MA}_{0.75}\text{PbI}_3$ (co jest spowodowane zmianą symetrii tetragonalnej na regularną). Materiały wykazywały luminescencję w zakresie ok 760 nm – 900 nm z wartością maksymalną $\lambda_{em} \sim 830\text{nm}$, dla wzbudzenia wynoszącego $\lambda_{ex} = 405\text{nm}$ (Rysunek 38). Dodatkowo zastosowano metodę TR-PL w celu oszacowania wpływu składu chemicznego materiałów $\text{Gua}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ na długość czasu życia ekscytynu wewnątrz materiału. Czas zaniku luminescencji τ_1 wynosił ok 16 ns dla MAPbI_3 . Po substytucji jonów MA przez Gua, rosta do ok. 28 ns dla $\text{Gua}_{0.05}\text{MA}_{0.95}\text{PbI}_3$, oraz następnie spadała do ok. 10 ns dla $\text{Gua}_{0.10}\text{MA}_{0.90}\text{PbI}_3$, 6 dla $\text{Gua}_{0.15}\text{MA}_{0.85}\text{PbI}_3$ oraz ok. 5 ns dla $\text{Gua}_{0.25}\text{MA}_{0.75}\text{PbI}_3$ (Rysunek 38), co jest zgodne z wynikami badań przeprowadzonych na cienkich filmach w ramach współpracy z grupą prof. Grätzela²⁵ oraz innych grup.¹²³



Rysunek 38. PL i TR-PL dla materiałów perowskitowych $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$

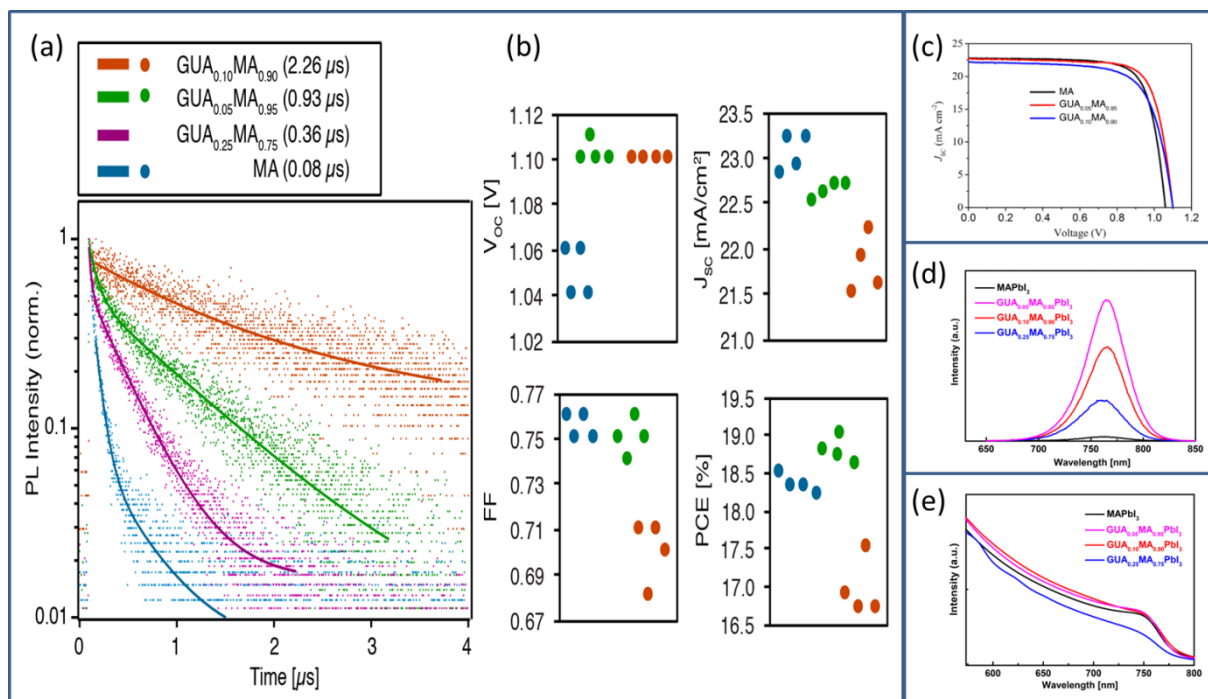
Badania spektroskopii ^{13}C ss-NMR wykonane na proszkach mechanoperowskitów (w temperaturze 100 K, przez dr Dominika Kubickiego, EPFL), potwierdziły wyniki analizy dyfrakcji proszkowej. Pasma pochodzące od grup metylowych zmieniały przesunięcia chemiczne, wynoszące dla MAPbI_3 oraz $\text{Gua}_{0.25}\text{MA}_{0.75}\text{PbI}_3$ odpowiednio 31 ppm do 29 ppm dla grup metylowych ($-\text{CH}_3$). Dodatkowo pasma pochodzące od jonów guanidyniowych ($\text{C}(\text{NH}_2)_3$) zmieniły swoje przesunięcia chemiczne odpowiednio z 156 ppm dla δ_o – GuaPbI_3 do 154 ppm dla $\text{Gua}_{0.25}\text{MA}_{0.75}\text{PbI}_3$. Powyższe badania przeprowadzone wraz ze współpracownikami daty

pierwszy twarde dowód na wbudowywanie się jonów Gua w strukturę MAPbI_3 na poziomie molekularnym dzięki badaniom spektroskopii NMR. Dodatkowo opisane w naszej pracy badawczej badania ^2H , ^{14}N NMR potwierdziły wbudowanie się jonów guanidyniowych w strukturę perowskitu, oraz pozwoliły powiązać wydłużone czasy życia ekscytynu z czasem reorientacji jonu wewnątrz sieci perowskitu.²⁵



Rysunek 39. Wbudowywanie się jonów Gua w strukturę perowskitu (a) Schemat ideowy, (b) widma ^{13}C CP MAS pokazujące przesunięcia chemiczne w obszarach charakterystycznych dla Gua oraz MA.

Dodatkowo wybrane materiały zostały użyte w budowie PSC przez współpracowników z EPFL (dr Daniel Prochowicz oraz dr Donquin Bi) w standardowej architekturze ITO/ TiO_2 /Perowskit/Spiro Me-OTAD:Li/Au. Dodatkowo zbadano właściwości spektroskopowe cienkich filmów materiałów perowskitowych, takie jak widma UV-Vis, PL i TR-PL. Wbudowanie małych ilości Gua w strukturę perowskitu poprawiało wartości prądu obwodu otwartego (V_{oc}) oraz wydajności urządzenia (PCE), zmniejszając nieznacznie współczynnik wypełnienia (FF) oraz gęstość prądu zwarcia (J_{sc}). Widma PL oraz UV-VIS nieznacznie się przesunęło hipsochromowo dla $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ względem MAPbI_3 . Dodatkowo czas zaniku luminescencji zmienił się o ok. 2-3 rzędy wielkości dla $\text{Gua}_{0.10}\text{MA}_{0.90}\text{PbI}_3$ ($\tau = 2.26\mu\text{s}$) oraz odpowiednio ok. jeden rząd wielkości dla $\text{Gua}_{0.05}\text{MA}_{0.95}\text{PbI}_3$ ($\tau = 0.93\mu\text{s}$) i $\text{Gua}_{0.25}\text{MA}_{0.75}\text{PbI}_3$ ($\tau = 0.36\mu\text{s}$) w porównaniu z MAPbI_3 ($\tau = 0.08\mu\text{s}$). Wyniki badań zebrano poniżej (Rysunek 38).

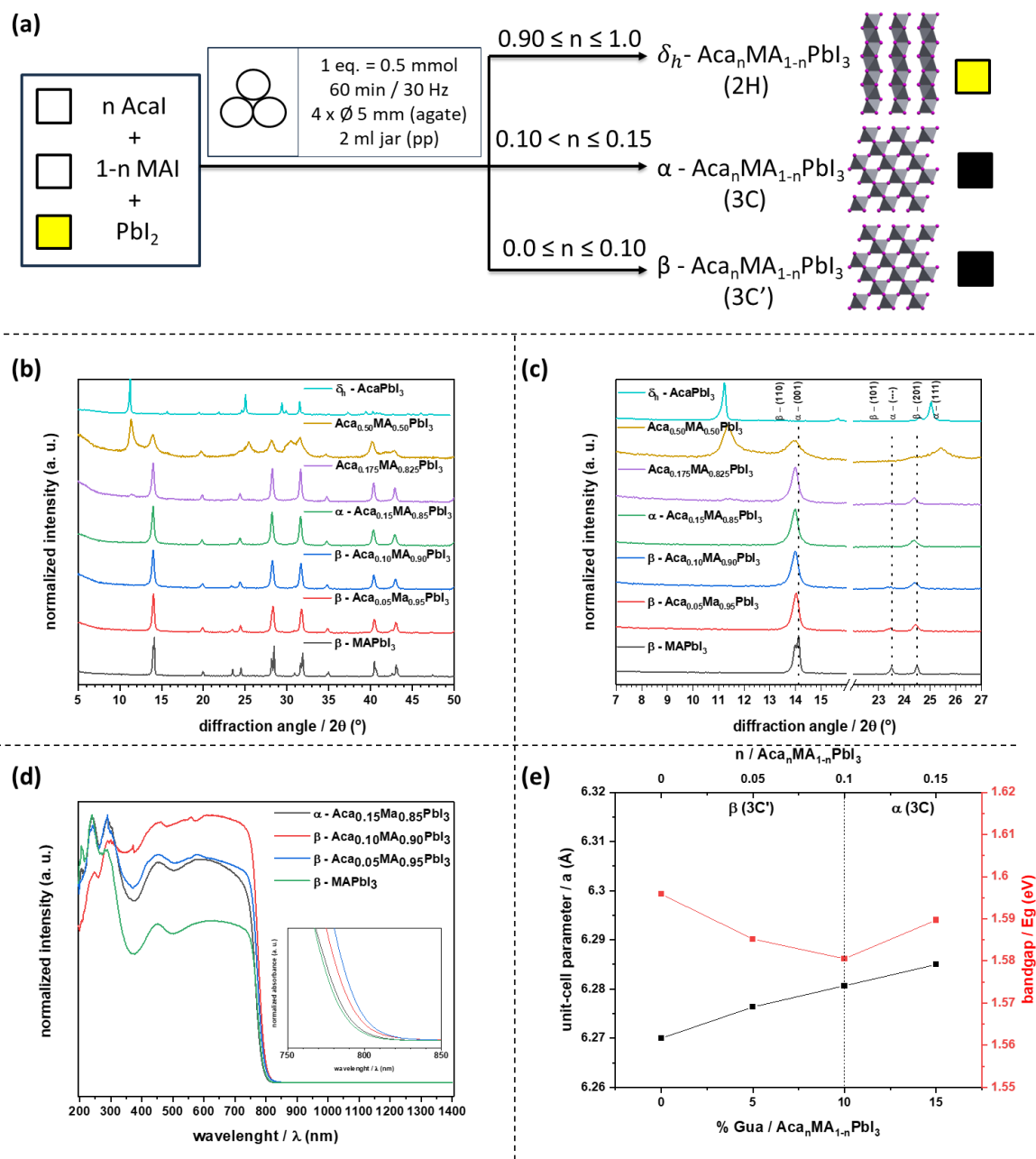


Rysunek 40. Właściwości cienkich filmów i PSC zawierających $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ (a) TR-PL, (b) parametry PSC, (c) krzywa J-V najlepszych PSC z danej grupy, (d) widma PL, (e) widma UV-Vis.

IV.1.4. Struktura i właściwości mieszanych perowskitów $\text{Aca}_n\text{MA}_n\text{PbI}_3$.

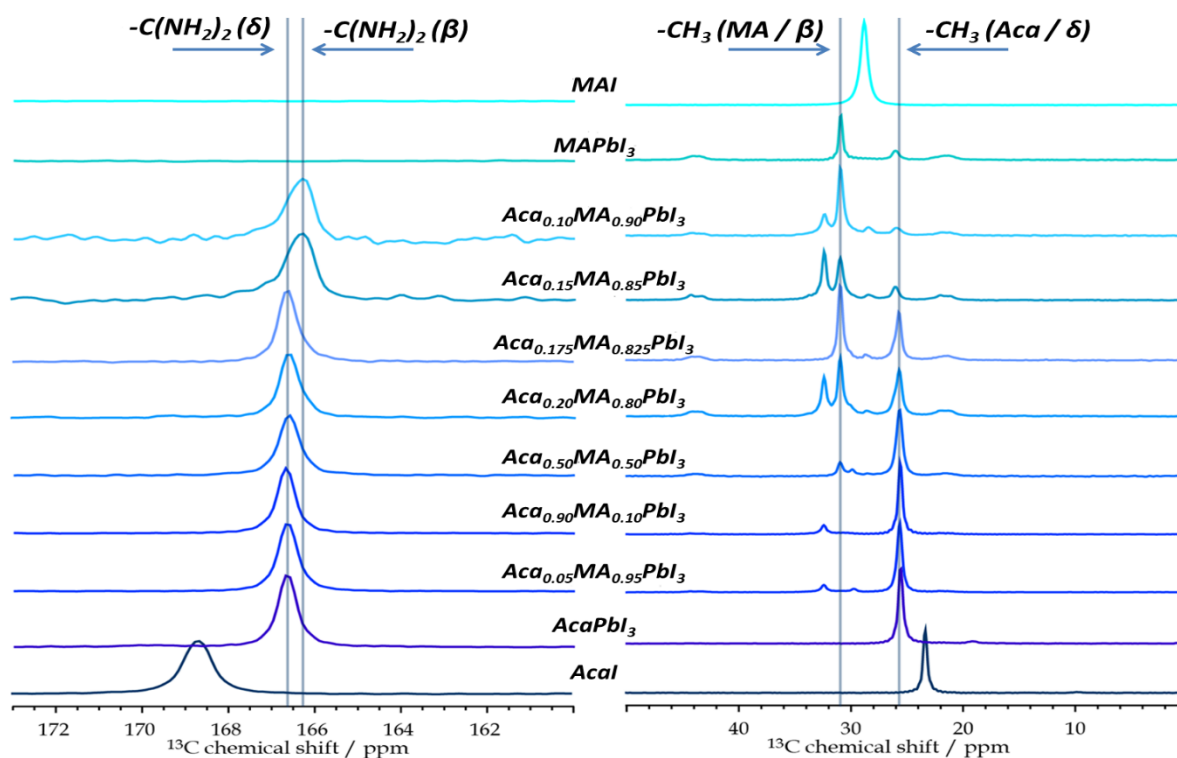
Bazując na swoich wcześniejszych odkryciach związanych z materiałami $\text{Gua}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ ²⁵ postanowiłem kontynuować badania nad perowskitami zawierającymi „przerośnięte” kationy acetamidyniowe ($[\text{H}_3\text{C} - \text{C}(\text{NH}_2)_2]^+$; Aca). Przygotowano serię mieszanych materiałów $\text{Aca}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 1$) poprzez ucieranie PbI_2 , AcaI oraz odpowiednio MAI w automatycznym młynie kulowym w atmosferze argonu (Rysunek 41). Struktura została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej. Ustalono, że materiały $\text{Aca}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ krystalizują w strukturze α/β – perowskitu (grupa przestrzenna $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ lub $\text{I4}/\text{mcm}$) dla wartości Aca do 15%, dla zawartości Aca 90%-100% materiały wykazywały budowę δ_n – perowskitoidu (2H polityp) w grupie $\text{P6}_3\text{mc}$, natomiast pomiędzy 15% a 80% jako mieszanka dwóch faz (β -perowskitu typu β – MAPbI_3 oraz δ -perowskitoidu typu δ – AcaPbI_3). Stała sieci krystalograficznej zmienia się odpowiednio z 6.27 Å dla MAPbI_3 do 6.29 Å dla $\text{Aca}_{0.15}\text{MA}_{0.85}\text{PbI}_3$ (z powodu poszerzenia sygnałów PXRD opis przybliżono do sieci układu regularnego). Stała sieci w funkcji składu została przedstawiona poniżej (Rysunek 41). Wbudowanie jonów Aca w strukturę MAPbI_3 , powoduje ekspansję komórki elementarnej, co jest widoczne przez przesunięcie refleksów dyfrakcji w lewą stronę (np. dla płaszczyzn (100) z $2\theta \sim 14.14^\circ$ dla MAPbI_3 do $2\theta \sim 13.98^\circ$ dla $\text{Aca}_{0.15}\text{MA}_{0.85}\text{PbI}_3$). Zmiana struktury krystalicznej materiału z β – do α – perowskitu, w wyniku obniżenia temperatury przejścia

fazowego następowała po wbudowaniu ok 10% Aca w strukturę materiału. Stosunkowa zmiana wielkości komórki elementarnej materiału, widoczna przez przesunięcia refleksów dyfrakcji proszkowej dla $Aca_nMA_{1-n}PbI_3$ oraz $Gua_nMA_{1-n}PbI_3$ są bardzo podobne, ponieważ jony Gua, Aca mają zbliżone promienie jonowe wynoszące odpowiednio 278 pm oraz 277 pm, względem 217 pm dla MA.



Rysunek 41. Materiały $Aca_nMA_{1-n}PbI_3$: (a) schemat ideowy procesu, (b-c) dyfrakcja proszkowa, (d) widma UV-Vis-NIR, (e) zależność E_g i stałej krystalograficznej w funkcji składu (używając przybliżenia sieci kubicznej)

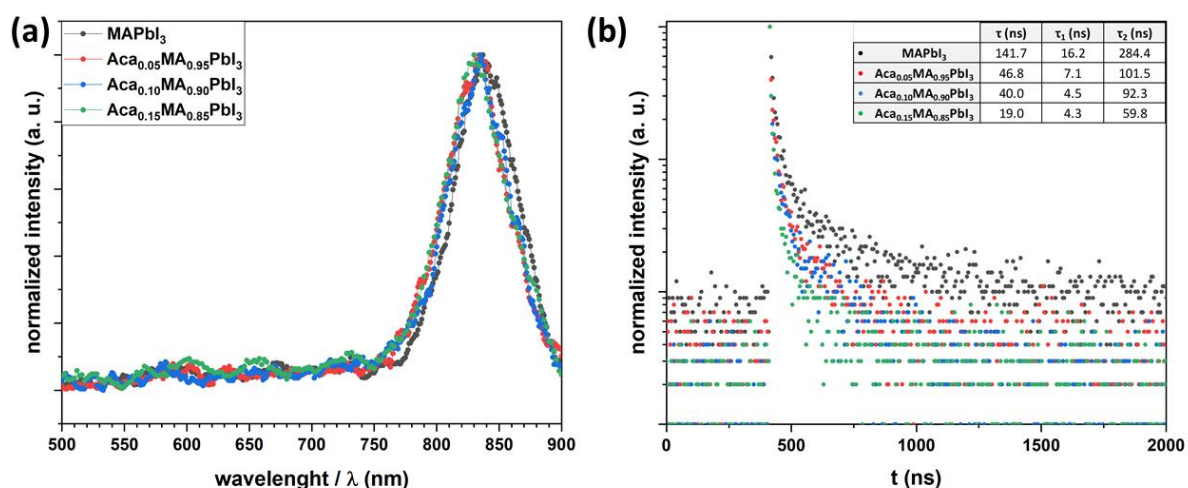
Badania spektroskopii ^{13}C ss-NMR wykonane na proszkach mechanoperowskitów (w temperaturze pokojowej; Rysunek 42), potwierdziły wyniki analizy dyfrakcji proszkowej. Pasma pochodzące od grup acetamidyniowych zmieniały przesunięcia chemiczne, wynoszące dla AcaPbI_3 oraz $\text{Aca}_{0.15}\text{MA}_{0.85}\text{PbI}_3$ odpowiednio 26.0 ppm do 26.5 ppm dla grup metylowych ($-\text{CH}_3$) oraz 166.7 ppm do 166.3 ppm dla grup amidyniowych ($-\text{C}(\text{NH}_2)_2$). Żadna z badanych próbek nie wykazywała obecności sygnałów od substratu AcaI (odpowiednio 23.0 ppm dla $-\text{CH}_3$ oraz 168.7 ppm dla grupy $-\text{C}(\text{NH}_2)_2$). Dodatkowo w obszarze przesunięć chemicznych $\delta \sim 31$ ppm istnieje większa ilość sygnałów, wynikających z rezonansu występującemu pomiędzy grupami $-\text{CH}_3$ pochodzącymi od MA oraz Aca, znajdującymi się w sąsiednich komórkach sieci perowskitu. Powyższe dodatkowe pasma nie są widoczne w badaniach dla układu $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$, w związku z temperaturą pomiaru oraz uporządkowaniem i zamrożeniem rotacji jonu MA wewnątrz struktury.



Rysunek 42. Widma ^{13}C NMR materiałów $\text{Aca}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ w zakresach charakterystycznych dla grup amidyniowych oraz metylowych.

Odbiciowa spektroskopia UV-Vis-NIR pozwoliła oszacować optyczną przerwę energii wzbronionych. Odciecie absorpcji światła przesunęła się z ok 775 nm dla $\beta - \text{MAPbI}_3$ do 785 nm dla $\beta - \text{Aca}_{0.10}\text{MA}_{0.90}\text{PbI}_3$ oraz 780 dla $\alpha - \text{Aca}_{0.15}\text{MA}_{0.85}\text{PbI}_3$, co przekłada się na zmianę

wartości szerokości przerwy wzbronionej odpowiednio z 1.60 eV dla β – MAPbI_3 do 1.58 eV dla β – $\text{Aca}_{0.10}\text{MA}_{0.90}\text{PbI}_3$ a następnie rosta do 1.59 eV dla α – $\text{Aca}_{0.15}\text{MA}_{0.85}\text{PbI}_3$ (Rysunek 41). Zależność jest zbliżona do analogicznych eksperymentów wykonanych dla układu $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$, jednak ilość jonów Aca wymaganych obniżenia temperatury przejścia fazowego $\beta \rightarrow \alpha$ jest mniejsza. Materiały wykazywały luminescencję w zakresie ok 760 nm – 900 nm z wartością maksymalną $\lambda_{em} \sim 830\text{nm}$, dla wzbudzenia wynoszącego $\lambda_{ex} = 405\text{nm}$ (Rysunek 43). Dodatkowo zastosowano metodę TR-PL w celu oszacowania wpływu składu chemicznego materiałów $\text{Aca}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ na długość czasu życia ekscytynu wewnątrz materiału. Czas zaniku luminescencji τ_1 wynosił ok 16 ns dla MAPbI_3 . Po substitucji jonów MA przez Aca, spadał do ok. 7 ns dla $\text{Aca}_{0.05}\text{MA}_{0.95}\text{PbI}_3$, ok. 5 ns dla $\text{Aca}_{0.10}\text{MA}_{0.90}\text{PbI}_3$, oraz ok. 4 ns dla $\text{Aca}_{0.15}\text{MA}_{0.85}\text{PbI}_3$ (Rysunek 43). W przeciwieństwie do wyżej opisanych eksperymentów związanych z materiałami $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$, wbudowanie jonów Aca w strukturę $\text{Aca}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ zmniejszało czas zaniku luminescencji dla wszystkich badanych materiałów.

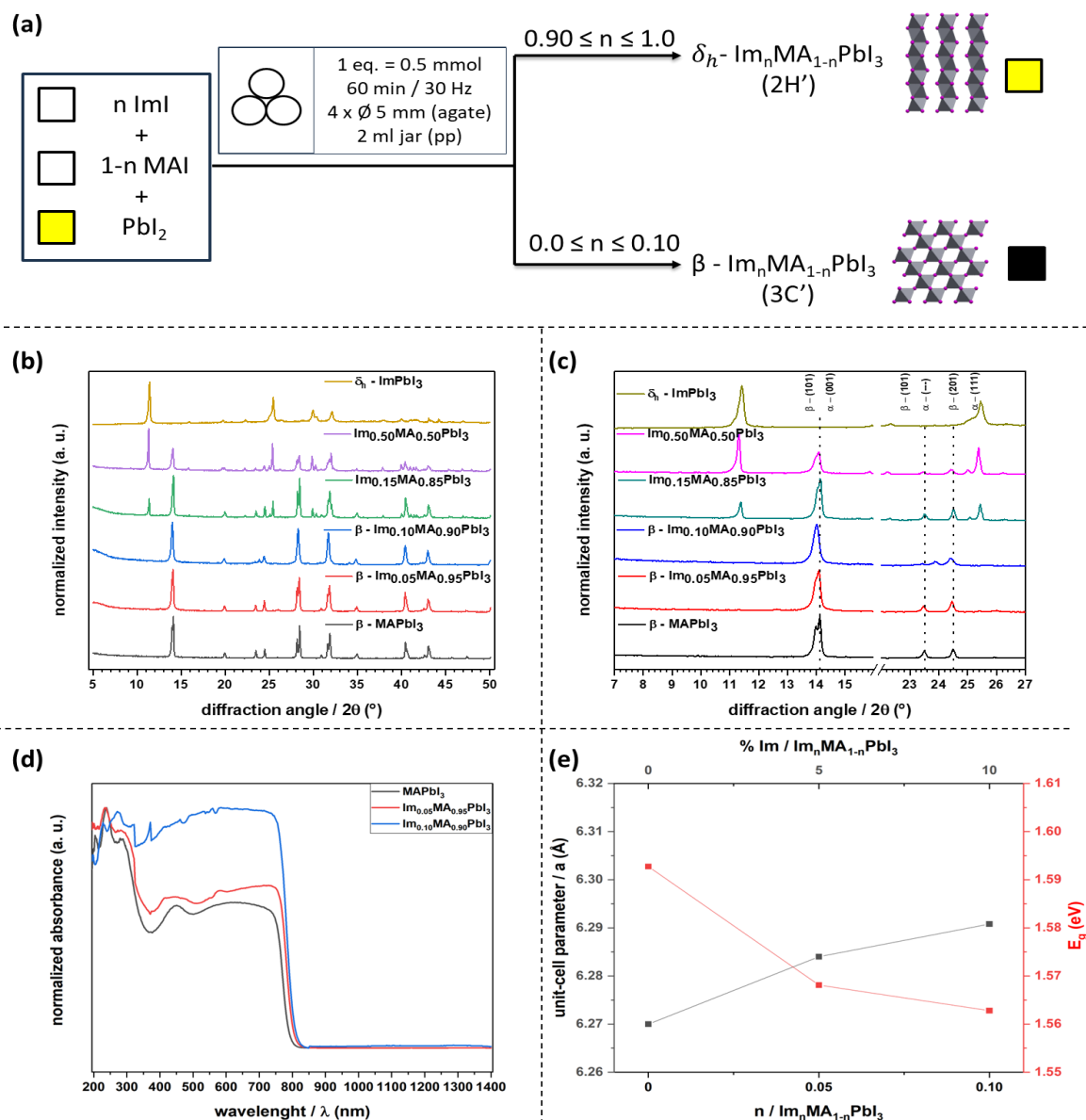


Rysunek 43. Luminescencja materiałów $\text{Aca}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ (a) widma PL, (b) widma TR-PL.

IV.1.5. Struktura i właściwości mieszanych perowskitów $\text{Im}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$.

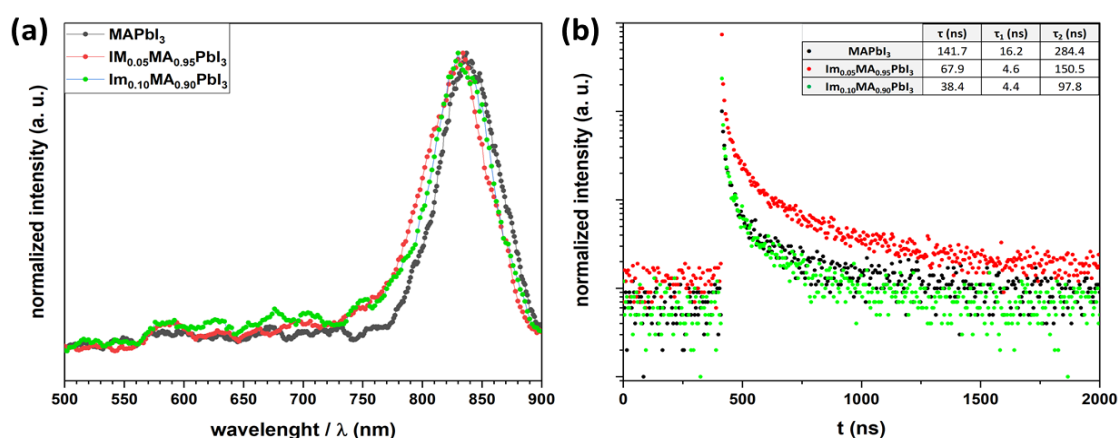
Kolejne badania dotyczyły możliwości powstawania mieszanych faz perowskitowych $\text{Im}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ zawierających kolejny jon „out-of-tolerance-factor” jakim jest kation imidazoliowy (Im). Przygotowano serię mieszanych materiałów $\text{Im}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 1$) poprzez ucieranie PbI_2 , ImI oraz MAI w automatycznym młynie kulowym w atmosferze argonu. Struktura została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej. Wyniki były niejednoznaczne, ponieważ eksperymenty wykonywane na różnych odczynnikach ImI prowadziły do różnych wyników. Ustalono, że materiały $\text{Im}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ krystalizują w grupie β -perowskitu (grupa przestrzenna

$l4/mcm$) dla wartości Im do 10%. Stała sieci krystalograficznej zmienia się odpowiednio z $6.27 \text{ \AA}$ dla $MAPbI_3$ do $6.28 \text{ \AA}$ dla $Im_{0.10}MA_{0.90}PbI_3$ (z powodu poszerzenia sygnałów PXRD opis przybliżono do sieci układu regularnego). Wbudowanie jonów Im w strukturę $MAPbI_3$, powoduje ekspansję komórki elementarnej, co jest widoczne przez przesunięcie refleksów dyfrakcji w lewą stronę (np. dla płaszczyzn (100) z $2\theta \sim 14.14^\circ$ dla $MAPbI_3$ do $2\theta \sim 14.02^\circ$ dla $Im_{0.10}MA_{0.90}PbI_3$; Rysunek 44).



Rysunek 44. Materiały $Im_nMA_{1-n}PbI_3$: (a) schemat ideowy procesu, (b-c) dyfrakcja proszkowa, (d) widma UV-Vis-NIR, (e) zależność E_g i stałej krystalograficznej w funkcji składu (używając przybliżenia sieci kubicznej).

Odbiciowa spektroskopia UV-Vis-NIR pozwoliła oszacować optyczną przerwę energii wzbronionych. Odcięcie absorpcji światła przesunęła się z ok 775 nm dla β – MAPbI_3 do ok 795 nm dla β – $\text{Im}_{0.10}\text{MA}_{0.90}\text{PbI}_3$, co przekłada się na zmianę wartości szerokości przerwy wzbronionej odpowiednio z 1.59 eV, 1.56 eV, co jest zbliżone do analogicznych eksperymentów wykonanych dla układu $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$. Materiały wykazywały luminescencję w zakresie ok 760 nm – 900 nm z wartością maksymalną $\lambda_{em} \sim 830\text{nm}$, dla wzbudzenia wynoszącego $\lambda_{ex} = 405\text{nm}$. Dodatkowo zastosowano metodę TR-PL w celu oszacowania wpływu składu chemicznego materiałów $\text{Im}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ na długość czasu życia ekscytonu wewnątrz materiału. Czas zaniku luminescencji τ_1 wynosił ok. 16 ns dla MAPbI_3 . Po substytucji jonów MA przez Im, zmniejszył się do ok. 5 ns dla $\text{Im}_{0.05}\text{MA}_{0.95}\text{PbI}_3$, oraz ok. 4 ns dla $\text{Im}_{0.10}\text{MA}_{0.90}\text{PbI}_3$ (Rysunek 45).

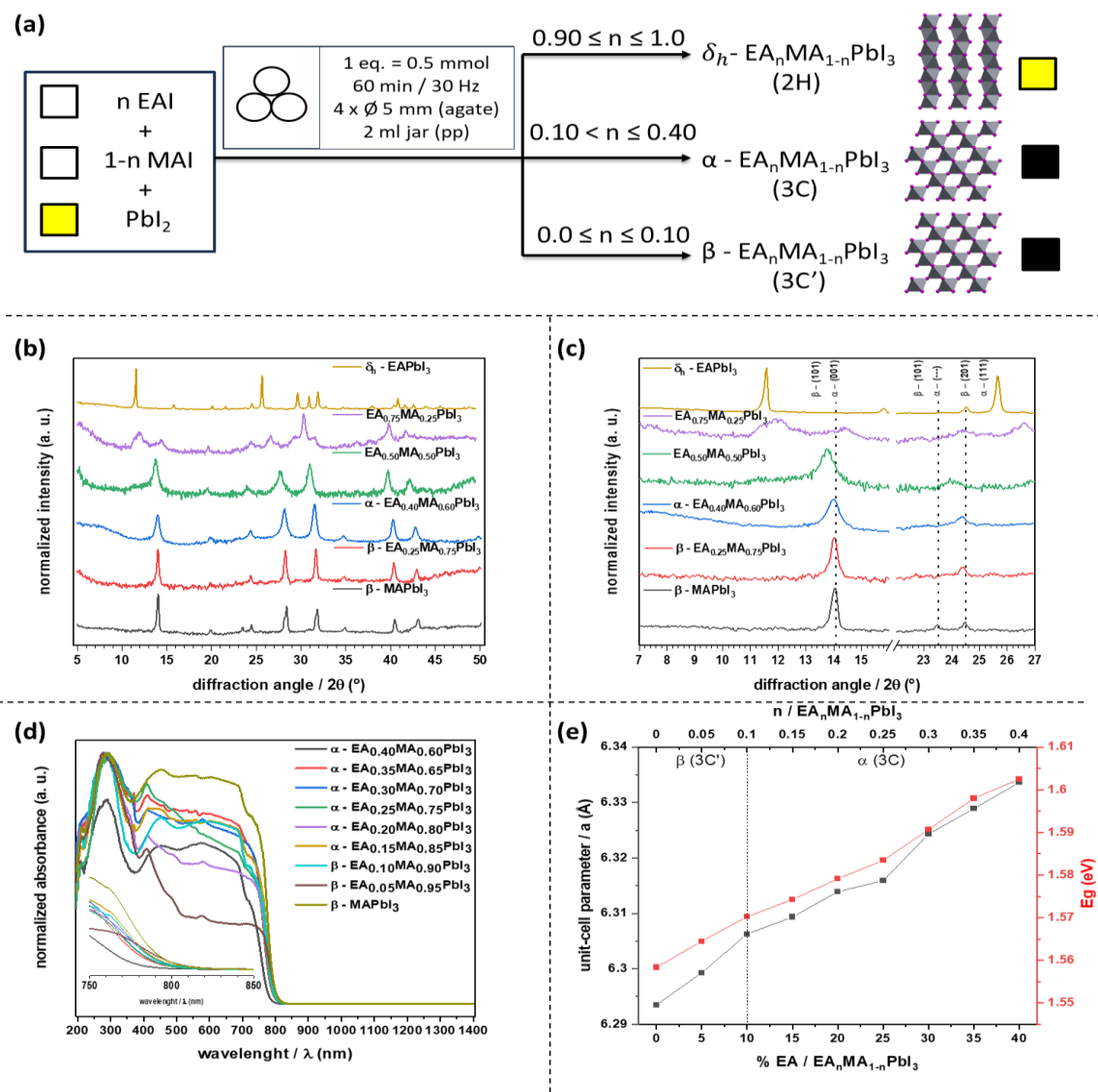


Rysunek 45. Luminescencja materiałów $\text{Im}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ (a) widma PL, (b) widma TR-PL.

IV.1.6. Struktura i właściwości mieszanych perowskitów $\text{EA}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$.

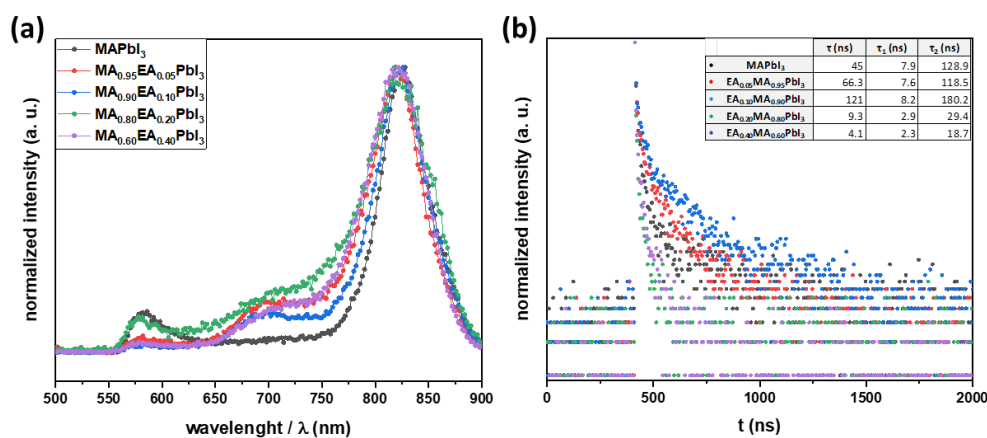
Przygotowano serię mieszanych materiałów $\text{EA}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 1$) poprzez ucieranie PbI_2 , EAI oraz odpowiednio MAI w automatycznym młynie kulowym w atmosferze argonu. Struktura została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej. Badane materiały wieloskładnikowe wykazywały niską krystaliczność. Ustalono, że materiały $\text{EA}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ krystalizują w grupie β – perowskitu (grupa przestrzenna $I4/mcm$) dla wartości EA do 10% β – $\text{EA}_{10}\text{MA}_{90}\text{PbI}_3$, oraz α – perowskitu (grupa przestrzenna $Pm\bar{3}m$) powyżej tej wartości aż do 40% EA w strukturze α – $\text{EA}_{0.40}\text{MA}_{0.60}\text{PbI}_3$. Stała sieci krystalograficznej zmienia się odpowiednio z 6.29 Å dla MAPbI_3 do 6.33 Å dla $\text{EA}_{0.40}\text{MA}_{0.60}\text{PbI}_3$ (z powodu poszerzenia sygnałów PXRD opis przybliżono do sieci układu regularnego). Stała sieci w funkcji składu została przedstawiona poniżej (Rysunek 46). Wbudowanie jonów EA w strukturę MAPbI_3 , powoduje ekspansję komórki elementarnej, co jest widoczne przez przesunięcie refleksów dyfrakcji w lewą stronę (np. dla płaszczyzn (100) z 2θ

$\sim 14.04^\circ$ dla MAPbI_3 do $2\theta \sim 13.95^\circ$ dla $\text{EA}_{0.40}\text{MA}_{0.60}\text{PbI}_3$). Zmiana struktury krystalicznej materiału z β – do α – perowskitu, w wyniku obniżenia temperatury przejścia fazowego następowała po wbudowaniu ok 10% EA w strukturę materiału. Stosunkowa zmiana wielkości komórki elementarnej materiału $\text{EA}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$, widoczna przez przesunięcia refleksów dyfrakcji proszkowej dla $\text{Aca}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ oraz $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ są bardzo podobne, ponieważ jony Gua, Aca i EA mają zbliżone promienie jonowe wynoszące odpowiednio 278 pm, 277 pm oraz 272 pm, względem 217 pm dla MA.



Rysunek 46. Materiały $\text{EA}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$: (a) schemat ideowy procesu, (b-c) dyfrakcja proszkowa, (d) widma UV-Vis-NIR, (e) zależność E_g i stałej krystalograficznej w funkcji składu (używając przybliżenia sieci kubicznej).

Odbiciowa spektroskopia UV-Vis-NIR pozwoliła oszacować optyczną przerwę energii wzbronionych. Odcięcie absorpcji światła przesunęła się z ok 795 nm dla β – MAPbI_3 do 790 nm dla β – $\text{EA}_{0.10}\text{MA}_{0.90}\text{PbI}_3$ oraz 770 dla α – $\text{EA}_{0.15}\text{MA}_{0.85}\text{PbI}_3$, co przekłada się na zmianę wartości szerokości przerwy wzbronionej odpowiednio z 1.55 eV dla β – MAPbI_3 do 1.60 eV dla α – $\text{EA}_{0.40}\text{MA}_{0.60}\text{PbI}_3$. Zależność jest zbliżona do analogicznych eksperymentów wykonanych dla układu $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$, jednak ilość jonów EA wymaganych obniżenia temperatury przejścia fazowego $\beta \rightarrow \alpha$ jest mniejsza. Materiały wykazywały luminescencję w zakresie ok 760 nm – 900 nm z wartością maksymalną $\lambda_{em} \sim 830\text{nm}$, dla wzbudzenia wynoszącego $\lambda_{ex} = 405\text{nm}$ (Rysunek 47). Dodatkowo zastosowano metodę TR-PL w celu oszacowania wpływu składu chemicznego materiałów $\text{EA}_{1-n}\text{MA}_n\text{PbI}_3$ na długość czasu życia ekscytonu wewnątrz materiału. Czas zaniku luminescencji τ_1 wynosił ok 7 ns dla MAPbI_3 . Po substytucji jonów MA przez EA, wzrosła do ok. 8 ns dla $\text{EA}_{0.10}\text{MA}_{0.90}\text{PbI}_3$, a następnie spadała przy dalszym podstawieniu do ok. 2 ns dla $\text{EA}_{0.40}\text{MA}_{0.60}\text{PbI}_3$ (Rysunek 47). Podobnie do wyżej opisanych eksperymentów związanych z materiałami $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$, wbudowanie małej (do 10%) ilości jonów EA w strukturę $\text{EA}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ wydłuża czas zaniku luminescencji a wbudowanie większej ilości skraca czas zaniku luminescencji dla reszty badanych materiałów.

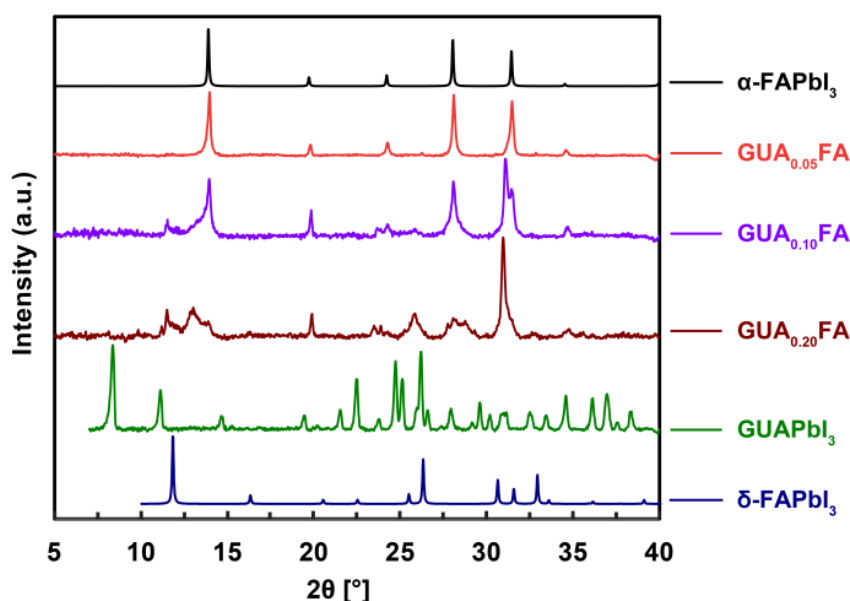


Rysunek 47. Luminescencja materiałów $\text{Im}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ (a) widma PL, (b) widma TR-PL

IV.1.7. Mechanosynteza i charakterystyka mieszanych perowskitów $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$

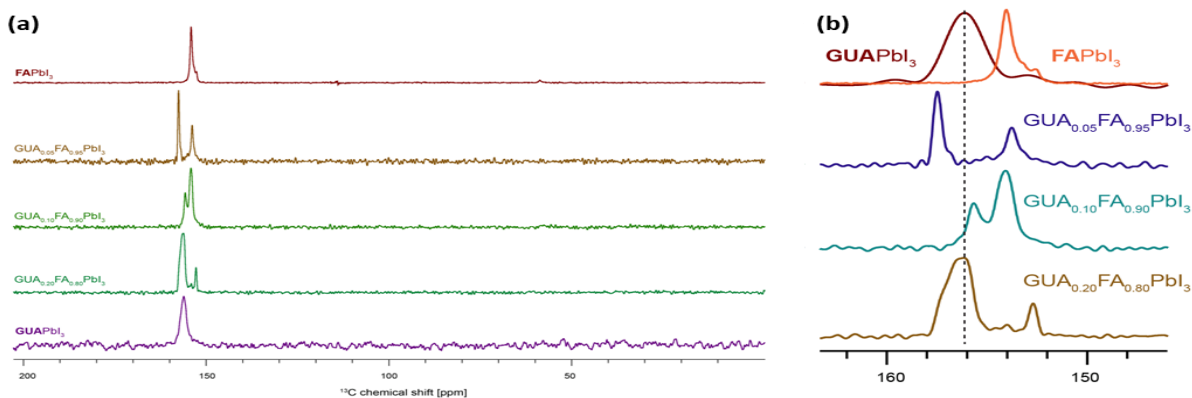
Przygotowano serię mieszanych materiałów $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 1$) w procesie mechanocheicznym poprzez ucieranie PbI_2 , FAI oraz GuaI w automatycznym młynie kulowym w atmosferze argonu w naczyniu agatowym.²⁵ Struktura materiałów została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej (Rysunek 48). Materiały z grupy $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$ wykazywały dużo większą różnorodność strukturalną niż opisywane powyżej $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$. W wyniku reakcji

1:1 pomiędzy GuaI oraz PbI_2 otrzymano blado-żółty proszek, co jest cechą charakterystyczną dla $\delta_0 - \text{GuaPbI}_3$. Materiały zawierające dużą ilość FA wykazywały natomiast barwę brązową, zamiast oczekiwanej żółtej charakterystycznej dla $d_h - \text{FAPbI}_3$ (2H). Warto nadmienić, że w momencie publikowania wyników wiedza na temat struktury perowskitoidów była niekompletna, w związku z czym nie udało się ustalić składu fazowego badanych materiałów. Późniejsza analiza dyfrakcji proszkowej materiałów, wykazała że materiały ich skład był mieszaniną kilku faz (zależnie od składu $2\text{H}/d_h - \text{perowskitoidu}$, 4H i $3\text{C}/\alpha - \text{perowskitu}$ politypy oraz $d_0 - \text{perowskitoidu}$).^{58,59,90}



Rysunek 48. Dyfrakcja proszkowa wybranych materiałów $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$.²⁵

Badania spektroskopii ^{13}C ss-NMR wykonane na proszkach mechanoperowskitów (pomiar wykonany w temperaturze 100 K, przez dr Dominika Kubickiego, EPFL; Rysunek 49),²⁵ potwierdziły wyniki analizy dyfrakcji proszkowej i wykazały możliwość częściowego powstawania mieszanych faz $\text{Gua}_1\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 0.1$), jednak badania były przeprowadzone na świeżo wygrzewanych meta-stabilnych próbkach. Pasma pochodzące od kationów formamidynidyniowych ($[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]^+$) wykazywały przesunięcia chemiczne odpowiednio z 154 ppm odpowiadające dla $\alpha - \text{FAPbI}_3$ oraz 158 ppm dla odpowiadające $\delta - \text{FAPbI}_3$ oraz pochodzące od jonów guanidyniowych odpowiednio 156 ppm odpowiadające otoczeniu typu GuaPbI_3 oraz 155 ppm dla otoczenia perowskitowego, co przedstawiono poniżej (Rysunek 49). Dodatkowy sygnał dla przesunięcia chemicznego 153 ppm znajdujący się w materiale $\text{Gua}_{0.20}\text{FA}_{0.80}\text{PbI}_3$, odpowiada fazie 4H-perowskitoidu (nie zostało to dokładnie opisane w naszej publikacji).

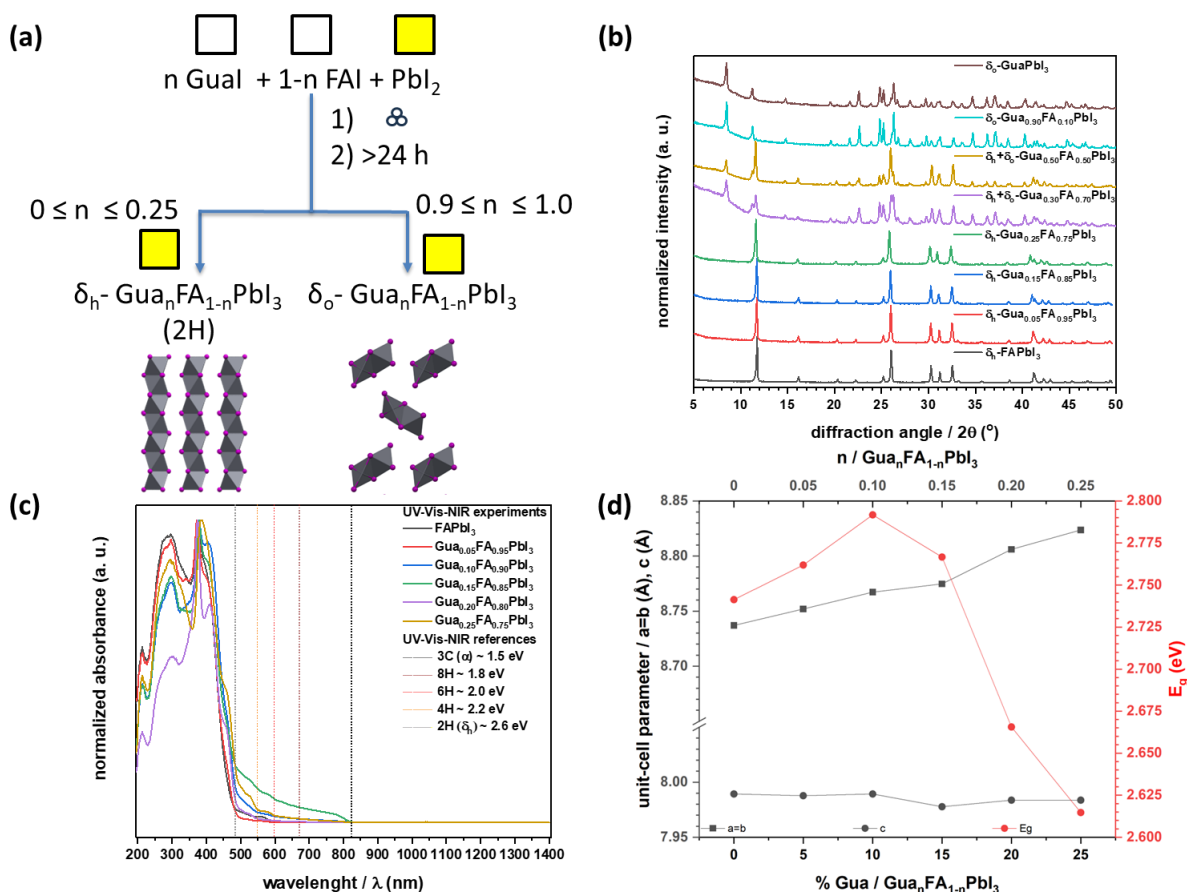


Rysunek 49. Widma ^{13}C CP-MAS materiałów $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$: (a) szeroki zakres, (b) zbliżenie na sygnały odpowiadające grupom amidyniowym i guanidyniowym.

IV.1.8. Badanie termodynamicznie stabilnych mieszanych perowskitoidów δ_h – $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$

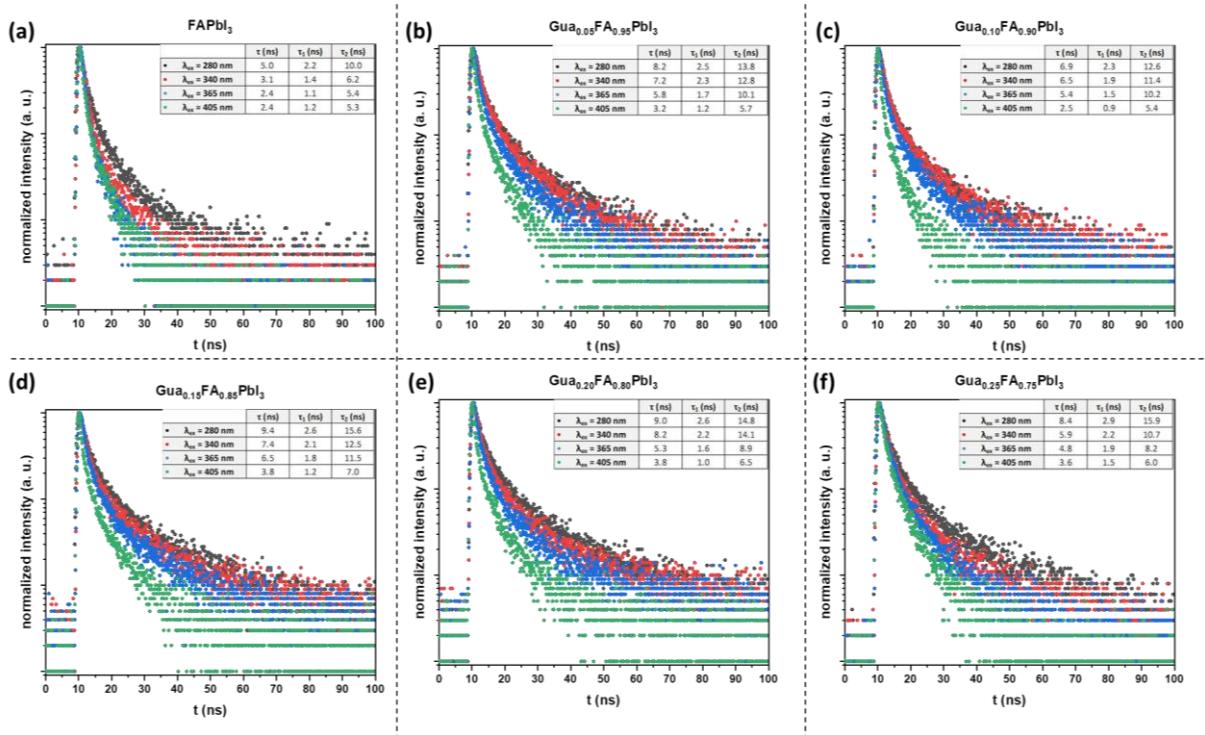
Świeżo otrzymane meta-stabilne materiały $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$, zawierające dużą ilość FA wykazywały barwę brązową, która zmieniała się w żółtą po kilku dniach. W związku z czym przygotowano nową serię materiałów i wykonano pogłębione badania na materiałach po przekształceniu do stabilnych termodynamicznie produktów (Rysunek 50). Ustalono, że układ $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$ krystalizuje w strukturze δ_h -perowskitoidu dla zawartości FA $\geq 75\%$ i Gua $\leq 25\%$ ($0 \leq n \leq 0.25$), oraz przybiera strukturę typu δ_o – GuaPbI_3 dla zawartości FA $\leq 10\%$ i Gua $\geq 90\%$ ($0.9 \leq n \leq 1.0$). Materiały zawierające pośrednie wartości (tj. $0.3 \leq n \leq 0.8$) wykazywały obecność zarówno fazy δ_h – jak i δ_o – perowskitoidów. Stała sieci krystalograficznej zmienia się odpowiednio z $a = b = 8.67 \text{ \AA}$ i $c = 7.92 \text{ \AA}$ dla δ_h – FAPbI_3 do $a = b = 8.83 \text{ \AA}$ i $c = 7.85 \text{ \AA}$ dla δ_h – $\text{Gua}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$ oraz $a = 12.03 \text{ \AA}$, $b = 20.73 \text{ \AA}$ i $c = 4.43 \text{ \AA}$ dla δ_o – GuaPbI_3 do $a = 12.01 \text{ \AA}$, $b = 20.67 \text{ \AA}$, $c = 4.42 \text{ \AA}$ dla δ_o – $\text{Gua}_{0.90}\text{FA}_{0.10}\text{PbI}_3$. Następnie materiały zbadano przy pomocy odbiciowej spektroskopii UV-Vis-NIR. Pomimo że dyfrakcja proszkowa nie wykazywała obecności zanieczyszczeń w badanych materiałach δ_h – $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 0.25$) oraz materiał wykazywał żółtą barwę, odcięcie absorpcji nie nastąpiło ok 480 nm jak oczekiwano ($E_g \sim 2.6 \text{ eV}$), lecz widmo zawierało dodatkową wieloskładnikowe pasma absorpcji z wyraźnymi przejściami około 550 nm ($\sim 2.2 \text{ eV}$), 600 nm ($\sim 2.0 \text{ eV}$), 680 nm ($\sim 1.8 \text{ eV}$) oraz 820 nm ($\sim 1.5 \text{ eV}$), co można przypisać zanieczyszczeniu materiałów małą ilością faz perowskitoidowych 4H (pomarańczowa), 6H (czerwona), 8H (brązowa) oraz 3C (czarna; α -perowskit).^{58,90} Analiza pasm absorpcyjnych ok. 480 nm pozwoliła oszacować przerwę energii wzbronionych materiałów δ_h – $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$. Odcięcie absorpcji światła przesunęło się z ok 450 nm dla δ_h – FAPbI_3 do ok 440 nm dla δ_h – $\text{Gua}_{0.10}\text{FA}_{0.90}\text{PbI}_3$, a następnie 465 $\text{Gua}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$, dla co przekłada się

na wzrost szerokości optycznej przerwy wzbronionej odpowiednio z 2.74 eV dla $\delta_h - \text{FAPbI}_3$ do 2.79 eV dla $\delta_h - \text{Gua}_{0.10}\text{FA}_{0.90}\text{PbI}_3$, a następnie spadek do 2.67 eV $\delta_h - \text{Gua}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$. Anomalne zachowanie szerokości energii wzbronionych jest prawdopodobnie związane ze zmienną zawartością faz perowskitoidowych w materiałach, co zaburza analizę pomiaru UV-Vis-NIR. Drugą możliwą przyczyną jest zmiana symetrii struktury krystalicznej (np. nierozróżnialne przy pomocy metody pXRD przejście fazowe $P6_3mc \rightarrow P6_3/mmc$, podobnie jak wcześniej omawiane przejście termiczne $\text{AcaPbI}_3 \sim 100^\circ\text{C}$), która została wywołana oddziaływaniami jonu Gua z podsięcią nieorganiczną.²⁴⁷ Weryfikacja obu hipotez jest możliwa przez kombinację symulacji komputerowych oraz badania dyfrakcji monokryształów $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$, TGA-DSC oraz wykonanie referencyjnych pomiarów UV-Vis-NIR i PL na nich, jednak wykracza to poza zakres badań podjętych w tym fragmencie pracy doktorskiej, która skupia się na badaniach stabilizacji faz α -perowskitowych, poprzez inżynierię kompozycyjną.



Rysunek 50. Materiały $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$: (a) schemat ideowy procesu, (b) dyfrakcja proszkowa, (c) widma UV-Vis-NIR, (d) zależność E_g i stałej krystalograficznej w funkcji składu (używając przybliżenia sieci kubicznej).

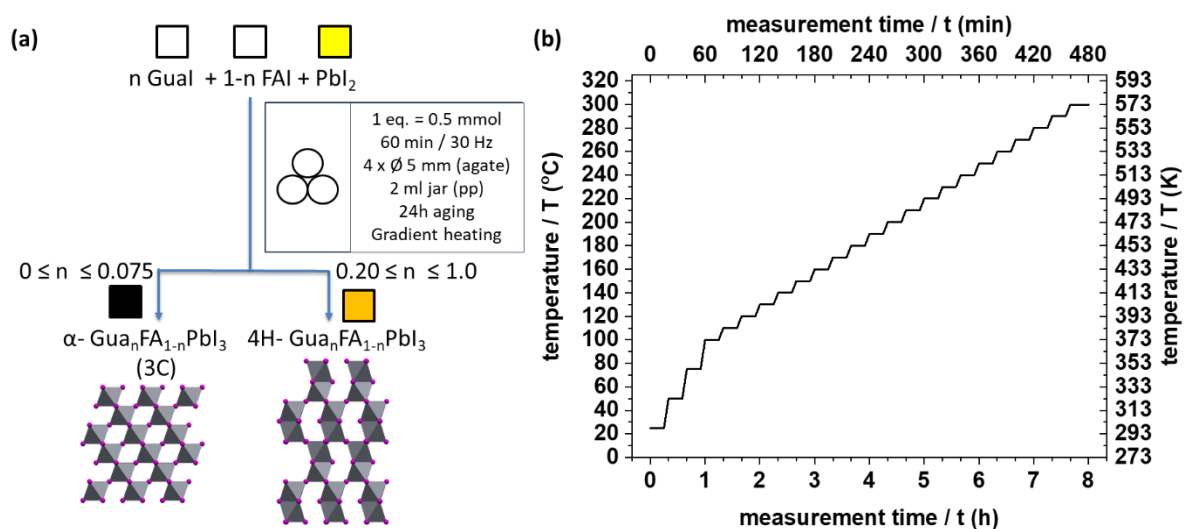
Materiały δ_h – perowskitoidowe wykazywały mało intensywną luminescencję w zakresie ok 500 nm - 600 nm z wartością maksymalną $\lambda_{em} \sim 515$ nm, dla wzbudzeń wynoszących odpowiednio $\lambda_{ex} = 280$ nm, 340 nm, 365 nm i 405 nm. Ponadto widma luminescencyjne zawierały drugi komponent z maksimum emisji zlokalizowanym ok $\lambda_{em} \sim 800$ nm, pochodzącym od zanieczyszczenia matriatu fazą α -perowskitu. Dodatkowo zastosowano metodę TR-PL w celu oszacowania wpływu składu chemicznego materiałów δ_h – $Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ ($0 \leq n \leq 0.25$) na długość czasu życia ekscytonów wewnątrz materiału, co wykazało nieznaczny wzrost wartości τ , τ_1 oraz τ_2 niezależnie długości fali λ_{ex} , podobnie jak w poprzednich badanych opisujących wpływ *Gua* na właściwości fizykochemiczne perowskitu.^{25,110,123} Wyniki przedstawiono poniżej (Rysunek 51).



Rysunek 51. Krzywe TRPL zaniku luminescencji materiałów δ_h – $Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ w zależności od energii wzbudzenia ($\lambda_{ex} = 280$ nm, 340 nm, 365 nm, 405 nm)

IV.1.9. Badania przekształceń termicznych $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$ przy pomocy badań in-situ vt-PXRD.

Wykonano badania termicznie zależnej dyfrakcji proszkowej (VT-PXRD) w celu wykazania możliwości powstania faz α – $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$. Cykl pomiarowy składał się z naprzemiennych kroków ogrzewania próbki (zmiana temperatury trwała 5 minut) oraz eksperymentów dyfrakcyjnych (prowadzonych przez 15 minut). Wybrane materiały $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$ ($n = 0, 2.5\%, 5\%, 7.5\%, 10\%, 15\%, 20\%, 25\%, 30\%, 50\%, 80\%, 90\%$ oraz 100%) zostały poddane badaniom dyfrakcyjnym w temperaturach $25^\circ\text{C}, 50^\circ\text{C}, 75^\circ\text{C}, 100^\circ\text{C}$ (średnia predkosc grzania ok 75°C/h), a następnie powoli ogrzewane do 300°C co 10°C (średnia predkosc grzania ok 30°C/h). Schemat badań oraz wybrane parametry krystalograficzne przedstawiono poniżej (Rysunek 52 i Tabela 4).

