

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.16

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СЛОИСТЫЙ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЙ
ИОДОПЛОМБАТ С КАТИОНАМИ АЦЕТАМИДИНИЯ
И МЕТИЛАММОНИЯ $[\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2, \text{CH}_3\text{NH}_3]\text{PbI}_4$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА
И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. С. А. Фатеев^а, В. Н. Хрусталева^б, А. В. Симонова^а, Д. Е. Беликова^а,
Е. А. Гудилин^{а, с}, А. Б. Тарасов^{а, с, *}

^аФакультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^бРоссийский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

^сХимический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: Alexey.bor.tarasov@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.11.2021 г.

После доработки 11.02.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Впервые установлено формирование органо-неорганического слоистого перовскитоподобного иодопломбата с упорядоченным чередованием катионов ацетамидиния (Ac^+) и метиламмония (MA^+) в межслоевом пространстве. Найдены условия роста монокристаллов фазы $(\text{Ac}, \text{MA})\text{PbI}_4$ и определена ее структура, которая отличается необычно коротким расстоянием между аксиальными атомами йода в соседних слоях октаэдров, меньшим, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов. Кроме того, предложена методика получения однофазных тонких пленок и изучены ключевые оптические свойства нового слоистого перовскита с помощью спектроскопии поглощения и фотолюминесцентной спектроскопии.

Ключевые слова: органо-неорганические свинец-галогенидные перовскиты, перовскитоподобные иодопломбаты, слоистые перовскиты, кристаллическая структура, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X2207008X

ВВЕДЕНИЕ

Органо-неорганические галогенидные перовскиты (ОНГП) являются сравнительно молодым классом материалов, активное изучение которых началось после 2009 г., когда был продемонстрирован первый перовскитный солнечный элемент с архитектурой “ячеек Гретцеля” [1]. К настоящему времени рекордный КПД солнечных батарей на основе галогенидных перовскитов достигает 25.2% [2]. Кроме того, найдено множество альтернативных областей применения ОНГП, таких как светоизлучающие устройства [3, 4], фотодетекторы [5], мемристоры. К достоинствам гибридных галогенидных перовскитов можно отнести высокий квантовый выход фотолюминесценции, возможность варьирования ширины запрещенной зоны в широких пределах [6], большую длину свободного пробега носителей заряда (до 1 мкм [7]) и необычную “толерантность” материала к дефектам [8], а также возможность получения данных материалов с помощью простых

и дешевых растворных методик [9, 10]. В обширном классе ОНГП наилучшие оптические свойства демонстрируют, как правило, галогенопломбаты состава APbX_3 , где A^+ – органический или неорганический однозарядный катион (Cs^+ , метиламмоний (MA^+), формаидиний (FA^+)), $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ [11].

Однако существенным недостатком гибридных галогенопломбатов со структурой перовскита является их низкая термическая устойчивость [12] и чувствительность к влаге [13]. В связи с этим актуальной темой исследований является поиск обладающих более высокой устойчивостью к вышеназванным факторам деградации и подобными оптоэлектронными свойствами галогенометаллатов с пониженной размерностью неорганического каркаса [14–16], в особенности слоистых перовскитоподобных галогенопломбатов (СПГ), в структуре которых слои со структурой перовскита чередуются со слоями органических катионов [17]. Указанные структуры, часто назы-

ваемые в англоязычной литературе “слоистыми гибридными галогенидными перовскитами”, характеризуются общей формулой $(A')_{2/q}A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, где $[A']^{q+}$ представляет собой однозарядный ($q = 1$) или двухзарядный ($q = 2$) органический катион, который находится между слоями октаэдров в структуре (межслоевой катион); A^+ – компактный однозарядный “внутрислоевой” катион, занимающий кубооктаэдрические пустоты аналогично трехмерным галогенидным перовскитам; $B^{2+} = Pb^{2+}$, Sn^{2+} и др.; n – количество слоев октаэдров с общими вершинами в блоке [18, 19]. В настоящее время известно более семисот различных структур СПГ, большинство из которых относится к семейству (100)-ориентированных слоистых перовскитов [20]. Большинство структур данного семейства содержат в межслоевом пространстве органические катионы одного типа, однако недавно было открыто несколько структур с упорядоченным чередованием двух различных катионов в межслоевом пространстве (так называемые АСІ-фазы) [21, 22]. К настоящему времени известно, что такие структуры образуют катионы гуанидиния ($[C(NH_2)_3]^+ = Gua^+$) в паре с катионами метиламмония или цезия, а также катионы 1,4-бутандиаммония вместе с катионами метиламмония [23]. Для всех АСІ-фаз характерны необычно малые расстояния между соседними неорганическими слоями, что способствует частичному перекрытию орбиталей аксиальных атомов галогенов и приводит к заметному снижению ширины запрещенной зоны, а также к увеличению дисперсии зон и, соответственно, подвижности носителей заряда и фотопроводимости. В результате подобного сочетания свойств применение АСІ-фаз в качестве светопоглощающего слоя в солнечных элементах позволяет добиться для слоистых перовскитов рекордных КПД (до 18.5%) [24].

