

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»  
Институт естественных наук и математики  
Кафедра физической и неорганической химии

На правах рукописи

**Мазурин Максим Олегович**

**Синтез, структура и термодинамика органо-неорганических  
перовскитоподобных галогенидов**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, доцент  
Цветков Дмитрий Сергеевич

Екатеринбург — 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>4</b>
<b>1 Обзор литературы.....</b>	<b>15</b>
<b>1.1 Перовскитоподобные галогениды, их разнообразие и применение в науке и технике .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2 Проблема деградации перовскитоподобных галогенидов.....</b>	<b>27</b>
<b>1.3 Твёрдые растворы перовскитоподобных галогенидов .....</b>	<b>34</b>
<b>1.4 Проблема фотодegradации твёрдых растворов перовскитоподобных галогенидов .....</b>	<b>40</b>
<b>1.5 Постановка цели и задач исследования .....</b>	<b>48</b>
<b>2 Описание используемых методов и методик .....</b>	<b>51</b>
<b>2.1 Методики синтеза исследуемых веществ .....</b>	<b>51</b>
2.1.1 Синтез бинарных галогенидов .....	51
2.1.2 Синтез тригалогенплюмбатов цезия $\text{CsPbX}_3$ ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) .....	52
2.1.3 Синтез твёрдых растворов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ .....	55
<b>2.2 Методы аттестации исследуемых соединений .....</b>	<b>56</b>
<b>2.3 Рентгеноструктурный анализ твёрдых растворов.....</b>	<b>57</b>
<b>2.4 Калориметрия растворения исследуемых соединений .....</b>	<b>59</b>
<b>2.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....</b>	<b>66</b>
<b>2.6 Молекулярно-динамическое моделирование твёрдых растворов .....</b>	<b>66</b>
<b>2.7 Оценка колебательной энтропии смещения .....</b>	<b>71</b>
2.7.1 Оценка температуры Дебая по дифракционным данным .....	72
2.7.2 Оценка температуры Дебая по скоростям звука и механическим свойствам .....	74
<b>3 Результаты и обсуждение .....</b>	<b>76</b>
<b>3.1 Синтез, аттестация и структурный анализ исследуемых соединений .....</b>	<b>76</b>
3.1.1 Результаты и обсуждение синтеза и аттестации перовскитоподобных галогенидов .....	76

3.1.2 Результаты рентгеноструктурного анализа индивидуальных галогенидов и твёрдых растворов .....	78
<b>3.2 Фазовые переходы в системах CsPbX<sub>3</sub> и твёрдых растворах на их основе.</b>	<b>91</b>
<b>3.3 Термодинамика образования тригалогенплюмбатов CsPbX<sub>3</sub> .....</b>	<b>100</b>
3.3.1 Определение стандартных энтальпий образования .....	100
3.3.2 Определение стандартных энтропий .....	105
3.3.3 Анализ изменения стандартных энергий Гиббса .....	107
3.3.4 Стабильность тернарных галогенидов CsPbX <sub>3</sub> по отношению к компонентам атмосферы .....	112
<b>3.4 Термодинамика образования твёрдых растворов APb(Cl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> .....</b>	<b>118</b>
<b>(A = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>).....</b>	<b>118</b>
3.4.1 Определение и анализ энтальпий смешений твёрдых растворов .....	118
3.4.2 Определение и анализ энтропий смешения твёрдых растворов.....	127
3.4.3 Анализ и сравнение энергий Гиббса смешения твёрдых растворов .....	143
3.4.4 Стабильность твёрдых растворов по отношению к компонентам атмосферы .....	150
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>155</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>160</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А .....</b>	<b>182</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....</b>	<b>185</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В .....</b>	<b>188</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность и степень разработанности темы исследования

Тернарные галогениды состава  $ABX_3$  (где А — катион металла или органического аммония, В — катион металла или аммония, Х — галогенид-анион), кристаллизующиеся в структуре классического перовскита  $CaTiO_3$  (идеального кубического или искажённого) на сегодняшний день представляют собой обширный класс соединений, имеющих потенциал к применению в различных областях науки и техники. Несмотря на разнообразие существующих и исследуемых веществ данного класса (рассмотренное более подробно в разделе 1.1), наибольшее внимание исследователи по всему миру уделяют органо-неорганическим и полностью неорганическим галогенидам свинца  $APbX_3$  (X = Cl, Br, I). Причиной особого интереса именно к данным соединениям стали их уникальные оптические и фотоэлектрические свойства (в особенности тернарных йодидов), позволяющие использовать эти вещества в качестве основных светопоглощающих материалов в фотоэлектрических ячейках различного типа и потенциально создавать на их основе солнечные батареи нового поколения: сопоставимые по эффективности, но более дешёвые и простые в изготовлении по сравнению с традиционными на основе кремния.

Однако камнем преткновения в развитии так называемой «перовскитной фотовольтаики» остаётся проблема отсутствия долгосрочной стабильности работы подобных устройств, обусловленная сравнительно быстрой деградацией перовскитоподобных галогенидов в реальных операционных (для солнечных фотоэлементов) условиях. Данная проблема (рассмотренная подробнее в разделе 1.2) включает в себя два аспекта: устойчивость соединений по отношению к распаду на составные компоненты (англ. «intrinsic stability») в отсутствие химического взаимодействия с другими веществами (прежде всего, термическая стабильность) и устойчивость по отношению к каким-либо внешним агентам (англ. «extrinsic stability»). Оба аспекта являются крайне важными для сохранения долговременной работоспособности материала, и, следовательно,

соответствующего устройства. Так, подходящий для использования в солнечных фотоэлементах материал должен обладать, с одной стороны, термической устойчивостью и не разрушаться в интервале рабочих температур (условно 20–100 °С), а с другой — быть максимально инертным по отношению к веществам, содержащимся в воздушной атмосфере (прежде всего кислороду воздуха, влаге и углекислому газу) и к материалам, находящимся с ним в непосредственном контакте в конструкции фотоэлемента.

Количественную оценку стабильности соединений можно получить с помощью аппарата классической равновесной химической термодинамики. Термодинамический анализ позволяет как определить набор внешних параметров системы, при которых рассматриваемые соединения являются термодинамически стабильными, так и оценить возможность самопроизвольного протекания любой химической реакции, определить наиболее предпочтительные с точки зрения термодинамики пути деградации материалов. С технической точки зрения это даёт возможность предложить способы предотвращения (например, путём физической изоляции материала от окружающей среды) или хотя бы существенного замедления выявленных процессов деградации. Одним из распространённых способов увеличения стабильности материалов является модификация их химического состава, в силу чего достаточно перспективным направлением развития перовскитной фотовольтаики является использование в фотоэлектрических устройствах разнообразных твёрдых растворов замещения вместо индивидуальных тернарных галогенидов.

На сегодняшний день исследовано достаточно много твёрдых растворов замещения перовскитоподобных галогенидов различного состава (более подробно этот вопрос затронут в разделе 1.3). В ряде случаев опытные фотоэлектрические ячейки, основанные на таких твёрдых растворах действительно оказываются более долговечными (то есть обладают повышенным временем стабильной работы в условиях, приближенных к

реальным) по сравнению с устройствами, основанными на индивидуальных галогенидах. Иными словами, для твёрдых растворов наблюдается эффект кажущегося повышения устойчивости как относительно распада на составляющие компоненты, так и относительно внешних агентов (в особенности кислорода воздуха и атмосферной влаги). В частности, это справедливо и для твёрдых растворов замещения по X-подрешётке, например  $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Однако для экспериментального подтверждения, являются ли подобные твёрдые растворы более термодинамически устойчивыми, чем индивидуальные тернарные галогениды, или же наблюдаемый макроскопический эффект стабилизации имеет сугубо кинетическую природу, необходимо также проведение полноценного термодинамического анализа. Наиболее остро данный вопрос встаёт в связи с тем обстоятельством, что, несмотря на упомянутую кажущуюся стабилизацию твёрдых растворов перовскитоподобных галогенидов в реакциях термической деградации и их взаимодействия с атмосферными газами, для них оказывается весьма характерным процесс обратимой деградации под действием света (данный вопрос рассматривается в разделе 1.4). В процессе фотогенерации электронных носителей зарядов (являющимся естественным процессом, происходящим в фотоэлектрическом элементе) данные вещества претерпевают расслоение на области (кластеры размером порядка 1–2 мкм), обогащённые по отдельным компонентам твёрдого раствора, что естественным образом порождает вопрос о термодинамической устойчивости данных твёрдых растворов относительно друг друга и индивидуальных галогенидов.

В то же время, проведение подробного термодинамического анализа для широкого круга потенциально интересных с прикладной точки зрения перовскитоподобных галогенидов (равно как и их твёрдых растворов) оказывается затруднительным в силу отсутствия экспериментально установленных термодинамических характеристик (прежде всего стандартных энтальпий, энтропий и энергий Гиббса образования). В настоящее время

попытки термодинамического рассмотрения тех или иных аспектов устойчивости перовскитоподобных галогенидов основываются главным образом на результатах компьютерных экспериментов, проводимых с использованием методов вычислительной химии (в основном квантово-механических расчётов). Хотя невозможно отрицать, что последние вносят значительный вклад в развитие различных теоретических взглядов на процессы, происходящие в перовскитоподобных галогенидах, их результаты часто носят противоречивый характер. В этой связи совершенно необходимой является верификация таких расчётов на основе экспериментальных данных. Последние, к тому же, могут являться ценным источником информации для последующей модификации подходов со стороны вычислительной химии и улучшения качества проводимых компьютерных экспериментов. Таким образом, исследование термодинамики образования как можно более широкого круга перовскитоподобных галогенидов является актуальной задачей. Частичному решению данной проблемы и посвящена настоящая работа.

### **Объект и предмет исследования**

В качестве объектов исследования были выбраны тернарные галогениды  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и твёрдые растворы замещения состава  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Выбор данного ряда объектов в целом обоснован прежде всего существующим практическим интересом к тернарным галогенидам свинца (например, в области фотовольтаики), а также отсутствием на момент проведения исследования экспериментально определённых термодинамических величин для обозначенного ряда веществ. Выбор данных составов твёрдых растворов замещения по X-подрешётке (перовскитной структуры  $\text{ABX}_3$ ) был продиктован двумя факторами. Во-первых, большей простотой препаративной работы с хлоридами и бромидами из-за их меньшей склонности к окислению по сравнению с йодидами, что вместе с тем должно приводить и к большей надёжности получаемых термодинамических величин. Во-вторых, схожестью структур крайних членов в рядах  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  в отличие

от систем  $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , то есть выбранные для исследования составы твёрдых растворов являются более простыми для рассмотрения и анализа эволюции различных структурных и термодинамических параметров в ряду составов.

Стоит отметить, что исследование твёрдых растворов замещения по А-подрешётке перовскитной структуры (например,  $\text{Cs}_x(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{PbI}_3$ ) также представляет большой практический интерес для области перовскитной фотовольтаики. Однако в то же время, примеры твёрдых растворов замещения по X-подрешётке перовскитной структуры (не только в галогенидных, но и в халькогенидных системах) значительно более редки и, следовательно, менее изучены в сравнении с твёрдыми растворами замещения по А-подрешётке. Следовательно, рассмотрение твёрдых растворов замещения по подрешётке галогена имеет больший интерес для развития фундаментальных представлений о твёрдых растворах в перовскитоподобных системах в целом.

### **Цель и задачи исследования**

Целью настоящей работы является систематическое экспериментальное исследование термодинамики образования перовскитоподобных галогенидов состава  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), твёрдых растворов замещения состава  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , а также установление композиционных зависимостей структурных и термодинамических характеристик. Для достижения данной цели был поставлен ряд задач:

1. Синтез и аттестация образцов исследуемых тернарных галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и твёрдых растворов состава  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  ( $x = 0-1$ );

2. Исследование кристаллической структуры синтезированных образцов твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Установление и анализ концентрационных зависимостей основных кристаллографических параметров и степени искажённости перовскитной структуры в данных рядах твёрдых растворов;

3. Исследование фазовых переходов в ряду твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , установление и анализ концентрационных зависимостей температур и энтальпий фазовых переходов;

4. Определение стандартных энтальпий образования галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), а также твёрдых растворов  $\text{APb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  ( $A = \text{Cs}^+, \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ;  $x = 0,1-0,9$ ), оценка их стандартных энтропий и энергий Гиббса образования. Сравнение полученных термодинамических величин и закономерностей их изменения в рядах цезий-содержащих и метиламмоний-содержащих соединений;

5. Термодинамическая оценка стабильности галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и твёрдых растворов  $\text{APb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  ( $A = \text{Cs}^+, \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ;  $x = 0,1-0,9$ ) по отношению к распаду на исходные бинарные и тернарные галогениды, соответственно, а также в реакциях взаимодействия с компонентами атмосферы. Определение наиболее вероятных путей деградации перовскитоподобных галогенидов и твёрдых растворов.

#### **Методы и методология исследования**

Для достижения цели работы использован комплекс современных экспериментальных методов синтеза веществ и исследования их свойств.

В зависимости от конкретного объекта исследования, для получения образцов изучаемых веществ применялись как растворные методы синтеза (кристаллизация из насыщенных растворов), так и твердофазные (спекание шихты бинарных галогенидов). Для фазовой аттестации и исследования кристаллической структуры полученных в работе соединений применяли методы рентгеноструктурного анализа, в частности методы порошковой рентгеновской дифракции и полнопрофильного анализа рентгеновских дифрактограмм (методы Ле Бейла и Ритвельда). Результаты полнопрофильного анализа также были использованы для оценки температур Дебая и расчёта колебательной энтропии смешения твёрдых растворов. Термодинамические параметры (температуры и энтальпии) фазовых переходов в твёрдых растворах

$\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Стандартные энтальпии образования перовскитоподобных галогенидов и их твёрдых растворов были определены методом калориметрии растворения.

В качестве вспомогательного использовали метод молекулярной динамики для проведения компьютерных симуляций твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  с целью расчёта энтальпий смешения данной системы независимым методом, сопоставления результатов расчёта с экспериментальными данными и получения возможности анализа поведения отдельных микроскопических параметров системы.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты структурного анализа твёрдых растворов состава  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ : концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек, длин связей и углов взаимного поворота октаэдров  $[\text{PbX}_6]$ , величин ромбических искажений (осевых соотношений);
2. Экспериментальные величины энтальпий растворения и стандартных термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования) для тернарных галогенидов ряда  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ); результаты сравнительного анализа термодинамики образования тернарных галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ );
3. Величины стандартных энергий Гиббса реакций взаимодействия перовскитоподобных галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) со внешними агентами; результаты оценки наиболее вероятных с точки зрения термодинамики путей деградации соответствующих материалов в реальных условиях;
4. Экспериментальные величины энтальпий растворения и энтальпий смешения для твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ; результаты молекулярно-динамического моделирования твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и сопоставления полученных в результате данного

моделирования термодинамических функций с величинами, наблюдаемыми экспериментально;

5. Величины температур и энтальпий фазовых переходов в твёрдых растворах ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , результаты анализа их зависимостей от состава и взаимосвязь данных зависимостей со структурными характеристиками обозначенных твёрдых растворов;

6. Величины температур Дебая, колебательной энтропии и свободной энергии Гиббса смешения для твёрдых растворов ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ; результаты анализа термодинамической стабильности обозначенных твёрдых растворов относительно друг друга, индивидуальных галогенидов, а также их стабильности в реакциях химического взаимодействия со внешними агентами.

### **Научная новизна**

1. Впервые проведён подробный структурный анализ (в том числе эволюции ромбических искажений) твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  с шагом замещения  $\Delta x = 0,1$ ;

2. Впервые получены экспериментальные значения стандартных энтальпий образования для всего ряда тернарных галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), проведено сравнение термодинамики образования данных соединений и соединений ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), проведён термодинамический анализ стабильности данных соединений относительно внешних агентов и предложены наиболее вероятные пути деградации рассматриваемых материалов с термодинамической точки зрения;

3. Впервые получены и проанализированы температуры и энтальпии фазовых переходов в твёрдых растворах  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  в широком диапазоне составов, проанализирована их взаимосвязь со структурными параметрами данных твёрдых растворов, показан сложный немонотонный характер их изменения в ряду данных твёрдых растворов;

4. Впервые получены экспериментальные значения энтальпий смешения твёрдых растворов состава  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , продемонстрирован сложный немонотонный характер их изменения в ряду;

5. Впервые дана экспериментальная оценка колебательной энтропии смешения твёрдых растворов состава  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , продемонстрировано её значительное влияние на термодинамическую стабильность твёрдых растворов ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ; впервые дана экспериментальная оценка свободной энергии Гиббса смешения обозначенных твёрдых растворов, проанализировано влияние образования твёрдого раствора на термодинамические характеристики реакций деградации перовскитоподобных галогенидов.

#### **Теоретическая и практическая значимость исследования**

1. Полученные в результате настоящей работы термодинамические характеристики тернарных галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и твёрдых растворов состава  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , а также характеристики фазовых переходов в данных системах носят фундаментальный справочный характер и могут быть использованы в дальнейшем для проведения различного рода термодинамических расчётов, оценок границ термодинамической устойчивости обозначенных материалов в специфических условиях и оценок принципиальной возможности взаимодействия данных веществ с другими материалами, используемыми в различных потенциальных устройствах на их основе;

2. Полученные экспериментальные термодинамические характеристики могут быть также использованы исследователями, использующими методы вычислительной химии в приложении к проблемам перовскитоподобных галогенидов и их твёрдых растворов, для верификации проводимых расчётов, а также для поиска путей улучшения качественных характеристик последних;

3. Полученные закономерности изменения структурных и термодинамических величин в рядах рассматриваемых твёрдых растворах замещения также имеют фундаментальное значение и могут быть полезны для развития и расширения существующих теорий твёрдых растворов.

#### **Степень достоверности и апробация работы**

Достоверность результатов настоящей работы определяется и подтверждается: комплексным подходом к выбору экспериментальных и расчётных методов, анализу полученных данных; использованием современного оборудования и программного обеспечения; апробацией работы на российских конференциях и публикациях результатов работы в высокорейтинговых зарубежных научных изданиях. Апробация работы состоялась на XII конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2022» (г. Екатеринбург, Россия, 2022 г.) и XIV Симпозиуме «Термодинамика и материаловедение» (г. Екатеринбург, Россия, 2022 г.).

#### **Публикации по теме диссертации**

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в международные базы Scopus и Web of Science, и 2 тезисов докладов на российских конференциях.

#### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, планировании и проведении экспериментов по синтезу, аттестации, структурному анализу и калориметрии растворения исследуемых соединений, планировании и проведении компьютерных экспериментов по молекулярно-динамическому моделированию твёрдых растворов, обработке экспериментальных данных и анализе полученных результатов, а также подготовке публикаций результатов проведённого исследования. Большая часть работы выполнена автором лично на кафедре физической и неорганической химии ИЕНиМ УрФУ. Эксперименты по получению рентгеновских дифрактограмм были проведены сотрудником кафедры, к.х.н. Ивановым И.Л.

Эксперименты по дифференциальной сканирующей калориметрии твёрдых растворов были проведены сотрудником кафедры, к.х.н. Малышкиным Д.А. Элементный анализ полученных соединений был проведён сотрудниками Группы элементного анализа ИОС УрО РАН, г. Екатеринбург.

### **Структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, трёх разделов, заключения, списка литературы и трёх приложений. Текст работы изложен на 196 страницах машинописного текста, включая 29 таблиц и 38 рисунков. Список литературы содержит 186 наименований.

## 1 Обзор литературы

### 1.1 Перовскитоподобные галогениды, их разнообразие и применение в науке и технике

Перовскитоподобные галогениды представляют собой довольно обширный класс соединений, имеющих общую химическую формулу  $ABX_3$  (X — галогенид ион, A — катион металла или органического аммония, B — катион металла или аммония) и кристаллизующихся в структурном типе перовскита  $CaTiO_3$ , идеального кубического или искажённого. Изображение перовскитной структуры на примере одного из типичных её галогенидных представителей — трихлорплюмбата цезия  $CsPbCl_3$  — приведено на рисунке 1.1. Элементарная ячейка образована октаэдрами  $[BX_6]$ , сочленёнными вершинами и формирующими пространственный каркас, в кубоктаэдрических полостях которого располагаются катионы A.

На сегодняшний день известно большое количество разнообразных перовскитоподобных фторидов, хлоридов, бромидов и йодидов. Однако, прежде чем перейти к обсуждению разнообразия перовскитоподобных галогенидов, стоит упомянуть о существующей в текущей литературе неоднозначности в употреблении термина «перовскитоподобный».

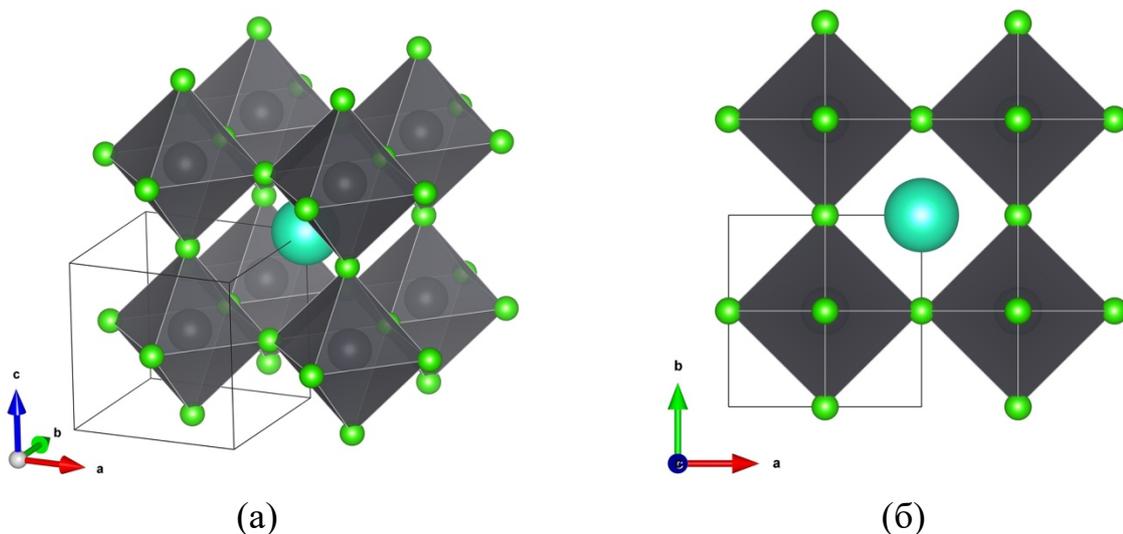


Рисунок 1.1 — Изображение структуры высокотемпературной кубической  $Pm\bar{3}m$  фазы трихлорп্লомбата цезия  $\text{CsPbCl}_3$ , (а) перспектива, (б) вид вдоль кристаллографической оси  $c$ . Серые шары — ионы  $\text{Pb}^{2+}$ , зелёные — ионы  $\text{Cl}^-$ , голубые — ионы  $\text{Cs}^+$

Действительно, указанный термин (как и «перовскит» в целом) зачастую применяют не только к соединениям, кристаллизующимся в структуре перовскита  $\text{CaTiO}_3$ , но и к ряду соединений с другой структурой, например, к так называемым «гексагональным» [1–4] или «слоистым» [5, 6] перовскитам (иногда называемым «двумерными» или «квази-двумерными»). Хотя оба последних типа можно так или иначе рассматривать как производные от классического перовскита  $\text{CaTiO}_3$ , структуры и «гексагональных», и «слоистых» перовскитов имеют значительные отличия во взаимном расположении ионов (различные типы координационных полиэдров, различные способы их сочленения, иной структурный мотив и в ряде случаев даже иная стехиометрия). В противоположность этому в рамках настоящей работы термином «перовскитоподобный» будут обозначены именно химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе перовскита  $\text{CaTiO}_3$  (идеального кубического или искажённого).

С одной стороны, многообразие возможных перовскитоподобных соединений ограничено условием электронейтральности: поскольку сумма зарядовых чисел катионов в одной перовскитной формульной единице  $\text{ABX}_3$

(при  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) равна +3, можно выделить только две возможные зарядовые комбинации катионов  $A$  и  $B$  —  $A^+B^{2+}X_3$  и  $A^{2+}B^+X_3$ . С другой же стороны, в качестве катионов  $A^+$  в структуре могут выступать не только ионы металлов, но и сравнительно небольшие органические катионы, что увеличивает вариативность состава. Данный факт положен в основу деления тернарных галогенидов на органо-неорганические (то есть, содержащие в структуре органические ионы) и полностью неорганические.

Среди описанных в литературе галогенидов со структурой перовскита наиболее многочисленны и изучены хлориды с комбинацией ионов  $A^+B^{2+}X_3$ . В качестве катиона  $A^+$  в таких соединениях выступает, как правило, ион щелочного металла, а в качестве катиона  $B^{2+}$  ионы  $s$ -металлов (например,  $\text{CsCaCl}_3$  [7],  $\text{CsSrCl}_3$  [8],  $\text{KMgCl}_3$  [9]),  $p$ -металлов ( $\text{CsPbCl}_3$  [10],  $\text{CsSnCl}_3$  [11]) и  $f$ -металлов ( $\text{CsYbCl}_3$ ,  $\text{CsTmCl}_3$ ,  $\text{CsEuCl}_3$ ,  $\text{CsSmCl}_3$  [12–14]). Ионы  $d$ -металлов (например,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и так далее) также образуют тернарные галогениды состава  $A^+B^{2+}X_3$ , однако, как правило, последние кристаллизуются не в структуре классического перовскита  $\text{CaTiO}_3$ , а относятся либо к гексагональным перовскитам, либо имеют иную не перовскитную структуру.

Что касается соединений  $A^+B^{2+}X_3$ , содержащих органические катионы в позиции  $A^+$ , то число их невелико в силу размерных ограничений кубоктаэдрической полости перовскитной структуры [15]. Присутствие слишком маленького катиона  $A^+$  в полости приводит к коллективному взаимному повороту октаэдров и проявлению тетрагональных и ромбических искажений (формированию структуры искажённого перовскита с симметрией ниже кубической). Присутствие же слишком объемного катиона  $A^+$  препятствует формированию устойчивой перовскитной структуры вообще, но способствует формированию структуры гексагональных перовскитов или, так называемых, «слоистых» перовскитов, изоструктурных фазам Раддлесдена-Поппера [16] или Диона-Якобсона [17]. По этим причинам устойчивая перовскитная структура в органо-неорганических галогенидах образуется только с небольшим числом

органических катионов, подходящих по «размеру». К ним относятся, прежде всего, катионы метиламмония  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  и формамидиния  $\text{NH}_2\text{—CH=NH}_2^+$  [18–23], хотя и существуют примеры успешного синтеза перовскитоподобных галогенидов с более крупными катионами, например, ацетамидиния  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2^+$  [24].

Вопрос влияния размера иона на возможность формирования устойчивой перовскитной структуры является исключительно важным как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, поэтому на нём стоит остановиться несколько подробнее. Количественно возможность образования устойчивой перовскитной структуры с точки зрения геометрических характеристик составляющих её ионов (последние рассматриваются в виде жёстких сфер) обычно оценивают с привлечением классического фактора толерантности Гольдшмидта,  $t$ , и октаэдрического фактора,  $\mu$ . Для перовскита состава  $\text{ABX}_3$ :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1.1)$$

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}, \quad (1.2)$$

где  $r_i$  — радиус иона в соответствующей позиции (как правило, радиус Шеннона, учитывающий заряд и координацию иона). Значения радиусов некоторых ионов, наиболее часто встречающихся в составе перовскитоподобных галогенидов, приведены в таблице 1.1. Можно сказать, что фактор толерантности, в сущности, отражает соответствие размера иона А размеру кубоктаэдрической полости, образуемой сочленёнными октаэдрами  $[\text{BX}_6]$ . В его традиционной формулировке (уравнение (1.1)), устойчивая перовскитная структура (включая искажённую) образуется в диапазоне  $0,8 \leq t \leq 1$  [25]. Октаэдрический фактор, в свою очередь, отражает возможность образования устойчивых октаэдров  $[\text{BX}_6]$ : ион В должен вписываться в октаэдр, составленный из ионов X, следовательно

его размер не может быть меньше некоторого предела. Геометрически этому соответствует условие  $\mu \geq 0,41$  [26, 27].

Таблица 1.1 — Радиусы,  $r$ , некоторых наиболее часто встречающихся в перовскитоподобных галогенидах ионов; данные взяты из [28]

Ион	Координационное число иона	$r$ , Å
Цезий, Cs <sup>+</sup>	12	1,88
Рубидий, Rb <sup>+</sup>	12	1,72
Метиламмоний, CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	12	2,17
Формадиний, NH <sub>2</sub> -CH=NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12	2,53
Свинец, Pb <sup>2+</sup>	6	1,19
Хлор, Cl <sup>-</sup>	6	1,81
Бром, Br <sup>-</sup>	6	1,96
Йод, I <sup>-</sup>	6	2,20

Исторически данные характеристики и эмпирические границы стабильности структуры перовскита были сформулированы в результате рассмотрения множества оксидных и фторидных систем [25]. Как показала практика, их непосредственное применение к широкому ряду галогенидных систем (как органо-неорганических, так и чисто неорганических) приводит к получению не вполне адекватных результатов [27, 29, 30] с точки зрения предсказания стабильности перовскитной структуры. В этой связи был предпринят целый ряд попыток улучшения и расширения имеющихся соотношений для лучшего описания «карты стабильности» перовскитоподобных систем на основе различных подходов, например, введение и учёт дополнительных критериев стабильности [27], создание новых, более сложных, выражений для фактора толерантности [29], модифицирование радиусов Шеннона [30] для лучшего воспроизведения межионных расстояний в кристаллах галогенидов. Хотя все эти подходы так или иначе действительно

улучшают качество классификации  $ABX_3$ -структур на перовскитные и неперовскитные [27, 29, 30] и даже позволяют исследователям предсказывать новые потенциально устойчивые соединения со структурной перовскита [27], некоторые фундаментальные ограничения геометрического подхода остаются непреодоленными, в особенности для органо-неорганических систем. Например, применение понятия радиуса иона оказывается сильно неоднозначным для молекулярных ионов в силу отсутствия у последних сферической симметрии [30]. Помимо этого, взаимодействие молекулярных ионов с кристаллической решёткой выходит за рамки чисто электростатического (например, образование водородных связей  $NH \cdots X$  в кристаллах галогенидов [31]), следовательно, влияние этого взаимодействия на устойчивость структуры не может быть учтено чисто геометрическими параметрами. К этому же можно отнести и неочевидное влияние ориентации молекулярных ионов на динамику кристаллической решетки (и, следовательно, на её структуру) [32, 33]. В совокупности это создаёт определённые затруднения для применения чисто геометрических соображений к объяснению устойчивости имеющихся и предсказанию существования новых органо-неорганических перовскитоподобных галогенидов.

Группа перовскитоподобных галогенидов состава  $A^{2+}B^+X_3$  менее многочисленна и изучена. К данным соединениям относятся органо-неорганические перовскиты, кристаллы которых содержат двухзарядный органический катион  $A^{2+}$  и ион щелочного металла или аммония в позиции  $B$  перовскитной структуры. Интересно, что по сложившейся в литературе традиции такие соединения часто именуют «молекулярными перовскитами», в то время как органо-неорганические перовскитоподобные галогениды состава  $A^+B^{2+}X_3$  обычно называют «гибридными перовскитами», хотя формально и те, и другие имеют одну природу. В качестве примеров таких «молекулярных перовскитов» можно привести ряд галогенидов  $[C_4H_{12}N_2]MCl_3 \cdot H_2O$  [34, 35],  $[C_4H_{12}N_2]NaI_3$  [36] (здесь  $C_4H_{12}N_2^{2+}$  — катион пиперазиния,  $M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$ ),  $[C_4H_{12}N_2]RbBr_3$  (в данном примере  $C_4H_{12}N_2^{2+}$  — катион 3-

аммониопирролидиния) [37],  $[C_6H_{12}N_2]CsBr_3$  (здесь  $C_6H_{14}N_2^{2+}$  — катион N-N'-диазабицикло[2.2.2]октония или «дабкония») [38] и ряд других аналогичных соединений.

Интерес исследователей к перовскитоподобным галогенидам (как к чисто неорганическим, так и к органо-неорганическим) носит прежде всего прикладной характер. Благодаря своим уникальным свойствам, относительной простоте синтеза в различном состоянии (в виде порошков, тонких плёнок, наночастиц и так далее) и возможности достаточно гибко варьировать физические свойства путём изменения химического состава, многие соединения данного класса рассматриваются в качестве потенциальной замены существующих материалов в различных областях науки и техники, прежде всего связанных так или иначе с оптикой, оптоэлектроникой и фотовольтаикой.

Так, ряд тернарных галогенидов проявляют собственные люминесцентные свойства или используются в качестве матриц, в которых путём изменения содержания примесных ионов удаётся варьировать длину волны излучаемого света. Некоторые материалы проявляют люминесценцию в видимом диапазоне (например,  $CsCaCl_3$ ,  $KCaCl_3$ ), что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных люминофоров для создания различных устройств освещения [39–42]. Ряд других (например,  $[C_6H_{12}N_2]NH_4Br_3$ ,  $CsPbX_3$ ,  $CH_3NH_3PbX_3$ , где  $X = Cl, Br$ ) обладает сцинтилляционными характеристиками, достаточными для использования монокристаллов таких галогенидов в устройствах регистрации рентгеновских лучей [43–45]. Некоторые перовскитоподобные галогениды и их производные («слоистые» перовскиты и перовскиты смешанной размерности) имеют потенциальное применение в качестве материалов для лазеров [46]. Перовскитоподобные галогениды, кристаллы которых не имеют центра симметрии, могут быть использованы в приборах нелинейной оптики, поскольку способны к генерации второй оптической гармоники [47], например, германиевые перовскиты  $A\text{GeI}_3$  ( $A = Cs^+$ , метиламмоний  $CH_3NH_3^+$ , формаидиний  $NH_2-CH=NH_2^+$ , ацетаидиний  $CH_3C(NH_2)_2^+$ ) [24]. Некоторые

«молекулярные перовскиты», например,  $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]\text{RbBr}_3$  ( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+}$  — катион 3-аммониопирролидиния) [37] или  $[\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2]\text{NH}_4\text{I}_3$  ( $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2^{2+}$  — катион N-метил-N'-диазабицикло[2.2.2]октония) [48], проявляют выраженные сегнетоэлектрические свойства, сопоставимые с традиционными сегнетоэлектриками. Также ведутся разработки в области применения перовскитоподобных галогенидов (прежде всего, свинец-содержащих  $\text{APbX}_3$ ,  $\text{A} = \text{Cs}^+, \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) для создания на их основе мемристоров [49].

Однако наибольший интерес в настоящее время перовскитоподобные галогениды представляют, конечно, в области фотовольтаики в качестве перспективных светопоглощающих материалов для создания на их основе устройств преобразования энергии солнечного света в электрическую энергию. Именно возможность применения тернарных галогенидов свинца  $\text{APbX}_3$  со структурой перовскита в фотоэлектрических ячейках различной конструкции привлекла колоссальное внимание научного сообщества и положила начало периоду активных исследований всего многообразия перовскитоподобных галогенидов.

Знаковой работой в этой области принято считать труд Акихиро Кодзимы и соавторов, опубликованный в 2009 году [50], впервые продемонстрировавший применение перовскитоподобных галогенидов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в качестве фотосенсибилизаторов в фотоэлектрохимических ячейках. Первые перовскитные фотоэлементы имели сравнительно небольшую эффективность преобразования энергии (обычно характеризуется величиной PCE — Power Conversion Efficiency — выражаемой в процентах) порядка 3,8%. На сегодняшний же день в лабораторных условиях удаётся получать опытные устройства, проявляющие эффективность преобразования на уровне ~25%, что сопоставимо с традиционными кремниевыми фотоэлементами и близко к теоретическому пределу эффективности солнечных батарей Шокли-Квайссера [51, 52] (эволюция эффективности перовскитных фотоэлементов представлена на рисунке 1.2). Однако в отличие от традиционных ячеек, перовскитные

фотоэлементы обладают рядом преимуществ, наиболее важным из которых является более простая и дешёвая технология производства. Создание кремниевых фотоэлементов включает в себя ряд энергоёмких процедур, таких как восстановление кремния из сырья (оксида кремния), его многократная очистка и переплавка, выращивание монокристаллических заготовок из расплава и так далее [53]. В то же время основной компонент перовскитных солнечных ячеек — светопоглощающий слой перовскитоподобного галогенида — возможно получать различными растворными методами нанесения тонких плёнок, не требующими высоких температур и больших энергозатрат [54].

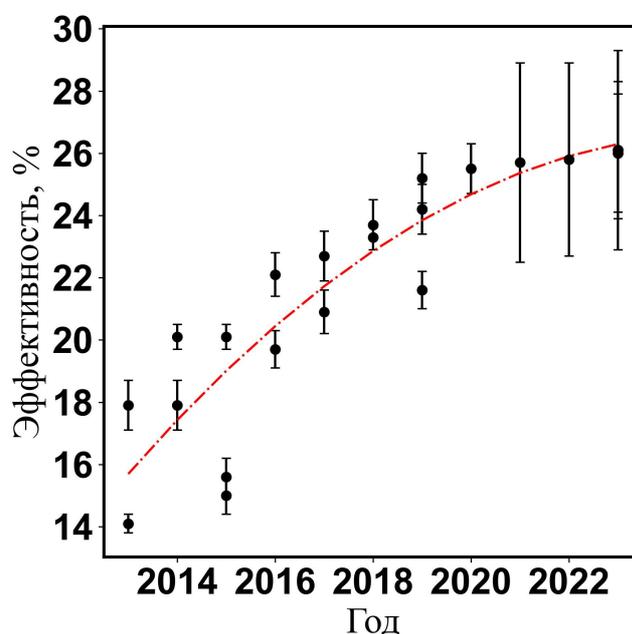


Рисунок 1.2 — Прогресс в эволюции эффективности перовскитных солнечных фотоэлементов по данным Национальной лаборатории возобновляемой энергии (NREL) США; красная штрихпунктирная линия — линия тренда; данные взяты из [55], приведены только ячейки, классифицированные как «perovskite cells»

Одна из наиболее простых конструкций перовскитной солнечной ячейки (так называемая, планарная) представлена на рисунке 1.3 [56]. Ключевым её элементом является слой светопоглощающего перовскитоподобного галогенида  $APbX_3$  (как правило,  $A = Cs^+$ , метиламмоний  $CH_3NH_3^+$ , формамидиний  $NH_2-CH=NH_2^+$ ,  $X = I$ ). Именно в данном слое происходит процесс поглощения

света и возбуждения электронно-дырочной пары, разделяемой далее в пространстве за счёт размещения перовскитного материала между материалом, проводящим электронные дырки (НТМ, Hole Transport Material) и блокирующим электроны с одной стороны, и материалом, проводящим электроны (ЕТМ, Electron Transport Material) и блокирующим электронные дырки с другой. Разделённые этими слоями носители заряда переходят на соответствующие электроды — металлический (например, золотой) и проводящее стекло (стекло, покрытое допированным индием или фтором оксидом олова, FTO — Fluorine-doped Tin Oxide, ITO — Indium-doped Tin Oxide) — и далее во внешнюю цепь, содержащую потребитель электрической энергии. Такая архитектура перовскитного фотоэлемента является, конечно, лишь одной из множества существующих [56, 57] и реализуемых на практике и приведена здесь исключительно в иллюстративных целях.