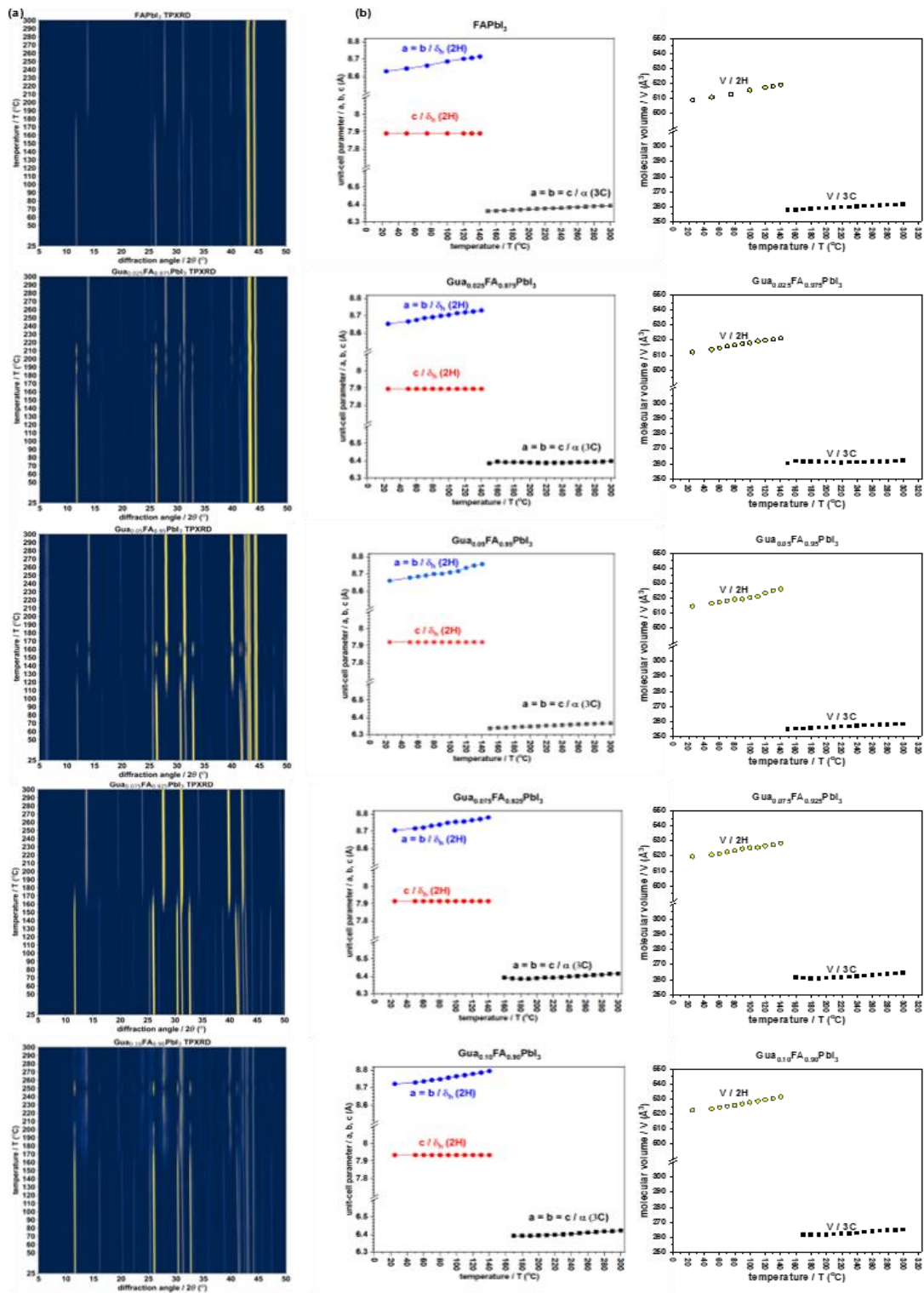


Rysunek 52. (a) schemat reakcji (b) wykres przedstawiający zmianę temperatury w czasie wygrzewania pojedynczy cykl pomiarowy trwał 20 minut (stopień grzania 5 minut + pomiar pXRD 15 minut).

Tabela 4. Parametry krystalograficzne materiałów $Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ w wybranych temperaturach.

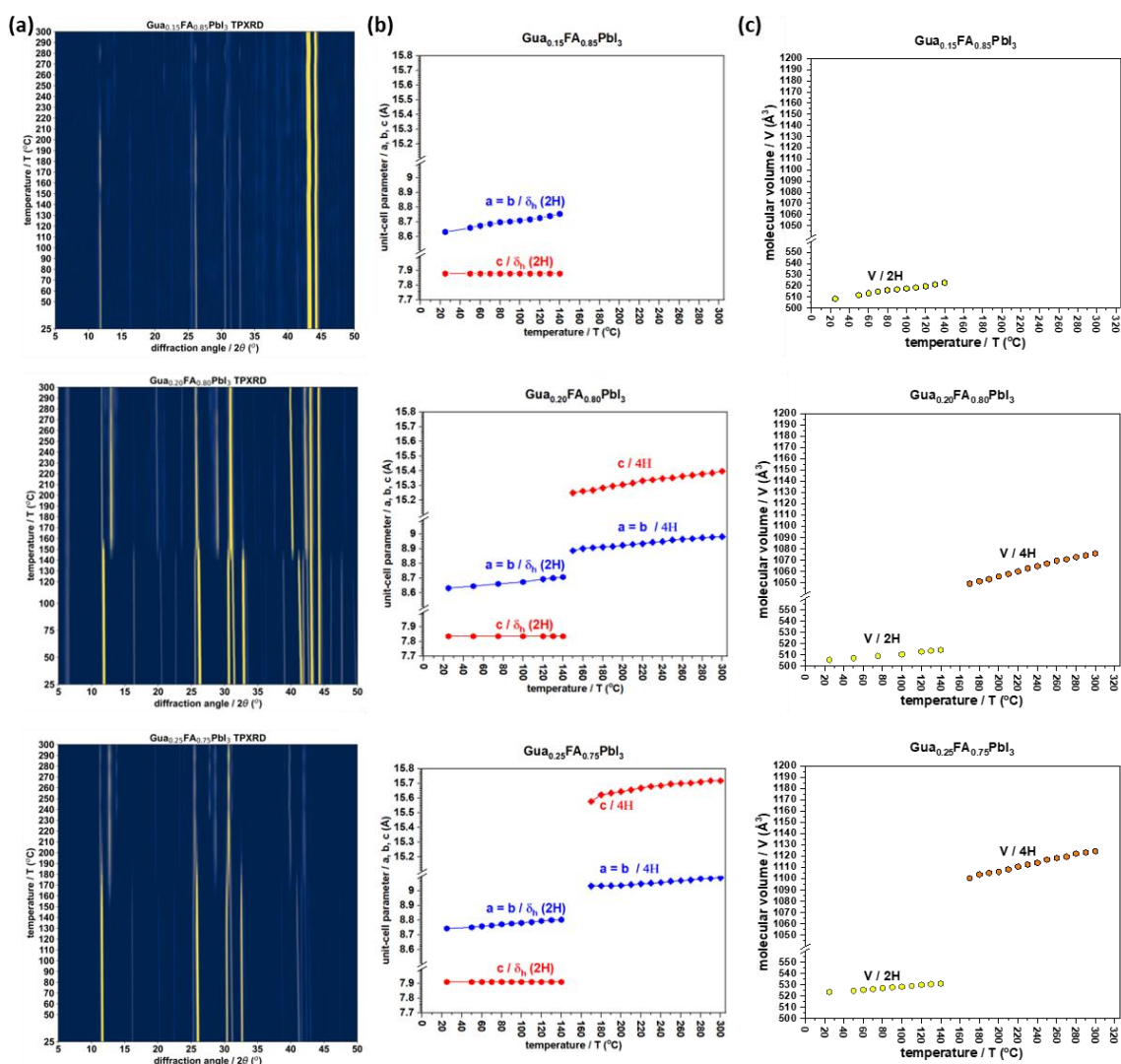
%Gua	%FA	Faza początkowa	Parametry sieci		Faza po transformacji	Parametry sieci	
			25 °C	140 °C		150 °C *180 °C	300 °C
0	100	$2H/\delta_h (P6_3mc)$	$a = 8.63 \text{ \AA}$ $c = 7.89 \text{ \AA}$ $V \sim 509 \text{ \AA}^3$	$a = 8.71 \text{ \AA}$ $c = 7.89 \text{ \AA}$ $V \sim 519 \text{ \AA}^3$	$\alpha/3C (Pm\bar{3}m)$	$a = 6.36 \text{ \AA}$ $V \sim 257 \text{ \AA}^3$	$a = 6.39 \text{ \AA}$ $V \sim 261 \text{ \AA}^3$
2.5	97.5	$2H/\delta_h (P6_3mc)$	$a = 8.65 \text{ \AA}$ $c = 7.90 \text{ \AA}$ $V \sim 512 \text{ \AA}^3$	$a = 8.73 \text{ \AA}$ $c = 7.90 \text{ \AA}$ $V \sim 521 \text{ \AA}^3$	$\alpha/3C (Pm\bar{3}m)$	$a = 6.38 \text{ \AA}$ $V \sim 260 \text{ \AA}^3$	$a = 6.40 \text{ \AA}$ $V \sim 262 \text{ \AA}^3$
5	95	$2H/\delta_h (P6_3mc)$	$a = 8.66 \text{ \AA}$ $c = 7.92 \text{ \AA}$ $V \sim 514 \text{ \AA}^3$	$a = 8.76 \text{ \AA}$ $c = 7.92 \text{ \AA}$ $V \sim 526 \text{ \AA}^3$	$\alpha/3C (Pm\bar{3}m)$	$a = 6.34 \text{ \AA}$ $V \sim 254 \text{ \AA}^3$	$a = 6.37 \text{ \AA}$ $V \sim 258 \text{ \AA}^3$
7.5	92.5	$2H/\delta_h (P6_3mc)$	$a = 8.71 \text{ \AA}$ $c = 7.92 \text{ \AA}$ $V \sim 519 \text{ \AA}^3$	$a = 8.78 \text{ \AA}$ $c = 7.92 \text{ \AA}$ $V \sim 529 \text{ \AA}^3$	$\alpha/3C (Pm\bar{3}m)$	$a = 6.39 \text{ \AA}$ $V \sim 261 \text{ \AA}^3$	$a = 6.42 \text{ \AA}$ $V \sim 264 \text{ \AA}^3$
10	90	$2H/\delta_h (P6_3mc)$	$a = 8.72 \text{ \AA}$ $c = 7.93 \text{ \AA}$ $V \sim 522 \text{ \AA}^3$	$a = 8.80 \text{ \AA}$ $c = 7.93 \text{ \AA}$ $V \sim 531 \text{ \AA}^3$	$\alpha/3C (Pm\bar{3}m)$	$a = 6.40 \text{ \AA}$ $V \sim 263 \text{ \AA}^3$	$a = 6.42 \text{ \AA}$ $V \sim 265 \text{ \AA}^3$
15	85	$2H/\delta_h (P6_3mc)$	$a = 8.63 \text{ \AA}$ $c = 7.93 \text{ \AA}$ $V \sim 508 \text{ \AA}^3$	$a = 8.75 \text{ \AA}$ $c = 7.93 \text{ \AA}$ $V \sim 522 \text{ \AA}^3$	$4H (P6_3mc)$	—	—
20	80	$2H/\delta_h (P6_3mc)$	$a = 8.63 \text{ \AA}$ $c = 7.84 \text{ \AA}$ $V \sim 505 \text{ \AA}^3$	$a = 8.71 \text{ \AA}$ $c = 7.84 \text{ \AA}$ $V \sim 515 \text{ \AA}^3$	$4H (P6_3mc)$	$a = 8.91 \text{ \AA}$ $c = 15.27 \text{ \AA}$ $V \sim 1049 \text{ \AA}^3$	$a = 8.98 \text{ \AA}$ $c = 15.40 \text{ \AA}$ $V \sim 1076 \text{ \AA}^3$
25	75	$2H/\delta_h (P6_3mc)$	$a = 8.74 \text{ \AA}$ $c = 7.91 \text{ \AA}$ $V \sim 1100 \text{ \AA}^3$	$a = 8.80 \text{ \AA}$ $c = 7.91 \text{ \AA}$ $V \sim 1124 \text{ \AA}^3$	$4H (P6_3mc)$	$a = 9.03 \text{ \AA}$ $c = 15.58 \text{ \AA}$ $V \sim 1100 \text{ \AA}^3$	$a = 9.09 \text{ \AA}$ $c = 15.72 \text{ \AA}$ $V \sim 1124 \text{ \AA}^3$
50	50	$\delta_h + \delta_o$	—	—	$4H (P6_3mc)$	$a = 9.10 \text{ \AA}$ $c = 15.64 \text{ \AA}$ $V \sim 1122 \text{ \AA}^3$	$a = 9.19 \text{ \AA}$ $c = 15.80 \text{ \AA}$ $V \sim 1155 \text{ \AA}^3$
90	10	$\delta_o (Pnma)$	$a = 11.91 \text{ \AA}$ $b = 20.54 \text{ \AA}$ $c = 4.45 \text{ \AA}$ $V \sim 1088 \text{ \AA}^3$	$a = 11.95 \text{ \AA}$ $b = 20.64 \text{ \AA}$ $c = 4.48 \text{ \AA}$ $V \sim 1104 \text{ \AA}^3$	$4H (P6_3mc)$	$a = 9.10 \text{ \AA}$ $c = 15.64 \text{ \AA}$ $V \sim 1122 \text{ \AA}^3$	$a = 9.19 \text{ \AA}$ $c = 15.80 \text{ \AA}$ $V \sim 1155 \text{ \AA}^3$
100	0	$\delta_o (Pnma)$	$a = 11.91 \text{ \AA}$ $b = 20.52 \text{ \AA}$ $c = 4.44 \text{ \AA}$ $V \sim 1085 \text{ \AA}^3$	$a = 11.91 \text{ \AA}$ $b = 20.64 \text{ \AA}$ $c = 4.48 \text{ \AA}$ $V \sim 1103 \text{ \AA}^3$	$4H (P6_3mc)$	$a^* = 9.11 \text{ \AA}$ $c^* = 15.58 \text{ \AA}$ $V^* \sim 1119 \text{ \AA}^3$	$a = 9.20 \text{ \AA}$ $c = 15.78 \text{ \AA}$ $V \sim 1155 \text{ \AA}^3$

Materiały $\delta_h - Gua_nFA_{1-n}PbI_3$, zawierające do 10% Gua w strukturze ($0 \leq n \leq 0.1$), uległy przejściu fazowemu $2H (\delta_h; P6_3mc) \rightarrow 3C (\alpha; Pm\bar{3}m)$ w temperaturze ok. 150°C, które uległo odwróceniu po ochłodzeniu próbki (Rysunek 53). Podobnie jak w opisywanym wcześniej przypadku $\delta_h - FAPbI_3$, przejściu fazowemu towarzyszy około dwukrotnie zmniejszenie się objętości komórki elementarnej wywołane reorganizacją sieci krystalicznej.



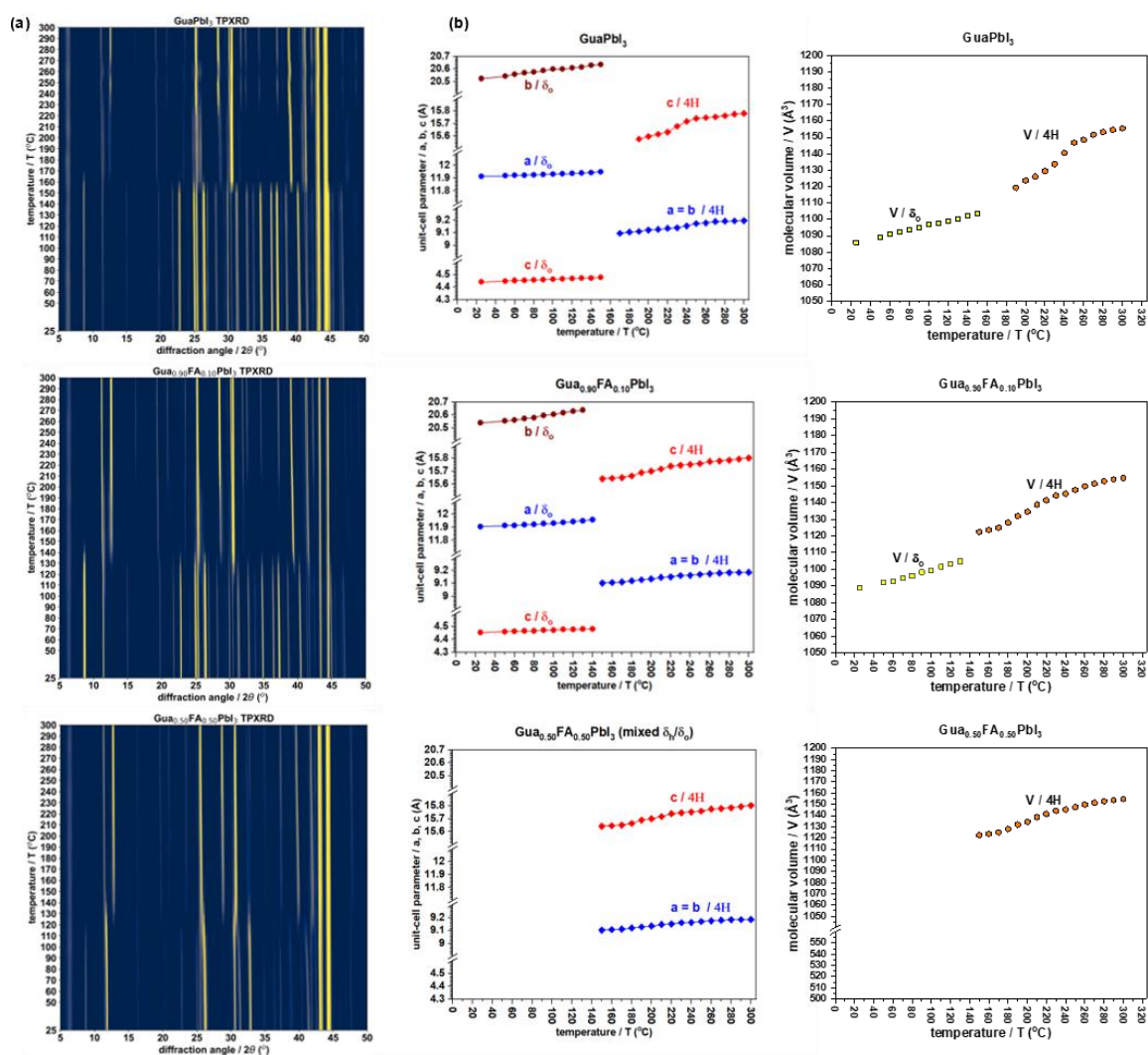
Rysunek 53. Zależność struktury materiałów $Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ w zależności od temperatury, pokazujący przemiany typu $\delta_h/2H \rightarrow \alpha/3C$ (a) 2D $2\theta/T$ mapa dyfrakcji, (b) zależność parametrów oraz objętości molekularnej komórki elementarnej.

Materiały $\delta_h - Gua_nFA_{1-n}PbI_3$, zawierające powyżej 15%, 20% i 25% Gua w strukturze ($0.15 \leq n \leq 0.25$), uległy przekształceniu $2H (\delta_h) \rightarrow 4H$ w temperaturze $140^\circ C$ (zależnie od próbki; Rysunek 54). Należy zaznaczyć, że krystaliczny $\delta_h - Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ po przejściu do fazy $4H$ uległ amorfizacji, w związku czemu towarzyszy zmniejszenie się intensywności refleksów dyfrakcji, w konsekwencji czego nie udało się wyznaczyć długości boków komórki elementarnej dla **fazy I** tej próbki. W Przeciwnieństwie do opisywanego wcześniej przypadku $\delta_h - FAPbI_3$, przejściu fazowemu towarzyszy około dwukrotnie zwiększenie się objętości komórki elementarnej wywołane reorganizacją sieci krystalicznej.



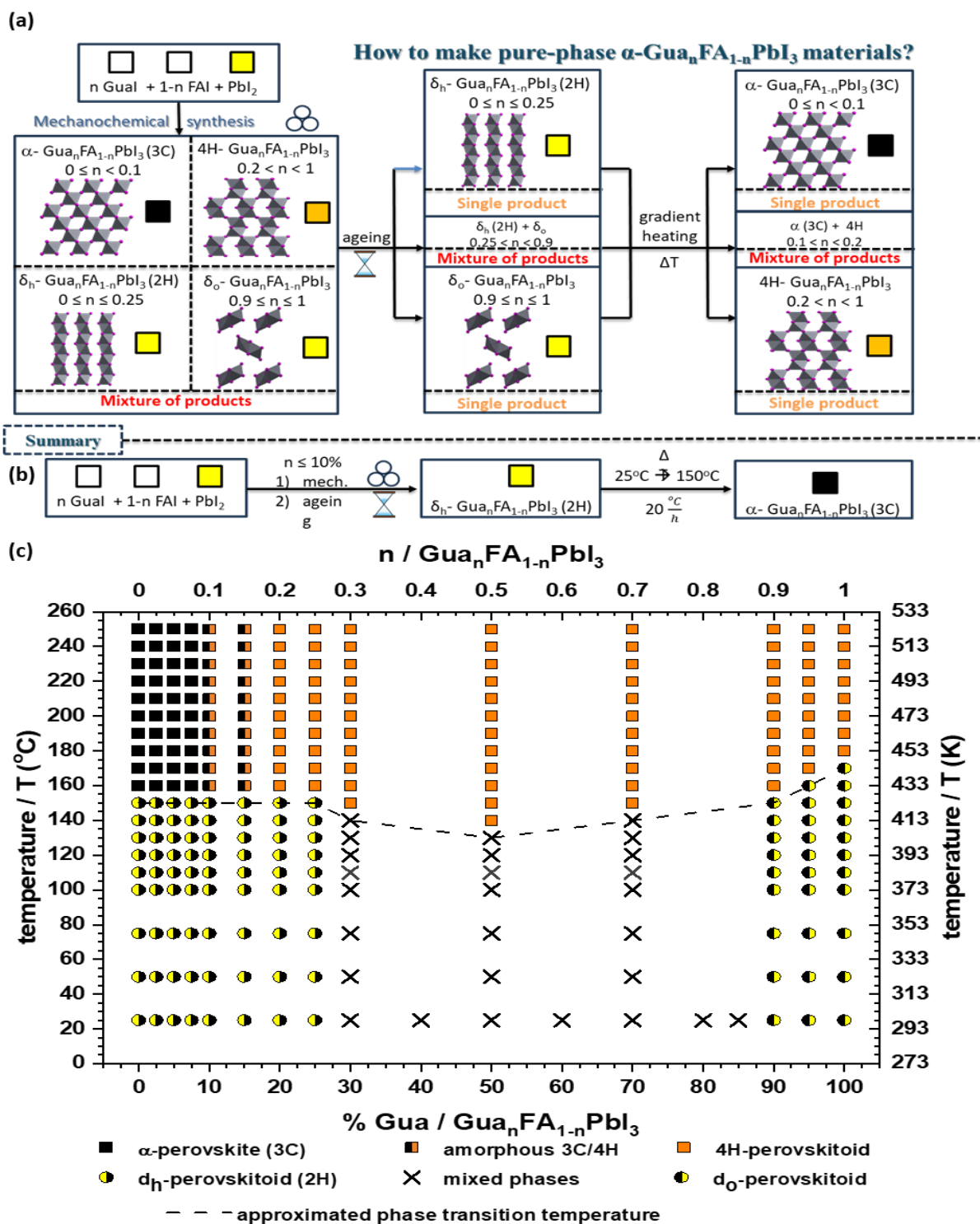
Rysunek 54. Zależność struktury materiałów $Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ w zależności od temperatury, pokazujący przemiany typu $\delta_h/2H \rightarrow 4H$ (a) 2D $2\theta/T$ mapa dyfrakcji, (b) zależność parametrów oraz objętości molekularnej komórki elementarnej.

Materiały o wyższej *Gua* ($Gua_nFA_{1-n}PbI_3$; $0.9 \leq n \leq 1.0$), zawartości ulegały przejściu $\delta_o \rightarrow 4H$ fazowemu z początkowej struktury ortorombowej do heksagonalnej typu 4H, podobnie jak w poprzednich pracach dotyczących $\delta_o - GuaPbI_3$.^{38,84} Dla materiałów zawierających pomiędzy 25% a 90% *Gua* ($Gua_nFA_{1-n}PbI_3$; $0.25 < n < 0.9$), które były mieszaniną faz δ_h i δ_o w temperaturze pokojowej ulegały przekształceniu do fazy typu 4H po podgrzaniu powyżej 140°C. Mieszane materiały $\delta_h - Gua_nFA_{1-n}PbI_3 / \delta_o - Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ zawierające odpowiednio 30%, 50% oraz 80% *Gua* w strukturze także ulegały przejściu fazowemu do fazy 4H w temperaturze 140°C. (Rysunek 55).



Rysunek 55. Zależność struktury materiałów $Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ w zależności od temperatury, pokazujący przemiany typu $\delta_o \rightarrow 4H$ (a) 2D $2\theta/T$ mapa dyfrakcji, (b) zależność parametrów oraz objętości molekularnej komórki elementarnej.

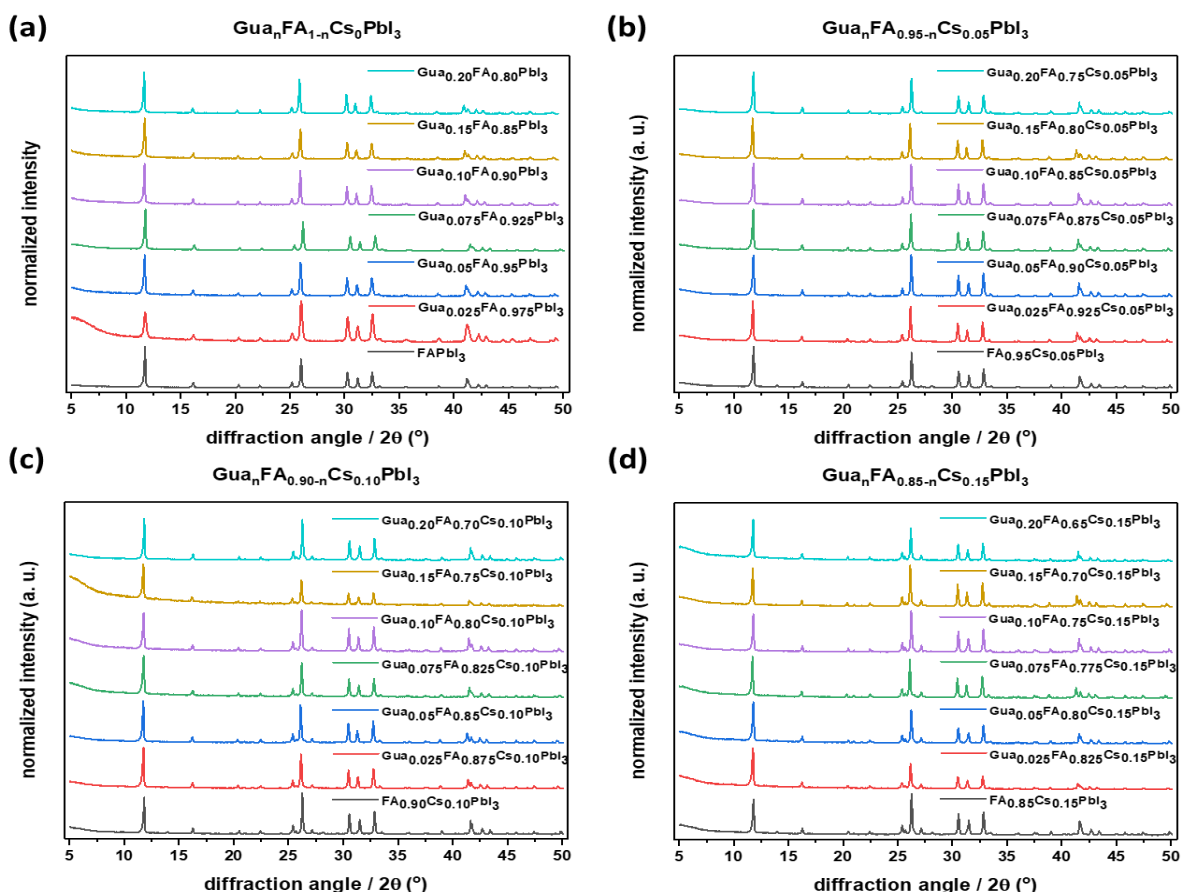
Powyższe wyniki badań własnych, przedstawiają możliwość zatrzymania przejścia fazowego δ – perowskitoid $\rightarrow \alpha$ – perowskit, pod wpływem inżynierii kompozycyjnej związku. Wynika z tego, że struktura perowskitoidu zawierająca powyżej 7.5% jonów Gua w pozycji A mieszanych związkach $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$ nie ulega przejściu fazowemu $\delta \rightarrow \alpha$ i stabilizuje materiał na związkach będących stanami przejściowymi tej przemiany fazowej (odpowiednio na pierwszym etapie 4H-politypu lub drugim 6H-politypu co wykazano badaniami synchrotronowymi). Prawdopodobnie jest to związane z tworzeniem oddziaływań wodorowych i halogenowych pomiędzy grupami $-\text{NH}_2$ (pochodzącymi z Gua) oraz nieorganiczną podsięcią, składającą się z jednostek $[\text{PbI}_3]^-$. Materiały ulegały szybkiemu odwróceniu przejścia fazowego przy ochłodzeniu, przekształcając się do struktury δ -perowskitoidu. Poniżej przedstawiono przybliżony diagram fazowy oraz schemat ideowy procesu tworzenia się mieszanych materiałów $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$ (Rysunek 56).



Rysunek 56. Podsumowanie przejść fazowych materiałów $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$ pod wpływem temperatury: (a), Schemat procesu przekształceń $\delta_h(2H)/\delta_h \rightarrow 4H/\alpha(3C)$ (b), uproszczony schemat otrzymywania faz $\alpha - \text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$, (c) Diagram fazowy obrazujący dominującą fazę w funkcji temperatury i zawartości Gua.

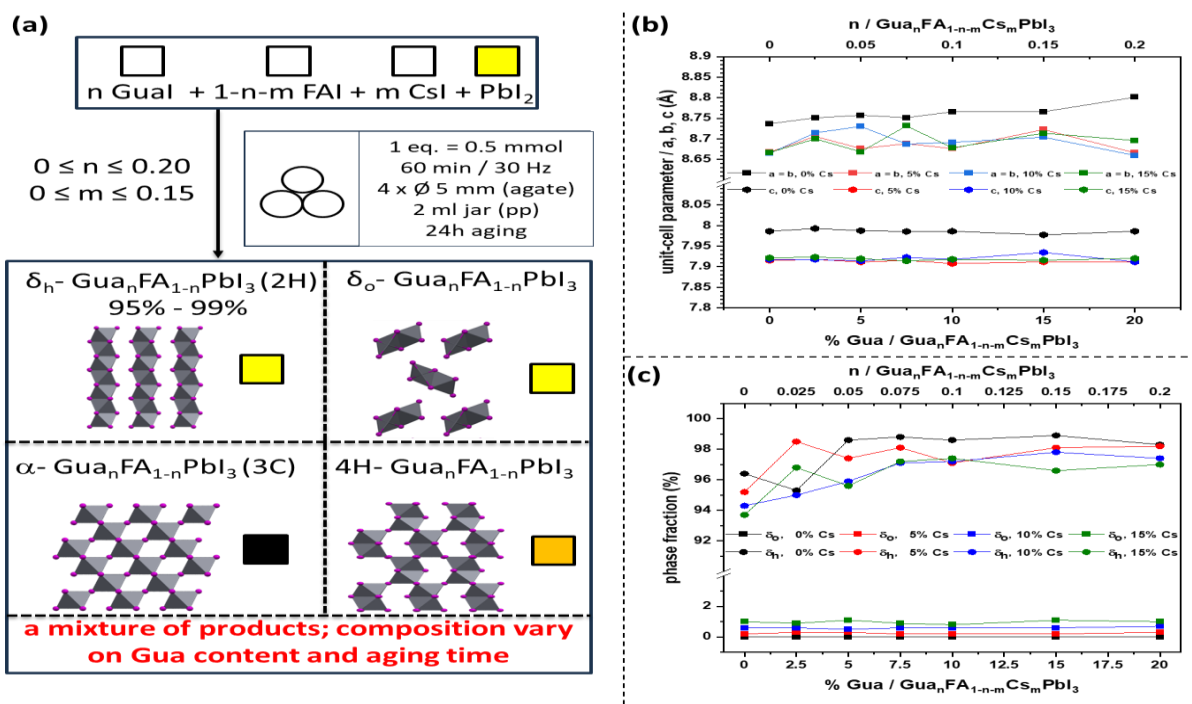
IV.1.10. Badanie termodynamicznie stabilnych perowskitoidów δ_h - $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$

Przygotowano serię mieszanych materiałów $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 0.2$, $0 \leq m \leq 0.15$) w procesie mechanochemicznym pomiędzy PbI_2 , GuaI , FAI oraz CsI w automatycznym młynie kulowym w atmosferze argonu. Świeżo otrzymane meta-stabilne materiały $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 0.2$, $0 \leq m \leq 0.15$), zawierające dużą ilość FA wykazywały barwę brązową, która zmieniała się w żółtą po kilku dniach. Analiza danych pXRD wykazała, że mieszane materiały $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ składają się z mieszaniny kilku faz, gdzie dominującą fazą jest δ_h – perowskitoid (2H), analogiczna do δ_h – FAPbI_3 . Dodatkowo, materiały są zanieczyszczone zmienną ilością faz 4H-perowskitoidu i α -perowskitu (3C) dla wszystkich badanych próbek. Ponadto, dla materiałów wykonanych z użyciem CsI wykazano także obecność fazy o budowie δ_o – CsPbI_3 (Rysunek 57).



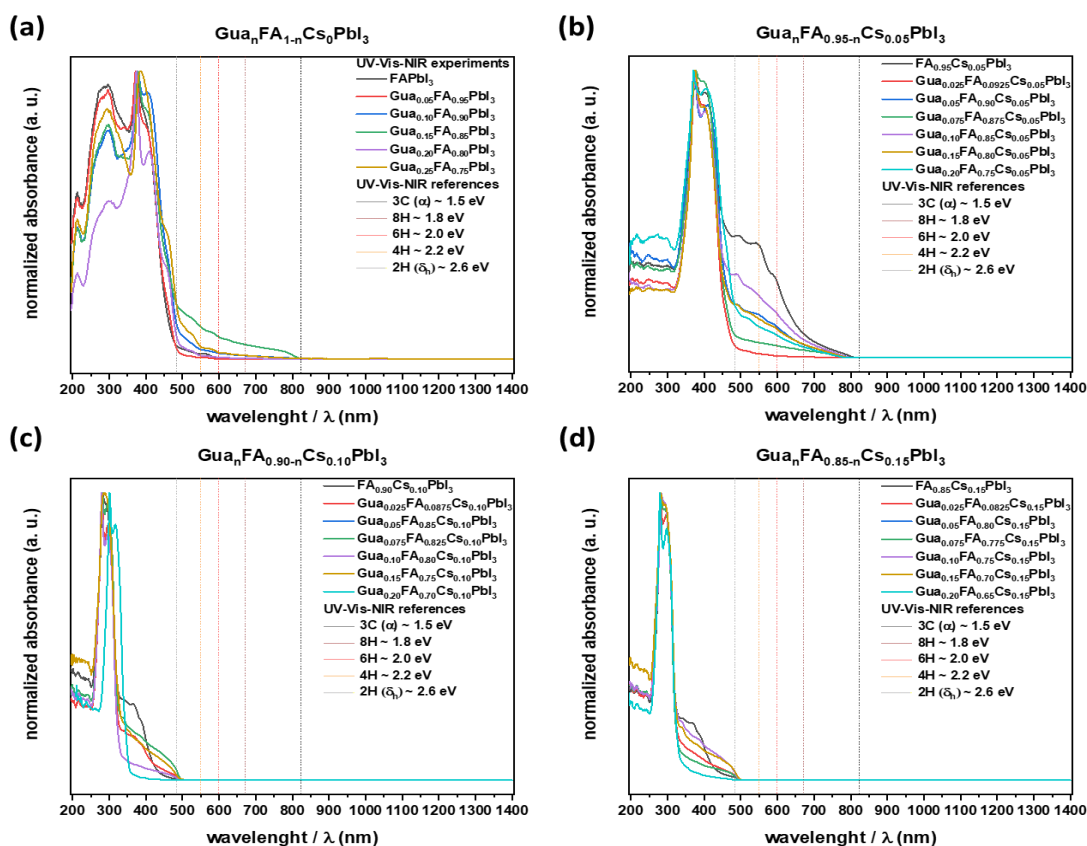
Rysunek 57. Dyfraktogramy proszkowe materiałów δ_h – $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 0.2$, $0 \leq m \leq 0.15$), zawierających: (a) 0% Cs ($m = 0$), (b) 5% Cs ($m = 0.05$), (c) 10% Cs ($m = 0.10$), (d) 15% Cs ($m = 0.15$).

Dokonano analizy składu faz krystalicznych badanych materiałów metodą Rietvelde, dzięki czemu ustalono że zawartość faz krystalicznych $\delta_h - \text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ wynosiła ok 94%-99% i była wyższa dla materiałów zawierających jony Gua ($0.025 \leq n \leq 0.2$), względem referencyjnych materiałów $\text{FA}_{1-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ ($n = 0$). Jednocześnie zawartość materiałów o budowie $\delta_o - \text{CsPbI}_3$ zmieniała się proporcjonalnie i wynosiła odpowiednio: 0% dla 0% Cs ($m = 0$), ~0.4% dla 5% Cs ($m = 0.05$), ~0.8% dla 10% Cs ($m = 0.10$) oraz ~1.2% dla 15% Cs ($m = 0.15$), co zobrazowano sugeruje, że część jonów Cs^+ została wbudowana w strukturę δ_h - perowskitoidu(2H), podczas gdy reszta znajdowała się w fazie δ_o - perowskitoidu (ale również może wynikać z niskiej intensywności dyfrakcji z powodu małej objętości częściowej fazy δ_o w próbce). Zależność zawartości faz krystalicznych w funkcji składu podano poniżej (Rysunek 58). Dodatkowo analiza pozycji refleksów dyfrakcyjnych pozwoliła na oszacowanie parametrów komórki elementarnej fazy δ_h - perowskitoidowej, które wynosiły w przybliżeniu $a = b = 8.7 \text{ \AA}$, oraz $c = 7.9 \text{ \AA}$ (Rysunek 58), oraz nie ulegały systematycznym zmianom wraz ze wzrostem zawartości zarówno jonów Gua, jak i Cs^+ w strukturze materiałów (co potwierdza segregację faz).



Rysunek 58. Opis układu $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ w zależności od składu chemicznego: (a) schemat ideowy procesu (b) boki komórki elementarnej dominującej fazy δ_h -perowskitoidu (2H), (c) ułamek fazowy faz δ_h - perowskitoidu (2H polityp, $\delta_h - \text{FAPbI}_3$) i do-perowskitoidu ($\delta_o - \text{CsPbI}_3$); dla przejrzystości rysunku nie zaznaczono ilości faz 4H-perowskitoidu i α -perowskitu (3C polityp), które stanowią resztę wykrytych faz.

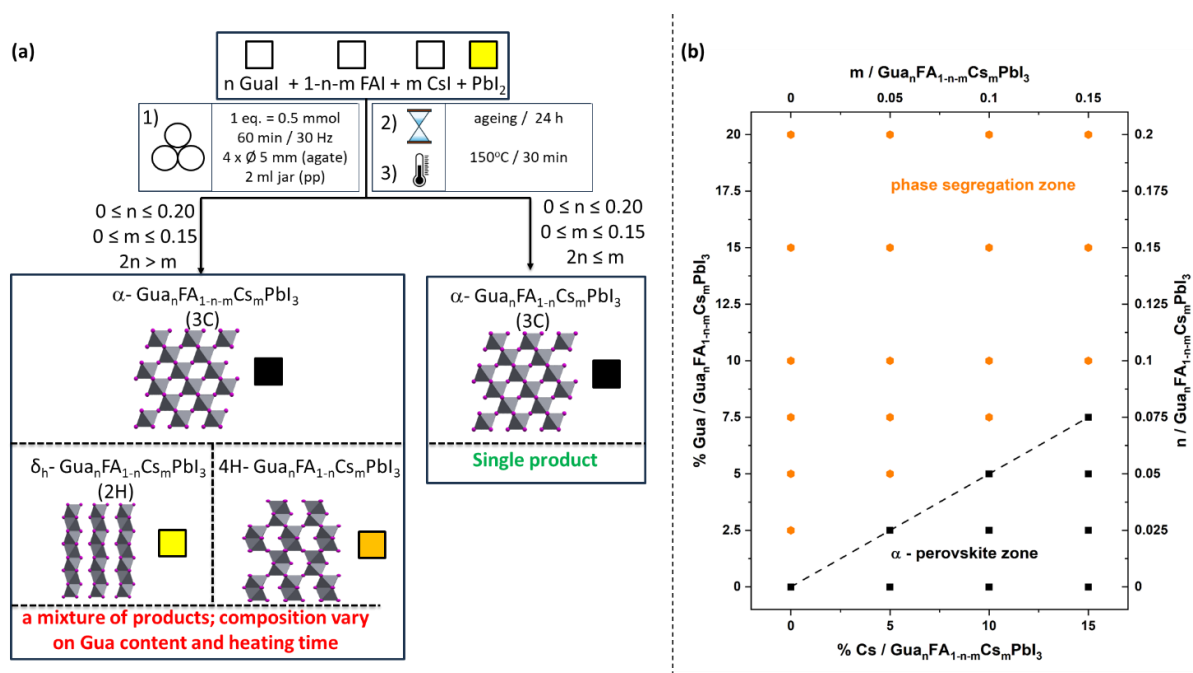
Podobnie jak w poprzednim podrozdziale opisującym $\delta_h - \text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$ wykazywały barwę żółtą. Wykonano badania spektroskopii UV-Vis-NIR w cieple statym, dzięki czemu oszacowano zmianę szerokości optycznej przerwy energii wzbronionych w materiałach $\delta_h - \text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ (Rysunek 59). Analiza wyników nie pozwoliła powiązać jej wartości ze składem materiałów, z powodu zmiennej ilości zanieczyszczeń (eksperymenty wykonano trzy- pięciokrotnie). Odcięcie absorpcji dla badanych materiałów zawierających 10% Cs ($m = 0.10$) i 15% Cs ($m = 0.15$) następowało ok 450 nm – 500 nm, co przekłada się na szerokość przerwy wzbronionej o wartości ok. 2.5-2.7 eV. Pomimo, że materiały zawierające 0% Cs ($m = 0$) oraz 5% Cs ($m = 0.05$) były żółte, nie wykazywały odcięcia absorpcji w ok 480 nm, lecz widma zawierały dodatkową wieloskładnikową absorpcję z wyraźnymi przejściami około 550 nm (~ 2.2 eV), 600 nm (~ 2.0 eV), 680 nm (~ 1.8 eV) oraz 820 nm (~ 1.5 eV), co można przypisać zanieczyszczeniu materiałów δ_h – perowskitowych (2H) małą ilością faz perowskitoidowych 4H (pomarańczowa), 6H (czerwona), 8H (brązowa) oraz 3C (czarna; α – perowskit), która nie była wykrywalna w badaniach dyfrakcyjnych.^{58,90}



Rysunek 59. Widma UV-Vis-NIR materiałów $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 0.2$, $0 \leq m \leq 0.15$), zawierających: (a) 0% Cs, (b) 5% Cs, (c) 10% Cs, (d) 15% Cs.

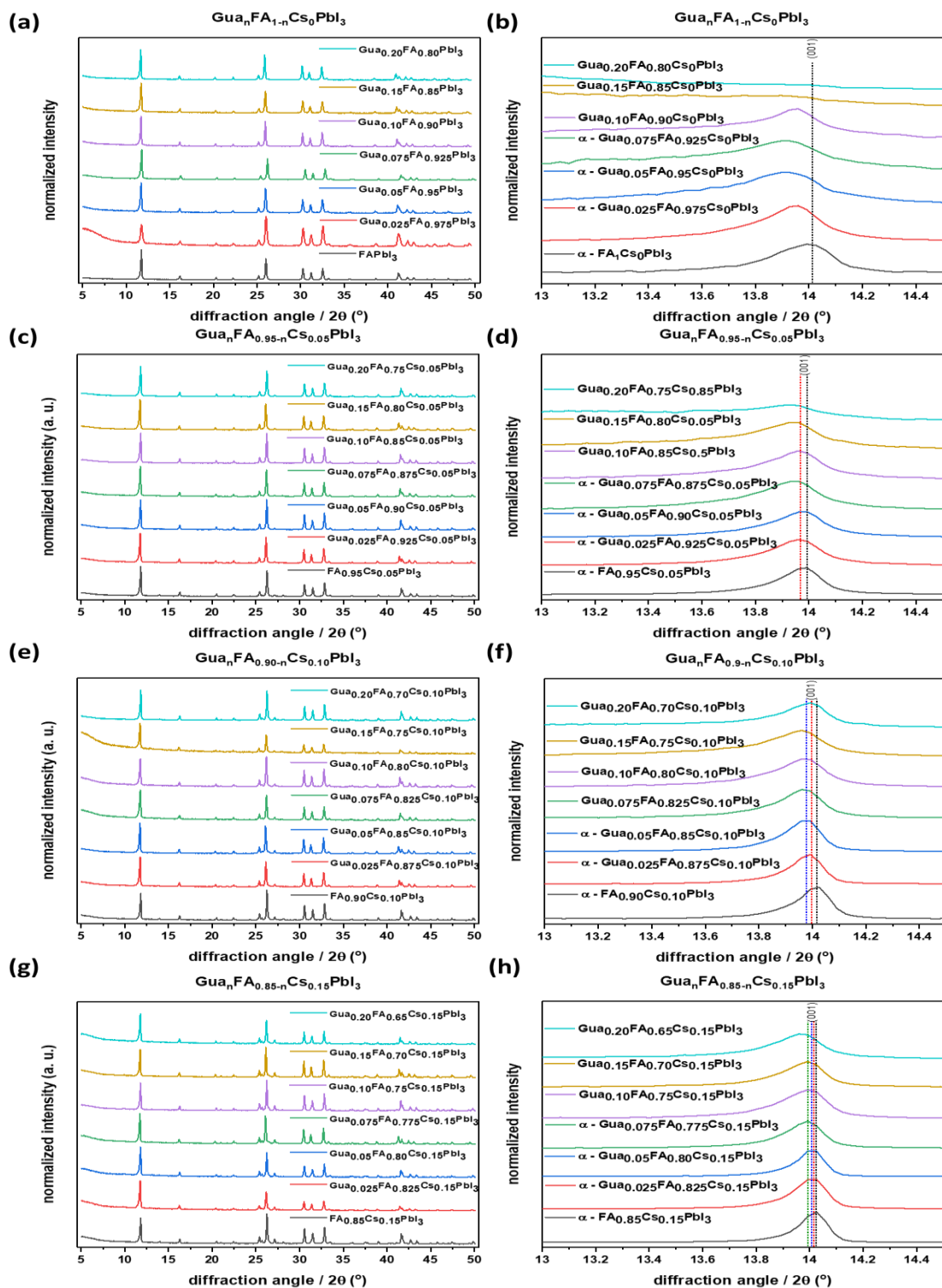
IV.1.11. Przekształcenie termodynamicznie stabilnych mieszanych perowskitoidów $\delta_h - \text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ do faz α -perowskitowych.

Następnie, podjęto się próby przekształcenia termodynamicznie stabilnych mieszanych perowskitoidów $\delta_h - \text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$, do faz α -perowskitowych. Przygotowano serię mieszanych materiałów $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 0.20$, $0 \leq x \leq 0.15$) w procesie mechanochemicznym pomiędzy PbI_2 , GuaI , FAI oraz CsI w automatycznym młynie kulowym w atmosferze argonu (Rysunek 60).

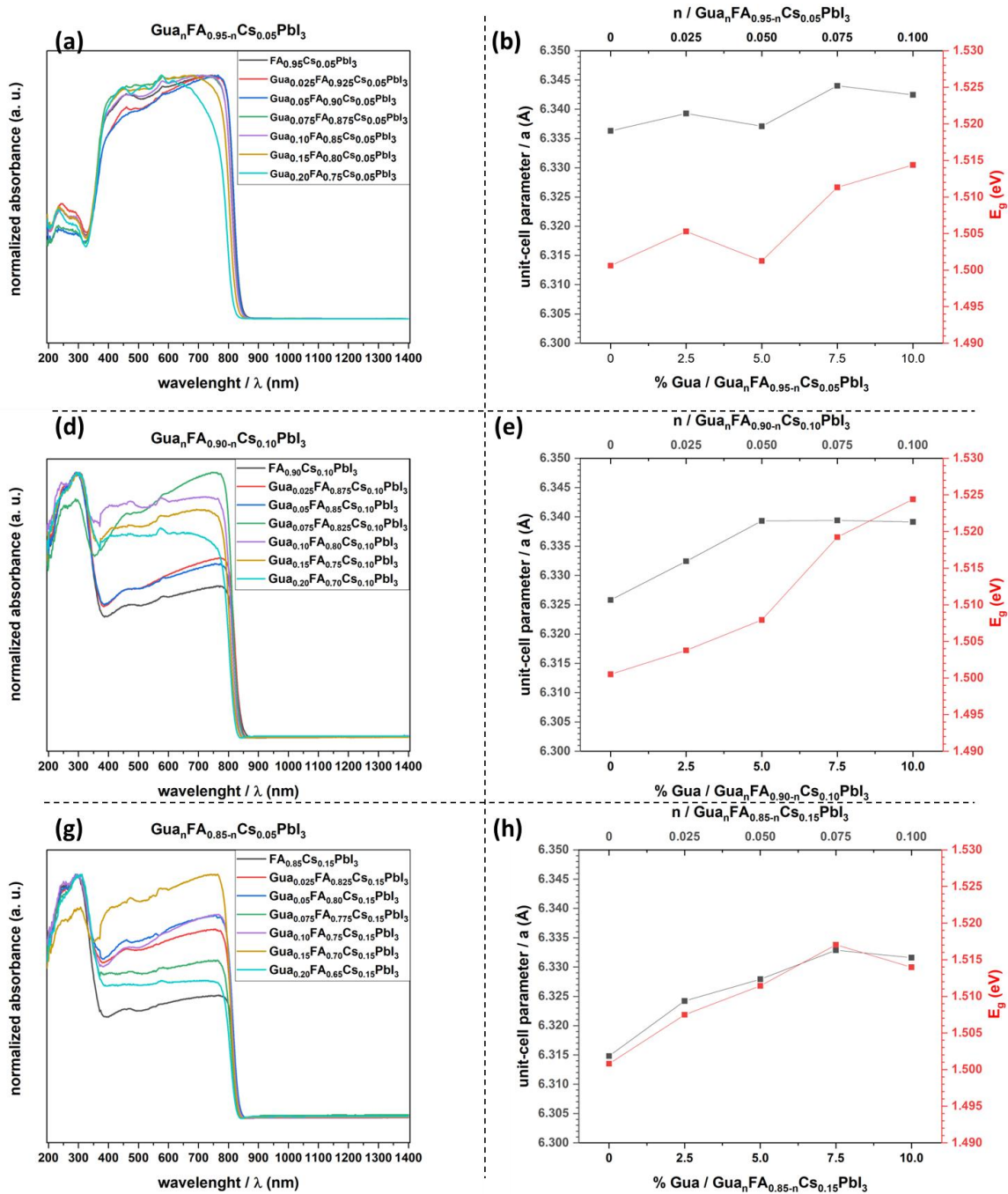


Rysunek 60. Przekształcenia prowadzące do powstania $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ (a) schemat ideowy, (b) diagram fazowy

W wyniku procesu mechanochemicznego otrzymano czarne lub brązowo-czarne materiały, które zmieniały barwę na żółtą po kilku dniach jak opisano w poprzednim podrozdziale (przekształcając się do termodynamicznie stabilnych faz δ – perowskitoidów). Następnie materiały zostały ogrzewane w temperaturze 150°C przez okres 30 minut w celu przekształcenia struktury krystalicznej do α – perowskitu, oraz aktywacji materiału w warunkach standardowo używanych w produkcji perowskitowych ogniw fotowoltaicznych (jest to temperatura przejścia fazowego $\delta_h(2\text{H}) \rightarrow \alpha(3\text{C})$ dla FAPbI_3).¹¹ Struktura materiałów została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej oraz spektroskopii UV-Vis-NIR, PL (Rysunek 61 i Rysunek 62).



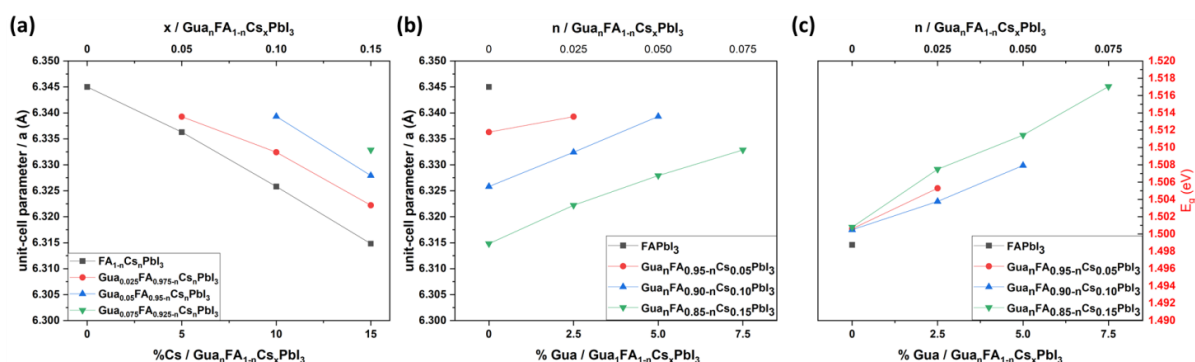
Rysunek 61. Dyfrakcja proszkowa materiałów $Gua_{1-n}FA_nCs_xPbI_3$ ($0 \leq n \leq 0.20$, $0 \leq x \leq 0.15$) w zależności od zawartości kationów Cs^+ : (a-b) 0% Cs ($m = 0$), (c-d) 5% Cs ($m = 0.05$), (e-f) Cs = 10% ($m = 0.10$) Cs, (g-h) Cs = 15% Cs ($m = 0.15$).



Rysunek 62. (a-c) widma UV-Vis materiałów $Gua_nFA_{1-n-m}Cs_mPbI_3$, (d-f) wykres zależności E_g i stałej sieci krystalograficznej w funkcji zawartości Gua.

Na podstawie wyników analiz PXRD i UV-Vis-NIR ustaliłem, że maksymalna zawartość Gua wbudowana w strukturę układów $Gua_nFA_{1-n}Cs_xPbI_3$ próbek wygrzanych i ochłodzonych do temperatury pokojowej jest zależna od ilości jonów cesowych w strukturze i zmienia się liniowo z 0% dla $\alpha - Gua_nFA_{1-n}Cs_0PbI_3$, poprzez 2.5% dla $\alpha - Gua_nFA_{0.95-n}Cs_{0.05}PbI_3$ i 5% $\alpha - Gua_nFA_{0.90-n}Cs_{0.10}PbI_3$ do ok 7.5% ($0 \leq n \leq 0.075$) dla $\alpha - Gua_nFA_{0.85-n}Cs_{0.15}PbI_3$. Choć w

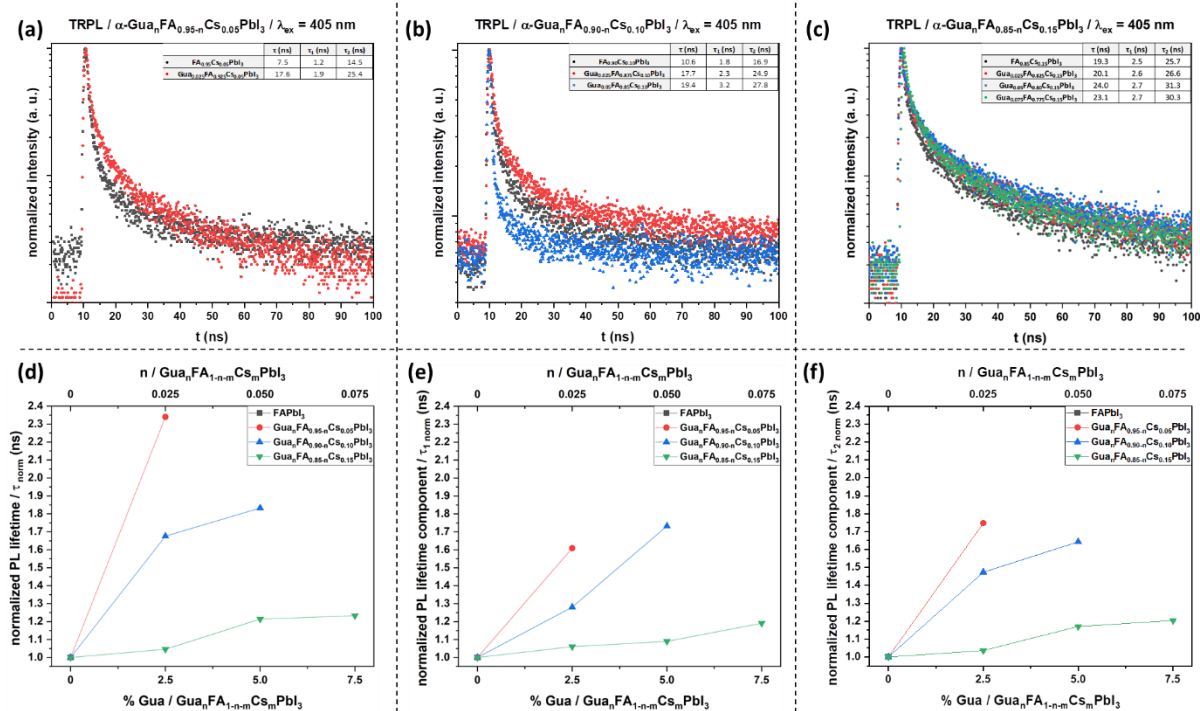
poprzednim podrozdziale rozprawy opisano możliwość powstawania faz α – $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{Cs}_0\text{PbI}_3$, które są trwałe w powyżej temperatury 150°C, po ochłodzeniu następuje segregacja faz z wydzieleniem fazy δ_h – $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$ lub 4H – $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$. Stała sieci krystalograficznej zmienia się odpowiednio z 6.345 Å dla α – FAPbI_3 do 6.315 Å dla α – $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$ i 6.335 Å dla α – $\text{FA}_{0.775}\text{Gua}_{0.075}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$ (Rysunek 62 i Rysunek 63). Odbiciowa spektroskopia UV-Vis-NIR pozwoliła oszacować optyczną przerwę energii wzbronionych. Odcięcie absorpcji światła przesunęła się z ok 830 nm dla α – FAPbI_3 do ok 815 nm dla α – $\text{FA}_{0.775}\text{Gua}_{0.075}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$, co przekłada się na zmianę wartości szerokości przerwy wzbronionej odpowiednio z 1.49 eV dla α – FAPbI_3 do 1.52 eV α – $\text{FA}_{0.775}\text{Gua}_{0.075}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$. Zmiana wartości szerokości optycznej przerwy energii wzbronionych zmienia się liniowo wewnątrz serii materiałów różniących się zawartością Gua, jednak ta zależność nie jest powtarzalna pomiędzy materiałami zawierającymi różną ilość kationów Cs^+ . Prawdopodobnie jest to związane z drobnymi różnicami wywołanymi zmienną zawartością wilgoci w trakcie różnych dni. Należy zaznaczyć, że podane wartości są obarczone nieznacznym błędem, wynikającym ze skali pracy, błędów nważania oraz ograniczeń metod analitycznych.



Rysunek 63. Zależność stałej sieci krystalograficznej materiałów $\text{Gua}_{1-n}\text{FA}_n\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ ($0 \leq n \leq 0.20$, $0 \leq x \leq 0.15$) w funkcji: (a) zawartości kationów Cs^+ oraz (b) w funkcji zawartości kationów Gua. Dla przejrzystości rysunku przedstawiono jedynie materiały krystalizujące w strukturze α – perowskitu.

Badane materiały α – $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ wykazywały luminescencję w zakresie ok 800 nm – 900 nm ze szczytem emisji ok 850 nm, dla wzbudzenia $\lambda_{ex} = 405$ nm. Dodatkowo zastosowano metodę TR-PL w celu oszacowania wpływu składu chemicznego materiałów na długość czasu życia ekscytonu wewnątrz materiału (Rysunek 64). Wbudowanie Gua w α – $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$, zmniejsza intensywność luminescencji, jednak zwiększa długość

wzbudzenia względem analogicznych materiałów $\alpha - \text{Gua}_0\text{FA}_{1-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$. Czas zaniku luminescencji τ oraz składowe τ_1 i τ_2 przedstawiono poniżej (Rysunek 64)

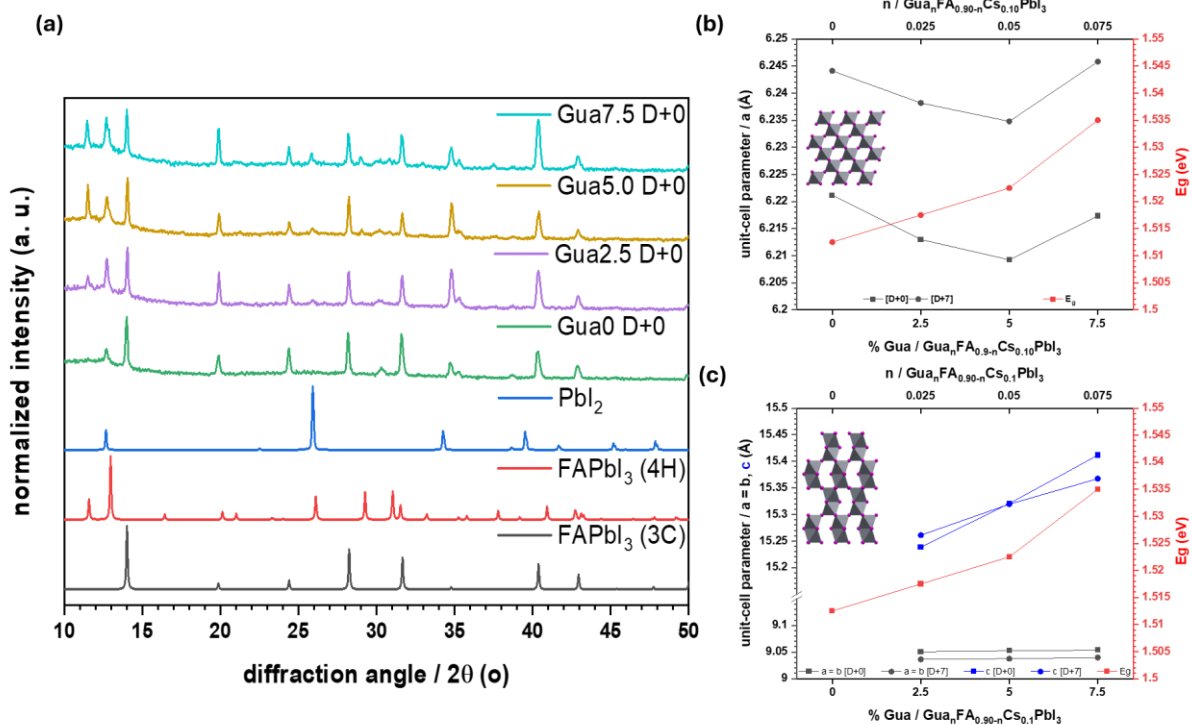


Rysunek 64. Zależność czasu życia luminescencji od składu chemicznego perowskitów z grupy $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$: (a-c) zanik luminescencji w funkcji czasu, (d-e) zależność kolejno znormalizowanych statystyk zaniku czasu życia τ oraz składowych τ_1 i τ_2 w funkcji zawartości Gua.