В настоящей работе впервые установлено формирование слоистого перовскитоподобного йодоплюмбата АСІ-типа для пары катионов ацетамидиния (Ac^+) и метиламмония. Найден условия роста монокристаллов фазы $(Ac, MA)PbI_4$ и определена ее структура. Кроме того, предложена методика получения однофазных тонких пленок и изучены ключевые оптические свойства нового слоистого перовскита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Йодид метиламмония ($[CH_3NH_3]I$, MAI, 99%, Dyesol), йодид ацетамидиния ($[CH_3C(NH_2)_2]I$, AcI, 99%, Dyesol), йодид свинца (PbI_2 , 99.999%, Ланхит), N,N-диметилформамид ($HCON(CH_3)_2$, ДМФА, безводный, 99.8%, Sigma-Aldrich), диметилсульфоксид ($(CH_3)_2SO$, ДМСО, безводный, 99.8%, Sigma-Aldrich) и хлорбензол

(C_6H_5Cl , безводный, 99.8%, Sigma-Aldrich) были приобретены у соответствующих производителей и использованы без очистки. 2-Метоксиэтанол ($C_3H_8O_2$ марки “х. ч.”) перед использованием осушали с помощью предварительно прокаленных при $300^\circ C$ цеолитов.

Получение монокристаллов $(Ac, MA)PbI_4$. Кристаллы $(Ac, MA)PbI_4$ были выращены из раствора в безводном метоксиэтаноле, содержащем иодиды ацетамидиния (AcI) и метиламмония (MAI) и йодид свинца в соотношении 2 : 2 : 1, методом медленного испарения растворителя при комнатной температуре ($[Pb^{2+}] = 1.2 M$). Для роста кристаллов целевой фазы были также опробованы другие растворители, такие как водные растворы HI и диметилформамид, а также другие соотношения прекурсоров в метоксиэтаноле, однако в данных растворах кристаллизовались лишь желтые кристаллы гексагональной фазы $AcPbI_3$ либо сольватные фазы.

Нанесение тонких однофазных пленок $(Ac, MA)PbI_4$. Тонкие пленки $(Ac, MA)PbI_4$ наносили на очищенные подложки из раствора методом спин-коатинга в перчаточном боксе, заполненном сухим воздухом (относительная влажность $< 1\%$). В качестве подложек использовали стекло, покрытое слоем легированного фтором оксида олова (FTO). Подложки были предварительно очищены раствором “пиранья” ($H_2SO_4 : H_2O_2 = 3 : 1$ по объему), после чего промыты дистиллятом, высушены и обработаны озоном (в течение 15 мин под УФ-лампой).

Растворы для спин-коатинга были приготовлены растворением PbI_2 , AcI и MAI в ДМФА в стехиометрических мольных соотношениях в концентрации 1.5 или 0.75 M в атмосфере аргона. После нанесения пленки $(Ac, MA)PbI_4$ отжигали на плитке в течение 20 мин при $100^\circ C$.

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker Advance D8 (Германия) в CuK_α -излучении (геометрия Брегга–Брентано).

Микроморфологию образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Supra 40 (Германия) при ускоряющем напряжении 5 кВ. Увеличение при съемке микрофотографий составляло 5000, 30000 и 100000.

Спектры диффузного отражения (СДО) с тонких пленок записывали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950 (США) при 298 K в диапазоне длин волн от 250 до 850 нм.

Спектры фотолюминесценции в стационарном режиме измеряли на спектрометре Flame (Ocean Optics, Великобритания), в качестве источника возбуждения использовали лазерный ди-