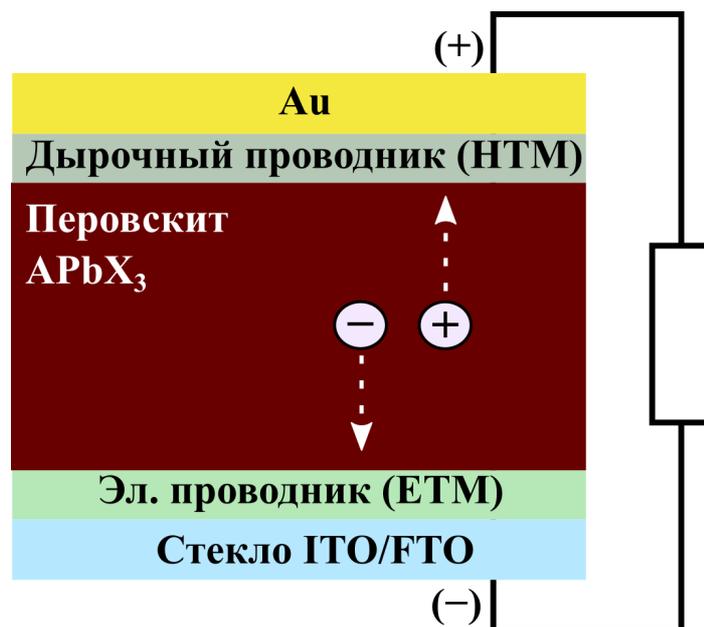


Рисунок 1.3 — Схематическое изображение одного из вариантов планарной перовскитной солнечной ячейки

Решение проблемы создания эффективно работающего перовскитного фотоэлемента можно условно разделить на две большие задачи. Во-первых, эффективность элемента (и вообще принципиальная возможность его создания) будет зависеть от правильного выбора основного фотоактивного материала.

Последний должен обладать рядом характеристик: высоким светопоглощением, оптимальной шириной запрещённой зоны ( $\sim 1-1,5$  эВ), высокой подвижностью электронов и электронных дырок, низкой вероятностью рекомбинации электронных носителей заряда и высокой толерантностью материала к наличию дефектов [56]. Среди всего множества тернарных галогенидов наиболее подходящими под эти условия оказались именно перовскитоподобные йодиды свинца  $\text{APbI}_3$ . За необходимое для генерации фототока возбуждение электронно-дырочной пары в этих материалах ответственны именно связанные ионы  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\Gamma$ , поскольку при поглощении света происходит переход электрона из валентной зоны, состоящей на 70% из  $5p$ -орбиталей I, в зону проводимости, состоящей из  $6p^2$ -орбиталей Pb [58]. Для эффективного переноса возбуждённых носителей заряда в объёме материала необходимо наличие непрерывной системы связей Pb-I, в силу чего многие структуры, производные от перовскитной (с островковыми или слоистыми структурными мотивами) проявляют значительно меньшую электропроводность, а соответствующие прототипы фотоэлементов на их основе показывают низкую эффективность  $\sim 1\%$ . Совокупность этих факторов приводит к тому, что абсолютное большинство тернарных галогенидов (перовскитоподобных и не только) не являются подходящими для использования в качестве светопоглощающих материалов в фотоэлектрических ячейках [56, 59]. По этой причине внимание исследователей в области перовскитной фотовольтаики сфокусировано именно на йодид-свинцовых материалах со структурой классического перовскита, считающихся наиболее перспективными материалами в этой области.

Здесь необходимо отметить, что некоторые тернарные йодиды свинца не являются перовскитоподобными при  $25^\circ\text{C}$ . К числу таких относятся, например, йодиды свинца-формадиния  $\text{NH}_2\text{-CH=NH}_2\text{PbI}_3$  [22] и свинца-цезия  $\text{CsPbI}_3$  [60], имеющие при комнатной температуре неперовскитную структуру (так называемая  $\delta$ -фаза, гексагональная в случае соединения с катионом формадиния и ромбическая в случае цезий-содержащего йодида, обе не

являются фотоактивными), но претерпевающие фазовый переход в перовскитную структуру при нагревании (так называемая  $\alpha$ -фаза, тригональная в случае соединения формамидиния и кубическая в случае цезия, обе являются фотоактивными). В качестве иллюстрации различий в структурных мотивах на рисунке 1.4 приведены фрагменты структур  $\text{CsPbI}_3$  в низкотемпературной (1.4а) и высокотемпературной (1.4б) модификациях. Такие соединения также имеют большой потенциал для использования в качестве основного светопоглощающего материала в перовскитных фотоэлементах, однако в этом случае необходима (и ведётся достаточно давно) разработка методов стабилизации перовскитной фазы [52, 61] в рабочем диапазоне температур.

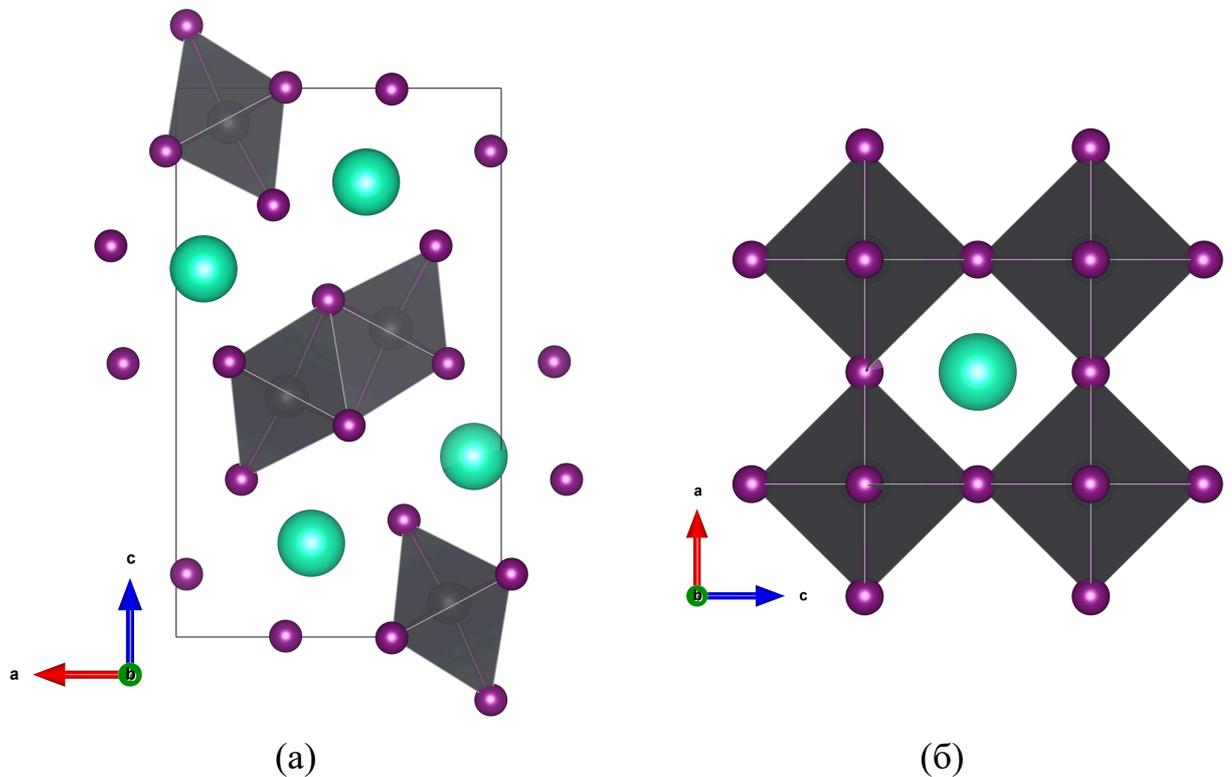


Рисунок 1.4 — Изображение элементарных ячеек (вид вдоль кристаллографической оси  $b$ ) (а) низкотемпературной фазы  $\delta\text{-CsPbI}_3$ , ромбическая ( $Pnma$ ) неперовскитная и (б) высокотемпературной фазы  $\alpha\text{-CsPbI}_3$ , кубическая ( $Pt\bar{3}m$ ) перовскитная

Во-вторых, значительную роль в создании эффективных устройств играет качество и морфология получаемой плёнки светопоглощающего слоя, что зависит от множества факторов: используемого метода осаждения и

растворителя [62], присутствия добавок [63], проводимых постсинтетических процедур и так далее. То же относится и к остальным составным частям фотоэлектрической ячейки, например, слоям с электронной и дырочной проводимостями: исключительно важными являются и подбор совместимых с остальными частями ячейки материалов, и последовательный поиск правильных условий и методов их нанесения. Именно комплексный подход к решению задачи о повышении эффективности перовскитных фотоэлектрических ячеек позволил добиться тех значительных показателей эффективности конверсии энергии порядка 25%, наблюдаемых сегодня в наиболее удачных опытных прототипах [51, 52].

## **1.2 Проблема деградации перовскитоподобных галогенидов**

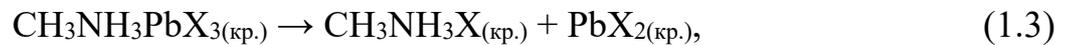
Несмотря на впечатляющее развитие перовскитной фотовольтаики за последнее десятилетие с точки зрения повышения эффективности преобразования энергии [50–52, 55], внедрение фотоэлектрических элементов на основе перовскитоподобных галогенидов в реальные коммерческие устройства остаётся достаточно сложной задачей. Причиной тому является недостаточный уровень долгосрочной стабильной работы перовскитных фотоэлементов [64]. Для того, чтобы конкурировать на рынке с традиционными кремниевыми солнечными панелями, перовскитные фотоэлементы должны проявлять операционную стабильность на протяжении нескольких десятков лет работы в реальных условиях: освещение солнечным светом, постоянное прохождение суточных циклов нагрева и охлаждения, работа в среде атмосферного (в том числе влажного) воздуха и так далее [65]. В то же время лабораторные прототипы фотоэлектрических ячеек на основе перовскитоподобных галогенидов теряют значительную часть эффективности в лучшем случае через 1000–1500 часов работы (40–60 дней) [51, 52, 66], что является совершенно недостаточным для коммерциализации подобных устройств.

Основной причиной снижения эффективности работы данных фотоэлементов являются различные химические превращения, затрагивающие слой перовскитного материала. В этой связи возникает вопрос о химической устойчивости используемых перовскитоподобных галогенидов. Здесь можно выделить несколько аспектов. Во-первых, стабильность материала самого по себе, в отсутствие контакта с другими веществами. К этому относятся такие потенциальные превращения как разнообразные реакции разложения (в частности, при температурном воздействии) и фазовые переходы (если вещество способно к существованию в различных кристаллических модификациях, в особенности — сильно различающихся по фотоэлектрическим свойствам). Во-вторых, устойчивость материала ко взаимодействию с другими веществами, как входящими в состав атмосферного воздуха (прежде всего кислородом и водой), так и контактирующими с перовскитным слоем составными частями фотоэлектрического элемента. Наконец, большое значение имеют и процессы миграции ионов в материале, происходящие во время реальной работы фотоэлектрического элемента под действием разности потенциалов, возникающей на нём [67, 68].

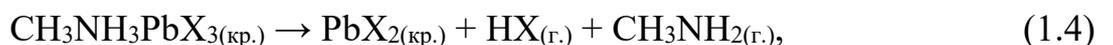
Отмеченные проблемы устойчивости можно рассматривать с позиций классической равновесной термодинамики, позволяющей оценить принципиальную возможность протекания того или иного процесса. Количественной оценкой этой возможности (при постоянном давлении и температуре) является изменение энергии Гиббса,  $\Delta_r G$ : в случае, если изменение свободной энергии некоторого процесса дегградации оказывается отрицательным, такой процесс будет являться термодинамически самопроизвольным и будет протекать со скоростью, зависящей от кинетических факторов. Для расчёта же изменения функции Гиббса в большинстве случаев необходима экспериментальная оценка изменения энтальпии,  $\Delta_r H$ , и энтропии,  $\Delta_r S$ , такого процесса. Наиболее изученными перовскитоподобными галогенидами с точки зрения термодинамики на сегодняшний день являются

тригалогенплюмбаты метиламмония  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , для которых имеются как опубликованные термодинамические величины — стандартные энтальпии образования, энтропии и изобарные теплоёмкости — так и результаты анализа этих данных [69–72].

В качестве возможных путей деградации перовскитоподобных галогенидов обычно рассматривают несколько процессов. Прежде всего, это реакция разложения тернарного галогенида на бинарные, которая является общей и для органо-неорганических, и для чисто неорганических систем. В случае систем  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  данному процессу соответствует схема:



где индекс «кр.» соответствует кристаллическому состоянию вещества. Было показано [69–71], что для всех известных соединений данного ряда ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )  $\Delta_r G^\circ$  этой реакции оказывается положительной величиной, причём не только при 25 °С, но и при рабочих температурах солнечных элементов (30–80 °С). В то же время, известно, что, по крайней мере, в случае соединения  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  повышение температуры до ~80 °С приводит к достаточно быстрому падению эффективности устройств с образованием газообразных веществ и кристаллического  $\text{PbI}_2$  даже при нахождении устройства в инертной атмосфере и при изоляции перовскитного слоя [73, 74]. В этой связи было предложено и исследовано несколько возможных путей разложения соединений ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  до газообразных веществ:

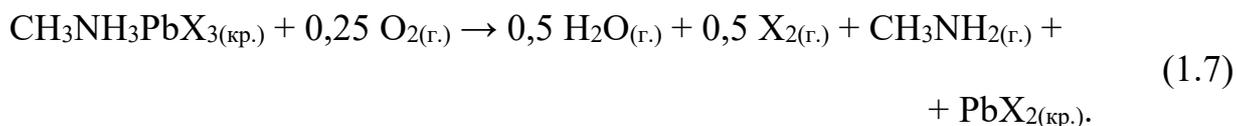


где индекс «г.» соответствует газообразному состоянию вещества. Термодинамический анализ приведённых реакций показал [69, 70], что наиболее предпочтительным процессом деградации является процесс (1.5). Однако разрыв

связи С-N с образованием газообразных метилгалогенида  $\text{CH}_3\text{X}$  и аммиака  $\text{NH}_3$ , как отмечают авторы работы [69], характеризуется большой энергией активации и с заметной скоростью протекает при более высоких, чем рабочие для солнечных батарей, температурах, в то время как при умеренных температурах (в частности, рабочих для фотоэлектрических элементов) протекает процесс (1.4) с более положительным значением  $\Delta_r G^\circ$ , что также было подтверждено в ряде экспериментов (см. [69, 75] и ссылки в данных работах). При этом увеличение температуры способствует протеканию обоих деградиционных процессов, как (1.4), так и (1.5) (приводит к сдвигу  $\Delta_r G^\circ$  в отрицательную область), в силу большого положительного значения  $\Delta_r S^\circ$  обеих реакций. Кроме того, хотя стандартные величины  $\Delta_r G^\circ$  для реакций (1.4)–(1.6) в интервале рабочих температур принимают положительные значения, в реальных условиях, то есть при низких парциальных давлениях газообразных продуктов разложения  $\Delta_r G$  значительно смещается в отрицательную область, то есть в сторону самопроизвольного протекания реакций деградации. Термодинамический расчёт, таким образом, подтверждает наблюдаемую экспериментально неустойчивость перовскитоподобных галогенидов свинца-метиламмония при повышенных температурах. При этом, судя по относительной близости величины  $\Delta_r G^\circ$  реакций (1.4)–(1.6) для всех соединений данного ряда, эта неустойчивость является характерной чертой всех перовскитоподобных галогенидов, содержащих катион  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . К сожалению, проведение подобного термодинамического анализа для аналогичных соединений  $\text{APbX}_3$ , содержащих в качестве катиона А, например, катион формамидиния и также представляющих практический интерес, невозможно ввиду отсутствия на сегодняшний день в литературе необходимых экспериментальных термодинамических данных.

Следующим практически важным моментом является рассмотрение возможности окисления перовскитоподобных галогенидов кислородом воздуха. Для проведения наиболее полного термодинамического анализа необходимо рассмотрение множества процессов, предполагающих возможность образования

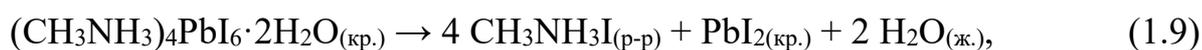
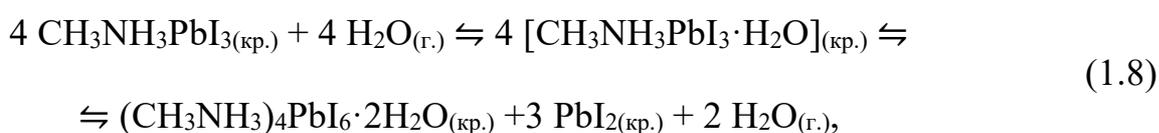
различных продуктов окисления. Однако обычно ограничиваются рассмотрением следующей реакции [70, 76]:



Термодинамическими расчётами было показано [70], что устойчивость перовскитоподобных галогенидов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  к окислению уменьшается в ряду  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ . При этом также, как и в рассмотренных выше процессах стандартное изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta_r G^\circ$  оказывается положительной величиной, последовательно уменьшающейся в данном ряду, что говорит об устойчивости данных соединений к окислению в стандартных условиях. Однако учёт возможных парциальных давлений газообразных участников процесса приводит к значительным изменениям данного термодинамического потенциала. Так, например, авторами работы [70] было продемонстрировано, что даже при умеренных концентрациях продуктов разложения в системе ( $P(\text{X}_2) = P(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 10^{-7}$  бар,  $P(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-3}$  бар) и при пониженной концентрации кислорода ( $P(\text{O}_2) = 0,1$  бар) рассчитанное значение  $\Delta_r G$  реакции (1.7) оказывается существенно отрицательным для  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (что соответствует самопроизвольности реакции окисления), близким к нулю для  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  и положительным для  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  (что соответствует не самопроизвольности реакции окисления). Другими словами, анализ ясно показывает, что наиболее перспективный для области фотовольтаики трийодплюмбат метиламмония  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в рассматриваемых условиях является термодинамически неустойчивым к окислению кислородом воздуха. При этом авторы работы [70] подчёркивают, что парциальные давления участников реакции в реальных условиях (в особенности, в открытых системах) могут отличаться от использованных для расчёта, причём в худшую с точки зрения стабильности соединения сторону. Например, общее содержание йода (в различных его формах) в атмосфере может достигать значений,

соответствующих парциальному давлению порядка  $10^{-12}$  бар, а реальное содержание кислорода может быть выше использованного для расчёта. Оба этих фактора смещают  $\Delta_r G$  в сторону ещё более отрицательных значений, что только увеличивает термодинамическую неустойчивость данных соединений.

Также известно, что перовскитоподобные галогениды (по крайней мере,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) способны обратимо взаимодействовать с атмосферной влагой [77, 78] с последующим необратимым разложением при длительном нахождении в избытке воды согласно схемам:



где индекс «р-р» соответствует веществу в составе раствора, а индекс «ж.» — жидкому состоянию вещества. Соединения  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не обладают перовскитной структурой и не являются фотоактивными, что и является причиной наблюдаемого быстрого снижения эффективности фотоэлектрических устройств на основе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  во влажной атмосфере. Проведение термодинамического анализа этих процессов с целью, например, обозначения границ термодинамической стабильности (нахождения предельно допустимого парциального давления воды), однако, оказывается невозможным в силу отсутствия каких-либо экспериментальных термохимических данных для соединений  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Наконец, немаловажным является и потенциальное влияние иных материалов, находящихся в непосредственном контакте с перовскитоподобными галогенидами в фотоэлектрических ячейках (в частности, электрон- и дырочнопроводящие материалы, такие как  $\text{TiO}_2$  или spiro-OMeTAD). Однако, на сегодняшний день остаётся неясным, какое именно влияние — прямое взаимодействие веществ или косвенное — данные вещества могут оказывать на

процессы деградации перовскитного слоя. Так, в работе [70] авторы рассуждают, что гигроскопичность используемых органических соединений может приводить к избыточному поглощению влаги из окружающего воздуха, переходящей далее в слой перовскитного материала и вызывающей деградацию последнего (как было отмечено выше). Также возможны более сложные механизмы взаимодействия веществ, связанные, например, со взаимной диффузией ионов, составляющих данные материалы. В силу отсутствия детального понимания возможных процессов взаимодействия, однозначного определения продуктов этого взаимодействия и термодинамических величин для последних термодинамический анализ данных химических реакций также остаётся затруднительным.

В итоге, как можно заметить на примере рассмотренных перовскитоподобных галогенидов ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , термодинамический анализ сам по себе предоставляет достаточно много ценной информации, как фундаментальной, так и важной практически. Он позволяет подтвердить их принципиальную устойчивость или неустойчивость в целом ряде химических процессов, очертить границы внешних условий, в которых данные материалы являются термодинамически стабильными и позволяет проследить определённые тенденции в изменении стабильности в рядах однотипных соединений. Однако одной из главных проблем остаётся недостаток экспериментальных термохимических данных для всего широкого класса перовскитоподобных галогенидов. Так например, на момент проведения исследования отсутствовали экспериментальные данные для тернарных галогенидов свинца, содержащих в позиции А катионы формамидиния (не менее перспективных в направлении фотовольтаики), что делает невозможным прямое сравнение их термодинамической устойчивости с метиламмоний-содержащими соединениями и количественное выявление существующих физико-химических закономерностей. То же является справедливым и для Cs-содержащих перовскитоподобных галогенидов, однако, получению термохимических данных

и проведению термодинамического анализа для соединений ряда  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в том числе посвящена настоящая работа.

### 1.3 Твёрдые растворы перовскитоподобных галогенидов

Как было показано выше, перспективные для применения в фотовольтаике перовскитоподобные галогениды (прежде всего, йодиды) подвержены достаточно быстрой деградации в силу их термодинамической нестабильности в рабочих условиях. В этой связи усилия многих научных групп были направлены на поиск путей решения данной проблемы.

В частности, проблему взаимодействия перовскитоподобных галогенидов с кислородом и влагой предлагалось решить изоляцией (инкапсуляцией) перовскитного материала в устройстве тем или иным способом с целью защиты материала от контакта с окружающей атмосферой. Были опубликованы различные способы реализации такой инкапсуляции: использование композитных материалов «полимер-углеродные нанотрубки» в качестве материала с дырочной проводимостью [79], нанесение слоя гидрофобного полимерного материала между слоями перовскита и дырочного проводника [80, 81], пассивация всей поверхности перовскитного слоя или отдельных межзёренных границ различными соединениями [82, 83], а также полное покрытие фотоэлектрической ячейки полимерным материалом [84]. В качестве отдельного направления можно выделить варианты пассивации поверхности слоя перовскитоподобного галогенида совместимыми с ним «слоистыми» перовскитоподобными галогенидами  $\text{A}_2\text{PbI}_4$  [85], содержащими в качестве катиона А объёмный (и зачастую гидрофобный катион), например этилендиаммония [86], фенилэтиламмония [87] или катион 5-аминовалериановой кислоты [88], а также использование перовскитоподобных галогенидов «смешанной размерности» [89]. Под последними обычно понимают соединения с общей химической формулой  $\text{A}_2\text{A}'_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ , где А — объёмный катион органического аммония, А' — небольшой катион, способный входить в

кубоктаэдрическую полость перовскитной структуры. Структура таких соединений состоит из перовскитных «слоёв»  $[A'BX_3]$  (каждый толщиной в  $n$  октаэдров  $[BX_6]$ ), разделённых двойным слоем катионов  $A$  [90] (предельными случаями являются фаза Раддлесдена-Поппера  $A_2BX_4$ , при  $n = 0$ , и перовскитная структура  $A'BX_3$  при  $n \rightarrow \infty$ ).

Существует и другой подход к решению проблемы стабильности, основанный на манипулировании химическим составом самих перовскитоподобных галогенидов, способных образовывать между собой ряды твёрдых растворов замещения и именуемых зачастую в литературе «смешанными галогенидными перовскитами» (англ. «mixed halide perovskites»).

Применительно к перовскитоподобным галогенидам состава  $APbX_3$  можно выделить несколько типов существующих и описанных в литературе твёрдых растворов. Во-первых, твёрдые растворы, получаемые замещением по  $A$ -подрешётке, прежде всего трийодплюмбаты цезия-формаидиния  $Cs_x(NH_2-CH=NH_2)_{1-x}PbI_3$  [91–93], цезия-метиламмония  $Cs_x(CH_3NH_3)_{1-x}PbI_3$  [94, 95] и формаидиния-метиламмония  $(CH_3NH_3)_x(NH_2-CH=NH_2)_{1-x}PbI_3$  [96, 97]. Как было упомянуто ранее в разделе 1.1, способность перовскитоподобных галогенидов генерировать фототок и, следовательно, возможность их потенциального применения в фотоэлектрических ячейках определяются электронными переходами, обусловленными прежде всего системой связей  $Pb^{2+}-X^-$  [56, 58]. Однако природа катиона  $A$ , пусть и косвенно, но также оказывает влияние на фотоэлектрические характеристики получаемых соединений. Действительно, присутствие в перовскитной структуре катионов  $A$  с размером, отличным от оптимального, приводит к возникновению искажений (см. геометрические факторы, описанные в разделе 1.1), что, в свою очередь, оказывает влияние на характеристики связей  $Pb^{2+}-X^-$ , а значит и на фотоэлектрические свойства материала [59].

Размерный фактор также является и причиной того, что некоторые тернарные галогениды, в частности  $CsPbI_3$  (содержащий недостаточно большой

ион  $\text{Cs}^+$ ) и  $\text{NH}_2\text{-CH=NH}_2\text{PbI}_3$ , (содержащий слишком большой ион формамидиния  $\text{NH}_2\text{-CH=NH}_2^+$ ) не являются перовскитоподобными при комнатной температуре (см. раздел 1.1). Однако было установлено, что твёрдые растворы данных галогенидов, например состава  $\text{Cs}_{0,15}(\text{NH}_2\text{-CH=NH}_2)_{0,85}\text{PbI}_3$  [91],  $\text{Cs}_{0,1}(\text{NH}_2\text{-CH=NH}_2)_{0,9}\text{PbI}_3$  [92] или  $\text{Cs}_{0,2}(\text{NH}_2\text{-CH=NH}_2)_{0,8}\text{PbI}_3$  [93] кристаллизуются именно в кубической перовскитной структуре в диапазоне рабочих температур фотоэлектрических ячеек, причём авторы работ [91–93] сообщают о проявлении данными материалами повышенной устойчивости по отношению к атмосферной влаге в сравнении с йодидом свинца-формамидиния (выраженной как увеличение времени стабильной работы устройства во влажной атмосфере).

Такая же стабилизация перовскитной структуры наблюдается и при замещении катионов формамидиния в структуре йодида свинца-формамидиния катионами метиламмония, то есть при образовании твёрдых растворов состава  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_x(\text{NH}_2\text{-CH=NH}_2)_{1-x}\text{PbI}_3$  [96]. В данном случае отмечают также увеличение термической устойчивости соединений, что связывают с меньшей кислотностью катионов формамидиния, то есть меньшей склонностью отдавать протон и образовывать свободный амидин и соответствующую кислоту (что, как обсуждалось выше в разделе 1.2, является наиболее вероятным процессом деградации при умеренных температурах в случае метиламмоний-содержащих тернарных галогенидов) [97]. Аналогичный эффект увеличения термической устойчивости наблюдается также и в ряду твёрдых растворов триодплюмбатов цезия-метиламмония  $\text{Cs}_x(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{PbI}_3$  [94, 95] в сравнении с чистым  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

Второй тип твёрдых растворов перовскитоподобных галогенидов может быть получен замещением по В-подрешётке. Образование их, тем не менее, изучено намного меньше и достаточно редко применяется на практике даже в чисто исследовательских целях. Как правило, возможность замещения ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в перовскитоподобных галогенидах рассматривают не столько в связи с

вопросами повышения эффективности или стабильности работы фотоэлектрических ячеек, сколько с токсичностью соединений свинца, создающей потенциальные экологические проблемы при использовании солнечных панелей на основе перовскитоподобных галогенидов. К тому же, как уже упоминалось выше, в силу уникальности фотоэлектрических характеристик, обусловленных формированием системы связей  $Pb^{2+}-I^-$ , большая часть других металлов  $B^{2+}$  не подходит для создания полностью бессвинцовых фотоэлектрических элементов. Наиболее близким электронным аналогом ионов  $Pb^{2+}$  являются ионы олова  $Sn^{2+}$ , перовскитоподобные соединения которых действительно являются фотоактивными, могут использоваться в фотовольтаике [98] и способны образовывать твёрдые растворы с тернарными галогенидами свинца [99, 100]. Однако наибольшей проблемой в случае оловосодержащих соединений является их сильная неустойчивость в кислородсодержащей атмосфере вследствие окисления ионов  $Sn^{2+}$  до ионов  $Sn^{4+}$  с разрушением перовскитной структуры и последующей потерей эффективности устройств [98, 101]. Примеры замещения свинца ионами других металлов существуют, но они менее многочисленны и менее исследованы [102]. Тем не менее, существуют работы, демонстрирующие, например, что умеренное замещение ионов  $Pb^{2+}$  в структуре  $CsPbI_3$  ионами висмута [103], сурьмы [104] или кальция [105] позволяет стабилизировать фотоактивную перовскитную фазу  $CsPbI_3$  и повысить эффективность работы соответствующих фотоэлементов.

Наконец, третьим вариантом возможного замещения в перовскитоподобных галогенидах  $ABX_3$  является замещение ионов в X-подрешётке. В отличие от твёрдых растворов замещения по A-подрешётке, замещение ионов в X-подрешётке влияет на систему связей  $Pb^{2+}-X^-$  непосредственным образом, что ярко отражается на оптических и фотоэлектрических характеристиках перовскитоподобных галогенидов. Так, например, последовательное введение ионов  $Br^-$  в структуры  $CsPbI_3$ ,  $CH_3NH_3PbI_3$  и  $NH_2-CH=NH_2PbI_3$  (то есть, формирование твёрдых растворов

состава  $\text{APb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ) хоть и увеличивает ширину запрещённой зоны данных материалов (что в общем случае является скорее негативным эффектом в силу существования для солнечных фотоэлементов некоторых оптимальных её значений), однако позволяет в той или иной мере стабилизировать фотоактивную фазу перовскитной структуры [106–108]. В случае твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  введение ионов  $\text{Br}^-$  понижает температуру перехода в перовскитную фазу и увеличивает термическую устойчивость последней, как и её устойчивость, например, во влажной атмосфере [108, 109]. В случае хлорид-бромидных твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  [110–112] варьирование состава X-подрешётки позволяет в достаточно широких пределах изменять и точно подстраивать оптические свойства получаемых кристаллов, что является важным для создания материалов с заранее заданными свойствами. Однако поскольку хлоридные и бромидные соединения фактически являются непригодными материалами для создания на их основе эффективных фотоэлементов, им уделяется намного меньше внимания исследователей.

Ещё одним из перспективных направлений развития перовскитоподобных галогенидов (прежде всего в контексте их приложения к фотовольтаике) является использование твёрдых растворов замещения одновременно по нескольким подрешёткам. К числу таких соединений относятся, например, твёрдые растворы состава  $(\text{NH}_2\text{—CH=NH}_2)_{1-x}(\text{CH}_3\text{NH}_3)_x\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  [113, 114]: одновременное введение катионов  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  и  $\text{Br}^-$  в базовую структуру  $\text{NH}_2\text{—CH=NH}_2\text{PbI}_3$  позволяет и стабилизировать фотоактивную перовскитную фазу, и многократно увеличить её устойчивость к влиянию атмосферной влаги. Авторы работы [114] связывают наблюдаемый эффект стабилизации с тем, что введение обоих ионов в решётку  $\text{NH}_2\text{—CH=NH}_2\text{PbI}_3$  способствует снятию напряжений, возникающих в структуре из-за присутствия в ней слишком объемных ионов формамидиния, однако в неодинаковой степени: наибольшую роль в уменьшении напряжений играет введение более компактного иона метиламмония в A-подрешётку перовскита. Аналогичный эффект проявляется в

ряду твёрдых растворов состава  $(\text{NH}_2\text{-CH=NH}_2)_{1-x}(\text{Cs})_x\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  [93, 115]. Развитие этих идей в дальнейшем привело к разработке и тестированию фотоэлементов на основе твёрдых растворов с ещё более сложным составом, А-подрешётка которых состоит из катионов трёх сортов — цезия, метиламмония и формамидиния [115–117] — или даже катионов четырёх сортов (три вышеуказанных и ионы  $\text{Rb}^+$ ) [118]. Однако ионы щелочных металлов меньшего размера, чем  $\text{Cs}^+$  (то есть,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ), как правило, не входят А-подрешётку структуры перовскита, а скорее выделяются в виде примесной фазы или сегрегируются на границах зёрен [119].

Из всех вышеописанных примеров можно сделать вывод, что основное преимущество использования твёрдых растворов перовскитоподобных галогенидов вместо самих индивидуальных тернарных галогенидов заключается в достижении повышенной устойчивости перовскитного материала и улучшении рабочих характеристик фотоэлектрических устройств. К этому относится и стабилизация фотоактивных фаз для тех соединений, для которых перовскитная структура не является устойчивой в необходимых внешних условиях (как в случае  $\text{CsPbI}_3$  и  $\text{NH}_2\text{-CH=NH}_2\text{PbI}_3$ ), и повышение стабильности по отношению к различным рассмотренным выше процессам деградации.

С этой точки зрения совершенно понятно, почему абсолютное большинство исследований, посвящённых твёрдым растворам перовскитоподобных галогенидов, проводится непосредственно на прототипах реальных фотоэлектрических ячеек, в которых исследуемый твёрдый раствор находится в виде тонкой плёнки: потому что основным критерием практической применимости того или иного компонента фотоэлектрической ячейки является прежде всего его влияние на наблюдаемые характеристики итогового устройства. По этой причине в области исследований данного класса материалов достаточно редко встречаются работы, сфокусированные на объёмных свойствах веществ и проводимые, например, на монокристаллах [120, 121] или порошковых образцах. В то же время, реализация, например, полноценного

структурного анализа твёрдых растворов дифракционными методами на тонкоплёночных образцах может быть затруднительной и не всегда надёжной в силу разных причин: нерепрезентативная выборка ориентации кристаллитов или их малый размер, зависимость состава плёнки от условий кристаллизации (в том числе природы растворителя, состава исходного раствора, метода нанесения плёнки и способа удаления растворителя) и так далее.

Помимо этого, в силу практически полного отсутствия термодинамических данных (за редким исключением [122, 123]) для всего разнообразия существующих твёрдых растворов, невозможно проведение термодинамического анализа с целью, например, количественной оценки кажущегося стабилизирующего влияния примесных катионов и анионов и выявление его природы, выявления тенденций изменения термодинамических параметров, оценки изменения термодинамически допустимых внешних параметров среды и так далее. Многие существующие оценки либо носят скорее качественный характер (например, при попытках объяснить то или иное наблюдаемое в эксперименте увеличение стабильности работы фотоэлемента), либо опираются на данные, полученные путём проведения квантово-химических расчётов, точность которых зачастую трудно оценить, а результаты могут быть противоречивыми (этот аспект будет продемонстрирован далее, в разделе 1.4). Для проведения же полноценного термодинамического анализа необходимо получение именно надёжных экспериментальных термохимических данных для как можно более широкого круга твёрдых растворов в максимально возможном диапазоне составов. Такие данные, к сожалению, на момент проведения исследования были достаточно ограничены.

#### **1.4 Проблема фотодеградации твёрдых растворов перовскитоподобных галогенидов**

Итак, использование твёрдых растворов перовскитоподобных галогенидов вместо индивидуальных соединений, как обсуждалось выше, приводит к

увеличению стабильности работы перовскитных фотоэлементов за счёт уменьшения (по крайней мере кажущегося) реакционной способности перовскитного материала по отношению к компонентам атмосферы. С другой стороны, оказалось, что твердые растворы проявляют неустойчивость другого рода — так называемую фотонестабильность, заключающуюся в расслоении однородного твёрдого раствора на области (кластеры размером  $\sim 1\text{--}2$  мкм), обогащённые отдельными его компонентами под действием света (фактически в операционных для солнечных фотоэлементов условиях).

Впервые эффект фотоиндуцированного расслаивания наблюдали на тонкоплёночных образцах твёрдых растворов состава  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  [124]. Было отмечено, что облучение последних светом в течение достаточно короткого времени (порядка нескольких секунд) приводит к появлению дополнительного пика эмиссии в спектре фотолюминесценции, сдвигу края поглощения света и расщеплению дифракционных пиков на дифрактограмме плёнки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Данные факты в совокупности были интерпретированы как образование в материале областей, обогащённых по отдельности ионами  $\text{I}^-$  (с меньшей шириной запрещённой зоны и большей длиной волны фотолюминесценции) и ионами  $\text{Br}^-$ . Впоследствии образование таких кластеров наблюдали напрямую методами катодolumинесценции в тонкоплёночных образцах [125] и флуоресцентной микроскопии в монокристаллах [126]. Хотя наибольшее внимание исследователей было уделено системе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , аналогичный эффект позднее также наблюдали и в системах  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  [127],  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , [128] и даже в твёрдых растворах «слоистых» галогенидов  $\text{A}_2\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_4$  [129].

В связи с этим естественным образом возник вопрос о природе данного явления и его микроскопическом механизме. С актуальным состоянием данного вопроса в достаточно полном изложении можно ознакомиться в обзорах [130–132]. Здесь же кратко остановимся на основных характерных особенностях данного процесса и некоторых моделях, предложенных для объяснения его

природы. Выделяют [130–132] несколько наиболее значимых особенностей данного явления:

1. Процесс расслоения обратим (по крайней мере частично), то есть при прекращении облучения происходит смешение компонентов и восстановление исходного твёрдого раствора [124, 133], при этом инкапсуляция устройства (защищающая материал от окисления) приводит к более выраженной обратимости процесса [134];
2. Расслоение происходит до определённых граничных составов, не зависящих от исходного состава твёрдых растворов [124];
3. Скорость процесса зависит от интенсивности падающего света: ниже определённого порога расслоение не происходит, а при определённых значениях скорость перестаёт расти [135] (выходит на насыщение); при достаточно больших значениях интенсивности света, однако, начинается обратный процесс смешения [136];
4. Эффект расслоения не проявляется при размерах кристаллитов твёрдых растворов менее ~50 нм [137].

Одно из наиболее ранних (и вместе с тем наиболее простых) выдвинутых предположений, объясняющих это явление, заключалось в термодинамической неустойчивости твёрдых растворов. Наиболее исследованной с этой точки зрения системой являются твёрдые растворы ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Так, например, в результате проведения квантово-химических расчётов авторами работы [138] было показано существование области несмешиваемости в ряду данных твёрдых растворов при температурах ниже критической, равной 343 К (70 °С), см. рисунок 1.5.