Ponieważ zawartość jonów Cs^+ w badanym materiale mocno wpływa na czas zaniku luminescencji, wartości dla materiałów $\alpha - \text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ znormalizowano na analogiczne wartości $\alpha - \text{Gua}_0\text{FA}_{1-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$. Dzięki temu dobrze widać, że dodatek Gua zwiększa czas wzbudzenia dla wszystkich badanych materiałów, jest on proporcjonalnie mniejszy materiałów zawierających większe ilości Cs^+ . Dodatkowo warto nadmienić, że znacząco wydłuża to czas potrzebny do wykonania eksperymentów TR-PL, który zmienił się z ok. 1h dla $\alpha - \text{FAPbI}_3$ do ok. 8h dla $\alpha - \text{Gua}_{0.075}\text{FA}_{0.775}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$ (przy ok. 50 mg próbki), jednocześnie wydajność luminescencji (PL-QY) wszystkich badanych materiałów była poniżej progu detekcji stosowanego sprzętu ($\text{PLQY} < 0.3\%$). Wszystkie badane materiały nie są stabilne długookresowo, ponieważ ulegają segregacji faz, w wyniku przekształceń do termodynamicznie stabilnych faz perowskitoidów (np. $\delta_h - \text{FAPbI}_3$, $\delta_o - \text{CsPbI}_3$). Należy zaznaczyć, że ta seria materiałów jest bardzo wrażliwa na warunki wygrzewania próbek i powtarzalne wyniki uzyskano jedynie gdy fiolki z proszkiem były ogrzewane równomiernie (a nie np. tylko od spodu, jak to ma miejsce podczas

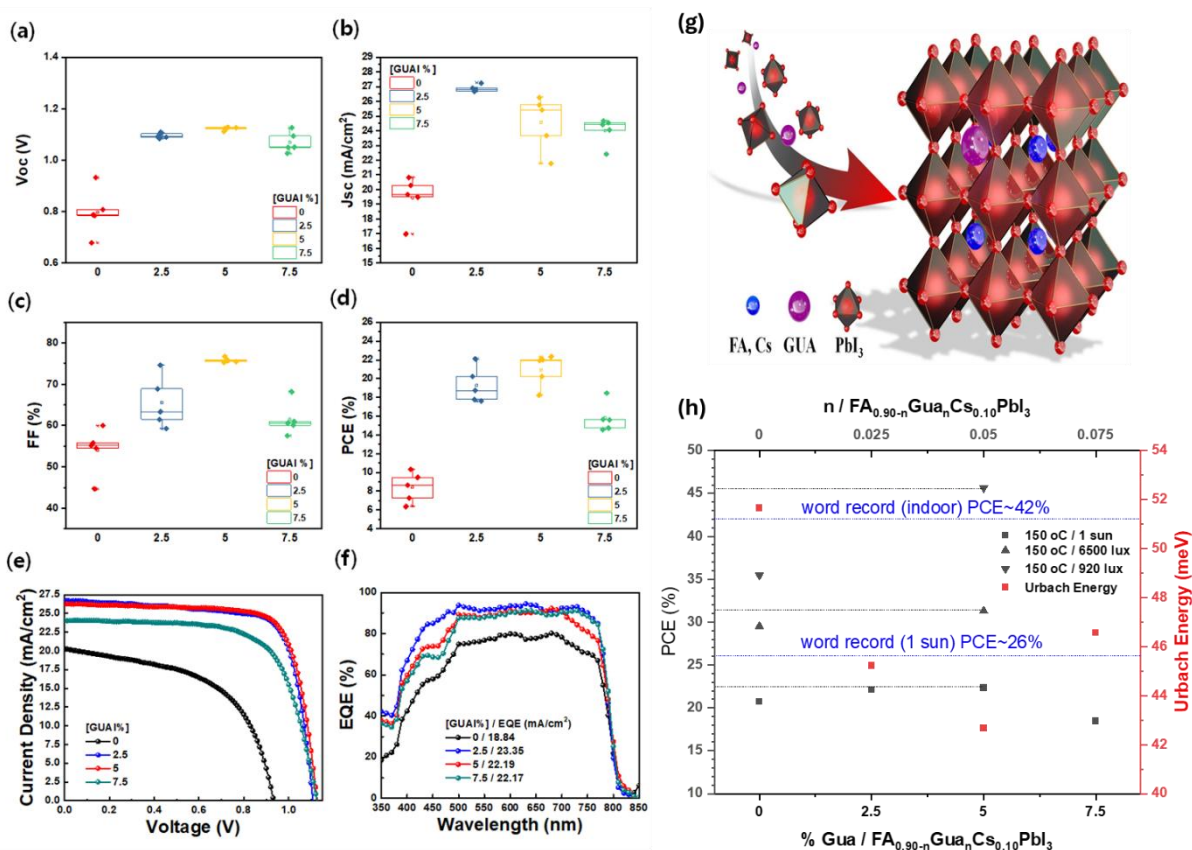
stawiania próbek bezpośrednio na płycie grzewczej, co jest procedurą standardowo używaną w przypadku wykonywania PSC). Zastosowanie tej lub podobnej procedury prawdopodobnie będzie wymagane do powtórzenia omawianych wyników, ponieważ proces kontroli omawianego eksperymentu jest dużo bardziej wymagający niż dla pozostałych materiałów omawianych w poniższej rozprawie doktorskiej. Procedurę początkowo przeprowadzono dla różnych temperatur w zakresie 150°C-250°C oraz powtarzano kilkakrotnie zanim wybrano ostateczną metodykę postępowania i wysunięto wnioski.

Następnie podjęto się budowy ogniw fotowoltaicznych zawierających materiały $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$ jako materiał aktywny. Początkowe próby przeprowadzone w Polsce zakończyły się niepowodzeniem (wspólnie z dr Katarzyną Pydzińską-Biatek, WF UAM). Najlepsze z badanych urządzeń wykazywało $\text{PCE} \sim 3.5\%$ i ulegało szybkiej degradacji ($< 1\text{h}$), prowadzącej do zaniku efektu fotowoltaicznego, co było także widoczne przez zmianę koloru materiału z czarnego na brązowy. Prawdopodobnie jest to związane z wysoką wilgotnością panującą w komorze rękawicowej, której używano w trakcie eksperymentów, lub oddziaływań warstwy perowskitowej z ETL lub HTL. Następnie nawiązano współpracę z grupą prof. Wanga z Uniwersytetu Chung-Ang w Seulu (Korea Południowa) we współpracy z prof. Grätzlem z EPFL (Szwajcaria). Badania wstępne wykonano w Szwajcarii, a następnie kontynuowano je w Korei. Zbudowano ogniwa w architekturze odwrotnej z użyciem SAM jako HTL, $\text{Gua}_n\text{FA}_{0.9-n}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$ jako warstwy aktywnej, oraz użyto PDAI_2 ($\text{DPA} = [\text{NH}_3 - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{NH}_3]^+$) jako pasywatora. W wyniku czego na powierzchni perowskitu $\text{Gua}_n\text{FA}_{0.9-n}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$ zawierającego kationy Gua, FA i Cs^+ , tworzyła się stabilizująca warstwa 4H-perowskitoidu, co nie miało miejsca dla referencyjnego materiału $\text{Gua}_0\text{FA}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$ (Rysunek 65). Proces pasywacji powierzchni perowskitu przez 4H-perowskitoid wpływa korzystnie zarówno na stabilność materiału jak i na wydajność urządzenia, co było potwierdzone w innych badaniach, które pokazują, że faza 4H – politypu może formować się samorzutnie w wyniku przekształcenia $\alpha - \text{FAPbI}_3$ (3C polityp).^{58,89,219} Dodatkowo badania dyfrakcyjne wykazały zawartość PbI_2 we wszystkich badanych materiałach.



Rysunek 65. Dane krystalograficzne cienkich filmów $\text{Gua}_n\text{FA}_{0.9-n}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$ (a) dyfrakcja proszkowa (oznaczenie D+0 jest robocze i oznacza, że dyfrakcje wykonano w dniu wykonania warstwy), oraz stałe sieci i E_g w funkcji ilości guanidyny dla (b) α – perowskitu (c) 4H – perowskitoidu.

PSC wykazała istotny wpływ zawartości Gua w strukturze na działanie urządzeń działających przy oświetleniu o intensywności 1 SUN, który powodował zwiększenie wszystkich parametrów pracy urządzenia zawierającego 2.5% ($\text{Gua}_{0.025}\text{FA}_{0.875}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$) oraz 5% Gua ($\text{Gua}_{0.05}\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$), względem referencji (0% Gua; $\text{Gua}_0\text{FA}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$). Zbadano także zawartość Gua wynoszącą 7.5% ($\text{Gua}_{0.075}\text{FA}_{0.825}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$; wg. wyników opisanych w poprzednim rozdziale materiał ulega segregacji fazowej), jednak ogniwa wykazywały gorsze właściwości niż te zawierające 5% Gua w strukturze. Wybrane wielkości charakteryzujące pracę ogniwa fotowoltaicznego (V_{oc} , J_{sc} , FF , PCE) co zestawiono poniżej (Tabela 5 i Rysunek 66). Początkowo badane ogniwo referencyjne ($\text{Gua}_0\text{FA}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$) wykazywało maksymalną wydajność $PCE = 20.74\%$ ($V_{oc} = 1.07\text{ V}$, $J_{sc} = 25.83 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, $FF = 75.15$), podczas gdy zawierające 5% Gua ($\text{Gua}_{0.05}\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$) $PCE = 22.34\%$ ($V_{oc} = 1.13\text{ V}$, $J_{sc} = 26.26 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, $FF = 75.58$), przy zimanie średniej wielkości ziaren z ok 250 nm do 269 nm. Dzięki inkorporacji 5% Gua w pozycję A perowskitu, urządzenia PSC wykazują właściwości nieco niższe do rekordowo wydajnych PSC, których $PCE \sim 26\%$, z powodu niższych wartości FF .³²⁷



Rysunek 66. Wybrane wielkości charakterystyki prądowej PSC zawierających (a) Prąd obwodu otwartego (V_{oc}), (b) gęstość prądu zwarcia (J_{sc}), (c) współczynnik wypełnienia (FF), (d) współczynnik wydajności konwersji (PCE) (e) charakterystyka prądowa (f) Widma EQE (g) obrazek koncepcyjny, (h) wydajności PSC w zależności od intensywności oświetlenia oraz Energia Urbacha w funkcji zawartości Gua.

Po zbadaniu PSC w warunkach standardowego oświetlenia postanowiliśmy zbadać urządzenia w warunkach rozproszonego oświetlenia wynoszącego 6500 lux oraz 920 lux (tzw. indoor photovoltaics), co może mieć istotne znaczenie w warunkach zasilania urządzeń pracujących wewnątrz pomieszczeń np. w sklepach. Wyniki eksperymentów dowiodły, że początkowy wzrost o wydajności wynoszący około 1.6% (przy oświetleniu 1 SUN), jest znacznie wyższy w warunkach rozproszonego światła. Przy oświetleniu wynoszącym 6500 lux, zaobserwowano wzrost PCE z ok 29.5% (0% Gua) do 31.3% (5% Gua). **Następnie ogniwa pracujące w najmniej intensywnym świetle 920 lux, wykazały wzrost PCE z ok 25.3% (0% Gua) do 45.6% (5% Gua) co wedle naszej wiedzy jest największą zaobserwowaną wartością, która wynosi ok ~43%.³⁴⁸** Dodatkowo przeprowadzono eksperymenty z budową fotodetektorów, gdzie materiały

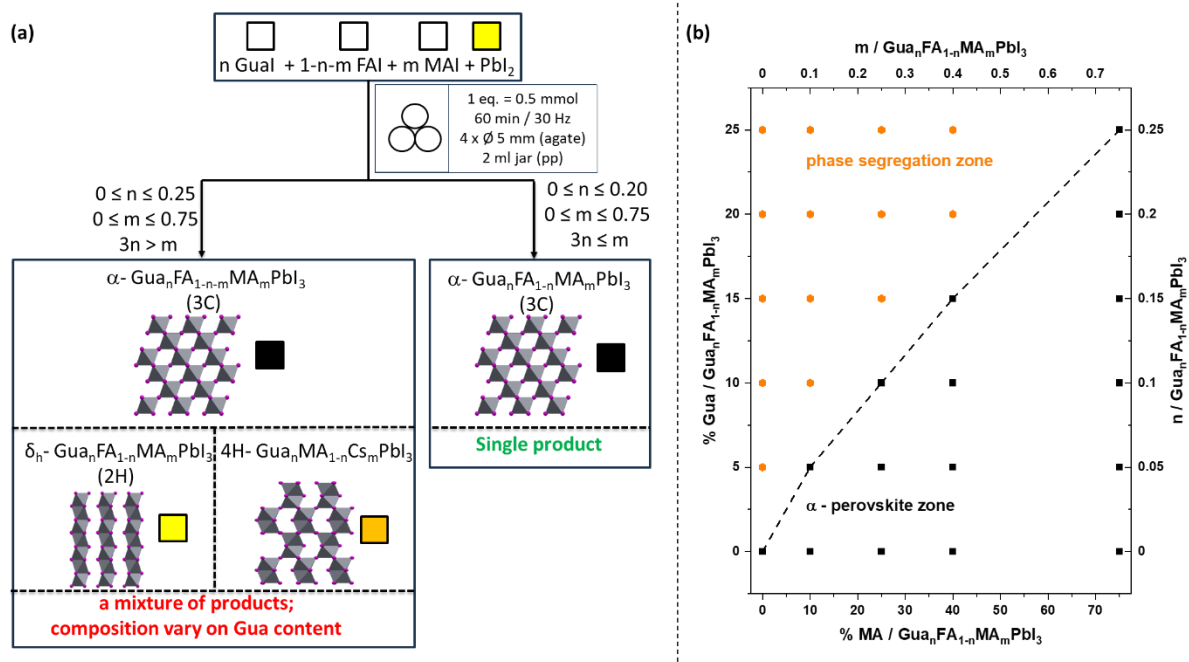
zawierające Gua w strukturze także wykazywały lepsze właściwości względem materiału referencyjnego, co jest przedmiotem wspólnej pracy badawczej.³²³

Tabela 5. Wybrane wielkości charakterystyki prądowej najlepszych PSC zawierających $Gua_nFA_{0.9-n}Cs_{0.1}PbI_3$.

Materiał aktywny	%Gua	Natężenie światła	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\frac{mA}{cm^2}$)	FF	PCE (%)
$Gua_0FA_{0.9}Cs_{0.1}PbI_3$	0	1 SUN	1.07	25.83	75.15	20.74
$Gua_{0.025}FA_{0.875}Cs_{0.1}PbI_3$	2.5	1 SUN	1.11	26.72	74.60	22.09
$Gua_{0.05}FA_{0.85}Cs_{0.1}PbI_3$	5	1 SUN	1.13	26.26	75.48	22.34
$Gua_{0.75}FA_{0.825}Cs_{0.1}PbI_3$	7.5	1 SUN	1.13	24.05	68.16	18.46
$Gua_0FA_{0.9}Cs_{0.1}PbI_3$	0	6500 lux	1.01	4.62	78.29	29.52
$Gua_{0.05}FA_{0.85}Cs_{0.1}PbI_3$	5	6500 lux	1.03	4.71	79.63	31.31
$Gua_0FA_{0.9}Cs_{0.1}PbI_3$	0	920 lux	0.74	0.143	54.51	25.35
$Gua_{0.05}FA_{0.85}Cs_{0.1}PbI_3$	5	920 lux	0.919	0.150	74.88	45.63

IV.1.12. Mechanosynteza i charakterystyka potrójnych perowskitów $\alpha - Gua_nFA_{1-n-m}MA_mPbI_3$

We wcześniejszym etapie prac wykazano, że mieszane fazy $\alpha - Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ są metastabilne i szybko przekształcają się do mieszaniny faz perowskitoidowych $4H$, $2H/\delta_h$ i δ_o perowskitoidów,²⁵ oraz że możliwa jest entropowa stabilizacja sieci przez częściową substytucję pozycji krystalograficznej A przez jony Cs^+ .³²³ Jednocześnie materiały $\alpha/\beta - Gua_nMA_{1-n}PbI_3$ ($0 \leq n \leq 0.25$)²⁵ oraz $\alpha/\beta - FA_{1-m}MA_mPbI_3$ ($0 \leq m \leq 0.25$)²⁴ wykazują wyższą stabilność, dzięki termodynamicznej trwałości sieci $MAPbI_3$. Zmotywowało mnie to do zbadania procesu stabilizacji sieci $\alpha - Gua_nFA_{1-n}PbI_3$ przy użyciu jonów MA oraz opisu właściwości nowo powstałych materiałów. W tym celu podjęto się próby syntezy mechanochemicznej perowskitów $\alpha/\beta - Gua_nFA_{1-n-m}MA_mPbI_3$ ($m = 0.10, 0.25$ i 0.40) poprzez reakcje PbI_2 , $GuaI$, FAI oraz MAI w automatycznym młynie kulowym, w wyniku czego otrzymano czarne polikrystaliczne materiały α/β -perowskitowe (Rysunek 67).

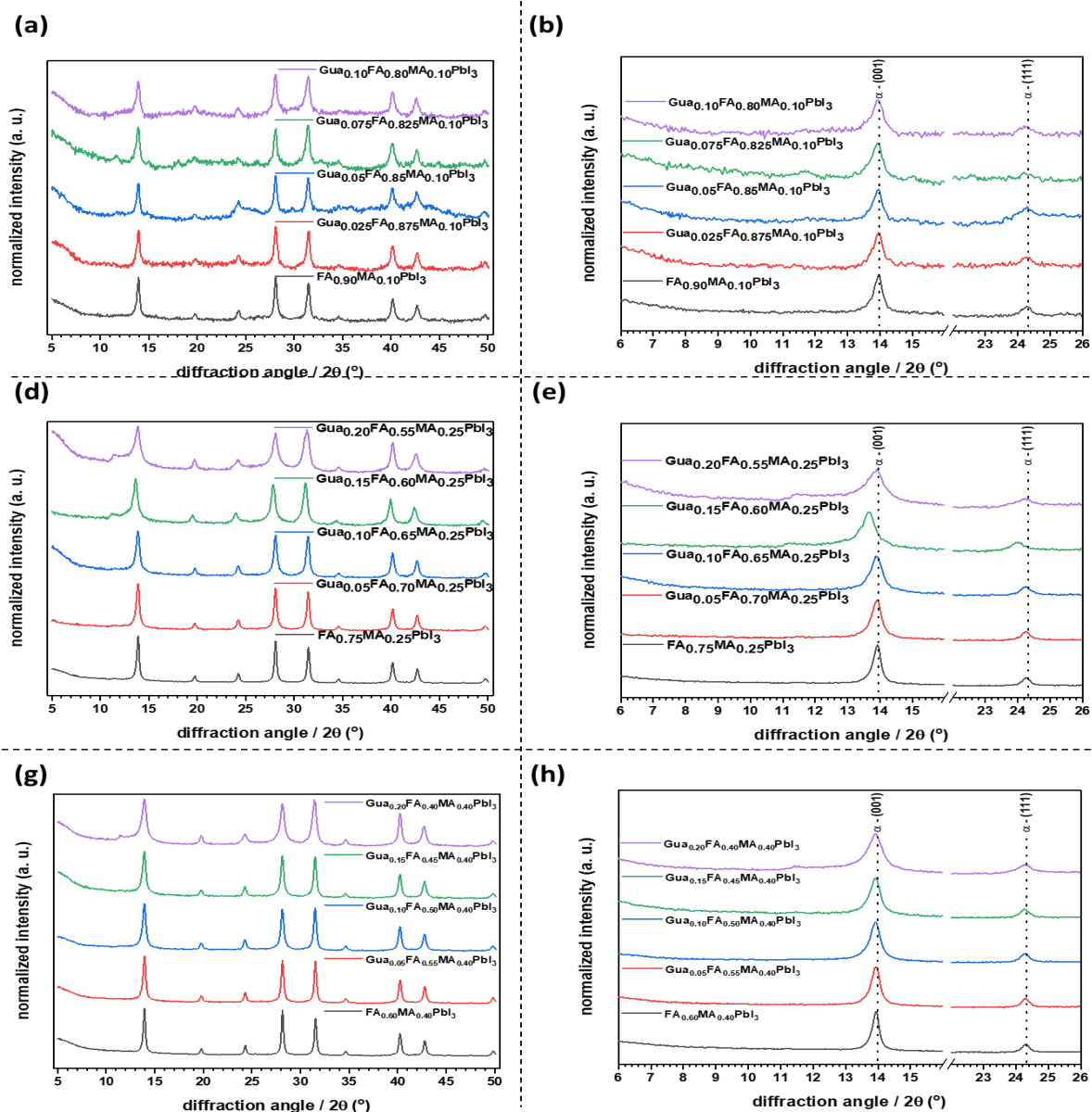


Rysunek 67. Przekształcenia prowadzące do powstania $\alpha - \text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{MA}_m\text{PbI}_3$ (a) schemat ideowy, (b) Diagram fazowy.

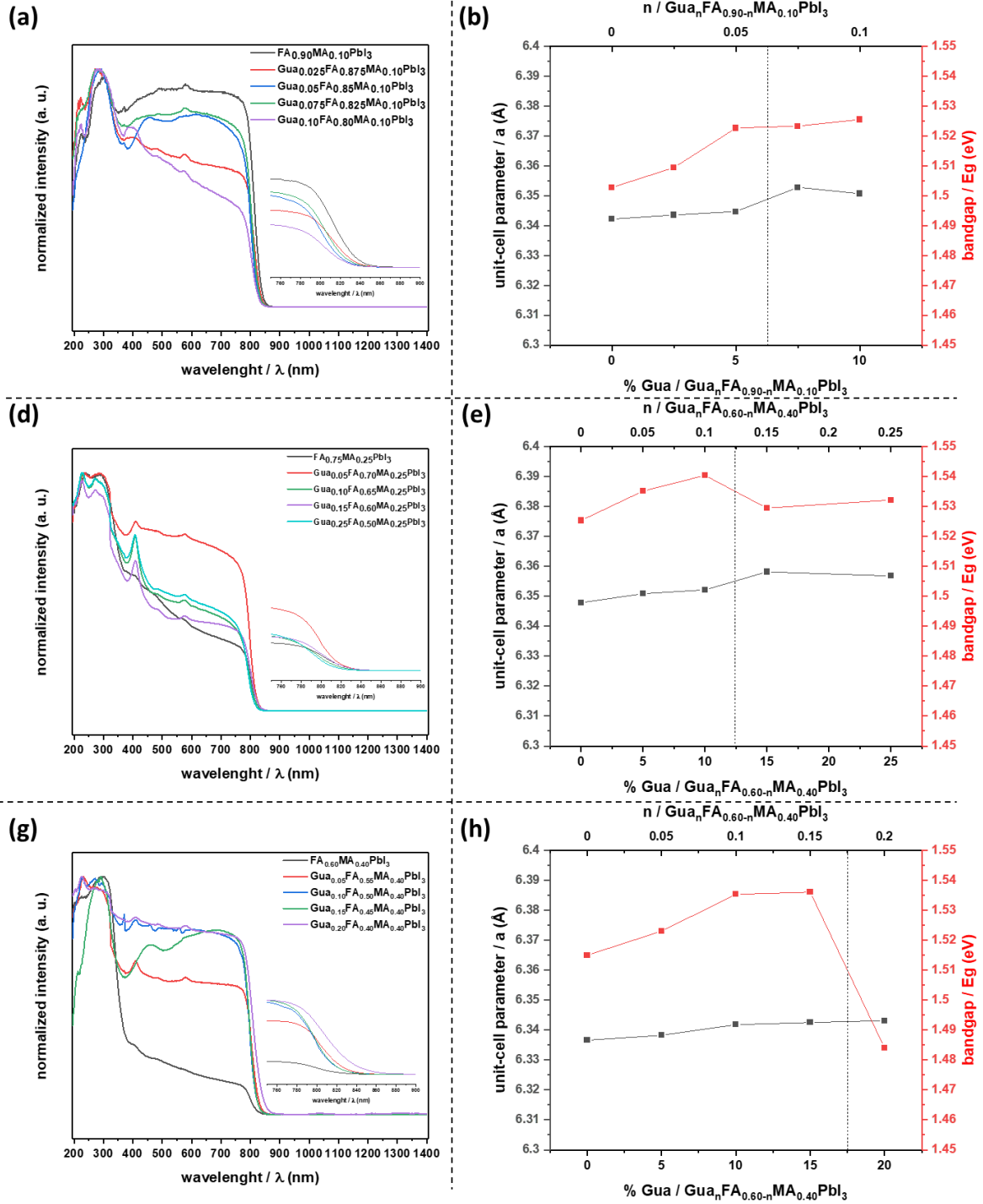
Struktura materiałów została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej oraz spektroskopii UV-Vis-NIR, PL (Rysunek 68). Na podstawie wyników analiz PXRD i UV-Vis-NIR ustaliłem, że maksymalna zawartość Gua wbudowana w strukturę $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{MA}_m\text{PbI}_3$ jest zależna od ilości jonów MA w strukturze i zmienia się liniowo z 0% dla $\alpha - \text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{MA}_0\text{PbI}_3$, poprzez ok. ~5% $\alpha - \text{Gua}_n\text{FA}_{0.90-n}\text{MA}_{0.10}\text{PbI}_3$, ~10% $\alpha - \text{Gua}_n\text{FA}_{0.75-n}\text{MA}_{0.25}\text{PbI}_3$, ~15% dla $\alpha - \text{Gua}_n\text{FA}_{0.60-n}\text{MA}_{0.40}\text{PbI}_3$ do 25% dla $\alpha - \text{Gua}_n\text{FA}_{0.25-n}\text{MA}_{0.75}\text{PbI}_3$, po czym następuje segregacja faz z prowadzącą do powstania perowskitoidów.

Analiza danych PXRD pozwala oszacować wielkość komórki elementarnej materiałów. Stała sieci krystalograficznej zmienia się odpowiednio z 6.342 Å dla $\alpha - \text{FA}_{0.90}\text{MA}_{0.10}\text{PbI}_3$ do 6.442 Å dla $\alpha - \text{Gua}_{0.05}\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.10}\text{PbI}_3$ i z 6.347 Å dla $\alpha - \text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{PbI}_3$ do 6.352 Å dla $\alpha - \text{Gua}_{0.10}\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{PbI}_3$ oraz z 6.336 Å dla $\alpha - \text{FA}_{0.60}\text{MA}_{0.40}\text{PbI}_3$ oraz z 6.342 Å dla $\alpha - \text{Gua}_{0.15}\text{FA}_{0.45}\text{MA}_{0.40}\text{PbI}_3$ co przedstawiono poniżej (Rysunek 69.). Odbiciowa spektroskopia UV-Vis-NIR pozwoliła oszacować optyczną przerwę energii wzbronionych. Odcięcie absorpcji światła przesunęła się z ok 825 nm dla $\alpha - \text{FA}_{0.90}\text{MA}_{0.10}\text{PbI}_3$ do ok 800 nm dla $\alpha - \text{Gua}_{0.15}\text{FA}_{0.45}\text{MA}_{0.40}\text{PbI}_3$, co przekłada się na zmianę wartości szerokości przerwy wzbronionej odpowiednio z 1.50 eV dla $\alpha - \text{FA}_{0.90}\text{MA}_{0.10}\text{PbI}_3$ do 1.53 eV dla $\alpha - \text{Gua}_{0.15}\text{FA}_{0.45}\text{MA}_{0.40}\text{PbI}_3$. Zmiana wartości szerokości optycznej przerwy energii wzbronionych

zmienia się liniowo wewnątrz serii materiałów różniące się zawartością *Gua*, jednak ta zależność nie jest powtarzalna pomiędzy materiałami zawierającymi różną ilość kationów *MA*. Prawdopodobnie jest to związane z drobnymi różnicami wywołanymi zmienną zawartością wilgoci w trakcie różnych dni. Należy zaznaczyć, że podane wartości są obarczone nieznacznym błędem, wynikającym ze skali pracy, błędów naważania oraz ograniczeń metod analitycznych. Badane materiały $\alpha - Gua_nFA_{1-n-m}MA_mPbI_3$ wykazywały luminescencję w zakresie ok 800 nm – 900 nm ze szczytem emisji ok 850 nm, dla wzbudzenia $\lambda_{ex} = 405$ nm.



Rysunek 68. Dyfrakcja proszkowa materiałów $Gua_nFA_{1-n-m}MA_mPbI_3$, (a-b) $m = 0.1$; (b-c) $m = 0.25$, (d-e) $m = 0.4$.



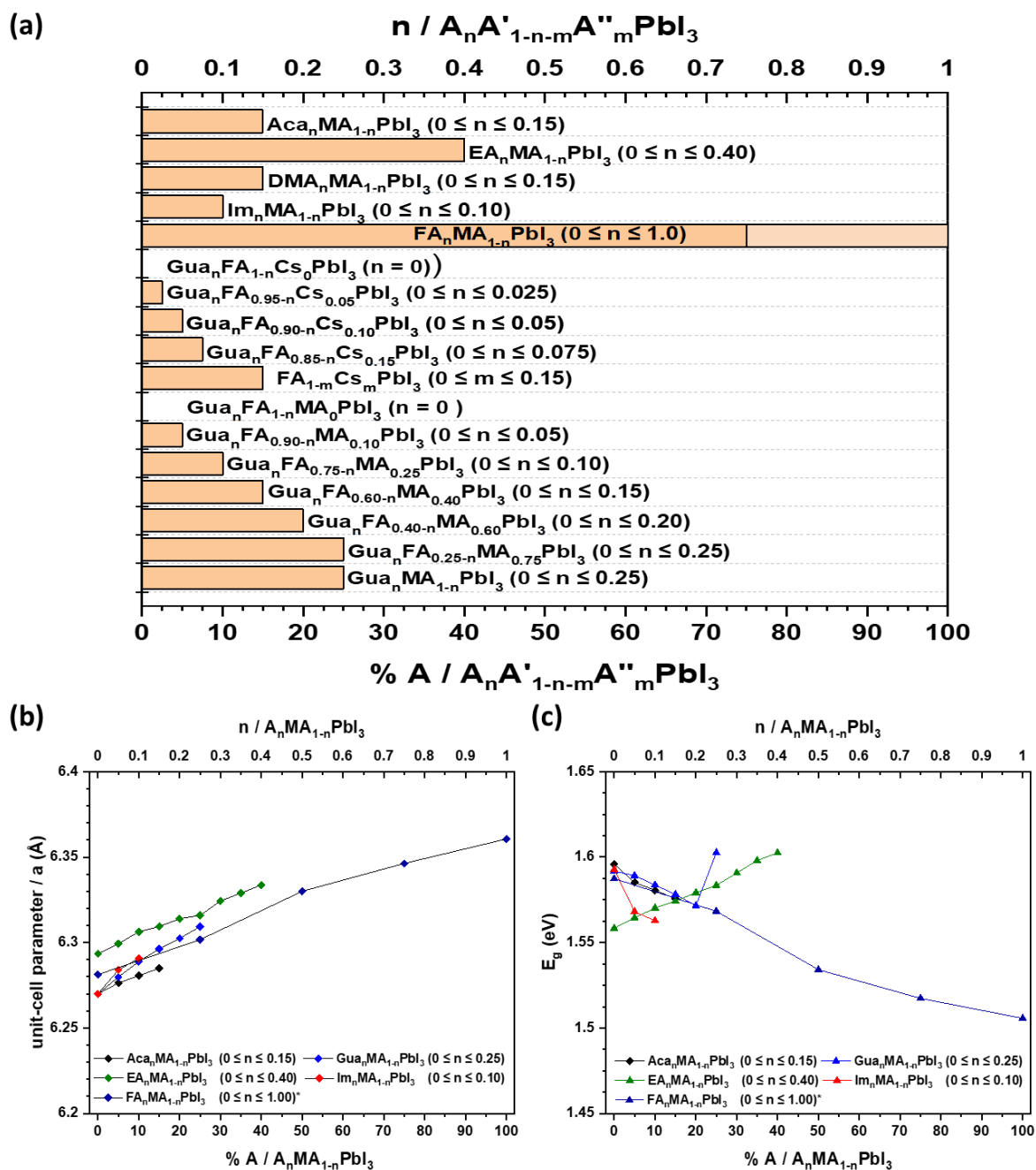
Rysunek 69. Widma UV-Vis-NIR oraz zależność stałej sieci krystalograficznej oraz przerwy energii wzbronionych od ilości Gua i MA w materiałach $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{MA}_m\text{PbI}_3$: (a-b) $m = 0.1$; (b-c) $m = 0.25$, (d-e) $m = 0.4$.

IV.1.13. Podsumowanie perowskity ołowiowo-halogenkowe

W wyniku badań własnych dokonano istotnego wkładu w rozwój chemii perowskitów ołowiowo-halogenkowych poprzez udowodnienie wbudowywania się wielu „przerośniętych” jonów w pozycję A-perowskitu. Struktura nowych „mechanoperowskitów” została potwierdzona przy pomocy badań spektroskopowych i dyfrakcyjnych, dzięki czemu potwierdzono możliwość powstawania faz perowskitowych takich jak: $FA_{1-n}MA_nPbI_3$, $Im_nMA_{1-n}PbI_3$, $EA_nMA_{1-n}PbI_3$, $Aca_nMA_{1-n}PbI_3$, $Gua_nMA_{1-n}PbI_3$, $Gua_nFA_{1-n}PbI_3$, $Gua_nFA_{1-n-m}MA_mPbI_3$ oraz $Gua_nFA_{1-n-m}Cs_mPbI_3$ (Rysunek 70). Ponadto, wykazano możliwość wbudowania się Gua w pozycję krystalograficzną A perowskitu jest zbliżona do predykcji i zmienia się liniowo od 0% dla $\alpha - Gua_0FA_1MA_0PbI_3$ do 25% Gua dla $\alpha - Gua_nFA_0MA_{0.75}PbI_3$, poprzez ~5% dla $\alpha - Gua_nFA_{0.9-n}MA_{0.10}PbI_3$, 10% dla $\alpha - Gua_nFA_{0.75-n}MA_{0.25}PbI_3$ i 15% dla $\alpha - Gua_nFA_{0.60}MA_{0.40}PbI_3$ oraz do 2.5% Gua dla $\alpha - Gua_nFA_{95-n}Cs_{0.05}PbI_3$, poprzez ~5% dla $\alpha - Gua_nFA_{0.9-n}Cs_{0.10}PbI_3$ i 7.5% dla $\alpha - Gua_nFA_{0.85-n}Cs_{0.15}PbI_3$. Obserwacja pozwala na racjonalne projektowanie mieszanych potrójnych perowskitów halogenkowych w oparciu o właściwości dwuskładnikowych części składowych. Chociaż wykazano, że stosunek ilości przerośniętych jonów w trójskładnikowych układach $Gua_nFA_{1-n-m}Cs_mPbI_3$ oraz $Gua_nFA_{1-n-m}MA_mPbI_3$ wynika bezpośrednio z właściwości dwuskładnikowych układów (np. $Gua_nFA_{1-n}PbI_3$, $Gua_nMA_{1-n}PbI_3$), to nie powiązano ilości jonu o nadmiarowym rozmiarze w perowskitach dwuskładnikowych $A_nMA_{1-n}PbI_3$ z jego budową. Prawdopodobnie maksymalna ilość „przerośniętego” jonu jest sumą kilku czynników takich jak: rozmiar jonu, ilość możliwych wiązań donorowych, moment dipolowy cząsteczki i oddziaływań elektrostatycznych. Warto zaznaczyć, że jony takie jak Gua i Aca oraz DMA i EA, chociaż mają bardzo zbliżony rozmiar i budowę wykazują znacząco inne możliwości obsadzenia pozycji A perowskitu ołowiowo-halogenkowego. Dodatkowo zmiana wartości szerokości komórki elementarnej jest większa dla materiałów zawierających przerośnięte jony (zmiana $\sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ \AA} / \% A$), względem perowskitów $FA_nMA_{1-n}PbI_3$ (zmiana $\sim 0.8 \times 10^{-3} \text{ \AA} / \% FA$).

Ponadto, najbardziej obiecujące materiały ($FA_{1-n}MA_nPbI_3$, $Gua_nMA_{1-n}PbI_3$, $Gua_nFA_{1-n-m}Cs_mPbI_3$) zostały użyte do budowy PSC we współpracy z instytucjami partnerskimi (École Polytechnique Fédérale de Lausanne oraz Chung-Ang University w Seulu). W wyniku prac badawczych opisano urządzenia o charakterystyce zbliżonej do najlepszych ogniw PSC (na poziomie PCE 15% - 23% dla lampy 1 SUN / 120 klux).^{25,281,323} Ponadto dzięki opracowaniu materiałów zawierających $Gua_{0.05}FA_{0.85}Cs_{0.10}PbI_3$, dokonano budowy urządzeń, które

wykazywały najwyższe opisane dotąd wydajność działania urządzeń działających w warunkach światła rozproszonego, wynoszącym $PCE \sim 46\%$ dla lampy o mocy 920 lux (względem rekordowego $PCE \sim 43\%$ opisanego w literaturze).³²³

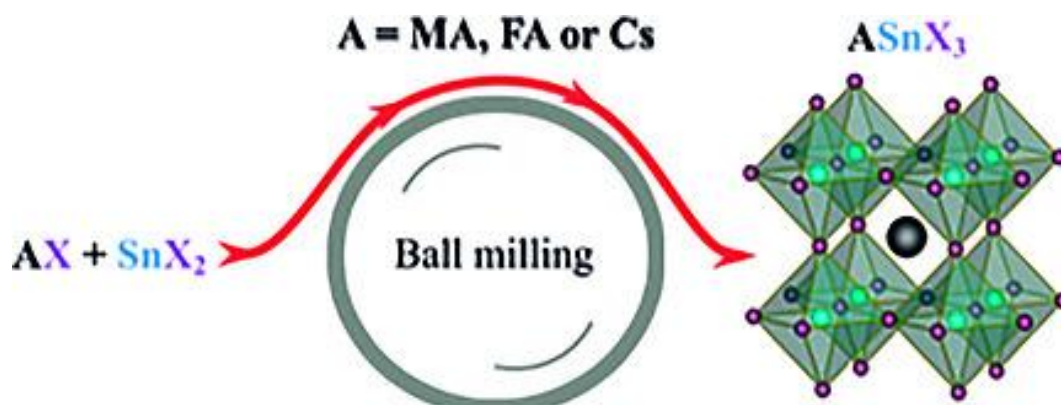


Rysunek 70. Wbudowywanie się „przerośniętych” jonów w pozycję A-perowskitu: (a) podsumowanie oraz zmiana parametrów w funkcji składu (b) stała sieci, (c) przerwa energii wzbronionych.

IV.2. Mechanosynteza nieorganiczno-organicznych perowskitów cynowo-halogenkowych:

Cyna i ołów to dwa metale ciężkie z XIV grupy układu okresowego. Badania budowy, właściwości i stabilności nieorganiczno-organicznych perowskitów cynowo-halogenkowych posiadają podobne właściwości fizykochemiczne do analogicznych związków Pb(II). Jednocześnie wykazują one niższe przerwy energii wzbronionych oraz niższą toksyczność. W związku z tym są podstawowym wyborem bezołowiowego absorbera w perowskitowych ogniwach fotowoltaicznych.^{150,194,314,349} Niestety ich największą wadą jest łatwe utlenianie do związków Sn(IV) w kontakcie utleniaczami takimi jak powietrze,^{232,350} część rozpuszczalników organicznych (np. DMSO),³⁵¹ lub część jonów metali (np. Ag^+),³⁵² oraz uleganie dysproporcjonacji do związków Sn(IV) oraz metalicznej Sn(0) w temperaturach wyższych niż ok 70 °C.²³⁴ Z powyższych powodów mechanosynteza perowskitów Sn(II) jest bardzo dobrą alternatywą dla klasycznych technik otrzymywania organiczno-nieorganicznych perowskitów cynowo-halogenkowych, pozwalającą na efektywny proces bez dostępu czynników utleniających oraz uniknięcie dysproporcjonacji wywołanej przegrzaniem próbki.

W poniższym rozdziale przedstawię podejście mechanochemiczne pozwalające na ocenę właściwości nieorganiczno-organicznych perowskitów Sn(II) o wzorze ogólnym $ASnI_3$, gdzie A – odpowiada cationom Cs^+ , MA, FA, Im, DMA, EA, IPA Gua oraz Aca, a X – anionowi hlogenka. Wyniki prowadzonych prac oraz stabilność wybranych układów w kontakcie z powietrzem zostały zbadane przy pomocy dyfrakcji proszkowej (PXRD). Ocena właściwości optycznych została zbadana przy pomocy odbiciowej spektroskopii UV-Vis-NIR. **Wynikiem prac własnych jest pierwsza praca naukowa opisująca mechanosyntezę przy użyciu automatycznego młyna mielącego nieorganiczno-organicznych perowskitów cyny(II), której wyniki składają się na początkową część poniższego rozdziału (konceptja przedstawiona poniżej; Rysunek 71).**²⁶.



Rysunek 71. Schemat ideowy mechanosyntezy perowskitów cynowo-halogenkowych.

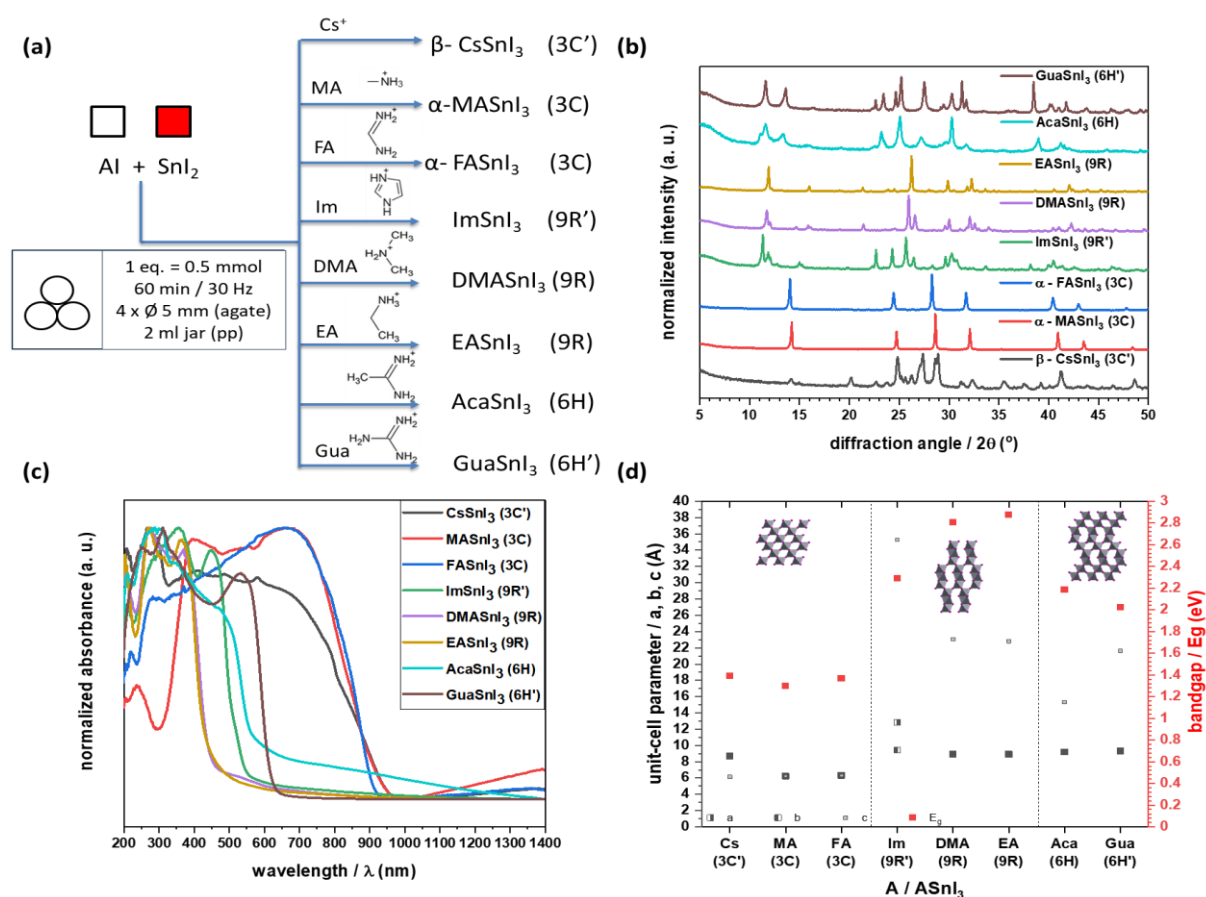
IV.2.1. Mechanosynteza i właściwości optyczne $ASnI_3$ ($A = Im, DMA, EA, Aca, Gua, IPA$)

Wykonano eksperyment kontrolny, w którym przygotowano materiały perowskitoidowe $ASnI_3$, które były wykorzystane jako referencja zanieczyszczeń w przygotowaniu A-podwójnych perowskitów cynowo(II)-halogenkowych $A_nMA_{1-n}SnI_3$ ($A = MA, FA, Im, DMA, EA, Aca, IPA, Gua$). Materiały zostały przygotowane przez ucieranie substratów SnI_2 i AI w stechiometrycznej proporcji w miksującym młynie kulowym. Struktura i właściwości produktów zostały potwierdzone przy pomocy dyfrakcji proszkowej oraz odbiciowej spektroskopii UV-Vis-NIR (Rysunek 72; Tabela 6). Wszystkie badane materiały były wrażliwe na działanie powietrza ($R_h \sim 30\%$) i zmieniały swoją barwę na brązową w ciągu kilku minut ekspozycji. W wyniku procesu otrzymano żółto-pomarańczowy proszek $9R' - ImSnI_3$, żółte proszki $9R - DMASnI_3$ i $9R - EASnI_3$ oraz czerwono-brązowy proszek $6H' - GuaSnI_3$. W przypadku $AcaSnI_3$ sytuacja była bardziej skomplikowana i w wyniku ucierania otrzymano pomarańczowy proszek $4H - AcaSnI_3$, który następnie uległ przekształceniu w czerwono-brązowy proszek $6H - AcaSnI_3$ po jednym dniu. Warto zaznaczyć, że struktury zostały opisane przez grupę prof. Kanatzidisa, jednak moje wyniki mają jedno odstępstwo od opisywanej pracy.²⁹ Opisywany powyżej artykuł opisuje strukturę $EASnI_3$ w $6H$ politypie (ciemno-czerwony proszek) oraz $AcaSnI_3$ w $9R$ politypie (żółty proszek), jednak moje badania wskazują odwrotną zależność. Prawdopodobnie w odnośniku literaturowym, znajduje się błąd, polegający na przypadkowej zamianie nazw kryształów lub plików pomiarowych, połączony z doklejeniem aminy po rozwiązaniu struktury podsięci nieorganicznej. W przypadku $IPASnI_3$ cel syntetyczny nie został osiągnięty i w wyniku procesu otrzymano pomarańczowy proszek, będący mieszaniną zawierającą IPA_3SnI_5 oraz inny związek (prawdopodobnie 2D perowskit np. $IPA_3Sn_2I_7$ od którego pochodzi barwa).²⁹ Wyniki są zgodne z wcześniejszymi pracami, gdzie struktura materiałów została określona na podstawie dyfrakcji

monokryształów otrzymanych w procesie roztworowym. Poniżej, Tabela 6. przedstawia szerokość przerwy energii wzbronionych oraz wybrane parametry krystalograficzne. Natomiast Rysunek 72. przedstawia schemat procesu, dyfrakcję proszkową, spektroskopie ss-UV-Vis-NIR oraz E_g i dane krystalograficzne w funkcji składu otrzymanych materiałów $ASnI_3$.

Tabela 6. Struktura perowskitów i perowskitoidów- cynowo-halogenkowych otrzymanych w trakcie prac badawczych (w komorze dyfraktometry panowała temperatura $300\text{ K} \pm 2\text{ K}$ zależnie od temperatury zewnętrznej).

Skład produktu (polityp)	Grupa przestrzenna	Parametry komórki elementarnej (Å)	Kolor materiału	E_g (eV)	Odnosnik literaturowy
$\beta - CsSnI_3$ (3C')	$P4/mbm$	$a = 8.70$ $b = 8.70$ $c = 6.13$	Czarny	1.39	³⁵³
$\alpha - MASnI_3$ (3C)	$Pm\bar{3}m$	$a = 6.23$ $b = 6.23$ $c = 6.23$	Czarny	1.30	¹¹
$\alpha - FASnI_3$ (3C)	$Pm\bar{3}m$	$a = 6.31$ $b = 6.31$ $c = 6.31$	czarny	1.37	¹¹
$ImSnI_3$ (9R')	Pc	$a = 12.87$ $b = 9.41$ $c = 35.27$	Żółto-pomarańczowy	2.29	²⁹
$DMASnI_3$ (9R)	$P3m$	$a = 8.92$ $b = 8.92$ $c = 23.04$	Żółty	2.80	²⁹
$EASnI_3$ (9R)	$P3m$	$a = 8.91$ $b = 8.91$ $c = 22.8$	żółty	2.87	^{29**}
$AcaSnI_3$ (4H)*	$P6_3mc$	$a = 9.28$ $b = 9.28$ $c = 15.29$	Pomarańczowy	2.19	²⁹
$AcaSnI_3$ (6H)	$P6_3mc$	$a = 9.21$ $b = 9.21$ $c = 15.31$	Czerwono-brązowy	1.9	^{29**}
$IPASnI_3 \rightarrow IPA_3SnI_5 + IPA_3Sn_2I_7$?	-	-	Pomarańczowy	~2.15	²⁹
$GuaSnI_3$ (6H')	$P6_3/m$	$a = 9.33$ $b = 9.33$ $c = 21.6$	Czerwono-brązowy	2.02	²⁹
* Struktura metastabilna; ulega samorzutnej przemianie się do 6H politypu			** Prawdopodobnie struktury $EASnI_3$ (2b) oraz $AcaSnI_3$ (4b) są przypadkowo zamienione w artykule w wyniku błędu nazw próbek lub plików		

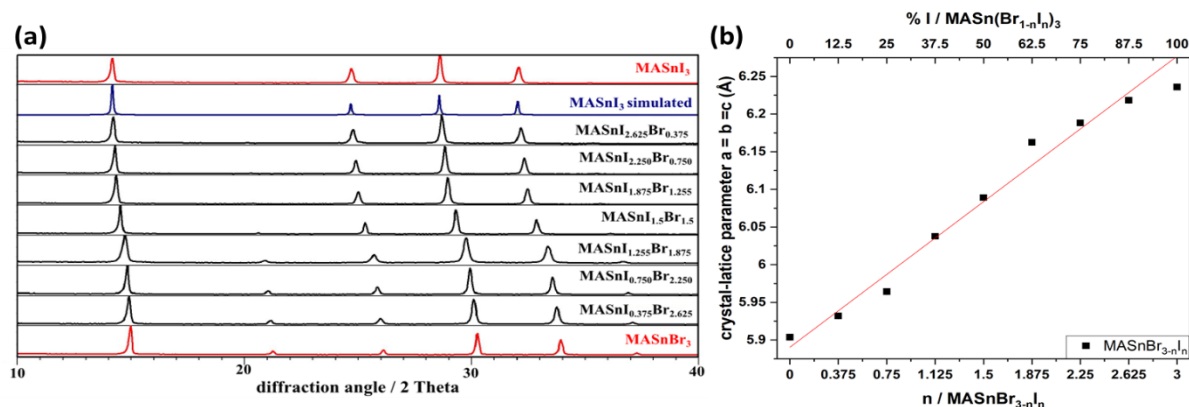


Rysunek 72. Charakterystyka materiałów ASnI_3 . (a) schemat syntezy, (b) dyfrakcja proszkowa wybranych materiałów, (c) widma UV-Vis-NIR wybranych materiałów, (d) zależność stałych sieci oraz przerwy energii wzbronionych od składu.

IV.2.2. Mechanosynteza i właściwości optyczne $\text{MASnBr}_{3-n}\text{I}_n$.

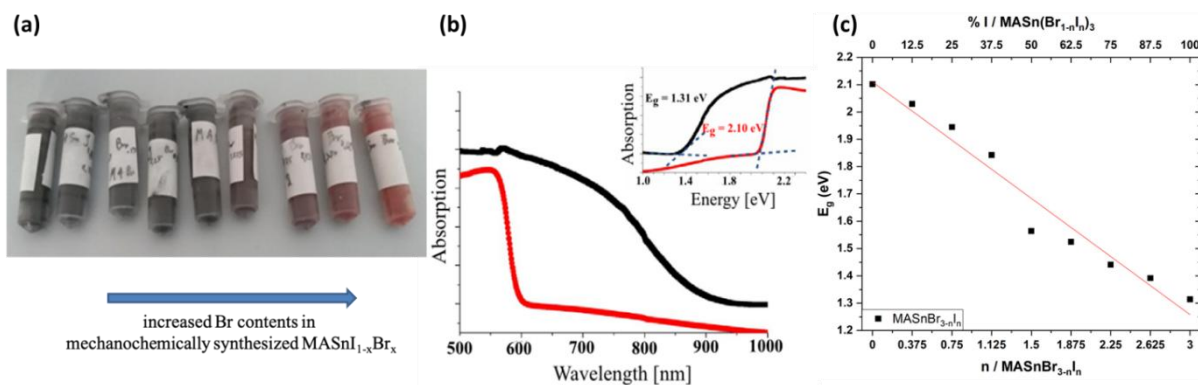
Przygotowano serię materiałów o ogólnym wzorze chemicznym $\text{MASnBr}_{3-n}\text{I}_n$ (gdzie $x = 3.0, 2.675, 2.225, 1.875, 1.5, 1.125, 0.75, 0.375, 0$) przez ucieranie MAI, MABr, SnI_2 i SnBr_2 w naczyniu mielącym wypełnionym argonem, przy użyciu automatycznego młyna mielącego.²⁶ Struktura materiałów została wyznaczona przy pomocy dyfrakcji proszkowej i przypisana do grupy przestrzennej $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, układu regularnego dla wszystkich materiałów, wykazując brak dodatkowych refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od zanieczyszczeń. Analiza danych dyfrakcyjnych dla MASnI_3 , MASnBr_3 oraz mieszanych $\text{MASnBr}_{3-n}\text{I}_n$ wykazała, że układ tworzy kryształy mieszane o stechiometrii zgodnej z proporcją substratów oraz prawem Vegarda. Drobne odchylenia od idealnie liniowego charakteru są związane prawdopodobnie z formowaniem się domen $[\text{SnX}_3]$ bogatych w jodki lub bromki, co jest zgodne z poprzednimi pracami.^{11,354} Stała sieci krystalograficznej zmienia się liniowo odpowiednio z $a = 6.25 \text{ \AA}$ dla

MASnI_3 do $a = 5.90 \text{ \AA}$ dla MASnBr_3 , poprzez $a = 6.10 \text{ \AA}$ dla $\text{MASnI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ (Rysunek 73). Dodatkowo morfologia mechanoperowskitów MASnI_3 oraz MASnBr_3 została zbadana przy pomocy metody SEM, wykazując obecność aglomeratów o wielkości ok. 80-350 nm. Analiza elementarna powyższych materiałów wykonana przy pomocy metody EDX nie wykazała odstępstw od oczekiwanej stechiometrii.



Rysunek 73. Dyfrakcja proszkowa materiałów $\text{MASnBr}_{3-n}\text{I}_n$ ($0 \leq n \leq 1$): (a) dyfraktogramy eksperymentalne monokationowych materiałów MASnI_3 , MASnBr_3 (kolor czerwony), dwukationowe $\text{MASnBr}_{3-n}\text{I}_n$ (kolor czarny).

Szerokość przerwy energii wzbronionych została wyznaczona przy pomocy reflektancyjnej spektroskopii UV-Vis-NIR oraz metody Tauc. Analiza widm absorpcyjnych MASnI_3 , MASnBr_3 oraz mieszanych $\text{MASnBr}_{3-n}\text{I}_n$ wykazała, że wartości przerw energii wzbronionych wynoszą dla tych związków odpowiednio 2.10 eV oraz 1.31 eV dla monohalogenkowych związków oraz zawierają się pomiędzy nimi dla związków mieszanych (co przekłada się na odcięcie absorpcji odpowiednio 590 nm i 945 nm). Jest zgodne z danymi eksperymentalnymi dla tych związków obecnymi w literaturze. Wykazano, że zmiana szerokości przerwy energii wzbronionych od ilości jonów halogenków ma charakter liniowy (Rysunek 74). Drobne odchylenia od idealnie liniowego charakteru są związane prawdopodobnie z formowaniem się domen $[\text{SnX}_3]$ bogatych w jodki lub bromki, co jest zgodne z poprzednimi pracami.^{11,354} Podobny proces zaobserwowano dla materiałów otrzymanych metodami „mokrej chemii”, ponieważ kinetyka krystalizacji może wpływać na powstawanie kryształów o innej stechiometrii niż wynikająca ze składu roztworu.²⁴⁴

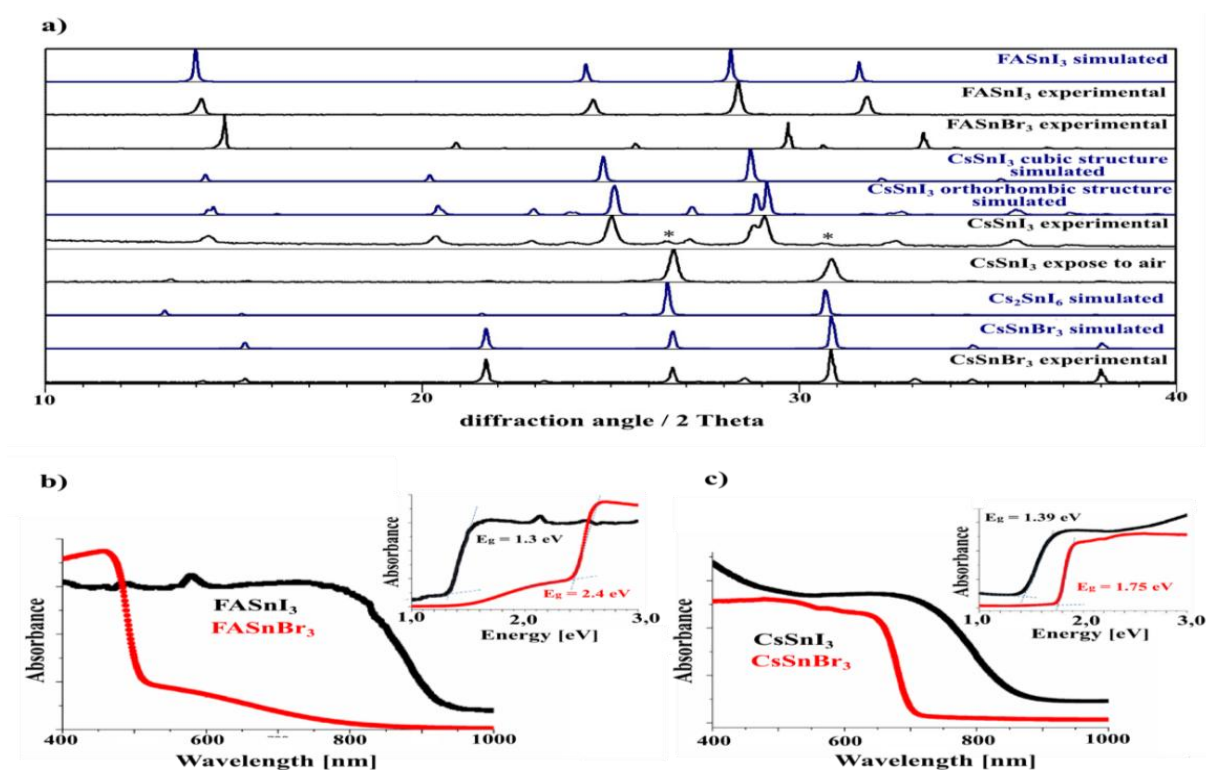


Rysunek 74. Właściwości perowskiów $\text{MASnBr}_{3-n}\text{I}_n$ a) Wizualna zmiana barwy z czarnej na czerwono-brązową przy wzroście zawartości bromków b) Widma UV-Vis-NIR oraz wykresy Tauca dla wybranych związków – MASnI_3 (czarna linia) i MASnBr_3 (czerwone punkty), (c) funkcja zmiany wartości przerwy energii wzbronionych (E_g), wraz ze zmianą składu halogenków.

IV.2.3. Mechanosynteza i właściwości optyczne FASnX_3 oraz CsSnX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}$)

Następnie zbadano możliwość tworzenia się nieorganiczno-organicznych perowskitów cynowych zawierających kationy formamidyniowe oraz cezowe poprzez ucieranie równomolowych mieszanin SnX_2 odpowiednio z CsX lub FAX (gdzie $X = \text{I}, \text{Br}$).²⁶ Struktura materiałów została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej. FASnI_3 oraz FASnBr_3 krystalizuje w grupie przestrzennej $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, układu regularnego (FASnBr_3 : $a = 6.01 \text{ \AA}$, FASnI_3 $a = 6.32 \text{ \AA}$). Związki te wykazywały przerwę energii wzbronionych wynoszącą około 2.4 eV oraz 1.3 eV odpowiednio dla FASnBr_3 oraz FASnI_3 .

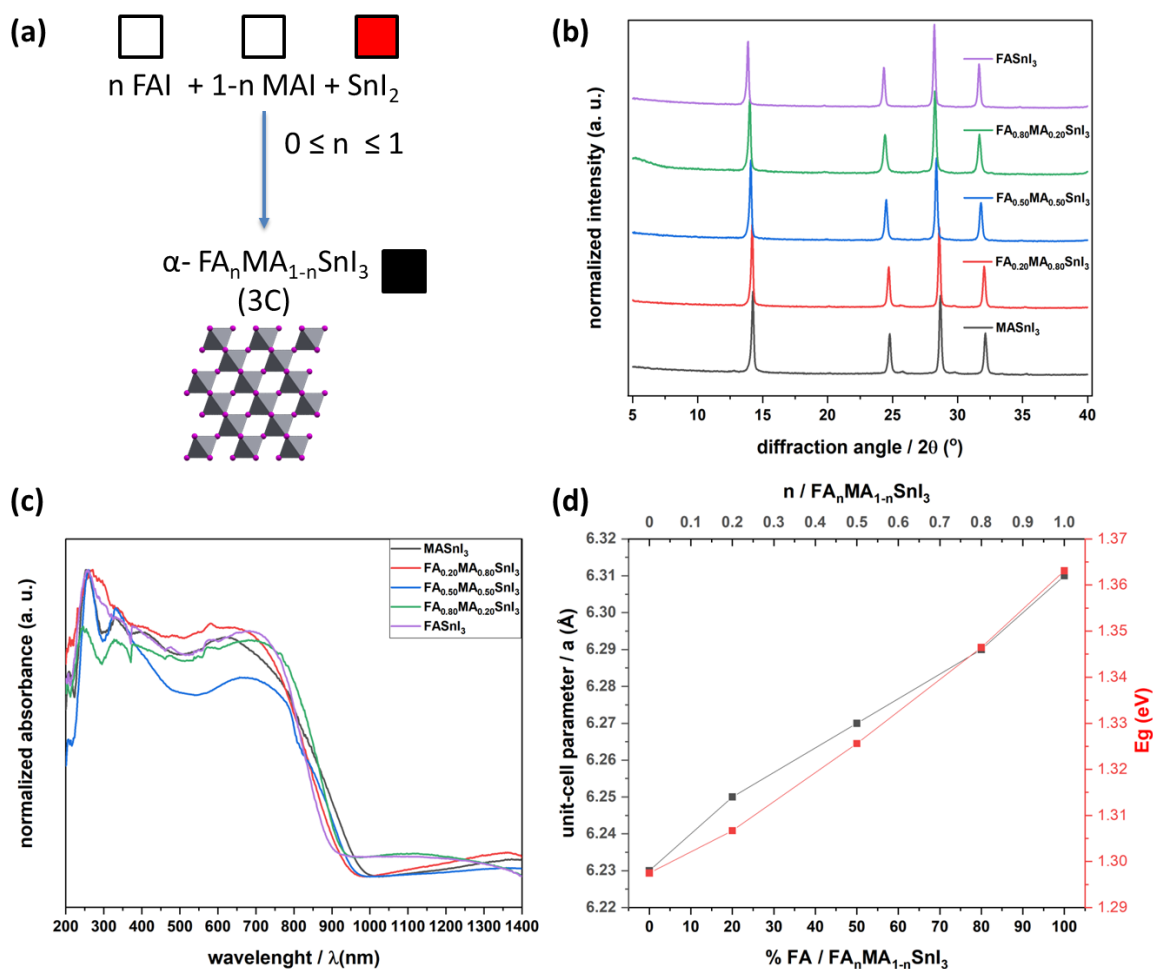
Dalsze eksperymenty wykazały, że CsSnBr_3 i CsSnI_3 przyjmuje budowę odpowiednio w grupie przestrzennej $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, układu regularnego ($a = b = c = 5.81 \text{ \AA}$) oraz grupie przestrzennej $\text{P4}/\text{mbm}$ układu tetragonalnego ($a = b = 8.70 \text{ \AA}$ i $c = 6.13 \text{ \AA}$). Dyfraktogram CsSnI_3 posiadał dodatkowe refleksy dyfrakcyjne pochodzące od Cs_2SnI_6 , który powstaje w wyniku kontaktu próbki z powietrzem lub przegrzaniem w trakcie mechanosyntezy (późniejsze prace pokazały, że materiał bez zanieczyszczeń można otrzymać w wyniku procesu syntezy mechanochemicznej w kilku krótkich cyklach, zamiast jednego wydłużonego; np. $4 \times 30 \text{ min}$ zamiast $1 \times 2 \text{ h}$).^{231,258} Dla analizowanej próbki CsSnI_3 całkowita kowarsja do Cs_2SnI_6 nastąpiła w około 2h. Z tego powodu prace związane z CsSnI_3 były powtarzane wielokrotnie, zanim udało się uzyskać próbkę o wysokiej czystości. Związki wykazywały przerwę energii wzbronionych około 1.39 eV oraz 1.75 eV (Rysunek 75). Otrzymane wyniki są zgodne z późniejszymi pracami innych grup.