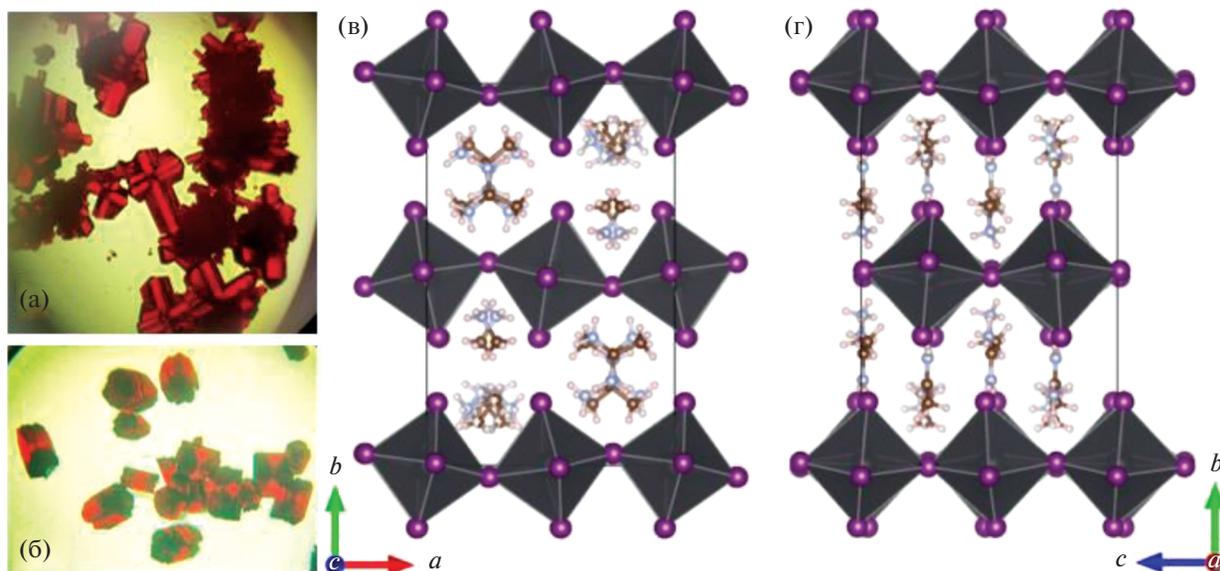


Рис. 1. Фотографии кристаллов $(Ac,MA)PbI_4$ в ростовом растворе (а, б). Кристаллическая структура $(Ac,MA)PbI_4$ в проекции на плоскость (110) (в) и (011) (г), атомы йода показаны пурпурным цветом, атомы свинца и октаэдры $[PbI_6]$ – темно-серым, атомы углерода, азота и водорода – коричневым, голубым и белым соответственно.

од с длиной волны возбуждения 405 нм (InTop, Россия).

Исследование РФА и РЭМ образцов проводили с использованием оборудования ЦКП Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения монокристаллов $(Ac,MA)PbI_4$ в качестве растворителя был выбран метоксиэтанол, поскольку он, в отличие от сильнокоординирующих растворителей, не образует с компонентами системы фаз кристаллосольватов, а также характеризуется приблизительно равной растворимостью йодидов метиламмония и ацетамидиния. Следует отметить, что при равном стехиометрическом соотношении йодидов в растворе ($AcI : MAI : PbI_2 = 1 : 1 : 1$) вместе с кристаллами целевой фазы формируются светло-желтые удлиненные кристаллы гексагональной фазы $AcPbI_3$. Подавить образование данной побочной фазы удается при соотношении прекурсоров $2 : 2 : 1$. Из такого раствора были выращены темно-красные монокристаллы $(Ac,MA)PbI_4$, имеющие преимущественно форму утолщенных пластин, часто сросшихся друг с другом (рис. 1а, 1б). Один из небольших прозрачных кристаллов был выбран для расшифровки структуры.

Установлено, что выделенная фаза соответствует стехиометрии $(Ac,MA)PbI_4$ и характеризу-

ется ромбической пр. гр. $Pca2_1$ и параметрами, представленными в табл. 1 (детальная информация о структуре, включая CIF-файл структуры, а также значения длин связей и углов между ними, представлена в находящейся в свободном доступе базе данных [25]). Структура фазы $(Ac,MA)PbI_4$ содержит двумерные слои связанных по четырем экваториальным вершинам октаэдров $[PbI_6]$, чередующиеся со слоями органических катионов метиламмония и ацетамидиния (рис. 1в, 1г). Подобно открытым ранее фазам $(Gua,Cs)PbI_4$ и $(Gua,MA)PbI_4$, структура характеризуется чередованием однозарядных катионов в межслоевом пространстве и величиной вектора сдвига соседних слоев октаэдров (LSF [26]), равной $(0, 0.48)$. Предположительно, структура $(Ac,MA)PbI_4$ может способствовать срастанию кристаллов с параллельно расположенными слоями октаэдров, в частности по плоскостям (110) и (101) , что может приводить к двойникованию и наблюдаемой форме кристаллов.