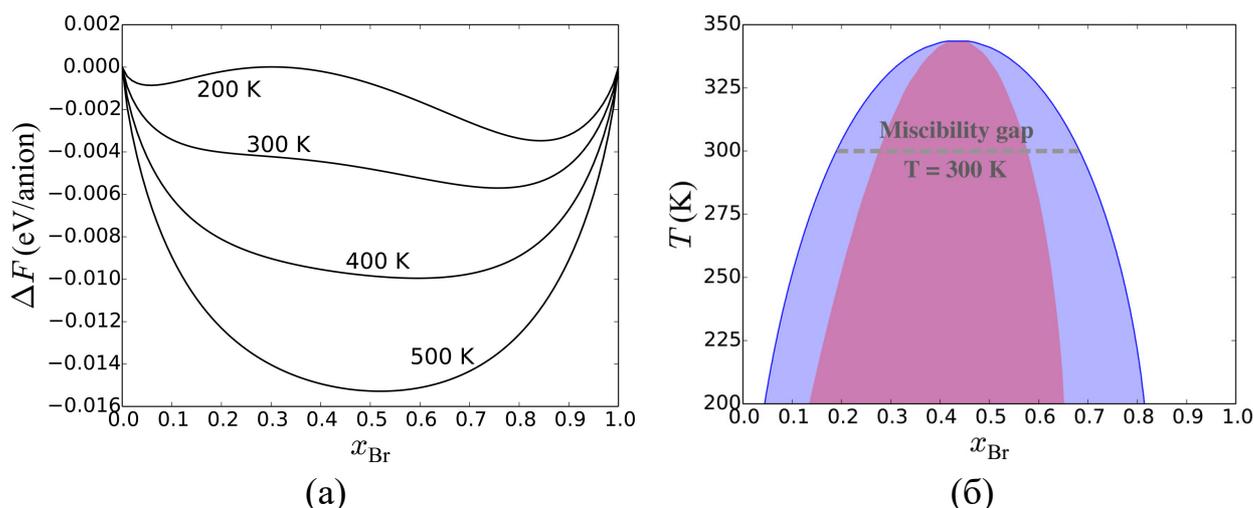


Рисунок 1.5 — (а) Свободная энергия смешения Гельмгольца и (б) рассчитанная фазовая диаграмма системы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , приведённые в работе [138] (изображения взяты из данной работы)

Согласно выводам, приведённым в работе [138], твёрдые растворы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  в широком диапазоне составов принципиально могут быть синтезированы в виде тонких плёнок, поскольку процесс нанесения плёнки обычно так или иначе содержит в себе этап её отжига, то есть образование раствора происходит при повышенных температурах. При комнатной же температуре синтезированный твёрдый раствор тогда оказывается метастабильным и самопроизвольно распадается на термодинамически стабильные граничные твёрдые растворы при оказании на него воздействия, в данном случае — светом. Однако согласно уже другим проведённым расчётам (как квантово-механическим, так и отчасти молекулярно-динамическим) [125, 139], оценка верхней критической температуры растворения твёрдых растворов (в основном состоянии) может достигать величины  $\sim 200\text{-}250$  К, из чего должен следовать прямо противоположный вывод, свидетельствующий о термодинамической стабильности твёрдых растворов при рабочих для солнечных ячеек температурах (включая комнатную), см. рисунок 1.6.

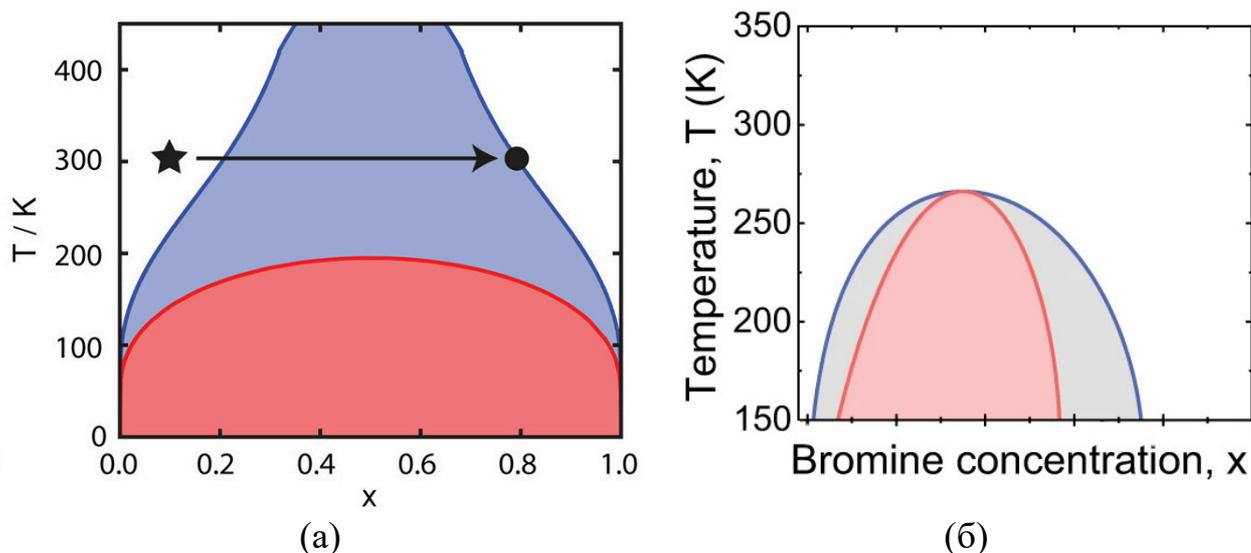


Рисунок 1.6 — Фазовые диаграммы системы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  (а) для основного (красная область) и возбуждённого (синяя область) состояний, полученные в работе [125] и (б) для основного состояния, полученные в работе [139]

Противоречие между результатами работ [138] и [139] особенно удивительно, учитывая близкие подходы авторов к расчёту энергии и энтропии смешения: расчёт энергии смешения методами теории функционала плотности (DFT) для периодических систем и расчёт энтропии смешения в рамках квазихимической аппроксимации. Возможно, приведённый в работе [138] результат оценки критической температуры является завышенным в силу недооценки энтропии смешения: авторы работы в явном виде указывают, что в своей модели они не учитывали колебательный и вращательный вклады в энтропию смешения, соответственно, их результаты оценки последней близки к чисто конфигурационной энтропии смешения. К сожалению, авторы работы [139] слабо детализируют расчёт энтропии смешения и его результаты, поэтому напрямую сопоставить эти аспекты не представляется возможным.

Так или иначе, несмотря на то, что существуют примеры работ [140], в которых утверждается, что в системе твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  существует область несмешиваемости при комнатной температуре (в указанной работе она находится в диапазоне  $0,3 \leq x \leq 0,9$ ), её существование

противоречит наблюдаемой в эксперименте обратимости фазового расслоения твёрдых растворов перовскитоподобных галогенидов. Помимо этого, данная модель никак не учитывает возможное влияние генерируемых электронов и электронных дырок на процесс расслоения и не может объяснить наблюдаемые экспериментально кинетические закономерности. Именно поэтому исследователи в основном обращают своё внимание на другие предлагаемые подходы к описанию данного явления. Однако несмотря на это, учитывая противоречивость термодинамических данных, полученных методами вычислительной химии, оценка термодинамических параметров твёрдых растворов на основе чисто экспериментальных величин необходима как для установления границ термодинамической устойчивости твёрдых растворов, так и для корректного разделения энергетического (энтальпийного) и энтропийного вкладов в эту устойчивость.

Согласно другим предлагаемым термодинамическим моделям причиной разделения материала однородного твёрдого раствора на кластеры, обогащённые по отдельным компонентам, является повышение свободной энергии системы в результате фотогенерации электронов и электронных дырок. Другими словами, фазовые диаграммы системы в основном состоянии и в возбуждённом (вследствие процесса фотопоглощения) состоянии в значительной мере отличаются: в основном состоянии доминирует энтропийный фактор, способствующий смешению компонентов, а в возбуждённом — энергетический (или энтальпийный), способствующий расслоению.

Так, авторами работы [135] предложена модель, согласно которой движущей силой процесса расслоения в системах  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  является разница в величине ширины запрещённой зоны,  $\Delta E_g$ , для исходного твёрдого раствора и для обогащённого ионами Г. Поскольку (согласно проведённым авторами квантово-химическим расчётам) края зоны проводимости в данных веществах находятся примерно на одном уровне, а край валентной зоны выражено выше в случае твёрдого раствора, обогащённого

ионами  $\Gamma$ , образующиеся при фотогенерации электронные дырки находятся в более энергетически выгодном состоянии именно в случае локализации на фрагментах обогащённого ионами  $\Gamma$  твёрдого раствора. Данную разницу в энергиях между локализованными состояниями электронной дырки в исходном твёрдом растворе и в обогащённом  $\Gamma$  и выделяют в качестве термодинамической движущей силы миграции ионов в материале. Формально же разница в энергиях зон  $\Delta E_g$ , приводит к повышению свободой энергии (авторы работы [135] оперируют величиной свободной энергии Гельмгольца,  $\Delta F$ ) смещения для возбуждённого состояния материала,  $\Delta F_{см.}^*$ , относительно основного состояния:

$$\Delta F_{см.}^* = \Delta F_{см.} + \Delta E_g, \quad (1.10)$$

что и приводит к термодинамической дестабилизации исходного твёрдого раствора и началу процесса расслоения. Кинетическая модель, описанная в работе [135], позволяет также объяснить как зависимость скорости расслаивания от интенсивности падающего на материал света (в силу пропорциональности ей количества образующихся электронных носителей заряда), так и отсутствие проявления расслаивания при уменьшении размера частиц (поскольку локализация электронных носителей заряда зависит от их диффузионной длины).

Другим возможным объяснением наблюдаемого фотоиндуцированного расслоения, предложенным в работах [125, 133], является формирование в среде твёрдого раствора поляронов. Образующиеся в результате фотогенерации электроны и электронные дырки взаимодействуют с колебаниями кристаллической решетки и создают в ней дополнительные искажения. Авторы работы предположили, что возникающие вследствие этого напряжения в решётке повышают энергию системы на некоторую величину ( $\Delta g$ ), что, как и в случае предыдущей модели, приводит к значительным изменениям фазовой диаграммы для возбуждённой системы (см. рисунок 1.6а, синяя область):

$$\Delta F_{\text{см.}}^* = \Delta F_{\text{см.}} + \Delta g, \quad (1.11)$$

Миграция же ионов по кристаллической решётке является для материала путём снятия данных напряжений и понижения энергии, что в итоге приводит к наблюдаемой в эксперименте миграции и разделению в пространстве разнородных анионов и формированию отдельных кластеров. Хотя данная модель и объясняет возникновение расслоения, авторы работы [131] отмечают, что она не учитывает роль концентрации возникающих носителей заряда, причину существования минимальной пороговой интенсивности возбуждения, а также влияние концентраций ионов и структурных дефектов.

Приведённая выборка моделей, описывающих и рационализирующих наблюдаемое явление фотоиндуцированного фазового расслоения, не является исчерпывающей. Однако она показывает, что все существующие и активно развивающиеся модели разделяют состояние рассматриваемых твёрдых растворов на основное и возбуждённое, отличающиеся своими термодинамическими свойствами. В основном состоянии (в отсутствие светового воздействия) определяющим термодинамическим фактором является энтропия смешения, стабилизирующая твёрдые растворы в широком диапазоне составов, что тем самым приводит к самопроизвольному смешению при прекращении светового воздействия. В возбуждённом же состоянии в том или ином виде появляется дополнительная избыточная энергия, превалирующая над энтропийным фактором и приводящая к возникновению термодинамической неустойчивости твёрдых растворов.

С практической точки зрения наиболее важным является построение максимально корректной термодинамической модели именно для возбуждённых систем, поскольку создаваемые устройства на основе твёрдых растворов безусловно находятся и работают в условиях фотогенерации носителей заряда. Однако весьма существенно и то, что термодинамические расчёты возбуждённых систем будут корректными только при правильном расчёте

термодинамики основного состояния. И хотя нельзя отрицать важность проводимых компьютерных расчётов, без которых построение рассмотренных моделей было бы невозможным, тем не менее, подобным расчётам насущно необходима экспериментальная верификация, то есть сопоставление получаемых макроскопических термодинамических величин с экспериментально измеренными. Это позволит соответствующим образом откорректировать методику и входные параметры для проведения более корректного моделирования. Однако, как неоднократно было отмечено в предыдущих разделах, экспериментальные термодинамические исследования — в том числе твёрдых растворов — достаточно редки, а имеющиеся на сегодняшний день термохимические данные довольно скудны.

### **1.5 Постановка цели и задач исследования**

Итак, в рамках данного обзора литературы было показано, что тернарные перовскитоподобные галогениды и их твёрдые растворы представляют активно развивающееся направление, интерес к которому имеет как сугубо прикладной характер (главным образом в области фотовольтаики), так и отчасти фундаментальный. С практической точки зрения основной проблемой, препятствующей разработке и массовому внедрению устройств преобразования солнечной энергии на основе фотоактивных перовскитоподобных галогенидов, является их достаточно высокая склонность к деградации (в различных её аспектах). Детальное изучение протекающих деградационных процессов, в свою очередь, подразумевает в том числе проведение их подробного термодинамического анализа, позволяющего очертить границы принципиальной устойчивости соединений в реальных условиях, оценить наиболее вероятные пути их деградации, выявить основные тенденции в изменении термодинамической стабильности соединений в зависимости от химического состава и структуры и, наконец, количественно оценить влияние того или иного фактора на термодинамическую стабильность соединений. На примере

перовскитоподобных галогенидов свинца-метиламмония  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) было показано, что всё вышеперечисленное является ценной и практически важной информацией. В то же время, как неоднократно отмечалось выше, проведение термодинамического анализа и получение этой информации оказывается затруднительным в силу отсутствия надёжных термодинамических данных, полученных экспериментальным путём. Это справедливо как для широкого круга индивидуальных галогенидов, так и для их разнообразных твёрдых растворов. Поэтому, **целью** настоящей работы является систематическое экспериментальное исследование термодинамики образования перовскитоподобных галогенидов состава  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), твёрдых растворов замещения состава  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , а также установление композиционных зависимостей структурных и термодинамических характеристик. Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез и аттестация образцов исследуемых тернарных галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и твёрдых растворов состава  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  (где  $x = 0-1$ );

2. Исследование кристаллической структуры синтезированных образцов твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Установление и анализ концентрационных зависимостей основных кристаллографических параметров и степени искажённости перовскитной структуры в данных рядах твёрдых растворов;

3. Исследование фазовых переходов в ряду твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , установление и анализ концентрационных зависимостей температур и энтальпий фазовых переходов;

4. Определение стандартных энтальпий образования галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), а также твёрдых растворов  $\text{APb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  ( $A = \text{Cs}^+, \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ;  $x = 0,1-0,9$ ), оценка их стандартных энтропий и функций Гиббса образования. Сравнение полученных термодинамических величин и закономерностей их

изменения в рядах цезий-содержащих и метиламмоний-содержащих соединений;

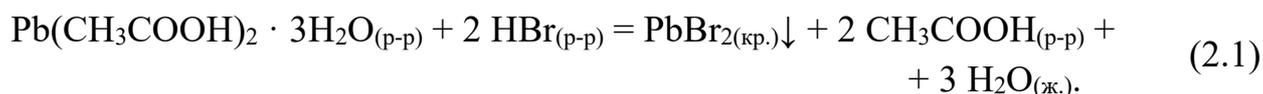
5. Термодинамическая оценка стабильности галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и твёрдых растворов  $\text{APb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  ( $A = \text{Cs}^+, \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ;  $x = 0,1-0,9$ ) по отношению к распаду на исходные бинарные и тернарные галогениды, соответственно, и ко взаимодействию с компонентами атмосферы, а также определение наиболее вероятных путей деградации перовскитных галогенидов и твёрдых растворов различного состава.

## 2 Описание используемых методов и методик

### 2.1 Методики синтеза исследуемых веществ

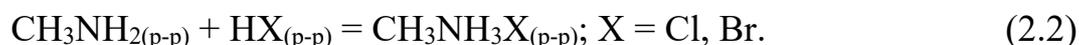
#### 2.1.1 Синтез бинарных галогенидов

Использованный в настоящей работе в качестве прекурсора порошок  $\text{PbBr}_2$  получали методом осаждения из водного раствора по следующей схеме:



Навеску тригидрата ацетата свинца (II)  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (содержание основного вещества не менее 99,5 мас. %, Вектон, Россия) растворяли при нагревании ( $T \sim 80^\circ\text{C}$ ) и перемешивании в дистиллированной воде. Полученный раствор с концентрацией  $1,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  отфильтровывали на бумажном фильтре, вновь разогревали до  $T \sim 80^\circ\text{C}$  и добавляли небольшой избыток (относительно стехиометрического количества) раствора концентрированной бромистоводородной кислоты  $\text{HBr}$  (содержание основного вещества не менее 46 мас. %, ОРТ «Химреактивы», Россия). Раствор с выпавшими в осадок кристаллами  $\text{PbBr}_2$  далее остужали до комнатной температуры, после чего кристаллы отфильтровывали на стеклянном фильтре под вакуумом и обильно промывали этанолом (содержание основного вещества не менее 95 об. %, Самарамедпром, Россия) небольшими порциями. Остатки растворителя и промывной жидкости удаляли сушкой в вакуумном термощкафу при  $T = 70^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Во время всех описываемых процедур старались минимизировать попадание света на порошок бромида свинца (II) во избежание фотолиза.

Порошки хлорида метиламмония  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  и бромида метиламмония  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ , необходимые для синтеза соответствующих тригалогенплюмбатов синтезировали согласно следующей схеме:



К разбавленному дистиллированной водой в 2 раза по объему водному раствору метиламина (содержание основного вещества не менее 38 мас. %, Русхим, Россия) при постоянном перемешивании и охлаждении приливали разбавленный в 2 раза по объему раствор соответствующей концентрированной галогеноводородной кислоты (HCl, содержание основного вещества не менее 36 мас. %, Вектон, Россия; HBr, см. выше). Для обеспечения полноты протекания реакции нейтрализации метиламина, галогеноводородные кислоты брали в количестве, несколько превышающем стехиометрическое. Полученные растворы упаривали при температуре их кипения до начала видимой кристаллизации, после чего охлаждали до комнатной температуры. Образовавшиеся кристаллы соответствующих солей метиламмония отфильтровывали на стеклянном фильтре и аккуратно промывали этанолом, после чего просушивали в термошкафу при  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  для удаления остатков растворителя и промывной жидкости.

Все полученные в результате описанных процедур порошки тщательно перетирали в агатовой ступке и далее хранили в эксикаторах над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### **2.1.2 Синтез тригалогенплюмбатов цезия $\text{CsPbX}_3$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )**

Синтез  $\text{CsPbCl}_3$  проводили двумя способами: кристаллизацией из расплава бинарных хлоридов и кристаллизацией из солянокислого водного раствора. В первом случае производили сплавление в муфельной печи при температуре  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  шихты, состоящей из тщательно измельченных и перемешанных порошков хлорида цезия CsCl (содержание основного вещества не менее 99,99 мас. %, Ланхит, Россия) и хлорида свинца (II)  $\text{PbCl}_2$  (содержание основного вещества не менее 99,5 мас. %, Вектон, Россия). После образования и гомогенизации расплава тигель с ним вынимали из разогретой печи для быстрого охлаждения до комнатной температуры. Образовавшийся после кристаллизации и охлаждения продукт извлекали из тигля и тщательно перетирали в агатовой ступке.

Для кристаллизации  $\text{CsPbCl}_3$  из солянокислого водного раствора смесь навесок  $\text{CsCl}$  и  $\text{PbCl}_2$  в мольном соотношении 3:1 (необходимо во избежание кристаллизации из раствора фазы, обогащённой по свинцу,  $\text{CsPb}_2\text{Cl}_5$ ) растворяли в концентрированной соляной кислоте при кипячении и интенсивном перемешивании. Навески рассчитывались таким образом, чтобы концентрация хлорида свинца (II) в растворе составляла приблизительно  $0,04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . После полного растворения бинарных хлоридов раствор медленно охлаждали до комнатной температуры при небольшом перемешивании. Образовавшиеся кристаллы целевого продукта отфильтровывали на стеклянном фильтре под вакуумом и аккуратно промывали этанолом. Для удаления остатков растворителя и промывной жидкости полученные кристаллы сушили в термошкафу при  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение суток, после чего тщательно перетирали в агатовой ступке.

Синтез  $\text{CsPbBr}_3$  проводили кристаллизацией из насыщенного раствора в диметилсульфоксиде или в концентрированной бромоводородной кислоте. Для проведения кристаллизации из диметилсульфоксида навески бромиды цезия  $\text{CsBr}$  (содержание основного вещества не менее 99,99 мас. %, Вектон, Россия) и бромид свинца (II)  $\text{PbBr}_2$  (синтезированного по методике, описанной выше), взятые из расчёта образования раствора с концентрацией  $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  каждого из веществ, растворяли в диметилсульфоксиде (ДМСО, содержание основного вещества не менее 99,66 мас. %, Вектон, Россия). Растворение проводили при умеренном нагревании ( $T \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и постоянном перемешивании до полного визуального растворения порошков исходных бромидов. Далее раствор продолжали нагревать при перемешивании и медленно упаривать до появления первых оранжевых кристаллов  $\text{CsPbBr}_3$ , после чего в раствор добавляли несколько капель ДМСО до растворения образовавшихся кристаллов. Полученный раствор, близкий по составу к насыщенному при температуре эксперимента, выливали в чашку Петри для увеличения площади испарения растворителя и охлаждали в ней до комнатной температуры. Образовавшиеся

чашке оранжевые кристаллы целевого  $\text{CsPbBr}_3$  отфильтровывали на стеклянном фильтре под вакуумом и тщательно промывали небольшими порциями диэтилового эфира (содержание основного вещества не менее 99 мас. %, Вектон, Россия). Остатки растворителя, промывной жидкости и возможную адсорбированную влагу удаляли последовательно сушкой при комнатной температуре на воздухе (в течение 12 ч), далее в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$  (в течение 12 ч) и, наконец, сушкой в вакууме при температуре  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (в течение 6 ч).

Для кристаллизации  $\text{CsPbBr}_3$  из водного раствора бромоводородной кислоты готовили два раствора: ацетата свинца (II) ( $c(\text{Pb}^{2+}) = 0,5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ) и бромида цезия ( $c(\text{Cs}^+) = 2\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ) в концентрированной бромистоводородной кислоте. К объему раствора ацетата свинца (II) добавляли вдвое меньший объем раствора бромида цезия, после чего полученный раствор доводили до кипения при перемешивании и медленно охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок целевого соединения  $\text{CsPbBr}_3$  отфильтровывали на стеклянном фильтре под вакуумом и аккуратно промывали этанолом. Для удаления остатков растворителя и промывной жидкости полученные кристаллы сушили в термошкафу при  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение суток, после чего тщательно перетирали в агатовой ступке. Необходимо отметить, что двукратный избыток ионов цезия сверх стехиометрического количества, имеющий место в данном синтетическом протоколе, является необходимым условием для предотвращения совместной кристаллизации нежелательных фаз иной стехиометрии.

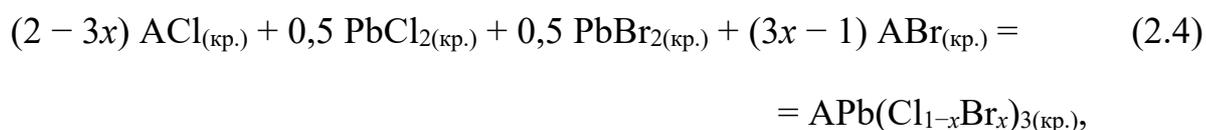
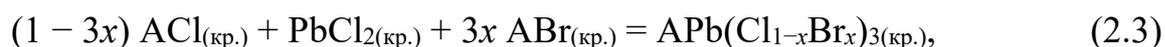
Синтез  $\text{CsPbI}_3$  проводили методом осаждения антирастворителем по следующей методике. Навески йодида цезия  $\text{CsI}$  (содержание основного вещества не менее 99,99 мас. %, Вектон, Россия) и йодида свинца (II)  $\text{PbI}_2$  (содержание основного вещества не менее 99,5 мас. %, Вектон, Россия), взятые из расчёта образования раствора с концентрацией  $0,5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  каждого из веществ, растворяли в диметилформамиде (ДМФА, содержание основного вещества не менее 99,96 мас. %, ЭКОС-1, Россия). Растворение проводили при умеренном нагревании ( $T \leq 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) и постоянном перемешивании до полного

визуального растворения порошков исходных йодидов. Далее к полученному раствору небольшими порциями при перемешивании добавляли этилацетат (содержание основного вещества не менее 99 мас. %, Вектон, Россия) до прекращения образования светло-жёлтого осадка целевого вещества CsPbI<sub>3</sub>. Полученный раствор с осадком охлаждали до комнатной температуры, после чего выпавшие кристаллы отфильтровывали на стеклянном фильтре под вакуумом и промывали этилацетатом. Для удаления остатков растворителя и промывной жидкости полученный порошок сначала оставляли в течение 12 ч при комнатной температуре (в силу летучести этилацетата) на воздухе, а затем просушивали в течение 6 часов под вакуумом при  $T = 100$  °С.

Все полученные в результате описанных процедур порошки тщательно перетирали в агатовой ступке и далее хранили в эксикаторах из тёмного стекла над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 2.1.3 Синтез твёрдых растворов CsPb(Cl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(Cl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub>

В настоящей работе твёрдые растворы в рядах CsPb(Cl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(Cl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> получали твердофазным методом путём спекания шихты бинарных галогенидов в соответствии с уравнениями следующих реакций:



где A = Cs<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, уравнение (2.3) соответствует составам с индексом  $x \leq 0,3$ , уравнение (2.4) — составам с  $0,4 \leq x \leq 0,6$ , а уравнение (2.5) — составам с  $x \geq 0,7$ .

Навески бинарных галогенидов, рассчитанные по данным уравнениям, тщательно смешивали и перетирали в агатовой ступке. Полученную шихту переносили в стеклянные пробирки, которые запаивали под вакуумом.

Полученные ампулы помещали в муфельную печь, разогретую до температуры синтеза, которая составляла 150–190 °С для системы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  (нами не было зафиксировано значимых отличий в результатах синтеза в данном диапазоне температур) и 350 °С для системы  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , и выдерживали при этой температуре в течение 2–5 дней. Далее ампулы вынимали из печи для быстрого охлаждения до комнатной температуры и после полного остывания вскрывали. Содержимое ампул перетирали в агатовой ступке и анализировали рентгенографически. В тех случаях, когда рентгенофазовый анализ показывал наличие в образце нескольких фаз (например, сложных галогенидов иной стехиометрии или непрореагировавших бинарных галогенидов), процедуру отжига повторяли по той же схеме. Полученные в результате описанных процедур порошки хранили в эксикаторах из тёмного стекла над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Система  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  была полностью синтезирована по вышеописанной методике, включая крайние члены ряда —  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ . Однако в экспериментах по исследованию термодинамики образования твёрдых растворов ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  таким способом были получены только непосредственно твёрдые растворы с  $x = 0,1-0,9$ , крайние же члены ряда были синтезированы растворными методами по методикам, указанным выше.

## 2.2 Методы аттестации исследуемых соединений

В качестве основного метода аттестации синтезированных соединения выступал рентгенофазовый анализ. Перед проведением анализа порошки исследуемых веществ тщательно перетирали в агатовой ступке. Дифрактограммы соединений получали в интервале углов отражения  $2\Theta$  от 10 до 90 ° с использованием рентгеновского дифрактометра Inel Equinox 3000 (Inel SAS, Франция) в случае твёрдых растворов в рядах  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и Shimadzu XRD 7000 (Shimadzu, Япония) в случае чистых тригалогенплюмбатов, излучение  $\text{Cu K}\alpha$ . Все измерения производили при

комнатной температуре ( $25 \pm 3$ ) °C (расширенная неопределённость, уровень доверия 95%). Для всех полученных дифрактограмм проводили полнопрофильный анализ по бесструктурному методу Ле Бейла с использованием программного пакета GSAS-II [141]. Инструментальные параметры (профильную функцию дифрактометра) устанавливали предварительно в процессе полнопрофильного анализа по методу Ритвельда дифрактограммы стандартного образца LaB<sub>6</sub>.

Для соединений, содержащих катионы метиламмония, дополнительно проводили элементный анализ с целью установления содержания углерода, водорода и азота. Данный анализ проводили сотрудники Группы элементного анализа ИОС УрО РАН (г. Екатеринбург) с использованием CHN-анализатора PE-2400 (Perkin Elmer, США).

### 2.3 Рентгеноструктурный анализ твёрдых растворов

Дифрактограммы исследуемых твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  также обрабатывали полнопрофильным анализом по методу Ритвельда с использованием программного пакета GSAS-II. В качестве начальных параметров использовались параметры элементарной ячейки из результатов предварительного бесструктурного анализа и атомные параметры из литературных данных [19, 20, 142, 143]. Кратко опишем наиболее важные характеристики структурных моделей и особенности процесса уточнения.

В структурных моделях твёрдых растворов ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) хлорид- и бромид-ионы располагаются в одной и той же кристаллографической позиции  $3c$ , но с различными заселённостями, соответствующими химической формуле твёрдого раствора ( $x$  для  $\text{Br}^-$  и  $(1-x)$  для  $\text{Cl}^-$ ). Все параметры заселённости оставляли зафиксированными в процессе уточнения структурной модели. Атомы водорода в структурную модель не включали. Из набора атомных параметров проводилось варьирование координат атомов C и N, а также тепловых изотропных факторов

$U_{\text{iso}}$  для всех атомов структурной модели. Для увеличения стабильности процесса уточнения модели и во избежание получения физически некорректных значений, на величины тепловых факторов накладывали жёсткие ограничения  $U_{\text{iso,C}} = U_{\text{iso,N}}$  и  $U_{\text{iso,Cl}} = U_{\text{iso,Br}}$ .

В структурных моделях твёрдых растворов ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  (пространственная группа  $Pnma$ ) галогенид-ионы представлены двумя неэквивалентными позициями: один ион расположен в общей позиции  $8d$  и один — в частной позиции  $4c$ . Для обеих позиций величины заселённости принимали равными (то есть, подразумевая равномерное распределение галогенид-ионов между позициями). В каждую позицию помещали ионы галогена двух сортов с заселённостями, соответствующими химической формуле твёрдого раствора ( $x$  для  $\text{Br}^-$  и  $(1-x)$  для  $\text{Cl}^-$ ). Все параметры заселённости фиксировали в процессе уточнения структурной модели. В процессе уточнения варьировали координаты и тепловые изотропные факторы  $U_{\text{iso}}$  для всех ионов структурной модели. Как и в случае твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , для увеличения стабильности процесса уточнения, накладывали два вида жёстких ограничений: равенство координат галогенид-ионов, находящихся в одной позиции  $q_{\text{Cl}_i} = q_{\text{Br}_i}$ , и равенство их тепловых изотропных факторов  $U_{\text{iso,Cl}_i} = U_{\text{iso,Br}_i}$  (где  $q$  — пространственная координата  $x$ ,  $y$  и  $z$ , а  $i$  — номер позиции).

## 2.4 Калориметрия растворения исследуемых соединений

Эксперименты по измерению энтальпий растворения твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  проводили с использованием изопериболического калориметра растворения оригинальной конструкции. Общая схема установки приведена на рисунке 2.1.

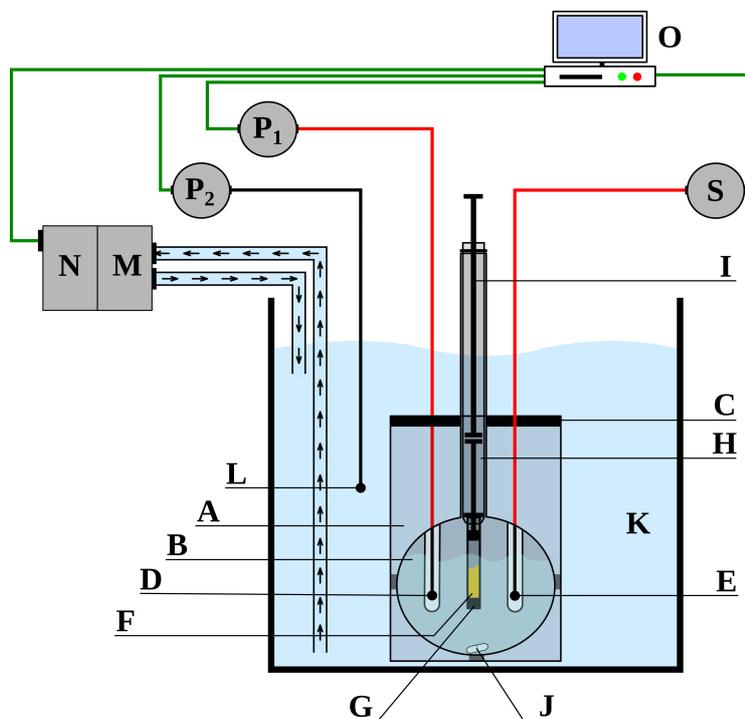


Рисунок 2.1 — Схематическое изображение установки изопериболического калориметра растворения, использованного в данной работе

Данный калориметр состоит из двух частей — измерительная ячейка (А–J) и оболочка калориметра (К–N). Измерительная ячейка представляет собой стеклянный стакан А с размещенной внутри круглодонной колбой с длинным горлом В, заполняемой калориметрической жидкостью. Сверху колба фиксируется в стакане пенополиуретановой пробкой С. Таким образом формируется герметичный сосуд с двойными стенками, минимизирующий теплообмен между калориметрической жидкостью и оболочкой калориметра. В круглодонную колбу впаяны две маленькие пробирки. В первой размещён термистор с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления D для измерения температуры калориметрической жидкости. Сопротивление

термистора измеряется при помощи прибора  $P_1$  (АКИП<sup>TM</sup> Вольтметр универсальный В7-78/1, АО «ПриСТ», Россия) и передаётся в персональный компьютер  $O$  для обработки. Во второй пробирке размещён калибровочный нагреватель  $E$ , подключённый к источнику постоянного тока  $S$  (PWS4205, Tektronix, США; суть процедуры калибровки описана ниже) и представляющий собой тонкую константановую проволоку, намотанную на толстый медный стержень. Для достижения максимального теплового контакта обе пробирки заполнены теплопроводной пастой.

Исследуемый образец помещали в шприц  $F$ , который герметично закупоривали резиновой пробкой  $G$ , фиксировали в стеклянной трубке  $H$  и помещали внутрь колбы. Во время проведения эксперимента образец вводили в калориметрическую жидкость путём выталкивания содержимого шприца стержнем  $I$ , соединённым с поршнем. Перемешивание содержимого колбы осуществляли якорем  $J$  магнитной мешалки, размещённой под установкой.

Измерительную ячейку фиксировали в водяном термостате  $K$ . Температуру содержимого термостата контролировали при помощи термистора  $L$ , сопротивление которого измеряется при помощи прибора  $P_2$  (Agilent 34401A, Agilent Technologies, США) и передаётся в персональный компьютер  $O$ . Регулирование температуры происходит путём прокачивания насосом содержимого термостата через теплообменник  $M$ , находящийся в тепловом контакте с термоэлектрическим элементом Пельтье  $N$ . Величина и направление подаваемого напряжения задаётся автоматически на основании мгновенного значения температуры в термостате. В настоящей работе температуру термостата поддерживали равной  $(298,15 \pm 0,04)$  К (расширенная неопределённость, уровень доверия 95%).

Каждый калориметрический эксперимент, проводимый на данной установке, состоял из трёх этапов. На первом этапе проводили калибровочный эксперимент. Через калибровочный нагреватель при помощи источника тока пропускали некоторое количество электричества в течение заданного времени,

при этом силу пропускаемого тока измеряли прибором  $S$ , подключённым к персональному компьютеру. Далее, по закону Джоуля-Ленца вычисляли выделенное на нагревателе количества теплоты  $Q$  путём численного интегрирования зависимости силы тока от времени. По наблюдаемой в ходе опыта зависимости изменения температуры калориметрической жидкости от времени определяли истинный подъём температуры (то есть, изменение температуры с учётом поправки на теплообмен),  $\Delta T$ , и вычисляли, таким образом, среднюю изобарную теплоёмкость калориметрической системы,  $C_p$ :

$$C_p = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (2.6)$$

На втором этапе эксперимента производили растворение образца изучаемого соединения, в рамках которого также определяли истинный подъём температуры, обусловленный тепловым эффектом растворения. Поскольку из-за изменения состояния изучаемого вещества и раствора в результате растворения теплоёмкость калориметрической системы также несколько изменяется, на третьем этапе повторяли калибровочный эксперимент, аналогичный вышеописанному, для определения теплоёмкости системы после растворения. Два полученных значения теплоёмкости (до растворения и после) далее усредняли, и полученное среднее значение использовали для расчёта теплового эффекта растворения исследуемого вещества. Поправку на теплообмен между измерительной ячейкой и оболочкой калориметра рассчитывали по закону охлаждения Ньютона для каждого этапа эксперимента в отдельности.

Корректность величин, получаемых при помощи данного калориметра, проверяли путём проведения серии экспериментов по растворению вещества с достоверно известными энтальпиями растворения. В качестве такого вещества выступал хлорид калия  $KCl$  (содержание основного вещества не менее 99,998 мас. %, Ланхит, Россия). Стандартная теплота растворения, рассчитанная из экспериментально определённой на данном калориметре теплоты растворения  $KCl$  и табулированной величины энтальпии разбавления оказалась

равна  $(17,211 \pm 0,069)$  кДж·моль<sup>-1</sup> (расширенная неопределённость, уровень доверия 95%), что согласуется с рекомендуемым в литературе значением  $(17,241 \pm 0,018)$  кДж·моль<sup>-1</sup> [144] в пределах рассчитанной величины неопределённости.

Как было отмечено выше, на данном калориметре измеряли энтальпии растворения твёрдых растворов в рядах  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . В первом случае в качестве калориметрической жидкости использовали диметилсульфоксид в силу достаточно высокой растворимости в нём всех соединений ряда. Во втором случае нами было установлено, что наиболее оптимальным является использование в качестве растворителя водного раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль·л<sup>-1</sup>. Навески исследуемых порошков рассчитывали таким образом, чтобы конечная концентрация раствора по растворяемому веществу после растворения составляла около  $2 \cdot 10^{-3}$  моль·кг<sup>-1</sup> диметилсульфоксида для твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $1 \cdot 10^{-3}$  моль·кг<sup>-1</sup> раствора для твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Измерения тепловых эффектов растворения проводили минимум в 3 параллелях для  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и минимум в 5 параллелях для  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Для каждого состава рассчитывали среднее значение энтальпии растворения и оценивали расширенную неопределённость измерений только как неопределённость типа А (коэффициент охвата  $k = 2$ , уровень доверия 95%).

В экспериментах по установлению энтальпий растворения индивидуальных тернарных галогенидов ряда  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) использовали калориметр Кальве оригинальной конструкции. Схема данной экспериментальной установки представлена на рисунке 2.2.

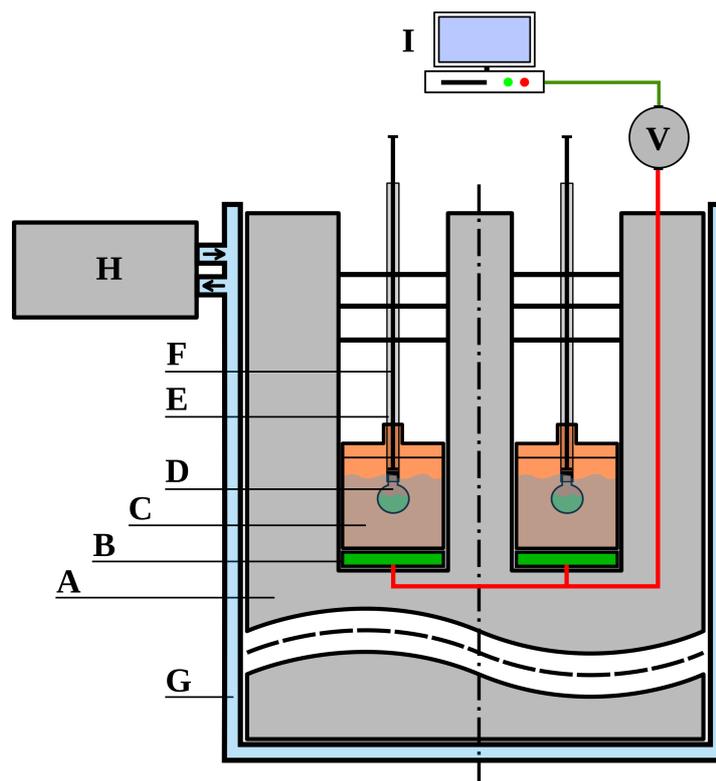


Рисунок 2.2 — Схематическое изображение калориметра Кальве, использованного в данной работе

Основной частью калориметра является массивный алюминиевый цилиндр **A** с двумя равноудалёнными от центра цилиндрическими каналами. На дне последних располагаются термоэлектрические элементы Пельтье **B**, подключённые навстречу друг другу. На поверхности термоэлектрических элементов располагаются приёмные кюветы с цилиндрическим отверстием, куда плотно вставляются медные калориметрические сосуды **C**, заполненные калориметрической жидкостью. Исследуемые образцы помещали в ампулы из тонкого стекла **D**, которые затем герметизировали сверху воском (либо аккуратно запаивали). Ампулы плотно прикрепляли к концу стеклянной трубки **E**, вставленной в крышку кюветы. Во время проведения калориметрического эксперимента ампулы выталкивали и разбивали путём нажатия на стержень **F**, при этом растворение образца происходило без перемешивания. Возникновение теплового эффекта при растворении вещества приводит к формированию температурного градиента на концах пластин термоэлектрического элемента и,

как следствие, к формированию электродвижущей силы. Термоэлектрические элементы подключены навстречу друг другу, следовательно, фиксируется разность электродвижущих сил между двумя элементами, пропорциональная возникающему в калориметре тепловому потоку. Данный сигнал измеряли нановольтметром (В2-38, Белвар, Беларусь) V, подключенным к персональному компьютеру I для обработки и записи.