Rysunek 75. Właściwości perowskitów $FASnX_3$ oraz $CsSnX_3$ (a) dyfraktogramy eksperymentalne (czarna linia) oraz teoretyczne omawianych związków – wykonane na podstawie danych z bazy CCDC (niebieska linia), b)-c) Widma UV-Vis-NIR oraz wykresy Tauca dla wybranych związków – $FASnI_3$ lub $CsSnI_3$ (czarna linia) i $FASnBr_3$ lub $CsSnBr_3$ (czerwone punkty).

IV.2.4. mechanosynteza i właściwości optyczne $FA_nMA_{1-n}SnI_3$.

Przygotowano serię mieszanych materiałów $FA_nMA_{1-n}SnI_3$ ($0 \leq n \leq 1$) poprzez ucieranie FAI , MAI oraz SnI_2 w automatycznym młynie kulowym w atmosferze argonu. Struktura materiałów została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej. Ustalono, że wszystkie związki są zbudowane w grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$ układu regularnego oraz tworzą kryształy mieszane o stechiometrii zgodnej z proporcją substratów oraz prawem Vegarda. Na podstawie pozycji refleksów dyfrakcyjnych ustalono, że stała sieci krystalograficznej zmienia się od ok. 6.23 Å dla $MASnI_3$ do 6.31 Å dla $FASnI_3$ (Rysunek 76). Odbiciowa spektroskopia UV-Vis-NIR pozwoliła oszacować optyczną przerwę energii wzbronionych. Odcięcie absorpcji światła przesunęła się z ok 960 nm dla $MASnI_3$ do ok 905 nm dla $FASnI_3$, co przekłada się na zmianę wartości szerokości przerwy wzbronionej odpowiednio z 1.29 eV dla $MASnI_3$ do 1.37 eV dla $FASnI_3$ (Rysunek 76).

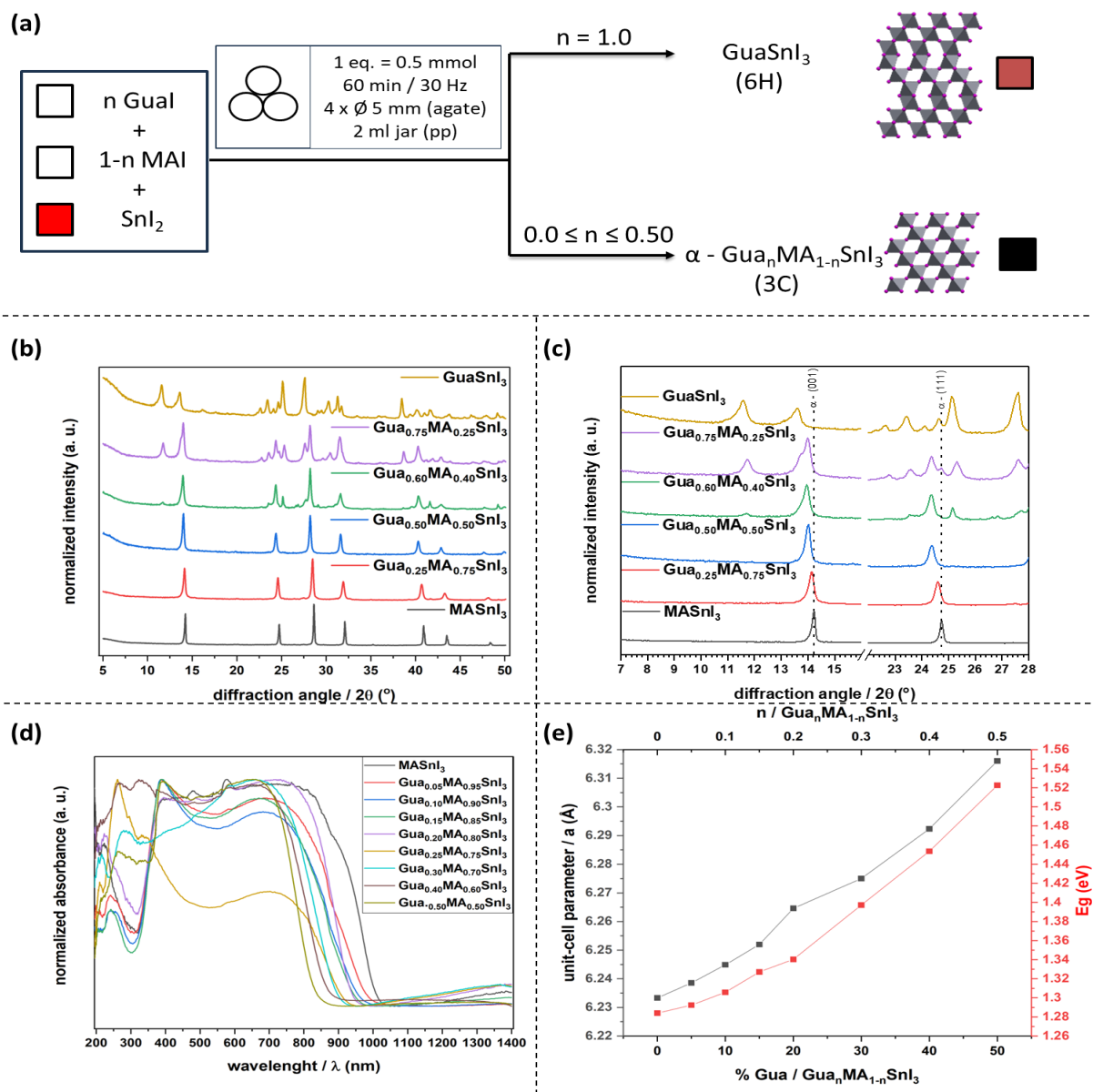


Rysunek 76. Charakterystyka materiałów $\text{FA}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$. (a) schemat syntezy, (b) dyfrakcja proszkowa wybranych materiałów, (c) widma UV-Vis-NIR wybranych materiałów, (d) zależność stałych sieci oraz przerwy energii wzbronionych od składu.

IV.2.5. Mechanosynteza i właściwości optyczne $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$

W celu zbadania możliwości tworzenia się perowskitów cynowo-organicznych zawierających w swojej strukturze tzw. jony „out-of-tolerance-factor” przygotowano serię mieszanych materiałów $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$. W tym celu utarto MAI i SnI_2 oraz GuaI , w automatycznym młynie w atmosferze argonu. Struktura materiałów została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej. Początkowo, w eksperymencie kontrolnym otrzymano materiał referencyjny poprzez ucieranie GuaI oraz SnI_2 w stosunku molowym 1:1, w wyniku czego otrzymano czerwono-brązową proszek. Analiza danych dyfrakcyjnych potwierdziła, że produktem reakcji był GuaSnI_3 ($6H'$, grupa przestrzenna $P6_3/m$, $E_g \sim 1.9 \text{ eV}$), podobnie jak w badaniach wcześniej opublikowanych przez C.

Stoumpoulou i współpracowników.²⁹ Charakterystyczne refleksy dyfrakcji (101), (102), (202), (3 $\bar{1}$ 1), (4 $\bar{2}$ 0) oraz (0010), widoczne są na 2θ wynoszącego odpowiednio 11.7°, 13.8°, 23.3°, 30.4°, 38.6° oraz 41.7°. . Materiał wykazywał odstępstwa od idealnej struktury perowskitoidu (6H), w wyniku zniekształcenia kąta wiązania Sn – I – Sn (~170°), pomiędzy atomami ołowiu łączącymi się poprzez wierzchołki. W wyniku czego dyfraktogram zawiera mało intensywne refleksy płaszczyzn (201), (006), (3 $\bar{1}$ 0) i (3 $\bar{2}$ 3) znajdują się na 2θ wynoszącego odpowiednio 22.4°, 24.7°, 29.2° oraz 31.7°. Stała sieci krystalograficznej $GuaSnI_3$ wynosi $a = b = 9.33 \text{ \AA}$ oraz $c = 21.60 \text{ \AA}$. Powyższe wyniki są zgodne z wcześniejszymi badaniami przeprowadzonymi przez grupę prof. Kanatzidisa, dotyczącymi struktury krystalicznej wybranych perowskitoidów $Sn^{(II)}$.²⁹ Następnie, ustalono że układy $Gua_nMA_{1-n}SnI_3$ tworzą kryształy mieszane w fazie α -perowskitu (grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$), dla materiałów posiadających maksymalnie 50% Gua w składzie (czyli $Gua_{0.50}MA_{0.50}SnI_3$). Po przekroczeniu granicznej wartości następowała segregacja faz do α -perowskitu (3C) oraz perowskitoidu (6H'). Stała sieci krystalograficznej zmienia się z $a = 6.23 \text{ \AA}$ dla $MA_{0.50}SnI_3$ do $a = 6.32 \text{ \AA}$ dla $Gua_{0.50}MA_{0.50}SnI_3$. Stała sieci w funkcji składu została przedstawiona poniżej (Rysunek 77). Odbiciowa spektroskopia UV-Vis-NIR pozwoliła oszacować optyczną przerwę energii wzbronionych. Odciecie absorpcji światła przesunęła się z ok 965 nm dla $MA_{0.50}SnI_3$ do ok 815 nm dla $Gua_{0.50}MA_{0.50}SnI_3$, co przekłada się na zmianę wartości szerokości przerwy wzbronionej odpowiednio z 1.28 eV dla $MA_{0.50}SnI_3$ do 1.52 eV dla $MA_{0.50}Gua_{0.50}SnI_3$ (Rysunek 77).

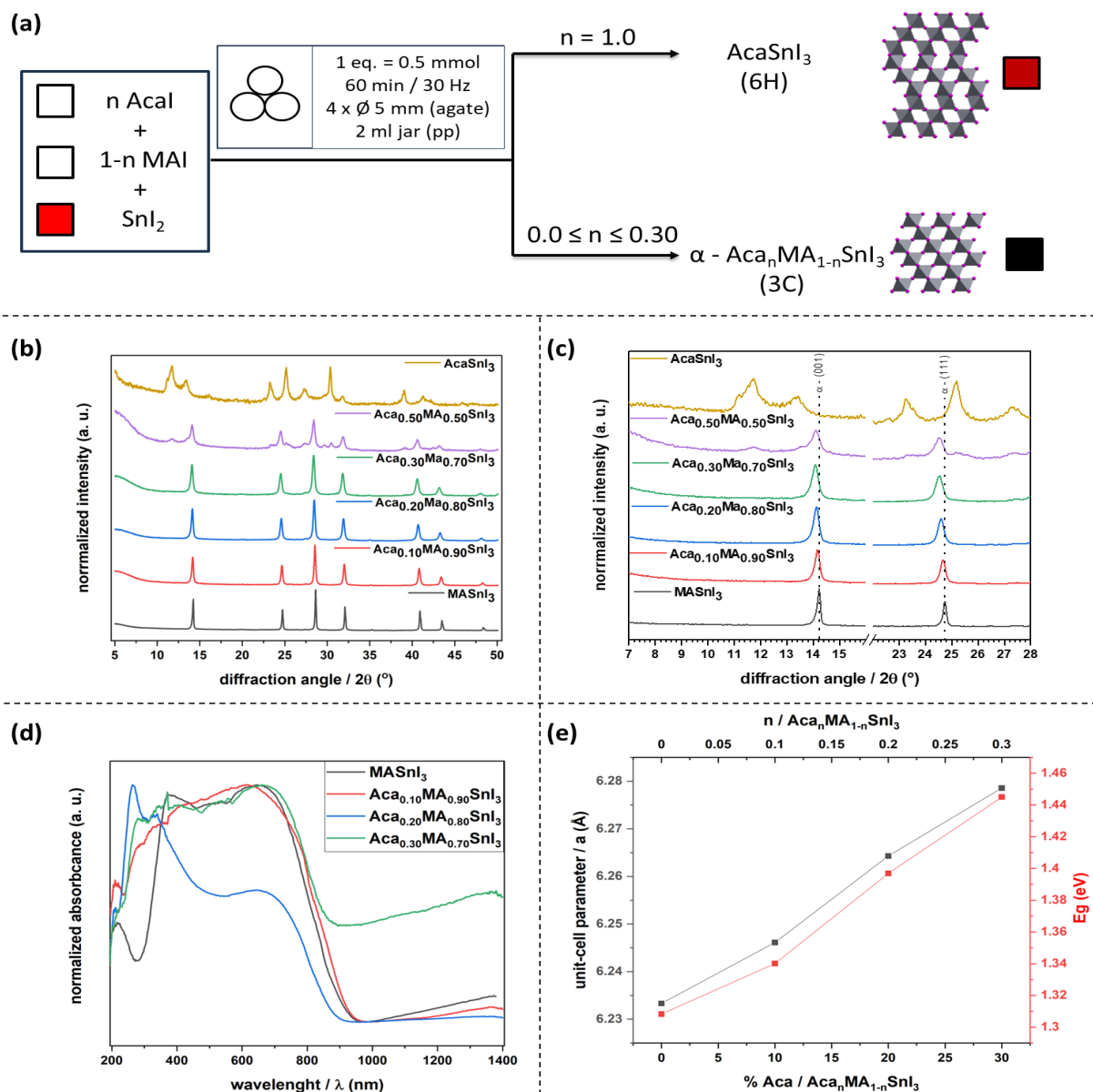


Rysunek 77. Charakterystyka materiałów $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$. (a) schemat syntezy, (b) dyfrakcja proszkowa wybranych materiałów, (c) widma UV-Vis-NIR wybranych materiałów, (d) zależność stałych sieci oraz przerwy energii wzbronionych od składu.

IV.2.6. Mechanosynteza i właściwości optyczne $\text{Aca}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$

W celu zbadania możliwości tworzenia się perowskitów cynowo-organicznych zawierających w swojej strukturze tzw. jony „out-of-tolerance-factor” przygotowano serię mieszanych materiałów $\text{Aca}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$. W tym celu utarto MAI i SnI_2 oraz AcaI w automatycznym młynie w atmosferze argonu. Struktura materiałów została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej. Początkowo, w eksperymencie kontrolnym otrzymano materiał referencyjny poprzez ucieranie

AcaI oraz SnI_2 w stosunku molowym 1:1, w wyniku czego otrzymano pomarańczowy proszek, który samoczynnie zmienił barwę na czerwono-brązową po kilku dniach przechowywania. Analiza danych dyfrakcyjnych potwierdziła, że początkowym meta-stabilnym pomarańczowym produktem reakcji był AcaSnI_3 (4H, grupa przestrzenna $P6_3mc$), podobnie jak w badaniach wcześniej opublikowanych przez C. Stoumpoulou i współpracowników.²⁹ Stała sieci krystalograficznej 4H- AcaSnI_3 wynoszą $a = b = 9.28 \text{ \AA}$ oraz $c = 15.29 \text{ \AA}$. Następnie produkt uległ przekształceniu do ciemno-czerwonego proszku perowskitoidu (6H, grupa przestrzenna $P6_3mc$, $E_g \sim 1.9 \text{ eV}$) o strukturze analogicznej do wcześniej opisanej EASnI_3 oraz podobnej do GuaSnI_3 (6H', grupa przestrzenna $P6_3/m$) opisywanej w poprzednim podrozdziale. Charakterystyczne refleksy dyfrakcji (101), (102), (203), (204), ($4\bar{2}0$) oraz (0010), widoczne są na 2θ wynoszącego odpowiednio 11.7° , 13.6° , 25.2° , 27.5° , 40.1° oraz 39.1° . Stała sieci krystalograficznej 6H – AcaSnI_3 wynosi $a = b = 9.21 \text{ \AA}$ oraz $c = 15.31 \text{ \AA}$. Następnie, ustalono, że materiały $\text{Aca}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$ tworzą kryształy mieszane w fazie α -perowskitu (grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$), dla materiałów posiadających maksymalnie 30% Gua w składzie (czyli $\text{Aca}_{0.30}\text{MA}_{0.70}\text{SnI}_3$). Podobnie jak w opisywanej powyżej grupie materiałów $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$, po przekroczeniu granicznej wartości następowała segregacja faz do α -perowskitu (3C) oraz perowskitoidu (6H). Stała sieci krystalograficznej zmienia się z $a = 6.23 \text{ \AA}$ dla MASnI_3 do $a = 6.28 \text{ \AA}$ dla $\text{Aca}_{0.30}\text{MA}_{0.70}\text{SnI}_3$. Stała sieci w funkcji składu została przedstawiona poniżej (Rysunek 78). Odbiciowa spektroskopia UV-Vis-NIR pozwoliła oszacować optyczną przerwę energii wzbronionych. Odcięcie absorpcji światła przesunęła się z ok 945 nm dla MASnI_3 do ok 855 nm dla $\text{Aca}_{0.30}\text{MA}_{0.70}\text{SnI}_3$, co przekłada się na zmianę wartości szerokości przerwy wzbronionej odpowiednio z 1.31 eV dla MASnI_3 do 1.45 eV dla $\text{Aca}_{0.30}\text{MA}_{0.70}\text{SnI}_3$ (Rysunek 78).

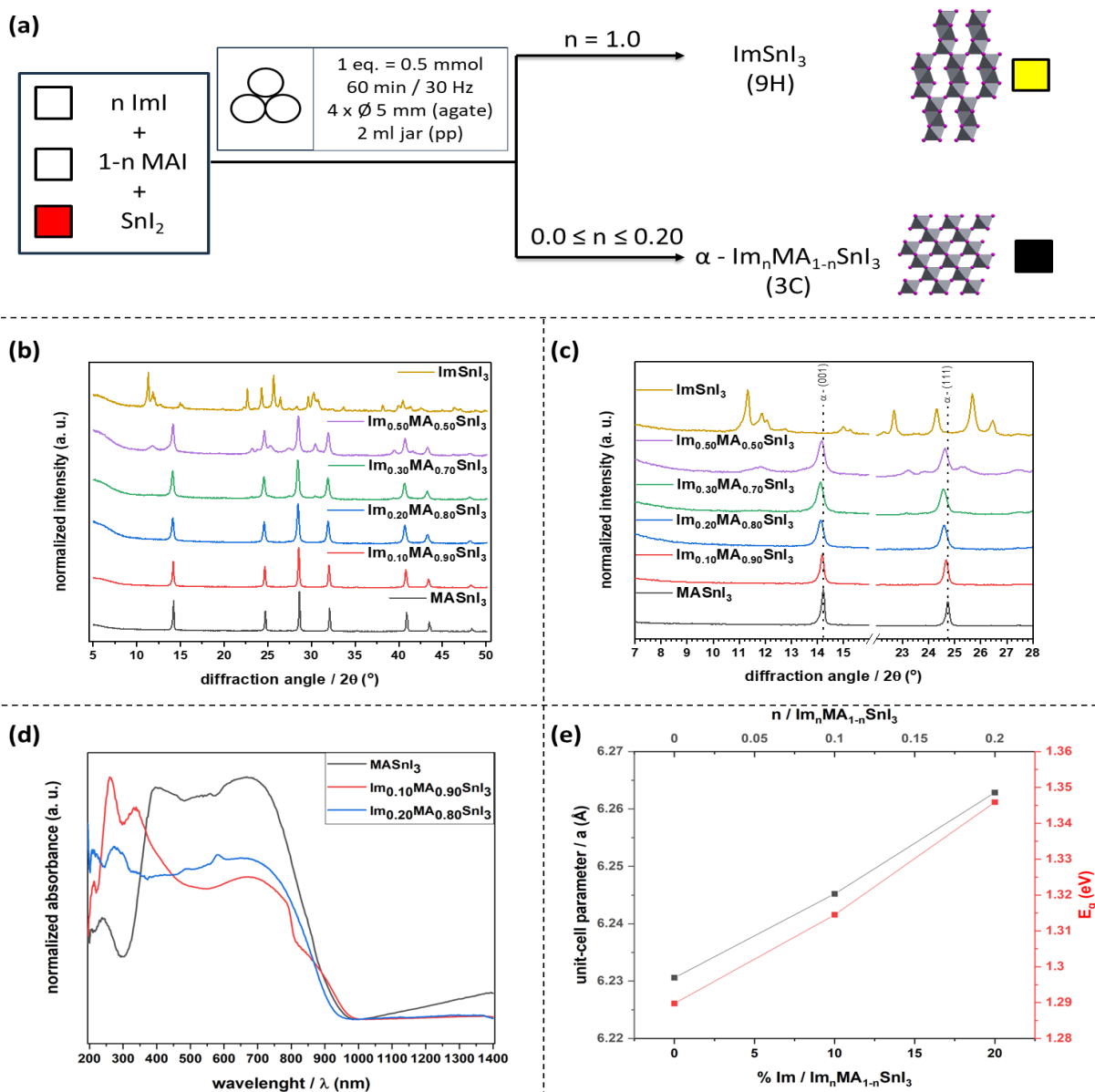


Rysunek 78. Charakterystyka materiałów $\text{Aca}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$. (a) schemat syntezy, (b) dyfrakcja proszkowa wybranych materiałów, (c) widma UV-Vis-NIR wybranych materiałów, (d) zależność stałych sieci oraz przerwy energii wzbronionych od składu.

IV.2.7. Mechanosynteza i właściwości optyczne $\text{Im}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$

W celu zbadania możliwości tworzenia się perowskitów cynowo-organicznych zawierających w swojej strukturze tzw. jony „out-of-tolerance-factor” przygotowano serię mieszanych materiałów $\text{Im}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$. W tym celu utarto MAI i SnI_2 oraz ImI w automatycznym młynie w atmosferze argonu. Struktura materiałów została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej. Początkowo, w eksperymencie kontrolnym otrzymano materiał referencyjny poprzez ucieranie

ImI oraz *SnI*₂ w stosunku molowym 1:1, w wyniku czego otrzymano pomarańczowy proszek. Analiza danych dyfrakcyjnych potwierdziła, że produktem reakcji był niskokrystaliczny pomarańczowy proszek *ImSnI*₃ (9R', grupa przestrzenna *Pc*, *E_g* ~ 2.2 eV), podobnie jak w badaniach wcześniej opublikowanych przez C. Stoumpoulou i współpracowników.²⁹ Charakterystyczne refleksy dyfrakcji (011), (10 $\bar{2}$), (11 $\bar{1}$), (002), (111), (20 $\bar{2}$), (12 $\bar{2}$), (300), (004) oraz (040), widoczne są na 2θ wynoszącego odpowiednio 11.3°, 11.9°, 12.1°, 12.4°, 15.0°, 15.3°, 22.3°, 22.7°, 25.7°, oraz 38.2°. Stała sieci krystalograficznej *ImSnI*₃ wynosi *a* = 12.9 Å, *b* = 9.41 Å oraz *c* = 15.16 Å. Następnie, ustalono, że układy *Im_nMA_{1-n}SnI*₃ tworzą kryształy mieszane w fazie α -perowskitu (grupie przestrzennej *Pm $\bar{3}$ m*), dla materiałów posiadających maksymalnie 20% *Im* w składzie (czyli *Im*_{0.20}*MA*_{0.80}*SnI*₃). Podobnie jak w opisywanej powyżej grupie materiałów *Gua_nMA_{1-n}SnI*₃, po przekroczeniu granicznej wartości następowała segregacja faz do α -perowskitu (3C) oraz perowskitoidu (9R'). Stała sieci krystalograficznej zmienia się z *a* = 6.23 Å dla *MASnI*₃ do *a* = 6.26 Å dla *Im*_{0.20}*MA*_{0.80}*SnI*₃. Stała sieci w funkcji składu została przedstawiona poniżej (Rysunek 79). Odbiciowa spektroskopia UV-Vis-NIR pozwoliła oszacować optyczną przerwę energii wzbronionych. Odcięcie absorpcji światła przesunęła się z ok 960 nm dla *MASnI*₃ do ok 920 nm dla *Im*_{0.20}*MA*_{0.50}*SnI*₃, co przekłada się na zmianę wartości szerokości przerwy wzbronionej odpowiednio z 1.29 eV dla *MASnI*₃ do 1.35 eV dla *Im*_{0.20}*MA*_{0.80}*SnI*₃ (Rysunek 79).

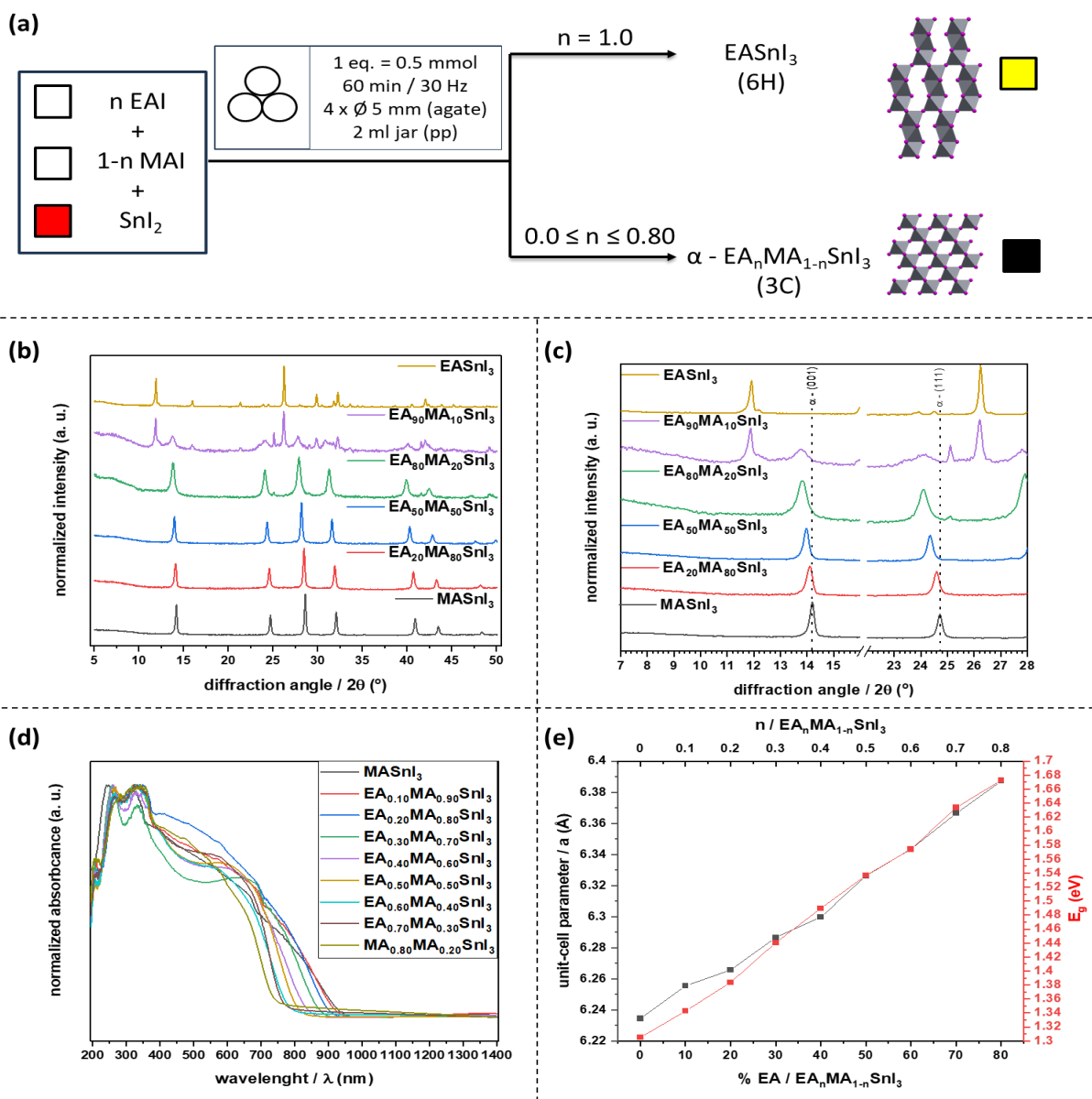


Rysunek 79. Charakterystyka materiałów $\text{Im}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$. (a) schemat syntezy, (b-c) dyfrakcja proszkowa wybranych materiałów, (d) widma UV-Vis-NIR wybranych materiałów, (e) zależność stałych sieci oraz przerwy energii wzbronionych od składu.

IV.2.8. Mechanosynteza i właściwości optyczne $\text{EA}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$

W celu zbadania możliwości tworzenia się perowskitów cynowo-organicznych zawierających w swojej strukturze tzw. jony „out-of-tolerance-factor” przygotowano serię mieszanych materiałów $\text{EA}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$. W tym celu utarto MAI i SnI_2 oraz EAI w automatycznym młynie w atmosferze argonu. Struktura materiałów została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej. Początkowo, w eksperymencie kontrolnym otrzymano materiał referencyjny poprzez ucieranie

EAI oraz SnI_2 w stosunku molowym 1:1, w wyniku czego otrzymano pomarańczowy proszek. Analiza danych dyfrakcyjnych potwierdziła, że produktem reakcji był niskokrystaliczny pomarańczowy proszek $EASnI_3$ (9R, grupa przestrzenna $R3m$, $E_g \sim 2.29$ eV), podobnie jak w badaniach wcześniej opublikowanych przez C. Stoumpoulou i współpracowników.²⁹ Charakterystyczne refleksy dyfrakcji (101), $(10\bar{2})$, (104), (009), (204) oraz $(4\bar{2}0)$, widoczne są na 2θ wynoszące odpowiednio 11.9° , 12.2° , 16.0° , 23.9° , 24.5° , oraz 38.6° . Stała sieci krystalograficznej $EASnI_3$ wynosi $a = b = 9.42$ Å oraz $c = 35.27$ Å. Następnie, ustalono, że układy $EA_nMA_{1-n}SnI_3$ tworzą kryształy mieszane w fazie α -perowskitu (grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$), dla materiałów posiadających maksymalnie 80% Im w składzie (czyli $Im_{0.80}MA_{0.20}SnI_3$). Podobnie jak w opisywanej powyżej grupie materiałów $Gua_nMA_{1-n}SnI_3$, po przekroczeniu granicznej wartości następowała segregacja faz do α -perowskitu (3C) oraz perowskitoidu (9R). Stała sieci krystalograficznej zmienia się z $a = 6.23$ Å dla $MASnI_3$ do $a = 6.39$ Å dla $EA_{0.80}MA_{0.20}SnI_3$. Stała sieci w funkcji składu została przedstawiona poniżej (Rysunek 80). Prawdopodobną hipotezą jest wywołanie tego zjawiska przez różnicę elektroujemności lub silniejsze efekty relatywistyczne dla jonów Pb^{2+} względem Sn^{2+} . Odbiciowa spektroskopia UV-Vis-NIR pozwoliła oszacować optyczną przerwę energii wzbronionych. Odcięcie absorpcji światła przesunęła się z ok 950 nm dla $MASnI_3$ do ok 740 nm dla $Im_{0.80}MA_{0.20}SnI_3$, co przekłada się na zmianę wartości szerokości przerwy wzbronionej odpowiednio z 1.30 eV dla $MASnI_3$ do 1.67 eV dla $EA_{0.80}MA_{0.20}SnI_3$ (Rysunek 80).

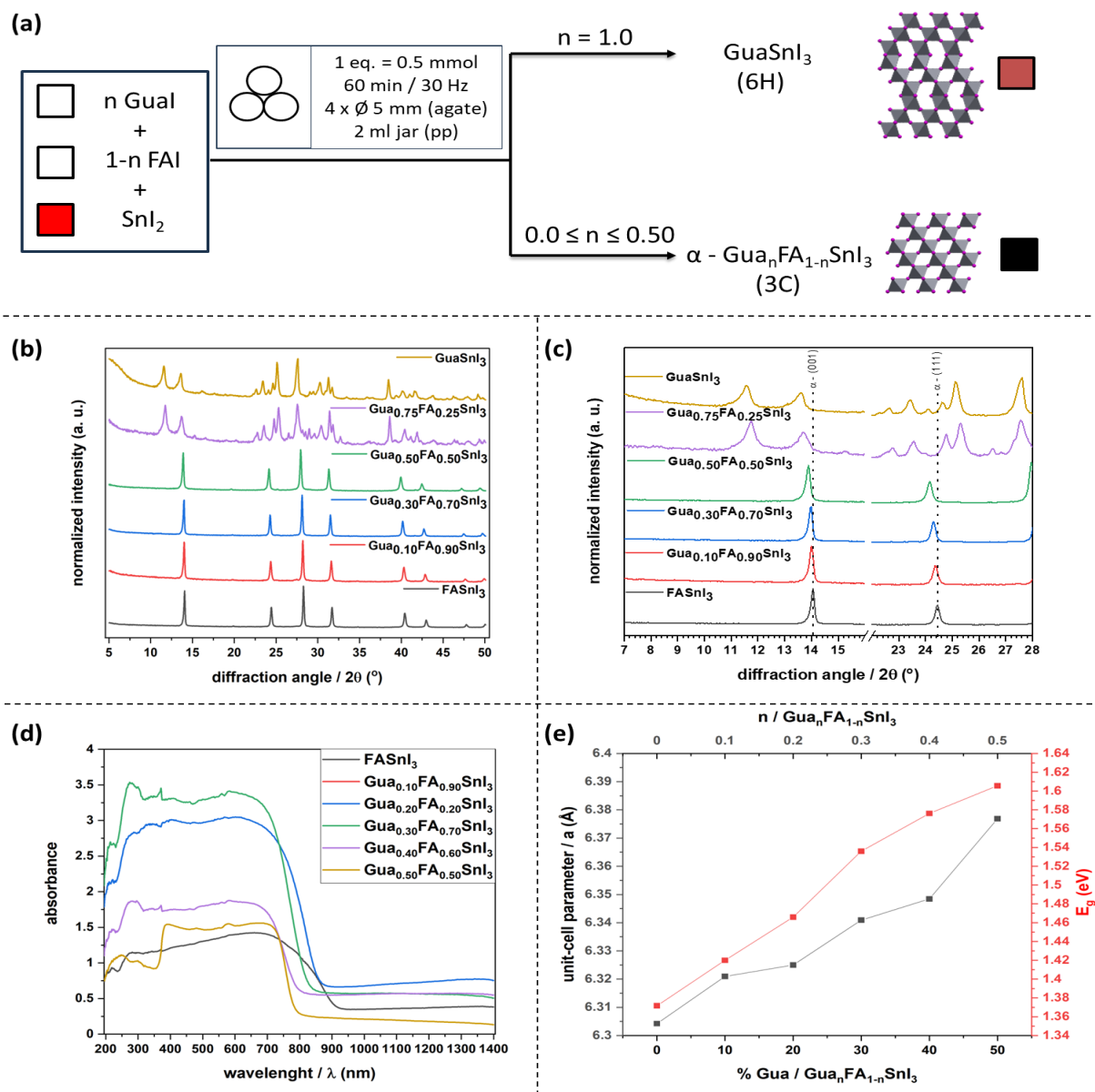


Rysunek 80. Charakterystyka materiałów $EA_nMA_{1-n}SnI_3$. (a) schemat syntezy, (b-c) dyfrakcja proszkowa wybranych materiałów, (d) widma UV-Vis-NIR wybranych materiałów, (e) zależność stałych sieci oraz przerwy energii wzbronionych od składu.

IV.2.9. Mechanosynteza i właściwości optyczne $Gua_nFA_{1-n}SnI_3$

Przygotowano serię mieszanych materiałów $Gua_nFA_{1-n}SnI_3$ poprzez ucieranie Gual, FAI oraz SnI_2 w automatycznym młynie kulowym w atmosferze argonu. Struktura materiałów została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej. Ustalono, że układ $Gua_nFA_{1-n}SnI_3$ zawierający do 50% Gua w strukturze ($0 \leq x \leq 0.50$) tworzą kryształy mieszane w fazie α – perowskitu (grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$). Stała sieci krystalograficznej zmienia się odpowiednio z $a = 6.30$ Å dla

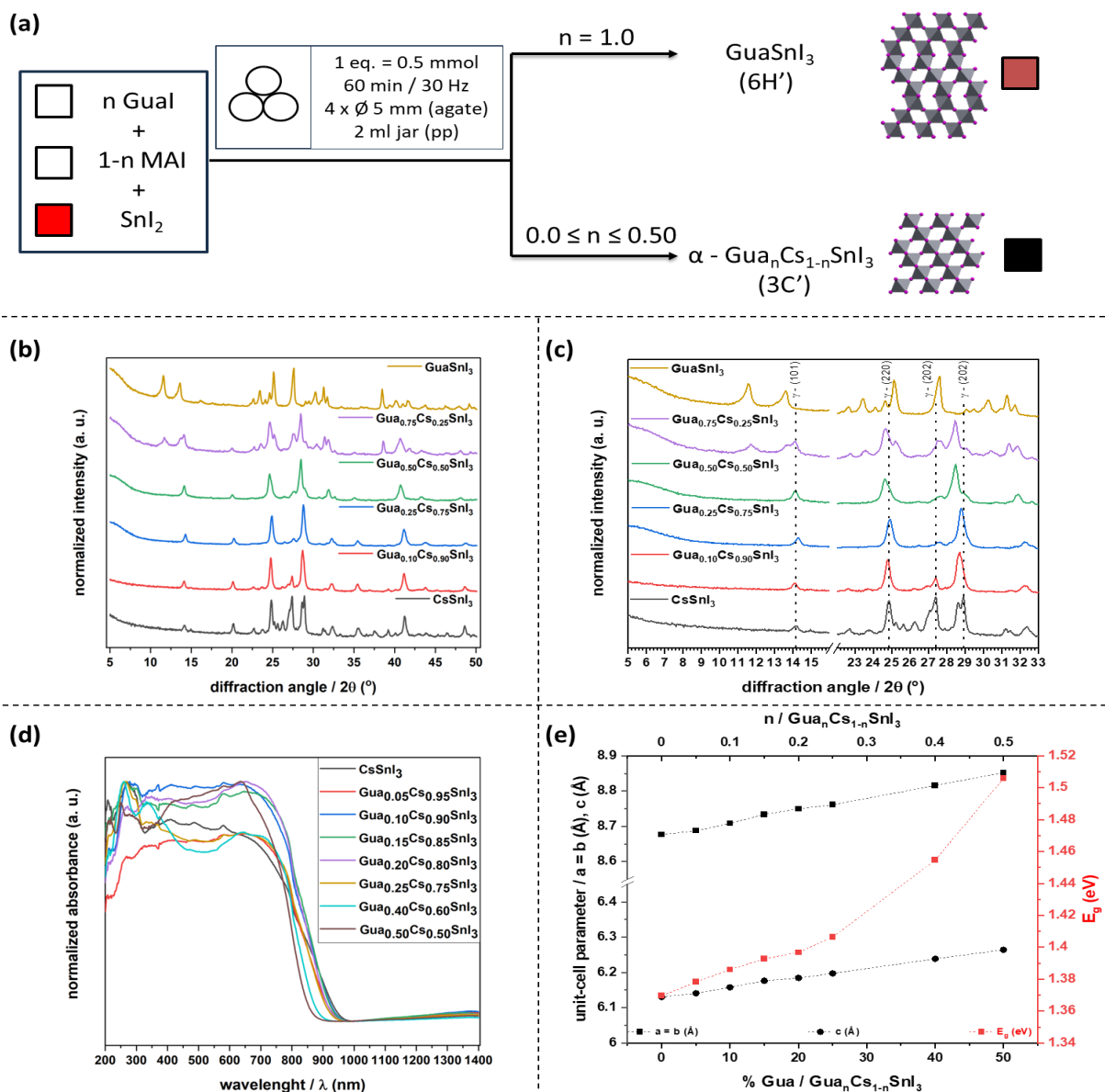
$FASnI_3$ do $a = 6.38 \text{ \AA}$ dla $Gua_{0.50}FA_{0.50}SnI_3$ (Rysunek 81). Podobnie jak w opisywanej powyżej grupie materiałów $Gua_nMA_{1-n}SnI_3$, po przekroczeniu granicznej wartości następowała segregacja faz do α -perowskitu (3C) oraz perowskitoidu (6H). Odbiciowa spektroskopia UV-Vis-NIR pozwoliła oszacować optyczną przerwę energii wzbronionych. Odcięcie absorpcji światła przesunęła się z ok 900 nm dla $MASnI_3$ do ok 770 nm dla $Gua_{0.50}FA_{0.50}PbI_3$, co przekłada się na zmianę wartości szerokości przerwy wzbronionej odpowiednio z 1.36 eV dla $FASnI_3$ do 1.60 eV dla $Gua_{0.50}FA_{0.50}SnI_3$. (Rysunek 81).



Rysunek 81. Charakterystyka materiałów $Gua_nFA_{1-n}SnI_3$. (a) schemat syntezy, (b) dyfrakcja proszkowa wybranych materiałów, (c) widma UV-Vis-NIR wybranych materiałów, (d) zależność stałych sieci oraz przerwy energii wzbronionych od składu.

IV.2.10. Mechanosynteza i właściwości optyczne $\text{Gua}_n\text{Cs}_{1-n}\text{SnI}_3$

Przygotowano serię mieszanych materiałów $\text{Gua}_n\text{Cs}_{1-n}\text{SnI}_3$ poprzez ucieranie GuaI , CsI oraz SnI_2 w automatycznym młynie kulowym w atmosferze argonu. Struktura materiałów została potwierdzona przy pomocy dyfrakcji proszkowej. Ustalono, że układ $\text{Gua}_n\text{Cs}_{1-n}\text{SnI}_3$ zawierający do 50% Gua w strukturze ($0 \leq x \leq 0.50$) tworzą kryształy mieszane w fazie β – perowskitu (grupie przestrzennej $P4/mbm$). Podobnie jak w opisywanej powyżej grupie materiałów $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$, po przekroczeniu granicznej wartości następowała segregacja faz do β -perowskitu ($3C'$) oraz perowskitoidu ($6H'$). Niestety z powodu bardzo niskiej stabilności związku w kontakcie z powietrzem oraz przegrzewaniu się w trakcie mechanosyntezy próbki były zanieczyszczone zmienną ilością związków typu $\text{Cs}_2\text{Sn}^{(IV)}\text{I}_6$, co nie pozwoliło na dokładne wykonanie eksperymentów. Stała sieci krystalograficznej zmienia się odpowiednio z ok. $a = b = 8.68 \text{ \AA}$ i $c = 6.13 \text{ \AA}$ dla CsSnI_3 do $a = b = 8.85 \text{ \AA}$ i $c = 6.26 \text{ \AA}$ dla $\text{Gua}_{0.50}\text{Cs}_{0.50}\text{SnI}_3$ (Rysunek 82), jednak z powodu obecności zanieczyszczeń błąd wyznaczenia wartości jest wyższy niż w przypadkach omawianych w innych podrozdziałach. Odciecie absorpcji światła przesunęła się z ok 905 nm dla CsSnI_3 do ok 820 nm dla $\text{Gua}_{0.50}\text{Cs}_{0.50}\text{PbI}_3$, co przekłada się na zmianę wartości szerokości przerwy wzbronionej odpowiednio z 1.37 eV dla CsSnI_3 do 1.51 eV dla $\text{Gua}_{0.50}\text{Cs}_{0.50}\text{SnI}_3$. (Rysunek 82).



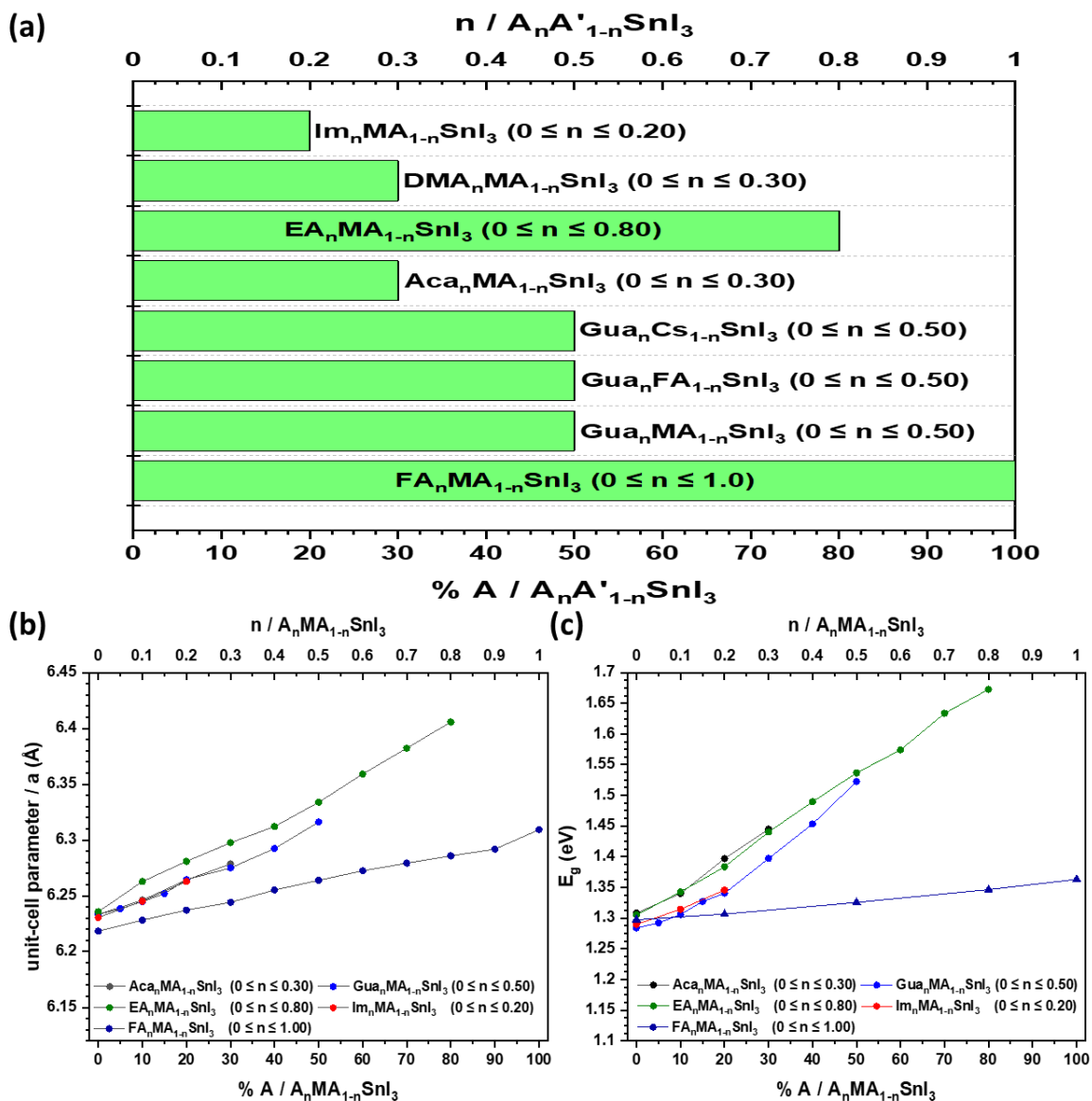
Rysunek 82. Charakterystyka materiałów $\text{Gua}_n\text{Cs}_{1-n}\text{SnI}_3$. (a) schemat syntezy, (b) dyfrakcja proszkowa wybranych materiałów, (c) widma UV-Vis-NIR wybranych materiałów, (d) zależność stałych sieci oraz przerwy energii wzbronionych od składu.

IV.2.11. Podsumowanie perowskity cynowo-halogenkowe

W wyniku badań własnych opisano pierwszą pracę badawczą opisującą mechanosyntezę perowskitów cynowo-halogenkowych (przy pomocy automatycznego młyna kulowego), takich jak MASnX_3 , FASnX_3 , CsSnX_3 .²⁶ Dodatkowo temat rozwinęto przez otrzymanie A-podwójnych perowskitów cynowo-jodkowych $\text{FA}_{1-n}\text{MA}_n\text{SnI}_3$, $\text{Im}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$, $\text{DMA}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$, $\text{EA}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$, $\text{Aca}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$, $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$, $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{SnI}_3$ oraz $\text{Gua}_n\text{Cs}_{1-n}\text{SnI}_3$.³⁵⁵

Znaczna część materiałów nie była otrzymana wcześniej (zarówno w procesach mechanochemicznych jak i prowadzonych z użyciem fazy ciekłej). Nieoczekiwanie zaobserwowano, że ilość jonów *Im*, *EA*, *Aca* oraz *Gua*, które można inkorporować w strukturę $MA\text{SnI}_3$ to $Im_{0.20}MA_{0.80}\text{SnI}_3$, $DMA_{0.30}MA_{0.70}\text{SnI}_3$, $EA_{0.80}MA_{0.20}\text{SnI}_3$, $Aca_{0.30}MA_{0.70}\text{SnI}_3$, $Gua_{0.25}MA_{0.75}\text{SnI}_3$, co jest dwukrotnie większą ilością niż dla $MAPbI_3$, czyli $Im_{0.10}MA_{0.90}PbI_3$, $DMA_{0.15}MA_{0.85}PbI_3$, $EA_{0.40}MA_{0.60}PbI_3$, $Aca_{0.15}MA_{0.85}PbI_3$, $Gua_{0.25}MA_{0.75}PbI_3$, pomimo większych wartości promieni jonowych w sieci krystalicznej Pb^{2+} względem Sn^{2+} wynoszącej odpowiednio 119 pm oraz 115 pm, a co z tego idzie wyższych współczynników tolerancji Goldschmidta (Rysunek 83).³ Jest to przeciwne do oczekiwanych wyników, ponieważ podsieć nieorganiczna $[PbI_3]^-$ ma nieznacznie większy rozmiar od podsięci $[SnI_3]^-$. Bazując jedynie na tej obserwacji limit substytucji $A_nMA_{1-n}\text{SnI}_3$ powinien być mniejszy niż $A_nMA_{1-n}PbI_3$. Prawdopodobną hipotezą jest wywołanie tego zjawiska przez czynniki takie jak: różnicę elektroujemności kationów metali Pb^{2+}/Sn^{2+} , silniejsze efekty relatywistyczne dla jonów Pb^{2+} względem Sn^{2+} lub różnica trwałości sieci perowskitu i odpowiednich perowskitoidów. Dodatkową różnicą jest bardzo duża zmiana wartości szerokości pasma przerwy wzbronionej A-podwójnych perowskitów cynowych względem ołowiowych analogów, przy zachowaniu podobnej rozszerzalności materiału wraz z podstawieniem w pozycji A. Zaobserwowano duże zmiany E_g wynoszące nawet ~0.35 eV (przesunięcie ~200 nm) w materiałach cynowych, względem najwyższej wartości ~0.05 eV (przesunięcie ~30 nm) dla materiałów ołowiowych. Znalezienie przyczyny zjawiska wykracza poza zakres przedstawionej rozprawy doktorskiej i wymagałoby użycia obliczeń kwantowo-chemicznych lub zaawansowanych metod eksperymentalnych. Podobny efekt zaobserwowano wcześniej w pracach grupy prof. Diau, dla materiałów $Gua_nFA_{1-n}\text{SnI}_3$: 1% EDA, SnF_2 ³⁵⁶ oraz $Aca_nFA_{1-n}\text{SnI}_3$: 1% EDA, 3% Rb^+ , SnF_2 ³⁵⁷ oraz $FASnI_3$: Al: SnF_2 ¹¹⁶ gdzie autorzy spekulowali, że efekt wynika z oddziaływań kationu *Gua* z orbitalem antywiążącym 5s Sn i 5p I.³⁵⁶ Zjawisko zostało opisane wcześniej dla perowskitów ołowiowo-halogenkowych, gdzie wykazano bardzo mały wkład orbitali pochodzących od jonu pozycji A perowskitu w energię poziomów przewodzenia i walencyjnego.³⁵⁸ Dodatkowo możliwym jest, że użycie jonów o nadmiarowym rozmiarze prowadzi do powstawania materiałów cynowo-halogenkowych o uporządkowanej strukturze defektów, podobnie jak ma to miejsce dla NOPH zawierających w swojej strukturze zmienne ilości jonu EDA (kation 1,2-diaminoetyleniowy),^{359–365} co również wpływa na zmianę wysokości poziomów energetycznych oraz poszerzenie pasma energii wzbronionych.^{359–361,363,364,366–369} Warto zaznaczyć, że jony takie jak *Gua* i *Aca* oraz *DMA* i *EA*, chociaż mają bardzo zbliżony rozmiar i budowę wykazują znacząco inne możliwości obsadzenia

pozycji A perowskitu ołowiowo-halogenkowego i cynowo-halogenkowego. Dodatkowo, zmiana wartości szerokości komórki elementarnej jest większa dla materiałów zawierających przerośnięte jony (zmiana $\sim 1.3 \times 10^{-3} \text{ \AA} / \% A$), względem perowskitów $FA_nMA_{1-n}SnI_3$ (zmiana $\sim 0.8 \times 10^{-3} \text{ \AA} / \% FA$), wykazując nieznacznie mniejsze wartości niż wcześniej omawiane perowskity ołowiowo-halogenkowe $A_nMA_{1-n}PbI_3$.



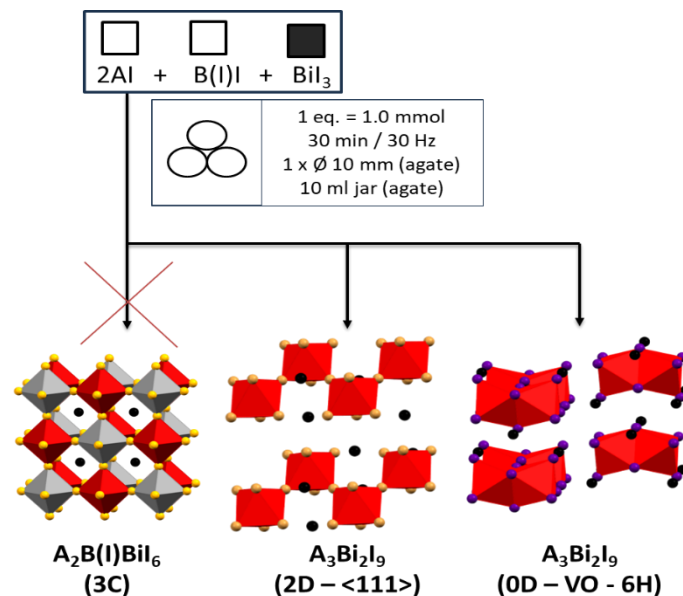
Rysunek 83. Wbudowywanie się „przerośniętych” jonów w pozycję A-perowskitu: (a) podsumowanie oraz zmiana parametrów w funkcji składu, (b) stała sieci, (c) przerwa energii wzbronionych.

IV.3. Mechanosynteza materiałów perowskitoidów oraz elpasolitów bizmutowo-halogenkowych

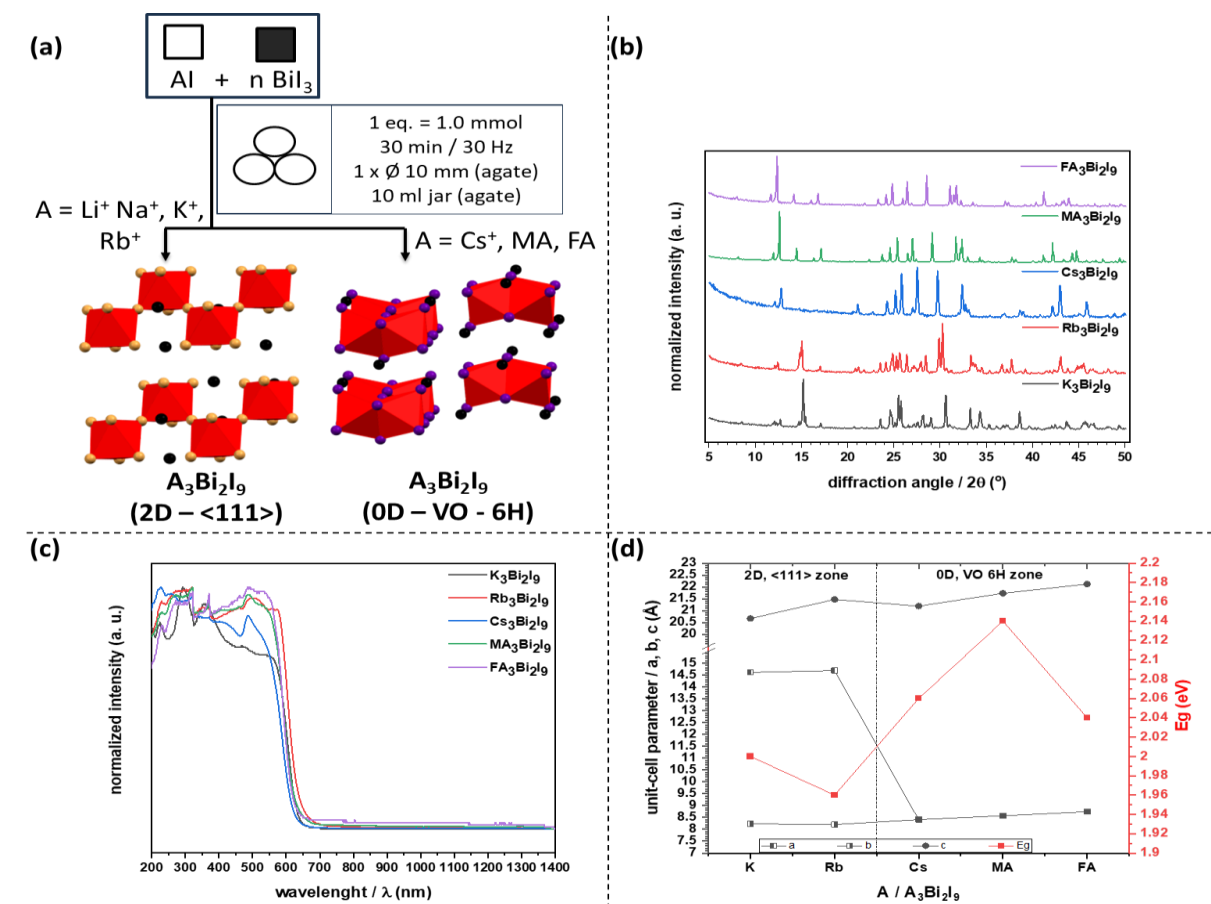
Niedawno odkryte halogenki cesowo-srebrowo-bizmutowe^{7,20} z grupy elpasolitów (perowskitów podwójnych) są intensywnie rozwijaną podgrupą perowskitów metalo-halogenkowych. W momencie rozpoczęcia $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ oraz $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, otrzymano jedynie przez krystalizację z silnie kwaśnych roztworów HX^7 lub HX wraz z H_2PO_3 ,²⁰ podczas gdy związek zawierający jod $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ był nieznany i niemożliwy do otrzymania tą metodą, wyniki prac własnych, oraz doniesień literaturowych,^{27,311} sugerują możliwość powstawania związku, jednak wykazują jego meta-stabilność. Wynika to z powstawania jonu $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ oraz jego solwatu podczas rozpuszczania BiI_3 oraz właściwości termodynamicznych tworzenia $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ oraz $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.²⁷ Z tego powodu przetestowano możliwość powstawania $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ w wyniku reakcji mechanochemicznych, która omija pośredni etap tworzenia się solwatu (np. $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-} \cdot (\text{DMSO})_n$), co mogłoby prowadzić do ustabilizowania perowskitów dzięki skierowaniu reakcji na inną ścieżkę kinetyczną. Dodatkową motywacją są niższe wartości przerwy energii wzbronionych dla perowskitów cesowo-srebrowo-bizmutowych, względem ich cesowo-ołowiowych odpowiedników.

IV.3.1 Nieudane próby mechanosyntezy $\text{Cs}_2\text{B(I)BiI}_6$ i $\text{MA}_2\text{B(I)BiI}_6$, prowadzące do powstania materiałów typu $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

Zbadano możliwość powstawania faz $\text{Cs}_2\text{B(I)BiI}_6$ i $\text{MA}_2\text{B(I)BiI}_6$ w wyniku ścieżki mechanochemicznej. Większość procesów ucierania proszków AI , B(I) oraz BiI_3 w proporcji molowej 2:1:1, prowadzi do otrzymania czerwonych proszków lub brązowych proszków (Rysunek 84). W każdym z wyżej wymienionych przypadków dominującym produktem był $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ($\text{A} - \text{Li, Na, K, Rb, Cs, MA}$). Ustalono, że cel syntetyczny nie został osiągnięty, oraz że perowskity podwójne typu $\text{Cs}_2\text{B(I)BiI}_6$ oraz $\text{MA}_2\text{B(I)BiI}_6$ nie są trwałe w typowych warunkach tj. temperaturze pokojowej oraz w możliwej obecności powietrza i światła (nie wykluczając możliwości ich tworzenia w innych warunkach np. niskiej temperaturze, czy wysokim ciśnieniu). Opisano doniesienia eksperymentalne o tworzeniu się części z tych faz np. $\text{Cs}_2\text{NaBiI}_6$,³⁷⁰ jednak autorzy manuskryptów błędnie interpretują wyniki dyfrakcji proszkowej, przypisując część refleksów dyfrakcyjnych faz typu $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, jako fazę perowskitową uznając resztę za zanieczyszczenia (Rysunek 85).



Rysunek 84. Nieudane próby mechanosyntezy materiałów $\text{A}_2\text{B(I)BiI}_6$.

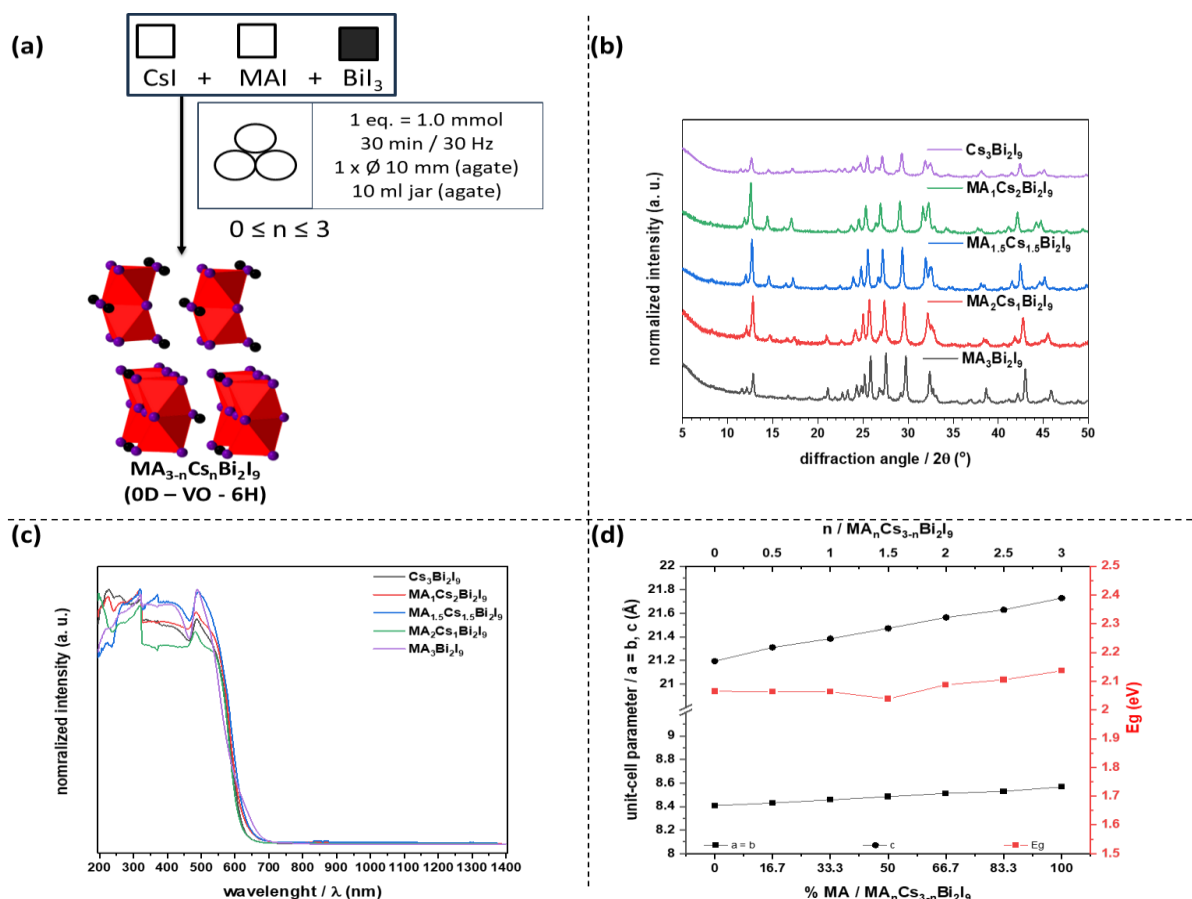


Rysunek 85. Charakterystyka materiałów typu $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$: (a) schemat syntezy, (b) dyfrakcja proszkowa, (c) widma UV-Vis-NIR, (d) E_g i wybrane parametry krystalograficzne w funkcji jonu A.