Важной особенностью структуры является малая величина межслоевого расстояния, составляющая 3.23 \AA , тогда как наикратчайшее расстояние $d(I \cdots I)$ для аксиальных атомов йода соседних слоев составляет всего 4.23 \AA , что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов двух йодид-анионов (по 2.20 \AA). Ранее с помощью метода функционала плотности для выборки экспериментальных и модельных структур было показано, что такие сокращенные контакты галоген-галоген в структуре могут приводить к уменьше-

Таблица 1. Основные кристаллографические параметры фазы (Ac,MA)PbI₄

| Параметр | [CH ₃ C(NH ₂) ₂ ,CH ₃ NH ₃]PbI ₄ |
|---|--|
| Брутто-формула | C ₃ H ₁₃ I ₄ N ₃ Pb ₂ |
| Сингония | Ромбическая |
| Пр. гр. | <i>Pca</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> , Å | 12.36610 |
| <i>b</i> , Å | 18.88190 |
| <i>c</i> , Å | 12.81390 |
| α , град | 90 |
| β , град | 90 |
| γ , град | 90 |
| Объем элементарной ячейки, Å ³ | 2991.9877 |
| $\rho_{\text{расч}}$, г/см ³ | 3.512 |
| Полнота по Θ_{max} | 0.999 |
| Фактор недостоверности (<i>R</i> ₁) для отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) | 0.1205 |
| Добротность по <i>F</i> ² | 1.306 |

нию ширины запрещенной зоны на ~0.1 эВ [27, 28]. Другой важнейший параметр, влияющий на зонную структуру (средняя длина связи Pb–I в (Ac,MA)PbI₄), составляет 3.1751 Å, что немного меньше длины аналогичной связи в структуре (Gua,MA)PbI₄ (3.1874 Å). Вместе с тем среднеквадратичное отклонение длин связей и величин углов для (Ac,MA)PbI₄ значительно превышает аналогичные значения для (Gua,MA)PbI₄ (табл. 2). Кроме того, для структуры с катионами ацетамидиния характерны большие углы поворота октаэдров в плоскостях, перпендикулярных слоям, что и является основной причиной значительно меньшего расстояния *d*(I··I) при практически равных межплоскостных расстояниях.

Для корректного исследования оптических свойств нового иодоплюмбата была разработана

методика получения однофазных тонких пленок. Для нанесения на стеклянные подложки методом спин-коатинга использовали растворы соответствующих йодидов в ДМФА и ДМСО в двух концентрациях по [Pb²⁺]: 1.5 и 0.75 М. Кроме того, нанесение проводили в двух режимах: с добавлением антисольвента в ходе вращения пленки и без него.

Примечательно, что пленки, полученные с использованием антисольвента, приобретали насыщенную оранжевую окраску сразу после добавления хлорбензола и отличались глянцевой поверхностью и высокой прозрачностью (рис. 2а), тогда как пленки, нанесенные без данной стадии, имели сразу после нанесения бледную окраску, характерную для сольватов. После полного удаления растворителя, например посредством термической обработки, они приобретали аналогичную первому окраску, но становились более матовыми на просвет, что свидетельствует о большей неоднородности. По РЭМ-фотографиям сколов полученных пленок было установлено, что толщина порядка 800 нм достигается уже при концентрации раствора 0.75 М (рис. 2б), тогда как при более высокой концентрации толщина достигает 2 мкм. Микрофотографии поверхности также показали, что полученные с использованием антисольвента пленки имеют размер зерен порядка 50 нм и отличаются высокой однородностью (рис. 2г, 2д).

По данным РФА, пленки, полученные из растворов ДМФА с концентрацией 1.5 М без применения антисольвента как с отжигом, так и без него, содержат только целевую фазу (Ac,MA)PbI₄ и отличаются преимущественным текстурированием по направлению (*h*00). Кристаллизация из такого же раствора под действием антисольвента приводит к ослаблению эффекта текстурирования и одновременно к формированию незначительной примеси гексагональной фазы йодоплюмбата ацетамидиния (AcPbI₃), наиболее интенсивный рефлекс (100) которой проявляется при 11.4° (рис. 3). Введение стадии отжига при 100°C не оказывает заметного влияния ни на конечный фазовый состав, ни на кристалличность, что согласуется с наблюдаемой прямой кристаллизацией из растворов ДМФА без образования промежуточных сольватных фаз с их дальнейшим разложением и рекристаллизацией материала.