Вся описанная конструкция размещена в стальном сосуде с двойными стенками G, между которыми циркулирует вода, температура которой регулируется внешним термостатом H. Тем самым температура калориметра поддерживается постоянной и равной в настоящей работе  $(298,15 \pm 0,04)$  К (расширенная неопределённость, уровень доверия 95%).

Величину теплового эффекта процесса, протекающего в калориметре Кальве, находили путём интегрирования зависимости теплового потока от времени. Поскольку фиксируемая в эксперименте разность электродвижущих сил на термоэлектрических элементах пропорциональна данному тепловому потоку, удобно проводить численное интегрирование зависимости «разность ЭДС-время» (имеющей форму асимметричного пика) и полученную величину площади под кривой далее пересчитывать в тепловой эффект. Для этого, однако, необходимо проведение серии отдельных калибровочных экспериментов. В частности, в настоящей работе проводили серию опытов по пропусканию через нагревательный элемент, размещаемый в кюветах, некоторого электрического тока в течение заданного времени. Силу пропускаемого тока в течение времени эксперимента фиксировали прибором PWS4205, после чего по закону Джоуля-Ленца рассчитывали количество выделенной на нагревателе теплоты. На основании этой теплоты и вычисленной по экспериментальным данным площади пика на зависимости «разность ЭДС-время» вычисляли константу пропорциональности между этими величинами. Данные калибровочные эксперименты проводили в достаточно широком интервале тепловых эффектов.

Впоследствии вычисленные константы пропорциональности использовали для расчёта тепловых эффектов изучаемых процессов.

Достоверность получаемых на калориметре величин проверяли проведением серии опытов по растворению хлорида калия, как и в случае с изопериболическим калориметром. Определённый тепловой эффект растворения хлорида калия в дистиллированной воде (для раствора с концентрацией  $0,111 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ ) оказался равен  $(17,56 \pm 0,13) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что находится в согласии с рекомендуемым в литературе значением  $(17,584 \pm 0,017) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  в пределах неопределённостей соответствующих величин [144].

Как было отмечено выше, с помощью данного калориметра измеряли энтальпии растворения тригалогенплюмбатов цезия  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и соответствующих бинарных галогенидов свинца и цезия. В качестве калориметрической жидкости для описываемых систем использовали смесь диметилсульфоксид-вода (10 мас. % воды). Данный смешанный растворитель, однако, малопригоден для исследования хлоридсодержащей системы в силу достаточно низкой скорости растворения  $\text{CsPbCl}_3$  в нём. Было установлено, что более оптимальным вариантом является использование концентрированного водного раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (60 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  на 100 г воды, что соответствует молярной концентрации тиосульфата  $2,42 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$  воды). Поэтому для  $\text{CsPbCl}_3$  дополнительно была проведена серия экспериментов с использованием раствора тиосульфата натрия в качестве растворителя. Навески порошков рассчитывали таким образом, чтобы концентрация конечного раствора была равна приблизительно  $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$  по растворяемому веществу. Измерения тепловых эффектов растворения проводили минимум в 3 параллелях. Для каждого состава рассчитывали среднее значение энтальпии растворения и оценивали расширенную неопределённость измерений только как неопределённость типа А (коэффициент охвата  $k = 2$ , уровень доверия 95%).

## 2.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Измерение температур и тепловых эффектов фазовых переходов в твёрдых растворах  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  проводили с использованием высокотемпературного калориметра МНТС 96 (Setaram, Франция). Навеску образца около 1,5 г помещали в платиновый тигель без крышки и нагревали в атмосфере азота  $\text{N}_2$  (скорость потока  $50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) со скоростью  $2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$  до температуры не более  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , охлаждение до комнатной температуры проводили в том же режиме. В качестве образца сравнения использовали высокочистый оксид алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , размещённый в аналогичном платиновом тигле. Все измерения проводили минимум в трёх параллелях. Интегрированием полученных зависимостей теплового потока от времени находили тепловые эффекты соответствующих фазовых переходов.

## 2.6 Молекулярно-динамическое моделирование твёрдых растворов

Молекулярно-динамическое моделирование твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  осуществляли при помощи программного пакета LAMMPS [145] по следующей схеме.

Поскольку размер любой симуляционной ячейки, очевидно, много меньше размеров реального кристалла, моделирование только одной ячейки с одним пространственным распределением разноразмерных атомов галогена по X-подрешётке перовскитной структуры будет являться недостаточным для получения статистически корректных термодинамических параметров. Репрезентативность представления различных конфигураций атомов галогена в моделируемой кристаллической решётке твёрдого раствора можно повысить, с одной стороны, увеличением размера симуляционной ячейки (то есть одной сверхячейки), а с другой — проведением симуляций для нескольких различных сверхячеек, отличающихся распределением атомов заместителей по соответствующей подрешётке. Поэтому для каждого состава твёрдого раствора ( $x \in [0; 1]$  с шагом 0,1) генерировали 5 различных начальных конфигураций

симуляционной ячейки. Каждая начальная конфигурация представляет собой сверхячейку размером  $4 \times 4 \times 4$  перовскитных ячеек с уникальным распределением атомов галогена по X-подрешётке перовскитной структуры и уникальным распределением пространственных ориентаций катионов метиламмония. Соотношение между атомами галогенов при генерации и отборе начальных конфигураций выбиралось максимально близким к формальному составу твёрдого раствора. Катионы метиламмония размещали в центрах перовскитных ячеек в случайной пространственной ориентации. В качестве иллюстрации на рисунке 2.3 приведено изображение симуляционной ячейки (в конце процедуры моделирования) для твёрдого раствора с  $x = 0,5$ .

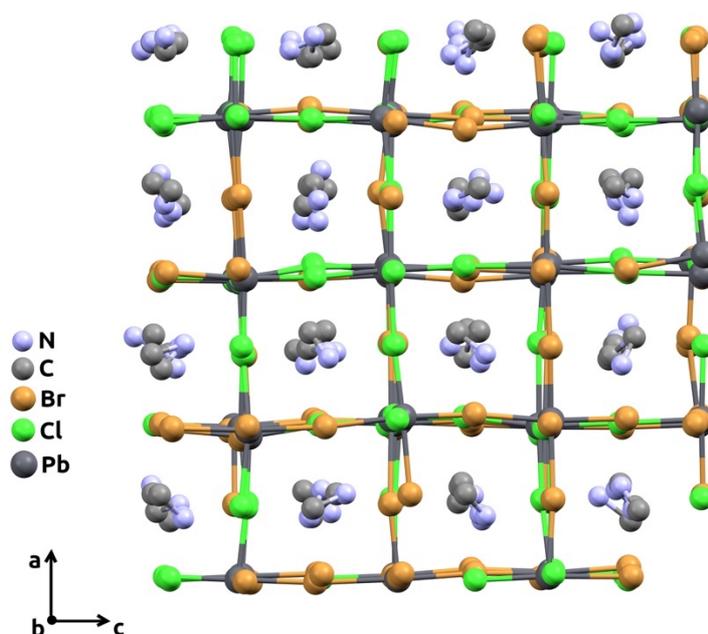


Рисунок 2.3 — Изображение симуляционной ячейки для твёрдого раствора  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  состава  $x = 0,5$  в конце процедуры моделирования; атомы водорода опущены для наглядности

Параметры силового поля (межатомные и внутримолекулярные взаимодействия) были взяты из работ [125] и [146]. В данных работах парные взаимодействия неорганических ионов, а также взаимодействия последних с атомами С и N описываются потенциалом Букингема-Кулона  $U_{\text{БК}}$ :

$$U_{\text{БК}} = Ae^{-\frac{r}{\rho}} - \frac{C}{r^6} + k \frac{q_1 q_2}{r}. \quad (2.7)$$

где  $A$ ,  $\rho$  и  $C$  — некоторые константы,  $r$  — межчастичное расстояние,  $q_i$  — заряды частиц,  $k$  — константа, зависящая от выбранной размерности величин. Парные взаимодействия, в которые вовлечены атомы водорода, а также взаимодействия С-С, N-N, С-N и Н-Н описываются потенциалом Леннарда-Джонса  $U_{\text{ЛД}}$ :

$$U_{\text{ЛД}} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.8)$$

где  $\epsilon$  и  $\sigma$  — некоторые константы,  $r$  — межчастичное расстояние. Чисто электростатические взаимодействия между заряженными частицами описываются законом Кулона. Значения межатомных потенциалов рассчитывали на расстоянии не более 10 Å, значения электростатического потенциала на расстояниях до 10 Å рассчитывали в явном виде по закону Кулона, на бóльших расстояниях — по методу PPPM (Particle-Particle Particle-Mesh).

Внутримолекулярные силы для катиона метиламмония (описывающие деформацию валентных связей и углов), описываются по соответствующим гармоническим законам:

$$U_{\text{св.}} = K_{\text{св.}} (r - r_0)^2, \quad (2.9)$$

$$U_{\text{угл.}} = K_{\text{угл.}} (\theta - \theta_0)^2, \quad (2.10)$$

где  $K_{\text{св.}}$  и  $K_{\text{угл.}}$  — силовые постоянные,  $r$  и  $\theta$  — длина связи и угол между связями,  $r_0$  и  $\theta_0$  — равновесные значения этих величин. Значения силовых постоянных, а также константы взаимодействия для межатомных потенциалов приведены в Приложении А.

Энтальпии растворения и смешения, обсуждаемые в настоящей работе, обычно экспериментально определяют для систем, находящихся в изобарно-изотермических условиях, поэтому и моделирование исследуемых систем

методами молекулярной динамики проводили в аналогичных условиях, то есть для изобарно-изотермического (NPT) ансамбля частиц. Для этого в процессе моделирования использовали термостат Нозе-Гувера (время релаксации 200 фс, цепь из трёх термостатов) и баростат Парринелло-Рамана (изотропный, время релаксации 2000 фс, цепь из трёх баростатов). Временной шаг симуляции — 2 фс, общее время симуляции — 2 нс ( $2 \cdot 10^6$  шагов). Термодинамические параметры системы (температуру, давление, объем, внутреннюю энергию и энтальпию) записывали каждые 1000 шагов. Дополнительно записывали мгновенные координаты атомов каждые  $10^5$  шагов и значения потенциальной и кинетической энергии отдельных катионов метиламмония каждые 25000 шагов. Термодинамические параметры усредняли по времени после выхода системы на равновесное состояние. Для каждой начальной конфигурации из 5 сгенерированных для одного формального состава (характеризующихся, как было указано выше, уникальным распределением атомов галогена по позициям и уникальным распределением ориентаций катионов метиламмония) проводили отдельный запуск симуляции с условиями и параметрами, описанными выше. Полученные в результате симуляций средние по времени термодинамические параметры в состоянии равновесия для каждой начальной конфигурации одного формального состава усредняли между собой и рассчитывали на их основе термодинамические функции смешения ( $\Delta_{\text{см.}}X$ , для некоторого свойства  $X$ ):

$$\Delta_{\text{см.}}X = \langle X \rangle_x - (x \cdot \langle X \rangle_1 + (1 - x) \cdot \langle X \rangle_0), \quad (2.11)$$

где угловые скобки означают усреднение,  $x$  — индекс степени замещения, то есть свойства с индексами «0» и «1» относятся к крайним членам ряда твёрдых растворов. Для расчёта энтальпии смешения использовали допущение, что при небольших давлениях  $H = U + PV \approx U$ , то есть расчёт производили на основе средних значений внутренней энергии. Поскольку рассчитываемое мгновенное значение давления сильно подвержено флуктуациям баростата, отбрасывание

слагаемого  $PV$  позволяет получить более стабильный и воспроизводимый результат без большой потери точности.

В системе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  существуют также водородные связи типа  $\text{NH}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Однако данный тип связи учитывается в модели не явным, а эффективным образом (электростатическое взаимодействие и потенциал Леннарда-Джонса, см. выше). Следовательно, энергию этих водородных связей практически невозможно рассчитать отдельно для анализа характера её изменения в ряду твёрдых растворов. Однако для составления качественной картины можно воспользоваться некоторыми энергетическими моделями водородных связей. В настоящей работе использовали зависимость энергии водородной связи  $U_{\text{НВ}}$  от межатомного расстояния, предложенную в работе [147]:

$$U_{\text{НВ}} = w_{\text{дон.}}(a_{\text{дон.}}r_{\text{Н..А}}^{-3.8} + m_{\text{дон.}}) + w_{\text{акц.}}(a_{\text{акц.}}r_{\text{Н..А}}^{-3.8} + m_{\text{акц.}}), \quad (2.12)$$

где  $w$ ,  $m$  и  $a$  — некоторые константы для атомов донора (индекс «дон.») и акцептора (индекс «акц.») водородной связи,  $r_{\text{Н..А}}$  — расстояние между атомами водорода и акцептора водородной связи. Соответствующие константы для атомов азота как донора и атомов галогенов как акцептора водородной связи были взяты из работы [147]. Необходимые для расчёта расстояния между соответствующими атомами извлекали из координат атомов, периодически записываемых в ходе симуляций. Расчёт энергии проводили только для тех пар атомов «водород-галоген», расстояние между которыми было меньше суммы их Ван-дер-Ваальсовых радиусов ( $r_{\text{ВдВ,Н}} = 1,10 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{ВдВ,Cl}} = 1,76 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{ВдВ,Br}} = 1,87 \text{ \AA}$  [148]). Мгновенные значения энергий усредняли далее по времени и по различным конфигурациям симуляционной ячейки (аналогично другим термодинамическим параметрам). Избыточную энергию водородных связей (энергию смещения) оценивали также по уравнению (2.11).

## 2.7 Оценка колебательной энтропии смешения

Колебательную энтропию смешения оценивали на основе данных из двух источников: из тепловых изотропных факторов, полученных в настоящей работе в ходе полнопрофильного анализа рентгеновских дифракционных спектров твёрдых растворов и индивидуальных тернарных галогенидов, а также из доступных литературных данных по механическим свойствам твёрдых растворов (объемные модули, модули Юнга) и скоростям звука в них. В основу оценки положено следующее соотношение между колебательной энтропией смешения и характеристическими температурами Дебая кристаллов [149], то есть подразумевается рассмотрение кристаллов в рамках приближений теории теплоёмкости Дебая:

$$\Delta S_{\text{кол.}} = 3R \ln \frac{x\theta_{D,1} + (1-x)\theta_{D,0}}{\theta_{D,x}}, \quad (2.13)$$

где  $\theta_{D,x}$  — температура Дебая твёрдого раствора со степенью замещения  $x$ ,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

### 2.7.1 Оценка температуры Дебая по дифракционным данным

В основу расчёта характеристической температуры Дебая  $\theta_D$  по данным рентгеновской (или нейтронной) дифракции положена её связь с изотропным тепловым фактором Дебая-Уоллера  $B_{\text{iso}}$  [150–152]:

$$B_{\text{iso}} = \frac{6h^2T}{\bar{M}k\theta_D^2} \left[ \varphi(t) + \frac{t}{4} \right], \quad (2.14)$$

$$\varphi(t) = \frac{1}{t} \int_0^t \frac{y}{e^y - 1} dy, \quad (2.15)$$

где  $t = \theta_D/T$ ,  $h$  — постоянная Планка,  $T$  — температура,  $\bar{M}$  — средняя (эффективная) масса структурной единицы кристалла,  $k$  — постоянная Больцмана. Использование данного соотношения также подразумевает рассмотрение кристаллического тела в рамках теории Дебая как изотропного и состоящего из одинаковых атомов (структурных единиц). В случае его применения к кристаллам, состоящим из разноразных атомов, оперируют средней массой атомов (или ионов) в кристаллической решётке, а также средними величинами теплового фактора. Во избежание разночтений, использованные способы усреднения этих величин следует указать явно. В настоящей работе массы атомов усредняли с учётом их количества в элементарной ячейке, то есть, следующим образом:

$$\bar{M}_{\text{MPX}} = \frac{M_{\text{Pb}} + M_{\text{C}} + M_{\text{N}} + 3 \cdot (xM_{\text{Br}} + (1-x)M_{\text{Cl}})}{6} \cdot \frac{1}{1000N_{\text{A}}}, \quad (2.16)$$

$$\bar{M}_{\text{CPX}} = \frac{M_{\text{Pb}} + M_{\text{Cs}} + 3 \cdot (xM_{\text{Br}} + (1-x)M_{\text{Cl}})}{5} \cdot \frac{1}{1000N_{\text{A}}}, \quad (2.17)$$

для систем  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  (индекс «MPX») и  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  (индекс «CPX») соответственно. Здесь  $M_i$  — молярная масса атомов  $i$ -го сорта,  $N_{\text{A}}$  — постоянная Авогадро, размерность  $\bar{M}$  — кг. Средние значения фактора Дебая-

Уоллера рассчитывали из тепловых изотропных факторов  $U_{\text{iso}}$ , полученных из структурных моделей твёрдых растворов:

$$\bar{B}_{\text{iso,MPX}} = 8\pi^2 \left[ \frac{\sqrt{U_{\text{Pb}}} + \sqrt{U_{\text{C}}} + \sqrt{U_{\text{N}}} + 3\sqrt{U_{\text{X}}}}{6} \right]^2, \quad (2.18)$$

$$\bar{B}_{\text{iso,CPX}} = 8\pi^2 \left[ \frac{\sqrt{U_{\text{Pb}}} + \sqrt{U_{\text{Cs}}} + 2\sqrt{U_{\text{X}_1}} + \sqrt{U_{\text{X}_2}}}{5} \right]^2, \quad (2.19)$$

для систем  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  соответственно. В уравнении (2.19) индекс « $X_1$ » соответствует иону галогена в позиции  $8d$ , а индекс « $X_2$ » — иону галогена в позиции  $4c$ . Необходимо также учитывать, что в твёрдых растворах тепловой изотропный фактор  $U_{\text{iso}}$  имеет два вклада: статический и динамический. Статический вклад возникает из-за смещения (и, следовательно, «размывания») электронной плотности в кристаллографической позиции, содержащей атомы разных размеров. Динамический же вклад связан с неопределённостью положения атома в позиции из-за тепловых колебаний кристаллической решётки. С характеристической температурой Дебая (и, следовательно, с колебательной энтропией) связан только динамический вклад,  $B_{\text{iso,дин.}}$ , поэтому статическую часть необходимо вычитать перед использованием выражения (2.14):

$$B_{\text{iso,дин.}} = B_{\text{iso}} - B_{\text{iso,стат.}} \quad (2.20)$$

Прежде всего это относится к кристаллам кубической симметрии  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , в структурных моделях которых атомы галогена зафиксированы в позиции  $3c$  и положение которых не может варьироваться в процессе уточнения модели. Величину статического вклада в тепловые изотропные факторы и факторы Дебая-Уоллера оценивали способом, описанным в работе [153]:

$$B_{\text{iso,стат.}} = 8\pi^2 U_{\text{iso}} = 8\pi^2 (r_{\text{Br}} - r_{\text{Cl}})^2 x(1-x), \quad (2.21)$$

где  $r_i$  — кристаллический радиус соответствующего иона ( $r_{Br} = 1,82 \text{ \AA}$ ,  $r_{Cl} = 1,67 \text{ \AA}$  [154]),  $x$  — степень замещения.

Рассчитанные средние величины фактора Дебая-Уоллера  $\bar{B}_{iso,дин.}$  и эффективной атомной массы  $\bar{M}$  далее подставляли в уравнение (2.14) и решали последнее относительно характеристической температуры Дебая  $\theta_D$  численными методами.

### 2.7.2 Оценка температуры Дебая по скоростям звука и механическим свойствам

В рамках теории теплоёмкости Дебая характеристическая температура  $\theta_D$  твёрдого тела пропорциональна средней скорости звука в нём. Если для материала тем или иным методом экспериментально получены значения скоростей продольных и поперечных звуковых волн, температуру Дебая можно рассчитать в приближении изотропного тела. Расчёт производили согласно следующему соотношению [155]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3q}{4\pi} \cdot \frac{N_A \rho}{M} \right]^{1/3} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (2.22)$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $k$  — постоянная Больцмана,  $N_A$  — постоянная Авогадро,  $\rho$  — плотность вещества,  $M$  — масса формульной единицы,  $v_l$  — скорость продольной звуковой волны,  $v_t$  — скорость поперечной звуковой волны,  $q$  — число структурных единиц (атомов, ионов) в формульной единице вещества.

На основе механических характеристик рассматриваемых материалов (таких как модуль Юнга, объёмный модуль), экспериментально полученных ранее другими исследователями и опубликованных в литературе, скорости звука оценивали также в приближении изотропного тела:

$$v_1 = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}, \quad (2.23)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}}, \quad (2.24)$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $\rho$  — плотность материала. В тех случаях, когда в качестве известной величины выступал объемный модуль, использовали следующее соотношение для расчёта модуля Юнга (после чего рассчитывали скорости звука):

$$E = 3B(1 - 2\nu), \quad (2.25)$$

где  $B$  — объемный модуль материала.

### 3 Результаты и обсуждение

#### 3.1 Синтез, аттестация и структурный анализ исследуемых соединений

##### 3.1.1 Результаты и обсуждение синтеза и аттестации перовскитоподобных галогенидов

В процессе проведения исследования были опробованы различные подходы к синтезу тернарных галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ): механосинтез из порошков бинарных галогенидов, твердофазный синтез, а также кристаллизация из расплавов и растворов (в водных и неводных растворителях). Каждый из обозначенных методов обладает своими преимуществами и недостатками. Так, например, высокотемпературные методы (твердофазный синтез и кристаллизация из расплава) являются эффективными и надёжными методами синтеза соединений в достаточно большом количестве, однако требуют создания инертной атмосферы или вакуума в системе во избежание окисления галогенид-ионов (что является критичным в случае бромидов и, в особенности, йодидов).

С этой точки зрения механохимический метод синтеза из бинарных галогенидов является более удобным, поскольку сам по себе не требует использования ни высоких температур (основная часть вещества реагирует при комнатной температуре), ни растворителей (хотя было установлено, что добавление даже небольших количеств жидкого растворителя в исходную шихту значительно ускоряет процесс механосинтеза). Однако на практике оказалось, что, несмотря на сравнительно быстрое протекание механохимической реакции между бинарными галогенидами, этап отжига шихты после измельчения и перемешивания остаётся обязательной частью процедуры синтеза. С одной стороны это необходимо для достижения полноты протекания реакции, а с другой — для снятия микронапряжений, образующихся в кристаллах в результате интенсивного механического воздействия на них.

Метод кристаллизации из раствора позволяет полностью отказаться от использования высоких температур, поскольку диапазон возможных температур синтеза ограничен сверху температурой кипения раствора. Помимо этого, растворный метод имеет большое преимущество в производительности получения небольших количеств вещества по сравнению с твердофазным и механохимическим методами. Основным недостатком растворных методов синтеза является необходимость эмпирического подбора как подходящего для конкретной системы растворителя (и в отдельных случаях антирастворителя), так и правильного соотношения между реагентами. Последний фактор является особенно важным, учитывая то обстоятельство, что в системах  $\text{CsX-PbX}_2$  в общем случае возможно образование нескольких фаз, отличных по стехиометрии от целевой перовскитной  $\text{CsPbX}_3$  (например,  $\text{CsPb}_2\text{X}_5$  и  $\text{Cs}_4\text{PbX}_6$ ). Тем не менее, именно растворный метод синтеза был выбран нами в качестве основного для получения порошков тригалогенплюмбатов цезия  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) как наиболее удобный и быстрый (за редкими исключениями).

В случае твёрдых растворов проблема подбора растворителя оказывается ещё более острой, поскольку предсказать состав кристаллизующегося твёрдого раствора на основании только соотношения взятых для синтеза реагентов (то есть состава жидкого раствора) фактически невозможно в отсутствие фазовой диаграммы тройной системы « $\text{APbX}_3$ - $\text{APbY}_3$ -растворитель». Следовательно, в случае успешного синтеза твёрдого раствора путём кристаллизации из водного (или неводного) раствора и подтверждения его однофазности однозначно возникнет вопрос аттестации его элементного состава, что в целом является нетривиальной задачей. Это проблему можно по большей части обойти, применяя методы твердофазного синтеза и кристаллизации из расплава в условиях закрытости системы (во избежание удаления отдельных компонентов из реакционной среды вследствие, например, их возгонки) и инертности атмосферы (или наличия вакуума). В таком случае при успешном формировании единственной фазы твёрдого раствора её элементный состав должен

соответствовать элементному составу исходной шихты (корректнее было бы сказать, быть наиболее близким к нему) при условии отсутствия в системе аморфных фаз. Именно поэтому в настоящей работе все твёрдые растворы были синтезированы строго твердофазным методом.

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что все синтезированные в рамках настоящей работы порошки чистых соединений и твёрдых растворов (см. описание в разделе 2.1) содержали единственную фазу целевого вещества. Единственным исключением оказался твёрдый раствор состава  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,1}\text{Br}_{0,9})_3$ , на дифрактограмме которого были обнаружены рефлексы неизвестного происхождения, не относящиеся ни к перовскитной фазе целевого твёрдого раствора, ни к исходным бинарным галогенидам. Не исключено образование каких-либо промежуточных фаз иной стехиометрии и смешанного состава. Результат синтеза был воспроизводимым и, возможно, связан с неподходящим для данного состава температурным режимом твердофазного синтеза. Данный порошок, следовательно, не был использован в последующих термохимических экспериментах.

Результаты элементного анализа, проведённого для порошков твёрдых растворов ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , суммированы в приложении Б (таблица Б.1). Для всех исследуемых соединений (за исключением вышеописанного состава с  $x = 0,9$ , для которого анализ не проводился) экспериментально установленное содержание углерода, водорода и азота соответствует рассчитанному по химическим формулам в пределах неопределённости измерения.

### **3.1.2 Результаты рентгеноструктурного анализа индивидуальных галогенидов и твёрдых растворов**

Дифрактограммы порошков чистых тригалогенплюмбатов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) были проиндицированы в рамках пространственной группы  $Pnma$

ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки, уточнённые по бесструктурному методу Ле Бейла приведены в приложении Б (таблица Б.2).

Дифрактограммы порошков твёрдых растворов в рядах  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  были проиндцированы в рамках пространственных групп  $Pnma$  и  $Pm\bar{3}m$  соответственно. Параметры элементарной ячейки, уточнённые в результате полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Ритвельда приведены в приложении Б (таблицы Б.3 и Б.4) и суммированы на рисунке 3.1.

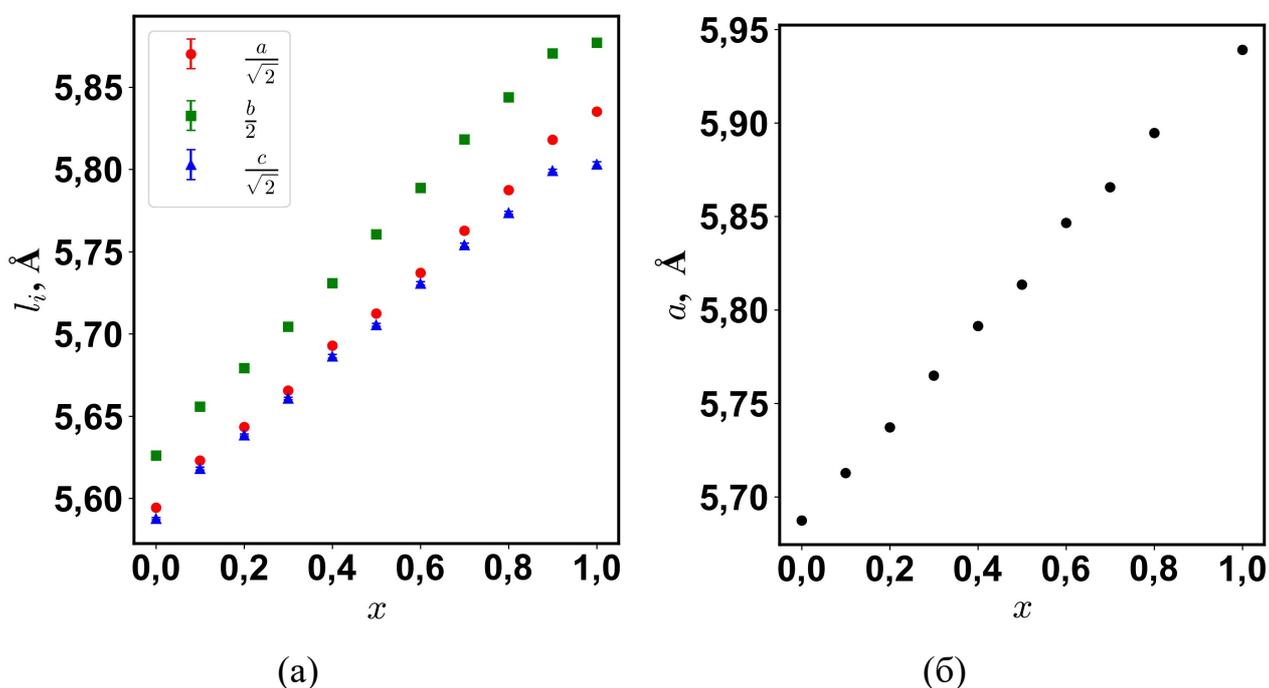


Рисунок 3.1 — Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твёрдых растворов: (а)  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , приведены псевдокубические параметры, и (б)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ; на данных рисунках величины расширенной неопределённости меньше размера символов

Как можно заметить, в обоих рядах твёрдых растворов изменения параметров элементарной ячейки имеют характер, близкий к линейному, в особенности для ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  (для которого не наблюдается выраженных отклонений от линейности). Однако между данными системами есть значительное отличие, обусловленное различной симметрией кристаллических структур. Структура твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  описывается в рамках ромбической сингонии (пр. группа  $Pnma$ , система №10

$a^-b^+a^-$  по классификации Глейзера [156]), при этом наблюдается значительная зависимость величины ромбических искажений от состава. Эволюцию данных искажений в ряду твёрдых растворов удобно выразить в виде отношений параметров элементарной ячейки (осевых соотношений), приведённых на одну перовскитную ячейку:  $\frac{c/\sqrt{2}}{a/\sqrt{2}} = \frac{c}{a}$  и  $\frac{b/2}{a/\sqrt{2}} = \frac{b}{\sqrt{2}a}$ . В таком случае, чем больше отклонение соответствующего осевого соотношения от единицы, тем больше величина ромбического искажения. Зависимость данных осевых соотношений от состава твёрдого раствора представлена на рисунке 3.2.

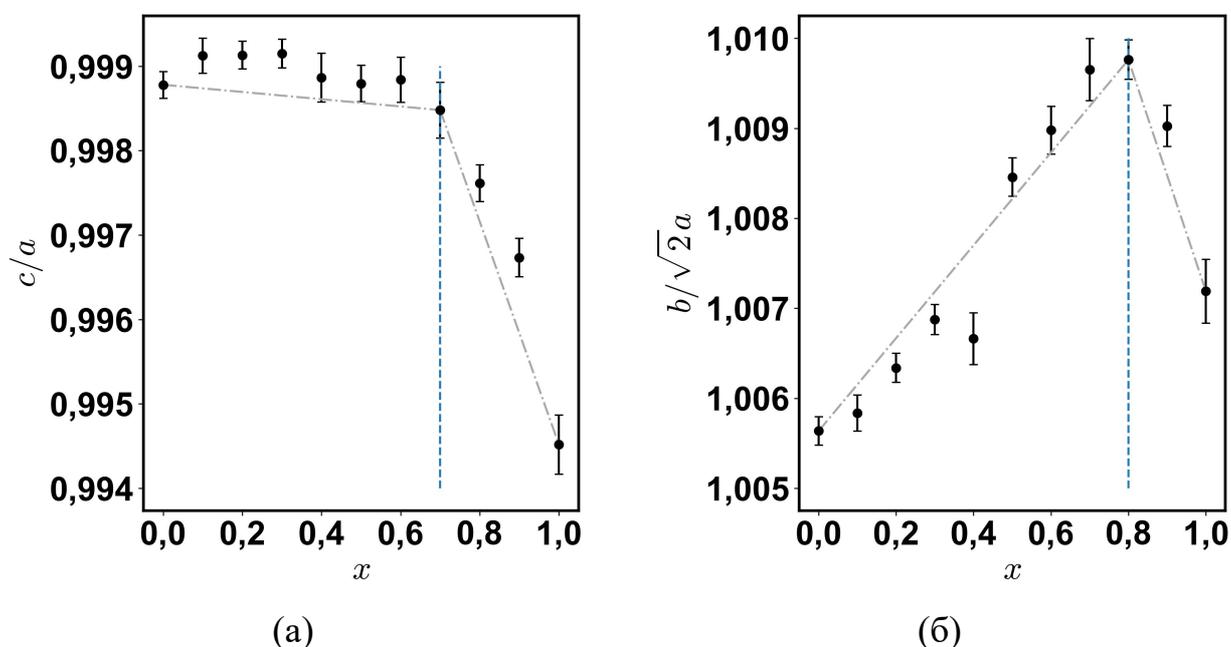


Рисунок 3.2 — Изменение осевых отношений: (а)  $c/a$  и (б)  $b/\sqrt{2}a$  — в ряду твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  в зависимости от степени замещения,  $x$ ; пунктирные линии разделяют области с различным характером изменения ромбических искажений, штрихпунктирные соединяют точки на данных границах

На данной диаграмме хорошо видно увеличение ромбических искажений в ряду  $\text{CsPbCl}_3$ — $\text{CsPbBr}_3$  как увеличение отклонения обоих осевых соотношений от единицы. Разница в ромбических искажениях между крайними членами ряда  $\text{CsPbCl}_3$  и  $\text{CsPbBr}_3$  объясняется, как правило, с геометрических позиций при

помощи фактора толерантности Гольдшмидта  $t$  (см. раздел 1.1 и уравнение 1.1). Нетрудно показать, что для всех галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  значения фактора толерантности Гольдшмидта (рассчитанные с использованием кристаллических радиусов по Шеннону [154], см. таблицу Б.5) принимают значения меньше 0,9. Это можно интерпретировать как недостаточность размера иона  $\text{Cs}^+$  в позиции А для идеального вписывания в кубоктаэдрическую полость, образованную каркасом октаэдров  $[\text{PbX}_6]$ , что приводит к деформации перовскитного каркаса и дестабилизации кубической перовскитной структуры. Увеличение размера иона в позиции X в ряду  $\text{CsPbCl}_3$ - $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{CsPbI}_3$  приводит к последовательному увеличению кубоктаэдрической полости, что только увеличивает разницу между размером иона цезия и оптимальным размером иона в позиции А для данного каркаса  $[\text{PbX}_6]$  (увеличение знаменателя в уравнении (1.1)), снижая тем самым стабильность структуры перовскита. Величина искажений в этом ряду, таким образом, будет возрастать вплоть до того, что для  $\text{CsPbI}_3$  перовскитная структура уже не является оптимальной при комнатной температуре, но является стабильной при высоких температуры (переход  $\delta$ - $\text{CsPbI}_3$  ( $Pnma$ )  $\rightarrow$   $\alpha$ - $\text{CsPbI}_3$  ( $Pm\bar{3}m$ ), см. рисунок 1.4). Стоит отметить, что  $\text{CsPbI}_3$ , аналогично  $\text{CsPbCl}_3$  и  $\text{CsPbBr}_3$ , способен к существованию при низких температурах в структуре искажённого перовскита, однако данное состояние является метастабильным [157].

Как можно заметить из рисунка 3.2, изменение величины ромбических искажений в ряду твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  происходит неравномерно. Основными особенностями эволюции наблюдаемых искажений являются её нелинейность и наличие выраженной области резкого изменения её характера. По рисунку 3.2 можно заметить, что при последовательном замещении ионов  $\text{Cl}^-$  на  $\text{Br}^-$  в структуре  $\text{CsPbCl}_3$  ромбические искажения эволюционируют в сторону увеличения отношения  $b/\sqrt{2}a$  при почти постоянном  $c/a$ , лишь немногим отличающемся от единицы. С другой же стороны, замещение ионов  $\text{Br}^-$  в структуре  $\text{CsPbBr}_3$  ионами  $\text{Cl}^-$  приводит к достаточно резкому возрастанию

обоих осевых соотношений. При этом точка перехода между этими двумя трендами расположена не симметрично относительно крайних составов, а оказывается значительно сдвинутой в область составов с большим содержанием ионов  $\text{Br}^-$  ( $x \sim 0,7-0,8$ ). Подобную выраженную асимметрию можно проследить и на концентрационных зависимостях других структурных и термодинамических характеристик твёрдых растворов, рассматриваемых далее.

Понятно, что замещение какого-либо иона в решётке ионом отличающегося размера должно приводить к возникновению локальных напряжений, релаксация которых будет происходить через деформацию локального окружения иона в решётке. В перовскитной структуре эта деформация может быть осуществлена двумя путями: эластической деформацией октаэдров  $[\text{PbX}_6]$  (деформация длин связей и углов) и их взаимным поворотом. В этой связи будет полезно проанализировать концентрационные зависимости средних длин связей  $d$   $\text{Pb-X}_1$  и  $\text{Pb-X}_2$  и углов поворота октаэдров. Возникающие поворотные искажения можно охарактеризовать тремя углами, показанными на рисунке 3.3:

1. Углом поворота октаэдра вокруг направления  $[010]$  (оси  $b$ ),  $\phi_{[010]}$ , то есть углом между проекцией вектора  $\text{Pb-X}_1$  на плоскость  $ac$  и направлением  $[101]$ . Этот угол характеризует взаимный поворот октаэдров в плоскости  $ac$ ;
2. Углом поворота октаэдра вокруг направления  $[001]$  (оси  $c$ ),  $\phi_{[001]}$ , то есть углом между проекцией вектора  $\text{Pb-X}_2$  на плоскость  $ab$  и направлением  $[010]$ . Этот угол характеризует наклон октаэдра по направлению оси  $a$ ;
3. Углом поворота октаэдра вокруг направления  $[100]$  (оси  $a$ ),  $\phi_{[100]}$ , то есть углом между проекцией вектора  $\text{Pb-X}_2$  на плоскость  $bc$  и направлением  $[010]$ . Этот угол характеризует наклон октаэдра по направлению оси  $c$ .

Рассчитанные из рентгеноструктурных данных величины этих углов представлены на рисунке 3.4.