Następnie dokonano systematycznych badań dotyczących mechanosyntezy mieszanych materiałów $A_3Bi_2I_9$, jednak z powodu niskiej krystaliczności materiałów w większości przypadków wyniki nie pozwalały na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków. W procesie ucierania proszków AI oraz BI_3 w stosunku molowym 3:2 otrzymano brązowe proszki $Li_3Bi_2I_9$, $Na_3Bi_2I_9$, $K_3Bi_2I_9$, oraz $Rb_3Bi_2I_9$ które wykazywały strukturę $<111> 2D$ perowskitu przestrzenna $P2_1/n$, oraz czerwone proszki $Cs_3Bi_2I_9$, $MA_3Bi_2I_9$, oraz $FA_3Bi_2I_9$, które wykazywały strukturę $VO-6H$ perowskitoidu (grupa przestrzenna $P6_3/mmc$), podobnie jak w literaturze.^{313,371,372}

Tabela 7. Wybrane dane krystalograficzne oraz E_g materiałów typu $A_3Bi_2I_9$.

	Grupa przestrzenna	Parametry komórki elementarnej (Å)	Kolor materiału	E_g (eV)	Odnosnik literaturowy
$3 LiI + 2BiI_3$ (produkt nieznany)	-	-	Czerwony	-	-
$3 NaI + 2BiI_3$ (produkt nieznany)	-	-	Czarny	-	-
$K_3Bi_2I_9$ ($<110> 2D$ perowskit)	$P2_1/n$ ($P2_1/c$)	$a = 14.61$ $b = 8.23$ $c = 20.67$ $\beta \sim 92^\circ$	Brązowy	2.00	371
$Rb_3Bi_2I_9$ ($<110> 2D$ perowskit)	$P2_1/n$	$a = 14.69$ $b = 8.20$ $c = 21.47$ $\beta \sim 90.5^\circ$	Brązowy	1.96	371
$Cs_3Bi_2I_9$ ($0D / VO 6H$ perowskitoid)	$P6_3/mmc$	$a = 8.41$ $b = 8.41$ $c = 21.19$	Czerwony	2.06	313,371
$MA_3Bi_2I_9$ ($0D / VO 6H$ perowskitoid)	$P6_3mc$	$a = 8.57$ $b = 8.57$ $c = 21.73$	Czerwony	2.14	313
$FA_3Bi_2I_9$ ($0D / VO 6H$ perowskitoid)	$P6_3mc$	$a = 8.74$ $b = 8.74$ $c = 22.12$	Czerwony	2.04	372
$3 Gual + 2BiI_3$ (produkt nieznany)	-	-	czerwony	-	-

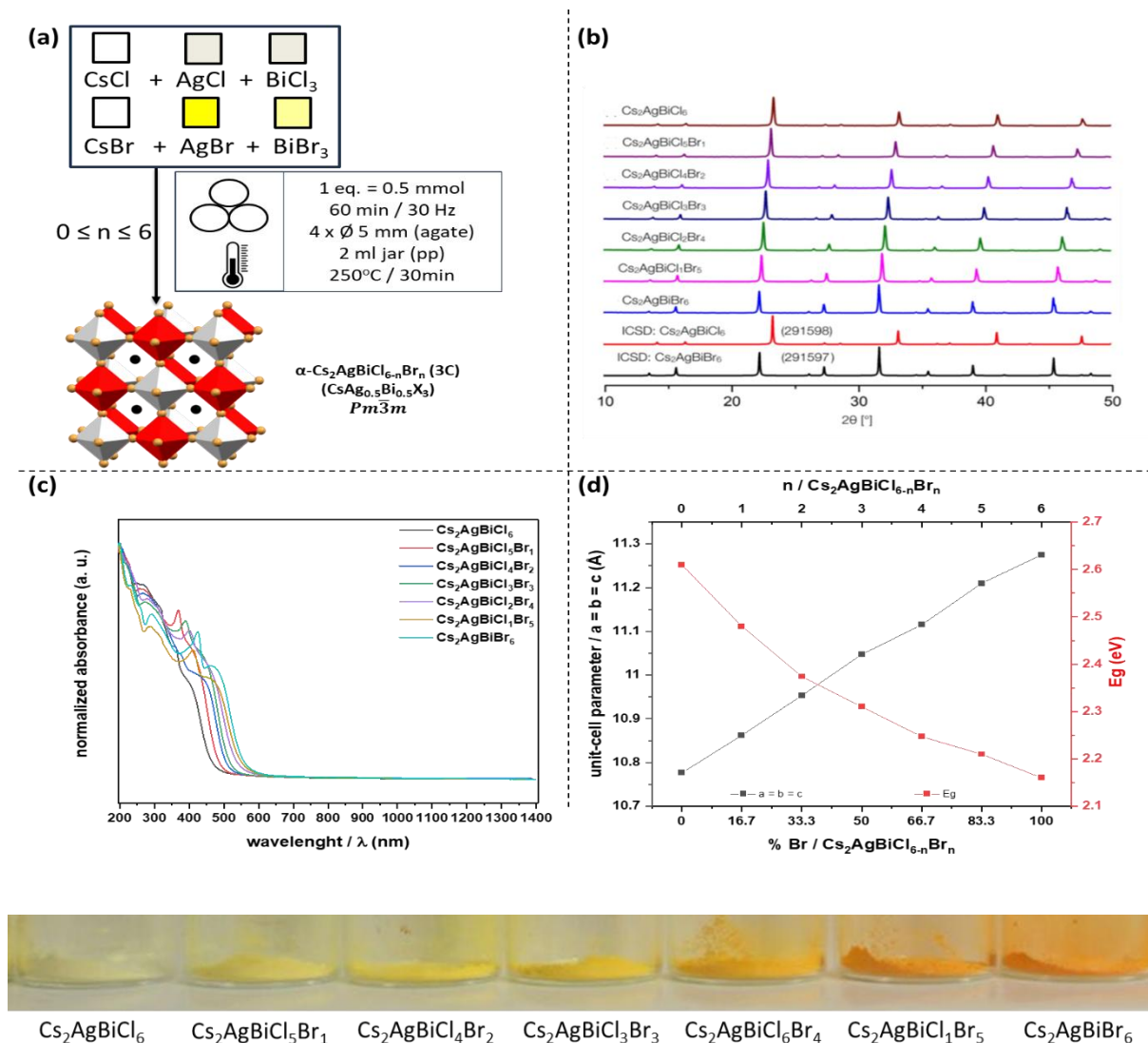


Rysunek 86. Charakterystyka materiałów typu $\text{MA}_n\text{Cs}_{3-n}\text{Bi}_2\text{I}_9$: (a) schemat syntezy, (b) dyfrakcja proszkowa, (c) widma UV-Vis-NIR, (d) E_g i wybrane parametry krystalograficzne w funkcji jonu A.

Następnie podjęto badania nad tworzeniem się mieszanych heksagonalnych materiałów $\text{MA}_n\text{Cs}_{3-n}\text{Bi}_2\text{I}_9$ (Rysunek 86). Na podstawie badań dyfrakcyjnych ustalono, że stałe sieci krystalograficznej zmieniają się liniowo z $a = b = 8.41 \text{ \AA}$ dla $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ do $a = b = 8.57 \text{ \AA}$ dla $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, wykazując wartości pośrednie dla mieszanych materiałów. Co ciekawe, zmiana szerokości przerwy energii wzbronionych nie miała charakteru liniowego wraz ze zmianą proporcji Cs:MA. Czysty $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ wykazuje $E_g = 2.06 \text{ eV}$, następnie wartość ta spada do $E_g = 2.04 \text{ eV}$ dla $\text{MA}_{1.5}\text{Cs}_{1.5}\text{Bi}_2\text{I}_9$, po czym rośnie do 2.13 eV dla $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. Ponadto, we współpracy z grupą prof. M Grätzela (LPI, EPFL), podjęto próby zbudowania ogniw fotowoltaicznych przy użyciu wybranych materiałów z tej grupy, jednak eksperymenty zakończyły się niezadowolającymi wynikami, ponieważ ogniwa wykazywały wydajności $\text{PCE} < 0.5\%$.³⁷³ W związku z niezadowolającymi wynikami, temat porzucono na rzecz bardziej obiecującej grupy materiałów $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($X = \text{Cl, Br, I}$).

IV.3.2. *Mechanosynteza i właściwości mieszanych materiałów $Cs_2AgBiBr_{6-n}Cl_n$*

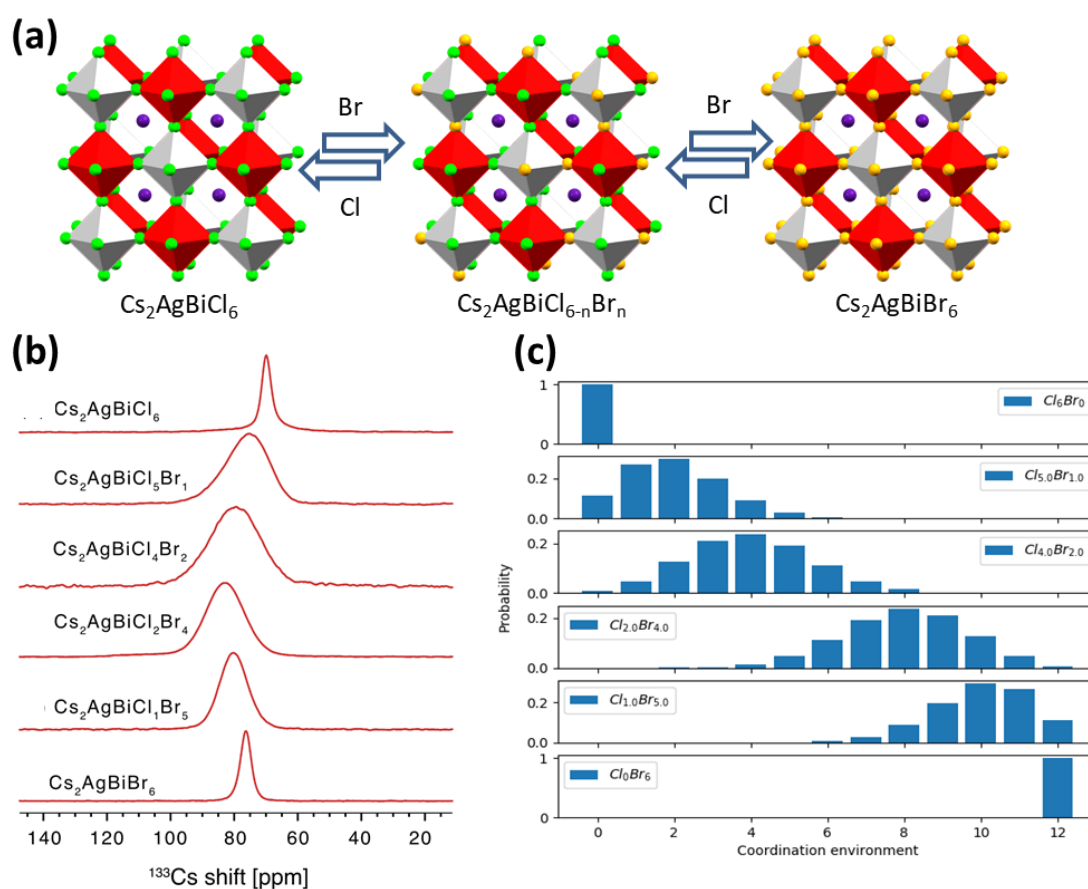
W wyniku procesu mechanochemicznego ucierania proszków CsX , AgX oraz BiX_3 w proporcji molowej 2:1:1 (a następnie ich wygrzewania), otrzymano materiały o wzorze ogólnym $Cs_2AgBiCl_{6-n}Br_n$. Związki zbadano przy pomocy technik spektroskopowych oraz dyfrakcji proszkowej (Rysunek 87), dzięki czemu potwierdzono czystość produktów oraz wykazano możliwość dowolnego tworzenia się związków mieszanych, co nie było opisane w literaturze w tamtym czasie (jednak pojawiło się³¹¹ zanim nasza praca została opublikowana)²⁷. Materiały wykazywały budowę polikrystaliczną w układzie regularnym i grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$, analogicznie do danych literaturowych, przyjmując budowę α -perowskitu (3C polityp).^{7,20} Stała sieci wyliczona na podstawie pozycji refleksów dyfrakcyjnych wynosiła od 10.78 Å dla $Cs_2AgBiCl_6$ do 11.28 Å dla $Cs_2AgBiBr_6$ oraz zmieniała się liniowo w zależności od składu chemicznego zgodnie z prawem Vegarda (Rysunek 87). Drobne różnice otrzymanych stałych sieci względem danych literaturowych wynikają z obecności zanieczyszczeń, defektów strukturalnych oraz błędu ustawienia optyki wiązki promieniowania. Dodatkowo zmianie ulega relatywna intensywność refleksów dyfrakcji pochodzących od płaszczyzn (200), (222) i (420) w związku z stopniową zamianą atomu Cl na cięższy Br w sieci krystalicznej.



Rysunek 87. Dane krystalograficzne mieszanych perowskitów halogenkowych $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{Br}_n$ (a) wizualizacja budowy krystalicznej badanych materiałów, (b) dyfraktogramy doświadczalne oraz referencyjne z bazy ICSD, (c) widma UV-Vis-NIR (d) stała krystalograficznej i E_g jako funkcja średniego promienia halogenku. (e) wygląd materiałów.

Badane materiały wykazują skośną przerwę energii wzbronionych z utworzoną z udziałem orbitali d srebra (pasmo walencyjne) oraz s i p bizmutu i halogenka (pasmo przewodzenia).²⁰ Odbiciowa spektroskopia UV-Vis-NIR pozwoliła oszacować optyczną przerwę energii wzbronionych. Odcięcie absorpcji światła przesunęła się z ok 475 nm dla $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ do ok 575 nm dla $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, co przekłada się na zmianę wartości szerokości przerwy wzbronionej odpowiednio z 2.61 eV dla $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ do 2.16 eV dla $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, oraz przybiera wartości pośrednie dla mieszanych materiałów $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{Br}_n$.

Widma ^{133}Cs SS-MAS-NMR mechanoperowskitów $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{Br}_n$ ($0 \leq n \leq 6$) przedstawiają jeden sygnał, pokazujących jeden sposób koordynacji jonów Cs^+ w sieci krystalicznej perowskitu, oraz potwierdzają brak zanieczyszczeń. Przesunięcia chemiczne zarówno dla $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ ($\delta = 69.9$ ppm) jak i $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ($\delta = 76.3$ ppm) są wąskie, podczas gdy dla mieszanych faz $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{Br}_n$, sygnał jest poszerzony (Rysunek 88). Zjawisko to wynika z zaburzeń otoczeń chemicznych oraz naprężeń sieci wywołanych różnym stosunkiem Cl:Br w lokalnym otoczeniu. Zjawisko to wywołuje lekko zmienione wartości przesunięć ^{133}Cs , a w konsekwencji poszerzenie się sygnału. Wartość przesunięcia chemicznego δ ^{133}Cs w funkcji składu badanych materiałów wykazuje paraboliczny charakter, podobnie jak w przypadku materiałów CsSnX_3 .²⁵⁸

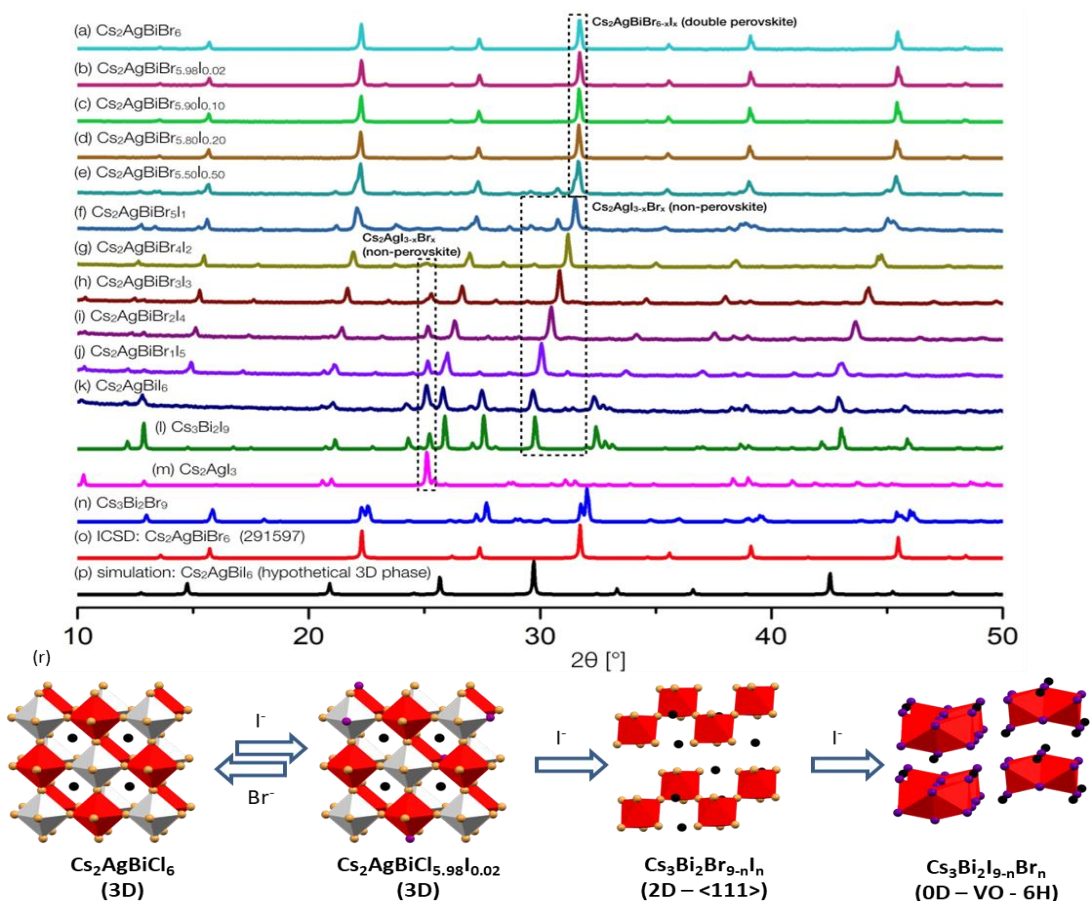


Rysunek 88. (a) schemat procesu, (b-c) Widma ^{133}Cs SS—MAS-NMR oraz rozkład otoczeń koordynacyjnych Cs dla perowskitów mieszanych $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{Br}_n$ zmierzonych w polu 7.0 T, 12 kHz MAS oraz temperaturze 298 K,

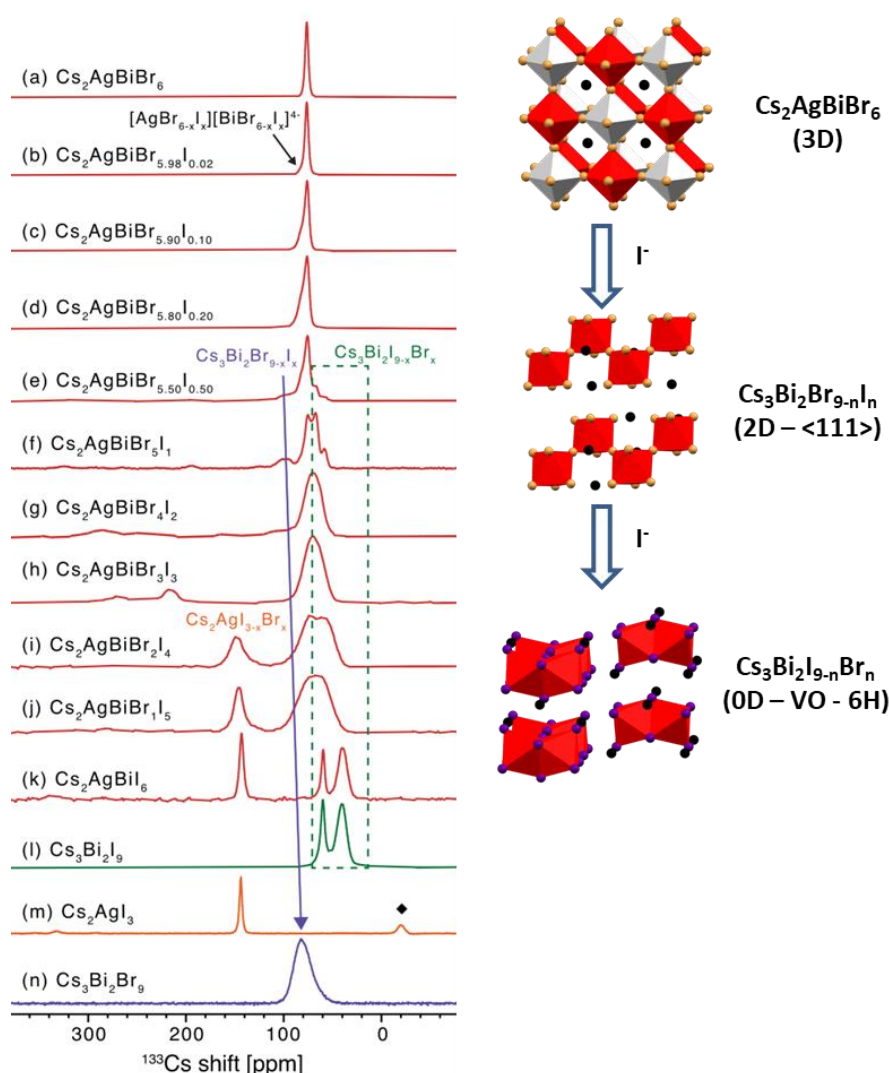
IV.3.3. Mechanosynteza i właściwości mieszanych materiałów $Cs_2AgBiBr_{6-n}I_n$

W wyniku procesu mechanochemicznego ucierania proszków CsX , AgX oraz BiX_3 w proporcji molowej 2:1:1 (a następnie ich wygrzewania), otrzymano materiały o wzorze ogólnym $Cs_2AgBiBr_{6-n}I_n$. Związki zbadano przy pomocy technik spektroskopowych oraz dyfrakcji proszkowej (Rysunek 89). Początkowa analiza wyników sugerowała możliwość powstawania mieszanych faz $Cs_2AgBiBr_{6-n}I_n$ zawierających szacunkowo ~30%-50% jodków w strukturze, ponieważ refleksy dyfrakcji oraz absorpcja światła przesuwają się zgodnie z oczekiwaniami. Jest to wywołane powstawaniem faz perowskitoidowych $Cs_3Bi_2X_9$ oraz Cs_2AgI_3 , których część refleksów dyfrakcyjnych zajmuje te same pozycje co struktura elpasolitu. Dodatkowo materiał zmieniał kolor z pomarańczowego przez czerwony na brązowy. Połączenie tych dwóch zjawisk może sugerować jednoczesne powstawanie faz $Cs_2AgBiBr_{6-n}I_n$ które współtłustnieją z zanieczyszczeniami. Jednoznaczna analiza była możliwa dzięki użyciu techniki ^{133}Cs NMR, co opisano w następnym akapicie (Rysunek 90).

Widma ^{133}Cs SS-MAS-NMR mechanoperowskitów $Cs_2AgBiBr_{6-n}I_n$ ($0 \leq n \leq 6$) przedstawiają jeden sygnał, jedynie dla bardzo małej ilości jodu wewnątrz struktury krystalicznej, wynoszącej ok 0.3% molowych ($Cs_2AgBiBr_{5.98}I_{0.02}$), powyżej którego powstają fazy perowskitoidowe. Próby wbudowania jodków do struktury $Cs_2AgBiBr_{6-n}I_n$ udały się tylko dla minimalnej ilości w związku $Cs_2AgBiBr_{5.98}I_{0.02}$ ($\delta = 76.3$ ppm). Powyżej tej wartości pojawiały się dodatkowe sygnały pochodzące od $Cs_3Bi_2Br_{9-n}I_n$ (2D, $\delta \sim 87$ ppm), $Cs_3Bi_2Br_{9-n}I_n$ (0D, VO 6H polityp, $\delta_1 \sim 71$ ppm, $\delta_2 \sim 38$ ppm), oraz $Cs_2AgBr_{3-n}I_n$ ($\delta \sim 178$ ppm). Wyniki badań NMR są zbieżne z wynikami badań dyfrakcyjnych (jednak dużo łatwiejsze do analizy, ponieważ sygnały nie nakładają się) oraz w kontrze do wyników badań UV-Vis-NIR (gdzie nowo powstałe fazy wykazywały absorpcję światła widzialnego przesuniętą w stronę dłuższych fal, w związku z czym sugerowały powstawanie materiałów o niższej przerwie energii wzbronionych niż $Cs_2AgBiBr_6$).



Rysunek 89. Dyfrakcja proszkowa (a-k) mieszanych faz $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{6-n}\text{I}_n$, ($l-n$) oraz nieperowskitowych materiałów referencyjnych: (a) $n = 0$, (b) $n = 0.02$, (c) $n = 0.10$, (d) $n = 0.2$, (e) $n = 0.5$, (f) $n = 1$, (g) $n = 2$, (h) $n = 3$, (i) $n = 4$, (j) $n = 5$, (k) $n = 6$, (l) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, (m) Cs_2AgI_3 , (n) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$; (o) wzorec referencji z bazy ICSD $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (ICSD # 291597), (p) wysymulowany dyfraktogram hipotetycznej perowskitu $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ dla długości komórki elementarnej $a = 12.07 \text{ \AA}$, (r) wizualizacja budowy krystalicznej badanych materiałów

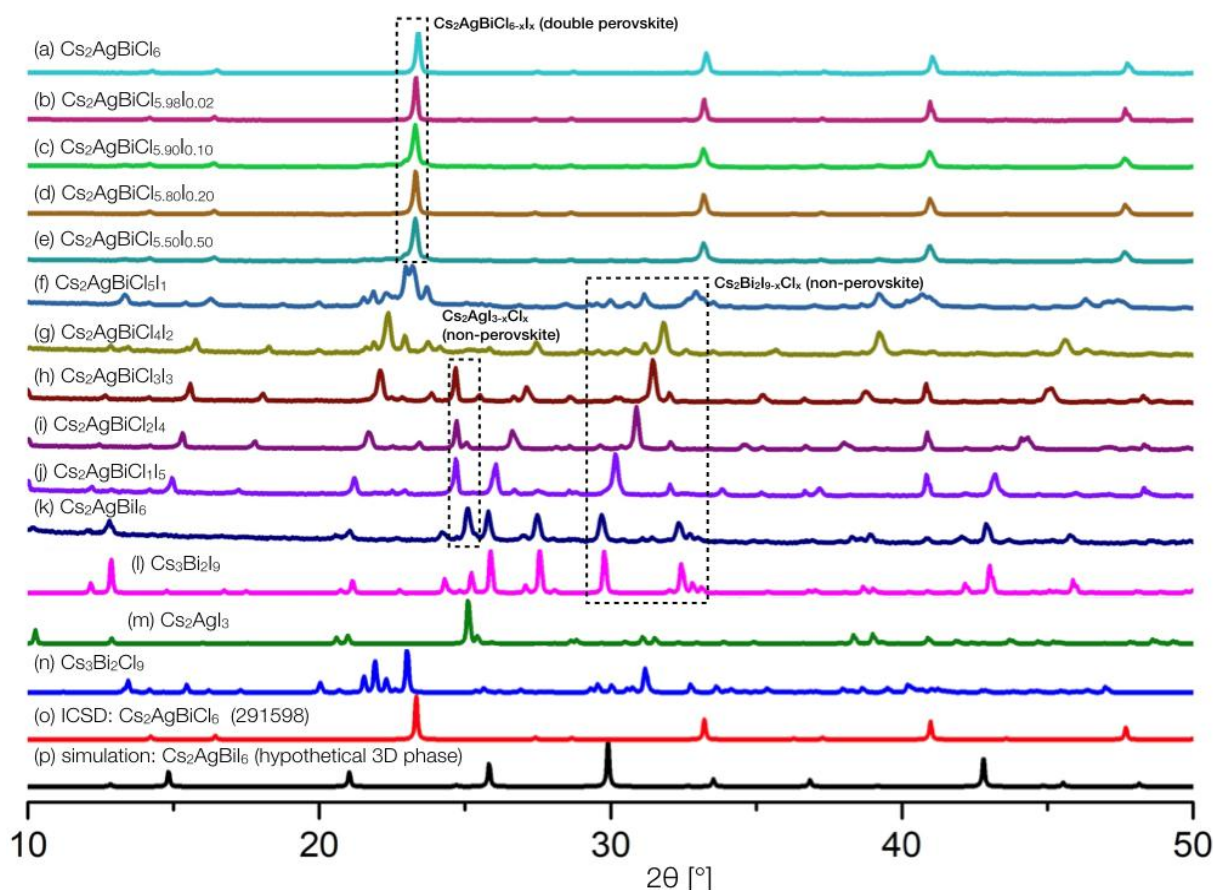


Rysunek 90. Widma ^{133}Cs MAS NMR dla mieszanych faz $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{6-n}\text{I}_n$ (a-k) oraz referencyjnych materiałów nieperowskitowych (l-n) wykonanych w 7.0 T, 12 kHz MAS and 298 K: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.2$, (e) $x = 0.5$, (f) $x = 1$, (g) $x = 2$, (h) $x = 3$, (i) $x = 4$, (j) $x = 5$, (k) $x = 6$, (l) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, (m) Cs_2AgI_3 , (n) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$. ♦ zanieczyszczenie (prawdopodobnie CsAg_2I_3)

IV.3.4. Mechanosynteza i właściwości mieszanych materiałów $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{I}_n$

W wyniku procesu mechanochemicznego ucierania proszków CsX , AgX oraz BiX_3 w proporcji molowej 2:1:1 (a następnie ich wygrzewania), otrzymano materiały o wzorze ogólnym $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{I}_n$. Związki zbadano przy pomocy technik spektroskopowych oraz dyfrakcji proszkowej (Rysunek 91). Początkowa analiza wyników sugerowała możliwość powstawania mieszanych faz $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{I}_n$ zawierających szacunkowo ~30%-50% jodków w strukturze, ponieważ refleksy dyfrakcji oraz absorpcja światła przesuwają się zgodnie z oczekiwaniami. Jest

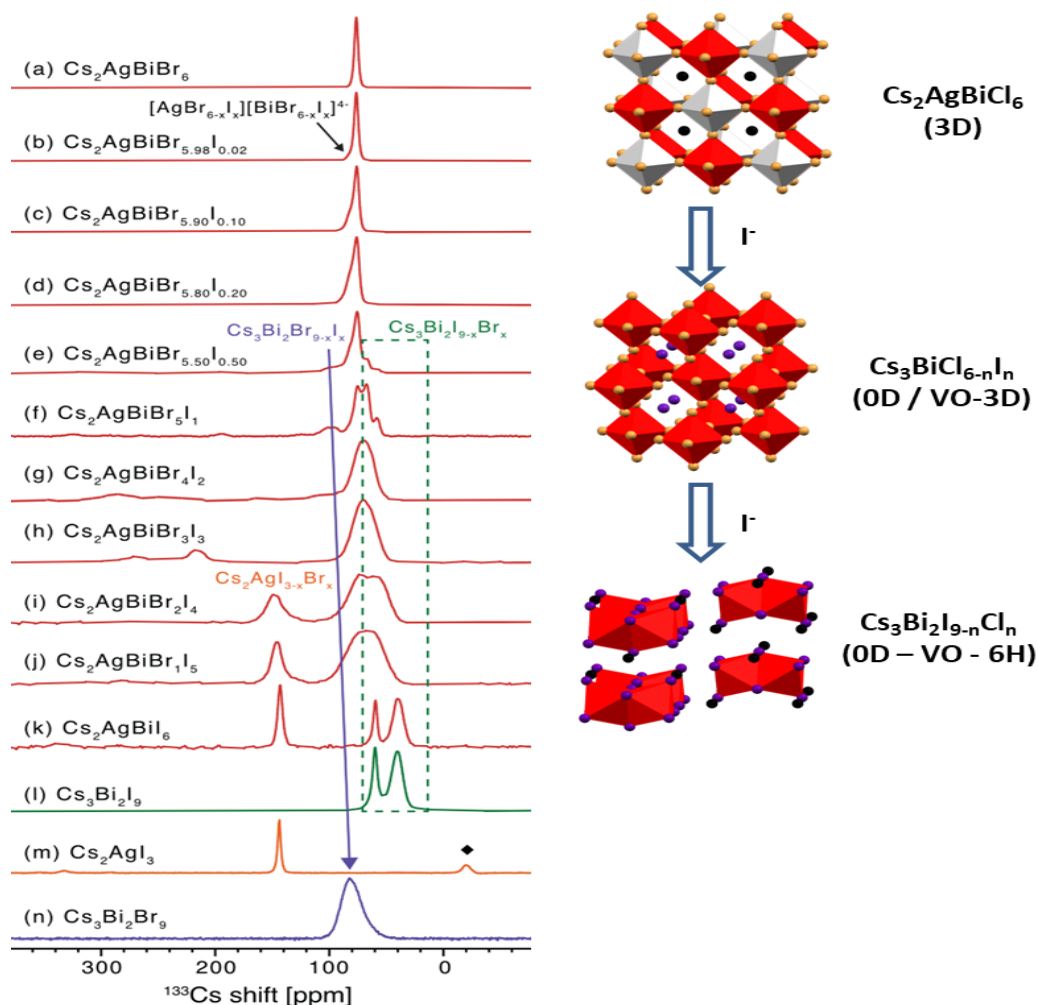
to wywołane powstawaniem faz Cs_3BiCl_6 oraz Cs_2AgI_3 , których część refleksów dyfrakcyjnych zajmuje te same pozycje co struktura elpasolitu. Dodatkowo materiał zmieniał kolor z żółtego przez pomarańczowy na brązowy. Połączenie tych dwóch zjawisk może sugerować jednoczesne powstawanie faz $Cs_2AgBiCl_{6-n}I_n$ które współistnieją z zanieczyszczeniami, co przedstawiono poniżej. Jednoznaczna analiza była możliwa dzięki użyciu techniki ^{133}Cs NMR, co opisano w następnym akapicie (Rysunek 92).



Rysunek 91. Dyfraktogramy proszkowe mieszanych faz $Cs_2AgBiCl_{6-n}I_n$ (a-k) oraz materiałów nieperowskitowych (l-n): (a) $x = 0$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.1$, (d) $x = 0.2$, (e) $x = 0.5$, (f) $x = 1$, (g) $x = 2$, (h) $x = 3$, (i) $x = 4$, (j) $x = 5$, (k) $x = 6$, (l) $Cs_3Bi_2I_9$, (m) Cs_2AgI_3 , (n) $Cs_3Bi_2Cl_9$; dyfraktogram referencyjny $Cs_2AgBiCl_{6-n}I_n$ (ICSD # 291598) z bazy ICSD, (p) wysymulowany dyfraktogram hipotetycznej fazy 3D Cs_2AgBiI_6 podwójnego perowskitu (na podstawie danych doświadczalnych przyjęto, że długość boku komórki elementarnej Cs_2AgBiI_6 wynosi $12.07 \text{ \AA}$).

Widma ^{133}Cs SS-MAS-NMR mechanoperowskitów $Cs_2AgBiCl_{6-n}I_n$ ($0 \leq n \leq 6$) przedstawiają jeden sygnał, jedynie dla bardzo małej ilości jodu wewnątrz struktury krystalicznej, wynoszącej ok 0.3% molowych ($Cs_2AgBiCl_{5.98}I_{0.02}$), powyżej których powstają fazy perowskitoidowe. Próby

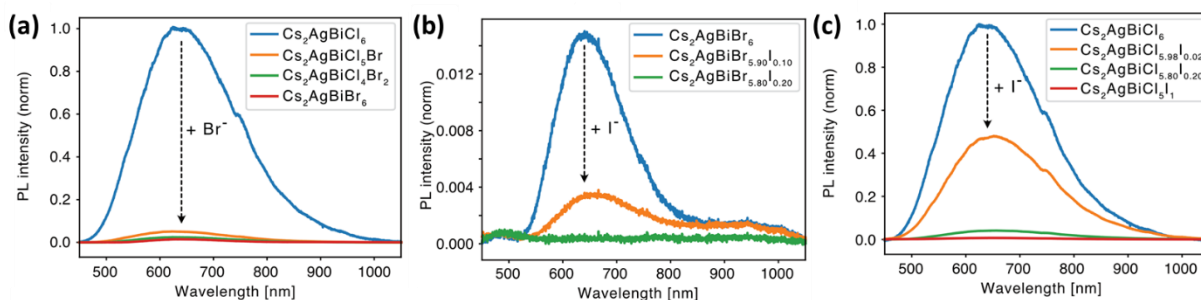
wbudowania jodków do struktury $Cs_2AgBiCl_{6-n}I_n$ udały się tylko dla minimalnej ilości jodków w związku $Cs_2AgBiCl_{5.98}I_{0.02}$ ($\delta=69.9$ ppm). Powyżej tej wartości pojawiały się dodatkowe sygnały pochodzące od $Cs_3BiCl_{6-n}I_n$ ($\delta=78.2$ ppm), $Cs_3Bi_2I_{9-n}Br_n$ (0D, $\delta_1\sim 71$ ppm, $\delta_2\sim 38$ ppm), oraz Cs_2AgI_3 ($\delta_1\sim 178$ ppm). Wyniki badań NMR są zbieralne z wynikami badań dyfrakcyjnych (jednak dużo łatwiejsze do analizy, ponieważ sygnały nie nakładają się) oraz w kontrze do wyników badań UV-Vis-NIR (gdzie nowo-powstałe fazy miały niższe przerwy energii wzbronionych niż $Cs_2AgBiCl_6$).



Rysunek 92. Widma ^{133}Cs MAS NMR dla mieszanych faz $Cs_2AgBiCl_{6-n}I_n$ (a-k) oraz referencyjnych materiałów nieperowskitowych (l-n) wykonanych w 7.0 T, 12 kHz MAS and 298 K: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.2$, (e) $x = 0.5$, (f) $x = 1$, (g) $x = 2$, (h) $x = 3$, (i) $x = 4$, (j) $x = 5$, (k) $x = 6$, (l) $Cs_3Bi_2I_9$, (m) Cs_2AgI_3 , (n) $Cs_3Bi_2Cl_9$, ♦ zanieczyszczenie (prawdopodobnie $CsAg_2I_3$) ♣ nieznane zanieczyszczenie. ● zanieczyszczenie $CsCl$.

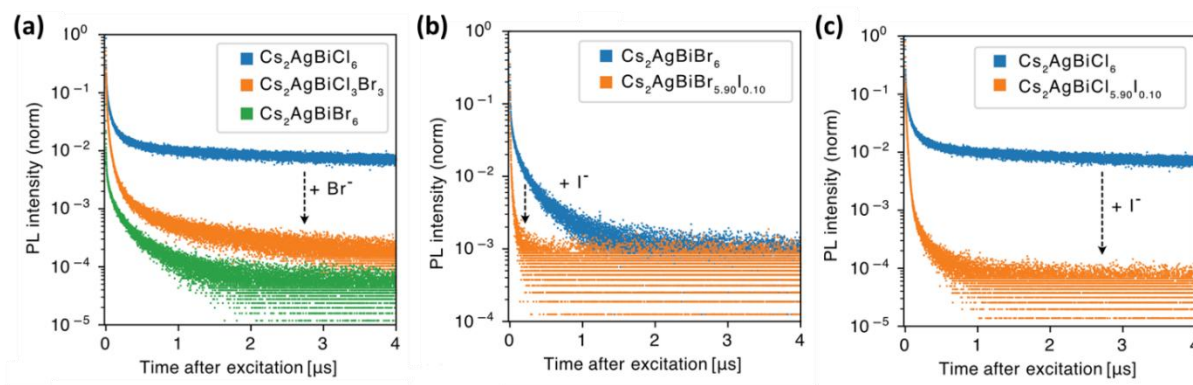
IV.3.5. Właściwości optoelektroniczne mieszanych perowskitów $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Następnie określono wpływ składu chemicznego materiałów $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) na właściwości optyczne przez badania spektroskopii UV-Vis-NIR oraz PL. Materiały wykazywały barwę od blado-żółtej ($\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$), przez intensywnie pomarańczową ($\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$), do brązowo-czerwonych (materiały zawierające duże ilości jodków). Badane materiały wykazywały szeroką luminescencję w zakresie ok 460 nm – 1000 nm z wartością maksymalną ok. 650nm (Rysunek 93). Cecha ta jest charakterystyczna dla emisji związanych z ekscytonami samo-sputapkowanymi. Największa intensywność luminescencji wykazywał $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$, podczas gdy substytucja chlorków przez bromki prowadziła do zmniejszenia intensywności luminescencji ~19-krotnie (dla $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_5\text{Br}_1$), ~41-krotnie (dla $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_4\text{Br}_2$) oraz ~66-krotnie (dla $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$), co przedstawiono poniżej (Rysunek 93). W związku z tym substytucja jonów chlorkowych przez bromkowe powoduje wygaszenie luminescencji. Podobne materiały $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{6-n}\text{I}_n$ oraz $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{I}_n$ wykazują zmniejszenie intensywności luminescencji po wbudowaniu minimalnych ilości jonów jodkowych w swoją strukturę, odpowiednio 2-krotnie dla $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{5.98}\text{I}_{0.02}$, 5-krotnie dla $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{5.90}\text{I}_{0.10}$, 24-krotnie (dla $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{5.80}\text{I}_{0.20}$), 142-krotnie dla $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_5\text{I}_1$, lub wygasza całkowicie dla $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{5.80}\text{I}_{0.20}$. Wygaszanie emisji towarzyszyło zmianie PLQY z 0.76% dla $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ do 0.15% dla $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{5.98}\text{I}_{0.02}$ oraz 0.03% dla $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{5.80}\text{I}_{0.20}$.²⁷



Rysunek 93. Znormalizowane widma PL wybranych materiałów (a) $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{Br}_n$, (b) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{6-n}\text{I}_n$, (c) $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{I}_n$.

Dodatkowo zastosowano metodę TR-PL (Rysunek 93) w celu oszacowania wpływu składu chemicznego materiałów $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ na długość czasu życia ekscytonu.wewnątrz materiału. $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ wykazuje długi czas zaniku luminescencji, przypisany wcześniej występowaniu ekscytonów samo-sputapkowanych, który jest znacząco wygaszany przy substytucji chlorków przez cięższe halogenki.



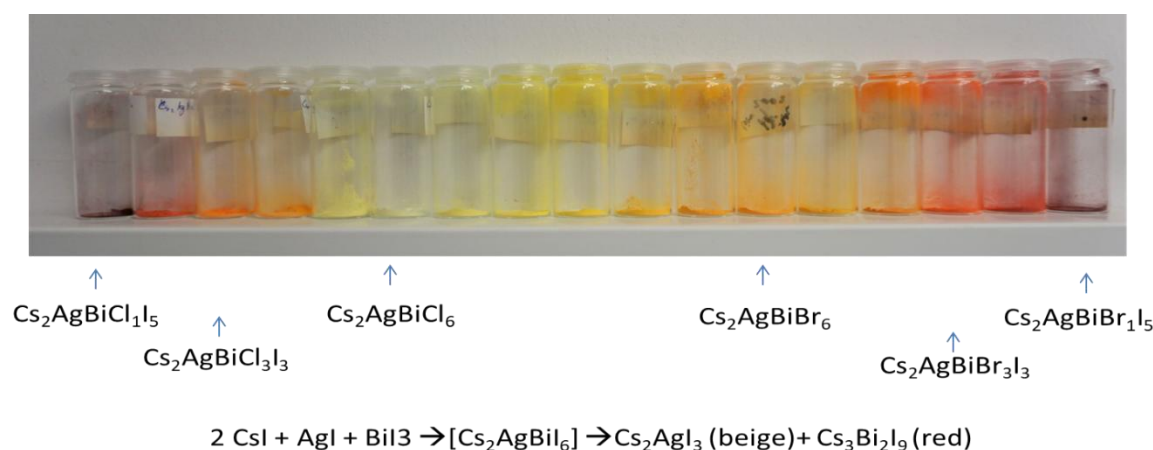
Rysunek 94. Widma TRPL wybranych materiałów (a) $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{Br}_n$, (b) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{6-n}\text{I}_n$, (c) $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{I}_n$.

IV.3.6. Podsumowanie – perowskity cesowo-srebrowo-bizmutowe-halogenkowe

W wyniku przeprowadzonych reakcji mechanochemicznych pomiędzy halogenkami cesu, bizmutu i srebra udało się otrzymać grupę perowskitów podwójnych $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ oraz ich mieszaniny). Początkowo podjęto nieudane próby mechanosyntezy materiałów typu $\text{A}_2\text{B(I)BiI}_6$ np. ($\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$), w wyniku czego otrzymano materiały typu $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. Następnie ustalono warunki tworzenia się perowskitów z tej grupy posiadających mieszaninę halogenków. Próg mieszalności jodków w perowskitach bromkowych oraz chlorkowych, został wstępnie błędnie określony w wyniku podobieństwa strukturalnego nowopowstałych związków, które są członkami grupy heksagonalnych perowskitoidów, wykazującymi podobne systematyczne rozmieszczenie części refleksów dyfrakcji. Wyniki analiz PXRD i UV-Vis-NIR nie były wystarczające, by określić z pełną precyzją skład materiału. Niezbędne okazało się wykorzystanie techniki ^{133}Cs MAS NMR do określenia zanieczyszczenia. Ustalono, że związki o wzorze ogólnym $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{Br}_n$ tworzą związki mieszane o dowolnym składzie, wykazujące liniową zmianę długości boku komórki elementarnej oraz szerokości przerwy energii wzbronionych. Z drugiej strony $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{6-n}\text{I}_n$ oraz $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{I}_n$, wbudowują bardzo małe ilości jodków odpowiadające ok 0.03% mol dla związków $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{5.98}\text{Br}_{0.02}$ oraz $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{5.98}\text{Br}_{0.02}$. Dla wyższych stężeń jodków następuje segregacja faz oraz powstanie skomplikowanej mieszaniny związków perowskitoidowych (np. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$, Cs_3BiCl_6) oraz mieszanych halogenków srebrowo-cesowych (np. Cs_2AgI_3). Mieszane perowskity halogenkowe wykazują szeroką luminescencję w wyniku rekombinacji samo-sputapkowanych ekscytonów (ok 460-1000 nm), która nie zmienia się znacząco w zależności od składu. Dodatkowo wykazano, że intensywność oraz czas zaniku emisji

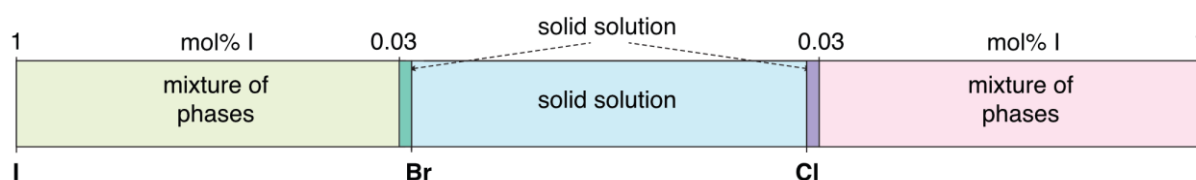
i czas życia ekscytonów jest uzależniona od halogenków i jest najwyższa dla chlorków, a niska dla bromków. Dodatkowo mały dodatek jodków wygasza całkowicie luminescencję.

Wykazano, że dzięki użyciu połączenia metod dyfrakcyjnych oraz spektroskopowych można z dużą dokładnością określić skład mieszaniny związków, oraz opisać zależności pomiędzy składem chemicznym i strukturą podwójnych perowskitów halogenkowych Cs_2AgBiX_6 ($X = Cl, Br, I$), podczas gdy użycie pojedynczych technik może prowadzić do fałszywych wniosków (np. o wbudowaniu się większej ilości jodków w sieć krystaliczną; Rysunek 95).



Rysunek 95. Proszyki Cs_2AgBiX_6 .

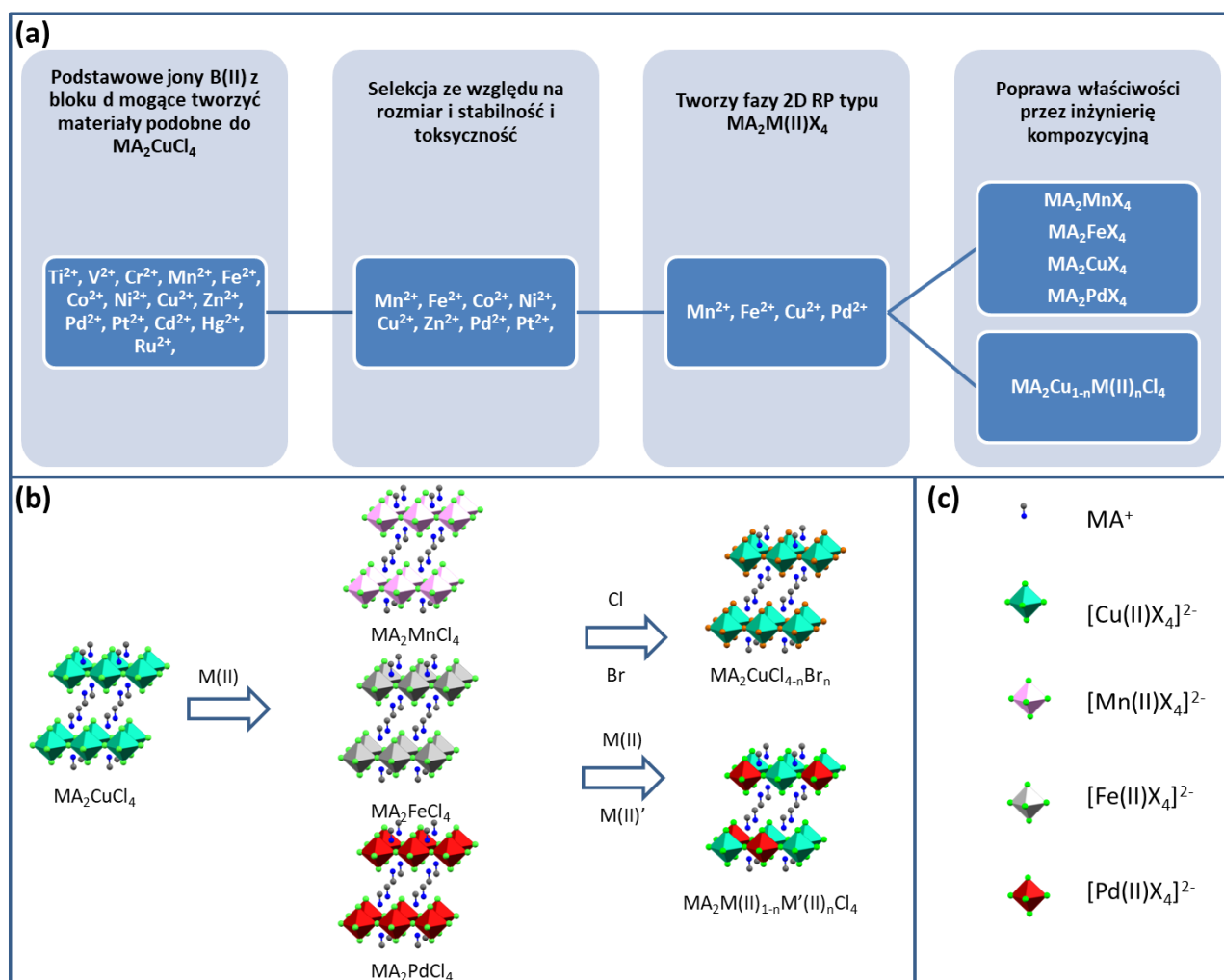
Poniższy diagram fazowy, przedstawiają zakres mieszalności materiałów Cs_2AgBiX_6 . Wykazano możliwość pełnego tworzenia mieszanych materiałów dla faz $Cs_2AgBiCl_{6-n}Br_n$, oraz bardzo ograniczoną możliwość mieszania się halogenków faz $Cs_2AgBiCl_{6-n}I_n$ i $Cs_2AgBiBr_{6-n}I_n$ wynoszącą < 3% mol (Rysunek 96). Obserwacje są zbieżne z właściwościami niektórych elpasolitów takich jak Cs_2AgInX_6 ,^{185,310} jednak przeciwne do innych materiałów jak $Cs_2Au(I)Au(III)X_6$, $CsPbX_3$,³⁷⁴ $MAPbX_3$,^{286,375} $FAPbX_3$,²⁸⁸ które tworzą mieszane fazy chlorkowo-bromkowe i bromkowo-jodkowe w każdej stechiometrii oraz dla których nie zaobserwowano mieszalności Cl/I w stopniu większym niż minimalny.^{101,376}



Rysunek 96. Schematyczny diagram fazowy mieszania się faz Cs_2AgBiX_6 ($X = Cl/Br, Br/I$ i Cl/I) na podstawie danych ^{133}C NMR i PXRD.

IV. 4. Mechanosynteza nieorganiczno-organicznych 2D perowskitów typu $MA_2M(II)X_4$ ($M(II)$ – Cu, Pd, Fe, Mn, $X = Cl, Br$)

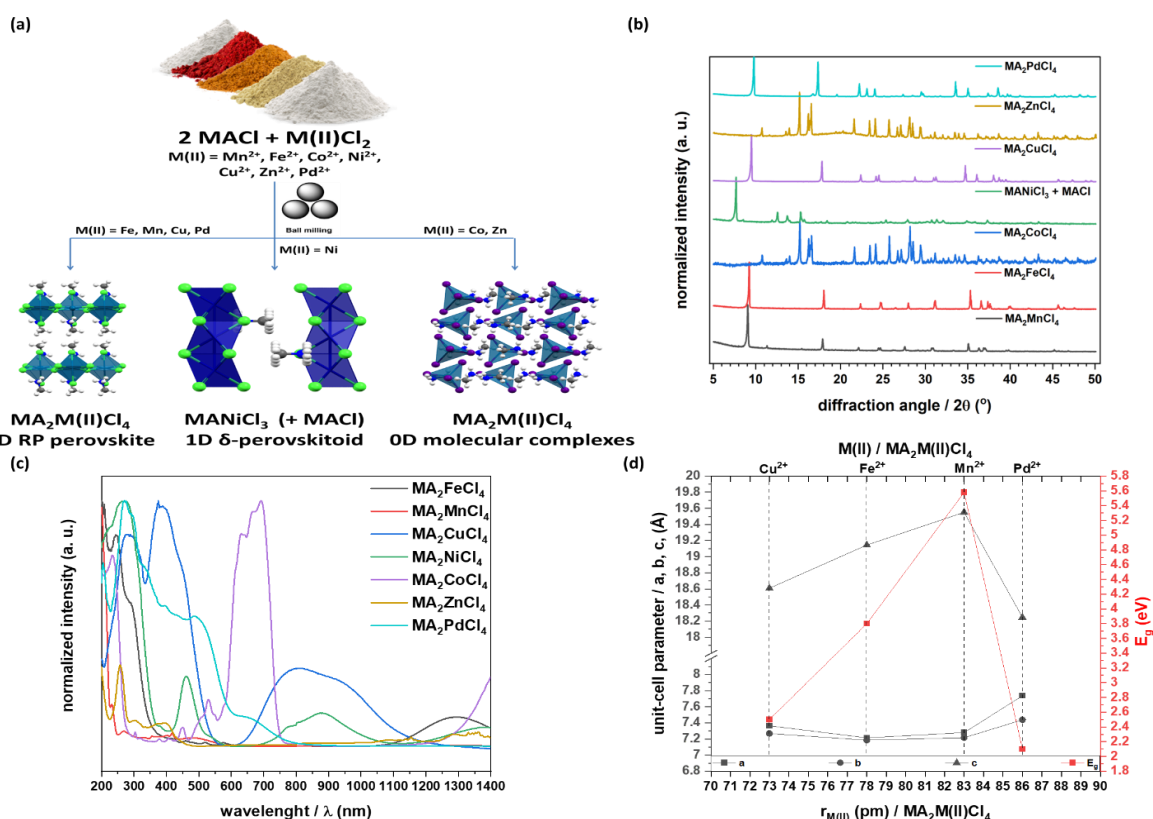
W ostatnim rozdziale pracy przeprowadzono opisano próby syntezy i charakterystyki nowych bezołowiowych materiałów o strukturze 2D perowskitu, takich jak $MA_2M(II)X_4$ oraz $MA_2M(II)_{1-n}M'(II)'_nCl_4$ (Rysunek 97). Analizie poddano zarówno proszki, jak i wybrane cienkie warstwy, wykorzystując metody dyfraktometryczne oraz spektroskopowe. Celem badań było określenie strukturalnych i fizykochemicznych właściwości otrzymanych materiałów oraz ich potencjalnych zastosowań. Uzyskane wyniki pozwoliły na lepsze zrozumienie wpływu składu chemicznego i warunków syntezy na ich właściwości. Inspiracją do podjęcia badań w tej tematyce jest poszukiwanie nowych bezołowiowych materiałów o strukturze perowskitu, takich jak MA_2CuX_4 ¹⁵⁸ do zastosowań w technologiach PSC.



Rysunek 97. Schemat ideowy prac badawczych dotyczących mieszanych perowskitów halogenkowych $MA_2M(II)X_4$.

IV.4.1. Mechanosynteza i charakterystyka materiałów typu $MA_2M(II)Cl_4$ ($M(II) = Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Pd$)

Grupa nieorganiczno-organicznych materiałów perowskitowych została przygotowana w procesie mechanochemicznym przez ucieranie chlorków metali $M(II)Cl_2$ ($M = Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}$) oraz $MACl$ w stosunku molowym 1:2 (Rysunek 98). Część badanych procesów prowadziła do powstania polikrystalicznych 2D perowskitów halogenkowych $MA_2M(II)Cl_4$ ($M = Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}$). Inne z eksperymentów prowadziły do otrzymania nieorganiczno-organicznych materiałów krystalizujących w strukturze 1D perowskitoidu $\delta_h - MANiCl_3$ ¹⁶⁸ podobnie jak w przypadku $\delta_h - FAPbI_3$ ¹¹ podczas gdy Co i Zn do powstawania MA_2CoCl_4 oraz MA_2ZnCl_4 ^{170,172,172,173} wykazującego budowę molekularną (izolowane tetraedryczne jednostki $[MCl_4]^{2-}$, podobnie jak opisano w literaturze dla np. MA_2CoCl_4 ^{170,171}, MA_2ZnCl_4 ^{170,172,173} MA_2HgCl_4 , MA_2CdBr_4 ^{149,174} (grupa $P2_1/c$ układu jednoskośnego).



Rysunek 98. Mechanosynteza materiałów typu $MA_2M(II)Cl_4$: (a) schemat ideowy procesu, (b) dyfrakcja proszkowa, (c) zależności stałych sieci krystalograficznych otrzymanych 2D perowskitów halogenkowych $MA_2M(II)Cl_4$ ($M = Cu^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Pd^{2+}$).

Otrzymane 2D perowskity dzieliły budowę fazy RP oraz wykazywały taką samą budowę krystalizując w układzie ortorombowym (grupa przestrzenna $Pccn$), co nie do końca pokrywa się z danymi literaturowymi. Dwa związki intensywnie absorbowały światło widzialne - MA_2CuCl_4 ¹⁵⁸ i MA_2PdCl_4 ¹⁶⁵ – mając odpowiednio kolor żółty oraz brązowy. Kolejne dwa – MA_2FeCl_4 ,^{161,162} MA_2MnCl_4 ^{163,164,377} – wykazywały odpowiednio barwy blado-beżowe oraz białe. Perowskitoidowe związki zawierające Ni, Co oraz Zn, były kolejno żółto-brązowe, zielone i białe. Dokładniejszy opis właściwości materiałów znajduje się w kolejnej sekcji.

Inherentną częścią selekcji materiałów na potrzeby fotowoltaiki jest wykonanie cienkich filmów badanych materiałów. Pośród grupy związków $MA_2M(II)Cl_4$ ($M = Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}$), dwa materiały zawierające jony Cu^{2+} oraz Pd^{2+} były stabilne w kontakcie z powietrzem, natomiast dwa pozostałe były nietrwałe w kontakcie z powietrzem. Związek manganu MA_2MnCl_4 po ok 1h kontaktu z powietrzem tworzył fazę żelową, która po ogrzaniu powyżej 100°C wydzielat wodę wracając do swojej pierwotnej formy. Związek żelaza MA_2FeCl_4 w kontakcie z powietrzem zmieniał kolor na żółty, po ogrzaniu natomiast zmieniał kolor na ciemny brązowy, co było spowodowane powstawaniem ultenionej fazy $MA_3Fe_2^{III}Cl_9$. Powyższe obserwacje pomogą zrozumieć dokładniej właściwości opisanych poniżej mechanoperowskitów halogenkowych z grupy $MA_2M(II)X_4$. Ponadto, we współpracy z grupą prof. M Grätzela (LPI, EPFL), podjęto próby zbudowania ogniw fotowoltaicznych przy użyciu wybranych materiałów z tej grupy, jednak eksperymenty zakończyły się niezadowolającymi wynikami, ponieważ ogniwa wykazywały wydajności $PCE < 0.5\%$.³⁷³

Następnie badano możliwość tworzenia się mieszanych 2D perowskitów $MA_2Cu_{1-n}M(II)_nCl_4$ zawierające inne z badanych metali przejściowych (Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Pd). Rekcje z jonami metali Cu^{2+} z dodatkiem Ni^{2+} , Co^{2+} oraz Zn^{2+} nie powiodły się i wynikiem była mieszanina MA_2CuCl_4 oraz wyżej opisanych faz od związków innych metali (molekularnych MA_2CoCl_4 i MA_2ZnCl_4 oraz 1D $\delta_n - MANiCl_3$), co wykazano przez badania PXRD oraz UV-Vis-NIR. Eksperymenty z halogenkami miedzi i palladu prowadziły do powstania kryształów mieszanych w każdej badanej stechiometrii $MA_2Cu_{1-n}Pd_nCl_4$, przyjmując budowę w układzie ortorombowym ($Pccm$). Materiały zmieniały barwę z żółtej na brązową po substytucji ok 20% jonów Cu^{2+} przez Pd^{2+} . Analogiczne eksperymenty gdzie związki miedzi(II) mieszano z odpowiednio z halogenkami manganu(II) lub żelaza(II) nie powiodły się, ponieważ następowała segregacja faz wynikająca z procesów redox w wyniku czego powstawały monometaliczne perowskity $MA_2M(II)Cl_4$ oraz materiały Cu^+ oraz Mn^{3+} i Fe^{3+} , co powodowało nieznaczne przesunięcia absorpcji światła w stronę podczerwieni.

Prace wykonane później, opisujące podobne układy wykazywały taką możliwość.³⁷⁸ Różnica w mojej pracy polegała na użyciu krótkiego liganda separującego MA, zamiast np. ⁿBu, dla których procesy redox powodują powstanie 2D perowskitów typu $A_2M(I)_{0.5}M(III)_{0.5}X_4$.