Таблица 2. Сравнение параметров структур (Ac,MA)PbI₄ и (Gua,MA)PbI₄

| Параметр | (Ac,MA)PbI ₄ | (Gua,MA)PbI ₄ |
|--|-------------------------|--------------------------|
| Средняя длина связи Pb–I, Å | 3.1751 | 3.1874 |
| Среднеквадратичное отклонение длины связи, Δ_{oct} | 22.3×10^{-5} | 3.8×10^{-5} |
| Среднеквадратичное отклонение угла связи, σ^2 | 13.5832 | 0.4085 |
| Вектор сдвига соседних слоев октаэдров (LSF) | (0, 0.48) | (0, 0.50) |

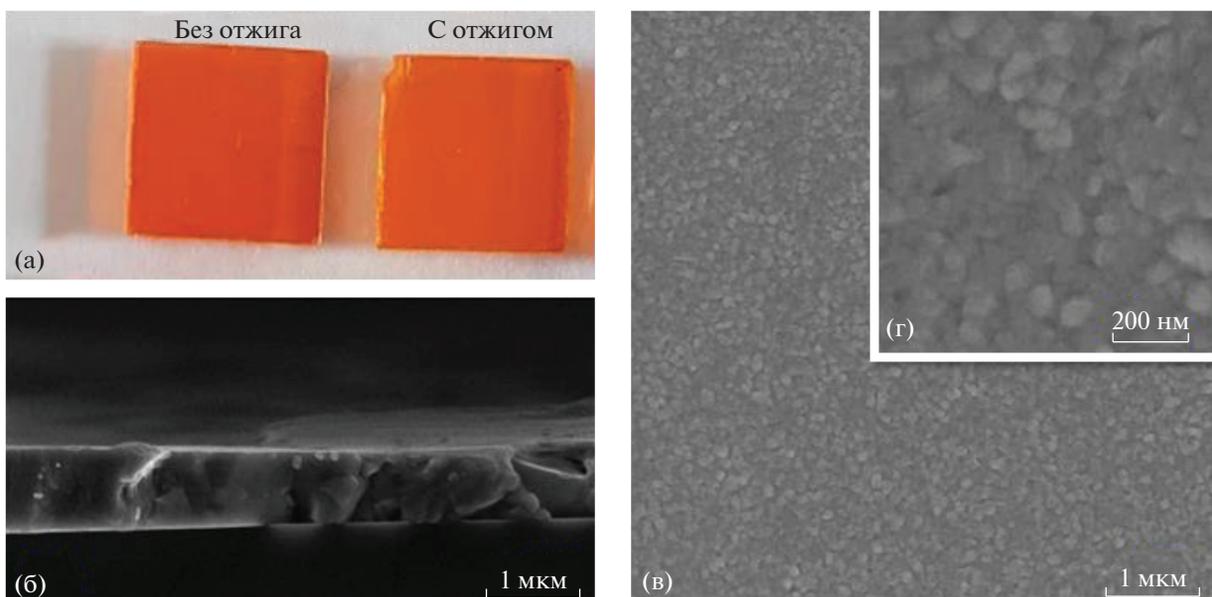


Рис. 2. Фотографии тонких пленок $(As,MA)PbI_4$ на стекле (а); РЭМ-фотография скола (б) и поверхности (в) пленки после отжига, на вставке (г) показан фрагмент поверхности с большим увеличением.