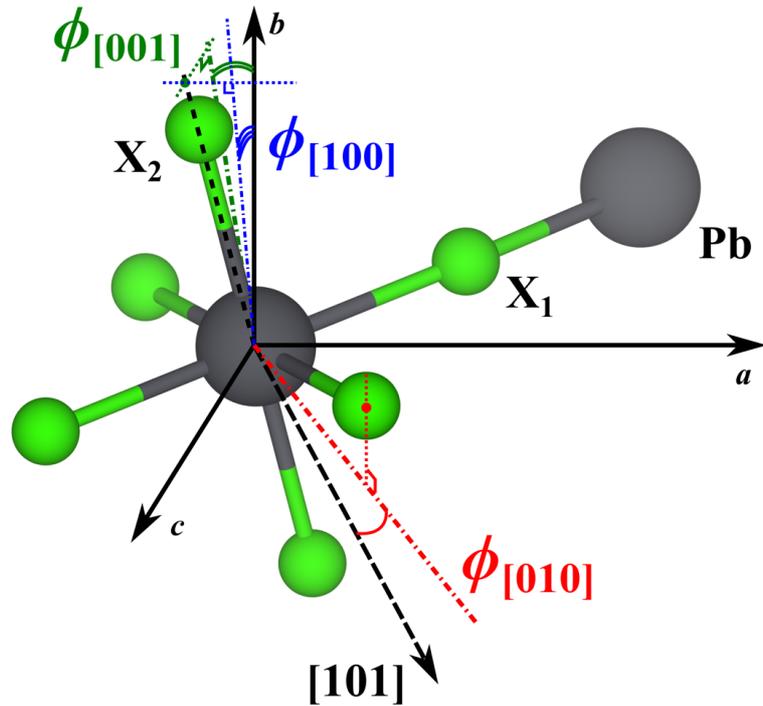


Рисунок 3.3 — Схематическое изображение углов поворота октаэдра в кристаллической структуре перовскита  $\text{CsPbX}_3$  (см. пояснение в тексте)

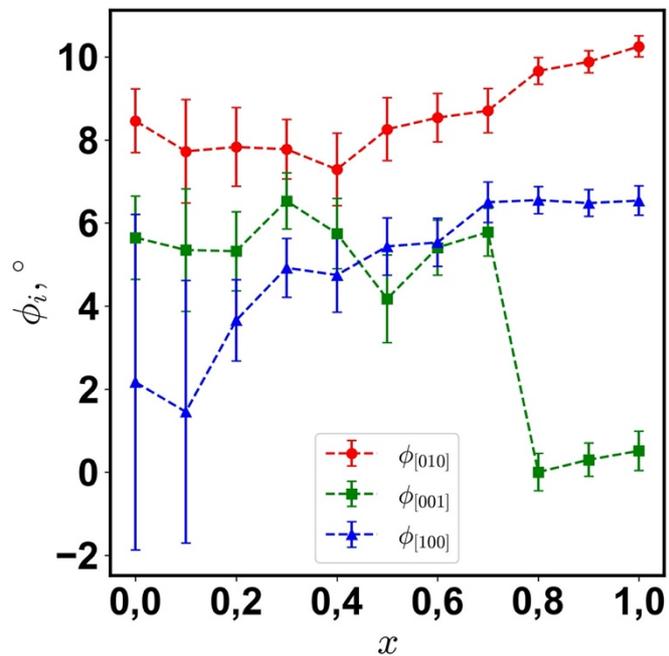


Рисунок 3.4 — Зависимость углов поворота октаэдров:  $\phi_{[010]}$  (красные точки),  $\phi_{[001]}$  (зелёные квадраты) и  $\phi_{[100]}$  (синие треугольники) в ряду твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  от степени замещения,  $x$

Как видно из рисунка 3.4, перовскитные октаэдры  $[\text{PbX}_6]$  в структурах крайних членов ряда характеризуются различными направлениями наклонов осей  $\text{X}_2\text{-Pb-X}_2$ : для  $\text{CsPbCl}_3$  характерен преимущественный наклон октаэдров по направлению оси  $a$  (максимальное значение угла  $\phi_{[001]}$  при минимальном значении угла  $\phi_{[100]}$ ), в то время как для  $\text{CsPbBr}_3$  характерен преимущественный наклон октаэдров по направлению оси  $c$  и несколько больший угол их поворота в плоскости  $ac$ . По мере увеличения содержания брома происходит переход от углов, характерных для  $\text{CsPbCl}_3$  к углам, характерным для  $\text{CsPbBr}_3$ , причём угол  $\phi_{[001]}$  демонстрирует скачкообразное изменение вблизи состава с  $x = 0,7$ , то есть при том же содержании, при котором, как показано выше на рисунке 3.2, происходит изменение характера концентрационных зависимостей осевых отношений.

Кроме того, рисунок 3.4 показывает, что точка с  $x = 0,7$  также разграничивает две области с различными характерами эволюции углов поворота. Принимая во внимание величины неопределённости для данных углов можно сказать, что последовательное замещение ионов  $\text{Cl}^-$  в структуре  $\text{CsPbCl}_3$  ионами  $\text{Br}^-$  вплоть до состава с  $x = 0,7$  приводит преимущественно к увеличению наклона октаэдров по направлению оси  $c$  (увеличению угла  $\phi_{[100]}$  до своего максимального значения в  $\sim 6^\circ$ ) при незначительном изменении других углов. Для составов же с  $x > 0,7$  наблюдается резкое скачкообразное падение значений угла  $\phi_{[001]}$  до значений, близких к нулю и характерных для  $\text{CsPbBr}_3$ , а также постоянство угла  $\phi_{[100]}$  и последовательное увеличение угла поворота октаэдров в плоскости  $ac$ , то есть увеличение угла  $\phi_{[010]}$ . Другими словами, замещение ионов  $\text{Br}^-$  в структуре  $\text{CsPbBr}_3$  ионами  $\text{Cl}^-$  сопровождается прежде всего последовательным уменьшением угла поворота октаэдров в плоскости  $ac$  и лишь небольшим уменьшением наклона октаэдров по направлению оси  $a$ .

Помимо изменения углов, деформация отражается и в изменениях длин связей  $\text{Pb-X}$ . Концентрационные зависимости длин связей  $d(\text{Pb-X}_1)$  и  $d(\text{Pb-X}_2)$ ,

рассчитанных из результатов рентгеноструктурного анализа, приведены на рисунке 3.5а. Избыточные величины длин связей,  $d^{ex}(\text{Pb-X})$  (имеющие смысл отклонений от линейности и рассчитанные по аналогии с термодинамическими функциями смешения), представлены на рисунке 3.5б.

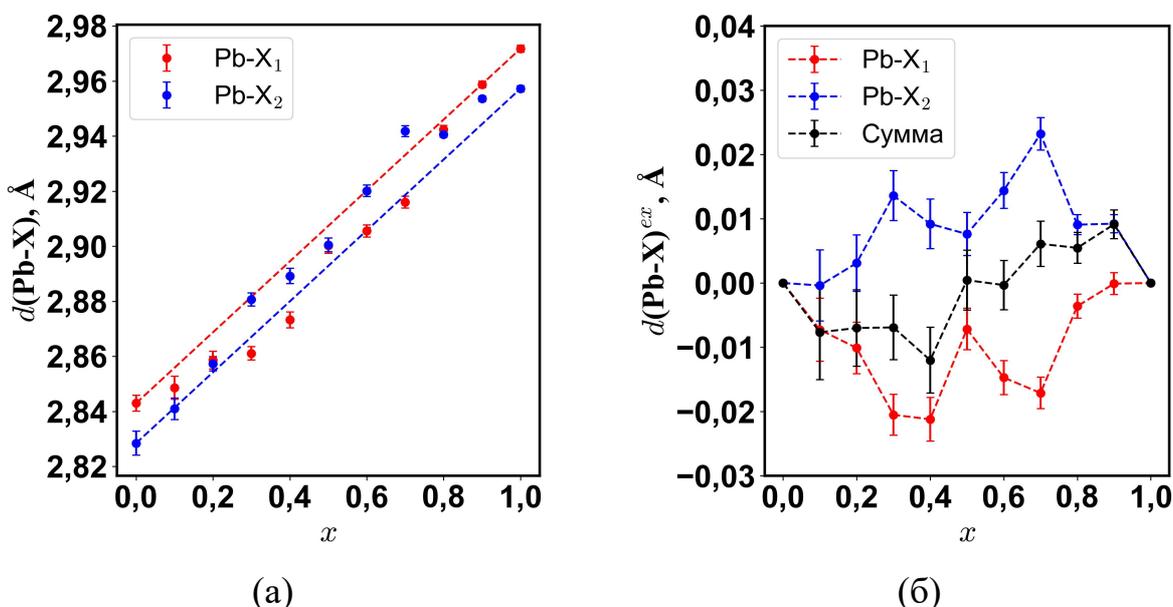


Рисунок 3.5 — (а) Зависимость длины связи Pb-X в ряду твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  от степени замещения  $x$ , (б) зависимости избыточных длин связей Pb-X от степени замещения  $x$ ; синие точки относятся к связи Pb-X<sub>2</sub> (галоген в частной позиции 4с), красные — к связи Pb-X<sub>1</sub> (галоген в общей позиции 8d), чёрные — сумма избыточных величин для Pb-X<sub>1</sub> и Pb-X<sub>2</sub>.

Видно, что и для экваториальных, Pb-X<sub>1</sub>, и для аксиальных, Pb-X<sub>2</sub> связей наблюдаются значительные отклонения (до 0,02 Å) изменения длин связей от линейного характера. Данные отклонения соизмеримы по величине, но противоположны по знаку: образование твёрдых растворов сопровождается избыточным удлинением аксиальных связей Pb-X<sub>2</sub> и избыточным укорочением экваториальных связей Pb-X<sub>1</sub>, то есть происходит как бы дополнительное вытягивание октаэдров вдоль направления  $b$ . Обе зависимости избыточных длин связей также имеют выраженную асимметрию и проявляют некоторую немонотонность (наличие кажущихся экстремумов при  $x \in \{0,3; 0,5; 0,7\}$ ). В области небольших  $x$  укорочение экваториальных связей Pb-X<sub>1</sub> происходит

более резко и превалирует над удлинением аксиальных связей Pb-X<sub>2</sub>. В области больших  $x$  — наоборот, прежде всего происходит более выраженное удлинение аксиальных связей, превалирующее над избыточным укорочением экваториальных. Таким образом, сумма данных избыточных величин (также приведена на рисунке 3.5б) оказывается вследствие противоположности их знаков достаточно небольшой величиной, а вследствие их асимметрии величиной знакопеременной: в области твёрдых растворов, обогащённых ионами Cl<sup>-</sup> ( $x < \sim 0,6$ ) наблюдается небольшое суммарное избыточное укорочение связей Pb-X, а в области растворов, обогащённых ионами Br<sup>-</sup> ( $x > \sim 0,6$ ) — небольшое избыточное удлинение.

В совокупности описанные зависимости углов поворота октаэдров и избыточных длин связей и определяют характер наблюдаемых ромбических искажений (в виде осевых соотношений). В качестве же промежуточного итога можно ещё раз отметить, что выраженная асимметрия эволюции структурных параметров так или иначе наблюдается для всех рассмотренных величин, характеризующих деформацию кристаллической решётки: для углов поворота октаэдров, для избыточных длин связей Pb-X и, как результат совместного влияния двух последних, для осевых соотношений  $c/a$  и  $b/\sqrt{2}a$ .

Причину наблюдаемой асимметрии эволюции структурных параметров можно связать с различием механических свойств крайних членов ряда. В этой связи интересно заметить, что наблюдаемый характер изменения ромбических искажений в ряду твёрдых растворов в целом согласуется с полученными экспериментально данными по сжимаемости кристаллов CsPbCl<sub>3</sub> и CsPbBr<sub>3</sub>. В работе [158] представлены коэффициенты сжимаемости,  $K_1$ , данных соединений вдоль отдельных кристаллографических направлений  $a$ ,  $b$  и  $c$  — величины, отражающие изменение соответствующего параметра элементарной ячейки кристалла с изменением внешнего давления:

$$K_l = -\frac{d \ln l}{dP}, \quad (3.1)$$

где  $l$  — параметр элементарной ячейки,  $P$  — внешнее давление. Данные величины приведены в таблице 3.1 (в оригинальной работе структуры описывали в пространственной группе  $Pbnt$ , поэтому направления осей были переназначены для соответствия используемой в настоящей работе пространственной группе  $Pnma$ ).

Таблица 3.1 — Коэффициенты сжимаемости,  $K_l$ , вдоль отдельных кристаллографических направлений в  $\text{CsPbCl}_3$  и  $\text{CsPbBr}_3$ , и соответствующие расширенные неопределённости, взятые из работы [158] (направления переназначены для соответствия пространственной группе  $Pnma$ )

Соединение	$K_a, \text{ТПа}^{-1}$	$K_b, \text{ТПа}^{-1}$	$K_c, \text{ТПа}^{-1}$
$\text{CsPbCl}_3$	$19,06 \pm 0,26$	$14,45 \pm 0,14$	$19,15 \pm 0,33$
$\text{CsPbBr}_3$	$13,85 \pm 0,22$	$15,72 \pm 0,23$	$27,62 \pm 0,29$

Можно заметить, что сжимаемость  $\text{CsPbCl}_3$  вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $c$  приблизительно одинакова и несколько выше сжимаемости вдоль направления  $b$ . Это означает, что при увеличении давления сжатие решётки происходит почти одинаково вдоль направлений  $a$  и  $c$  (то есть  $c/a \approx \text{const}$ ) и превышает по абсолютной величине сжатие вдоль направления  $b$ , что приводит к суммарному увеличению соотношения  $b/\sqrt{2}a$ . Если рассматривать возникающие напряжения при замещении в кристалле  $\text{CsPbCl}_3$  ионов  $\text{Cl}^-$  ионами большего размера как локальное увеличение давления в кристаллической решётке (приводящее к локальному сжатию окружения), то логично ожидать, что влияние этого замещения на компоненты ромбических искажений будет эквивалентно вышеописанному влиянию общего давления на них (постоянство  $c/a$  и увеличение  $b/\sqrt{2}a$ ), что и наблюдается экспериментально.

Аналогичным образом напряжения, возникающие при замещении в кристалле  $\text{CsPbBr}_3$  ионов  $\text{Br}^-$  ионами меньшего радиуса, можно рассматривать как локальное понижение давления в решётке (приводящее к локальному расширению окружения). В случае  $\text{CsPbBr}_3$   $K_c > K_a$  и  $K_b > K_a$ , следовательно уменьшение давления приводит к меньшему расширению (локальному) по направлению  $a$  и, как следствие, росту соотношений  $c/a$  и  $b/\sqrt{2}a$ , что также согласуется с нашими наблюдениями.

Другими словами, характер эволюции ромбических искажений в твёрдых растворах  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , по крайней мере качественно, можно определить по анизотропии сжимаемости крайних составов:  $\text{CsPbCl}_3$  для твёрдых растворов с условно небольшой степенью замещения  $x$ , и  $\text{CsPbBr}_3$  для твёрдых растворов с условно большими значениями  $x$ . Не менее интересно в рамках подобных рассуждений попытаться и (полу)количественно оценить характер искажений в ряду твёрдых растворов на основании механических свойств крайних членов ряда. Потенциально это может быть полезно для предсказания эволюции структурных параметров в ряду твёрдых растворов при отсутствии экспериментальных данных для последних. Однако построение такой модели требует отдельного более подробного рассмотрения и выходит за рамки целей и задач настоящей работы.

Из полученных структурных данных также можно рассчитать мольный объем смешения (избыточный объем)  $\Delta_{\text{см.}} V_{\text{мол.}}$  для твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Результаты приведены на рисунке 3.6.

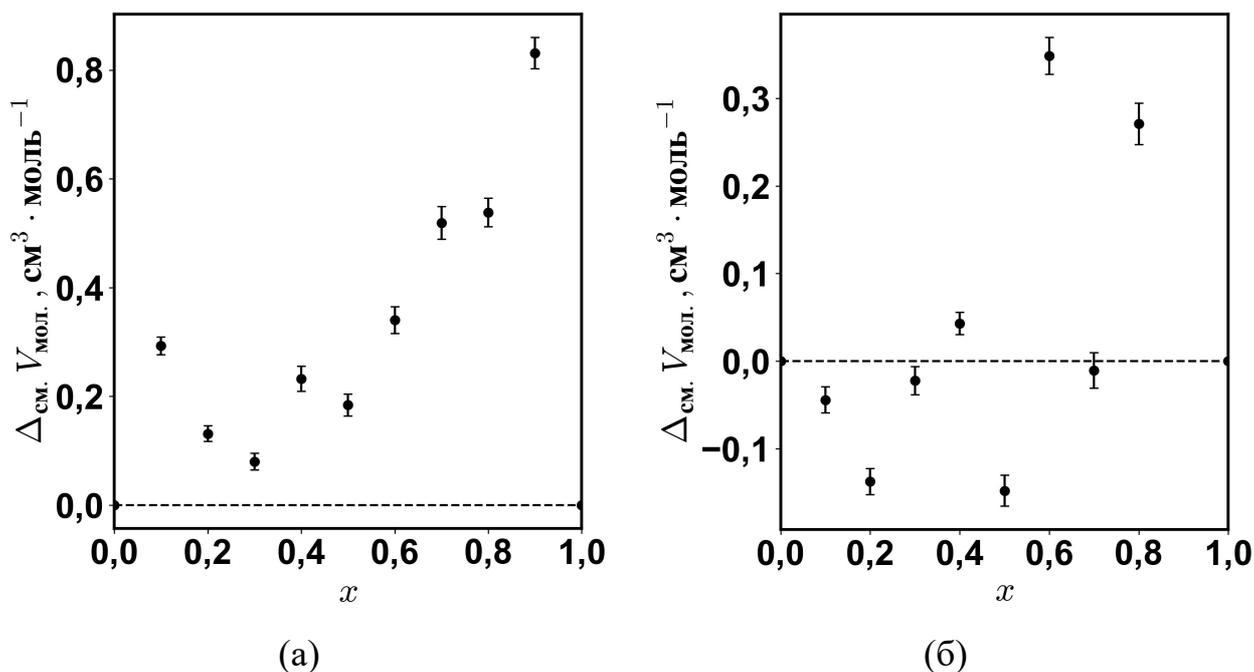


Рисунок 3.6 — Зависимость мольного объема смешения для твёрдых растворов ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  (а) и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  (б) от степени замещения  $x$

Как можно заметить, в случае твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  объем смешения положителен во всём диапазоне составов и достигает достаточно небольших значений. К тому же данная зависимость имеет значительную асимметрию, выраженную в виде более резкого возрастания величины со стороны  $\text{CsPbBr}_3$  и последовательного уменьшения до состава с  $x = 0,5-0,6$ , в то время как на отрезке  $x \in [0; 0,5]$  значения  $\Delta_{\text{см.}} V_{\text{мол.}}$  меняются слабо, приблизительно оставаясь на уровне  $0,2 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Данное поведение в целом согласуется с рассмотренными выше (см. рисунки 3.4 и 3.5) зависимостями избыточных величин длин связей Pb-X и углов деформации и имеет те же причины, что и различие в эволюции ромбических искажений на разных отрезках, обсужденные выше.

Для твёрдых растворов ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  величина избыточного объема, во-первых, принимает ощутимо меньшие значения, чем в случае цезий-содержащих твёрдых растворов. Во-вторых, данная зависимость, вероятно, не имеет чётко выраженного характера и колеблется вблизи нулевого значения. Мы полагаем, это может быть связано с отсутствием выраженной упорядоченности

в локальных искажениях, возникающих при замещении ионов в соответствующих кристаллических решётках крайних членов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ .

Итак, основные результаты структурного анализа твёрдых растворов можно суммировать следующим образом. Для обеих систем наблюдается изменение параметров элементарной ячейки, близкое к линейному. В случае твёрдых растворов ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  не наблюдается выраженных отклонений от линейности на зависимостях параметра кубической элементарной ячейки и мольного объема. В то же время, на зависимостях различных структурных параметров для твёрдых растворов ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  проявляется значительная асимметрия, наиболее выраженная для углов поворота октаэдров и параметров, характеризующих ромбические искажения (осевых соотношений). Основными особенностями их эволюции являются её нелинейность и наличие выраженной области резкого изменения её характера. В области небольших  $x$  (вблизи чистого  $\text{CsPbCl}_3$ ) замещение ионов  $\text{Cl}^-$  ионами  $\text{Br}^-$  приводит к искажению решётки таким образом, что осевое соотношение  $c/a$  остаётся практически постоянным, но происходит выраженное увеличение отношения  $b/\sqrt{2}a$ . В области  $x$  вблизи 1 (вблизи чистого  $\text{CsPbBr}_3$ ), напротив, замещение ионов  $\text{Br}^-$  ионами  $\text{Cl}^-$  приводит к резкому росту обоих соотношений. Переход между данными характерами происходит приблизительно вблизи точки  $x = 0,6-0,7$ . Аналогичная нелинейность с наличием точки резкого изменения характера наблюдается и на зависимостях углов взаимного поворота октаэдров  $[\text{Pb}(\text{Cl},\text{Br})_6]$ . Причину такого поведения мы видим в различиях в механических свойствах (в том числе в анизотропии этих свойств) кристаллических решёток крайних членов ряда  $\text{CsPbCl}_3$  и  $\text{CsPbBr}_3$ .

### 3.2 Фазовые переходы в системах $\text{CsPbX}_3$ и твёрдых растворах на их основе

Обратим ещё раз внимание на тот факт, что рассматриваемые в настоящей работе перовскитоподобные галогениды  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), твёрдые растворы галогенидов свинца-цезия  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и твёрдые растворы галогенидов свинца-метиламмония  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  в стандартных условиях ( $P = 1$  атм,  $T = 298$  К) обладают, вообще говоря, различной структурой. Среди перечисленных систем структурой идеального, неискажённого кубического перовскита (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) обладают только твёрдые растворы и крайние члены ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . В то же время соединения  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{CsPbBr}_3$  и их твёрдые растворы  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  обладают ромбически искажённой перовскитной структурой (пространственная группа  $Pnma$ ), а устойчивая в стандартных условиях ромбическая фаза  $\delta\text{-CsPbI}_3$  (пространственная группа  $Pnma$ ) вообще не является перовскитной (см. разделы 1.1 и 3.1). Для данных систем структура идеального перовскита является устойчивой только при высоких температурах, то есть данные соединения и твёрдые растворы претерпевают череду фазовых переходов первого рода (причём различных). Выше комнатной температуры  $\text{CsPbI}_3$  претерпевает единственный обратимый фазовый переход первого рода, сопровождающийся переходом из неперовскитной ромбической  $Pnma$  фазы  $\delta\text{-CsPbI}_3$  в кубическую перовскитную  $Pm\bar{3}m$  фазу  $\alpha\text{-CsPbI}_3$  (см. рисунок 1.4), то есть сменой структурного мотива [159]. В то же время  $\text{CsPbCl}_3$  и  $\text{CsPbBr}_3$  претерпевают целый ряд переходов, сопровождающихся последовательным повышением симметрии без изменения структурного мотива перовскита:  $Pnma \rightarrow Cmc21 \rightarrow P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$ .

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были определены температуры и тепловые эффекты фазовых переходов в твёрдых растворах ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Как и крайние члены ряда,  $\text{CsPbCl}_3$  и  $\text{CsPbBr}_3$ , данные твёрдые растворы претерпевают три фазовых перехода первого рода

выше комнатной температуры, сопровождающихся последовательным изменением пространственной группы:  $Pnma \rightarrow Cmc21 \rightarrow P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$ . В отличие от последнего перехода, первый,  $Pnma \rightarrow Cmc21$ , практически невозможно надёжно отделить от второго,  $Cmc21 \rightarrow P4/mbm$ , в силу близости температур и слишком сильного перекрыwania пиков на зависимостях теплового потока от времени и теплового потока от температуры. В качестве иллюстрации этого явления на рисунке 3.7 приведен типичный вид наблюдаемых зависимостей теплового потока от температуры и времени для твёрдого раствора состава  $CsPb(Cl_{0,3}Br_{0,7})_3$ .

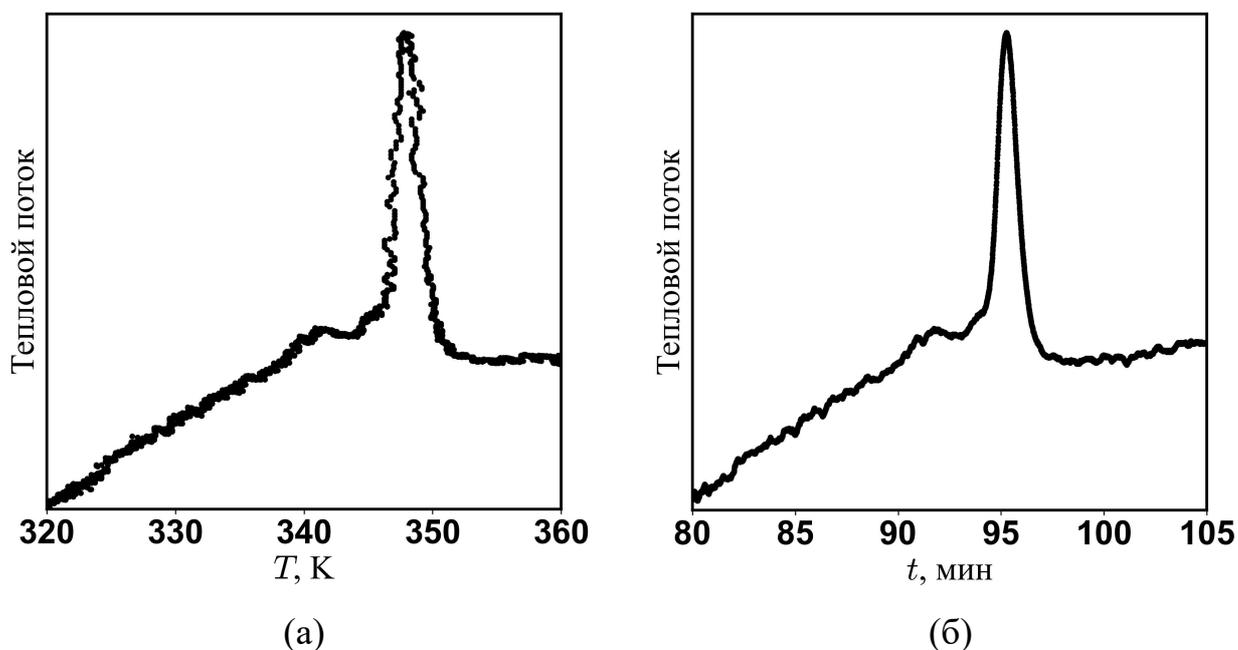


Рисунок 3.7 — Зависимости теплового потока от (а) температуры и (б) времени в ДСК эксперименте для твёрдого раствора  $CsPb(Cl_{0,3}Br_{0,7})_3$

Поэтому в настоящей работе надёжно удалось определить температуры только двух переходов:  $Pnma \rightarrow Cmc21$  (далее имеет подстрочный индекс 1) и  $P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$  (подстрочный индекс 2). Более того, близость данных температур и размывание тепловых эффектов на наблюдаемых в эксперименте зависимостях затрудняет также и однозначное определение тепловых эффектов отдельных переходов. По полученным нами экспериментальным данным с достаточной степенью надёжности можно определить только суммарный

тепловой эффект перехода  $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$ , поэтому в настоящей работе мы приводим эту величину в качестве единственной термохимической характеристики. Результаты приведены численно в таблице В.1 и графически на рисунках 3.8 и 3.9.

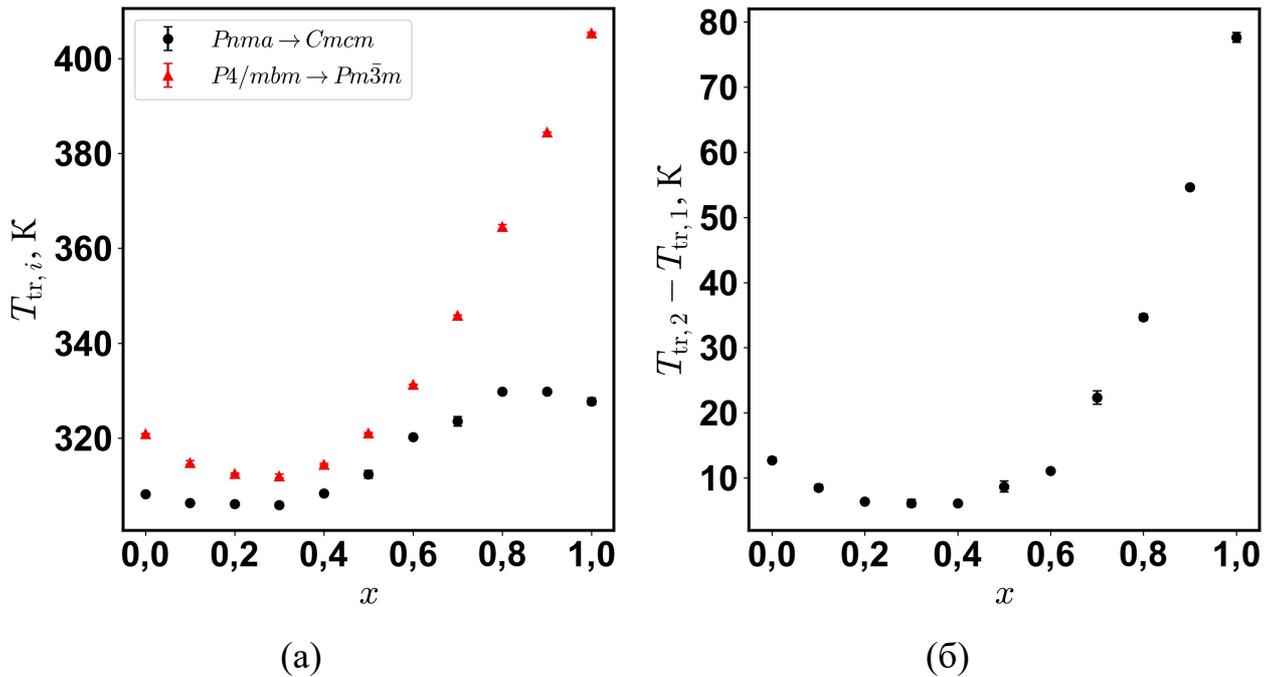


Рисунок 3.8 — (а) Температуры фазовых переходов  $Pnma \rightarrow Cmcm$  (чёрные точки),  $T_{tr,1}$ , и  $P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$  (красные треугольники),  $T_{tr,2}$ ; (б) изменение разницы температур фазовых переходов в ряду твёрдых растворов  $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ ; величины неопределённостей меньше, либо соразмерны точкам на графиках

Наиболее важными особенностями представленных зависимостей являются их немонотонность и выраженная нелинейность. Видно, что зависимость температуры перехода  $P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$  проходит через единственный минимум для состава с  $x = 0,3$ , а на зависимости температуры перехода  $Pnma \rightarrow Cmcm$  наблюдаются уже два экстремума: достаточно размытые минимум при  $x \sim 0,3$  и максимум при  $x \sim 0,8$ . При этом на отрезках  $x \in [0; 0,3]$  и  $[0,8; 1]$  температура  $T_{tr,1}$  меняется довольно слабо (в пределах 1-2 К), а её наиболее выраженное изменение происходит на отрезке  $x \in [0,3; 0,8]$ . Кроме того, температуры обсуждаемых фазовых переходов несколько

сближаются в интервале  $x \in [0; 0,4]$  (наименьшая разница достигает 6,1 К при  $x = 0,3$  и  $0,4$ ) и далее последовательно удаляются друг от друга, причём наиболее резко при  $x > 0,6$  (см. иллюстрацию на рисунке 3.8б). Аналогичный немонотонный характер изменения с явной асимметрией демонстрирует и величина суммарной энтальпии фазового перехода  $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$ , как показано на рисунке 3.9. По рисунку 3.7б также можно заметить, что энтальпия перехода  $P4/m\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$  (фактически площадь последнего наблюдаемого пика на зависимости) значительно превосходит аналогичную суммарную величину перехода  $Pnma \rightarrow Cmc2 \rightarrow P4/m\bar{3}m$ , то есть наблюдаемая зависимость  $\Delta_{tr}H^\circ$  определяется в основном тепловым эффектом перехода  $P4/m\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$ .

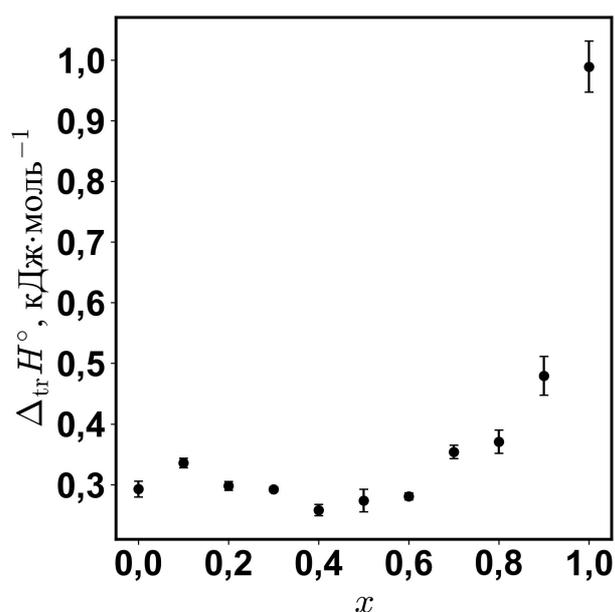


Рисунок 3.9 — Зависимость суммарного теплового эффекта фазового перехода  $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$ ,  $\Delta_{tr}H^\circ$ , от состава в твёрдых растворах ряда  $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$

Наблюдаемые изменения характеристик данных фазовых переходов показывают известное согласие с основными тенденциями в эволюции ромбических искажений и углов деформации, описанными в разделе 3.1, и могут быть рассмотрены с этой точки зрения. Действительно, в перовскитных системах  $ABX_3$  проявление серии подобных фазовых переходов, сопровождающихся повышением симметрии кристалла,  $Pnma \rightarrow Cmc2 \rightarrow P4/m\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$ ,

связано с последовательным изменением числа и характера взаимных поворотов октаэдров  $[BX_6]$  (в качестве примера можно привести аналогичный ряд структурных превращений в  $\text{NaNbO}_3$  [160]). В наиболее симметричной высокотемпературной кубической фазе  $Rm\bar{3}m$  упорядоченные взаимные повороты октаэдров отсутствуют полностью (в нотации Глейзера этому соответствует система искажений  $a^0a^0a^0$ ). При снижении температуры происходит вымораживание отдельных видов движения октаэдров, что приводит к их коллективной ориентации и понижению наблюдаемой симметрии кристалла (то есть, к появлению тетрагональных и ромбических искажений). В обозначенной цепочке переходов при осуществлении превращения  $Rm\bar{3}m \rightarrow R4/m\bar{2}m$  происходит коллективный синфазный поворот октаэдров вокруг одной из осей псевдокубической ячейки. Под синфазностью здесь понимается одинаковость направления и угла поворотов октаэдров, расположенных в соседних плоскостях, перпендикулярных направлению вращения. Поскольку в нашем случае синфазное вращение октаэдров происходит вокруг направления  $[010]$  (если судить по имеющимся кристаллографическим данным для низкотемпературной фазы  $Rnma$ ), в нотации Глейзера это искажение следует выразить в виде записи  $a^0b^+a^0$ . При дальнейшем снижении температуры проявляется второе коллективное вращение вокруг другой оси псевдокубической ячейки (системы  $a^-b^+c^0$  или  $a^0b^+c^-$ ), причём противофазное (повороты октаэдров в соседних слоях происходят в противоположных направлениях), что приводит к понижению симметрии до ромбической (пространственная группа  $Cmcm$ ). Наконец, при осуществлении последнего перехода в данной цепочке добавляется аналогичное коллективное вращение вокруг третьей оси (система  $a^-b^+c^-$ , пространственная группа  $Rnma$ ).

Стоит ожидать, что изменение термодинамических параметров фазовых переходов будет в той или иной мере определяться изменением величин соответствующих возникающих искажений: меньшим искажениям, вероятно, должны соответствовать более низкие температуры перехода и меньшие

тепловые эффекты и наоборот. Так, синфазный поворот октаэдров, исчезновение которого происходит при переходе  $P4/m\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$  ( $a^0b^+a^0 \rightarrow a^0a^0a^0$ ) в рамках нашего структурного описания выражается углом  $\phi_{[010]}$  (см. раздел 3.1). Действительно, зависимость величины этого угла от состава в ряду твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  оказывается близкой по характеру к зависимости температуры фазового перехода  $P4/m\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$  с точки зрения немонотонности и нелинейности (см. рисунок 3.10).

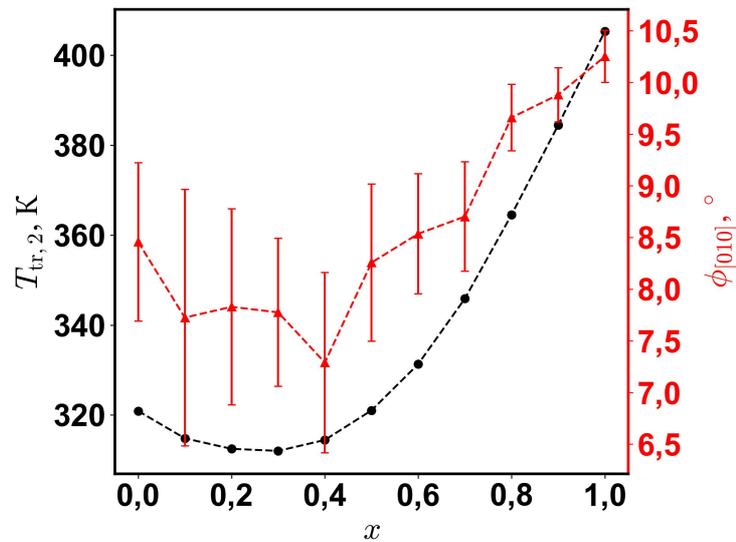


Рисунок 3.10 — Сопоставление зависимостей температуры фазового перехода  $P4/m\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$ ,  $T_{tr,2}$  (чёрные точки), и угла поворота октаэдров  $\phi_{[010]}$  (красные треугольники) от состава твёрдого раствора  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Аналогичное сходство в характере изменения можно наблюдать и между зависимостями величины суммарного теплового эффекта перехода  $Pn\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$  ( $a^-b^+a^- \rightarrow a^0a^0a^0$ ) и осевого соотношения  $c/a$  от состава твёрдого раствора (см. рисунок 3.11). С учётом того, что, как упоминалось выше, фазовый переход  $P4/m\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$  вносит наибольший вклад в суммарный тепловой эффект перехода  $Pn\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$  ( $a^-b^+a^- \rightarrow a^0a^0a^0$ ) и в то же время связан с изменением угла  $\phi_{[010]}$ , а осевое соотношение  $c/a$  связано с углом поворота октаэдров  $[\text{PbX}_6]$  в плоскости  $ac$  (то есть с углом  $\phi_{[010]}$ ), становится понятной и общая близость характеров эволюции наблюдаемого суммарного теплового эффекта с обеими структурными параметрами. Так, можно сделать вывод, что

изменения термодинамических параметров суммарного фазового перехода  $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$  в основном определяется эволюцией именно этого углового искажения  $\phi_{[010]}$ .