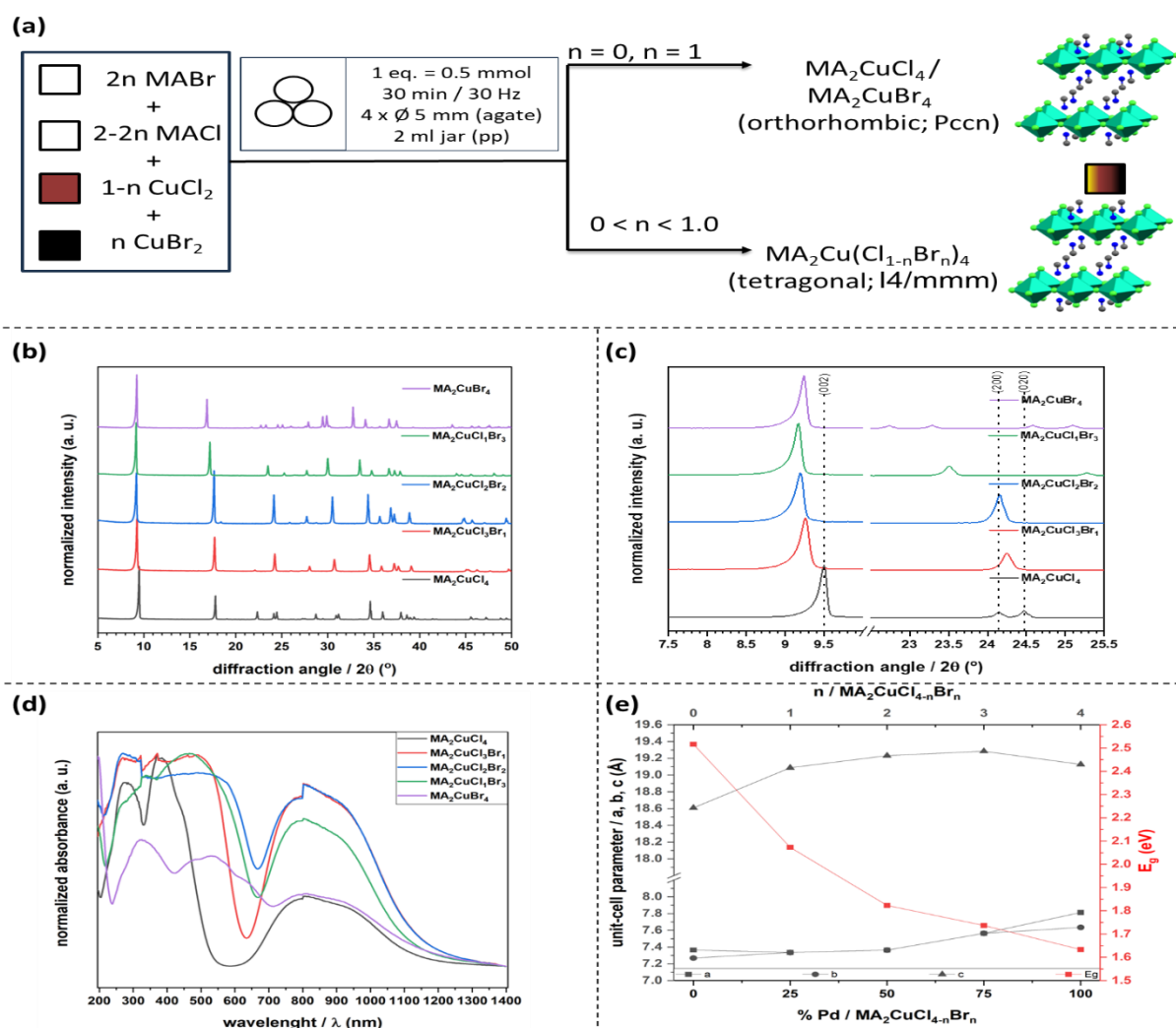
Tabela 8. Wybrane parametry krystalograficzne oraz E_g 2D materiałów perowskitowych o ogólnym wzorze chemicznym $MA_2M(II)X_4$.

Skład produktu (polityp)	Grupa przestrzenna	Parametry komórki elementarnej (Å)	Kolor materiału	E_g (eV)	Odnosnik literaturowy
MA_2PdCl_4 (2D RP perowskit)	<i>Pccn</i>	$a = 7.36 \text{ Å}$ $b = 7.43 \text{ Å}$ $c = 18.25 \text{ Å}$	brązowy	2.1	-
MA_2ZnCl_4 (0D molekularna)	<i>P2₁/c</i>	$a = \text{Å}$ $b = \text{Å}$ $c = \text{Å}$	Biały (słaba absorpcja)	2.1	170,172,173
MA_2CuCl_4 (2D RP perowskit)	<i>Pccn</i>	$a = 7.36 \text{ Å}$ $b = 7.27 \text{ Å}$ $c = 18.61 \text{ Å}$	żółty	2.5	158
$\delta_h - MANiCl_3$ (2H polityp)	<i>P6₃mc</i>	$a = \text{Å}$ $b = \text{Å}$ $c = \text{Å}$	żółty (barwa pochodzi od przejść d-d)	4.2	168
MA_2CoCl_4 (0D molekularna)	<i>P2₁/c</i>	$a = \text{Å}$ $b = \text{Å}$ $c = \text{Å}$	Zielony (barwa pochodzi od przejść d-d)	4.5	170,171
MA_2FeCl_4 (2D RP perowskit)	<i>Pccn</i>	$a = 7.21 \text{ Å}$ $b = 7.19 \text{ Å}$ $c = 19.14 \text{ Å}$	beżowy	3.8	161,162
MA_2MnCl_4 (2D RP perowskit)	<i>Pccn</i>	$a = 7.28 \text{ Å}$ $b = 7.22 \text{ Å}$ $c = 19.55 \text{ Å}$	biało-różowy (barwa pochodzi od przejść d-d)	5.6	163,164,377

IV.4.2. Mechanosynteza i charakterystyka materiałów typu MA_2CuX_4 .

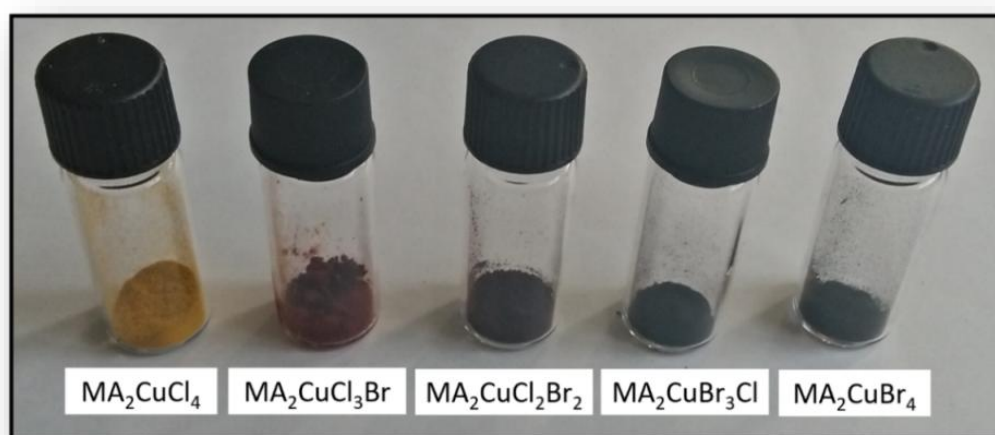
Grupa nieorganiczno-organicznych 2D perowskitów miedziowo-halogenkowych została otrzymana przez ucieranie substratów w automatycznym młynku mielącym (Rysunek 99). Na początku zbadano możliwość tworzenia mieszanych materiałów typu $MA_2Cu(XX')_4$ ($X, X' = Cl, Br, I$). W wyniku reakcji MAX oraz CuX_2 ($X = Cl, Br$) otrzymano grupę związków $MA_2CuCl_{4-n}Br_n$ ($0 \leq n \leq 4$). Budowa oraz właściwości związków zostały określone przy pomocy technik PXRD, UV-Vis-NIR oraz PL (Rysunek 99 i Rysunek 101). Badania

dyfrakcyjne wykazały, że budowa przestrzenna monohalogenkowych związków odpowiada układowi ortorombowemu (grupa przestrzenna $Pccn$), a stałe sieci wynoszą odpowiednio $a = 7.36 \text{ \AA}$, $b = 7.27 \text{ \AA}$ i $c = 18.61 \text{ \AA}$ dla MA_2CuCl_4 oraz $a = 7.81 \text{ \AA}$, $b = 7.63 \text{ \AA}$ i $c = 19.13 \text{ \AA}$ dla MA_2CuBr_4 . Dwuanionowe perowskity mieszane $MA_2CuCl_{4-n}Br_n$ ($0 < n < 4$) krystalizowały w układzie tetragonalnym (grupa przestrzenna $I4/mmm$). Różnice w budowie są związane z nieznaczną różnicą długości wiązań ekwatorialnych $Cu - X$ dla związków monohalogenkowych (stąd stałe sieci przyjmują wartości $a \neq b$), podczas gdy ta wielkość jest uśredniona dla układów mieszanych (stąd stałe sieci przyjmują wartość $a = b$). Dodatkowo warto zaznaczyć, że czysty MA_2CuBr_4 jest trudny do otrzymania w procesie roztworowym, co jest związane z degradacją $CuBr_2$ w kontakcie z wilgocią.¹⁵⁸



Rysunek 99. Mechanochemia materiałów typu MA_2CuX_4 : (a) schemat ideowy procesu, (b-c) dyfrakcja proszkowa, (d) widma UV-Vis-NIR (przeskok $\sim 830 \text{ nm}$ związany ze zmianą detektora), (e) Zależność parametrów sieci krystalograficznej oraz E_g w funkcji składu.

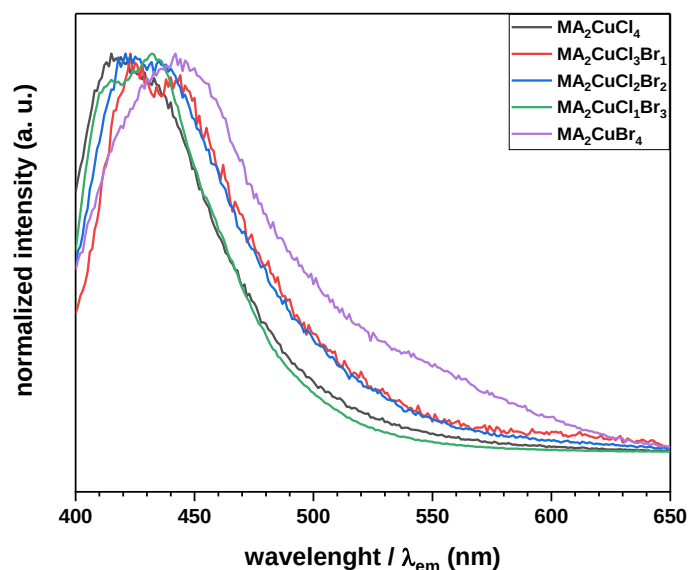
Badania spektroskopii reflektancyjnej UV-Vis-NIR wykazały absorpcję światła w szerokim zakresie, która pochodzi zarówno ze struktury pasmowej ciała stałego, jak i przejść d-d w zakresie ok. 650-1200 nm co jest charakterystyczne dla związków Cu^{2+} i może być użyte do absorpcji promieniowania w zakresie podczerwieni. Intensywnie ciemna barwa materiałów $\text{MA}_2\text{CuCl}_{4-n}\text{Br}_n$ ($2 \leq n \leq 4$), jest spowodowana częściowym nakładaniem się absorpcji w zakresie przejść elektronowych wynikającym ze struktury krystalicznej oraz przejść d-d jonów Cu^{2+} . Wartości przerwy energii wzbronionych zostały wyznaczone przy pomocy metody Tauca i mieściły się w zakresie ok 2.50 eV dla MA_2CuCl_4 poprzez ok 1.80 eV dla $\text{MA}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$, do ok 1.65 eV dla MA_2CuBr_4 (Rysunek 99 i Rysunek 100).



Rysunek 100. Wygląd mechanoperowskitów $\text{MA}_2\text{CuCl}_{4-n}\text{Br}_n$, obrazujący zmianę koloru wraz ze wzrostem stężenia bromków.

Właściwości fotoluminescencyjne związków zostały określone przez wzbudzenie promieniowaniem o długości $\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$, wykazując luminescencję w zakresie ok 400 - 550 nm, przybierającą maksymalną wartość emisji dla ortorombowych perowskitów MA_2CuCl_4 i MA_2CuBr_4 odpowiednio $\lambda_{em} 420 \text{ nm}$ i 440 nm oraz 425-435 nm dla mieszanych tetraegonalnych perowskitów $\text{MA}_2\text{CuCl}_{4-n}\text{Br}_n$ ($0 < n < 4$; Rysunek 101). Analogiczne eksperymenty wykonane dla cienkich warstw analogicznych materiałów dostępne w literaturze wykazują emisję 515nm, która jest charakterystyczna dla emisji z termicznie indukowanych defektów Cu^+ wywołanych redukcją Cu^{2+} podczas ogrzewania.¹⁵⁸ Żaden z opisywanych mechanoperowskitów nie wykazywał w tych warunkach emisji dla długości fali ok 515nm, co potwierdza wyższą jakość

mechanoperowskitów w porównaniu z analogicznymi eksperymentami prowadzonymi metodami mokrej chemii.



Rysunek 101. Widma PL wybranych materiałów $MA_2CuCl_{4-n}Br_n$.

Początkowe eksperymenty nad mieszanymi układami $MA_2CuCl_{4-n}Br_n$ ($0 \leq n \leq 4$), wykazywały różnice w barwie otrzymanych związków w zależności od doboru substratów spośród $MACl$, $MABr$, $CuCl_2$ oraz $CuBr_2$. Np. $MA_2CuCl_2Br_2$ mógł przyjmować barwę brązową lub czarno-brązową w zależności czy reakcja przebiegała pomiędzy $MACl$ i $CuBr_2$ lub $MABr$ i $CuCl_2$, czy równomiernie używając czterech substratów $MACl$, $MABr$, $CuCl_2$ i $CuBr_2$. Wstępnie różnice były przyporządkowane tworzeniu się różnych form izomerii cis-trans centrum metalicznego (np. selektywne podstawienie cięższych halogenków w pozycji aksjalnej). W toku badań ustalono, że materiały różnią się tylko intensywnością absorpcji światła, co jest związane z niską czystością komercyjnego $CuBr_2$ (wynikającą z jego degradacji w obecności wilgoci).

Dodatkowo, analogiczne reakcje pomiędzy chlorkami i jodkami oraz bromkami i jodkami prowadziły do tworzenia się mieszaniny monohalogenkowych 2D perowskitów halogenkowych oraz jodu i związków $Cu(I)$ (takich jak $A_nCu_mI_{n+m}$ np. $MACu_2I_3$).³⁷⁹ Wykazano brak wbudowania się jonów jodkowych do struktury perowskitów MA_2CuCl_4 oraz MA_2CuBr_4 , i separację faz (w związku z brakiem powiększenia się komórki elementarnej struktury krystalicznej, co powoduje przesunięcia refleksów dyfrakcyjnych zgodnie z prawem Vegarda). Obserwacja jest rozbieżna z opisem eksperymentów

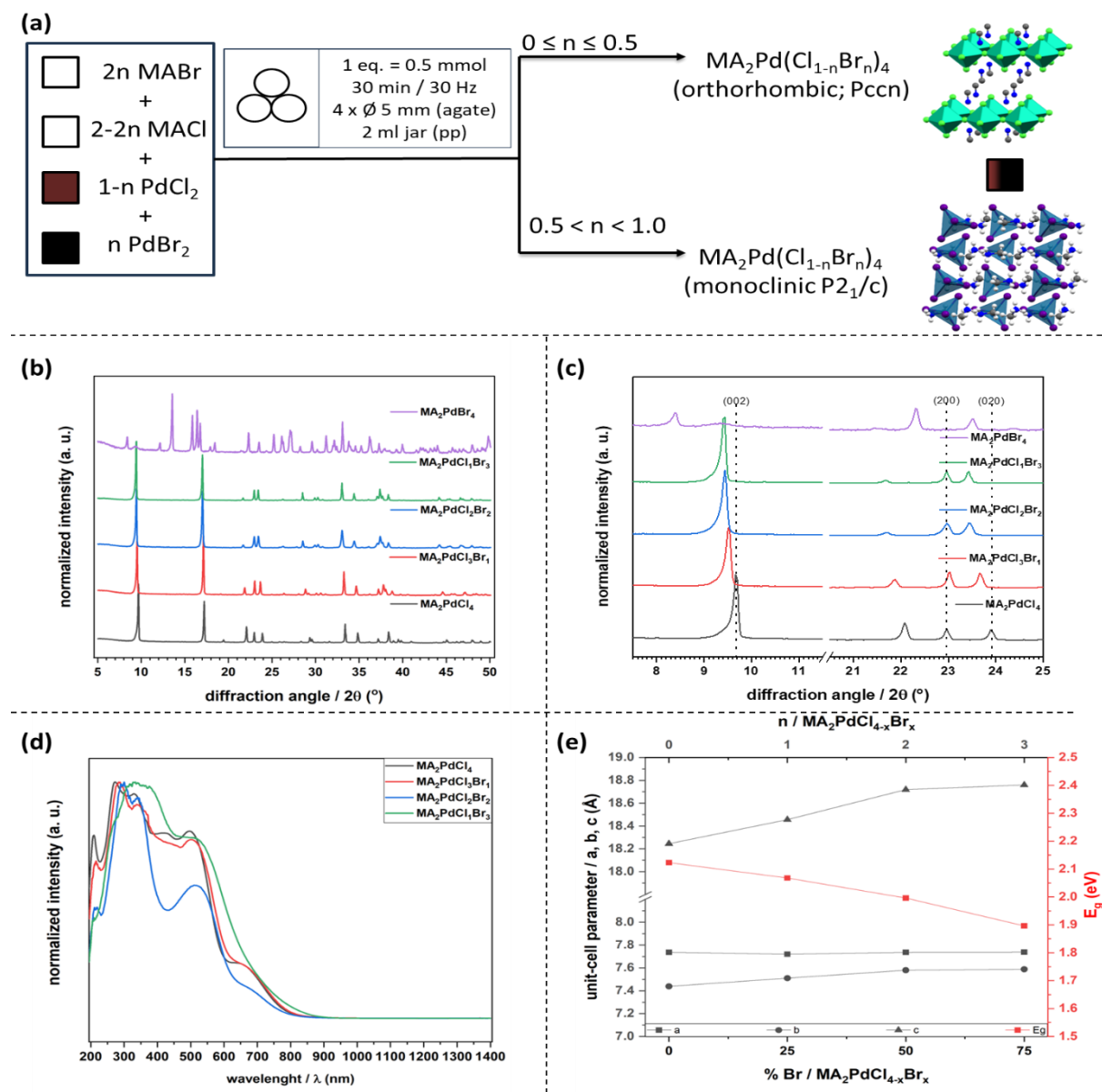
opisanych w innym wysoko cytowanym badaniu,¹⁵⁹ gdzie autorzy błędnie zinterpretowali wyniki badań dyfrakcyjnych nie zwracając uwagi na występowanie „nadmiarowych” refleksów dyfrakcyjnych. Warto zaznaczyć, że nasze badania były prowadzone wcześniej, jednak nie zakończyły się do tej pory publikacją, ponieważ występowały problemy z dostępem do aparatury do PL, oraz próby wytworzenia ogniw fotowoltaicznych zakończyły się fiaskiem (wartości PCE~0%).³⁷³

IV.4.3. Mechanosynteza i charakterystyka materiałów typu MA_2PdX_4 .

Grupa nieorganiczno-organicznych 2D perowskitów palladowo-halogenkowych została otrzymana w procesie mechanochemicznym przez ucieranie substratów w automatycznym młynku mielącym (Rysunek 102). Na początku zbadano możliwość tworzenia mieszanych materiałów typu $MA_2PdCl_{4-n}Br_n$. W wyniku reakcji MAX oraz PdX_2 ($X = Cl, Br$) w stosunku molowym 2:1, otrzymano grupę 2D perowskitów $MA_2PdCl_{4-n}Br_n$ ($0 \leq n \leq 3$).^{165,166} Produkty reakcji zawierające powyżej 75% bromu w strukturze wykazywały strukturę nieperowskitową.

Budowa oraz właściwości związków zostały określone przy pomocy technik PXRD, UV-Vis-NIR oraz PL. Badania dyfrakcyjne wykazały, że budowa przestrzenna mieszanych oraz monohalogenkowego związku MA_2PdCl_4 odpowiada układowi ortorombowemu (grupa przestrzenna Pccn). Zmiany w budowie są związane z nieznaczną różnicą długości wiązań ekwatorialnych Pd – X dla związków wszystkich opisywanych faz 2D (stąd stałe sieci przyjmują wartości $a \neq b$). Struktura krystaliczna MA_2PdCl_4 odbiega nieznacznie od tej opisanej w literaturze,¹⁶⁵ ponieważ autorzy błędnie zanalizowali dane dyfrakcji proszkowej. Produkt opisany w powyższej pracy jest wynikiem częściowej degradacji MA_2PdCl_4 i zawiera dodatkowe refleksy dyfrakcyjne od $PdCl_2/PdO$. Struktura $MA_2PdCl_1Br_3$ jest zbliżona do opisanej w literaturze dla MA_2PdBr_4 ,¹⁶⁶ jednak na podstawie analizy moich eksperymentów związek krystalizuje w innej grupie przestrzennej. Nie udało się uzyskać stabilnego w temperaturze pokojowej 2D-perowskitu MA_2PdBr_4 , jednak nie przekreśla to doniesienia literaturowego X. Liu i współpracowników.¹⁶⁶ Prawdopodobnie struktura opisywana w literaturze powstaje w wyniku innej ścieżki kinetycznej reakcji, w której MABr i $PdBr_2$ ulegają przekształceniom w silnie kwaśnym roztworze $HBr_{(aq)}$, w którym powstaje anion $[PdBr_4]^{2-}$. Otrzymany tak 2D – MA_2PdBr_4 może być metastabilny i ulegać transformacji do 0D – MA_2PdBr_4 . Badania dyfrakcyjne wykazały, że budowa przestrzenna dwuhalogenkowych perowskitów odpowiada układowi ortorombowemu (grupa przestrzenna Pccn), a stałe sieci wynoszą odpowiednio $a = 7.73 \text{ \AA}$, $b = 7.44 \text{ \AA}$ i $c = 18.25 \text{ \AA}$ dla MA_2PdCl_4 oraz $a = 7.74 \text{ \AA}$, $b = 7.79 \text{ \AA}$ i $c = 18.76 \text{ \AA}$ dla $MA_2PdCl_1Br_3$ i przyjmują wartości pośrednie dla pozostałych

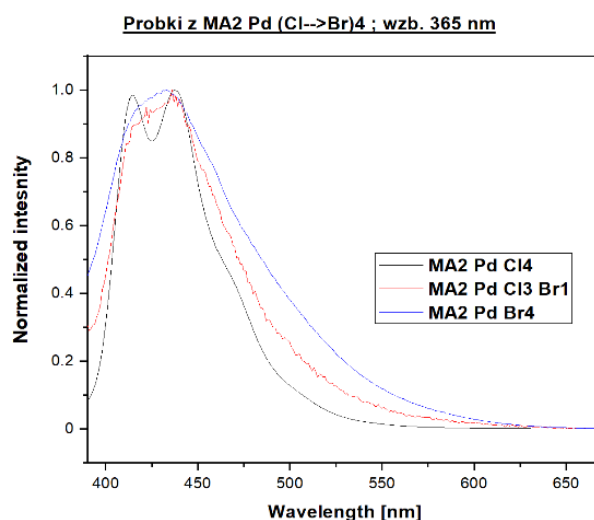
materiałów z grupy $MA_2PdCl_{4-n}Br_n$ ($0 \leq n \leq 3$). Z kolei analiza dyfrakcji monobromkowego związku MA_2PdBr_4 pokazuje, że jego forma krystaliczna jest zbliżona do takich związków jak MA_2ZnCl_4 , czy MA_2ZnBr_4 , których budowa molekularna zawiera tetraedryczne jednostki $[PdBr_4]^{2-}$.^{170,172,173}



Rysunek 102. Mechanosynteza materiałów typu MA_2PdX_4 : (a) schemat ideowy procesu, (b-c) dyfrakcja proszkowa, (d) widma UV-Vis-NIR (przeskok ~ 830 nm związany ze zmianą detektora), (e) Zależność parametrów sieci krystalograficznej oraz E_g w funkcji składu.

Badania spektroskopii reflektancyjnej UV-Vis-NIR wykazały absorpcję światła w szerokim zakresie, która pochodzi zarówno ze struktury pasmowej ciała stałego jak i przejść d-d w zakresie ok. 550-850 nm co jest charakterystyczne dla związków Pd^{2+} i może być użyte do

absorpcji promieniowania w zakresie bliskiej podczerwieni. Intensywnie ciemna barwa materiałów $MA_2PdCl_{4-n}Br_n$ ($0 \leq n \leq 3$), jest spowodowana częściowym nakładaniem się absorpcji w zakresie przejść elektronowych wynikającym ze struktury krystalicznej oraz przejść d-d jonów Pd^{2+} . Wartości przerwy energii wzbronionych zostały wyznaczone przy pomocy metody Tauca i mieściły się w zakresie ok 2.10 eV dla MA_2PdCl_4 do ok 1.90 eV dla $MA_2PdCl_1Br_3$. Badane materiały wykazywały bardzo słabą luminescencję dla wzbudzenia $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ ($\sim 3.2 \text{ eV}$), przybierającą maksymalne wartości $\lambda_{em} \sim 400\text{-}450 \text{ nm}$ (ok 3.0-2.8 eV) odpowiednio dla $MA_2PdCl_{4-n}Br_n$ (Rysunek 103).



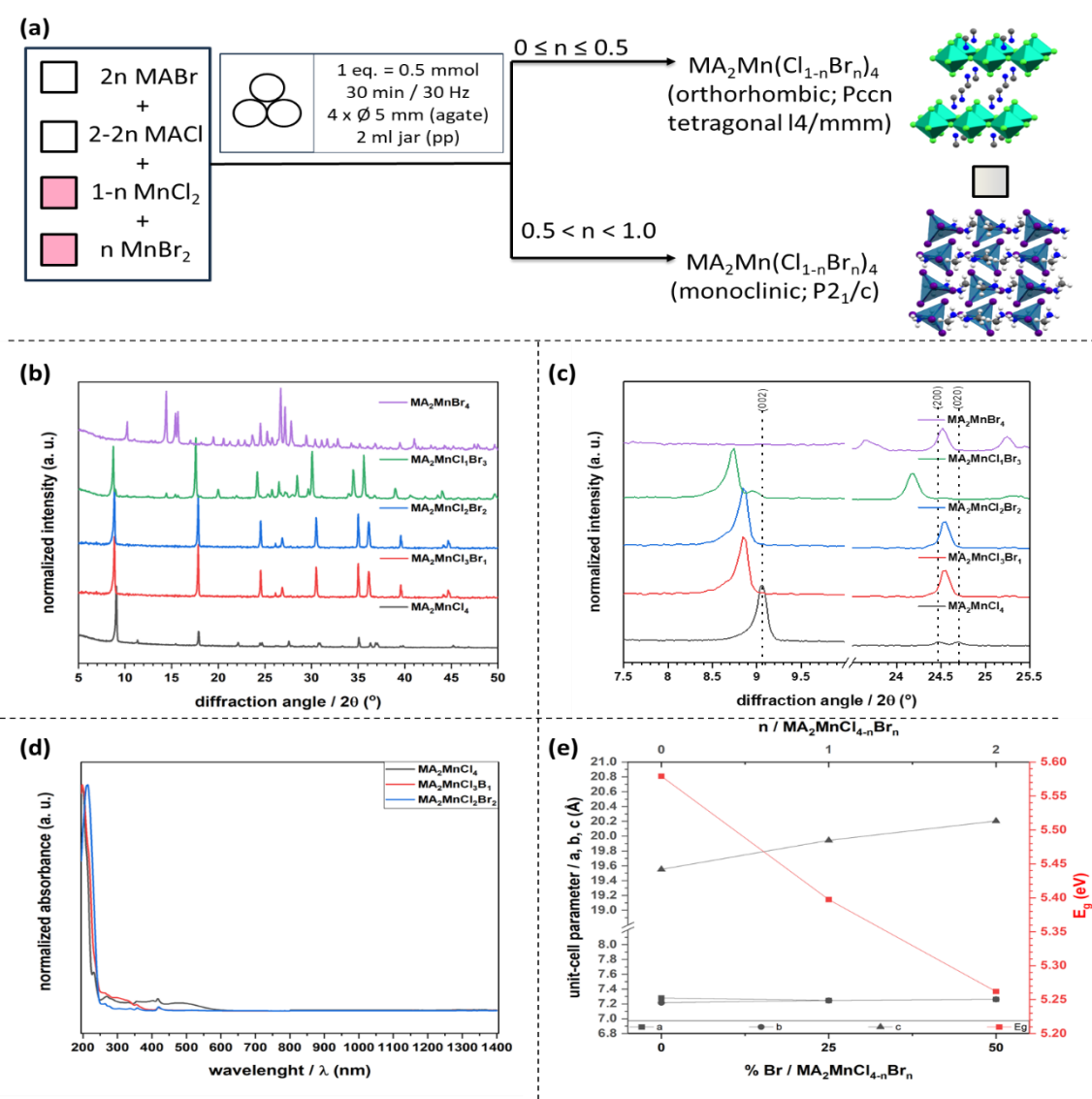
Rysunek 103. Widma PL wybranych materiałów $MA_2PdCl_{4-n}Br_n$.

IV.4.4. Mechanosynteza i charakterystyka materiałów typu MA_2MnX_4 .

Grupa nieorganiczno-organicznych 2D perowskitów manganowo-halogenkowych została otrzymana w procesie mechanochemicznym przez ucieranie substratów w automatycznym młynku mielącym (Rysunek 104). Na początku zbadano możliwość tworzenia mieszanych materiałów typu $MA_2MnCl_{4-n}Br_n$. W wyniku reakcji MAX oraz MnX_2 ($X = Cl, Br$) w stosunku molowym 2:1, otrzymano grupę 2D perowskitów $MA_2MnCl_{4-n}Br_n$ ($0 \leq n \leq 2$). Produkty reakcji zawierające powyżej 50% bromu w strukturze wykazywały strukturę nieperowskitową, analogiczną do MA_2ZnCl_4 .^{170,171,173} Materiały były bardzo wrażliwe na działanie wilgoci, tworząc fazę żelową po kilkuminutowej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego.

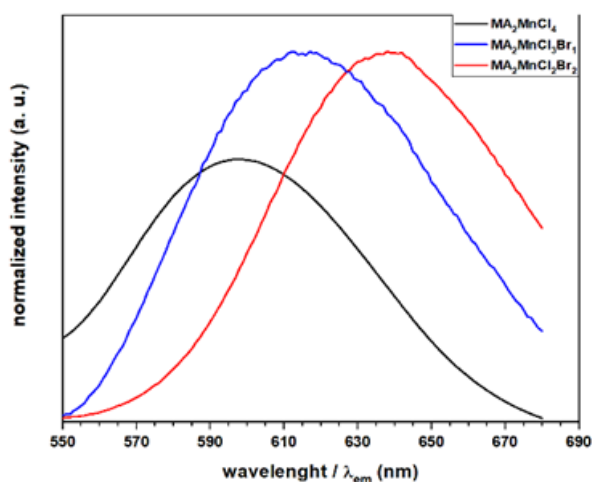
Badania dyfrakcyjne wykazały, że budowa przestrzenna MA_2MnCl_4 odpowiada układowi ortorombowemu (grupa przestrzenna $Pccn$), a stałe sieci wynoszą odpowiednio $a = 7.27 \text{ Å}$, $b = 7.22$

$\text{\AA}$ i $c = 19.55 \text{ \AA}$. Dwuanionowe perowskity mieszane $\text{MA}_2\text{MnCl}_{4-n}\text{Br}_n$ ($0 < n \leq 2$) krystalizowały w układzie tetragonalnym (grupa przestrzenna $I4/mmm$), a stałe sieci wynosiły odpowiednio $a = b = 7.25 \text{ \AA}$ i $c = 19.94 \text{ \AA}$ dla $\text{MA}_2\text{MnCl}_3\text{Br}_1$ i $a = b = 7.26 \text{ \AA}$ i $c = 20.20 \text{ \AA}$ dla $\text{MA}_2\text{MnCl}_2\text{Br}_2$. Różnice w budowie są związane z nieznaczną różnicą długości wiązań ekwatorialnych Mn-X dla związków monohalogenkowych (stąd stałe sieci przyjmują wartości $a \neq b$), podczas gdy ta wielkość jest uśredniona dla układów mieszanych (stąd stałe sieci przyjmują wartość $a = b$). Z kolei analiza dyfrakcji monobromkowego związku MA_2MnBr_4 pokazuje, że jego forma krystaliczna jest zbliżona do takich związków jak MA_2CoCl_4 , czy MA_2ZnCl_4 , których budowa molekularna zawiera tetraedryczne jednostki $[\text{MnBr}_4]^{2-}$.^{170,171,173}



Rysunek 104. Mechanochemia materiałów typu MA_2MnX_4 : (a) schemat ideowy procesu, (b-c) dyfrakcja proszkowa, (d) widma UV-Vis-NIR (przeskok $\sim 830 \text{ nm}$ związany ze zmianą detektora), (e) Zależność parametrów sieci krystalograficznej oraz E_g w funkcji składu.

Badania spektroskopii reflektancyjnej UV-Vis-NIR wykazały absorpcję światła w bardzo wąskim zakresie (poniżej 250 nm), oraz dodatkowe mało intensywne pasma absorpcyjne w zakresie 250-600 nm, związane z przejściami d-d wewnątrz przerwy energii wzbronionych.^{163,169} Materiały wykazywały niską absorpcję w zakresie widzialnym, co wynika z konfiguracji jonu Mn^{2+} ($[Ar] 3d^5 4s^0$). Wartości przerwy energii wzbronionych zostały wyznaczone przy pomocy metody Tauca i mieściły się w zakresie ok 5.58 eV dla MA_2MnCl_4 do ok 5.26 eV dla $MA_2MnCl_2Br_2$. Badane materiały wykazywały luminescencję dla wzbudzenia $\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$ ($\sim 3.6 \text{ eV}$), przybierającą maksymalne wartości $\lambda_{em} \sim 590 \text{ nm}$, $\sim 610 \text{ nm}$ i $\sim 640 \text{ nm}$ (ok 2.1-1.9 eV) odpowiednio dla MA_2MnCl_4 , $MA_2MnCl_3Br_1$ i $MA_2MnCl_2Br_2$ (Rysunek 105). Bardzo wysokie przesunięcie Stoksa emisji potwierdza występowanie pomiędzy poziomami d-d i odbiega od oczekiwanej emisji w zakresie UV, która jest oczekiwana w związku z szerokością przerwy energii wzbronionej.

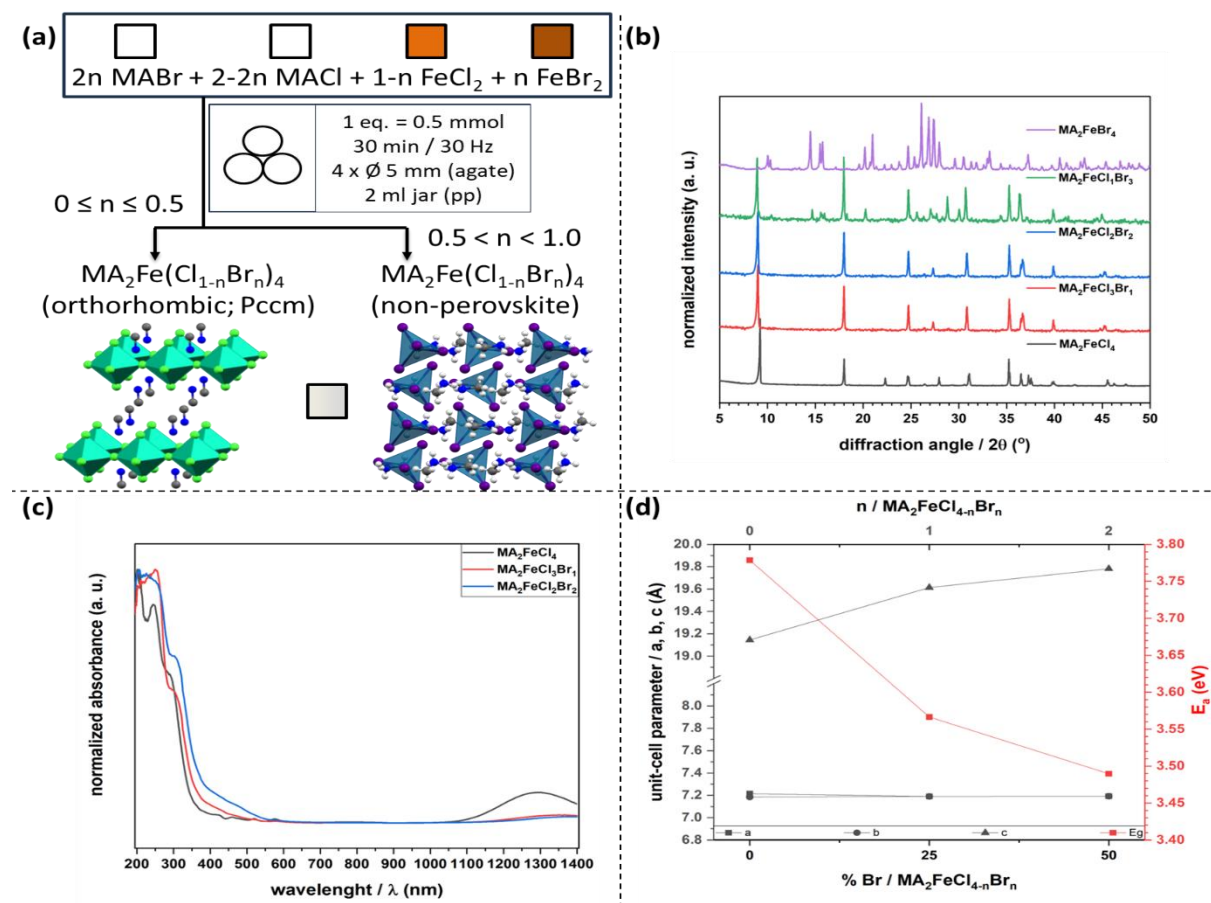


Rysunek 105. Widma PL wybranych materiałów $MA_2MnCl_{4-n}Br_n$

IV.4.5. Mechanosynteza i charakterystyka materiałów typu MA_2FeX_4 .

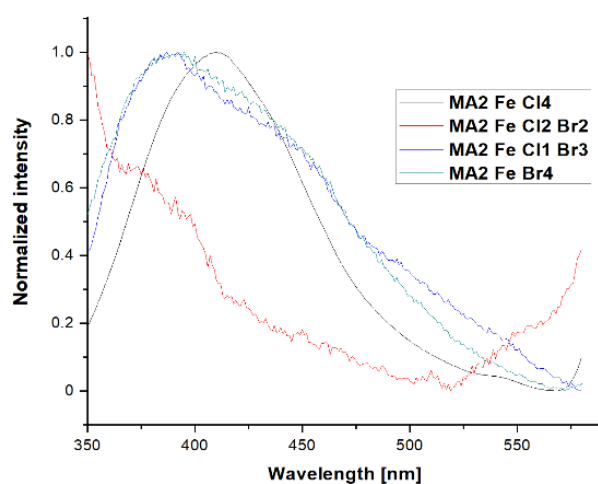
Grupa nieorganiczno-organicznych 2D perowskitów palladowo-halogenkowych została otrzymana w procesie mechanochemicznym przez ucieranie substratów w automatycznym młynku mielącym (Rysunek 106). Na początku zbadano możliwość tworzenia mieszanych materiałów typu $MA_2FeCl_{4-n}Br_n$. W wyniku reakcji MAX oraz FeX_2 ($X = Cl, Br$) w stosunku molowym 2:1, otrzymano grupę 2D perowskitów $MA_2FeCl_{4-n}Br_n$ ($0 \leq n \leq 2$). Produkty reakcji zawierające powyżej 50% bromu w strukturze wykazywały strukturę nieperowskitową. Materiały były bardzo wrażliwe na działanie wilgoci i tlenu, i zmieniały barwę na czerwono-brązową w wyniku

utlenienia Fe(II) do Fe(III) oraz absorbowały wodę po kilku minutach ekspozycji na działanie powietrza. Badania dyfrakcyjne wykazały, że budowa przestrzenna MA_2FeCl_4 odpowiada układowi ortorombowemu (grupa przestrzenna $Pccn$), a stałe sieci wynoszą odpowiednio $a = 7.21$ Å, $b = 7.19$ Å i $c = 19.14$ Å. Dwuanionowe perowskity mieszane $MA_2FeCl_{4-n}Br_n$ ($0 < n \leq 2$) krystalizowały w układzie tetragonalnym (grupa przestrzenna $I4/mmm$), a stałe sieci wynosiły odpowiednio $a = b = 7.19$ Å i $c = 19.61$ Å dla $MA_2FeCl_3Br_1$ i $a = b = 7.19$ Å i $c = 19.78$ Å dla $MA_2FeCl_2Br_2$. Różnice w budowie są związane z nieznaczną różnicą długości wiązań ekwatorialnych Fe-X dla związków monohalogenkowych (stąd stałe sieci przyjmują wartości $a \neq b$), podczas gdy ta wielkość jest uśredniona dla układów mieszanych (stąd stałe sieci przyjmują wartość $a = b$). Z kolei analiza dyfrakcji monobromkowego związku MA_2FeBr_4 pokazuje, że jego forma krystaliczna jest zbliżona do takich związków jak MA_2CoCl_4 , czy MA_2ZnCl_4 , których budowa molekularna zawiera tetraedryczne jednostki $[FeBr_4]^{2-}$.^{170,171,173}



Rysunek 106. Mechanochemia materiałów typu MA_2FeX_4 : (a) schemat ideowy procesu, (b-c) dyfrakcja proszkowa, (d) widma UV-Vis-NIR (przeskok ~830 nm związany ze zmianą detektora), (e) Zależność parametrów sieci krystalograficznej oraz E_g w funkcji składu.

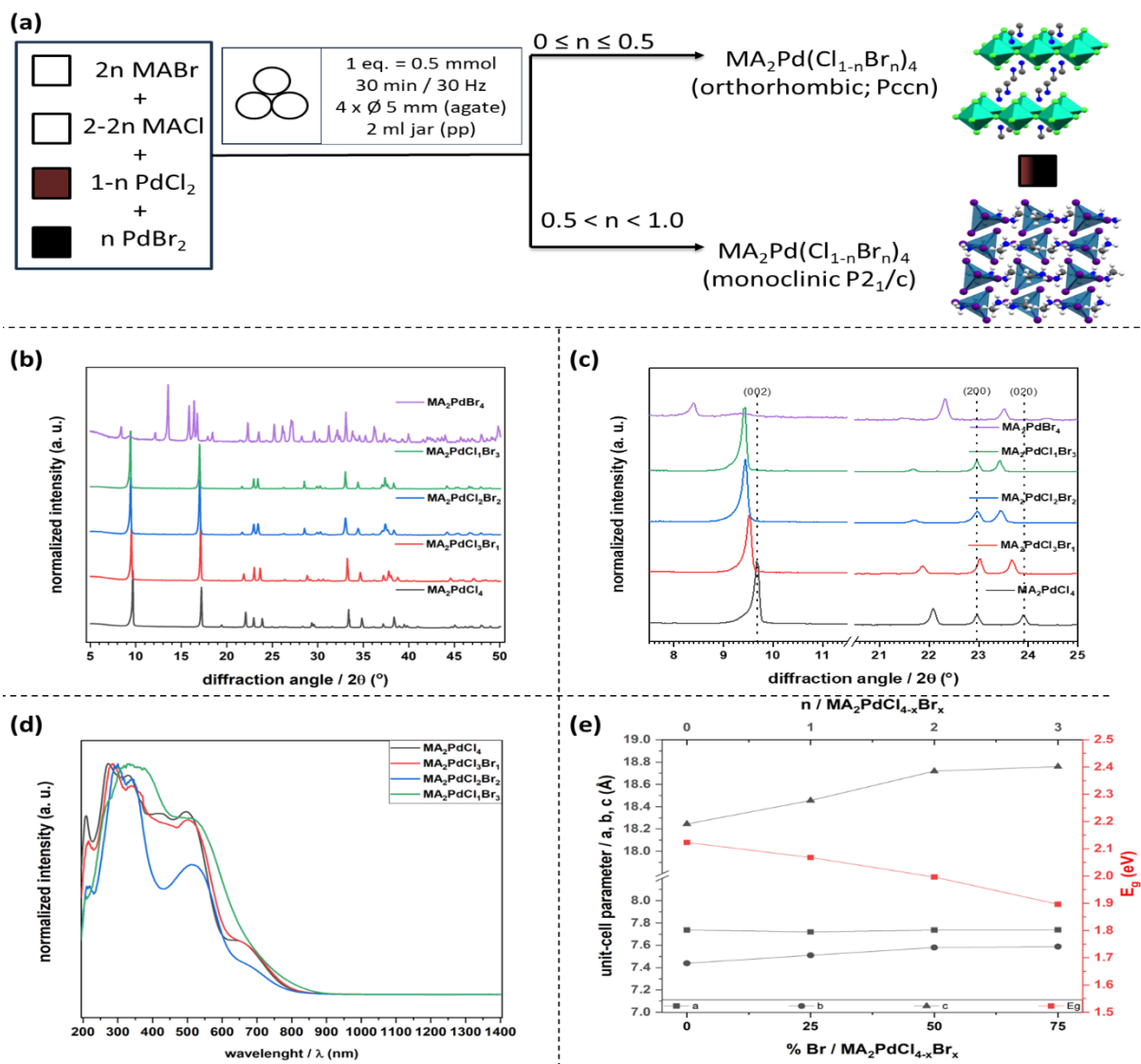
Badania spektroskopii reflektancyjnej UV-Vis-NIR wykazały absorpcję światła w bardzo w zakresie światła UV oraz słabą absorpcję w zakresie światła widzialnego (poniżej 500 nm). Dodatkowo związki wykazywały absorpcję w zakresie bliskiej podczerwieni w zakresie ok 1100-1500 nm, związanych z przejściami d-d. Wartości przerwy energii wzbronionych zostały wyznaczone przy pomocy metody Tauc'a i mieściły się w zakresie ok 3.78 eV dla MA_2FeCl_4 do ok 3.49 eV dla $MA_2FeCl_2Br_2$. Badane materiały wykazywały bardzo słabą luminescencję dla wzbudzenia $\lambda_{ex} = 310\text{ nm}$ ($\sim 4.0\text{ eV}$), przybierającą maksymalne wartości $\lambda_{em} \sim 400\text{ nm}$ (ok 3.0 eV) odpowiednio dla MA_2FeCl_4 (Rysunek 107).



Rysunek 107. Widma PL wybranych materiałów $MA_2FeCl_{4-n}Br_n$

IV.4.6. Mechanosynteza i charakterystyka materiałów typu $MA_2Cu_{1-n}Pd_nX_4$.

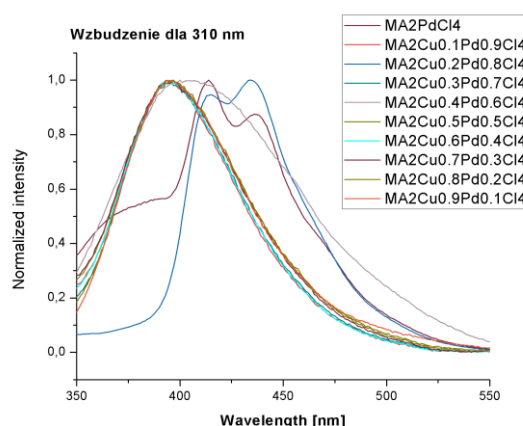
Grupa nieorganiczno-organicznych 2D perowskitów miedziowo-palladowo-halogenkowych została otrzymana w procesie mechanochemicznym przez ucieranie substratów w automatycznym młynku mielącym (Rysunek 108). W wyniku reakcji $MACl$, $CuCl_2$ oraz $PdCl_2$ otrzymano grupę związków $MA_2Cu_{1-n}Pd_nCl_4$ ($0 \leq n \leq 1$). Budowa oraz właściwości związków zostały określone przy pomocy technik PXRD, UV-Vis-NIR oraz PL. Badania dyfrakcyjne wykazały, że budowa przestrzenna związków odpowiada układowi ortorombowemu (grupa przestrzenna $Pccn$), a stałe sieci wynoszą odpowiednio $a = 7.36\text{ Å}$, $b = 7.27\text{ Å}$ i $c = 18.61\text{ Å}$ dla MA_2CuCl_4 oraz $a = 7.72\text{ Å}$, $b = 7.42\text{ Å}$ i $c = 18.16\text{ Å}$ dla MA_2PdCl_4 , przybierając wartości pośrednie dla mieszanych związków $MA_2Cu_{1-n}Pd_nCl_4$ (z wyjątkiem $MA_2Cu_{0.90}Pd_{0.10}Cl_4$ gdzie nieznacznie wydłużeniu uległa stała sieci c), co przedstawiono poniżej (Rysunek 108).



Rysunek 108. Mechanochemia materiałów typu $MA_2Cu_{1-n}Pd_nCl_4$: (a) schemat ideowy procesu, (b-c) dyfrakcja proszkowa, (d) widma UV-Vis-NIR (przeskok ~830 nm związany ze zmianą detektora), (e) Zależność parametrów sieci krystalograficznej oraz E_g w funkcji składu.

Badania spektroskopii reflektancyjnej UV-Vis-NIR wykazały absorpcję światła w szerokim zakresie, która pochodzi zarówno ze struktury pasmowej ciała stałego jak i przejść d-d w zakresie ok. 650-1200 nm co jest charakterystyczne dla związków Cu^{2+} oraz 500-800 nm dla związków Pd^{2+} , dzięki czemu związki mogą absorbować światło widzialne w szerokim zakresie światła widzialnego i bliskiej podczerwieni. Wykresy Tauca, użyte do wyznaczenia zależności przerwy energii wzbronionych w funkcji składu chemicznego są trudne w interpretacji ilościowej, z powodu nakładania się pasm przez co wartości wyznaczano metodą graficzną. Intensywnie brązowa barwa materiałów $MA_2Cu_{1-n}Pd_nCl_4$ ($0.1 \leq n \leq 1$), jest spowodowana częściowym nakładaniem się absorpcji w zakresie przejść

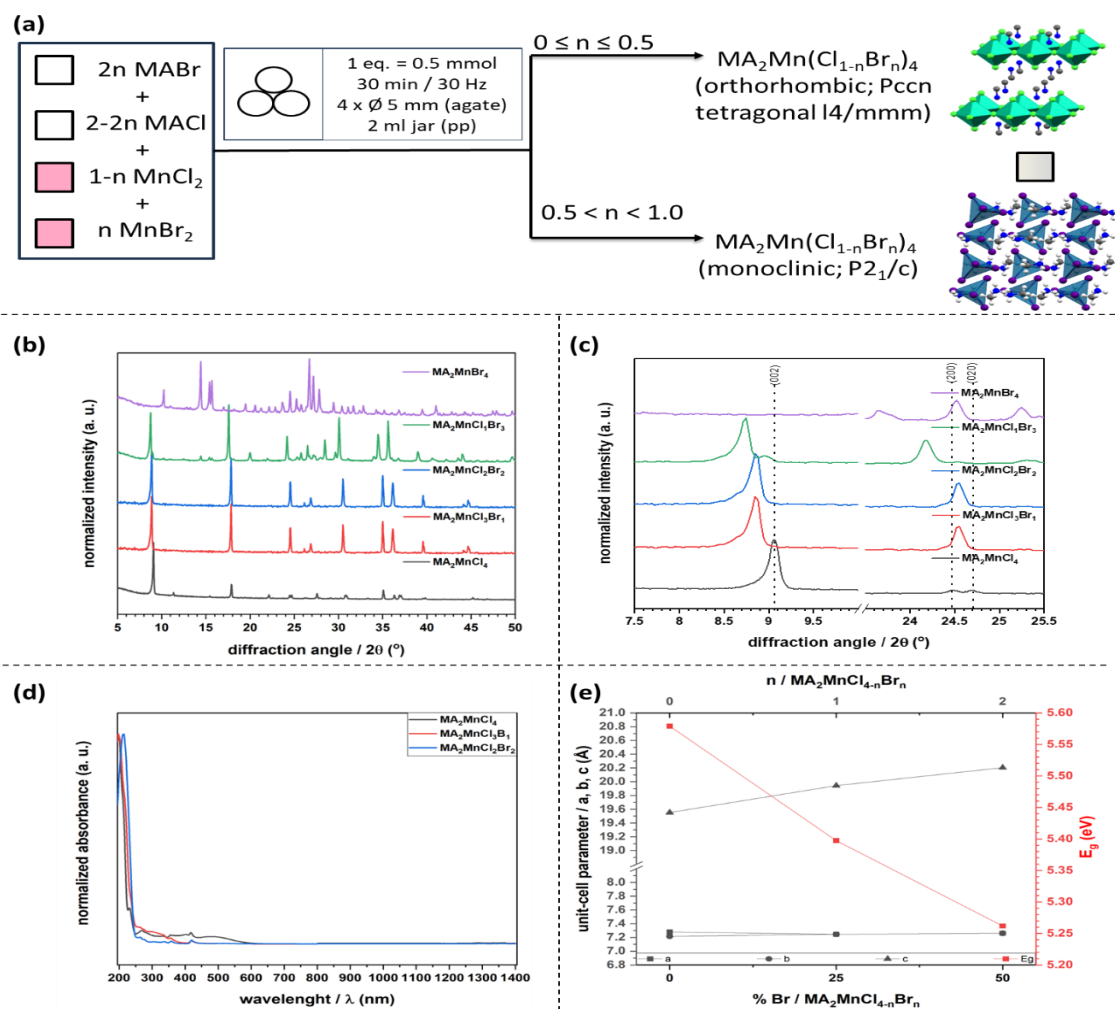
elektronowych wynikającym ze struktury krystalicznej oraz przejść d-d jonów Pd^{2+} i Cu^{2+} . Największa wartość przerwy energii wzbronionych wynosząca ok 2.50 eV dla MA_2CuCl_4 , zmniejszała się przy podstawieniu jonów Cu^{2+} przez Pd^{2+} aż do wartości 2.08 eV dla $MA_2Cu_{0.30}Pd_{0.70}Cl_4$, a następnie znowu rostała do ok 2.20 eV dla MA_2PdCl_4 . Obniżenie przerwy energii wzbronionych dla układów bimetalicznych wynika z zmiany orbitali tworzących poziom przewodzenia z orbitali Cu d_{xy} dla MA_2CuCl_4 i Pd d_{xy} dla MA_2PdCl_4 na orbital mieszany Cu-Pd d_{xy} dla $MA_2Cu_{1-n}Pd_nCl_4$, jednak potwierdzenie tej tezy wymaga wykonania dokładnych badań np. metodami kwantowo-chemicznymi. Podobne zjawisko spadku szerokości przerwy wzbronionych, występuje dla mieszanych bimetalicznych nieorganiczno-organicznych perowskitów cynowo-ołowiowych,^{11,243,244,336,349} gdzie przerwa energii wzbronionych wynosi ok 1.55 eV dla $MAPbI_3$ i 1.30 eV dla $MASnI_3$, jednak przyjmuje niższą wartość dla $MAPb_{1-n}Sn_nI_3$, która może wynosić ok 1.10 eV dla $MAPb_{0.75}Sn_{0.25}I_3$. Podobne zależności nie były opisane do tej pory w przypadku perowskitów miedziowo-palladowych. Właściwości fotoluminescencyjne związków zostały zbadane przez wzbudzenie promieniowaniem o długości fali $\lambda_{ex} = 310$ nm, wykazując mało intensywną luminescencję w zakresie ok 350-500 nm, której szczyt intensywności przypada na $\lambda_{em,max} = 395$ nm dla związków $MA_2Cu_{1-n}Pd_nCl_4$ ($0.5 \leq n \leq 1$), jednocześnie przesuwając się do zakresu 350-500 nm dla $MA_2Cu_{0.40}Pd_{0.6}Cl_4$ ($\lambda_{em,max} = 410$ nm) oraz 400-550 nm dla $MA_2Cu_{1-n}Pd_nCl_4$ ($0 \leq n \leq 0.3$) wykazując dwuskładnikową luminescencję ze szczytami emisji $\lambda_{em,max} = 420$ nm i $\lambda_{em,max} = 440$ nm. Spektroskopia TR-PL wykazała, że czas życia luminescencji τ_1 i τ_2 , wynoszą odpowiednio ok 1.3-1.5 ns i 5-7 ns dla wszystkich badanych próbek (Rysunek 109).



Rysunek 109. Widma PL wybranych materiałów $MA_2Cu_{1-n}Pd_nCl_4$.

IV.4.7. Mechanosynteza i charakterystyka materiałów typu $MA_2Mn_{1-n}Fe_nX_4$.

Grupa nieorganiczno-organicznych 2D perowskitów manganowo-żelazowo-halogenkowych została otrzymana w procesie mechanochemicznym przez ucieranie substratów w automatycznym młynku mielącym. W wyniku reakcji MA_2MnCl_4 , $MnCl_2$ oraz $FeCl_2$ otrzymano grupę związków $MA_2Mn_{1-n}Fe_nCl_4$ ($0 \leq n \leq 1$). Budowa oraz właściwości związków zostały określone przy pomocy technik PXRD, UV-Vis-NIR oraz PL. Badania dyfrakcyjne wykazały, że budowa przestrzenna związków odpowiada układowi ortorombowemu (grupa przestrzenna $Pccn$), a stałe sieci wynoszą odpowiednio $a = 7.28 \text{ \AA}$, $b = 7.22 \text{ \AA}$ i $c = 19.55 \text{ \AA}$ dla MA_2MnCl_4 oraz $a = 7.21 \text{ \AA}$, $b = 7.19 \text{ \AA}$ i $c = 19.14 \text{ \AA}$ dla MA_2FeCl_4 , przybierając wartości średnie dla mieszanych związków $MA_2Mn_{1-n}Fe_nCl_4$. (Rysunek 110).



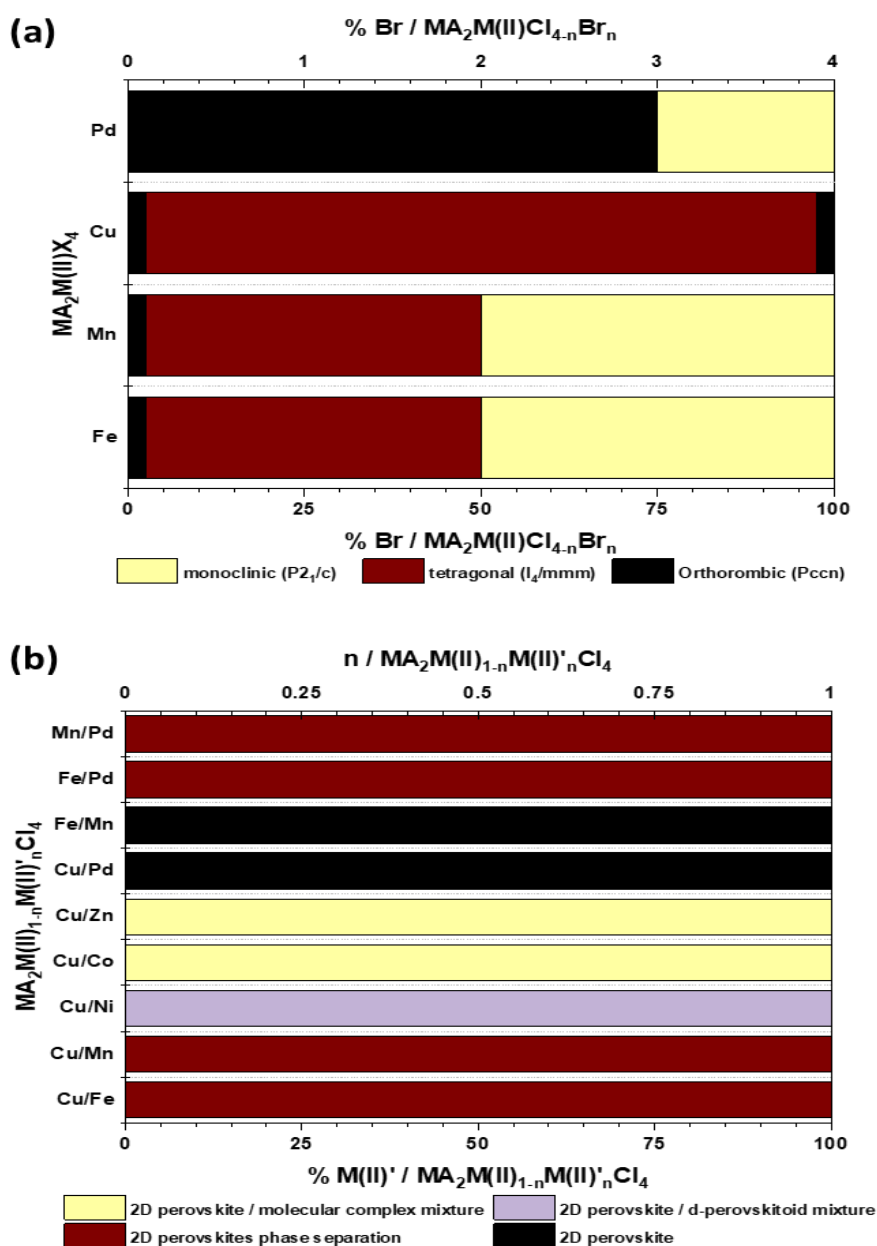
Rysunek 110. Mechanosynteza materiałów typu $MA_2Fe_{1-n}Mn_nCl_4$: (a) schemat ideowy procesu, (b-c) dyfrakcja proszkowa, (d) widma UV-Vis-NIR, (e) Zależność parametrów sieci krystalograficznej oraz E_g w funkcji składu.

Badania spektroskopii reflektancyjnej UV-Vis-NIR wykazały absorpcję światła będącą złożeniem absorpcji MA_2FeCl_4 oraz MA_2MnCl_4 . Wraz ze wzrostem zawartości Fe^{2+} w $MA_2Mn_{1-n}Fe_nCl_4$, wzrasta intensywność absorpcji, charakterystycznej dla przejść d-d Mn^{2+} , które mają niską intensywność w MA_2MnCl_4 w związku z konfiguracją jonu Mn^{2+} ($[Ar] 3d^5 4s^0$). Sugeruje to istnienie CT pomiędzy jonami Mn^{2+} oraz Fe^{2+} (lub Fe^{3+} powstającymi w wyniku kontaktu materiału z powietrzem). Ponadto, badane materiały wykazywały absorpcję w zakresie NIR ok 1100 nm – 1400 nm, charakterystyczną dla Fe^{2+} , której wartość rośnie wraz ze wzrostem zawartości Fe w badanych materiałach. Największa wartość przerwy energii wzbronionych wynosząca ok 5.6 eV dla MA_2MnCl_4 , zmniejszała się przy podstawieniu jonów Mn^{2+} przez Fe^{2+} aż do wartości 3.2 eV dla $MA_2Cu_{0.50}Pd_{0.50}Cl_4$, a następnie znowu rosła do ok 3.8 eV dla MA_2FeCl_4 . Obniżenie przerwy energii wzbronionych dla układów bimetalicznych wynika z zmiany orbitali tworzących poziom przewodzenia z orbitali Mn d_{xy} dla MA_2MnCl_4 i Fe d_{xy} dla MA_2FeCl_4 na orbital mieszany Fe-Mn d_{xy} dla $MA_2Mn_{1-n}Fe_nCl_4$, jednak potwierdzenie tej tezy wymaga wykonania dokładnych badań np. metodami kwantowo-chemicznymi. Podobne zjawisko spadku szerokości przerwy wzbronionych, występuje dla mieszanych bimetalicznych nieorganiczno-organicznych perowskitów cynowo-ołowiowych,^{11,243,244,336,349} gdzie przerwa energii wzbronionych wynosi ok 1.55 eV dla $MAPbI_3$ i 1.30 eV dla $MASnI_3$, jednak przyjmuje niższą wartość dla $MAPb_{1-n}Sn_nI_3$, która może wynosić ok 1.10 eV dla $MAPb_{0.75}Sn_{0.25}I_3$. Podobne zależności nie były opisane do tej pory w przypadku perowskitów miedziowo-palladowych. Z powodu bardzo niskiej trwałości związków w kontakcie z powietrzem nie wykonano badań PL.