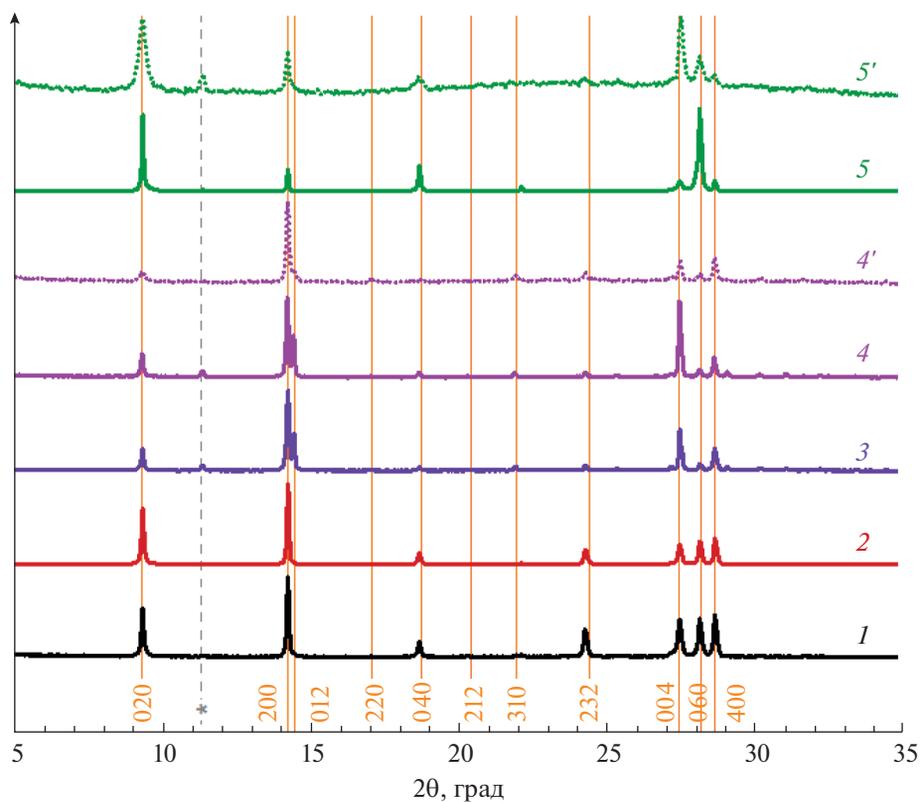


Рис. 3. Дифрактограммы тонких пленок брутто-состава $(As,MA)PbI_4$ для различных условий нанесения: (1–4) из растворов ДМФА с $C = 1.5$ M, 1 – без антисольвента (АС), без отжига (Т); 2 – без АС, с Т; 3 – с АС, без Т; 4 – с АС, с Т; 4 – аналогично предыдущему, но для $C = 0.75$ M; 5 и 5' – с АС, с Т из растворов ДМСО $C = 1.5$ и 0.75 M соответственно. Оранжевые линии соответствуют основным дифракционным рефлексам фазы $(As,MA)PbI_4$, серый пунктир – рефлекс (100) побочной фазы $(As)PbI_3$.