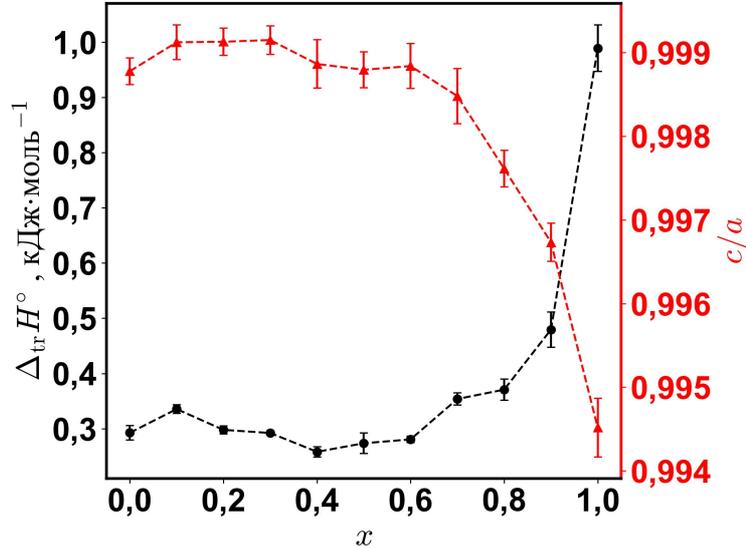


Рисунок 3.11 — Сопоставление зависимостей суммарного теплового эффекта фазового перехода  $P4/m\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$  (чёрные точки) и осевого соотношения  $c/a$  (красные треугольники) от состава твёрдого раствора  $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$

Некоторые соображения можно также высказать и по поводу связи температуры первого фазового перехода ( $Pnma \rightarrow Cmc21$ ) и соответствующих углов искажения  $\phi_{[100]}$  и  $\phi_{[001]}$ . Как уже было отмечено выше, величина  $T_{tr,1}$  не только изменяется в ряду не так значительно, как температура перехода  $P4/m\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$ , но и достаточно слабо меняется на отрезках  $x \in [0; 0,3]$  и  $[0,8; 1]$ . Мы предполагаем, что слабое изменение температуры перехода на отрезках  $x \in [0; 0,3]$  и  $[0,8; 1]$  преимущественно обусловлено неизменностью углов  $\phi_{[001]}$  и  $\phi_{[100]}$  на соответствующих отрезках. Однако это подразумевает, что один и тот же переход  $Pnma \rightarrow Cmc21$  связан со снятием разных угловых искажений —  $\phi_{[001]}$  в случае растворов с небольшими  $x$  и  $\phi_{[100]}$  в случае растворов с  $x$  вблизи 1. И если на концентрационных зависимостях данных углов искажения (см. рисунок 3.4) переход от одних характерных значений к другим имеет явный скачкообразный характер (по крайней мере это ясно наблюдается для угла  $\phi_{[001]}$ ), то на концентрационной зависимости температуры перехода

$T_{tr,1}$ , связанного со снятием данных искажений этот переход выглядит плавным. Такое различие в характерах этих зависимостей кажется нам не вполне понятным. Анализ и корректную интерпретацию этого также сильно осложняет невозможность однозначного определения параметров всех трёх фазовых переходов, в частности фактическое отсутствие даже температуры перехода  $Стст \rightarrow P4/mbm$ . Для однозначной трактовки наблюдаемой зависимости необходимо как можно более качественное разрешение этих фазовых переходов (вероятно, основанное на температурной зависимости иных физических свойств), подтверждение их наличия в заявленной последовательности в принципе и более надёжный структурный анализ данных твёрдых растворов (как низкотемпературных фаз, так и всех высокотемпературных).

В целом, стоит отметить, что для системы  $CsPbCl_3$ - $CsPbBr_3$  суммарные энтальпии переходов  $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$  оказываются достаточно небольшими величинами, не превосходящими  $1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Это неудивительно, поскольку данные фазовые переходы в данном случае связаны лишь со снятием ромбических искажений (небольшие повороты и деформации октаэдров  $[PbX_6]$ ). При этом для  $CsPbBr_3$  энтальпия перехода несколько выше, чем для  $CsPbCl_3$ , что также выглядит логично, учитывая бóльшую степень ромбических искажений в  $CsPbBr_3$  (как обсуждалось ранее в разделе 3.1). Несмотря на достаточно большой разброс литературных значений энтальпий переходов, например, для  $CsPbCl_3$  (что связано с небольшой величиной тепловых эффектов и их достаточно специфическими проявлениями на зависимостях тепловых потоков и теплоёмкости, что будет показано далее), полученные нами значения в достаточной мере согласуются с известными.

Для  $CsPbI_3$  аналогичная величина значительно более положительна, поскольку связана с изменением структурного мотива в целом. Энтальпия фазового перехода  $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$  для  $CsPbI_3$  известна и приведена в работе [159]. С использованием обозначенных величин также были оценены стандартные энтропии суммарных фазовых переходов в кубическую

перовскитную фазу  $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$ . Все рассчитанные величины суммированы в таблице 3.2 в сравнении с данными, приведёнными в литературе.

Таблица 3.2 — Стандартные энтальпии,  $\Delta_{tr}H^\circ$ , и энтропии,  $\Delta_{tr}S^\circ$ , фазовых переходов  $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$  для соединений ряда  $CsPbX_3$ , измеренные экспериментально («эксп.») и оценённые по литературным данным («лит.»)

Соед.	$\Delta_{tr}H^\circ$ (эксп.), кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{tr}S^\circ$ (эксп.), Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta_{tr}H^\circ$ (лит.), кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{tr}S^\circ$ (лит.), Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Лит. ист.
CsPbCl <sub>3</sub>	0,29 ± 0,01	0,92 ± 0,03	0,46 ± 0,18	1,44 ± 0,58	[161– 165]
CsPbBr <sub>3</sub>	0,99 ± 0,04	2,70 ± 0,11	0,79	2,05	[161]
CsPbI <sub>3</sub>	—	—	14,20 ± 0,50	24,02 ± 0,85	[159]

\* Числа, указанные после символа «±» отвечают расширенной неопределённости, рассчитанной для уровня доверия 95%

### 3.3 Термодинамика образования тригалогенплюмбатов CsPbX<sub>3</sub>

Самопроизвольность того или иного процесса при  $P, T = const$  определяется величиной и знаком изменения энергии Гиббса. Так, например, для сопоставления устойчивости соединений ряда CsPbX<sub>3</sub> по отношению к распаду на соответствующие бинарные галогениды необходимо оценить величину изменения энергии Гиббса реакции:



Это подразумевает экспериментальную оценку как изменения энтальпии реакции (3.2),  $\Delta_{f,\text{bin}}H_{298}^{\circ}$ , так и изменения энтропии,  $\Delta_{f,\text{bin}}S_{298}^{\circ}$ . Более того, интерес представляет не только сравнение термодинамических данных для стабильных при комнатной температуре ромбических фаз, но и высокотемпературных кубических (особенно с учётом того, что низкотемпературная фаза  $\delta$ -CsPbI<sub>3</sub> не является перовскитной). Для этого, в свою очередь, необходимо также знать термодинамические характеристики,  $\Delta_{\text{tr}}H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta_{\text{tr}}S_{298}^{\circ}$ , соответствующих фазовых переходов  $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m^1$ , рассмотренные выше в разделе 3.2.

#### 3.3.1 Определение стандартных энтальпий образования

Стандартные энтальпии реакции образования из бинарных галогенидов,  $\Delta_{f,\text{bin}}H^{\circ}$ , были определены экспериментально методом калориметрии растворения. Непосредственно результаты экспериментального определения энтальпий растворения,  $\Delta_{\text{sol}}H$ , тригалогенплюмбатов CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) и соответствующих бинарных галогенидов (в растворах тиосульфат натрия-вода и ДМСО-вода, см раздел 2.4) представлены в приложении В (таблица В.2). Данные величины были использованы для расчёта стандартных энтальпий образования

---

<sup>1</sup> Здесь и далее подстрочный индекс у термодинамических величин, указывающий на стандартную температуру 298,15 К, будет опущен для краткости, кроме случаев рассмотрения температурных зависимостей таковых.

веществ по термодинамическому циклу, составленному из следующих процессов:



Энтальпию реакции (3.2) образования  $\text{CsPbX}_{3(\text{кр.})}$  из бинарных галогенидов:



можно, следовательно, выразить как:

$$\Delta_{\text{f,bin}}H^\circ(\text{CsPbX}_3) = \Delta_{\text{sol}}H_1 + \Delta_{\text{sol}}H_2 - \Delta_{\text{sol}}H_3. \quad (3.7)$$

Рассчитанные таким образом величины суммированы в таблице 3.3.

Таблица 3.3 — Стандартные энтальпии образования исследуемых соединений из бинарных галогенидов при  $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $P^\circ = 1 \text{ атм}$ ,  $\Delta_{\text{f,bin}}H^\circ$ , рассчитанные на основе полученных экспериментально энтальпий растворения устойчивых в стандартных условиях ромбических фаз (индекс «ромб.»), и опубликованные ранее в литературе (индекс «лит.»)

Соединение	$\Delta_{\text{f,bin}}H^\circ$ , кДж·моль <sup>-1*</sup>	$\Delta_{\text{f,bin}}H^\circ_{(\text{лит.})}$ , кДж·моль <sup>-1*</sup>
$\text{CsPbCl}_3(\text{ромб.})$	$-7,47 \pm 0,55^{**}$	$-22,88 \pm 1,59^{****}$
	$-8,20 \pm 0,63^{***}$	
$\text{CsPbBr}_3(\text{ромб.})$	$-11,32 \pm 0,45^{***}$	$-11,82 \pm 1,17 [122]$
$\text{CsPbI}_3(\text{ромб.})$	$-16,99 \pm 0,37^{***}$	$-16,93 \pm 0,87 [60]$

\* Числа, указанные после символа '±' отвечают расширенной неопределённости, рассчитанной для уровня доверия 95%; \*\* растворитель — водный раствор тиосульфата натрия ( $m = 2,42 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$  воды); \*\*\* растворитель — смесь ДМСО-вода (10 мас. % воды); \*\*\*\* рассчитано на основе энтальпии образования кубической фазы, приведённой в [166] и приведённой в настоящей работе энтальпии фазового перехода  $Pm\bar{3}m \rightarrow Pnma$ .

Как можно заметить из таблицы 3.3, полученные в настоящей работе величины энтальпии образования для  $\text{CsPbBr}_3$  и  $\text{CsPbI}_3$  находятся в согласии с

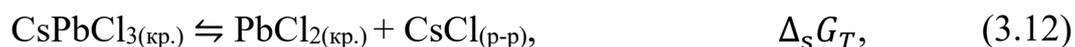
имеющимися в литературе. В случае  $\text{CsPbCl}_3$  экспериментальное значение энтальпии образования, измеренное авторами работы [166] также методом калориметрии растворения, оказывается значительно более отрицательным (примерно на  $15 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Причину такого расхождения результатов калориметрии назвать достаточно затруднительно. Однако для данного соединения стандартные термодинамические функции (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса образования из бинарных хлоридов) также оказалось возможным оценить независимо из температурных зависимостей электродвижущих сил (ЭДС) гальванических элементов, исследованных ранее Мёллером [167]. В указанной работе измерены ЭДС,  $E$ , следующих гальванических элементов в интервале температур 291-333 К:



В данных элементах обратимо протекают следующие химические процессы соответственно ( $\text{Pb}(\text{Hg})$  — насыщенная амальгама свинца):



Разность ЭДС таких гальванических элементов,  $\Delta E = E_1 - E_2$ , связана с изменением энергии Гиббса,  $\Delta_S G$ , следующей реакции разложения  $\text{CsPbCl}_3$  в водном растворе:



где

$$\begin{aligned} \Delta_S G_T &= -2F(E_1 - E_2) = \Delta_S G_T^\circ + RT \ln a_{\text{Cs}^+} a_{\text{Cl}^-} = \\ &= \Delta_S G_T^\circ + RT \ln \gamma_{\pm} m_{\text{CsCl}}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

где  $a_i$  — активность соответствующего иона,  $\gamma_{\pm}$  и  $m_{\text{CsCl}}$  — среднеионный коэффициент активности и моляльная концентрация водного раствора хлорида цезия соответственно,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $F$  — постоянная Фарадея,  $T$  — температура. Из данного выражения была рассчитана температурная зависимость стандартного изменения энергии Гиббса реакции (3.12) как:

$$\Delta_s G_T^\circ = -2F(E_1 - E_2) - RT \ln \gamma_{\pm} m_{\text{CsCl}}, \quad (3.14)$$

с использованием опубликованных в работе [167] значений температурных зависимостей  $E_1$  и  $E_2$  гальванических элементов с различной концентрацией растворов CsCl ( $m_{\text{CsCl}}$ ). Коэффициенты активности CsCl (в водных растворах различной концентрации и при различных температурах) брали из работы [168]. Стандартную функцию Гиббса образования CsPbCl<sub>3</sub> из бинарных галогенидов,  $\Delta_{f,\text{bin}} G_T^\circ$ , рассчитывали далее следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta_{f,\text{bin}} G_T^\circ &= \Delta_{\text{sol}} G_T^\circ(\text{CsCl}) - \Delta_s G_T^\circ = \\ &= [\Delta_{\text{sol}} H_T^\circ(\text{CsCl}) - T \cdot \Delta_{\text{sol}} S_T^\circ(\text{CsCl})] - \Delta_s G_T^\circ, \end{aligned} \quad (3.15)$$

где

$$\Delta_{\text{sol}} H_T^\circ(\text{CsCl}) = \Delta_{\text{sol}} H_{298}^\circ(\text{CsCl}) + \Delta_{\text{sol}} C_p (T - 298,15), \quad (3.16)$$

$$\Delta_{\text{sol}} S_T^\circ(\text{CsCl}) = \Delta_{\text{sol}} S_{298}^\circ(\text{CsCl}) + \Delta_{\text{sol}} C_p \ln \frac{T}{298,15}. \quad (3.17)$$

В уравнениях (3.15)-(3.17)  $\Delta_{\text{sol}} G_T^\circ(\text{CsCl})$ ,  $\Delta_{\text{sol}} H_T^\circ(\text{CsCl})$ ,  $\Delta_{\text{sol}} S_T^\circ(\text{CsCl})$  и  $\Delta_{\text{sol}} C_p$  относятся к процессу растворения хлорида цезия в воде при произвольной температуре  $T$  в стандартных условиях:



Величины изменений энтальпии,  $\Delta_{\text{sol}} H_T^\circ(\text{CsCl})$ , энтропии,  $\Delta_{\text{sol}} S_T^\circ(\text{CsCl})$ , и теплоемкости,  $\Delta_{\text{sol}} C_p$ , для процесса растворения CsCl были взяты из работы [169]

и равны соответственно  $17,366 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $89,1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  и  $-197,48 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Здесь также предполагается, что в рассматриваемом достаточно узком интервале температур (291–333 К) данные величины не зависят от температуры.

Полученные в результате значения  $\Delta_{f,\text{bin}}G_T^\circ$  приведены в зависимости от температуры на рисунке 3.12. Можно заметить, что зависимость  $\Delta_{f,\text{bin}}G_T^\circ = f(T)$  в интервале температур 290–308 К (то есть в области стабильности ромбической *Rnma* фазы) близка к линейной, причём угловой коэффициент равен  $\Delta_{f,\text{bin}}S^\circ$ , а свободный член —  $\Delta_{f,\text{bin}}H^\circ$ . Указанные параметры, определённые линейной аппроксимацией температурной зависимости  $\Delta_{f,\text{bin}}G_T^\circ$  в диапазоне 290–308 К методом наименьших квадратов, составили  $\Delta_{f,\text{bin}}H^\circ = (-7,5 \pm 1,1) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и  $\Delta_{f,\text{bin}}S^\circ = (32,9 \pm 3,8) \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  (расширенная неопределённость, уровень доверия 95%).

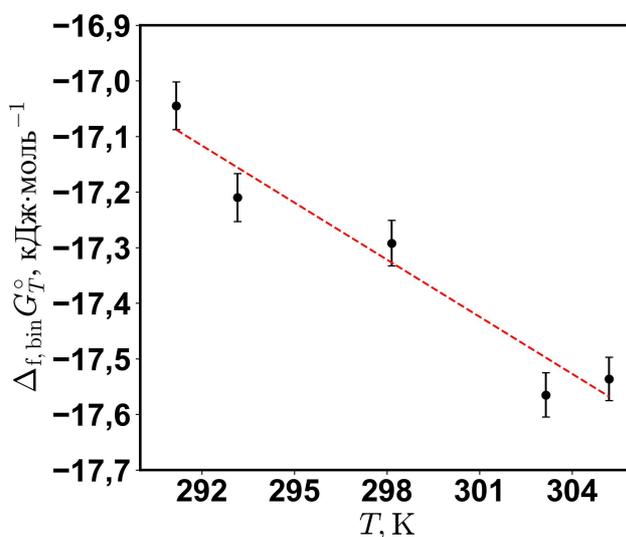


Рисунок 3.12 — Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции образования  $\text{CsPbCl}_3$  из бинарных хлоридов,  $\Delta_{f,\text{bin}}G_T^\circ$ , рассчитанная по уравнениям (3.15)–(3.17); красная пунктирная линия — результат аппроксимации экспериментальных точек линейной функцией

Рассчитанная таким образом величина стандартной энтальпии образования  $\text{CsPbCl}_3$  хорошо согласуется со значениями, полученными по результатам калориметрии растворения  $\Delta_{f,\text{bin}}H^\circ = (-7,47 \pm 0,55)$  и

$(-8,20 \pm 0,63)$  кДж·моль<sup>-1</sup> (см. таблицу 3.3) в пределах неопределённостей измерений. В качестве итогового рекомендованного значения для стандартной энтальпии образования CsPbCl<sub>3</sub> из бинарных хлоридов можно принять их среднее значение, равное  $\Delta_{f,\text{bin}}H^\circ = (-7,84 \pm 0,42)$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

### 3.3.2 Определение стандартных энтропий

Используя величину  $\Delta_{f,\text{bin}}S^\circ$ , для стабильной при комнатной температуре ромбической модификации CsPbCl<sub>3</sub> (с пространственной группой *Rnma*) было рассчитано абсолютное значение энтропии. Для этого использовали табулированные в [170] значения абсолютных энтропий бинарных хлоридов. Для низкотемпературной модификации CsPbI<sub>3</sub> стандартная энтропия известна и приведена в работе [171], что позволяет рассчитать изменение энтропии в соответствующей реакции образования.

В отсутствие экспериментальных величин теплоёмкости и энтропии для CsPbBr<sub>3</sub> сделать какую-либо оценку изменения энтропии в реакции его образования оказывается возможным только в рамках некоторых приближений. Например, можно воспользоваться тем фактом, что энтропия твёрдых тел в области умеренно высоких температур (при которых теплоёмкость уже достаточно слабо зависит от температуры) пропорциональна молярным массам составляющих его структурных единиц (атомов, ионов) [172]. В частности, нетрудно показать, что в рядах рассматриваемых галогенидов (CsX, PbX<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I) величины стандартной энтропии соединений зависят от логарифма молярной массы их формульных единиц практически линейно, как показано на рисунке 3.13. Это даёт возможность оценить значение стандартной энтропии бромидов простой линейной интерполяцией на основе экспериментальных значений для хлоридов и йодидов. Однако в случае соединений ряда CsPbX<sub>3</sub> необходимо также учитывать различия в кристаллических структурах: наиболее корректной будет интерполяция

стандартных энтропий для изоструктурных фаз, то есть кубических перовскитных.

Проведение «тестовой» интерполяции на рядах галогенидов  $\text{CsX}$ ,  $\text{PbX}_2$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  показало (см. таблицу 3.4), что оценённые таким образом значения энтропии,  $S_{\text{оцен.}}^\circ$ , для соответствующих бромидов во всех случаях оказываются несколько заниженными относительно экспериментальных. Наибольшее расхождение наблюдается для бромида свинца, наименьшее — для ряда галогенидов цезия. Однако даже в худшем случае расхождение с экспериментальными значениями не превышает 3%. Исходя из этого, относительную расширенную неопределённость величины абсолютной энтропии, полученной в результате интерполяции, можно грубо оценить в  $\pm 3\%$ . Данное значение также приведено в таблице 3.4.

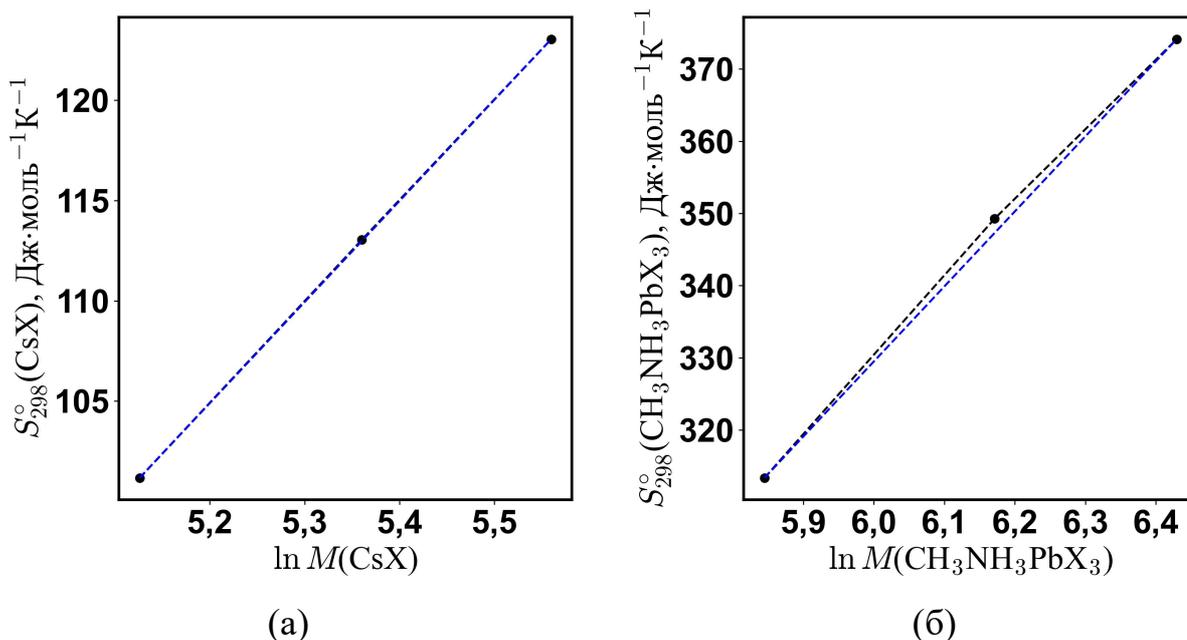


Рисунок 3.13 — Зависимость экспериментальных значений стандартной энтропии галогенидов (а) цезия и (б) свинца-метиламмония от логарифма молярной массы их формульных единиц; синяя пунктирная линия — линейная интерполяция

Таблица 3.4 — Сопоставление экспериментальных величин стандартной энтропии бромидов,  $S_{\text{эксп.}}^{\circ}$ , и величин, полученных линейной интерполяцией на основе стандартных энтропий соответствующих хлоридов и йодидов,  $S_{\text{оцен.}}^{\circ}$ ;  $\Delta S = S_{\text{оцен.}}^{\circ} - S_{\text{эксп.}}^{\circ}$ .

Соединение	$S_{\text{эксп.}}^{\circ}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	$S_{\text{оцен.}}^{\circ}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	$\Delta S / S_{\text{эксп.}}^{\circ}$ , %
CsBr	113,05 [170]	113,00	-0,05	-0,04
PbBr <sub>2</sub>	161,50 [170]	157,30	-4,20	-2,60
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbBr <sub>3</sub>	349,27 [72]	347,30	-1,97	-0,56
<b>CsPbBr<sub>3</sub>(куб.)</b>	—	<b>297,09 ± 8,91</b>	—	—

Тогда, используя приведённую выше в разделе 3.2 (см. таблицу 3.2) оценку энтропии фазового перехода  $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$ , возможно оценить и абсолютное значение энтропии ромбической ( $Pnma$ ) фазы CsPbBr<sub>3</sub>, и стандартную энтропию реакции её образования из бинарных бромидов.

### 3.3.3 Анализ изменения стандартных энергий Гиббса

Таким образом, нами были рассчитаны стандартные энтальпии образования и энтропии для ромбических ( $Pnma$ ) и кубических ( $Pm\bar{3}m$ ) фаз исследуемых тернарных галогенидов CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I), а также термодинамические характеристики реакции их образования из бинарных галогенидов. С помощью данных величин были также рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования из простых веществ и бинарных галогенидов. Необходимые вспомогательные данные (энтальпии образования и абсолютные энтропии веществ) были взяты из [170]. Полученные величины суммированы в таблицах 3.5 и 3.6 соответственно.

Таблица 3.5 — Стандартные термодинамические функции галогенидов CsPbX<sub>3</sub> ( $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $P^\circ = 1 \text{ атм}$ ), рассчитанные в настоящей работе;  $\Delta_f H_{298}^\circ$  — стандартная энтальпия образования из простых веществ,  $S_{298}^\circ$  — абсолютное значение энтропии,  $\Delta_f G_{298}^\circ$  — стандартная энергия Гиббса образования из простых веществ\*

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_{298}^\circ$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta_f G_{298}^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
CsPbCl <sub>3</sub> (ромб.)	-810,29 ± 0,42	270,07 ± 3,80	-746,31 ± 1,21
CsPbCl <sub>3</sub> (куб.)	-810,00 ± 0,42	270,99 ± 3,80	-746,30 ± 1,21
CsPbBr <sub>3</sub> (ромб.)	-695,83 ± 0,45	294,39 ± 8,91	-670,79 ± 2,69
CsPbBr <sub>3</sub> (куб.)	-694,84 ± 0,45	297,09 ± 8,91	-670,60 ± 2,69
CsPbI <sub>3</sub> (ромб.)	-539,07 ± 0,37	294,80 ± 8,90	-530,29 ± 2,68
CsPbI <sub>3</sub> (куб.)	-524,87 ± 0,62	318,82 ± 8,94	-523,25 ± 2,74

\* Числа, указанные после символа «±» отвечают расширенной неопределённости, рассчитанной для уровня доверия 95%

Таблица 3.6 — Стандартные термодинамические функции (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) реакции образования галогенидов CsPbX<sub>3</sub> ( $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $P^\circ = 1 \text{ атм}$ ) из бинарных, рассчитанные в настоящей работе\*

Вещество	$\Delta_{f,hal} H_{298}^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{f,hal} S_{298}^\circ$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$-T \cdot \Delta_{f,hal} S_{298}^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{f,hal} G_{298}^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
CsPbCl <sub>3</sub> (ромб.)	- 7,84 ± 0,42	+32,90 ± 3,80	- 9,81 ± 1,13	-17,64 ± 1,21
CsPbCl <sub>3</sub> (куб.)	- 7,55 ± 0,42	+33,82 ± 3,80	-10,08 ± 1,13	-17,63 ± 1,21
CsPbBr <sub>3</sub> (ромб.)	-11,32 ± 0,45	+19,84 ± 8,91	- 5,91 ± 2,66	-17,23 ± 2,69
CsPbBr <sub>3</sub> (куб.)	-10,33 ± 0,45	+22,54 ± 8,91	- 6,72 ± 2,66	-17,05 ± 2,69
CsPbI <sub>3</sub> (ромб.)	-16,99 ± 0,37	- 3,10 ± 8,90	+ 0,92 ± 2,65	-16,07 ± 2,68
CsPbI <sub>3</sub> (куб.)	- 2,79 ± 0,62	+20,92 ± 8,94	- 6,24 ± 2,67	- 9,03 ± 2,74

\* Числа, указанные после символа «±» отвечают расширенной неопределённости, рассчитанной для уровня доверия 95%

Проанализируем полученные величины и остановимся на наиболее значимых аспектах их изменений. Как можно заметить из таблицы 3.6, для всех рассматриваемых фаз (в том числе кубических перовскитных) величина энергии Гиббса образования из бинарных галогенидов отрицательна, что подтверждает их термодинамическую стабильность относительно последних в стандартных

условиях при 298,15 К. Величины  $\Delta_{f,\text{hal}}G_{298}^{\circ}$  и  $\Delta_f G_{298}^{\circ}$  для ромбических фаз оказываются несколько более отрицательными, чем для кубических перовскитных, что также подтверждает неустойчивость последних относительно ромбических модификаций в стандартных условиях при 298,15 К. Помимо этого, для всех кристаллических модификаций наблюдается монотонное возрастание  $\Delta_{f,\text{hal}}G_{298}^{\circ}$  в ряду  $X = \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ , соответствующее последовательному уменьшению их стабильности. Однако эти изменения происходят неравномерно: сравнение величин  $\Delta_{f,\text{hal}}G_{298}^{\circ}$  для перовскитных кубических фаз показывает, что разница в свободных энергиях образования между  $\text{CsPbBr}_3$  и  $\text{CsPbCl}_3$  невелика, порядка  $0,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , в то время как аналогичная разница между  $\text{CsPbBr}_3$  и  $\text{CsPbI}_3$  больше практически на порядок, около  $8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ! Аналогичная закономерность — как с точки зрения монотонного возрастания, так и выраженной неравномерности — наблюдается и в ряду  $\Delta_{f,\text{hal}}G_{298}^{\circ}$  для перовскитных кубических фаз состава  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , как видно из данных, представленных в таблице 3.7. При этом также интересно отметить и общую близость значений  $\Delta_{f,\text{hal}}G_{298}^{\circ}$  для систем  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  и  $\text{CsPbX}_3$ .

Таблица 3.7 — Стандартные термодинамические функции (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) реакции образования галогенидов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $T = 298,15 \text{ К}$ ,  $P^{\circ} = 1 \text{ атм}$ ) из бинарных, приведённые в работе [71]\*

Соединение	$\Delta_{f,\text{hal}}H_{298}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{f,\text{hal}}S_{298}^{\circ}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta_{f,\text{hal}}G_{298}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	$-4,45 \pm 0,34$	$+38,76 \pm 2,10$	$-15,99 \pm 0,34$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	$-6,78 \pm 0,97$	$+27,57 \pm 5,60^*$	$-15,00 \pm 1,93^{**}$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$+4,49 \pm 1,12$	$+49,29 \pm 0,21$	$-10,20 \pm 1,12$

\* Числа, указанные после символа «±» отвечают расширенной неопределённости, рассчитанной для уровня доверия 95%; \*\* рассчитаны с использованием значений абсолютных энтропий, приведённых в работах [71, 72, 173]

Для сравнительного анализа полезно сопоставить не только изменения самих свободных энергий Гиббса реакции образования соединений, но и отдельных

вкладов: энтальпийного ( $\Delta_{f,\text{hal}}H_{298}^\circ$ ) и энтропийного ( $-T \cdot \Delta_{f,\text{hal}}S_{298}^\circ$ ). Данные величины могут быть представлены, например, в виде диаграммы, изображённой на рисунке 3.14.

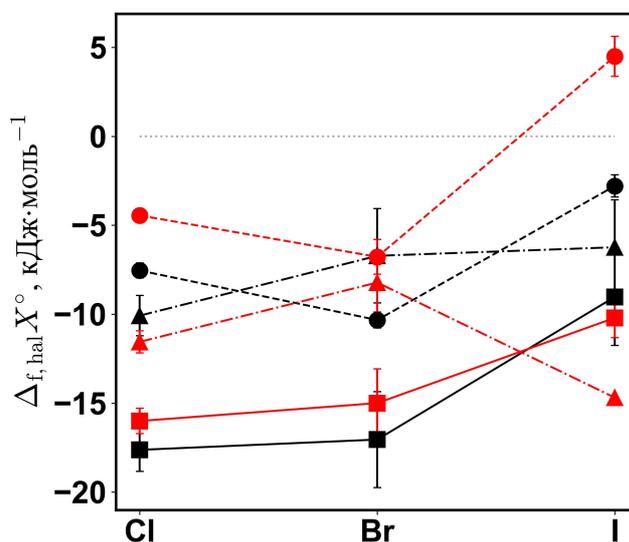


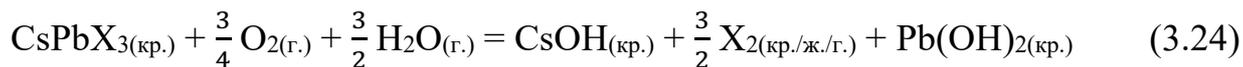
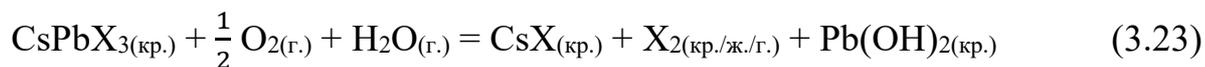
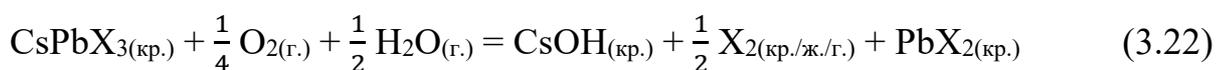
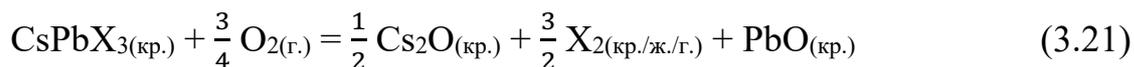
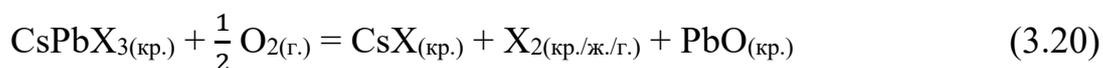
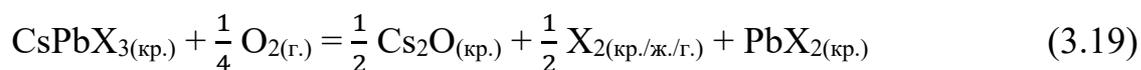
Рисунок 3.14 — Эволюция энтальпийного,  $\Delta_{f,\text{hal}}H_{298}^\circ$  (точки и пунктирные линии), и энтропийного,  $(-T \cdot \Delta_{f,\text{hal}}S_{298}^\circ)$  (треугольники и штрихпунктирные линии), вкладов в изменение свободной энергии реакции образования из бинарных галогенидов  $\Delta_{f,\text{hal}}G_{298}^\circ$  (квадраты и сплошные линии) в рядах перовскитных кубических фаз  $\text{CsPbX}_3$  (чёрный цвет) и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (красный цвет)

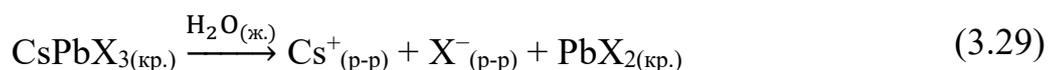
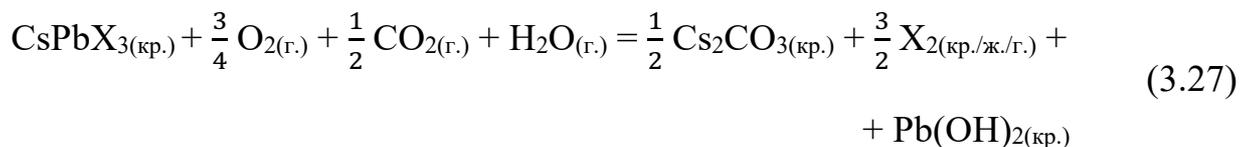
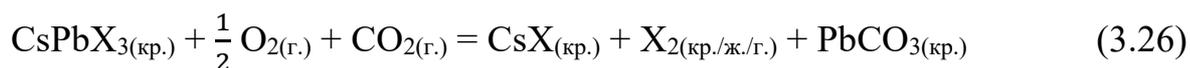
Прежде всего стоит отметить, что для всех рассматриваемых соединений (за исключением  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) оба фактора «направлены» в одну сторону и способствуют формированию отрицательного изменения свободной энергии (отрицательное изменение энтальпии и положительное изменение энтропии) реакции образования тернарных галогенидов. Однако характеры их изменений в ряду  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  обладают своей спецификой. На рисунке 3.14 хорошо видно общую схожесть трендов изменения как свободной энергии Гиббса образования, так и энтальпийного вклада в рядах галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ . В обоих рядах стандартная энтальпия реакции образования меняется немонотонно, достигая наименьшего значения для бромидов. Для метиламмоний-содержащих перовскитов данная величина систематически оказывается выше на величину

$\sim 4-7$  кДж·моль<sup>-1</sup> (при том эта разница последовательно увеличивается в ряду Cl→Br→I), то есть их образование сопровождается стабильно меньшим энергетическим (энтальпийным) выигрышем. Напротив, энтропийные вклады оказываются сопоставимыми для хлоридов и бромидов (хоть и несколько бóльшими для метиламмоний-содержащих соединений) и значительно отличающимися для соответствующих йодидов таким образом, что образование  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  однозначно сопровождается ощутимо бóльшим увеличением энтропии. Хотя для всех рассматриваемых соединений можно заметить, что изменение энтропии вносит значительный вклад в величину  $\Delta_{\text{f,hal}}G_{298}^\circ$  и является исключительно важным фактором, справедливо будет заключить, что доминирующим энтропийный фактор становится именно для соединений метиламмонийного ряда, в то время как для цезий-содержащих соединений энтальпийный и энтропийный факторы сопоставимы по абсолютным величинам.

### 3.3.4 Стабильность тернарных галогенидов CsPbX<sub>3</sub> по отношению к компонентам атмосферы

Как уже отмечалось ранее в разделе 1.2, одним из практически важных аспектов анализа устойчивости перовскитоподобных галогенидов является оценка возможности их деградации вследствие взаимодействия с веществами, присутствующими в окружающей атмосфере. К числу таких веществ относятся, прежде всего, кислород воздуха, углекислый газ и вода (как в виде атмосферной влаги, так и в виде жидкой воды). С точки зрения химической термодинамики для этого необходимо рассчитать изменения энергии Гиббса в предполагаемых реакциях взаимодействия, при этом для сопоставления термодинамики последних и выделения наиболее вероятных путей деградации достаточно будет ограничиться рассмотрением только стандартных величин изменения свободной энергии ( $T = 298,15$  К,  $P_i^\circ = 1$  атм). Для галогенидов ряда CsPbX<sub>3</sub> могут быть рассмотрены следующие возможные химические реакции:





С использованием полученных в настоящей работе стандартных энтальпий образования и абсолютных значений энтропии соединений ряда  $\text{CsPbX}_3$  (приведены выше в таблице 3.5) были рассчитаны величины изменений стандартной энергии Гиббса данных реакций. Стандартные энтальпии образования и абсолютные энтропии иных участников реакций были взяты из [170] за исключением таковых для кристаллических  $\text{CsOH}$  и  $\text{Pb(OH)}_2$ , данные для которых были взяты из [174]. Результаты расчёта суммированы в таблице В.3 и приведены на рисунке 3.15.

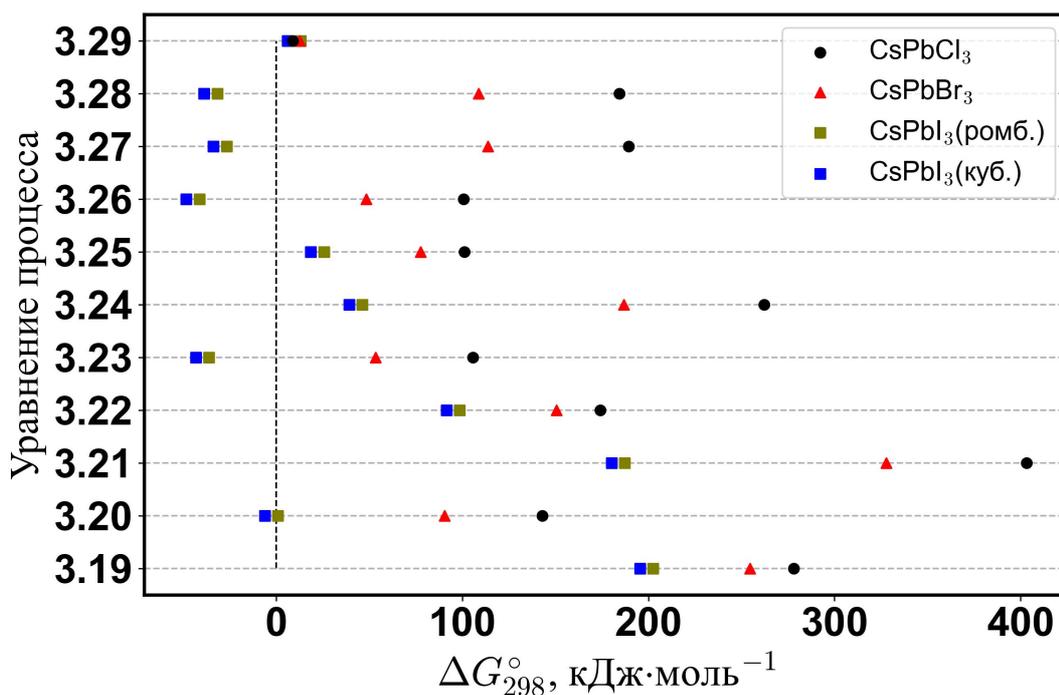


Рисунок 3.15 — Стандартные энергии Гиббса реакций деградации (3.19)–(3.29) при 298,15 К для соединений ряда CsPbX<sub>3</sub> (черные точки — ромбический CsPbCl<sub>3</sub>, красные треугольники — ромбический CsPbBr<sub>3</sub>, зелёные квадраты — ромбический CsPbI<sub>3</sub>, синие квадраты — кубический CsPbI<sub>3</sub>); неопределённости в приведённых значениях сопоставимы с размерами символов

Из рисунка 3.15 видно, что величина  $\Delta_r G_{298}^{\circ}$  уменьшается в ряду X = Cl → Br → I, что говорит о последовательном уменьшении термодинамической устойчивости тернарных галогенидов в этом ряду, как уже было отмечено ранее в разделах 1.2 и 3.3.3. Согласно полученным результатам, CsPbCl<sub>3</sub> и CsPbBr<sub>3</sub> являются термодинамически устойчивыми по отношению к кислороду, углекислому газу и атмосферной влаге в стандартных условиях при 298,15 К, поскольку  $\Delta_r G_{298}^{\circ}$  для всех реакций деградации оказывается положительной величиной, причём достаточно большой (~50–400 кДж·моль<sup>-1</sup>). Напротив, для CsPbI<sub>3</sub> (безотносительно конкретной кристаллической модификации) существуют термодинамически разрешённые пути самопроизвольной деградации в стандартных условиях. Для реакций (3.23) и (3.26)–(3.28) соответствующие изменения свободной энергии отрицательны и

принимают наименьшие значения, следовательно эти процессы можно считать наиболее вероятными путями деградации CsPbI<sub>3</sub>.