IV.4.8. Podsumowanie – perowskity i perowskitoidy metali przejściowych

W powyższym rozdziale opisano syntezę i charakterystykę nieorganiczno-organicznych 2D perowskitów $MA_2M(II)X_4$ oraz $MA_2M(II)_{1-n}M(II)'_nCl_4$, które zostały otrzymane w procesie mechanochemicznym przez ucieranie substratów MAX oraz $M(II)X_2$ w automatycznym młynku mielącym. Ustalono, że spośród badanych metali przejściowych jedynie jony Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} i Pd^{2+} mogą brać udział w tworzeniu się badanych 2D perowskitów halogenowych, podczas gdy pozostałe układy prowadzą do powstania związków molekularnych (Co^{2+} , Zn^{2+}) lub $\delta_h/2H$ – perowskitoidów (Ni^{2+}). Następnie oszacowano maksymalną ilość jonów Br w strukturze poszczególnych perowskitów $MA_2M(II)Cl_{4-n}Br_n$ (w większości po raz pierwszy) oraz wykazano segregację do układu 0D dla części materiałów. Dodatkowo wykazano możliwość powstawania mieszanych dwumetalicznych perowskitów $MA_2Cu_{1-n}Pd_nCl_4$ i $MA_2Mn_{1-n}Fe_nCl_4$, co nie było możliwe

dla innych z badanych materiałów $MA_2M(II)_{1-n}M(II)'_nCl_4$ ($M(II)/M(II)' = Cu^{2+}/Co^{2+}$, Cu^{2+}/Zn^{2+} , Cu^{2+}/Ni^{2+} , Cu^{2+}/Fe^{2+} , Cu^{2+}/Mn^{2+} , Pd^{2+}/Fe^{2+} , Pd^{2+}/Mn^{2+})



Rysunek 111. Schematyczny diagram fazowy mieszania się faz $MA_2M(II)X_4$ (a) układ monometaliczny przy zmiennym udziale halogenka, (b) układy bimetaliczne zawierające aniony chlorkowe.

W wyniku badań własnych podjęto próby syntezy blisko 100 związków chemicznych o ogólnym wzorze chemicznym $MA_2M(II)X_4$, z których wiele nie było opisanych wcześniej. Dodatkowo została oszacowana krótkoterminowa stabilność nowo otrzymanych materiałów w kontakcie z powietrzem, dzięki czemu wskazano ograniczenia

materiałów zawierających jony Mn^{2+} i Fe^{2+} . Podejście mechanochemiczne pozwoliło na otrzymanie nowych, trudno dostępnych związków i pozwala na pracę z trudno rozpuszczalnym PdX_2 z pominięciem powstania anionu $[PdX_4]^{2-}$ (który istnieje w silnie kwaśnym środowisku), lub labilnych kompleksów takich jak $PdX_2(MeCN)_2$. Poniżej przedstawiono zakres tworzenia nowych związków z grupy $MA_2M(II)X_4$ (Rysunek 111). Wykazano, że jedynie część badanych jonów metali M^{2+} może brać udział w tworzeniu sieci 2D perowskitu metalo-halogenkowego ($Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}$), podczas gdy związki innych jonów metali tworzą fazy perowskitoidowe ($Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$).

V. Podsumowanie badań własnych

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej jest mechanosynteza nowych materiałów o strukturze perowskitu metalo-halogenkowego na potrzeby fotowoltaiki. W ciągu ostatnich piętnastu lat nieorganiczno-organicznych perowskity halogenkowe (NOPH) były najintensywniej badaną grupą materiałów półprzewodnikowych, głównie ze względu na ich zastosowania jako materiał aktywny w ogniwach fotowoltaicznych. Ponadto, ukazały się prace naukowe pokazujące zastosowania NOPH w technologiach takich jak: baterie litowo-jonowe,^{380–383} diody elektroluminescencyjne,^{384,385} czy systemy (foto)katalityczne.^{300,386–389} Te różnorodne zastosowania wynikają z ich unikalnych właściwości, takich jak: wysoka absorpcja światła, długa droga dyfuzji nośników ładunku, długi czas życia ekscytonów oraz możliwość modyfikacji składu chemicznego, przyczyniły się do rosnącego zainteresowania w środowisku naukowym. Przedmiotowa tematyka badawcza miała na celu uzyskanie materiałów o lepszych właściwościach niż materiały standardowe (np. α – MAPbI_3), co zakończono sukcesem. Poniżej przedstawię najważniejsze osiągnięcia naukowe.

Pierwsza część pracy dotyczyła mechanosyntezy mieszanych perowskitów ołowiowo-halogenkowych zawierających jony o nadmiarowej wielkości w pozycji A perowskitu. Początkowo otrzymano jednoskładnikowe perowskity i perowskitoidy APbI_3 , gdzie ($A = \text{Cs}^+$, MA, FA, Im, DMA, EA, Aca oraz Gua), które były użyte jako referencja w badaniach nad wieloskładnikowymi perowskitami ołowiowo-halogenkowymi. Istotnym aspektem tej części rozprawy było wykazanie, że jony Gua mogą brać udział w tworzeniu trójwymiarowego perowskitu halogenkowego, takiego jak $\text{Gua}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$, $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$, $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{MA}_m\text{PbI}_3$, czy $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n-m}\text{Cs}_m\text{PbI}_3$. Ponadto, badania pogłębiono, wykazując w sposób ilościowy wpływ innych „przerośniętych” jonów na właściwości mieszanych materiałów $\text{A}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ ($A = \text{Im}$, EA, Aca, Gua). Wykazano związek, pomiędzy ilością wbudowywania się jonów w pozycję A perowskitu, a zmianą parametrów komórki elementarnej, szerokością przerwy energii wzbronionych oraz fazą (α/β) perowskitu. Badania własne dostarczają nowej perspektywy na możliwość wykorzystania takich jonów w zaawansowanych materiałach do zastosowań fotowoltaicznych. Ponadto, wybrane materiały zostały użyte do budowy perowskitowych ogniw fotowoltaicznych (we współpracy z naukowcami ze Szwajcarii i Korei Południowej), dzięki czemu zbudowano ogniwa o wydajności 15-23% pracujących w warunkach oświetlenia lampą o intensywności 1 SUN / 120 klux oraz rekordowe ogniwa o certyfikowanej wydajności 46%, pracujących w warunkach światła rozproszonego 920 lux (tzw. indoor photovoltaics).

Ponadto, przeprowadzono badania obejmujące mechanosyntezę i charakterystykę bezołowiowych perowskitów halogenkowych. Wyniki te wnoszą duży wkład do naszej wiedzy na temat dynamicznych właściwości perowskitów metalo-halogenkowych, otwierając nowe możliwości ich zastosowania w przyszłych technologiach. Badane zawierają jony metali bloku p (Sn^{2+} , Bi^{3+}), oraz d (Ag^+ , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}). Opisano pierwszą mechanosyntezę perowskitów cynowo-halogenkowych przy pomocy automatycznego młyna mielącego. Badania następnie poszerzono o A-podwójne perowskity halogenkowe $A_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$ ($A = \text{Im}$, EA , Aca , Gua) oraz $\text{Gua}_n\text{FA}_{1-n}\text{SnI}_3$ i $\text{Gua}_n\text{Cs}_{1-n}\text{SnI}_3$. Nieoczekiwanie wykazano, że ilość jonów o nadmiarowym rozmiarze, która może zostać wbudowana w strukturę perowskitu ołowiowo-halogenkowego jest dwukrotnie większa niż w ołowiowo-halogenkowych analogach, chociaż biorąc pod uwagę rozmiar jonów Pb^{2+} i Sn^{2+} oraz kryterium współczynników tolerancyjności Goldschmidta, zakładano, że będzie on ok 20% niższy. Ponadto, zaobserwowano duże zmiany E_g wynoszące nawet ~ 0.35 eV (przesunięcie ~ 200 nm) w materiałach cynowych, względem najwyższej wartości ~ 0.05 eV (przesunięcie ~ 30 nm) dla materiałów ołowiowych.

Następnie wykazano, że metoda mechanochemiczna może być wykorzystana w syntezie perowskitów cesowo-srebrówo-bizmutowych $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$, wykorzystując nierozpuszczalne sole srebra (np. AgCl). Istotnie, wykazano pełną możliwość mieszania halogenków w materiałach chlorkowo-bromkowych $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{Br}_n$, podczas gdy jest ona pomijalnie mała w materiałach chlorkowo-jodkowych $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_{6-n}\text{I}_n$ i bromkowo-jodkowych $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{6-n}\text{I}_n$. Ponadto, zbadano wpływ jonu metalu przejściowego oraz rodzaju halogenka na możliwość powstawania 2D perowskitów halogenkowych o ogólnym wzorze chemicznym MA_2MX_4 ($\text{MA} = [\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$; $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$).

Prezentowana rozprawa doktorska stanowi znaczący wkład w rozwój chemii perowskitów metalo-halogenkowych oraz mechanochemicznych metod otrzymywania tych materiałów. Praca łączy zagadnienia dotyczące badań podstawowych w dziedzinie chemii nieorganicznej i materiałowej z wstępnymi badaniami aplikacyjnymi, pogłębiając zrozumienie zależności pomiędzy strukturą perowskitów metalo-halogenkowych oraz ich właściwościami. Część wyników uzyskanych w trakcie prac badawczych została opublikowana w czterech pracach naukowych. Jedna z prac jest obecnie w trakcie akceptacji współautorów do wysyłki, a kilka kolejnych jest w przygotowaniu do złożenia.

VI. Lista publikacji własnych

Publikacje własne, w których umieszczono wyniki rozprawy:

1. D. Prochowicz, P. Yadav, M. Saliba, M. Sasaki, S. M. Zakeeruddin, J. Lewiński, M. Grätzel **Towards mechanosynthesis of pure phase mixed-cation $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ hybrid perovskite: Characterization and the corresponding photovoltaic performance**, *Sustainable Energy and Fuels*, 2017, 1, 689–693
2. D. Kubicki, D. Prochowicz, A. Hofstetter, M. Sasaki, P. Yadav, D. Bi, N. Pellet, J. Lewiński, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, L. Emsley, **Formation of stable mixed guanidinium-methylammonium phases with exceptionally long carrier lifetimes for high efficiency lead iodide-based perovskite photovoltaics**, *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140, 3345–3351.
3. M. Sasaki*, D. Prochowicz*, W. Marynowski, J. Lewiński, **Mechanosynthesis, optical and morphological properties of MA, FA, Cs-SnX_3 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) and phase pure mixed-halide $\text{MASnI}_x\text{Br}_{3-x}$ perovskites**, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 22, 2680–2684
4. D.J. Kubicki*, M. Sasaki*, S. MacPherson, K. Galkowski, J. Lewiński, D. Prochowicz, J.J. Titman, S.D. Stranks, **Halide Mixing and Phase Segregation in $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Double Perovskites from Cesium-133 Solid-State NMR and Optical Spectroscopy**, *Chemistry of Materials*, 2020, 32, 19, 8129–8138
5. B. G. Kim*, M. Sasaki*, R. Ranjan*, Z. Yang, M. Grätzel, J. Lewiński, D. H. Wang, **Guanidinium-Perovskite Based Photovoltaics for Artificial Indoor Light Harvesting**, praca w trakcie wysyłki.
6. M. Sasaki, K. Opała, W. Marynowski, J. Lewiński, **Compositional engineering of $\text{A}_n\text{MA}_{1-n}\text{SnI}_3$ and $\text{A}_n\text{MA}_{1-n}\text{PbI}_3$ perovskites with oversized cations**, praca w przygotowaniu
7. M. Sasaki, W. Marynowski, K. Opała, 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
8. M. Sasaki, R. Runjhun, W. Watecki, J. Lewiński, **Compositional engineering of $\text{MA}_2\text{M(II)X}_4$ perovskites**, praca w przygotowaniu

Publikacje własne o tematyce zbliżonej do rozprawy doktorskiej:

9. D. Prochowicz, P. Yadav, M. Saliba, M. Saski, S. Zakeeruddin, J. Lewiński, M. Grätzel, **Reduction in the Interfacial Trap Density of Mechanochemically-Synthesized MAPbI₃**, ACS Applied Materials & Interfaces, **2017**, 34, 28418–28425.
10. D. Prochowicz, R. Runjhun, M.M. Tavakoli, P. Yadav, M. Saski, A.Q. Alanazi, D.J. Kubicki, Z Kaszkar, S.M. Zakeeruddin, J. Lewiński, M. Grätzel, **Engineering of Perovskite Materials Based on Formamidinium and Cesium Hybridization for High-Efficiency Solar Cells**, Chemistry of Materials, **2019**, 31, 1620–1627
11. D. Prochowicz, M. Saski, P. Yadav, M. Grätzel, J. Lewiński, **Mechanoperovskites for Photovoltaic Applications: Preparation, Characterization, and Device Fabrication**, Accounts of Chemical Research, **2019**, 52, 3233–3243, (praca przeglądowa)
12. M. Saski*, S. Sobczak*, P. Ratajczyk, M. Terlecki, W. Marynowski, A. Borkenhagen, I. Justyniak, A. Katrusiak, J. Lewiński, **Unprecedented richness of temperature- and pressure-induced polymorphism in 1D lead iodide perovskite**, Small, **2024**, 20, 2403685
13. K. Opała, M. Saski, A. Borkenhagen, W. Marynowski, J. Lewiński, **Exploring Polytype Formation in Double-Cation DMA_xFA_{1-x}PbI₃ Perovskites: A Compositional Engineering and Phase Transitions**, Chemistry of Materials, **2025**, 37, 3, 897–911

Publikacje własne odbiegające tematycznie od treści rozprawy doktorskiej:

14. W. Marynowski, M. Saski, B. Patuba, M. Pisarek, J. Lewiński, **An innovative solid-state approach to zinc orthostannate: Remarkable sintering temperature reduction via lithium doping and mechanochemical activation of low-melting precursors**, ACS Applied Electronic Materials, **2022**, 4, 2253–2263
15. W. Marynowski, M. Saski, K. Niciński, W. Watecki, M. Pisarek, J. Lewiński, **Mechanochemical synthesis of pristine and Li-doped zinc orthostannate from separate and blended binary oxide precursors**, Journal of Materials Chemistry C, **2024**, Praca w trakcie recenzji.

VII. LITERATURA

- (1) Correa-Baena, J.-P.; Saliba, M.; Buonassisi, T.; Grätzel, M.; Abate, A.; Tress, W.; Hagfeldt, A. Promises and Challenges of Perovskite Solar Cells. *Science* (80-.). **2017**, 358 (6364), 739–744. <https://doi.org/10.1126/science.aam6323>.
- (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) Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, A. K. An Extended Tolerance Factor Approach for Organic–Inorganic Perovskites. *Chem. Sci.* **2015**, 6 (6), 3430–3433. <https://doi.org/10.1039/C5SC00961H>.
- (4) Stranks, S. D.; Snaith, H. J. Metal-Halide Perovskites for Photovoltaic and Light-Emitting Devices. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, 10 (5), 391–402. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.90>.
- (5) MØLLER, C. K. The Structure of CsPbI₃. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **1959**, No. 32, 1.
- (6) 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>.
- (7) McClure, E. T.; Ball, M. R.; Windl, W.; Woodward, P. M. Cs₂AgBiX₆ (X = Br, Cl): New Visible Light Absorbing, Lead-Free Halide Perovskite Semiconductors. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (5), 1348–1354. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04231>.
- (8) 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.jpcllett.7b01042>.
- (9) Weber, D. CH₃NH₃SnBr₃ (x = 0–3), Ein Sn(II)-System Mit Kubischer Perowskitstruktur. *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1978**, 33 (8), 862. <https://doi.org/10.1515/znb-1978-0809>.
- (10) Weber, D. CH₃NH₃PbX₃, Ein Pb(II)-System Mit Kubischer Perowskitstruktur / CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1978**, 33 (12), 1443–1445. <https://doi.org/10.1515/znb-1978-1214>.
- (11) 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>.
- (12) Akkerman, Q. A.; Manna, L. What Defines a Halide Perovskite? *ACS Energy Lett.* **2020**, 5 (2), 604–610. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c00039>.
- (13) Soultati, A.; Tountas, M.; Armadorou, K. K.; Yusoff, A. R. bin M.; Vasilopoulou, M.; Nazeeruddin, M. K. Synthetic Approaches for Perovskite Thin Films and Single-Crystals. *Energy Adv.* **2023**, 2 (8), 1075–1115. <https://doi.org/10.1039/D3YA00098B>.
- (14) 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>.
- (15) Leupold, N.; Panzer, F. Recent Advances and Perspectives on Powder-Based Halide Perovskite Film Processing. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 2007350. <https://doi.org/10.1002/adfm.202007350>.
 - (16) Palazon, F.; El Ajjouri, Y.; Bolink, H. J. Making by Grinding: Mechanochemistry Boosts the Development of Halide Perovskites and Other Multinary Metal Halides. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10 (13), 1902499. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902499>.
 - (17) Im, J.-H.; Kim, H.-S.; Park, N.-G. Morphology-Photovoltaic Property Correlation in Perovskite Solar Cells: One-Step versus Two-Step Deposition of CH₃NH₃PbI₃. *APL Mater.* **2014**, 2 (8). <https://doi.org/10.1063/1.4891275>.
 - (18) Saliba, M.; Matsui, T.; Seo, J.-Y.; Domanski, K.; Correa-Baena, J.-P.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Tress, W.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Cesium-Containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9 (6), 1989–1997. <https://doi.org/10.1039/C5EE03874J>.
 - (19) Saidaminov, M. I.; Abdelhady, A. L.; Murali, B.; Alarousu, E.; Burlakov, V. M.; Peng, W.; Dursun, I.; Wang, L.; He, Y.; Maculan, G.; Goriely, A.; Wu, T.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. High-Quality Bulk Hybrid Perovskite Single Crystals within Minutes by Inverse Temperature Crystallization. *Nat. Commun.* **2015**, 6 (1), 7586. <https://doi.org/10.1038/ncomms8586>.
 - (20) 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>.
 - (21) Prochowicz, D.; Franckevičius, M.; Cieślak, A. M.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Lewiński, J. Mechanosynthesis 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>.
 - (22) 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>.
 - (23) Nandi, P.; Li, Z.; Kim, Y.; Ahn, T. K.; Park, N.-G.; Shin, H. Stabilizing Mixed Halide Lead Perovskites against Photoinduced Phase Segregation by A-Site Cation Alloying. *ACS Energy Lett.* **2021**, 6 (3), 837–847. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c02631>.
 - (24) Prochowicz, D.; Yadav, P.; Saliba, M.; Saski, M.; Zakeeruddin, S. M.; Lewiński, J.; Grätzel, M. Mechanosynthesis of Pure Phase Mixed-Cation MA_xFA_{1-x}PbI₃ Hybrid Perovskites: Photovoltaic Performance and Electrochemical Properties. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, 1 (4), 689–693. <https://doi.org/10.1039/C7SE00094D>.
 - (25) 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>.
 - (26) Saski, M.; Prochowicz, D.; Marynowski, W.; Lewiński, J. Mechanosynthesis, Optical, and Morphological Properties of MA, FA, Cs-SnX₃ (X = I, Br) and Phase-Pure Mixed-Halide MASnI₃Br_{3-x} Perovskites. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019 (22), 2680–2684.

<https://doi.org/10.1002/ejic.201801506>.

- (27) 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 Cs₂AgBiX₆ (X = Cl, Br, 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>.
- (28) 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**. <https://doi.org/10.1002/sml.202403685>.
- (29) Stoumpos, C. C.; Mao, L.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. Structure–Band Gap Relationships in Hexagonal Polytypes and Low-Dimensional Structures of Hybrid Tin Iodide Perovskites. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (1), 56–73. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02764>.
- (30) Tian, J.; Cordes, D. B.; Quarti, C.; Beljonne, D.; Slawin, A. M. Z.; Zysman-Colman, E.; Morrison, F. D. Stable 6H Organic–Inorganic Hybrid Lead Perovskite and Competitive Formation of 6H and 3C Perovskite Structure with Mixed A Cations. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2 (8), 5427–5437. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00419>.
- (31) Mączka, M.; Ptak, M.; Fedoruk, K.; Stefańska, D.; Gągor, A.; Zaręba, J. K.; Sieradzki, A. The Lattice Symmetrization Worked, but with a Plot Twist: Effects of Methylhydrazinium Doping of MAPbI₃ on Phase Transitions, Cation Dynamics and Photoluminescence. *J. Mater. Chem. C* **2024**, 12 (4), 1396–1405. <https://doi.org/10.1039/D3TC02723F>.
- (32) Trots, D. M.; Myagkota, S. V. High-Temperature Structural Evolution of Caesium and Rubidium Triiodoplumbates. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, 69 (10), 2520–2526. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.05.007>.
- (33) Grancini, G.; Nazeeruddin, M. K. Dimensional Tailoring of Hybrid Perovskites for Photovoltaics. *Nat. Rev. Mater.* **2019**, 4 (1), 4–22. <https://doi.org/10.1038/s41578-018-0065-0>.
- (34) 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>.
- (35) Duan, D.; Ge, C.; Rahaman, M. Z.; Lin, C. H.; Shi, Y.; Lin, H.; Hu, H.; Wu, T. Recent Progress with One-Dimensional Metal Halide Perovskites: From Rational Synthesis to Optoelectronic Applications. *NPG Asia Mater.* **2023**, 15 (1). <https://doi.org/10.1038/s41427-023-00465-0>.
- (36) Zhou, C.; Lin, H.; Lee, S.; Chaaban, M.; Ma, B. Organic-Inorganic Metal Halide Hybrids beyond Perovskites. *Mater. Res. Lett.* **2018**, 6 (10), 552–569. <https://doi.org/10.1080/21663831.2018.1500951>.
- (37) 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>.
- (38) Wilke, M.; Casati, N. Insight into the Mechanochemical Synthesis and Structural Evolution of Hybrid Organic-Inorganic Guanidinium Lead(II) Iodides. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, 24 (67), 17701–17711. <https://doi.org/10.1002/chem.201804066>.

- (39) Drozdowski, D.; Gągor, A.; Mączka, M. Methylhydrazinium Lead Iodide – One Dimensional Chain Phase with Excitonic Absorption and Large Energy Band Gap. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1249*, 131660. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131660>.
- (40) Xu, F.; Li, Y.; Liu, N.; Han, Y.; Zou, M.; Song, T. 1D Perovskitoid as Absorbing Material for Stable Solar Cells. *Crystals* **2021**, *11* (3), 241. <https://doi.org/10.3390/cryst11030241>.
- (41) Ma, C.; Shen, D.; Huang, B.; Li, X.; Chen, W. C.; Lo, M. F.; Wang, P.; Hon-Wah Lam, M.; Lu, Y.; Ma, B.; Lee, C. S. High Performance Low-Dimensional Perovskite Solar Cells Based on a One Dimensional Lead Iodide Perovskite. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (15), 8811–8817. <https://doi.org/10.1039/c9ta01859j>.
- (42) Alharbi, E. A.; Alyamani, A. Y.; Kubicki, D. J.; Uhl, A. R.; Walder, B. J.; Alanazi, A. Q.; Luo, J.; Burgos-Caminal, A.; Albadri, A.; Albrithen, H.; Alotaibi, M. H.; Moser, J.-E.; Zakeeruddin, S. M.; Giordano, F.; Emsley, L.; Grätzel, M. Atomic-Level Passivation Mechanism of Ammonium Salts Enabling Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 3008. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10985-5>.
- (43) Akin, S.; Dong, B.; Pfeifer, L.; Liu, Y.; Graetzel, M.; Hagfeldt, A. Organic Ammonium Halide Modulators as Effective Strategy for Enhanced Perovskite Photovoltaic Performance. *Adv. Sci.* **2021**, *8* (10), 2004593. <https://doi.org/10.1002/advs.202004593>.
- (44) Mahapatra, A.; Prochowicz, D.; Tavakoli, M. M.; Trivedi, S.; Kumar, P.; Yadav, P. A Review of Aspects of Additive Engineering in Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (1), 27–54. <https://doi.org/10.1039/C9TA07657C>.
- (45) Lee, S.-H.; Jeong, S.; Seo, S.; Shin, H.; Ma, C.; Park, N.-G. Acid Dissociation Constant: A Criterion for Selecting Passivation Agents in Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2021**, 1612–1621. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.1c00452>.
- (46) 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>.
- (47) Pham, N. D.; Yang, Y.; Hoang, M. T.; Wang, T.; Tiong, V. T.; Wilson, G. J.; Wang, H. 1D Pyrrolidinium Lead Iodide for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Energy Technol.* **2020**, *8* (4), 1900918. <https://doi.org/10.1002/ente.201900918>.
- (48) Cui, B. Bin; Han, Y.; Huang, B.; Zhao, Y.; Wu, X.; Liu, L.; Cao, G.; Du, Q.; Liu, N.; Zou, W.; Sun, M.; Wang, L.; Liu, X.; Wang, J.; Zhou, H.; Chen, Q. Locally Collective Hydrogen Bonding Isolates Lead Octahedra for White Emission Improvement. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13264-5>.
- (49) Zhao, J. Q.; Jing, C. Q.; Wu, J. H.; Zhang, W. F.; Feng, L. J.; Yue, C. Y.; Lei, X. W. Systematic Approach of One-Dimensional Lead Perovskites with Face-Sharing Connectivity to Realize Efficient and Tunable Broadband Light Emission. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (20), 10850–10859. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00515>.
- (50) Zienkiewicz, J. A.; Kałduńska, K.; Fedoruk, K.; Barros dos Santos, A. J.; Stefanski, M.; Paraguassu, W.; Muzioł, T. M.; Ptak, M. Luminescence and Dielectric Switchable Properties of a 1D (1,1,1-Trimethylhydrazinium)PbI₃ Hybrid Perovskitoid. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (51), 20886–20895. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03287>.
- (51) Nonato, A.; Rodríguez-Hernández, J. S.; Abreu, D. S.; Soares, C. C. S.; Gómez, M. A. P.;

- García-Fernández, A.; Señarís-Rodríguez, M. A.; Andújar, M. S.; Ayala, A. P.; Silva, R. X. da; Paschoal, C. W. A. Strong Electron–Phonon Coupling and Lattice Dynamics in One-Dimensional [(CH₃)₂NH₂]₃PbI₃ Hybrid Perovskite. *Chem. Mater.* **2025**, 37 (3), 1013–1026. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c02670>.
- (52) Kato, M.; Ito, H.; Hasegawa, M.; Ishii, K. Soft Crystals: Flexible Response Systems with High Structural Order. *Chem. – A Eur. J.* **2019**, 25 (20), 5105–5112. <https://doi.org/10.1002/chem.201805641>.
- (53) Liu, X.; Luo, D.; Lu, Z. H.; Yun, J. S.; Saliba, M.; Seok, S. Il; Zhang, W. Stabilization of Photoactive Phases for Perovskite Photovoltaics. *Nat. Rev. Chem.* **2023**, 7 (7), 462–479. <https://doi.org/10.1038/s41570-023-00492-z>.
- (54) Simenas, M.; Gagor, A.; Banys, J.; Maczka, M. Phase Transitions and Dynamics in Mixed Three- and Low-Dimensional Lead Halide Perovskites. *Chem. Rev.* **2024**, 124 (5), 2281–2326. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00532>.
- (55) Akin, S.; Arora, N.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Friend, R. H.; Dar, M. I. New Strategies for Defect Passivation in High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10 (13), 1903090. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903090>.
- (56) Simenas, M.; Gagor, A.; Banys, J.; Maczka, M. Phase Transitions and Dynamics in Mixed Three- and Low-Dimensional Lead Halide Perovskites. *Chem. Rev.* **2024**, 124 (5), 2281–2326. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00532>.
- (57) Wu, J.; Chen, J.; Wang, H. Phase Transition Kinetics of MAPbI₃ for Tetragonal-to-Orthorhombic Evolution. *JACS Au* **2023**, 3 (4), 1205–1212. <https://doi.org/10.1021/jacsau.3c00060>.
- (58) 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/acsenergylett.7b00981>.
- (59) 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>.
- (60) Celeste, A.; Capitani, F. Hybrid Perovskites under Pressure: Present and Future Directions. *J. Appl. Phys.* **2022**, 132 (22), 220903. <https://doi.org/10.1063/5.0128271>.
- (61) Szafranski, M.; Katrusiak, A.; Ståhl, K. Time-Dependent Transformation Routes of Perovskites CsPbBr₃ and CsPbCl₃ under High Pressure. *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9 (17), 10769–10779. <https://doi.org/10.1039/D1TA01875B>.
- (62) Jiang, S.; Luan, Y.; Jang, J. I.; Baikie, T.; Huang, X.; Li, R.; Saouma, F. O.; Wang, Z.; White, T. J.; Fang, J. Phase Transitions of Formamidinium Lead Iodide Perovskite under Pressure. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140 (42), 13952–13957. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09316>.
- (63) Szafranski, M.; Katrusiak, A. Photovoltaic Hybrid Perovskites under Pressure. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8 (11), 2496–2506. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00520>.
- (64) 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>.
- (65) Steele, J. A.; Lai, M.; Zhang, Y.; Lin, Z.; Hofkens, J.; Roelofs, M. B. J.; Yang, P. Phase

- Transitions and Anion Exchange in All-Inorganic Halide Perovskites. *Accounts Mater. Res.* **2020**, 1 (1), 3–15. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.0c00009>.
- (66) Zhumekenov, A. A.; Saidaminov, M. I.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. Stimuli-Responsive Switchable Halide Perovskites: Taking Advantage of Instability. *Joule* **2021**, 5 (8), 2027–2046. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.07.008>.
- (67) Liang, A.; Gonzalez-Platas, J.; Turnbull, R.; Popescu, C.; Fernandez-Guillen, I.; Abargues, R.; Boix, P. P.; Shi, L. T.; Errandonea, D. Reassigning the Pressure-Induced Phase Transitions of Methylammonium Lead Bromide Perovskite. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144 (43), 20099–20108. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c09457>.
- (68) Boström, H. L. B.; Hill, J. A.; Goodwin, A. L. Columnar Shifts as Symmetry-Breaking Degrees of Freedom in Molecular Perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (46), 31881–31894. <https://doi.org/10.1039/C6CP05730F>.
- (69) Boström, H. L. B. Tilts and Shifts in Molecular Perovskites. *CrystEngComm* **2020**, 22 (5), 961–968. <https://doi.org/10.1039/c9ce01950b>.
- (70) Boström, H. L. B.; Senn, M. S.; Goodwin, A. L. Recipes for Improper Ferroelectricity in Molecular Perovskites. *Nat. Commun.* **2018**, 9 (1), 2380. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04764-x>.
- (71) Egger, D. A.; Rappe, A. M.; Kronik, L. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites on the Move. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49 (3), 573–581. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00540>.
- (72) Leguy, A. M. A.; Frost, J. M.; McMahon, A. P.; Sakai, V. G.; Kochelmann, W.; Law, C.; Li, X.; Foglia, F.; Walsh, A.; O'Regan, B. C.; Nelson, J.; Cabral, J. T.; Barnes, P. R. F. The Dynamics of Methylammonium Ions in Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* **2015**, 6 (May). <https://doi.org/10.1038/ncomms8124>.
- (73) Gélvez-Rueda, M. C.; Cao, D. H.; Patwardhan, S.; Renaud, N.; Stoumpos, C. C.; Schatz, G. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Savenije, T. J.; Kanatzidis, M. G.; Grozema, F. C. Effect of Cation Rotation on Charge Dynamics in Hybrid Lead Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (30), 16577–16585. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06722>.
- (74) Kong, L.; Liu, G.; Gong, J.; Mao, L.; Chen, M.; Hu, Q.; Lü, X.; Yang, W.; Kanatzidis, M. G.; Mao, H. K. Highly Tunable Properties in Pressure-Treated Two-Dimensional Dion–Jacobson Perovskites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2020**, 117 (28), 16121–16126. <https://doi.org/10.1073/pnas.2003561117>.
- (75) Wolf, N. R.; Jaffe, A.; Slavney, A. H.; Mao, W. L.; Leppert, L.; Karunadasa, H. I. Tuning Defects in a Halide Double Perovskite with Pressure. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144 (45), 20763–20772. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c08607>.
- (76) Liang, Y.; Zang, Y.; Huang, X.; Tian, C.; Wang, X.; Cui, T. Broadband Emission Enhancement Induced by Self-Trapped Excited States in One-Dimensional EAPbI₃ Perovskite under Pressure. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124 (16), 8984–8991. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01553>.
- (77) Tyson, T. A.; Gao, W.; Chen, Y. S.; Ghose, S.; Yan, Y. Large Thermal Motion in Halide Perovskites. *Sci. Rep.* **2017**, 7 (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09220-2>.
- (78) Saliba, M.; Correa-Baena, J.-P.; Wolff, C. M.; Stollerfoht, M.; Phung, N.; Albrecht, S.; Neher, D.; Abate, A. How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n–i–p) and

- Inverted (p-i-n) Architectures. *Chem. Mater.* **2018**, 30 (13), 4193–4201. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00136>.
- (79) 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), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76742-7>.
- (80) Milot, R. L.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J.; Johnston, M. B.; Herz, L. M. Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25 (39), 6218–6227. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502340>.
- (81) Chen, T.; Chen, W.-L.; Foley, B. J.; Lee, J.; Ruff, J. P. C.; Ko, J. Y. P.; Brown, C. M.; Harriger, L. W.; Zhang, D.; Park, C.; Yoon, M.; Chang, Y.-M.; Choi, J. J.; Lee, S.-H. Origin of Long Lifetime of Band-Edge Charge Carriers in Organic–Inorganic Lead Iodide Perovskites. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, 114 (29), 7519–7524. <https://doi.org/10.1073/pnas.1704421114>.
- (82) 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. Chemie Int. Ed.* **2016**, 55 (49), 15392–15396. <https://doi.org/10.1002/anie.201609538>.
- (83) Wang, P.; Guan, J.; Galeschuk, D. T. K.; Yao, Y.; He, C. F.; Jiang, S.; Zhang, S.; Liu, Y.; Jin, M.; Jin, C.; Song, Y. Pressure-Induced Polymorphic, Optical, and Electronic Transitions of Formamidinium Lead Iodide Perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8 (10), 2119–2125. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b00665>.
- (84) Dimitrovska-Lazova, S.; Bukleski, M.; Tzvetkov, P.; Aleksovska, S.; Kovacheva, D. Crystal Structure of the High-Temperature Polymorph of C(NH₂)₃PbI₃ and Its Thermal Decomposition. *J. Alloys Compd.* **2021**, 864, 158104. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158104>.
- (85) Szafranski, M. Investigation of Phase Instabilities in Guanidinium Halogenoplumbates(II). *Thermochim. Acta* **1997**, 307 (2), 177–183. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00408-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00408-5).
- (86) Šimėnas, M.; Balčiūnas, S.; Gągor, A.; Pieniżek, A.; Tolborg, K.; Kinka, M.; Klimavicius, V.; Svirkas, 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>.
- (87) Li, H.; Wines, D.; Chen, B.; Yumigeta, K.; Sayyad, Y. M.; Kopaszek, J.; Yang, S.; Ataca, C.; Sargent, E. H.; Tongay, S. Abnormal Phase Transition and Band Renormalization of Guanidinium-Based Organic–Inorganic Hybrid Perovskite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13 (37), 44964–44971. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c14521>.
- (88) La Via, F.; Camarda, M.; La Magna, A. Mechanisms of Growth and Defect Properties of Epitaxial SiC. *Appl. Phys. Rev.* **2014**, 1 (3), 031301. <https://doi.org/10.1063/1.4890974>.
- (89) An, Y.; Hidalgo, J.; Perini, C. A. R.; Castro-Méndez, A.-F.; Vagott, J. N.; Bairley, K.; Wang, S.; Li, X.; Correa-Baena, J.-P. Structural Stability of Formamidinium- and Cesium-Based Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2021**, 6 (5), 1942–1969. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00354>.
- (90) 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>.

- (91) Li, Z.; Park, J.-S.; Walsh, A. Evolutionary Exploration of Polytypism in Lead Halide Perovskites. *Chem. Sci.* **2021**. <https://doi.org/10.1039/D1SC03098A>.
- (92) Wong, W. P. D.; Hanna, J. V.; Grimsdale, A. C. The Classification of 1D `perovskites'. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2021**, 77 (3), 408–415.
<https://doi.org/10.1107/S2052520621004376>.
- (93) Liu, Y.; Yuan, S.; Zheng, H.; Wu, M.; Zhang, S.; Lan, J.; Li, W.; Fan, J. Structurally Dimensional Engineering in Perovskite Photovoltaics. *Adv. Energy Mater.* **2023**, 13 (23).
<https://doi.org/10.1002/aenm.202300188>.
- (94) 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. Chemie Int. Ed.* **2016**, 55 (48), 14972–14977.
<https://doi.org/10.1002/anie.201607397>.
- (95) 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>.
- (96) Weber, O. J.; Marshall, K. L.; Dyson, L. M.; Weller, M. T. Structural Diversity in Hybrid Organic–Inorganic Lead Iodide Materials. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2015**, 71 (6), 668–678. <https://doi.org/10.1107/S2052520615019885>.
- (97) Panetta, R.; Righini, G.; Colapietro, M.; Barba, L.; Tedeschi, D.; Polimeni, A.; Ciccioli, A.; Latini, A. Azetidinium Lead Iodide: Synthesis, Structural and Physico-Chemical Characterization. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6 (21), 10135–10148.
<https://doi.org/10.1039/C8TA02210K>.
- (98) Kaltzoglou, A.; Elsenety, M. M.; Koutselas, I.; Kontos, A. G.; Papadopoulos, K.; Psycharis, V.; Raptopoulou, C. P.; Perganti, D.; Stergiopoulos, T.; Falaras, P. Synthesis, Characterization and Optoelectronic Properties of Chemically Stable (CH₃)₃SPbI_{3–x}Br_x and (CH₃)₃SPbI_{3–x}Cl_x (x = 0, 1, 2, 3) Perovskites. *Polyhedron* **2018**, 140, 67–73.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.030>.
- (99) Fedoruk-Piskorska, K.; Zaręba, J. K.; Zelewski, S. J.; Gągor, A.; Mączka, M.; Drobczyński, S.; Sieradzki, A. Three-State Dielectric Switching within a Narrow Temperature Range in Isopropylammonium Lead Iodide, a One-Dimensional Perovskite with Polar Phase. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, 16 (22), 28829–28837. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c03413>.
- (100) Yi, C.; Luo, J.; Meloni, S.; Boziki, A.; Ashari-Astani, N.; Grätzel, C.; Zakeeruddin, S. M.; Röthlisberger, U.; Grätzel, M. Entropic Stabilization of Mixed A-Cation ABX₃ Metal Halide Perovskites for High Performance Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9 (2), 656–662. <https://doi.org/10.1039/C5EE03255E>.
- (101) Prochowicz, D.; Runjhun, R.; Tavakoli, M. M.; Yadav, P.; Saski, M.; Alanazi, A. Q.; Kubicki, D. J.; Kaszukur, Z.; Zakeeruddin, S. M.; Lewiński, J.; Grätzel, M. Engineering of Perovskite Materials Based on Formamidinium and Cesium Hybridization for High-Efficiency Solar Cells. *Chem. Mater.* **2019**, 31 (5), 1620–1627. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04871>.
- (102) 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 Pbl 3 Hybrid Perovskites from Solid-State NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (40), 14173–14180. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07223>.
- (103) Kontos, A. G.; Kaltzoglou, A.; Siranidi, E.; Palles, D.; Angeli, G. K.; Arfanis, M. K.; Psycharis, V.; Raptis, Y. S.; Kamitsos, E. I.; Trikalitis, P. N.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G.; Falaras, P. Structural Stability, Vibrational Properties, and Photoluminescence in CsSnI₃ Perovskite upon the Addition of SnF₂. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (1), 84–91. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02318>.
- (104) Liu, Y.; Cleveland, I. J.; Tran, M. N.; Aydil, E. S. Stability of the Halide Double Perovskite Cs₂AgInBr₆. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, 14 (12), 3000–3006. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c00303>.
- (105) Fan, Y.; Liu, Q.; Zhang, Z.; Lien, S.-Y.; Xie, Y.; Liang, W.; Gao, P. Gold-Based Double Perovskite-Related Polymorphs: Low Dimensional with an Ultranarrow Bandgap. *Chem. Mater.* **2022**, 34 (4), 1544–1553. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03195>.
- (106) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. Il. Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. *Nature* **2015**, 517 (7535), 476–480. <https://doi.org/10.1038/nature14133>.
- (107) Opala, K.; Saski, M.; Marynowski, W.; Borkenhagen, A.; Lewiński, J. Exploring Polytype Formation in Double-Cation DMA x FA 1– x Pbl 3 Perovskites: Compositional Engineering and Phase Transitions. *Chem. Mater.* **2025**, 37 (3), 897–911. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c02255>.
- (108) Huang, Z.; Chen, B.; Sagar, L. K.; Hou, Y.; Proppe, A.; Kung, H.-T.; Yuan, F.; Johnston, A.; Saidaminov, M. I.; Jung, E. H.; Lu, Z.-H.; Kelley, S. O.; Sargent, E. H. Stable, Bromine-Free, Tetragonal Perovskites with 1.7 eV Bandgaps via A-Site Cation Substitution. *ACS Mater. Lett.* **2020**, 2 (7), 869–872. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00166>.
- (109) Giorgi, G.; Fujisawa, J.-I.; Segawa, H.; Yamashita, K. Organic–Inorganic Hybrid Lead Iodide Perovskite Featuring Zero Dipole Moment Guanidinium Cations: A Theoretical Analysis. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (9), 4694–4701. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00051>.
- (110) 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>.
- (111) Hou, X.; Hu, Y.; Liu, H.; Mei, A.; Li, X.; Duan, M.; Zhang, G.; Rong, Y.; Han, H. Effect of Guanidinium on Mesoscopic Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (1), 73–78. <https://doi.org/10.1039/C6TA08418D>.
- (112) Li, M.; Zhang, Y.; Gao, H.; Peng, Y.; Tang, S.; Yu, L.; Chen, R.; Huang, W. Guanidinium Chloride Passivated Perovskites for Efficient Solar Cells: The Role of Passivating Solvent. *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125 (5), 2866–2874. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11258>.
- (113) Chavan, R. D.; Prochowicz, D.; Tavakoli, M. M.; Yadav, P.; Hong, C. K. Surface Treatment of Perovskite Layer with Guanidinium Iodide Leads to Enhanced Moisture Stability and Improved Efficiency of Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, 7 (14), 2000105. <https://doi.org/10.1002/admi.202000105>.
- (114) Ding, Y.; Wu, Y.; Tian, Y.; Xu, Y.; Hou, M.; Zhou, B.; Luo, J.; Hou, G.; Zhao, Y.; Zhang, X. Effects

- of Guanidinium Cations on Structural, Optoelectronic and Photovoltaic Properties of Perovskites. *J. Energy Chem.* **2021**, *58*, 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.09.036>.
- (115) Zhang, Y.; Park, N. Tailoring the Functionality of Additives for Enhancing the Stability of Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33* (49). <https://doi.org/10.1002/adfm.202308577>.
- (116) Kuan, C.-H.; Ko, Y.-A.; Wei-Guang Diao, E. Surface and Interfacial Passivations for FASnI₃ Solar Cells with Co-Cations. *ACS Energy Lett.* **2023**, *8* (5), 2423–2425. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.3c00742>.
- (117) Chen, T.; He, R.; Zhang, F.; Hao, X.; Xuan, Z.; Wang, Y.; Wang, W.; Zhao, D.; Zhang, J.; Wu, L. GABr Post-Treatment for High-Performance MAPbI₃ Solar Cells on Rigid Glass and Flexible Substrate. *Nanomaterials* **2021**, *11* (3), 750. <https://doi.org/10.3390/nano11030750>.
- (118) Ma, J.; Qin, M.; Li, Y.; Zhang, T.; Xu, J.; Fang, G.; Lu, X. Guanidinium Doping Enabled Low-Temperature Fabrication of High-Efficiency All-Inorganic CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (48), 27640–27647. <https://doi.org/10.1039/C9TA10899H>.
- (119) Nazarenko, O.; Kotyrba, M. R.; Yakunin, S.; Aebli, M.; Rainò, G.; Benin, B. M.; Wörle, M.; Kovalenko, M. V. Guanidinium-Formamidinium Lead Iodide: A Layered Perovskite-Related Compound with Red Luminescence at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (11), 3850–3853. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b00194>.
- (120) Nazarenko, O.; Kotyrba, M. R.; Wörle, M.; Cuervo-Reyes, E.; Yakunin, S.; Kovalenko, M. V. Luminescent and Photoconductive Layered Lead Halide Perovskite Compounds Comprising Mixtures of Cesium and Guanidinium Cations. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (19), 11552–11564. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01204>.
- (121) 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, (NH₃C_mH_{2m}NH₃)(CH₃NH₃)_{n-1}Pb_nI_{3n+1} (m = 4–9; n = 1–4). *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (38), 12226–12238. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07712>.
- (122) Szafranski, M.; Katrusiak, A. Phase Transitions in the Layered Structure of Diguanidinium Tetraiodoplumbate. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (2), 1026–1035. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.1026>.
- (123) Jodlowski, A. D.; Roldán-Carmona, C.; Grancini, G.; Salado, M.; Ralaifarisoa, M.; Ahmad, S.; Koch, N.; Camacho, L.; de Miguel, G.; Nazeeruddin, M. K. Large Guanidinium Cation Mixed with Methylammonium in Lead Iodide Perovskites for 19% Efficient Solar Cells. *Nat. Energy* **2017**, *2* (12), 972–979. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0054-3>.
- (124) Mahapatra, A.; Runjhun, R.; Nawrocki, J.; Lewiński, J.; Kalam, A.; Kumar, P.; Trivedi, S.; Tavakoli, M. M.; Prochowicz, D.; Yadav, P. Elucidation of the Role of Guanidinium Incorporation in Single-Crystalline MAPbI₃ Perovskite on Ion Migration and Activation Energy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (20), 11467–11473. <https://doi.org/10.1039/D0CP01119C>.
- (125) Ferdani, D. W.; Pering, S. R.; Ghosh, D.; Kubiak, P.; Walker, A. B.; Lewis, S. E.; Johnson, A. L.; Baker, P. J.; Islam, M. S.; Cameron, P. J. Partial Cation Substitution Reduces Iodide Ion Transport in Lead Iodide Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (7), 2264–2272. <https://doi.org/10.1039/C9EE00476A>.

- (126) Kumar, G. S.; Sarkar, P. K.; Pradhan, B.; Hossain, M.; Rao, K. D. M.; Acharya, S. Large-Area Transparent Flexible Guanidinium Incorporated MAPbI₃ Microstructures for High-Performance Photodetectors with Enhanced Stability. *Nanoscale Horizons* **2020**, 5 (4), 696–704. <https://doi.org/10.1039/C9NH00774A>.
- (127) Gao, L.; Li, X.; Liu, Y.; Fang, J.; Huang, S.; Spanopoulos, I.; Li, X.; Wang, Y.; Chen, L.; Yang, G.; Kanatzidis, M. G. Incorporated Guanidinium Expands the CH₃NH₃PbI₃ Lattice and Enhances Photovoltaic Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12 (39), 43885–43891. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14925>.
- (128) Chen, M.; Kamarudin, M. A.; Baranwal, A. K.; Kapil, G.; Ripolles, T. S.; Nishimura, K.; Hirotani, D.; Sahamir, S. R.; Zhang, Z.; Ding, C.; Sanehira, Y.; Bisquert, J.; Shen, Q.; Hayase, S. High-Efficiency Lead-Free Wide Band Gap Perovskite Solar Cells via Guanidinium Bromide Incorporation. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, 4 (6), 5615–5624. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00413>.
- (129) Zhang, W.; Xiong, J.; Li, J.; Daoud, W. A. Guanidinium Induced Phase Separated Perovskite Layer for Efficient and Highly Stable Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7 (16), 9486–9496. <https://doi.org/10.1039/C9TA01893J>.
- (130) Alotaibi, M. H.; Alzahrani, Y. A.; Arora, N.; Alyamani, A.; Albadri, A.; Albrithen, H.; Al-Lehyani, I. H.; Alenzi, S. M.; Alanzi, A. Z.; Alghamdi, F. S.; Zakeeruddin, S. M.; Meloni, S.; Dar, M. I.; Grätzel, M. Halide Versus Nonhalide Salts: The Effects of Guanidinium Salts on the Structural, Morphological, and Photovoltaic Performances of Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL* **2020**, 4 (2), 1900234. <https://doi.org/10.1002/solr.201900234>.
- (131) Boziki, A.; Mladenović, M.; Grätzel, M.; Rothlisberger, U. Why Choosing the Right Partner Is Important: Stabilization of Ternary Cs_yGUA_xFA_(1-y-x)PbI₃ Perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22 (36), 20880–20890. <https://doi.org/10.1039/D0CP03882B>.
- (132) Mishra, A.; Hope, M. A.; Grätzel, M.; Emsley, L. A Complete Picture of Cation Dynamics in Hybrid Perovskite Materials from Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145 (2), 978–990. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c10149>.
- (133) 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>.
- (134) Tosado, G. A.; Zheng, E.; Yu, Q. Tuning Cesium–Guanidinium in Formamidinium Tin Triiodide Perovskites with an Ethylenediammonium Additive for Efficient and Stable Lead-Free Perovskite Solar Cells. *Mater. Adv.* **2020**, 1 (9), 3507–3517. <https://doi.org/10.1039/D0MA00520G>.
- (135) Ramos-Terrón, S.; Jodlowski, A. D.; Verdugo-Escamilla, C.; Camacho, L.; de Miguel, G. Relaxing the Goldschmidt Tolerance Factor: Sizable Incorporation of the Guanidinium Cation into a Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Perovskite. *Chem. Mater.* **2020**, 32 (9), 4024–4037. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00613>.
- (136) Hautzinger, M. P.; Pan, D.; Pigg, A. K.; Fu, Y.; Morrow, D. J.; Leng, M.; Kuo, M.-Y.; Spitha, N.; Lafayette, D. P.; Kohler, D. D.; Wright, J. C.; Jin, S. Band Edge Tuning of Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Perovskites by A Cation Size Revealed through Nanoplates. *ACS Energy*

- Lett.* **2020**, 5 (5), 1430–1437. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00450>.
- (137) 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>.
- (138) Yu, S.; Liu, H.; Wang, S.; Zhu, H.; Dong, X.; Li, X. Hydrazinium Cation Mixed FAPbI₃-Based Perovskite with 1D/3D Hybrid Dimension Structure for Efficient and Stable Solar Cells. *Chem. Eng. J.* **2021**, 403, 125724. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125724>.
- (139) Zhang, Y.; Grancini, G.; Fei, Z.; Shirzadi, E.; Liu, X.; Oveisi, E.; Tirani, F. F.; Scopelliti, R.; Feng, Y.; Nazeeruddin, M. K.; Dyson, P. J. Auto-Passivation of Crystal Defects in Hybrid Imidazolium/Methylammonium Lead Iodide Films by Fumigation with Methylamine Affords High Efficiency Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2019**, 58, 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.027>.
- (140) Ellis, C. L. C.; Javaid, H.; Smith, E. C.; Venkataraman, D. Hybrid Perovskites with Larger Organic Cations Reveal Autocatalytic Degradation Kinetics and Increased Stability under Light. *Inorg. Chem.* **2020**, 59 (17), 12176–12186. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01133>.
- (141) Nishimura, K.; Kamarudin, M. A.; Hirotani, D.; Hamada, K.; Shen, Q.; Iikubo, S.; Minemoto, T.; Yoshino, K.; Hayase, S. Lead-Free Tin-Halide Perovskite Solar Cells with 13% Efficiency. *Nano Energy* **2020**, 74, 104858. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104858>.
- (142) 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>.
- (143) 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. *Adv. Mater.* **2020**, 32 (11), 1906995. <https://doi.org/10.1002/adma.201906995>.
- (144) 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. *Sol. RRL* **2020**, 4 (9), 2000197. <https://doi.org/10.1002/solr.202000197>.
- (145) Zheng, G.; Li, L.; Wang, L.; Gao, X.; Zhou, H. The Investigation of an Amidine-Based Additive in the Perovskite Films and Solar Cells. *J. Semicond.* **2017**, 38 (1), 014001. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/38/1/014001>.
- (146) Liu, C.; Liu, S.; Wang, Y.; Chu, Y.; Yang, K.; Wang, X.; Gao, C.; Wang, Q.; Du, J.; Li, S.; Hu, Y.; Rong, Y.; Guo, L.; Mei, A.; Han, H. Improving the Performance of Perovskite Solar Cells via a Novel Additive of N ,1-Fluoroformamidinium Iodide with Electron-Withdrawing Fluorine Group. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31 (18). <https://doi.org/10.1002/adfm.202010603>.
- (147) Yu, W.; Zou, Y.; Wang, H.; Qi, S.; Wu, C.; Guo, X.; Liu, Y.; Chen, Z.; Qu, B.; Xiao, L. Breaking the Bottleneck of Lead-Free Perovskite Solar Cells through Dimensionality Modulation. *Chem. Soc. Rev.* **2024**, 53 (4). <https://doi.org/10.1039/d3cs00728f>.
- (148) Jasiūnas, R.; Gegevičius, R.; Franckevičius, M.; Phung, N.; Abate, A.; Gulbinas, V.

Suppression of Electron Trapping in MAPbI₃ Perovskite by Sr²⁺ Doping. *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.* **2020**, *14* (11), 2000307. <https://doi.org/10.1002/pssr.202000307>.

- (149) Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Hofstetter, A.; Walder, B. J.; Emsley, L. 113 Cd Solid-State NMR at 21.1 T Reveals the Local Structure and Passivation Mechanism of Cadmium in Hybrid and All-Inorganic Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (9), 2964–2971. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c01420>.
- (150) Abate, A. Stable Tin-Based Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2023**, *8* (4), 1896–1899. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.3c00282>.
- (151) Phung, N.; Félix, R.; Meggiolaro, D.; Al-Ashouri, A.; Sousa e Silva, G.; Hartmann, C.; Hidalgo, J.; Köbler, H.; Mosconi, E.; Lai, B.; Gunder, R.; Li, M.; Wang, K.-L.; Wang, Z.-K.; Nie, K.; Handick, E.; Wilks, R. G.; Marquez, J. A.; Rech, B.; Unold, T.; Correa-Baena, J.-P.; Albrecht, S.; De Angelis, F.; Bär, M.; Abate, A. The Doping Mechanism of Halide Perovskite Unveiled by Alkaline Earth Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (5), 2364–2374. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11637>.
- (152) Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Pinon, A.; Stevanato, G.; Hofstetter, A.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Emsley, L. Doping and Phase Segregation in Mn²⁺- and Co²⁺-Doped Lead Halide Perovskites from 133 Cs and 1 H NMR Relaxation Enhancement. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (5), 2326–2333. <https://doi.org/10.1039/C8TA11457A>.
- (153) Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Hofstetter, A.; Ummadisingu, A.; Emsley, L. Speciation of Lanthanide Metal Ion Dopants in Microcrystalline All-Inorganic Halide Perovskite CsPbCl₃. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146* (14), 9554–9563. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c11427>.
- (154) Narayanan, S.; Parikh, N.; Tavakoli, M. M.; Pandey, M.; Kumar, M.; Kalam, A.; Trivedi, S.; Prochowicz, D.; Yadav, P. Metal Halide Perovskites for Energy Storage Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021* (13), 1201–1212. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100015>.
- (155) Xie, H.; Wang, Z.; Chen, Z.; Pereyra, C.; Pols, M.; Gałkowski, K.; Anaya, M.; Fu, S.; Jia, X.; Tang, P.; Kubicki, D. J.; Agarwalla, A.; Kim, H.-S.; Prochowicz, D.; Borrisé, X.; Bonn, M.; Bao, C.; Sun, X.; Zakeeruddin, S. M.; Emsley, L.; Arbiol, J.; Gao, F.; Fu, F.; Wang, H. I.; Tielrooij, K.-J.; Stranks, S. D.; Tao, S.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Lira-Cantu, M. Decoupling the Effects of Defects on Efficiency and Stability through Phosphonates in Stable Halide Perovskite Solar Cells. *Joule* **2021**, *5* (5), 1246–1266. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.04.003>.
- (156) 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>.
- (157) Debbichi, L.; Lee, S.; Cho, H.; Rappe, A. M.; Hong, K.; Jang, M. S.; Kim, H. Mixed Valence Perovskite Cs₂Au₂I₆: A Potential Material for Thin-Film Pb-Free Photovoltaic Cells with Ultrahigh Efficiency. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (12). <https://doi.org/10.1002/adma.201707001>.
- (158) Cortecchia, D.; Dewi, H. A.; Yin, J.; Bruno, A.; Chen, S.; Baikie, T.; Boix, P. P.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Soci, C.; Mathews, N. Lead-Free MA₂CuCl_xBr_{4-x} Hybrid Perovskites. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (3), 1044–1052. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01896>.
- (159) Elseman, A. M.; Shalan, A. E.; Sajid, S.; Rashad, M. M.; Hassan, A. M.; Li, M. Copper-Substituted Lead Perovskite Materials Constructed with Different Halides for Working (CH₃NH₃)₂CuX₄-Based Perovskite Solar Cells from Experimental and Theoretical View. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (14), 11699–11707.

<https://doi.org/10.1021/acsami.8b00495>.

- (160) Valiente, R.; Rodríguez, F. Comment on “Copper-Substituted Lead Perovskite Materials Constructed with Different Halides for Working $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuX}_4$ -Based Perovskite Solar Cells from Experimental and Theoretical View.” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (34), 37807–37810. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11480>.
- (161) Lv, F.; Gao, C.; Zhou, H.-A.; Zhang, P.; Mi, K.; Liu, X. Nonvolatile Bipolar Resistive Switching Behavior in the Perovskite-like $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (29), 18985–18990. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04464>.
- (162) Han, J.; Nishihara, S.; Inoue, K.; Kurmoo, M. On the Nature of the Structural and Magnetic Phase Transitions in the Layered Perovskite-Like $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Fe}(\text{Cl})_4]$. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (4), 2068–2075. <https://doi.org/10.1021/ic402535u>.
- (163) Cheng, X.; Jing, L.; Yuan, Y.; Du, S.; Yao, Q.; Zhang, J.; Ding, J.; Zhou, T. Centimeter-Size Square 2D Layered Pb-Free Hybrid Perovskite Single Crystal $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ for Red Photoluminescence. *CrystEngComm* **2019**, *21* (27), 4085–4091. <https://doi.org/10.1039/C9CE00591A>.
- (164) Heger, G.; Mullen, D.; Knorr, K. On the Importance of Hydrogen Bonding for the Structural Phase Transitions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$. A Single-Crystal Neutron Diffraction Study. *Phys. Status Solidi* **1976**, *35* (2), 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210350225>.
- (165) Huang, T. J.; Thiang, Z. X.; Yin, X.; Tang, C.; Qi, G.; Gong, H. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_4$: A Compound with Two-Dimensional Organic–Inorganic Layered Perovskite Structure. *Chem. – A Eur. J.* **2016**, *22* (6), 2146–2152. <https://doi.org/10.1002/chem.201503680>.
- (166) Liu, X.; Huang, T. J.; Zhang, L.; Tang, B.; Zhang, N.; Shi, D.; Gong, H. Highly Stable, New, Organic-Inorganic Perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PdBBr}_4$: Synthesis, Structure, and Physical Properties. *Chem. – A Eur. J.* **2018**, *24* (19), 4991–4998. <https://doi.org/10.1002/chem.201800062>.
- (167) Liu, X.; Zhang, N.; Tang, B.; Li, M.; Zhang, Y.-W.; Yu, Z. G.; Gong, H. Highly Stable New Organic–Inorganic Hybrid 3D Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PdI}_3$ and 2D Perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Pd}_2\text{I}_7$: DFT Analysis, Synthesis, Structure, Transition Behavior, and Physical Properties. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (19), 5862–5872. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02524>.
- (168) Daub, M.; Ketterer, I.; Hillebrecht, H. Syntheses, Crystal Structures, and Optical Properties of the Hexagonal Perovskites Variants ABX_3 (B = Ni, A = Gu, FA, MA, X = Cl, Br; B = Mn, A = MA, X = Br). *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2018**, *644* (5), 280–287. <https://doi.org/10.1002/zaac.201700357>.
- (169) Xu, G.; Wang, C.; Li, Y.; Meng, W.; Luo, G.; Peng, M.; Xu, B.; Deng, Z. Solid-State Synthesis of Cesium Manganese Halide Nanocrystals in Glass with Bright and Broad Red Emission for White LEDs. *Chem. Sci.* **2023**, *14* (20), 5309–5315. <https://doi.org/10.1039/D3SC01084H>.
- (170) Jang, S. E.; Kim, M. J.; Lim, A. R. Effect of the Partial Substitution of Zn^{2+} Ions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{ZnCl}_4$ with Co^{2+} Ions on the Structure, Phase Transition, and Molecular Motion. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1195*, 179–183. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.117>.
- (171) Daub, M.; Stroh, R.; Hillebrecht, H. Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CoX}_4$ (X = Cl, Br, I, $\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$, $\text{Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5}$, $\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}$). *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2016**, *642* (3), 268–274. <https://doi.org/10.1002/zaac.201500738>.

- (172) Pérez-mato, J. M.; Mares, J. L.; Fernández, J.; Zúriga, J.; Tello, M. J.; Socías, C.; Arriandiaga, M. A. Structural Phase Transitions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{ZnCl}_4$ Crystals. *Phys. Status Solidi* **1981**, 68 (1), 29–38. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210680104>.
- (173) Srinivasan, T. K. K.; Mylrajan, M.; Rao, J. B. S. Vibrational Study of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{ZnCl}_4$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{ZnBr}_4$. *J. Raman Spectrosc.* **1992**, 23 (1), 21–27. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250230104>.
- (174) Horiuchi, K.; Ishihara, H.; Terao, H. Differential Scanning Calorimetry Studies on Structural Phase Transitions and Molecular Motions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MBr}_4$ and $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{MBr}_4$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{and Hg}$). *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, 12 (22), 4799–4806. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/22/312>.
- (175) Xiang, W.; Wang, Z.; Kubicki, D. J.; Wang, X.; Tress, W.; Luo, J.; Zhang, J.; Hofstetter, A.; Zhang, L.; Emsley, L.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. Ba-Induced Phase Segregation and Band Gap Reduction in Mixed-Halide Inorganic Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* **2019**, 10 (1), 4686. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12678-5>.
- (176) Galkowski, K.; Surrente, A.; Baranowski, M.; Zhao, B.; Yang, Z.; Sadhanala, A.; Mackowski, S.; Stranks, S. D.; Plochocka, P. Excitonic Properties of Low-Band-Gap Lead–Tin Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2019**, 4 (3), 615–621. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b02243>.
- (177) García-Espejo, G.; Rodríguez-Padrón, D.; Luque, R.; Camacho, L.; de Miguel, G. Mechanochemical Synthesis of Three Double Perovskites: $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{TlBiBr}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$. *Nanoscale* **2019**, 11 (35), 16650–16657. <https://doi.org/10.1039/C9NR06092H>.
- (178) Barbosa, K. K. F.; Aristizábal-Giraldo, D.; Osorio-Guillén, J. M.; Acuña, J. J. S.; Ferreira, F. F. Green-Chemistry Synthesis and Optical Properties of Lead-Free $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ Double Perovskite by a Mechanochemical Method. *RSC Mechanochemistry* **2024**, 1 (1), 69–77. <https://doi.org/10.1039/D3MR00024A>.
- (179) Breternitz, J.; Levchenko, S.; Hempel, H.; Gurieva, G.; Franz, A.; Hoser, A.; Schorr, S. Mechanochemical Synthesis of the Lead-Free Double Perovskite $\text{Cs}_2[\text{AgIn}]\text{Br}_6$ and Its Optical Properties. *J. Phys. Energy* **2019**, 1 (2), 025003. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab155b>.
- (180) Kent, G. T.; Morgan, E.; Albanese, K. R.; Kallistova, A.; Brumberg, A.; Kautzsch, L.; Wu, G.; Vishnoi, P.; Seshadri, R.; Cheetham, A. K. Elusive Double Perovskite Iodides: Structural, Optical, and Magnetic Properties. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2023**, 62 (32). <https://doi.org/10.1002/anie.202306000>.
- (181) Meyer, G. Halogen-Elpasolithe, VI [1] Erste Iod-Elpasolithe, $\text{Cs}_2\text{BIMIII}_6$ ($\text{BI} = \text{Li}, \text{Na}$) / Halo-Elpasolites, VI [1] The First Iodo-Elpasolites, $\text{Cs}_2\text{BIMIII}_6$ ($\text{BI} = \text{Li}, \text{Na}$). *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1980**, 35 (3), 394–396. <https://doi.org/10.1515/znb-1980-0327>.
- (182) Gundiah, G.; Brennan, K.; Yan, Z.; Samulon, E. C.; Wu, G.; Bizarri, G. A.; Derenzo, S. E.; Bourret-Courchesne, E. D. Structure and Scintillation Properties of Ce^{3+} -Activated $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$, Cs_3LaCl_6 , $\text{Cs}_2\text{NaLaBr}_6$, Cs_3LaBr_6 , $\text{Cs}_2\text{NaLaI}_6$ and Cs_3LaI_6 . *J. Lumin.* **2014**, 149, 374–384. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.09.057>.
- (183) Yang, P.; Doty, F. P.; Rodriguez, M. A.; Sanchez, M. R.; Zhou, X.; Shah, K. S. The Synthesis and Structures of Elpasolite Halide Scintillators. *MRS Proc.* **2009**, 1164, 1164-L11-05. <https://doi.org/10.1557/PROC-1164-L11-05>.