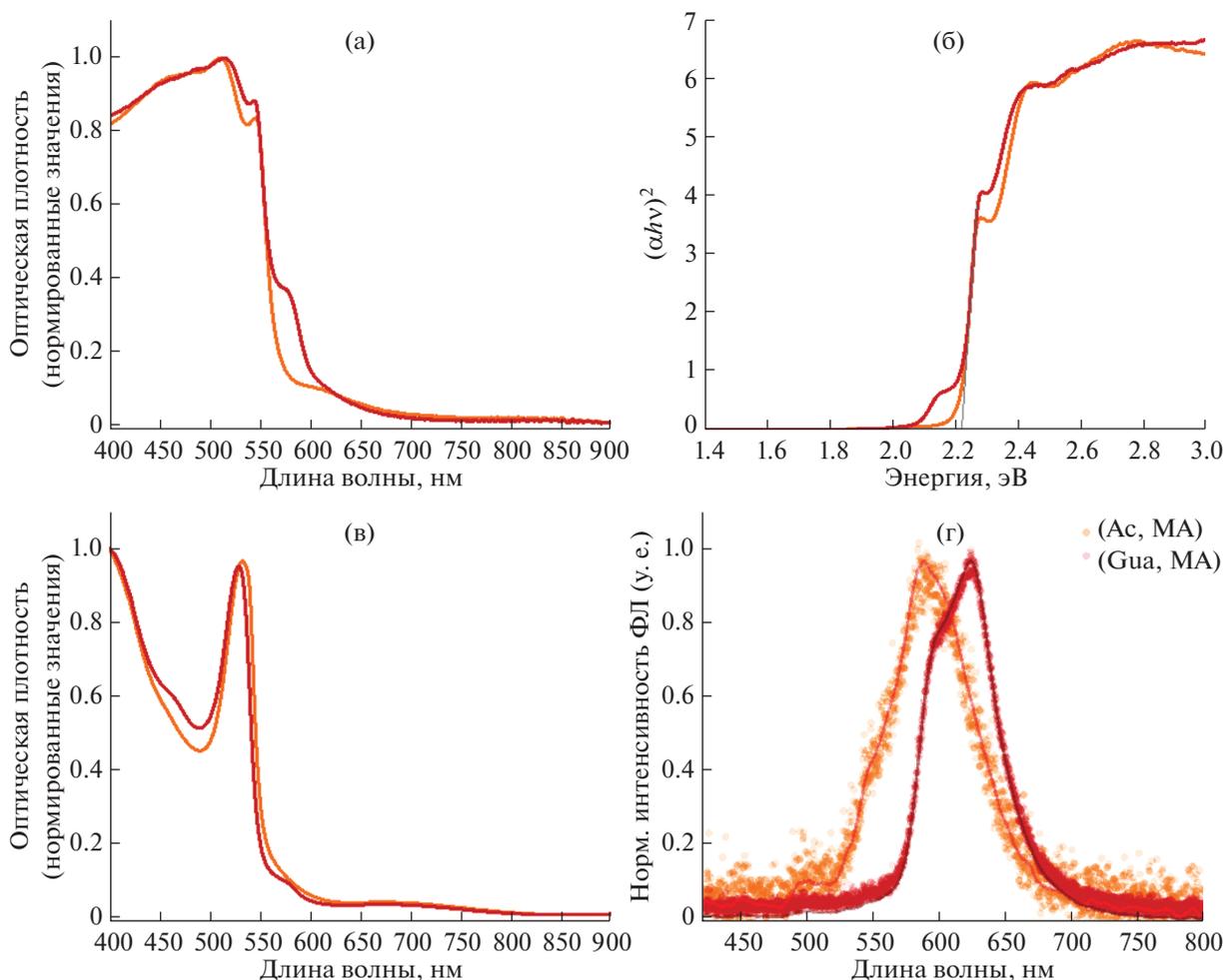


Рис. 4. Спектры оптического поглощения тонких пленок, снятые в режиме СДО в исходных координатах (значения нормированы для удобства сравнения) (а), перестроенные в координатах Тауца (б), снятые в режиме на пропускание (в), и соответствующие спектры фотолюминесценции (г).

Примечательно, что снижение концентрации раствора в ДМФА вдвое (до 0.75 М) позволило избавиться от побочной фазы AcPbI_3 , поэтому в дальнейшем пленки для исследования оптических свойств наносили из такого раствора.

При нанесении пленок из концентрированных растворов в ДМСО, напротив, сначала формируется полупрозрачная пленка аддукта, которая, разлагаясь, приводит к формированию однофазной пленки $(\text{Ac, MA})\text{PbI}_4$ с высокой кристаллическостью и преимущественной ориентацией вдоль плоскостей $(0k0)$. Однако понижение концентрации до 0.75 М приводит к значительному уширению рефлексов и появлению примеси AcPbI_3 .

Спектры оптического поглощения тонких пленок $(\text{Ac, MA})\text{PbI}_4$ были измерены в двух режимах: в режиме СДО (рис. 4а) и в режиме пропускания (рис. 4в). Первые более чувствительны к малым изменениям оптической плотности, поэтому позволяют более точно определить оптическую

ширину запрещенной зоны, тогда как вторые более достоверно регистрируют поглощение в области экситонного края поглощения. С целью более качественной интерпретации полученных данных вместе с тонкими пленками $(\text{Ac, MA})\text{PbI}_4$ оптической характеристики были подвергнуты пленки родственного слоистого перовскита — $(\text{Gua, MA})\text{PbI}_4$.

Аппроксимация края поглощения построенных в координатах Тауца спектров поглощения (рис. 4б) позволяет говорить о том, что две рассмотренные фазы обладают равной оптической шириной запрещенной зоны (2.22 эВ). При этом спектр ДО пленки $(\text{Ac, MA})\text{PbI}_4$ имеет резкий край поглощения, который завершается сглаженным экситонным максимумом, тогда как спектр ДО пленки $(\text{Gua, MA})\text{PbI}_4$ явно свидетельствует о наличии более узкозонной примесной фазы либо способствующих рекомбинации протяженных дефектов [29]. В то же время спектры поглощения

тонких пленок двух фаз, снятые в режиме на пропускание, отличаются мало, два незначительных различия относятся к смещению экситонного максимума (Ac,MA)PbI₄ на 3–4 нм в сторону больших длин волн относительно максимума (Gua,MA)PbI₄ (рис. 4в). Наибольшее различие характерно для спектров фотолюминесценции (ФЛ) пленок рассмотренных фаз (рис. 4г). Тогда как йодоплюмбат ацетамидиния-метиламмония демонстрирует максимум ФЛ в области 590 нм с плечом в районе 555 нм, полоса эмиссии (Gua,MA)PbI₄ значительно смещена в красную область (основной максимум при 622 нм, побочный – при ~590–595 нм). Можно предположить, что полоса эмиссии в области 590 нм, присущая обоим фазам, относится к рекомбинации экситонов, тогда как наблюдающаяся при больших длинах волн полоса соответствует примесной или дефектной рекомбинации.

Следует отметить, что указанные оптические свойства пленок (Ac,MA)PbI₄ сильно зависят от способа нанесения, в особенности спектры ФЛ. Так, добиться описанной выше “собственно” экситонной эмиссии целевой фазы удалось лишь для пленок, полученных спин-коатингом из разбавленного раствора в ДМФА (*C* = 0.75 М) с применением антисольвента, тогда как для пленок, нанесенных из более концентрированных растворов (рис. 3), характерна эмиссия в области 650–680 нм. Данную особенность можно объяснить более неравновесной кристаллизацией из насыщенных растворов, приводящей к формированию зародышей фаз или структурных дефектов, служащих эффективными центрами рекомбинации [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезирован слоистый перовскитоподобный галогеноплюмбат состава (Ac,MA)PbI₄ и определена его кристаллическая структура. Синтезированное соединение относится к немногочисленному семейству фаз слоистых галогенидных перовскитов с упорядоченным чередованием катионов в межслоевом пространстве. Структура соединения примечательна необычно коротким расстоянием между аксиальными атомами йода в соседних слоях октаэдров, меньшим, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов.