Для расчёта изменения свободной энергии не в стандартных условиях, а в произвольных необходимо также учитывать парциальные давления газообразных участников реакций (кислорода, воды, углекислого газа), так что:

$$\Delta_r G_{298} - \Delta_r G_{298}^\circ = RT \cdot \ln \prod P_i^{v_i} \quad (3.30)$$

Оценить парциальное давление кислорода в обычной, «комнатной» атмосфере можно величиной 0,21 атм, парциальное давление углекислого газа величинами в интервале (2–4)·10<sup>-4</sup> атм, а воды — 0,02–0,04 атм. Принимая во внимание, что в большинстве реакций (за исключением тех, в которых фигурирует газообразный хлор) газообразные вещества являются реагентами, нетрудно показать, что для процессов (3.19)–(3.28) учёт парциальных давлений приведёт к сдвигу величин  $\Delta_r G_{298}$  в сторону положительных значений относительно стандартных. Таким образом, и в реальных условиях (при температуре 298,15 К и «комнатной» атмосфере) CsPbCl<sub>3</sub> и CsPbBr<sub>3</sub> должны быть термодинамически устойчивыми.

Несколько более неоднозначной может быть ситуация с CsPbI<sub>3</sub>. Для обозначенных выше реакций (3.23) и (3.26)–(3.28) величины изменений стандартной функции Гиббса отрицательны, однако учёт реальных парциальных давлений участников этих реакций может в принципе привести к смене знаков соответствующих величин. Результаты расчёта сдвига величины  $\Delta_r G_{298}$  относительно  $\Delta_r G_{298}^\circ$  для этих реакций с использованием диапазонов парциальных давлений газообразных участников, приведённых выше, суммированы в таблице 3.8. Как можно заметить, величина  $\Delta_r G_{298} - \Delta_r G_{298}^\circ$  для указанных процессов оказывается сопоставимой с  $\Delta_r G_{298}^\circ$ , а в случае, например, реакции (3.28) для ромбической фазы CsPbI<sub>3</sub> величина  $\Delta_r G_{298}$  вообще может быть сдвинута в область положительных значений.

Таблица 3.8 — Рассчитанные (по уравнению (3.30)) величины  $\Delta_r G_{298} - \Delta_r G_{298}^\circ$  для наиболее вероятных процессов деградации CsPbI<sub>3</sub> (при оценке парциальные давления газообразных участников реакций:  $P_{O_2} = 0,21$  атм,  $P_{CO_2} = (2-4) \cdot 10^{-4}$  атм,  $P_{H_2O} = 0,02-0,04$  атм). Представленные интервалы  $\Delta_r G_{298} - \Delta_r G_{298}^\circ$  соответствуют нижним и верхним границам оценки парциальных давлений

Реакция	$\Delta_r G_{298}^\circ$ (ромб.), кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_r G_{298}^\circ$ (куб.), кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_r G_{298} - \Delta_r G_{298}^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
(3.20)	$0,82 \pm 2,68$	$- 6,22 \pm 2,74$	1,93
(3.23)	$-36,25 \pm 2,68$	$-43,29 \pm 2,74$	9,91-11,63
(3.26)	$-41,29 \pm 2,68$	$-48,33 \pm 2,74$	21,33-23,05
(3.27)	$-26,70 \pm 2,68$	$-33,74 \pm 2,74$	20,58-23,15
(3.28)	$-31,74 \pm 2,68$	$-38,78 \pm 2,74$	31,99-34,57

Представленный расчёт, конечно, носит оценочный характер и выполнен скорее в целях демонстрации влияния состава атмосферы на термодинамику соответствующих реакций деградации. Для более точной оценки возможных путей деградации (например, в условиях реальной эксплуатации потенциальных устройств на основе данных материалов) необходимо руководствоваться более конкретными характеристиками рабочей атмосферы и интервалами эксплуатационных температур. Более того, приведённые расчёты указывают только на принципиальную, термодинамическую возможность протекания того или иного процесса, однако некоторые из них могут не протекать в реальных условиях по кинетическим причинам, например, в силу высокой энергии активации той или иной реакции. Однако рассмотрение кинетики подобных процессов выходит за рамки данной работы.

Отдельно стоит отметить реакцию (3.29) разложения тригалогенидов жидкой водой с образованием водного раствора CsX и кристаллического PbX<sub>2</sub>. Как можно заметить,  $\Delta_r G_{298}^\circ$  для всех трёх галогенидов оказывается примерно одинаковой небольшой положительной величиной (6–13 кДж·моль<sup>-1</sup>), то есть в стандартных условиях деградация этих соединений под воздействием жидкой воды не является самопроизвольным процессом. Однако поскольку под

стандартными условиями в данном случае подразумеваются также и единичные активности ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{X}^-$  в водном растворе, данная оценка будет некорректна при рассмотрении процесса растворения в чистой воде (как и в предельно разбавленных растворах галогенидов), так как из-за низкой концентрации веществ активности соответствующих ионов будут значительно меньше единицы. В силу этого реальные изменения свободной энергии данной реакции скорее всего будут представлять собой отрицательные величины, характеризующие самопроизвольный процесс деградации под действием жидкой воды.

### 3.4 Термодинамика образования твёрдых растворов $\text{APb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ( $\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+, \text{Cs}^+$ )

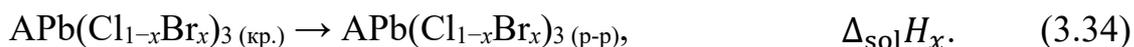
С точки зрения термодинамики образование и распад растворов (в том числе твёрдых) при  $P, T = \text{const}$  определяется изменением энергии Гиббса смешения отдельных компонентов,  $\Delta_{\text{см.}}G^\circ$ . В случае рассматриваемых перовскитных систем  $\text{APb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  ( $\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+, \text{Cs}^+$ ) этот процесс можно выразить следующим уравнением:



Для анализа относительной устойчивости твёрдых растворов при различных температурах и определения областей несмешиваемости необходимо проанализировать концентрационно-температурную зависимость  $\Delta_{\text{см.}}G^\circ(x, T)$ , что позволит спрогнозировать фазовую диаграмму двухкомпонентной системы  $\text{APbCl}_3$ - $\text{APbBr}_3$ . Это, в свою очередь, также подразумевает определение энтальпийного вклада,  $\Delta_{\text{см.}}H^\circ$  (энтальпии смешения), и энтропийного вклада,  $\Delta_{\text{см.}}S^\circ$  (энтропии смешения), в изменение свободной энергии.

#### 3.4.1 Определение и анализ энтальпий смешений твёрдых растворов

Величину энтальпии смешения определяли методом калориметрии растворения. Для расчётов использовали термохимический цикл, составленный из следующих процессов растворения:



Тогда тепловой эффект реакции смешения (3.31) можно вычислить как:

$$\Delta_{\text{см.}}H^\circ = (1-x) \cdot \Delta_{\text{sol}}H_0 + x \cdot \Delta_{\text{sol}}H_1 - \Delta_{\text{sol}}H_x. \quad (3.35)$$

Для твёрдых растворов ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  оценивали энтальпии смешения не только ромбических, но и кубических фаз. Для этого к энтальпии, рассчитанной по уравнению (3.35), прибавляли энтальпию фазового перехода  $Pn\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$  (см. таблицу В.1). Измеренные экспериментально теплоты растворения приведены в таблице В.4, рассчитанные по уравнению (3.35) энтальпии смешения приведены численно в таблице В.5 и на рисунке 3.16 в зависимости от состава твёрдого раствора.

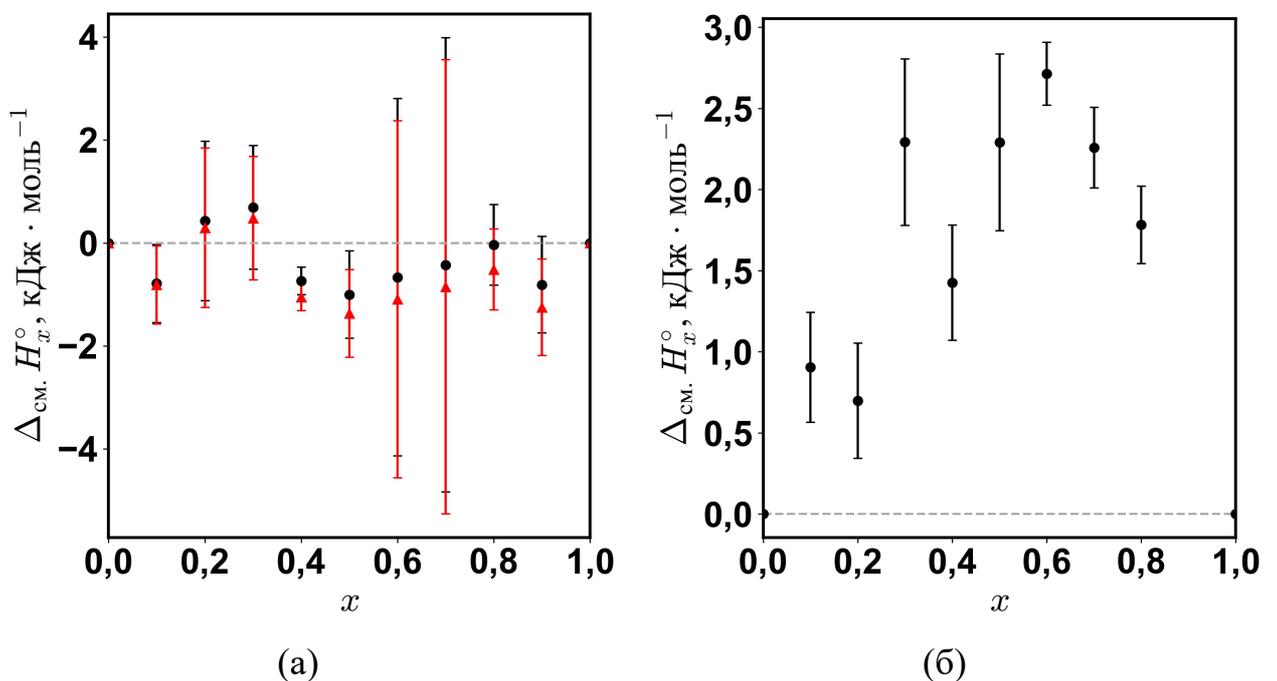


Рисунок 3.16 — Зависимость энтальпии смешения,  $\Delta_{\text{см.}} H_x^\circ$ , от состава твёрдого раствора  $x$  в системах (а)  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  (чёрные точки — ромбические  $Pn\bar{3}m$  фазы, красные треугольники — кубические  $Pm\bar{3}m$ ) (б)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Прежде всего необходимо отметить значительные отличия как в величинах энтальпий смешения в целом, так и в характерах их изменения в рядах рассматриваемых твёрдых растворов. Если для ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  энтальпия смешения оказывается небольшой знакопеременной величиной, колеблющейся вблизи нуля и принимающей скорее слабоотрицательные значения, то в случае  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  наблюдается выраженная куполообразная зависимость энтальпии смешения от состава, причём  $\Delta_{\text{см.}} H_x^\circ$  принимает положительные

значения во всём диапазоне составов с максимумом  $(2,72 \pm 0,19)$  кДж·моль<sup>-1</sup> при  $x = 0,6$ . Подобный характер зависимости в целом является наиболее часто встречающимся среди множества твёрдых растворов. Однако несмотря на это, экспериментальные точки данной зависимости не удаётся удовлетворительно описать ни модельной функцией энтальпии смешения регулярного раствора:

$$\Delta_{\text{см.}}H_x^\circ = \Omega \cdot x(1 - x), \quad (3.36)$$

где  $\Omega$  — так называемый параметр взаимодействия, ни более сложными модельными функциями (уравнения более высоких степеней относительно  $x$ , чем (3.36)). В качестве иллюстрации на рисунке 3.17а приведен результат аппроксимации экспериментальных точек уравнением (3.36) ( $\Omega = (9,22 \pm 1,24)$  кДж·моль<sup>-1</sup>). Можно заметить, что отклонение модельной кривой от экспериментальных значений ощутимо превышает границы неопределённости.

Таким образом, концентрационная зависимость  $\Delta_{\text{см.}}H_x^\circ$  для твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  имеет более сложный, немонотонный характер, проявляющийся в виде последовательности кажущихся минимумов и максимумов. В частности, среди изученных твёрдых растворов составы с  $x = 0,2$  и  $0,4$  обладают наименьшими энтальпиями смешения в ряду, то есть их образование сопровождается наименьшим энергетическим проигрышем.

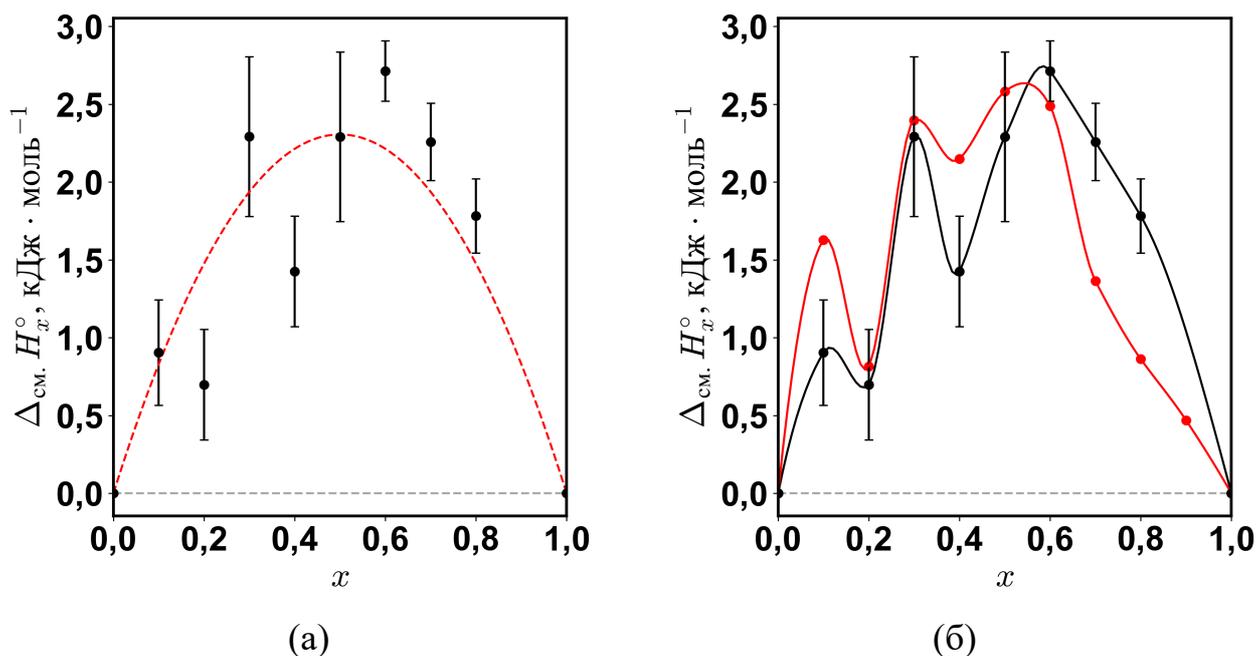


Рисунок 3.17 — (а) Результат аппроксимации экспериментальных энтальпий смешения (чёрные точки) для системы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  модельным уравнением (3.36) для регулярных растворов (красная пунктирная линия); (б) сравнение экспериментальных энтальпий смешения (чёрные точки) с рассчитанными в результате молекулярно-динамического моделирования (красные точки), линии — интерполяция точек сплайнами Акимы

Интересно также отметить, что энтальпия смешения, рассчитанная на основе результатов проведённого молекулярно-динамического моделирования (см. описание в разделе 2.6, результат представлен графически на рисунке 3.17б, красные точки) оказывается близкой к определённой экспериментально. Полученная зависимость хорошо воспроизводит как максимальное значение энтальпии смешения  $\sim 2,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , так и общий характер изменения энтальпии смешения в ряду твёрдых растворов с минимумами при  $x = 0,2$  и  $0,4$  и максимумами при  $x = 0,1$  и  $0,3$ .

Из такого совпадения можно сделать несколько качественных выводов. Во-первых, это косвенно свидетельствует о пригодности использованного силового поля для расчёта энергетических характеристик твёрдых растворов (по крайней мере, качественных и полуколичественных). Во-вторых, это подтверждает сложный немонотонный характер эволюции энтальпии смешения, наблюдаемый в эксперименте. Наконец, поскольку использованная в

вычислениях модель предполагала полностью случайное распределение ионов Cl и Br в узлах X-подрешётки, полученный результат можно также интерпретировать как корректность выдвинутого предположения о распределении ионов.

Одним из несомненных достоинств молекулярно-динамического моделирования является возможность выделения и анализа микроскопических особенностей системы в силу доступности данных о временной эволюции её отдельных параметров. В частности, можно проанализировать изменение энергий различных взаимодействий и попытаться хотя бы качественно ответить на вопрос, с чем связана наблюдаемая интегрально зависимость изменения избыточной энтальпии в ряду твёрдых растворов. На рисунке 3.18 представлены зависимости избыточных величин энергии отдельных парных взаимодействия Pb-X, Pb-Pb и X-X, рассчитанные для первой координационной сферы (так как именно их вклад в общую энергию наиболее велик) соответствующих ионов  $Pb^{2+}$  и  $X^-$ . Величины энергии рассчитывали по уравнению (2.11), записанному для средних энергий каждого парного взаимодействия (уравнение (2.7)), межионные расстояния для которых получали из временных «слепок» координат атомов в ходе симуляции (описание см. в разделе 2.6). Также в процессе симуляции записывали мгновенные величины полной энергии, приходящейся на один ион метиламмония (сумма полных энергий каждого атома в данном ионе), и после их усреднения по времени и конфигурациям рассчитывали избыточные величины полной энергии иона (результат графически представлен на рисунке 3.18б).

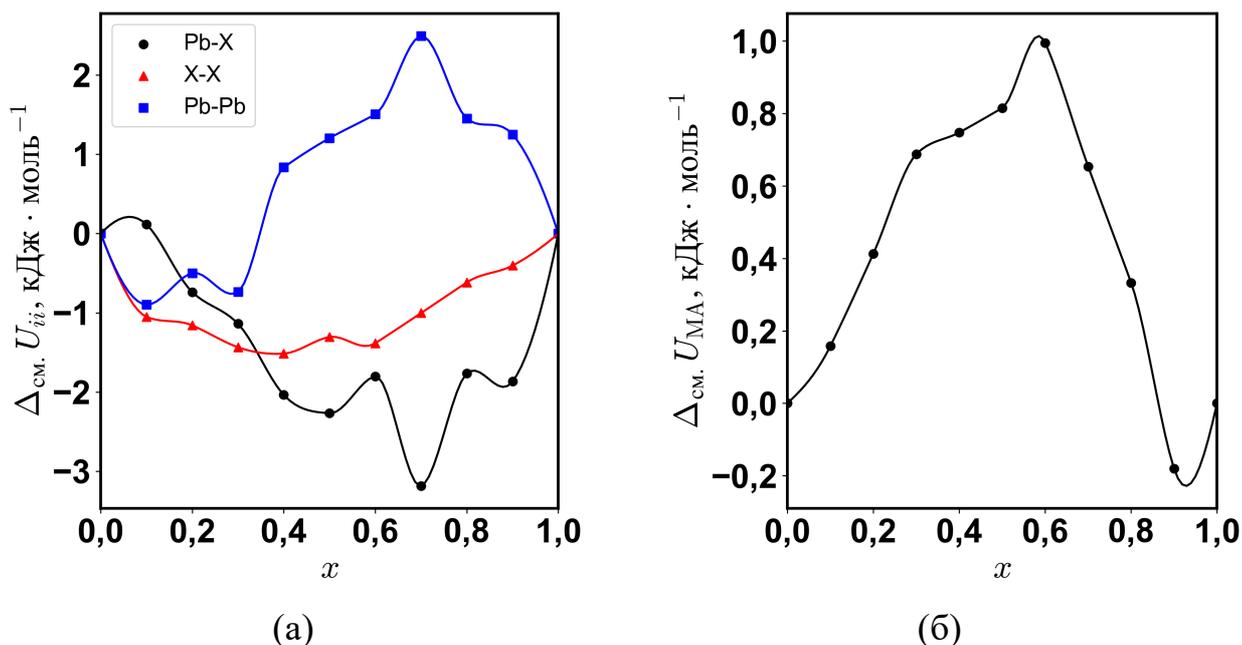


Рисунок 3.18 — Зависимости (а) избыточных энергий парных взаимодействий (чёрные точки — Pb-X, красные треугольники — X-X, синие квадраты — Pb-Pb) и (б) избыточных величин полной энергии ионов метиламмония в твёрдых растворах  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  рассчитанные из данных молекулярно-динамического моделирования, линии — интерполяция сплайнами Акимы

Расчёт избыточных энергий взаимодействий приводит к, вообще говоря, не столь очевидному результату: последовательное замещение ионов в X-подрешётке сопровождается дополнительным усилением связей Pb-X и уменьшением взаимного отталкивания галогенид-ионов. Следовательно, деформация связей Pb-X скорее всего не является причиной возникновения положительной энтальпии смешения в ряду данных твёрдых растворов или, по крайней мере, не связана с ней напрямую. Напротив, вероятно, что избыточное повышение энергии системы происходит прежде всего за счёт совокупного усиления взаимного отталкивания ионов свинца (сближение октаэдров при их взаимных поворотах, не приводящих к упорядочению) и ослабления взаимодействия ионов метиламмония с решёткой.

Разделением полной энергии ионов метиламмония на потенциальную и кинетическую составляющие нетрудно показать (см. рисунок В.1), что наибольший вклад в их избыточную энергию вносит именно изменение потенциальной энергии. Однако детально проанализировать взаимодействие

катионов  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  с решёткой достаточно сложно в силу комплексности этого взаимодействия. В отличие от катионов  $\text{Cs}^+$  в твёрдых растворах ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  катионы  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  представляют собой более сложную систему, энергия которой будет определяться суммой внутримолекулярной составляющей (деформацией ковалентных связей и углов), электростатической энергией взаимодействия отдельных атомов с решёткой и, вообще говоря, энергией специфических межмолекулярных взаимодействий. К последним относится и энергия водородных связей  $\text{N-H}\cdots\text{X}^-$ , не присутствующая в силовом поле в качестве отдельного взаимодействия, но учтённая эффективным образом в энергиях прочих взаимодействий (в том числе в виде потенциалов Леннарда-Джонса). Это обстоятельство серьёзно затрудняет разделение потенциальной энергии на отдельные вклады и выделение факторов, главным образом определяющих избыточное повышение энергии этих ионов.

Энергии водородных связей  $\text{N-H}\cdots\text{X}^-$  можно попытаться оценить, основываясь на каких-либо теоретических или полуэмпирических эффективных моделях. В данной работе мы использовали модель, предложенную в работе [147] (уравнение (2.12)), для расчёта суммарной энергии водородных связей в кристаллах твёрдых растворах на основании мгновенных значений координат атомов в ходе проведенных симуляций. Аналогично остальным величинам, после усреднения энергий по времени и конфигурациям рассчитывали избыточные величины, результаты графически приведены на рисунке 3.19.

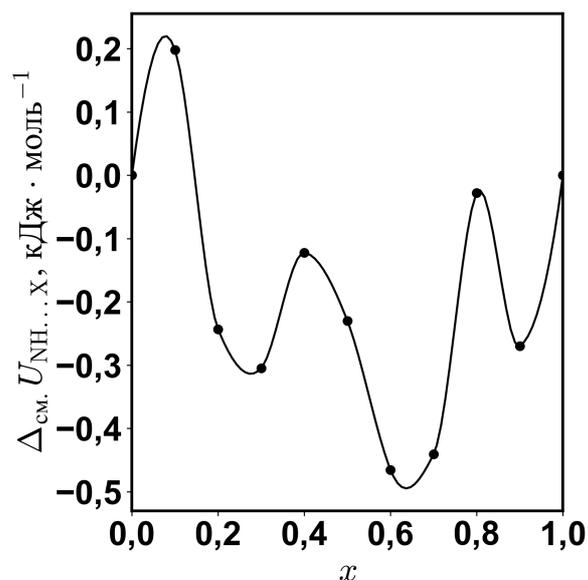


Рисунок 3.19 — Избыточные величины энергий водородных связей, рассчитанных по уравнению (2.12) в твёрдых растворах  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , линии — интерполяция сплайнами Акимы

Как можно заметить, водородные связи в твёрдых растворах несколько усиливаются, причём происходит это до некоторой степени неравномерно во всём диапазоне с формированием кажущихся минимумов и максимумов. Хотя рассчитанные абсолютные значения энергий водородных связей скорее всего не соответствуют «истинным» в силу приближённого характера модели, мы полагаем, что данный результат должен верно передавать качественную картину изменения энергий водородных связей, из чего можно сделать два вывода. С одной стороны, знак избыточной энтальпии всей системы и избыточной энергии катионов метиламмония, в частности, вероятно, определяется не избыточными величинами энергии водородных связей. С другой же стороны, неравномерный характер изменений избыточных энергий водородных связей может (хотя бы частично) определять наблюдаемые неравномерности в изменениях энтальпий и энергий смешения.

Как было отмечено выше и показано на рисунке 3.16, для ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  энтальпия смешения оказывается небольшой знакопеременной величиной, колеблющейся вблизи нуля, но принимающей скорее слабоотрицательные значения. Основываясь на том, что оба ряда твёрдых

растворов,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , обладают одинаковым перовскитным каркасом, можно предположить, что характеры изменений отдельных межчастичных взаимодействий в ряду должны быть близки. В таком случае наблюдаемая небольшая отрицательная энтальпия смешения в ряду  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  может быть объяснена таким же одновременным усилением катион-анионного взаимодействия  $\text{Pb}^{2+}-\text{X}^-$  и уменьшением отталкивания  $\text{X}^--\text{X}^-$ , несколько доминирующим над увеличением катион-катионного отталкивания  $\text{Pb}^{2+}-\text{Pb}^{2+}$ , как это следует из анализа результатов моделирования твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Совокупной причиной же этого может являться определённая гибкость перовскитной структуры, позволяющая снимать возникающие в структуре напряжения за счёт взаимного поворота октаэдров. То же справедливо и для системы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , однако ключевую роль в формировании положительной энтальпии смешения скорее всего играет именно взаимодействие катионов метиламмония с перовскитным каркасом, причём комплексное и не сводимое к чисто электростатическому взаимодействию или взаимодействию по механизму водородных связей. Более подробная интерпретация данных результатов, к сожалению, на текущий момент затруднительна.

### 3.4.2 Определение и анализ энтропий смешения твёрдых растворов

Как уже было упомянуто в начале раздела, для вычисления изменения свободной энергии образования раствора и оценки самопроизвольности этого процесса необходим расчёт не только энтальпии смешения, но также и энтропии смешения компонентов,  $\Delta_{\text{см.}}S$ . В случае идеальных и регулярных растворов единственный вклад в изменение энтропии при смешении компонентов вносит конфигурационная энтропия,  $\Delta S_{\text{конф.}}$ , мольная величина которой рассчитывается для двухкомпонентного твёрдого раствора замещения как:

$$\Delta S_{\text{конф.}} = -z \cdot R(x \cdot \ln x + (1 - x) \cdot \ln(1 - x)), \quad (3.37)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $x$  — мольная доля одного из компонентов,  $z$  — число эквивалентных позиций, в которых происходит замещение. В данном случае  $z = 3$ , поскольку рассматривается образование твёрдого раствора замещения по X-подрешётке перовскитной структуры  $ABX_3$  со статистическим распределением разносортных атомов по соответствующей подрешётке. Однако в общем случае оценка энтропии смешения только конфигурационным вкладом будет неверна. Применительно к рассматриваемым в настоящей работе системам это наиболее просто можно показать на примере ряда твёрдых растворов  $CH_3NH_3Pb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ .

В разделе 3.4.1 было показано, что энтальпия смешения в данной системе во всём исследованном диапазоне составов является положительной величиной, при этом её зависимость от состава твёрдого раствора имеет достаточно сложный характер, проявляющийся в виде последовательности выраженных минимумов и максимумов. В то же время, зависимость (3.37) представляет собой симметричную куполообразную функцию, имеющую единственный максимум при  $x = 0,5$ . Далее в разделе 3.4.3 будет показано, что в силу различий в характерах изменения данных функций зависимость энергии Гиббса смешения, рассчитанная с учётом только конфигурационной энтропии также будет иметь сложный немонотонный характер с наличием ряда минимумов и максимумов во

всём диапазоне  $x$ . Наличие подобных локальных экстремумов на зависимости энергии Гиббса смешения, в свою очередь, должно свидетельствовать о термодинамической нестабильности целых диапазонов твёрдых растворов. При этом, как будет показано далее, обозначенные экстремумы (а, следовательно, и термодинамическая неустойчивость отдельных диапазонов составов) будут проявляться в широком интервале температур, в том числе — при температуре синтеза твёрдых растворов (423 К). Следовательно, результаты такого расчёта энергии Гиббса смешения будут противоречить наблюдаемому экспериментально образованию непрерывного ряда твёрдых растворов при температуре синтеза во всём исследованном диапазоне составов.

Следовательно, необходимым является рассмотрение дополнительной, избыточной энтропии смешения,  $\Delta_{\text{см.}}^{\text{изб.}}S$ :

$$\Delta_{\text{см.}}^{\text{изб.}}S = \Delta_{\text{см.}}S - \Delta S_{\text{конф.}}, \quad (3.38)$$

композиционная зависимость которой также должна иметь сложный характер изменения в ряду твёрдых растворов, аналогичный наблюдаемому для энтальпии смешения.

Применительно к твёрдым растворам отклонение энтропии смешения от идеальной (при отсутствии какого-либо частичного упорядочения в кристалле, приводящего к отрицательной избыточной энтропии) обычно связывают с избыточным изменением колебательной энтропии кристалла,  $\Delta S_{\text{кол.}}$ . Причиной тому являются изменения колебательного спектра кристалла (то есть, частот и энергий колебаний) твёрдого раствора по сравнению с кристаллами чистых компонентов. Избыточное уменьшение характеристических частот колебаний и их энергий приводит к увеличению вероятности возбуждения этих колебаний при фиксированной температуре и, следовательно, к появлению дополнительной избыточной теплоёмкости и положительной энтропии смешения [149]:

$$\Delta S_{\text{кол.}} = 3R \ln \frac{\nu}{\nu'}, \quad (3.39)$$

где  $\nu$  и  $\nu'$  — частоты осцилляторов в кристалле чистого компонента и твёрдого раствора соответственно.

Наиболее надёжным способом определения избыточных величин теплоёмкости и энтропии является серийное проведение прямых калориметрических измерений теплоёмкости твёрдых растворов и чистых компонентов от низких температур до необходимых, вычисление абсолютных значений энтропии по этим данным и прямой расчёт энтропии смешения. Тем не менее, применяется и косвенная оценка избыточной колебательной энтропии по отклонению характеристической температуры Дебая,  $\theta_D$ , твёрдых растворов от линейного изменения с составом. В настоящей работе колебательную энтропию оценивали именно таким образом (см. описание в разделе 2.7 и уравнение (2.13) в частности): на основе температур Дебая, рассчитанных как из рентгеновских данных для твёрдых растворов, полученных в данной работе, так и с использованием различных физических свойств, опубликованных в литературе.

Такая оценка носит приближённый характер по ряду причин. Использование температуры Дебая в качестве физической характеристики кристалла подразумевает его рассмотрение в рамках теории теплоёмкости Дебая, что само по себе означает наследование всех приближений и допущений этой теории. Хотя возникающая в рамках данной теории характеристическая температура имеет смысл такой температуры, выше которой в кристалле возбуждены все возможные колебания, важно понимать, что в силу допущения изотропности и непрерывности среды данная теория рассматривает только наиболее низкочастотные колебания. Как будет показано далее, полученные в результате настоящей работы характеристические температуры Дебая для исследуемых тернарных галогенидов и твёрдых растворов имеют величину порядка  $\sim 70$ – $100$  К, что соответствует фононам с энергиями порядка  $\sim 6$ – $9$  мЭв. Согласно имеющимся литературным данным (фононным спектрам, полученным квантово-химическими методами) [175–177], данная величина приблизительно соответствует максимальным энергиям акустических фононов в

индивидуальных тернарных галогенидах, в то время как бóльшая часть фононных спектров последних представлена ветвями оптических фононов (со значительно более высокими энергиями). Следовательно, можно сказать, что получаемая нами характеристическая температура Дебая имеет смысл температуры, выше которой в кристалле возбуждены все возможные акустические колебания, а рассчитанную по уравнению (2.13) колебательную энтропию смещения было бы корректнее считать вкладом именно акустических фононов в колебательную энтропию смещения. Однозначно ответить на вопрос о наличии и конкретной величине вклада высокоэнергетических оптических фононов в энтропию смещения на основе имеющихся данных невозможно. Однако можно предположить, что этот вклад существенно меньше либо отсутствует полностью. Так, например, для родственной системы твёрдых растворов  $\text{CsSn}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$  были экспериментально измерены [178] величины теплоёмкости при низких температурах. Согласно приведённым в работе [178] данным для температурного интервала 2–30 К основное избыточное изменение теплоёмкости сосредоточено в диапазоне температур до  $\sim 10$  К, что соответствует вкладу наиболее низкочастотных (акустических) фононов в решёточную часть теплоёмкости. При этом приведённые в данной работе зависимости теплоёмкости всех рассматриваемых соединений фактически совпадают уже при температуре 30 К, что позволяет выдвинуть предположение об отсутствии избыточного вклада в теплоёмкость более высокочастотных (оптических) фононов при более высоких температурах.

Помимо этого, различные методы оценки температуры Дебая на основе тех или иных физических свойств (скорости звука в среде, механических констант, среднеквадратичных смещений атомов в кристаллической решетке) могут давать различные результаты, не всегда согласующиеся друг с другом. Тем не менее, этого может быть достаточно для получения ряда качественных и полуколичественных оценок колебательного вклада в избыточную энтропию смещения.

В первую очередь рассмотрим оценку температур Дебая и колебательной энтропии смешения для твёрдых растворов ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  на основе рентгеноструктурных данных, полученных в настоящей работе. Данные результаты представлены графически на рисунке 3.20 и численно в таблице В.6.

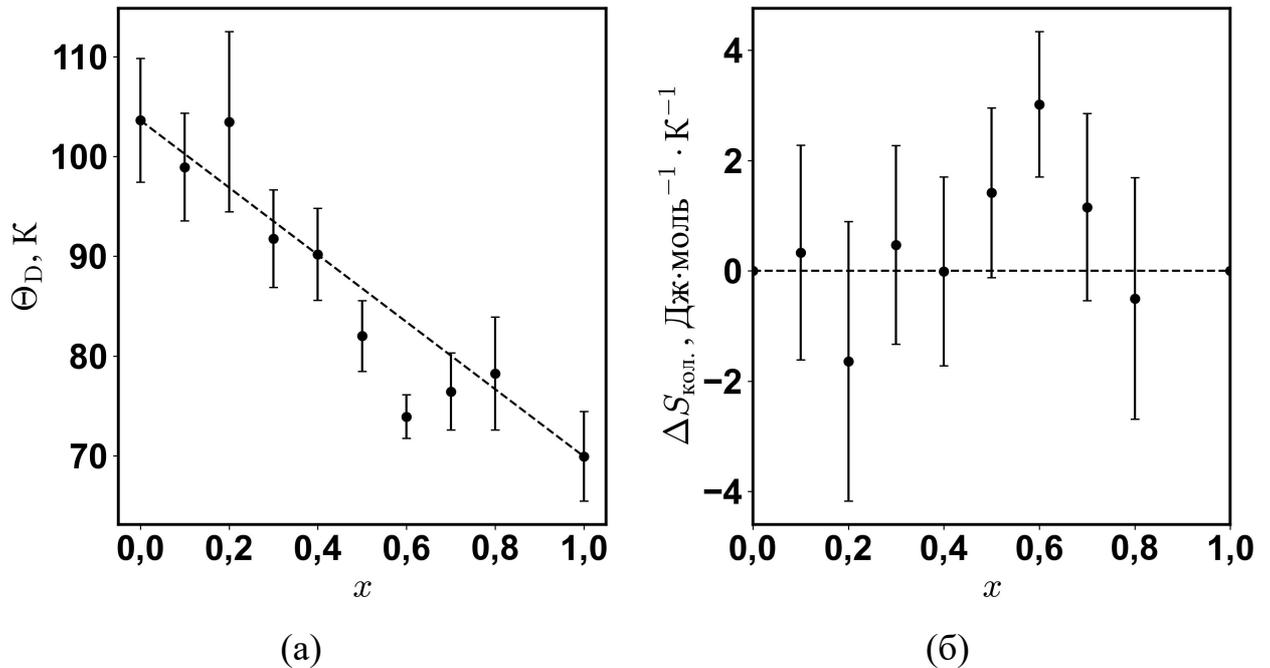


Рисунок 3.20 — Результаты оценки (а) температуры Дебая,  $\Theta_D$ , и (б) колебательной энтропии,  $\Delta S_{\text{кол}}$ , для твёрдых растворов ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  на основе рентгеноструктурных данных, полученных в настоящей работе

Несмотря на достаточно большие итоговые значения неопределённостей для обеих величин, показанных на рисунке 3.20, несколько особенностей их эволюции в ряду твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  выделить всё же можно. Прежде всего стоит отметить сильную неоднородность распределения величин: согласно нашим оценкам для одних составов колебательная энтропия смешения оказывается небольшой величиной менее  $1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , для других ( $x \in [0,5; 0,8]$ ) — сильно положительной, а для состава с  $x = 0,2$  — значительно отрицательной. При этом изменение величины колебательной энтропии в ряду рассматриваемых твёрдых растворов происходит с теми же особенностями, что и энтальпии смешения. Наиболее хорошо это видно при сопоставлении общего

хода зависимостей энтальпии смешения и общей энтропии смешения (как суммы конфигурационного и колебательного вкладов), представленных на рисунке 3.21: обе зависимости имеют выраженную асимметрию с максимумом при  $x = 0,6$  и кажущимися заниженными значениями при  $x = 0,2$  и  $0,4$ . Влияние этих особенностей на концентрационную зависимость энергии Гиббса образования твёрдых растворов будет показано далее в разделе 3.4.3. С точки зрения общей величины колебательной энтропии в данной системе стоит отметить, что её вклад в общую энтропию смешения достаточно невелик по сравнению со вкладом конфигурационной энтропии.