- (184) Zhang, Z.; Sun, Q.; Lu, Y.; Lu, F.; Mu, X.; Wei, S.-H.; Sui, M. Hydrogenated Cs₂AgBiBr₆ for Significantly Improved Efficiency of Lead-Free Inorganic Double Perovskite Solar Cell. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 3397. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31016-w>.
- (185) Karmakar, A.; Bernard, G. M.; Meldrum, A.; Oliynyk, A. O.; Michaelis, V. K. Tailorable Indirect to Direct Band-Gap Double Perovskites with Bright White-Light Emission: Decoding Chemical Structure Using Solid-State NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (24), 10780–10793. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c02198>.
- (186) Locardi, F.; Cirignano, M.; Baranov, D.; Dang, Z.; Prato, M.; Drago, F.; Ferretti, M.; Pinchetti, V.; Fanciulli, M.; Brovelli, S.; De Trizio, L.; Manna, L. Colloidal Synthesis of Double Perovskite Cs₂AgInCl₆ and Mn-Doped Cs₂AgInCl₆ Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (40), 12989–12995. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07983>.
- (187) Vasala, S.; Karppinen, M. A₂B'B''O₆ Perovskites: A Review. *Prog. Solid State Chem.* **2015**, *43* (1–2), 1–36. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001>.
- (188) Yang, J.; Siempelkamp, B. D.; Liu, D.; Kelly, T. L. Investigation of CH₃NH₃PbI₃ Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques. *ACS Nano* **2015**, *9* (2), 1955–1963. <https://doi.org/10.1021/nn506864k>.
- (189) Wang, Q.; Chen, B.; Liu, Y.; Deng, Y.; Bai, Y.; Dong, Q.; Huang, J. Scaling Behavior of Moisture-Induced Grain Degradation in Polycrystalline Hybrid Perovskite Thin Films. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (2), 516–522. <https://doi.org/10.1039/C6EE02941H>.
- (190) Wei, W.; Hu, Y. H. Catalytic Role of H₂O in Degradation of Inorganic–Organic Perovskite (CH₃NH₃PbI₃) in Air. *Int. J. Energy Res.* **2017**, *41* (7), 1063–1069. <https://doi.org/10.1002/er.3680>.
- (191) Raval, P.; Akhavan Kazemi, M. A.; Ruellou, J.; Trébosc, J.; Lafon, O.; Delevoye, L.; Sauvage, F.; Manjunatha Reddy, G. N. Examining a Year-Long Chemical Degradation Process and Reaction Kinetics in Pristine and Defect-Passivated Lead Halide Perovskites. *Chem. Mater.* **2023**, *35* (7), 2904–2917. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c03803>.
- (192) Aristidou, N.; Eames, C.; Sanchez-Molina, I.; Bu, X.; Kosco, J.; Islam, M. S.; Haque, S. A. Fast Oxygen Diffusion and Iodide Defects Mediate Oxygen-Induced Degradation of Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 15218. <https://doi.org/10.1038/ncomms15218>.
- (193) Aristidou, N.; Sanchez-Molina, I.; Chotchuangchutchaval, T.; Brown, M.; Martinez, L.; Rath, T.; Haque, S. A. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. *Angew. Chemie* **2015**, *127* (28), 8326–8330. <https://doi.org/10.1002/ange.201503153>.
- (194) Zhang, Z.; Huang, Y.; Jin, J.; Jiang, Y.; Xu, Y.; Zhu, J.; Zhao, D. Mechanistic Understanding of Oxidation of Tin-based Perovskite Solar Cells and Mitigation Strategies. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2023**. <https://doi.org/10.1002/anie.202308093>.
- (195) Wang, X.; Gong, J.; Shan, X.; Zhang, M.; Xu, Z.; Dai, R.; Wang, Z.; Wang, S.; Fang, X.; Zhang, Z. In Situ Monitoring of Thermal Degradation of CH₃NH₃PbI₃ Films by Spectroscopic Ellipsometry. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (2), 1362–1369. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12275>.
- (196) Conings, B.; Drijkoningen, J.; Gauquelin, N.; Babayigit, A.; D'Haen, J.; D'Olieslaeger, L.; Ethirajan, A.; Verbeeck, J.; Manca, J.; Mosconi, E.; Angelis, F. De; Boyen, H.-G. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*

- (15), 1500477. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500477>.
- (197) Tang, X.; Brandl, M.; May, B.; Levchuk, I.; Hou, Y.; Richter, M.; Chen, H.; Chen, S.; Kahmann, S.; Osvet, A.; Maier, F.; Steinrück, H.-P.; Hock, R.; Matt, G. J.; Brabec, C. J. Photoinduced Degradation of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Semiconductors. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4 (41), 15896–15903. <https://doi.org/10.1039/C6TA06497C>.
- (198) Domanski, K.; Roose, B.; Matsui, T.; Saliba, M.; Turren-Cruz, S.-H.; Correa-Baena, J.-P.; Carmona, C. R.; Richardson, G.; Foster, J. M.; De Angelis, F.; Ball, J. M.; Petrozza, A.; Mine, N.; Nazeeruddin, M. K.; Tress, W.; Grätzel, M.; Steiner, U.; Hagfeldt, A.; Abate, A. Migration of Cations Induces Reversible Performance Losses over Day/Night Cycling in Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2017**, 10 (2), 604–613. <https://doi.org/10.1039/C6EE03352K>.
- (199) Xu, R.-P.; Li, Y.-Q.; Jin, T.-Y.; Liu, Y.-Q.; Bao, Q.-Y.; O’Carroll, C.; Tang, J.-X. In Situ Observation of Light Illumination-Induced Degradation in Organometal Mixed-Halide Perovskite Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10 (7), 6737–6746. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b18389>.
- (200) Ho, K.; Wei, M.; Sargent, E. H.; Walker, G. C. Grain Transformation and Degradation Mechanism of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Perovskite under Humidity and Light. *ACS Energy Lett.* **2021**, 6 (3), 934–940. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c02247>.
- (201) Brennan, M. C.; Sergiu Draguta, Prashant V. Kamat, M. K. Light-Induced Anion Phase Segregation in Mixed Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2018**, 3 (1), 204–213. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b01151><https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b01151>.
- (202) Bag, M.; Renna, L. A.; Adhikari, R. Y.; Karak, S.; Liu, F.; Lahti, P. M.; Russell, T. P.; Tuominen, M. T.; Venkataraman, D. Kinetics of Ion Transport in Perovskite Active Layers and Its Implications for Active Layer Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (40), 13130–13137. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08535>.
- (203) Chen, Y.; Zhou, H. Defects Chemistry in High-Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **2020**, 128 (6). <https://doi.org/10.1063/5.0012384>.
- (204) Mundt, L. E.; Schelhas, L. T. Structural Evolution During Perovskite Crystal Formation and Degradation: In Situ and Operando X-Ray Diffraction Studies. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10 (26). <https://doi.org/10.1002/aenm.201903074>.
- (205) Merdasa, A.; Bag, M.; Tian, Y.; Källman, E.; Dobrovolsky, A.; Scheblykin, I. G. Super-Resolution Luminescence Microspectroscopy Reveals the Mechanism of Photoinduced Degradation in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (19), 10711–10719. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03512>.
- (206) Boyd, C. C.; Cheacharoen, R.; Leijtens, T.; McGehee, M. D. Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics. *Chem. Rev.* **2019**, 119 (5), 3418–3451. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00336>.
- (207) Smecca, E.; Valenzano, V.; Deretzi, I.; Valastro, S.; Carallo, S.; Colella, S.; Mannino, G.; Rizzo, A.; La Magna, A.; Alberti, A. In-Situ Degradation Pathway Analyses on Hybrid Perovskites with Mixed Cations and Anions. *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126 (39), 16825–16833. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c04330>.
- (208) 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>.

- (209) Zhao, L.; Kerner, R. A.; Xiao, Z.; Lin, Y. L.; Lee, K. M.; Schwartz, J.; Rand, B. P. Redox Chemistry Dominates the Degradation and Decomposition of Metal Halide Perovskite Optoelectronic Devices. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (3), 595–602. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00320>.
- (210) Besleaga, C.; Abramiuc, L. E.; Stancu, V.; Tomulescu, A. G.; Sima, M.; Trinca, L.; Plugaru, N.; Pintilie, L.; Nemnes, G. A.; Iliescu, M.; Svavarsson, H. G.; Manolescu, A.; Pintilie, I. Iodine Migration and Degradation of Perovskite Solar Cells Enhanced by Metallic Electrodes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (24), 5168–5175. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02375>.
- (211) Shlenskaya, N. N.; Belich, N. A.; Grätzel, M.; Goodilin, E. A.; Tarasov, A. B. Light-Induced Reactivity of Gold and Hybrid Perovskite as a New Possible Degradation Mechanism in Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (4), 1780–1786. <https://doi.org/10.1039/C7TA10217H>.
- (212) Lee, I.; Yun, J. H.; Son, H. J.; Kim, T.-S. Accelerated Degradation Due to Weakened Adhesion from Li-TFSI Additives in Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (8), 7029–7035. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14089>.
- (213) Nakamura, Y.; Shibayama, N.; Fujiwara, K.; Koganezawa, T.; Miyasaka, T. Degradation Mechanism of Halide Perovskite Crystals under Concurrent Light and Humidity Exposure. *ACS Mater. Lett.* **2022**, *4* (12), 2409–2414. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.2c00744>.
- (214) Halder, A.; Choudhury, D.; Ghosh, S.; Subbiah, A. S.; Sarkar, S. K. Exploring Thermochromic Behavior of Hydrated Hybrid Perovskites in Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (16), 3180–3184. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01426>.
- (215) Zhu, Z.; Hadjiev, V. G.; Rong, Y.; Guo, R.; Cao, B.; Tang, Z.; Qin, F.; Li, Y.; Wang, Y.; Hao, F.; Venkatesan, S.; Li, W.; Baldelli, S.; Guloy, A. M.; Fang, H.; Hu, Y.; Yao, Y.; Wang, Z.; Bao, J. Interaction of Organic Cation with Water Molecule in Perovskite MAPbI₃: From Dynamic Orientational Disorder to Hydrogen Bonding. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (20), 7385–7393. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02883>.
- (216) Kundu, S.; Kelly, T. L. In Situ Studies of the Degradation Mechanisms of Perovskite Solar Cells. *EcoMat* **2020**, *2* (2). <https://doi.org/10.1002/eom2.12025>.
- (217) Hidalgo, J.; Kaiser, W.; An, Y.; Li, R.; Oh, Z.; Castro-Méndez, A.-F.; LaFollette, D. K.; Kim, S.; Lai, B.; Breternitz, J.; Schorr, S.; Perini, C. A. R.; Mosconi, E.; De Angelis, F.; Correa-Baena, J.-P. Synergistic Role of Water and Oxygen Leads to Degradation in Formamidinium-Based Halide Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c05657>.
- (218) Wang, X.; Fan, Y.; Wang, L.; Chen, C.; Li, Z.; Liu, R.; Meng, H.; Shao, Z.; Du, X.; Zhang, H.; Cui, G.; Pang, S. Perovskite Solution Aging: What Happened and How to Inhibit? *Chem* **2020**, *6* (6), 1369–1378. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.02.016>.
- (219) Bravetti, G.; Taurisano, N.; Moliterni, A.; Vicent-Luna, J. M.; Altamura, D.; Aiello, F.; Vanni, N.; Capodilupo, A.-L.; Carallo, S.; Gigli, G.; Uccello-Barretta, G.; Balzano, F.; Giannini, C.; Tao, S.; Colella, S.; Rizzo, A. Solution Aging Promotes the Formation of Hexagonal Polytypes in Mixed-Cation/-Halide Perovskites. *Chem. Mater.* **2024**, *36* (7), 3150–3163. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c02694>.
- (220) Lim, J.; Kim, J.; Davies-Jones, J.; Danaie, M.; Choi, E.; Shim, H.; Chen, L.; Kim, J.; Kim, J.; Davies, P. R.; Seidel, J.; Green, M.; Stranks, S. D.; Seok, S. Il; Yun, J. Benign

Methylformamidine Byproduct Induced by Cation Heterogeneity Inhibits Local Formation of δ -Phase Perovskites. *Energy Environ. Sci.* **2024**. <https://doi.org/10.1039/D4EE03058C>.

- (221) 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>.
- (222) Leguy, A. M. A.; Hu, Y.; Campoy-Quiles, M.; Alonso, M. I.; Weber, O. J.; Azarhoosh, P.; van Schilfgaarde, M.; Weller, M. T.; Bein, T.; Nelson, J.; Docampo, P.; Barnes, P. R. F. Reversible Hydration of CH₃NH₃PbI₃ in Films, Single Crystals, and Solar Cells. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (9), 3397–3407. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00660>.
- (223) Christians, J. A.; Miranda Herrera, P. A.; Kamat, P. V. Transformation of the Excited State and Photovoltaic Efficiency of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite upon Controlled Exposure to Humidified Air. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (4), 1530–1538. <https://doi.org/10.1021/ja511132a>.
- (224) Huisman, B. A. H.; Palazon, F.; Bolink, H. J. Zero-Dimensional Hybrid Organic–Inorganic Lead Halides and Their Post-Synthesis Reversible Transformation into Three-Dimensional Perovskites. *Inorg. Chem.* **2021**, acs.inorgchem.1c00212. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00212>.
- (225) Pascual, J.; Di Girolamo, D.; Flatken, M. A.; Aldamasy, M. H.; Li, G.; Li, M.; Abate, A. Lights and Shadows of DMSO as Solvent for Tin Halide Perovskites. *Chem. – A Eur. J.* **2022**, 28 (12). <https://doi.org/10.1002/chem.202103919>.
- (226) Monga, A.; Bagchi, S.; Sharma, A. Iodine/DMSO Oxidations: A Contemporary Paradigm in C–N Bond Chemistry. *New J. Chem.* **2018**, 42 (3), 1551–1576. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04513A>.
- (227) Valenzano, V.; Cesari, A.; Balzano, F.; Milella, A.; Fracassi, F.; Listorti, A.; Gigli, G.; Rizzo, A.; Uccello-Barretta, G.; Colella, S. Methylammonium-Formamidine Reactivity in Aged Organometal Halide Perovskite Inks. *Cell Reports Phys. Sci.* **2021**, 2 (5), 100432. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100432>.
- (228) Lee, S. J.; Shin, S. S.; Kim, Y. C.; Kim, D.; Ahn, T. K.; Noh, J. H.; Seo, J.; Seok, S. Il. Fabrication of Efficient Formamidine Tin Iodide Perovskite Solar Cells through SnF₂–Pyrazine Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (12), 3974–3977. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00142>.
- (229) Chen, L.; Hu, M.; Risqi, A. M.; Noh, E.; Lee, Y.; Seok, S. Il. Unraveling the Influence of Solvent on Side Reactions between Formamidine Lead Triiodide and Methylammonium Cations. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146 (14), 10159–10166. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c01779>.
- (230) Zhang, L.; Miao, J.; Li, J.; Li, Q. Halide Perovskite Materials for Energy Storage Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30 (40), 2003653. <https://doi.org/10.1002/adfm.202003653>.
- (231) Karmakar, A.; Bhattacharya, A.; Bernard, G. M.; Mar, A.; Michaelis, V. K. Revealing the Local Sn and Pb Arrangements in CsSn_xPb_{1–x}Br₃ Perovskites with Solid-State NMR Spectroscopy. *ACS Mater. Lett.* **2021**, 3 (3), 261–267. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00596>.
- (232) Leijtens, T.; Prasanna, R.; Gold-Parker, A.; Toney, M. F.; McGehee, M. D. Mechanism of Tin Oxidation and Stabilization by Lead Substitution in Tin Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2 (9), 2159–2165. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.7b00636>.

- (233) Yan, X.; Fan, W.; Cheng, F.; Sun, H.; Xu, C.; Wang, L.; Kang, Z.; Zhang, Y. Ion Migration in Hybrid Perovskites: Classification, Identification, and Manipulation. *Nano Today* **2022**, *44*, 101503. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2022.101503>.
- (234) 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>.
- (235) 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>.
- (236) Awais, M.; Kirsch, R. L.; Yeddu, V.; Saidaminov, M. I. Tin Halide Perovskites Going Forward: Frost Diagrams Offer Hints. *ACS Mater. Lett.* **2021**, *3* (3), 299–307. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00571>.
- (237) Li, S.; Yang, F.; Chen, M.; Yang, J.; Jiang, L.; Sun, Y.; Nirmala Graced, A.; Jain, S. M.; Liu, H. Additive Engineering for Improving the Stability of Tin-Based Perovskite (FASnI₃) Solar Cells. *Sol. Energy* **2022**, *243*, 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.07.009>.
- (238) Song, T.-B.; Yokoyama, T.; Stoumpos, C. C.; Logsdon, J.; Cao, D. H.; Wasielewski, M. R.; Aramaki, S.; Kanatzidis, M. G. Importance of Reducing Vapor Atmosphere in the Fabrication of Tin-Based Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (2), 836–842. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10734>.
- (239) Gu, F.; Ye, S.; Zhao, Z.; Rao, H.; Liu, Z.; Bian, Z.; Huang, C. Improving Performance of Lead-Free Formamidinium Tin Triiodide Perovskite Solar Cells by Tin Source Purification. *Sol. RRL* **2018**, *2* (10), 1800136. <https://doi.org/10.1002/solr.201800136>.
- (240) Pascual, J.; Flatken, M.; Félix, R.; Li, G.; Turren-Cruz, S.; Aldamasy, M. H.; Hartmann, C.; Li, M.; Di Girolamo, D.; Nasti, G.; Hüsam, E.; Wilks, R. G.; Dallmann, A.; Bär, M.; Hoell, A.; Abate, A. Fluoride Chemistry in Tin Halide Perovskites. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, *60* (39), 21583–21591. <https://doi.org/10.1002/anie.202107599>.
- (241) Gu, F.; Wang, C.; Zhao, Z.; Zhan, G.; Liu, Z.; Bian, Z.; Huang, C. Tin(II) Acetylacetonate as a New Type of Tin Compensator Additive for Tin-Based Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (37), 44157–44164. <https://doi.org/10.1021/acsmami.1c08208>.
- (242) Jokar, E.; Chien, C.-H.; Fathi, A.; Rameez, M.; Chang, Y.-H.; Diau, E. W.-G. Slow Surface Passivation and Crystal Relaxation with Additives to Improve Device Performance and Durability for Tin-Based Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (9), 2353–2362. <https://doi.org/10.1039/C8EE00956B>.
- (243) 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>.
- (244) 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>.
- (245) Lai, H.; Olthof, S.; Ren, S.; Kothandaraman, R. K.; Diethelm, M.; Jeangros, Q.; Hany, R.; Tiwari,

- A. N.; Zhao, D.; Fu, F. Unveiling the Gel 2 -Assisted Oriented Growth of Perovskite Crystallite for High-Performance Flexible Sn Perovskite Solar Cells. *ENERGY Environ. Mater.* **2024**. <https://doi.org/10.1002/eem2.12791>.
- (246) Ng, C. H.; Nishimura, K.; Ito, N.; Hamada, K.; Hirotsu, D.; Wang, Z.; Yang, F.; Likubo, S.; Shen, Q.; Yoshino, K.; Minemoto, T.; Hayase, S. Role of Gel2 and SnF₂ Additives for SnGe Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2019**, *58*, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.026>.
- (247) Ball, M. L.; Milić, J. V.; Loo, Y.-L. The Emerging Role of Halogen Bonding in Hybrid Perovskite Photovoltaics. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (6), 2495–2502. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03117>.
- (248) Ji, Q.; Wu, Y.; Gao, X.; Zhang, T.; Zhou, Y.; Zhang, Y.; Ju, M.; Wang, J.; Zeng, X. C. Influence of Organic-Cation Defects on Optoelectronic Properties of ASnI₃ Perovskites A=HC(NH₂)₂, CH₃NH₃. *Angew. Chemie* **2023**, *135* (18). <https://doi.org/10.1002/ange.202213386>.
- (249) 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. Mater.* **2016**, *26* (20), 3417–3423. <https://doi.org/10.1002/adfm.201505127>.
- (250) Xie, G.; Xu, L.; Sun, L.; Xiong, Y.; Wu, P.; Hu, B. Insight into the Reaction Mechanism of Water, Oxygen and Nitrogen Molecules on a Tin Iodine Perovskite Surface. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (10), 5779–5793. <https://doi.org/10.1039/C8TA11705E>.
- (251) Huang, Y.; Jiang, Y.; Zou, S.; Zhang, Z.; Jin, J.; He, R.; Hu, W.; Ren, S.; Zhao, D. Substitution of Ethylammonium Halides Enabling Lead-Free Tin-Based Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (12), 15775–15784. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c00299>.
- (252) Ji, L.; Zhang, T.; Wang, Y.; Liu, D.; Chen, H.; Zheng, H.; Peng, X.; Yuan, S.; Chen, Z. D.; Li, S. Regulating Crystallization Dynamics and Crystal Orientation of Methylammonium Tin Iodide Enables High-Efficiency Lead-Free Perovskite Solar Cells. *Nanoscale* **2022**, *14* (4), 1219–1225. <https://doi.org/10.1039/D1NR06802D>.
- (253) Ji, L.; Liu, D.; Wang, Y.; Zhang, T.; Chen, H.; Li, Y.; Zheng, H.; Yang, Y.; David Chen, Z.; Yang, W.; Chen, L.; Li, S. Large Organic Cation Incorporation Induces Vertical Orientation Growth of Sn-Based Perovskites for High Efficiency Solar Cells. *Chem. Eng. J.* **2020**, *402*, 125133. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125133>.
- (254) Pisanu, A.; Speltini, A.; Quadrelli, P.; Drera, G.; Sangaletti, L.; Malavasi, L. Enhanced Air-Stability of Sn-Based Hybrid Perovskites Induced by Dimethylammonium (DMA): Synthesis, Characterization, Aging and Hydrogen Photogeneration of the MA_{1-x}DMA_xSnBr₃ System. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (23), 7020–7026. <https://doi.org/10.1039/C9TC01743G>.
- (255) Dhamaniya, B. P.; Chhillar, P.; Roose, B.; Dutta, V.; Pathak, S. K. Unraveling the Effect of Crystal Structure on Degradation of Methylammonium Lead Halide Perovskite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (25), 22228–22239. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b00831>.
- (256) Wieczorek, A.; Kuba, A. G.; Sommerhäuser, J.; Caceres, L. N.; Wolff, C. M.; Siol, S. Advancing High-Throughput Combinatorial Aging Studies of Hybrid Perovskite Thin Films via Precise Automated Characterization Methods and Machine Learning Assisted Analysis. *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12* (12), 7025–7035. <https://doi.org/10.1039/D3TA07274F>.
- (257) Wincukiewicz, A.; Jasinski, J. B.; Tokarczyk, M.; Pietruszka, R.; Godlewski, M.; Kaminska, M. The Effects of Doping and Coating on Degradation Kinetics in Perovskites. *Sol. Energy Mater.*

Sol. Cells **2021**, *230*, 111142. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111142>.

- (258) Karmakar, A.; Bhattacharya, A.; Sarkar, D.; Bernard, G. M.; Mar, A.; Michaelis, V. K. Influence of Hidden Halogen Mobility on Local Structure of CsSn(Cl_{1-x}Br_x)₃ Mixed-Halide Perovskites by Solid-State NMR. *Chem. Sci.* **2021**, *12* (9), 3253–3263. <https://doi.org/10.1039/D0SC05614F>.
- (259) 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 Cs₂SnI₆. *npj Mater. Degrad.* **2019**, *3* (1), 7. <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0068-3>.
- (260) Smith, M. A.; Chen, M.; Dai, Z.; Antolini, C.; Jayasekara, G. K.; Yadavalli, S. K.; Reinhart, B. J.; Padture, N. P.; Hayes, D. Real-Time Investigation of Sn(II) Oxidation in Pb-Free Halide Perovskites by X-Ray Absorption and Mössbauer Spectroscopy. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (5), 4327–4332. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01143>.
- (261) Ostwald, W. Prinzipien Der Chemie: Eine Einleitung in Alle Chemischen Lehrbücher. *Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig* **1907**.
- (262) Hwang, S.; Grätz, S.; Borchardt, L. A Guide to Direct Mechanochemistry. *Chem. Commun.* **2022**, *58* (11), 1661–1671. <https://doi.org/10.1039/D1CC05697B>.
- (263) Lea, M. C. I. Disruption of the Silver Haloid Molecule by Mechanical Force, London, Edinburgh Dublin Philos. J. Sci. **1892**, *34*, 46–50.
- (264) Friščić, T.; Mottillo, C.; Titi, H. M. Mechanochemistry for Synthesis. *Angew. Chemie* **2020**, *132* (3), 1030–1041. <https://doi.org/10.1002/ange.201906755>.
- (265) DeSantis, D.; Mason, J. A.; James, B. D.; Houchins, C.; Long, J. R.; Veenstra, M. Techno-Economic Analysis of Metal–Organic Frameworks for Hydrogen and Natural Gas Storage. *Energy & Fuels* **2017**, *31* (2), 2024–2032. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02510>.
- (266) 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>.
- (267) Budny-Godlewski, K.; Justyniak, I.; Leszczyński, M. K.; Lewiński, J. Mechanochemical and Slow-Chemistry Radical Transformations: A Case of Diorganozinc Compounds and TEMPO. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (30), 7149–7155. <https://doi.org/10.1039/C9SC01396B>.
- (268) 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>.
- (269) <https://www.borchardt-group.com/mechanochemistry>.
- (270) Howard, J. L.; Cao, Q.; Browne, D. L. Mechanochemistry as an Emerging Tool for Molecular Synthesis: What Can It Offer? *Chem. Sci.* **2018**, *9* (12), 3080–3094. <https://doi.org/10.1039/C7SC05371A>.
- (271) Bolt, R. R. A.; Leitch, J. A.; Jones, A. C.; Nicholson, W. I.; Browne, D. L. Continuous Flow Mechanochemistry: Reactive Extrusion as an Enabling Technology in Organic Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51* (11), 4243–4260. <https://doi.org/10.1039/D1CS00657F>.

- (272) J. Lewiński, M. Dutkiewicz, M. Lesiuk, W. Śliwiński, K. Zelga, I. Justyniak, J. L. Solid-State Conversion of the Solvated Dimer $[\{tBuZn(\mu-OtBu)(Thf)\}_2]$ into a Long Overlooked Trimeric $[\{tBuZnOtBu\}_3]$ Species. *Angew. Chemie* **2010**, 49 (44), 8266–8269. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201004504>.
- (273) 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>.
- (274) P. Krupiński, A. Kornowicz, K. Sokołowski, A. M. Cieślak, J. L. Applying Mechanochemistry for Bottom-Up Synthesis and Host–Guest Surface Modification of Semiconducting Nanocrystals: A Case of Water-Soluble β -Cyclodextrin-Coated Zinc Oxide. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22 (23), 7817–7823. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201600182>.
- (275) A. M. Cieślak, E. Janecek, K. Sokołowski, T. Ratajczyk, M. K. Leszczyński, O. A. Scherman, J. L. Photo-Induced Interfacial Electron Transfer of ZnO Nanocrystals to Control Supramolecular Assembly in Water. *Nanoscale* **2017**, No. 42. <https://doi.org/DOIhttps://doi.org/10.1039/C7NR03095A>.
- (276) M. Wolska-Pietkiewicz, A. Grala, I. Justyniak, D. Hryciuk, M. Jędrzejewska, J. Grzonka, K. J. Kurzydłowski, J. L. From Well-Defined Alkylzinc Phosphinates to Quantum-Sized ZnO Nanocrystals. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, 23 (49), 11856–11865.
- (277) W. Marynowski, M. Saski, B. Patuba, M. Pisarek, J. L. An Innovative Solid-State Approach to Zinc Orthostannate: Remarkable Sintering Temperature Reduction via Lithium Doping and Mechanochemical Activation of Low-Melting Precursors. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2022**, 4 (5), 2253–2263. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00078>.
- (278) Shin, G. S.; Zhang, Y.; Park, N.-G. Stability of Precursor Solution for Perovskite Solar Cell: Mixture (FAI + PbI₂) versus Synthetic FAPbI₃ Crystal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12 (13), 15167–15174. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23086>.
- (279) 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>.
- (280) Wilkening, M.; Düvel, A.; Preishuber-Pflügl, F.; da Silva, K.; Breuer, S.; Šepelák, V.; Heitjans, P. Structure and Ion Dynamics of Mechanothesized Oxides and Fluorides. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2017**, 232 (1–3), 107–127. <https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1963>.
- (281) 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. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, 1 (4), 689–693. <https://doi.org/10.1039/C7SE00094D>.
- (282) 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. Sen. 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>.
- (283) 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>.

- (284) Aleksanyan, E.; Aprahamian, A.; Mukasyan, A. S.; Harutyunyan, V.; Manukyan, K. V. Mechanisms of Mechanochemical Synthesis of Cesium Lead Halides: Pathways toward Stabilization of α -CsPbI₃. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55* (20), 8665–8678. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04617-3>.
- (285) Palazon, F.; El Ajjouri, Y.; Sebastia-Luna, P.; Lauciello, S.; Manna, L.; Bolink, H. J. Mechanochemical Synthesis of Inorganic Halide Perovskites: Evolution of Phase-Purity, Morphology, and Photoluminescence. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (37), 11406–11410. <https://doi.org/10.1039/C9TC03778K>.
- (286) Das, P. S. K. R. R. M. D. K. P. Solvent-Free Solid-State Synthesis of High Yield Mixed Halide Perovskites for Easily Tunable Composition and Band Gap. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (6), 3428–3432. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00137>.
- (287) Karmakar, A.; Askar, A. M.; Bernard, G. M.; Terskikh, V. V.; Ha, M.; Patel, S.; Shankar, K.; Michaelis, V. K. No Title Mechanochemical Synthesis of Methylammonium Lead Mixed-Halide Perovskites: Unraveling the Solid-Solution Behavior Using Solid-State NMR. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 2309–2321. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05209>.
- (288) Askar, A. M.; Askar, A. M.; Department of Electrical and Computer Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, C. T. 1H9; Askar, M. by A. M.; Orcid <http://orcid.org/0000-0002-6092-0031>; Michaelis, A. K. M. B. H. V. T. D. W. P. F. S. 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/https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b01084>.
- (289) Leupold, N.; Schötz, K.; Cacovich, S.; Bauer, I.; Schultz, M.; Daubinger, M.; Kaiser, L.; Rebai, A.; Rousset, J.; Köhler, A.; Schulz, P.; Moos, R.; Panzer, F. High Versatility and Stability of Mechanochemically Synthesized Halide Perovskite Powders for Optoelectronic Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (33), 30259–30268. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09160>.
- (290) Tang, S.; Xiao, X.; Hu, J.; Gao, B.; Chen, H.; Peng, Z.; Wen, J.; Era, M.; Zou, D. Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of a Systematic Series of Pure-Phase Mixed-Halide Perovskites MAPb(I x Br 1– x)₃ and MAPb(Br x Cl 1– x)₃ for Continuous Composition and Band-Gap Tuning. *Chempluschem* **2020**, *85* (1), 240–246. <https://doi.org/10.1002/cplu.201900723>.
- (291) Liu, J.; Zhao, H.; Xia, J.; Yi, L.; Chen, X.; Li, D.; Ni, S.; Su, X.; Chen, Y.; Liu, M.; Wang, X. Solid-State Synthesis and Ion Transport Characteristics of the β -KSbF₄ for All-Solid-State Fluoride-Ion Batteries. *J. Energy Chem.* **2024**, *94*, 758–767. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.03.027>.
- (292) Dučinskas, A.; Fish, G. C.; Hope, M. A.; Merten, L.; Moia, D.; Hinderhofer, A.; Carbone, L. C.; Moser, J.-E.; Schreiber, F.; Maier, J.; Milić, J. V.; Grätzel, M. The Role of Alkyl Chain Length and Halide Counter Ion in Layered Dion–Jacobson Perovskites with Aromatic Spacers. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12* (42), 10325–10332. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c02937>.
- (293) Luo, W.; Kim, S.; Lempesis, N.; Merten, L.; Kneschaurek, E.; Dankl, M.; Carnevali, V.; Agosta, L.; Slama, V.; VanOrman, Z.; Siczek, M.; Bury, W.; Gallant, B.; Kubicki, D. J.; Zalibera, M.; Piveteau, L.; Deconinck, M.; Guerrero-León, L. A.; Frei, A. T.; Gaina, P. A.; Carteau, E.; Zimmermann, P.; Hinderhofer, A.; Schreiber, F.; Moser, J.; Vaynzof, Y.; Feldmann, S.; Seo, J.; Rothlisberger, U.; Milić, J. V. From Chalcogen Bonding to S– π Interactions in Hybrid Perovskite Photovoltaics. *Adv. Sci.* **2024**. <https://doi.org/10.1002/advs.202405622>.

- (294) Ummadisingu, A.; Mishra, A.; Kubicki, D. J.; LaGrange, T.; Dučinskas, A.; Siczek, M.; Bury, W.; Milić, J. V.; Grätzel, M.; Emsley, L. Multi-Length Scale Structure of 2D/3D Dion–Jacobson Hybrid Perovskites Based on an Aromatic Diammonium Spacer. *Small* **2022**, *18* (5). <https://doi.org/10.1002/sml.202104287>.
- (295) Hope, M. A.; Cordova, M.; Mishra, A.; Gunes, U.; Caiazzo, A.; Datta, K.; Janssen, R. A. J.; Emsley, L. Axial–Equatorial Halide Ordering in Layered Hybrid Perovskites from Isotropic–Anisotropic ^{207}Pb NMR. *Angew. Chemie* **2024**, *136* (13). <https://doi.org/10.1002/ange.202314856>.
- (296) 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>.
- (297) Wang, J.; Hao, J.; Duan, C.; Wang, X.; Wang, K.; Ma, C. A Fluoride-Ion-Conducting Solid Electrolyte with Both High Conductivity and Excellent Electrochemical Stability. *Small* **2022**, *18* (5). <https://doi.org/10.1002/sml.202104508>.
- (298) Liu, L.; Yang, L.; Liu, M.; Li, X.; Shao, D.; Luo, K.; Wang, X.; Luo, Z. SnF_2 -Based Fluoride Ion Electrolytes MSnF_4 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}$) for the Application of Room-Temperature Solid-State Fluoride Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2020**, *819*, 152983. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152983>.
- (299) Protesescu, L.; Yakunin, S.; Nazarenko, O.; Dirin, D. N.; Kovalenko, M. V. Low-Cost Synthesis of Highly Luminescent Colloidal Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Wet Ball Milling. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1* (3), 1300–1308. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00038>.
- (300) Kumar, S.; Regue, M.; Isaacs, M. A.; Freeman, E.; Eslava, S. All-Inorganic CsPbBr_3 Nanocrystals: Gram-Scale Mechanochemical Synthesis and Selective Photocatalytic CO_2 Reduction to Methane. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (5), 4509–4522. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00195>.
- (301) Umemoto, K.; Ebe, H.; Sato, R.; Enomoto, J.; Oshita, N.; Kimura, T.; Inose, T.; Nakamura, T.; Chiba, T.; Asakura, S.; Uji-i, H.; Masuhara, A. Simple Production of Highly Luminescent Organometal Halide Perovskite Nanocrystals Using Ultrasound-Assisted Bead Milling. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (44), 16469–16476. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05171>.
- (302) Hou, Y.; Dong, M.; Meng, F.; He, J.; Li, X.; Sun, J.; Wang, X.; Su, Z.; Sun, C. Enhanced Stability and Confinement Effects of Cs_4PbBr_6 Quantum Dots via Mechanochemical Immobilization on MOF Nodes. *J. Alloys Compd.* **2024**, *985*, 173880. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173880>.
- (303) Bhattacharyya, S.; Rambabu, D.; Maji, T. K. Mechanochemical Synthesis of a Processable Halide Perovskite Quantum Dot–MOF Composite by Post-Synthetic Metalation. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (37), 21106–21111. <https://doi.org/10.1039/C9TA05977F>.
- (304) Rambabu, D.; Bhattacharyya, S.; Singh, T.; M. L., C.; Maji, T. K. Stabilization of MAPbBr_3 Perovskite Quantum Dots on Perovskite MOFs by a One-Step Mechanochemical Synthesis. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (2), 1436–1443. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03183>.
- (305) 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 Technol.* **2020**, 8 (4), 1900788. <https://doi.org/10.1002/ente.201900788>.
- (306) El Ajjouri, Y.; Igual-Muñoz, A. M.; Sessolo, M.; Palazon, F.; Bolink, H. J. Tunable Wide-Bandgap Monohalide Perovskites. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, 8 (17), 2000423. <https://doi.org/10.1002/adom.202000423>.
- (307) Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Pinon, A.; Stevanato, G.; Hofstetter, A.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Emsley, L. Doping and Phase Segregation in Mn²⁺- and Co²⁺-Doped Lead Halide Perovskites from ¹³³Cs and ¹H NMR Relaxation Enhancement. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7 (5), 2326–2333. <https://doi.org/10.1039/C8TA11457A>.
- (308) Karmakar, A.; Mukhopadhyay, S.; Gachod, P. G. B.; Mora-Gomez, V. A.; Bernard, G. M.; Brown, A.; Michaelis, V. K. Uncovering Halogen Mixing and Octahedral Dynamics in Cs₂SnX₆ by Multinuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2021**, 33 (15), 6078–6090. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01561>.
- (309) García-Espejo, G.; Rodríguez-Padrón, D.; Luque, R.; Camacho, L.; de Miguel, G. Mechanochemical Synthesis of Three Double Perovskites: Cs₂AgBiBr₆, (CH₃NH₃)₂TlBiBr₆ and Cs₂AgSbBr₆. *Nanoscale* **2019**, 11 (35), 16650–16657. <https://doi.org/10.1039/C9NR06092H>.
- (310) Breternitz, J.; Levchenko, S.; Hempel, H.; Gurieva, G.; Franz, A.; Hoser, A.; Schorr, S. Mechanochemical Synthesis of the Lead-Free Double Perovskite Cs₂[AgIn]Br₆ and Its Optical Properties. *J. Phys. Energy* **2019**, 1 (2), 025003. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab155b>.
- (311) Gray, M. B.; McClure, E. T.; Woodward, P. M. Cs₂AgBiBr₆-xCl_x Solid Solutions – Band Gap Engineering with Halide Double Perovskites. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7 (31), 9686–9689. <https://doi.org/10.1039/C9TC02674F>.
- (312) Kupfer, C.; Elia, J.; Kato, M.; Osvet, A.; Brabec, C. J. Mechanochemical Synthesis of Cesium Titanium Halide Perovskites Cs₂TiBr_{6-x}I_x (x = 0, 2, 4, 6). *Cryst. Res. Technol.* **2023**, 58 (1). <https://doi.org/10.1002/crat.202200150>.
- (313) Yousra El Ajjouri, Vladimir S. Chirvony, Natalia Vassilyeva, Michele Sessolo, Francisco Palazon, H. J. B. Low-Dimensional Non-Toxic A₃Bi₂X₉ Compounds Synthesized by a Dry Mechanochemical Route with Tunable Visible Photoluminescence at Room Temperature. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, 6236–6240. <https://doi.org/DOI> <https://doi.org/10.1039/C9TC01765H>.
- (314) Liu, H.; Zhang, Z.; Zuo, W.; Roy, R.; Li, M.; Byrnavand, M. M.; Saliba, M. Pure Tin Halide Perovskite Solar Cells: Focusing on Preparation and Strategies. *Adv. Energy Mater.* **2023**, 13 (3). <https://doi.org/10.1002/aenm.202202209>.
- (315) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, 353 (6346), 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- (316) Im, J.-H.; Lee, C.-R.; Lee, J.-W.; Park, S.-W.; Park, N.-G. 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell. *Nanoscale* **2011**, 3 (10), 4088. <https://doi.org/10.1039/c1nr10867k>.
- (317) Chung, I.; Lee, B.; He, J.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. All-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiency. *Nature* **2012**, 485 (7399), 486–489. <https://doi.org/10.1038/nature11067>.
- (318) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar

- Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* (80-.). **2012**, 338 (6107), 643–647. <https://doi.org/10.1126/science.1228604>.
- (319) Muñoz-García, A. B.; Benesperi, I.; Boschloo, G.; Concepcion, J. J.; Delcamp, J. H.; Gibson, E. A.; Meyer, G. J.; Pavone, M.; Pettersson, H.; Hagfeldt, A.; Freitag, M. Dye-Sensitized Solar Cells Strike Back. *Chem. Soc. Rev.* **2021**. <https://doi.org/10.1039/D0CS01336F>.
- (320) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* (80-.). **2012**, 338 (6107), 643–647. <https://doi.org/10.1126/science.1228604>.
- (321) Malinkiewicz, O.; Yella, A.; Lee, Y. H.; Espallargas, G. M.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Bolink, H. J. Perovskite Solar Cells Employing Organic Charge-Transport Layers. *Nat. Photonics* **2014**, 8 (2), 128–132. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.341>.
- (322) Roldán-Carmona, C.; Malinkiewicz, O.; Soriano, A.; Mínguez Espallargas, G.; Garcia, A.; Reinecke, P.; Kroyer, T.; Dar, M. I.; Nazeeruddin, M. K.; Bolink, H. J. Flexible High Efficiency Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (3), 994. <https://doi.org/10.1039/c3ee43619e>.
- (323) B. G. Kim, M. Saski, R. Ranjan, M. Graetzel, J. Lewiński, D. H. W. Praca w Recenzji.
- (324) Cheng, M.; Duan, Y.; Zhang, D.; Xie, Z.; Li, H.; Cao, Q.; Qiu, Z.; Chen, Y.; Peng, Q. Tailoring Buried Interface and Minimizing Energy Loss Enable Efficient Narrow and Wide Bandgap Inverted Perovskite Solar Cells by Aluminum Glycinate Based Organometallic Molecule. *Adv. Mater.* **2025**. <https://doi.org/10.1002/adma.202419413>.
- (325) Rodkey, N.; Kaal, S.; Sebastia-Luna, P.; Birkhölzer, Y. A.; Ledinsky, M.; Palazon, F.; Bolink, H. J.; Morales-Masis, M. Pulsed Laser Deposition of Cs₂AgBiBr₆: From Mechanochemically Synthesized Powders to Dry, Single-Step Deposition. *Chem. Mater.* **2021**, 33 (18), 7417–7422. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02054>.
- (326) Pellet, N.; Gao, P.; Gregori, G.; Yang, T.-Y.; Nazeeruddin, M. K.; Maier, J.; Grätzel, M. Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, 53 (12), 3151–3157. <https://doi.org/10.1002/anie.201309361>.
- (327) Azmi, R.; Utomo, D. S.; Vishal, B.; Zhumagali, S.; Dally, P.; Risqi, A. M.; Prasetyo, A.; Ugur, E.; Cao, F.; Imran, I. F.; Said, A. A.; Pininti, A. R.; Subbiah, A. S.; Aydin, E.; Xiao, C.; Seok, S. Il; De Wolf, S. Double-Side 2D/3D Heterojunctions for Inverted Perovskite Solar Cells. *Nature* **2024**, 628 (8006), 93–98. <https://doi.org/10.1038/s41586-024-07189-3>.
- (328) Lee, J.-W.; Park, N.-G. Two-Step Deposition Method for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *MRS Bull.* **2015**, 40 (8), 654–659. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.166>.
- (329) Leyden, M. R.; Jiang, Y.; Qi, Y. Chemical Vapor Deposition Grown Formamidinium Perovskite Solar Modules with High Steady State Power and Thermal Stability. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4 (34), 13125–13132. <https://doi.org/10.1039/C6TA04267H>.
- (330) Forgacs, D.; Wojciechowski, K.; Malinkiewicz, O. Perovskite Photovoltaics: From Laboratory to Industry; 2020; pp 219–255. https://doi.org/10.1007/978-3-030-22864-4_10.
- (331) Popov, G.; Mattinen, M.; Kemell, M. L.; Ritala, M.; Leskelä, M. Scalable Route to the Fabrication of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Thin Films by Electrodeposition and Vapor Conversion. *ACS Omega* **2016**, 1 (6), 1296–1306. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00351>.

- (332) Thakur, U.; Kisslinger, R.; Shankar, K. One-Dimensional Electron Transport Layers for Perovskite Solar Cells. *Nanomaterials* **2017**, 7 (5), 95. <https://doi.org/10.3390/nano7050095>.
- (333) Cesaria, M.; Mazzeo, M.; Quarta, G.; Aziz, M. R.; Nobile, C.; Carallo, S.; Martino, M.; Calcagnile, L.; Caricato, A. P. Pulsed Laser Deposition of CsPbBr₃ Films: Impact of the Composition of the Target and Mass Distribution in the Plasma Plume. *Nanomaterials* **2021**, 11 (12), 3210. <https://doi.org/10.3390/nano11123210>.
- (334) Kiyek, V. M.; Birkhölzer, Y. A.; Smirnov, Y.; Ledinsky, M.; Remes, Z.; Momand, J.; Kooi, B. J.; Koster, G.; Rijnders, G.; Morales-Masis, M. Single-Source, Solvent-Free, Room Temperature Deposition of Black Γ -CsSnI₃ Films. *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, 7 (11). <https://doi.org/10.1002/admi.202000162>.
- (335) El Ajjouri, Y.; Palazon, F.; Sessolo, M.; Bolink, H. J. Single-Source Vacuum Deposition of Mechanosynthesized Inorganic Halide Perovskites. *Chem. Mater.* **2018**, 30 (21), 7423–7427. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03352>.
- (336) Rodkey, N.; Huisman, B.; Bolink, H. J. Incremental Feeding of Perovskite Powders: Angstrom-Precision Growth for Single-Source Solar Cell Fabrication. *Adv. Eng. Mater.* **2024**, 26 (10). <https://doi.org/10.1002/adem.202400636>.
- (337) Zhang, Y.; Seo, S.; Lim, S. Y.; Kim, Y.; Kim, S.-G.; Lee, D.-K.; Lee, S.-H.; Shin, H.; Cheong, H.; Park, N.-G. Achieving Reproducible and High-Efficiency (>21%) Perovskite Solar Cells with a Presynthesized FAPbI₃ Powder. *ACS Energy Lett.* **2020**, 5 (2), 360–366. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.9b02348>.
- (338) Pan, W.; Yang, B.; Niu, G.; Xue, K.; Du, X.; Yin, L.; Zhang, M.; Wu, H.; Miao, X.; Tang, J. Hot-Pressed CsPbBr₃ Quasi-Monocrystalline Film for Sensitive Direct X-ray Detection. *Adv. Mater.* **2019**, 31 (44). <https://doi.org/10.1002/adma.201904405>.
- (339) Fan, P.; Gu, D.; Liang, G.-X.; Luo, J.-T.; Chen, J.-L.; Zheng, Z.-H.; Zhang, D.-P. High-Performance Perovskite CH₃NH₃PbI₃ Thin Films for Solar Cells Prepared by Single-Source Physical Vapour Deposition. *Sci. Rep.* **2016**, 6 (1), 29910. <https://doi.org/10.1038/srep29910>.
- (340) No Title. *CrysAlisPro 1.171.38.41; Rigaku Oxford Diffraction; Rigaku Corp. Oxford; UK, 2015*.
- (341) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71 (1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- (342) Bourhis, L. J.; Dolomanov, O. V.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. The Anatomy of a Comprehensive Constrained, Restrained Refinement Program for the Modern Computing Environment – Olex2 Dissected. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, 71 (1), 59–75. <https://doi.org/10.1107/S2053273314022207>.
- (343) Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows : An Update. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45 (4), 849–854. <https://doi.org/10.1107/S0021889812029111>.
- (344) Frolova, L. A.; Luchkin, S. Y.; Lekina, Y.; Gutsev, L. G.; Tsarev, S. A.; Zhidkov, I. S.; Kurmaev, E. Z.; Shen, Z. X.; Stevenson, K. J.; Aldoshin, S. M.; Troshin, P. A. Reversible Pb²⁺/Pb⁰ and I[–]/I^{3–} – Redox Chemistry Drives the Light-Induced Phase Segregation in All-Inorganic Mixed Halide Perovskites. *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11 (12), 2002934. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002934>.
- (345) Kim, N.-K.; Min, Y. H.; Noh, S.; Cho, E.; Jeong, G.; Joo, M.; Ahn, S.-W.; Lee, J. S.; Kim, S.; Ihm, K.; Ahn, H.; Kang, Y.; Lee, H.-S.; Kim, D. Investigation of Thermally Induced Degradation in

CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells Using In-Situ Synchrotron Radiation Analysis. *Sci. Rep.* **2017**, 7 (1), 4645. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04690-w>.

- (346) Li, Z.; Najeeb, M. A.; Alves, L.; Sherman, A. Z.; Shekar, V.; Cruz Parrilla, P.; Pendleton, I. M.; Wang, W.; Nega, P. W.; Zeller, M.; Schrier, J.; Norquist, A. J.; Chan, E. M. Robot-Accelerated Perovskite Investigation and Discovery. *Chem. Mater.* **2020**, 32 (13), 5650–5663. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01153>.
- (347) Mohanty, A.; Swain, D.; Govinda, S.; Row, T. N. G.; Sarma, D. D. Phase Diagram and Dielectric Properties of MA 1– x FA x PbI 3. *ACS Energy Lett.* **2019**, 4 (9), 2045–2051. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b01291>.
- (348) Ma, Q.; Ma, M.; Liu, L.; Yang, P.; He, W.; Zhang, X.; Zheng, J.; Zhang, C.; Liu, C.; Wu, S.; Wang, Y.; Mai, Y. Wide-Band-Gap Perovskite Solar Minimodules Exceeding 43% Efficiency under Indoor Light Illumination. *Device* **2023**, 1 (6), 100174. <https://doi.org/10.1016/j.device.2023.100174>.
- (349) Ke, W.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. “Unleaded” Perovskites: Status Quo and Future Prospects of Tin-Based Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **2019**, 31 (47). <https://doi.org/10.1002/adma.201803230>.
- (350) Ambrosio, F.; Meggiolaro, D.; Almutairi, T. M.; De Angelis, F. Composition-Dependent Struggle between Iodine and Tin Chemistry at the Surface of Mixed Tin/Lead Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2021**, 6 (3), 969–976. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00111>.
- (351) Di Girolamo, D.; Pascual, J.; Aldamasy, M. H.; Iqbal, Z.; Li, G.; Radicchi, E.; Li, M.; Turren-Cruz, S.-H.; Nasti, G.; Dallmann, A.; De Angelis, F.; Abate, A. Solvents for Processing Stable Tin Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2021**, 6 (3), 959–968. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02656>.
- (352) Lindquist, K. P.; Mack, S. A.; Slavney, A. H.; Leppert, L.; Gold-Parker, A.; Stebbins, J. F.; Salleo, A.; Toney, M. F.; Neaton, J. B.; Karunadasa, H. I. Tuning the Bandgap of Cs₂AgBiBr₆ through Dilute Tin Alloying. *Chem. Sci.* **2019**, 10 (45), 10620–10628. <https://doi.org/10.1039/C9SC02581B>.
- (353) Chung, I.; Song, J.-H.; Im, J.; Androulakis, J.; Malliakas, C. D.; Li, H.; Freeman, A. J.; Kenney, J. T.; Kanatzidis, M. G. CsSnI₃ : Semiconductor or Metal? High Electrical Conductivity and Strong Near-Infrared Photoluminescence from a Single Material. High Hole Mobility and Phase-Transitions. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (20), 8579–8587. <https://doi.org/10.1021/ja301539s>.
- (354) Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. Lead-Free Solid-State Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* **2014**, 8 (6), 489–494. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.82>.
- (355) Marcin Saski, Wojciech Marynowski, Karolina Opała, J. L. Praca w Przygotowaniu.
- (356) Jokar, E.; Chien, C.; Tsai, C.; Fathi, A.; Diau, E. W. Robust Tin-Based Perovskite Solar Cells with Hybrid Organic Cations to Attain Efficiency Approaching 10%. *Adv. Mater.* **2019**, 31 (2). <https://doi.org/10.1002/adma.201804835>.
- (357) Kuan, C.-H.; Liao, T.-S.; Narra, S.; Tsai, Y.-W.; Lin, J.-M.; Chen, G.-R.; Diau, E. W.-G. Co-Cation Engineering via Mixing of Acetamidinium and Rubidium in FASnI₃ for Tin Perovskite Solar Cells to Attain 14.5% Efficiency. *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, 15 (30), 7763–7769. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.4c01695>.

- (358) Zhou, L.; Katan, C.; Nie, W.; Tsai, H.; Pedesseau, L.; Crochet, J. J.; Even, J.; Mohite, A. D.; Tretiak, S.; Neukirch, A. J. Cation Alloying Delocalizes Polarons in Lead Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (13), 3516–3524. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01077>.
- (359) Ke, W.; Stoumpos, C. C.; Zhu, M.; Mao, L.; Spanopoulos, I.; Liu, J.; Kontsevoi, O. Y.; Chen, M.; Sarma, D.; Zhang, Y.; Wasielewski, M. R.; Kanatzidis, M. G. Enhanced Photovoltaic Performance and Stability with a New Type of Hollow 3D Perovskite {en}FASnI₃. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (8). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701293>.
- (360) Spanopoulos, I.; Ke, W.; Stoumpos, C. C.; Schueller, E. C.; Kontsevoi, O. Y.; Seshadri, R.; Kanatzidis, M. G. Unraveling the Chemical Nature of the 3D “Hollow” Hybrid Halide Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (17), 5728–5742. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b01034>.
- (361) Ke, W.; Spanopoulos, I.; Tu, Q.; Hadar, I.; Li, X.; Shekhawat, G. S.; Dravid, V. P.; Kanatzidis, M. G. Ethylenediammonium-Based “Hollow” Pb/Sn Perovskites with Ideal Band Gap Yield Solar Cells with Higher Efficiency and Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (21), 8627–8637. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b03662>.
- (362) Kim, D.; Safdari, M.; Lee, S. W.; Liu, C.; Yang, Y.; Namgung, S. D.; Sargent, E. H.; Hersam, M. C.; Kim, D.-H.; Kanatzidis, M. G. Enhanced Photostability of “Hollow” Mixed Halide Wide-Bandgap Perovskite Films. *ACS Energy Lett.* **2023**, *8* (12), 5221–5228. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.3c02104>.
- (363) Grater, L.; Wang, M.; Teale, S.; Mahesh, S.; Maxwell, A.; Liu, Y.; Park, S. M.; Chen, B.; Laquai, F.; Kanatzidis, M. G.; Sargent, E. H. Sterically Suppressed Phase Segregation in 3D Hollow Mixed-Halide Wide Band Gap Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14* (26), 6157–6162. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c01156>.
- (364) Gollino, L.; Mercier, N.; Pauporté, T. Exploring Solar Cells Based on Lead- and Iodide-Deficient Halide Perovskite (d-HP) Thin Films. *Nanomaterials* **2023**, *13* (7), 1245. <https://doi.org/10.3390/nano13071245>.
- (365) Zheng, G.; Lee, S. W.; Liang, Z.; Lee, H.-W.; Yan, K.; Yao, H.; Wang, H.; Li, W.; Chu, S.; Cui, Y. Interconnected Hollow Carbon Nanospheres for Stable Lithium Metal Anodes. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (8), 618–623. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.152>.
- (366) Ke, W.; Stoumpos, C. C.; Spanopoulos, I.; Mao, L.; Chen, M.; Wasielewski, M. R.; Kanatzidis, M. G. Efficient Lead-Free Solar Cells Based on Hollow {en}MASnI₃ Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (41), 14800–14806. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b09018>.
- (367) Jayanthi, K.; Spanopoulos, I.; Zibouche, N.; Voskanyan, A. A.; Vasileiadou, E. S.; Islam, M. S.; Navrotsky, A.; Kanatzidis, M. G. Entropy Stabilization Effects and Ion Migration in 3D “Hollow” Halide Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (18), 8223–8230. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c01383>.
- (368) Spanopoulos, I.; Hadar, I.; Ke, W.; Guo, P.; Mozur, E. M.; Morgan, E.; Wang, S.; Zheng, D.; Padgaonkar, S.; Manjunatha Reddy, G. N.; Weiss, E. A.; Hersam, M. C.; Seshadri, R.; Schaller, R. D.; Kanatzidis, M. G. Tunable Broad Light Emission from 3D “Hollow” Bromide Perovskites through Defect Engineering. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (18), 7069–7080. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c01727>.
- (369) Gollino, L.; Leblanc, A.; Dittmer, J.; Mercier, N.; Pauporté, T. New Dication-Based Lead-Deficient 3D MAPbI₃ and FAPbI₃ “d-HPs” Perovskites with Enhanced Stability. *ACS Omega* **2023**, *8* (26), 23870–23879. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c02292>.

- (370) Zhang, C.; Gao, L.; Teo, S.; Guo, Z.; Xu, Z.; Zhao, S.; Ma, T. Design of a Novel and Highly Stable Lead-Free Cs₂NaBiI₆ Double Perovskite for Photovoltaic Application. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, 2 (11), 2419–2428. <https://doi.org/10.1039/C8SE00154E>.
- (371) Lehner, A. J.; Fabini, D. H.; Evans, H. A.; Hébert, C.-A.; Smock, S. R.; Hu, J.; Wang, H.; Zwanziger, J. W.; Chabiniy, M. L.; Seshadri, R. Crystal and Electronic Structures of Complex Bismuth Iodides A₃Bi₂I₉ (A = K, Rb, Cs) Related to Perovskite: Aiding the Rational Design of Photovoltaics. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (20), 7137–7148. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03147>.
- (372) Li, W.; Xin, D.; Tie, S.; Ren, J.; Dong, S.; Lei, L.; Zheng, X.; Zhao, Y.; Zhang, W.-H. Zero-Dimensional Lead-Free FA₃Bi₂I₉ Single Crystals for High-Performance X-Ray Detection. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12 (7), 1778–1785. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c00090>.
- (373) Mendes, A. et al. New Technological Advances for the Third Generation of Solar Cells. January 1, 2016. <https://doi.org/10.3030/687008>.
- (374) 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>.
- (375) Tang, S.; Xiao, X.; Hu, J.; Gao, B.; Chen, H.; Peng, Z.; Wen, J.; Era, M.; Zou, D. Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of a Systematic Series of Pure-Phase Mixed-Halide Perovskites MAPb(I_xBr_{1-x})₃ and MAPb(Br_xCl_{1-x})₃ for Continuous Composition and Band-Gap Tuning. *Chempluschem* **2020**, 85 (1), 240–246. <https://doi.org/10.1002/cplu.201900723>.
- (376) Rosales, B. A.; Men, L.; Cady, S. D.; Hanrahan, M. P.; Rossini, A. J.; Vela, J. Persistent Dopants and Phase Segregation in Organolead Mixed-Halide Perovskites. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (19), 6848–6859. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01874>.
- (377) Lim, A. R. Determining Effect of Partial Substitution of Paramagnetic Mn²⁺ Ions in Perovskite (MA)₂Zn_{1-x}Mn_xCl₄ Mixed Crystals through MAS NMR Relaxation Times. *Solid State Sci.* **2020**, 103, 106185. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106185>.
- (378) Connor, B. A.; Smaha, R. W.; Li, J.; Gold-Parker, A.; Heyer, A. J.; Toney, M. F.; Lee, Y. S.; Karunadasa, H. I. Alloying a Single and a Double Perovskite: A Cu⁺² Mixed-Valence Layered Halide Perovskite with Strong Optical Absorption. *Chem. Sci.* **2021**, 12 (25), 8689–8697. <https://doi.org/10.1039/D1SC01159F>.
- (379) Petrov, A. A.; Khrustalev, V. N.; Zubavichus, Y. V.; Dorovatovskii, P. V.; Goodilin, E. A.; Tarasov, A. B. Synthesis and Crystal Structure of a New Hybrid Methylammonium Iodocuprate. *Mendeleev Commun.* **2018**, 28 (3), 245–247. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.05.005>.
- (380) Yin, Y.-C.; Wang, Q.; Yang, J.-T.; Li, F.; Zhang, G.; Jiang, C.-H.; Mo, H.-S.; Yao, J.-S.; Wang, K.-H.; Zhou, F.; Ju, H.-X.; Yao, H.-B. Metal Chloride Perovskite Thin Film Based Interfacial Layer for Shielding Lithium Metal from Liquid Electrolyte. *Nat. Commun.* **2020**, 11 (1), 1761. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15643-9>.
- (381) Pandey, P.; Sharma, N.; Panchal, R. A.; Gosavi, S. W.; Ogale, S. Realization of High Capacity and Cycling Stability in Pb-Free A₂CuBr₄ (A=CH₃NH₃/Cs, 2D/3D) Perovskite-Based Li-Ion Battery Anodes. *ChemSusChem* **2019**, 12 (16), 3742–3746. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900959>.
- (382) Vicente, N.; Garcia-Belmonte, G. Methylammonium Lead Bromide Perovskite Battery Anodes

- Reversibly Host High Li-Ion Concentrations. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (7), 1371–1374. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00189>.
- (383) Ossowska, A.; Marczewski, M.; Saski, M.; Trzaska, A.; Lewinski, J.; Wieczorek, W. Towards Novel Generation of Anodes Based on Halide Perovskites for Li-Ion Batteries. *ECS Meet. Abstr.* **2024**, MA2024-02 (7), 814–814. <https://doi.org/10.1149/MA2024-027814mtgabs>.
- (384) Lin, K.; Xing, J.; Quan, L. N.; de Arquer, F. P. G.; Gong, X.; Lu, J.; Xie, L.; Zhao, W.; Zhang, D.; Yan, C.; Li, W.; Liu, X.; Lu, Y.; Kirman, J.; Sargent, E. H.; Xiong, Q.; Wei, Z. Perovskite Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 20 per Cent. *Nature* **2018**, *562* (7726), 245–248. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0575-3>.
- (385) 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>.
- (386) Purohit, S.; Singh, S.; Yadav, K. L.; Pant, K. K.; Satapathi, S. Enhanced CO₂ Reduction with Cs₂AgBiBr₆-GC₃N₄ Heterojunction Photocatalysts Prepared by Green Synthesis. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, *6* (10), 5580–5587. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00717>.
- (387) Kumar, S.; Hassan, I.; Regue, M.; Gonzalez-Carrero, S.; Rattner, E.; Isaacs, M. A.; Eslava, S. Mechanochemically Synthesized Pb-Free Halide Perovskite-Based Cs₂AgBiBr₆–Cu–RGO Nanocomposite for Photocatalytic CO₂ Reduction. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (20), 12179–12187. <https://doi.org/10.1039/D1TA01281A>.
- (388) Xiao, Y.; Choudhuri, K.; Thanetchaiyakup, A.; Chan, W. X.; Hu, X.; Sadek, M.; Tam, Y. H.; Loh, R. G.; Shaik Mohammed, S. N. B.; Lim, K. J. Y.; Ten, J. Z.; Garcia, F.; Chellappan, V.; Choksi, T. S.; Lim, Y.; Soo, H. Sen. Machine-Learning-Assisted Discovery of Mechano-synthesized Lead-Free Metal Halide Perovskites for the Oxidative Photocatalytic Cleavage of Alkenes. *Adv. Sci.* **2024**, *11* (29). <https://doi.org/10.1002/adv.202309714>.
- (389) Amberg, W. M.; Lindner, H.; Sahin, Y.; Staudinger, E.; Morad, V.; Sabisch, S.; Feld, L. G.; Li, Y.; Dirin, D. N.; Kovalenko, M. V.; Carreira, E. M. Ligand Influence on the Performance of Cesium Lead Bromide Perovskite Quantum Dots in Photocatalytic C(Sp³)–H Bromination Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147* (10), 8548–8558. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c17013>.