Для изучения оптических свойств (Ac,MA)PbI₄ предложена методика нанесения тонких сплошных однофазных пленок. В результате определены оптическая ширина запрещенной зоны новой фазы (2.22 эВ), положение экситонного максимума (534 нм) и максимума фотолюминесценции (590 нм), на основании результатов сравнения спектров пленок (Ac,MA)PbI₄ и изготовленных по такой же ме-

тодике (Gua,MA)PbI₄ предположена природа наблюдаемых спектральных линий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения проекта № 19-73-30022.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kojima A., Teshima K., Shirai Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 17. P. 6050. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
2. NREL. 2020. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf>
3. *Cho A.H., Jeong S., Park M.-H.M. et al.* // Science (80-). 2014. V. 350. № February. P. 1222. <https://doi.org/10.1126/science.aad1818>
4. *Lin K., Xing J., Quan L.N. et al.* // Nature. 2018. V. 562. № 7726. P. 245. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0575-3>
5. *Dou L., Yang Y.M., You J. et al.* // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 5404. <https://doi.org/10.1038/ncomms6404>
6. *Kulkarni S.A., Baikie T., Boix P.P. et al.* // J. Mater. Chem. A 2014. V. 2. № 24. P. 9221. <https://doi.org/10.1039/c4ta00435c>
7. *Stranks S.D., Eperon G.E., Grancini G. et al.* // Science (80-). 2013. V. 342. № 6156. P. 341. <https://doi.org/10.1126/science.1243982>
8. *Steirer K.X., Schulz P., Teeter G. et al.* // ACS Energy Lett. 2016. V. 1. № 2. P. 360. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.6b00196>
9. *Zhao Y., Zhu K.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 23. P. 4175. <https://doi.org/10.1021/jz501983v>
10. *Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C. et al.* // Nat. Mater. 2014. V. 13. № 9. P. 897. <https://doi.org/10.1038/nmat4014>
11. *Brenner T.M., Egger D.A., Kronik L. et al.* // Nat. Rev. Mater. 2016. V. 1. № 1. P. 15007. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.7>
12. *Juarez-Perez E.J., Ono L.K., Maeda M. et al.* // J. Mater. Chem. A 2018. V. 6. № 20. P. 9604. <https://doi.org/10.1039/c8ta03501f>
13. *Leguy A.M.A., Hu Y., Campoy-Quiles M. et al.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 9. P. 3397. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00660>
14. *Chen Y., Sun Y., Peng J. et al.* // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 2. P. 1703487. <https://doi.org/10.1002/adma.201703487>
15. *Isakovskaya K.L., Nikovskii I.A., Nelyubina Y.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 6. P. 365.

16. *Usol'tsev A.N., Sokolov M.N., Fedin V.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 827.
17. *Katan C., Mercier N., Even J.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 5. P. 3140.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00417>
18. *Saparov B., Mitzi D.B.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 7. P. 4558.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00715>
19. *Mao L., Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 3. P. 1171.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b10851>
20. *Marchenko E.I., Fateev S.A., Petrov A.A. et al.* // Chem. Mater. 2020. V. 32. № 17. P. 7383.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02290>
21. *Soe C.M.M., Stoumpos C.C., Kepenekian M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 45. P. 16297.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b09096>
22. *Nazarenko O., Kotyrba M.R., Wörle M. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 19. P. 11552.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01204>
23. *Li P., Liang C., Liu X.L. et al.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 35. P. 1901966.
<https://doi.org/10.1002/adma.201901966>
24. *Luo T., Zhang Y., Xu Z. et al.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 44. P. 1903848.
<https://doi.org/10.1002/adma.201903848>
25. N.d. <http://pdb.nmse-lab.ru/>
26. *Marchenko E.I., Korolev V.V., Mitrofanov A. et al.* // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 4. P. 1213.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03935>
27. *Fateev S.A., Petrov A.A., Marchenko E.I. et al.* // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 5. P. 1900.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00382>
28. *Marchenko E.I., Korolev V.V., Fateev S.A. et al.* // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 18. P. 7518.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02467>
29. *Tutantsev A.S., Marchenko E.I., Udalova N.N. et al.* // Nanomaterials 2021. V. 11. № 12. P. 3333.
<https://doi.org/10.3390/nano11123333>