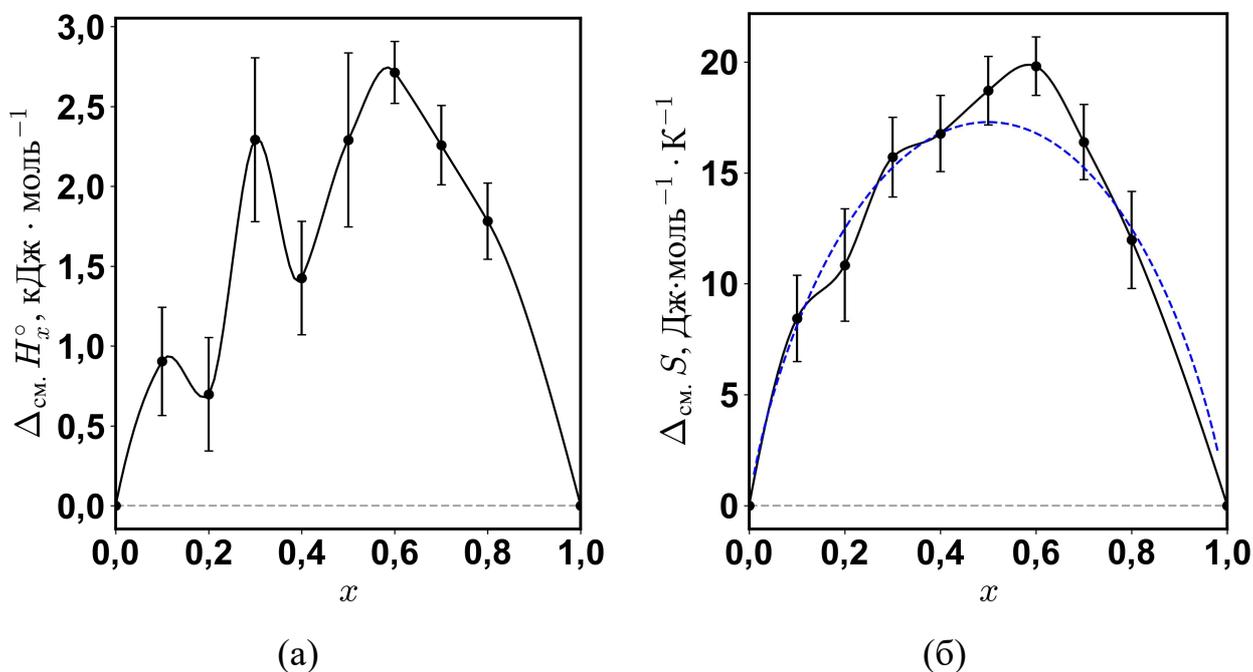
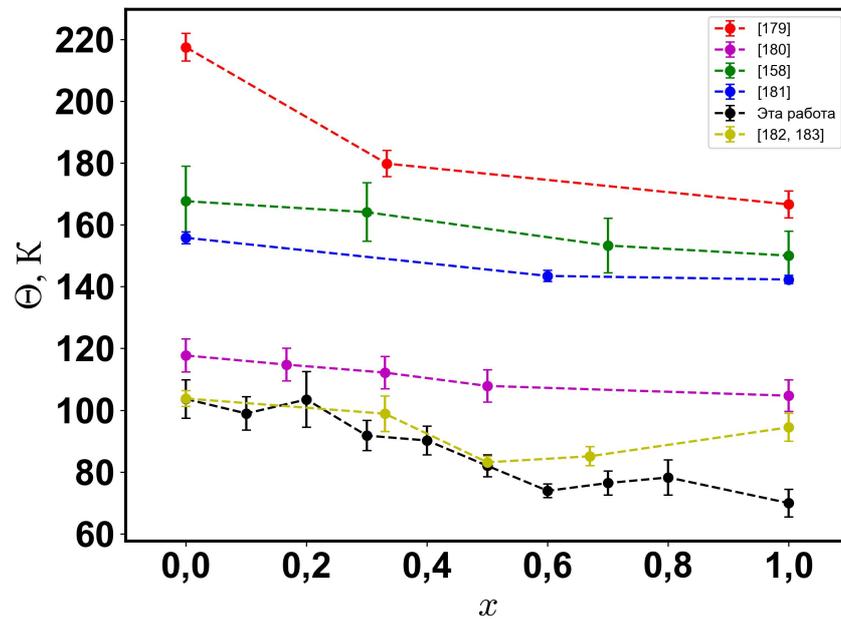


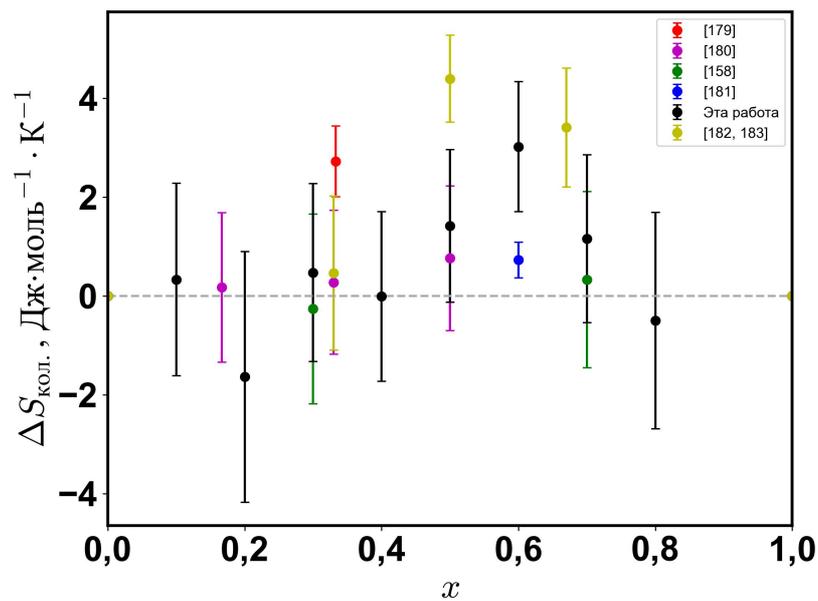
Рисунок 3.21 — Сопоставление (а) энтальпии смешения твёрдых растворов ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и (б) их энтропии смешения, чёрные точки — сумма колебательного и конфигурационного вкладов, линия — интерполяция сплайнами Акимы, синяя пунктирная линия — только конфигурационный вклад.

Для того, чтобы удостовериться в адекватности полученных из результатов рентгеноструктурного анализа величин  $\theta_D$  и рассчитанных из них  $\Delta S_{\text{кол.}}$ , температуры Дебая и изменение колебательной энтропии были независимо оценены на основе различных физических свойств твёрдых растворов и чистых компонентов, опубликованных в литературе [158, 179–185].

Результаты этих расчётов суммированы численно в таблицах В.7–В.9 и показаны на рисунке 3.22.



(а)



(б)

Рисунок 3.22 — Результаты расчёта (а) температур Дебая,  $\theta_D$ , и (б) колебательной энтропии смешения,  $\Delta S_{\text{кол.}}$ , на основе физических свойств чистых компонентов и твёрдых растворов ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , опубликованных в литературе (численные значения приведены в таблицах В.7–В.9)

Всего можно выделить три группы физических свойств, на основе которых были рассчитаны характеристические температуры Дебая: скорости звука в кристаллах [179, 180, 184], механические константы [158, 181, 185] и структурные данные, полученные дифракционными методами (в их число входят как результаты рентгеноструктурного анализа, проведенного нами, так и опубликованные данные нейтронографии [182, 183]). Как видно из рисунка 3.22а, абсолютные значения характеристических температур, показывают значительный разброс от метода к методу. Так, например, различие в скоростях звуковых волн, измеренных методом индуцированных светом динамических дифракционных решёток (Light-Induced Transient Gratings, LITG) [179] и методом Бриллюэновской спектроскопии [180, 184] приводит к расхождению температур Дебая в десятки Кельвинов! Характеристические температуры, вычисленные из различных механических констант (объемные модули и модули Юнга) показывают более близкие друг к другу значения, но в целом оказываются систематически выше, чем те, что были получены по результатам анализа структурных данных нейтронной и рентгеновской дифракции. При этом результаты расчёта этих величин по данным нейтронографии неплохо согласуются с полученными нами по результатам рентгеноструктурного анализа.

Однако несмотря на значительные расхождения абсолютных величин температур Дебая, общие закономерности их изменения в ряду твёрдых растворов оказываются весьма близкими. Во-первых, характеристическая температура последовательно уменьшается в ряду  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ . Во-вторых, несмотря на то, что описанные в литературе эксперименты были проведены на довольно скромной выборке твёрдых растворов, во всех случаях результаты расчёта показывают сравнительно небольшие отклонения температуры Дебая от линейного изменения, причём имеющие скорее отрицательный характер. Оценивая рассчитанные величины колебательной энтропии, полученные из различных экспериментально определённых свойств в

совокупности, можно заключить, что избыточная колебательная энтропия в данной системе твёрдых растворов является относительно небольшой положительной величиной, по всей видимости, не превышающей 2–3 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. В этом смысле величины колебательной энтропии, полученные по нашим экспериментальным данным, согласуются (или, по крайней мере, не противоречат) имеющимся в литературе данным. Таким образом, в дальнейших рассуждениях и вычислениях используются результаты, полученные в настоящей работе.

Результаты аналогичных оценок температур Дебая и колебательной энтропии смешения для твёрдых растворов CsPb(Cl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> суммированы в таблице В.6 и на рисунке 3.23.

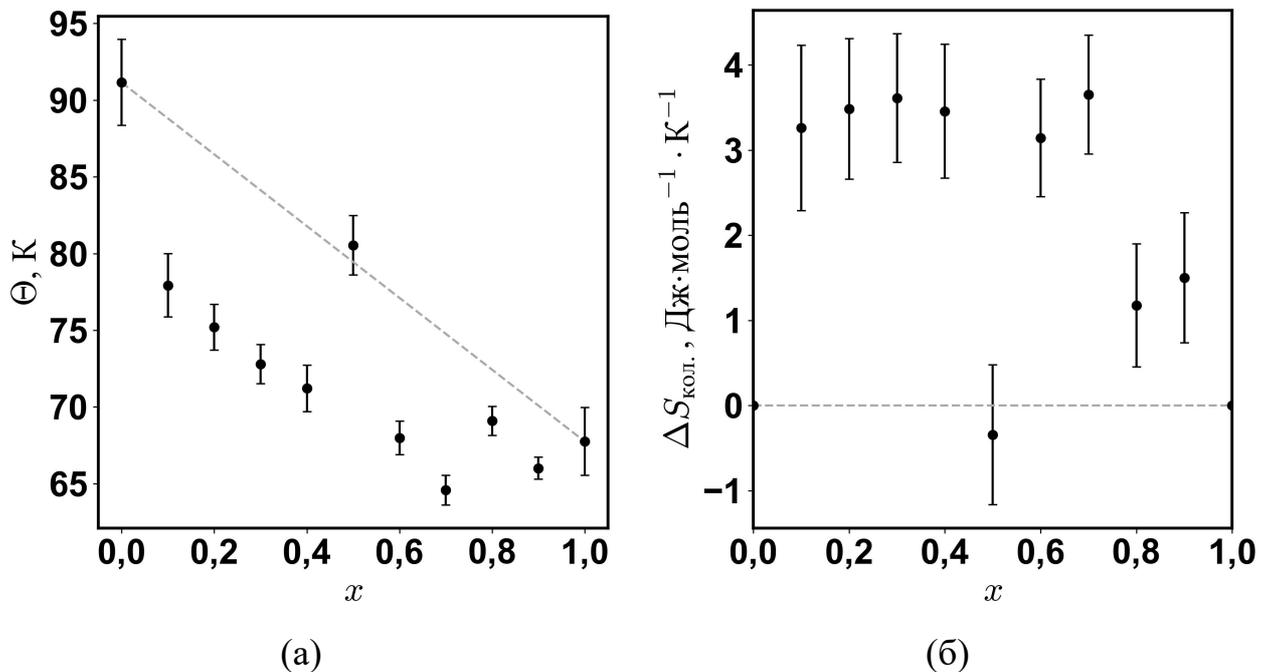


Рисунок 3.23 — Результаты оценки (а) температуры Дебая,  $\Theta_D$ , и (б) колебательной энтропии,  $\Delta S_{\text{кол.}}$ , для твёрдых растворов ряда CsPb(Cl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> на основе рентгеноструктурных данных, полученных в настоящей работе

Для всего ряда Cs-содержащих твёрдых растворов наблюдаются значительные отрицательные отклонения характеристических температур Дебая от линейности, за исключением единственной точки  $x = 0,5$ , которая, вероятно, представляет собой выброс, природа которого остаётся пока неясной.

Несмотря на это, можно заметить значительные отличия как в абсолютной величине колебательной энтропии, так и в характере её концентрационной зависимости в ряду твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , в сравнении с системой  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Во-первых, в ряду Cs-содержащих твёрдых растворов колебательная энтропия принимает ощутимо более высокие положительные значения порядка 3–4 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> на большей части диапазона составов. Во-вторых, распределение этих величин в ряду оказывается значительно более равномерным: если исключить потенциальный выброс при  $x = 0,5$ , то всю зависимость можно представить в виде некоторой куполообразной и слегка асимметричной кривой, характеризующейся большей крутизной со стороны составов с небольшими значениями  $x$ . В общем и целом, можно сказать, что в данной системе колебательная энтропия вносит более существенный положительный вклад, дополнительный к конфигурационному, во всём диапазоне составов, как показано на рисунке 3.24, в сравнении с  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , хотя и остаётся значительно меньшим относительно вклада конфигурационной энтропии. К сожалению, в литературе отсутствуют экспериментальные данные по физическим свойствам твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , из которых можно было бы независимо оценить температуры Дебая и колебательную энтропию, как это было сделано выше в случае  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ .

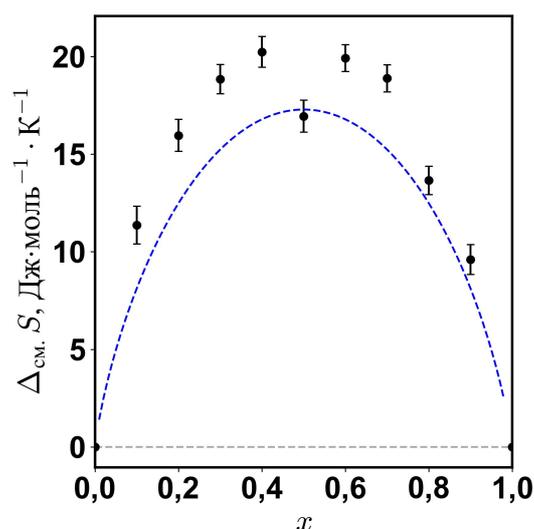


Рисунок 3.24 — Рассчитанная энтропия смешения,  $\Delta S_{\text{см}}$ , для твёрдых растворов ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ : чёрные точки — сумма колебательного и конфигурационного вкладов, синяя пунктирная линия — только конфигурационный вклад

Интересно также сопоставить полученные нами данные с рассуждениями о природе колебательной энтропии твёрдых растворов, представленными в работе [186] и с предложенной авторами моделью оценки максимального значения колебательной энтропии на основе свойств крайних членов ряда. Авторы [186] связывают избыточные изменения частот колебаний атомов кристаллической решётки в твёрдых растворах (приводящие к положительной колебательной энтропии в случае понижения частот колебаний и к отрицательной в случае их повышения) прежде всего с изменениями длин химических связей: уменьшение длины связи приводит к увеличению силовой постоянной связи и увеличению частоты соответствующего колебания, а увеличение длины — наоборот, к ослаблению связи и уменьшению частоты её колебания. Сама же величина избыточного изменения длин, при этом, определяется не только разностью в размерах ионов, но и разницей в жёсткости существующих и образующихся при замещении связей. Это можно проиллюстрировать следующим примером. Допустим, имеются два изоструктурных кристалла состава AX и BX, способных образовывать между

собой ряд непрерывных твёрдых растворов. Примем, что для радиусов ионов справедливо соотношение  $r_A < r_B$ , тогда для длин связей  $d$  в кристаллах чистых компонентов также будет справедливо соотношение  $d_{A-X} < d_{B-X}$ . При частичном замещении ионов А ионами В (и наоборот) длины связей А-Х в твёрдом растворе оказываются несколько больше, чем в исходном кристалле АХ, а длины связей В-Х — несколько меньше, чем в кристалле ВХ. Иными словами, в твёрдом растворе и проявляются те самые избыточные величины длин связей, конкретная величина которых (по представлениям авторов) будет зависеть от двух факторов. С одной стороны, влияние на деформацию связей оказывает разница в размерах замещаемых и замещающих ионов. С другой стороны, более жёсткие связи ожидаемо будут деформироваться менее выражено (и наоборот), что в итоге может привести к неординаковому соотношению между удлинёнными и сжатыми связями в кристалле. Опираясь на взаимосвязь длины связи и её силовой постоянной, в своей работе авторы рассматривают три случая:

- Если связи В-Х более жёсткие, чем связи А-Х, то последние удлиняются (и ослабляются) более выражено, чем укорачиваются (усиливаются) первые, следовательно, понижение частот колебаний связей А-Х будет превалировать над повышением таковых для связей В-Х и приводить в совокупности к положительной колебательной энтропии смешения;
- Если жёсткости связи примерно одинаковы, то, поскольку удлинение связей более вероятно в силу асимметрии потенциала взаимодействия частиц, следует также ожидать превалирующего понижения частот колебаний и возникновение положительной колебательной энтропии;
- Если связи А-Х более жёсткие, чем связи В-Х, то следует ожидать, что укорочение связей В-Х будет более происходить более выражено, чем удлинение А-Х, следовательно, повышение частот колебаний связей В-Х будет давать больший вклад и может в совокупности приводить к отрицательной колебательной энтропии смешения.

На основе анализа экспериментальных значений колебательной энтропии в различных силикатных системах авторами было предложено эмпирическое уравнение, позволяющее связать наблюдаемое максимальное значение колебательной энтропии,  $\Delta S_{\text{КОЛ.}}^{\text{макс.}}$ , в системе твёрдых растворов с разницей мольных объемов (параметр, приблизительно отражающий несоответствие размеров замещающего и замещаемого ионов) и объемных модулей (параметр, приблизительно отражающий различие в жёсткостях химических связей) крайних членов ряда:

$$\frac{\Delta S_{\text{КОЛ.}}^{\text{макс.}}}{n} = f\left(\frac{\Delta V_{\text{МОЛ.}}}{n} + m \cdot \Delta K\right), \quad (3.40)$$

где  $\Delta V_{\text{МОЛ.}}$  — разность мольных объёмов (выраженная в Дж·бар<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>) крайних членов ряда,  $n$  — число атомов замещаемого элемента в формульной единице,  $\Delta K$  — разность объёмных модулей (выраженная в ГПа) крайних членов ряда,  $f = 2,926 \text{ бар} \cdot \text{К}^{-1}$  и  $m = 0,0246 \text{ Дж} \cdot \text{ГПа}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$  — эмпирические постоянные.

В обсуждаемой работе [186] было показано, что, действительно, небольшие величины колебательной энтропии смешения экспериментально наблюдаются в тех твёрдых растворах, в которых одновременно имеется и сравнительно небольшое различие в размерах ионов, и существенная разница в объёмных модулях крайних членов соответствующих рядов. Результаты применения предложенного эмпирического уравнения (3.40) к исследуемым нами системам твёрдых растворов приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 — Молярные объемы,  $V_{\text{мол.}}$ , объемные модули,  $K$ , и их разности,  $\Delta V_{\text{мол.}}$  и  $\Delta K$ , для крайних членов ряда твердых растворов,  $\Delta S_{\text{кол.}}^{\text{макс.}}$  — максимальное значение колебательной энтропии смешения, рассчитанное по уравнению (3.40)

Соединение	$V_{\text{мол.}}$ , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\frac{\Delta V_{\text{мол.}}}{3}$ , $\text{Дж} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$K$ , $\text{ГПа}^*$	$\Delta K$ , $\text{ГПа}$	$\Delta S_{\text{кол.}}^{\text{макс.}}$ , $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	110,79	0,51	20,09	-3,15	3,81
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	126,15		16,94		
$\text{CsPbCl}_3$	105,91	0,46	19,07	-1,54	3,74
$\text{CsPbBr}_3$	119,84		17,53		

\* Значения взяты из работы [158]

Можно заметить, что расчёт по уравнению (3.40), во-первых, даёт довольно близкие значения колебательной энтропии для обеих исследуемых систем, а во-вторых, достаточно неплохо согласуется с полученными нами оценками колебательной энтропии для системы  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Рассмотрение исследуемых систем в рамках данной модели, в сущности разделяющей вклады в колебательную энтропию смешения на размерный и механический факторы, позволяет предположить, что в твердых растворах  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  доминирующим и определяющим фактором является именно размерный (то есть, несоответствие размеров замещаемого и замещающего ионов). Разница в жёсткости связей понижает ( $\Delta K < 0$ ) колебательную энтропию, но этого оказывается недостаточно для полной компенсации её возрастания за счёт размерного фактора.

Необходимо, однако, отметить, что в целом вклад размерного фактора в колебательную энтропию вряд ли возможно свести только к изменению избыточных длин или силовых постоянных отдельных связей. Возможно, в исследуемых системах причина проявления избыточного понижения частот колебаний носит более комплексный характер, чем простое удлинение/сжатие связей. Здесь нельзя не отметить некоторое противоречие между структурными данными для системы  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и исходными предпосылками

рассматриваемой модели [186]. Согласно результатам проведённого рентгеноструктурного анализа (см. раздел 3.1), в данном ряду твёрдых растворов имеет место небольшое совокупное избыточное сжатие связей Pb-X в диапазоне составов с  $x < 0,5$  и их небольшое избыточное растяжение в диапазоне составов с  $x > 0,5$  (см. рисунок 3.5б). Поскольку в основу рассуждений авторов модели положена взаимосвязь силовой постоянной связи (фактически связанной с частотой колебаний) и её длины, то следовало бы ожидать проявления аналогичного знакопеременного поведения и на зависимости колебательной энтропии, то есть проявление отрицательной колебательной энтропии в области небольших  $x$  и положительной в области  $x$  вблизи единицы. Однако как по результатам наших расчётов, так и согласно оценке энтропии по уравнению (3.40) колебательная энтропия принимает положительные значения, причём достаточно большие по абсолютной величине, во всём диапазоне составов, даже несмотря на то, что избыточная энтальпия в данной системе представляет собой скорее слабоотрицательную величину. В то же время в литературе для различных твёрдых растворов предлагалось даже линейное соотношение, связывающее энтальпию смещения и колебательную энтропию [149], из которого следует одинаковость знаков энтальпии смещения и колебательной энтропии. Вкупе с вышеописанным это может указывать на куда более сложную взаимосвязь избыточного понижения частот колебаний (и, как следствие, наблюдаемой положительной колебательной энтропии) с энергетическими и структурными характеристиками этих твёрдых растворов. Возможно, это также обусловлено гибкостью перовскитной структуры и наличием возможности взаимного поворота октаэдров. Однако детальное изучение этого вопроса требует постановки ряда дополнительных натуральных и численных экспериментов и выходит за рамки настоящей работы.

Кроме того, интересно также отметить некоторую переоценку максимального значения колебательной энтропии, рассчитанного по уравнению (3.40), в случае системы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Выделить точную причину этого

расхождения на основе имеющихся данных достаточно сложно в силу гораздо более сложного характера взаимодействия катионов метиламмония с перовскитным каркасом, более сложной динамики их движения в кристалле и неочевидного совокупного влияния этих двух факторов на внутренние колебательные степени свободы самого катиона метиламмония. Более того, невозможно с полной уверенностью утверждать, что в данной системе отсутствуют вклады не колебательной природы в избыточную теплоёмкость и энтропию, поскольку катион метиламмония в данной структуре вообще обладает рядом вращательных степеней свободы, на которые могут влиять состав и структура кубоктаэдрического анионного окружения. Так, например, в работе [32] было установлено, что динамика вращения катиона  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  в твёрдых растворах  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$  ощутимо изменяется по сравнению с индивидуальными соединениями. Было показано, что вращательные движения, связанные с переориентацией катиона (изменение направления оси C-N), оказываются значительно более затруднёнными в случае нахождения катиона в окружении из разносортных анионов, что приводит к его «замораживанию» в определённой (но так же случайной) ориентации. Этот эффект авторы данной работы связывали с возникновением потенциальных барьеров, препятствующих вращению катиона метиламмония. Однако вымораживание отдельных видов вращательных движений при фиксированной температуре должно приводить к появлению отрицательной избыточной теплоёмкости и отрицательной избыточной вращательной энтропии, что, в свою очередь, может приводить к занижению наблюдаемой избыточной энтропии против рассчитанной по формуле (3.40). Несмотря на то, что обсуждавшиеся выше расчёты с использованием температур Дебая были нацелены на оценку именно колебательной составляющей избыточной энтропии, однозначно утверждать о возможности чёткого разделения колебательной и вращательной составляющей нельзя. Действительно, не исключено, что определяемая по среднеквадратичным отклонениям атомов от равновесных позиций температура

Дебая и, следовательно, избыточная энтропия на деле имеют не чисто колебательную природу и учитывают вращательный вклад некоторым эффективным образом. Отчасти это могло бы объяснить такое значительное различие как в характерах эволюции (выраженную неравномерность изменений колебательной энтропии в ряду  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ), так и в общей величине (ощутимо более положительной в ряду  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ) рассчитанной нами колебательной энтропии в рассматриваемых рядах твёрдых растворов. Однако стоит ещё раз подчеркнуть, что без проведения дополнительных экспериментов сделать однозначный вывод в настоящее время затруднительно.

### 3.4.3 Анализ и сравнение энергий Гиббса смешения твёрдых растворов

Наконец, на основе полученных зависимостей энтальпии и энтропии смешения от степени замещения  $x$ , представляется возможным оценить изменение свободной энергии Гиббса смешения,  $\Delta_{\text{см.}}G^\circ$ , как:

$$\Delta_{\text{см.}}G^\circ = \Delta_{\text{см.}}H^\circ - T \cdot \Delta_{\text{см.}}S^\circ, \quad (3.41)$$

$$\Delta_{\text{см.}}S^\circ = \Delta S_{\text{конф.}} + \Delta S_{\text{кол.}}. \quad (3.42)$$

Такой расчёт из предположения о температурной независимости  $\Delta_{\text{см.}}H^\circ$  и  $\Delta_{\text{см.}}S^\circ$  (то есть, предполагая, что в данных системах с хорошей точностью выполняется правило Неймана-Коппа при температурах  $\geq 298,15$  К) был проведён для трёх температур: 298,15 К, 423,15 К (150 °С, температура синтеза) и 573,15 К (300 °С, температура значительно выше температуры синтеза). С целью демонстрации важности учёта избыточной энтропии смешения в данных системах также был проведён сравнительный расчёт свободных энергий без учёта колебательной энтропии (то есть,  $\Delta_{\text{см.}}S^\circ = \Delta S_{\text{конф.}}$ ) и с её учётом. Результаты расчёта для системы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  представлены на рисунке 3.25.

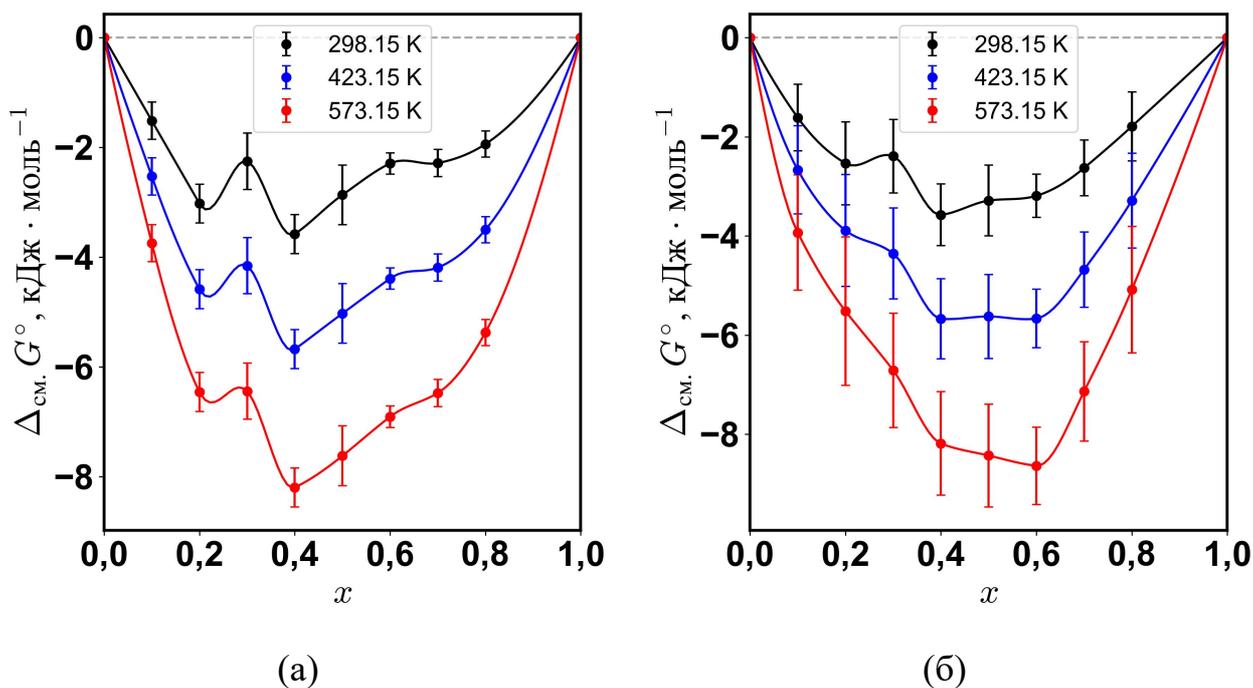


Рисунок 3.25 — Свободная энергия Гиббса смешения в ряду твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , рассчитанная по уравнению (3.41) (а) без учёта колебательной энтропии смешения, только конфигурационный вклад; (б) с учётом колебательной энтропии смешения; линии — интерполяция сплайнами Акимы

Прежде всего обратим внимание на полученные зависимости свободной энергии для температуры синтеза (синие точки и кривые на рисунке 3.25). Как уже упоминалось выше (в разделе 3.4.2), учёт только конфигурационной энтропии смешения приводит к результату, противоречащему наблюдаемому в эксперименте успешному синтезу непрерывного ряда данных твёрдых растворов. Из зависимости свободной энергии смешения, рассчитанной без учёта колебательной энтропии (см. рисунок 3.25а) следует, что даже с учётом неопределённостей при температуре синтеза термодинамически нестабильны и, следовательно, должны самопроизвольно распадаться до граничных составов твёрдые растворы в диапазонах  $x \in (0,2; 0,4)$  и  $(0,4; \sim 0,7)$  (поскольку через точки на границах этих интервалов можно провести общую касательную). Причиной же тому является сложная концентрационная зависимость (чередa минимумов и максимумов) свободной энергии смешения от состава, наследуемая от зависимости энтальпии смешения.

Учёт колебательной энтропии значительно улучшает ситуацию, в основном именно за счёт сглаживания соответствующих неоднородностей на зависимости свободной энергии смешения (в силу того, что рассчитанная колебательная энтропия проявляет такие же неоднородности). Хотя, как можно заметить по рисунку 3.25б, небольшие по величине неоднородности на данной зависимости остаются и при учёте колебательной энтропии (например, в области  $x \in (0,2; 0,4)$ ), однако в данном случае рассчитанные границы неопределённости допускают существование такой выпуклой вниз гладкой функции  $\Delta_{\text{см.}} G^\circ$ , которая бы принимала отрицательные значения во всём диапазоне составов и имела бы единственный минимум. Это можно продемонстрировать, например, при помощи аппроксимации точек данной зависимости подходящим уравнением, например, двухпараметрическим третьей степени:

$$\Delta_{\text{см.}} G^\circ = A \cdot x \cdot (1 - x) + B \cdot x \cdot (1 - x)^2, \quad (3.43)$$

где  $A$  и  $B$  — некоторые константы. Результаты такой аппроксимации точек для комнатной температуры и температуры синтеза приведены на рисунке 3.26 (третья температура опущена во избежание загромождения рисунка).

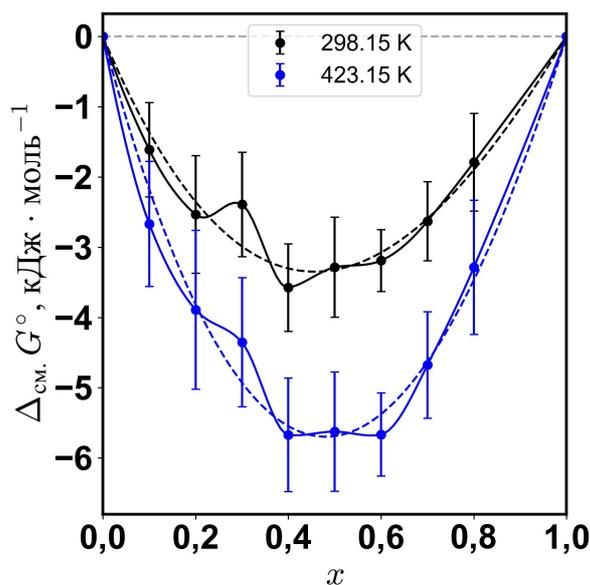


Рисунок 3.26 — Свободная энергия Гиббса смешения,  $\Delta_{\text{см.}} G^\circ$ , в ряду твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , рассчитанная по уравнению (3.41) с учётом колебательной энтропии смешения; сплошные линии — интерполяция сплайнами Акимы, пунктирные линии — аппроксимация точек уравнением (3.43)

Можно предположить, что «истинная» зависимость свободной энергии смешения от состава твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  должна иметь приблизительно такой вид, чтобы не противоречить наблюдаемому образованию непрерывного ряда твёрдых растворов при температуре синтеза.

Стоит отметить также и общую величину энергии Гиббса смешения, принимающую значительные отрицательные значения во всём диапазоне составов для рассматриваемых температур. Поскольку энтальпия смешения в данной системе принимает положительные значения, единственным фактором (согласно уравнению (3.41)), способствующим уменьшению свободной энергии при образовании твёрдых растворов является сильно положительная энтропия смешения. При этом, как было показано выше, основную часть энтропии смешения составляет конфигурационная её часть, в то время как учёт колебательного вклада в основном необходим для компенсации неоднородностей, проявляющихся на зависимости энтальпии смешения. Помимо этого, зависимость  $\Delta_{\text{см.}} G^\circ$  (как можно заметить по рисунку 3.26)

оказывается практически симметричной относительно состава  $x = 0,5$ . В целом же, термодинамическую стабилизацию данных твёрдых растворов при стандартной температуре  $T = 298,15$  К можно количественно оценить величиной около  $-3$  кДж·моль<sup>-1</sup> (по минимальной величине  $\Delta_{\text{см.}}G^\circ$ , достигаемой для твёрдых растворов вблизи состава с  $x = 0,5$ ).

Исходя из этого, можно в совокупности сделать вывод о термодинамической стабильности твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  в стандартных условиях и при стандартной температуре  $T = 298,15$  К, по крайней мере, в основном состоянии. Для получения более точной оценки величины стабилизации твёрдых растворов при 298,15 К и более высоких температурах необходимо прежде всего намного более точное определение избыточной энтропии смешения. Выше в разделе 3.4.2 было показано, что косвенная оценка колебательной энтропии по различным физическим свойствам кристаллов даёт значительный разброс в значениях. Однако даже опираясь на самые надёжные данные, невозможно гарантировать, что не существует дополнительных неучтённых вкладов в избыточную энтропию (как, например, упомянутый выше вращательный вклад от катионов метиламмония). Именно поэтому с практической точки зрения наиболее желательно экспериментальное получение теплоёмкостей и абсолютных значений энтропии твёрдых растворов наиболее прямыми методами (прежде всего, калориметрическими), позволяющими рассчитать полную избыточную теплоёмкость и энтропию безотносительно их природы.

Результаты аналогичного расчёта свободной энергии смешения (без учёта и с учётом колебательной энтропии) для твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  при 298,15 К и при температуре синтеза 623,15 К (350 °С) представлены на рисунке 3.27.

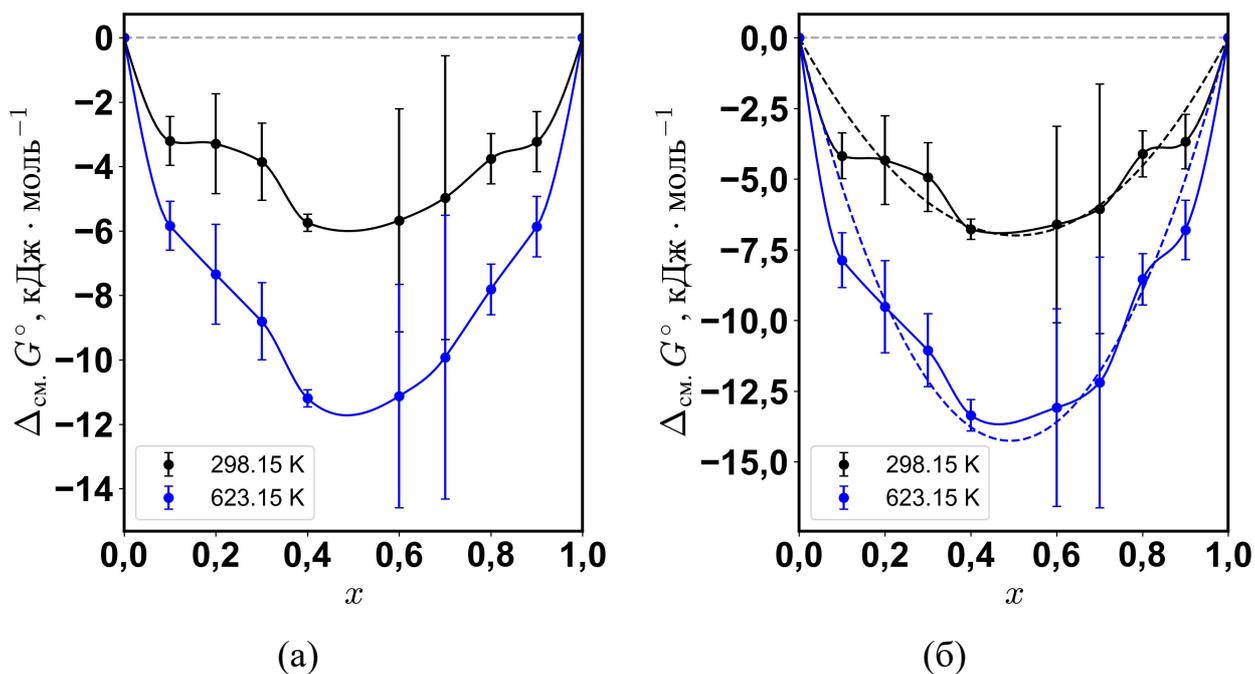


Рисунок 3.27 — Свободная энергия Гиббса смешения в ряду твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , рассчитанная по уравнению (3.41) (а) без учёта колебательной энтропии смешения; (б) с учётом колебательной энтропии смешения; сплошные линии — интерполяция сплайнами Акимы, пунктирные линии — аппроксимация точек уравнением (3.43)

В отличие от метиламмоний-содержащих твёрдых растворов, учёт колебательной энтропии в системе  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , с одной стороны, смещает зависимость свободной энергии в отрицательную область на более значительную величину, поскольку колебательный вклад в общую энтропию смешения для данной системы существенно больше (см. рисунок 3.21 и 3.24). С другой стороны, на концентрационной зависимости  $\Delta_{\text{см.}} G^\circ$  также проявляются неоднородности, наследуемые от энтальпии смешения и которые, однако, не компенсируются соответствующими неоднородностями на зависимости колебательной энтропии, как в случае твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Тем не менее, аналогично вышеописанному для твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , опираясь на тот факт, что при температуре 623,15 К твёрдые растворы были успешно синтезированы во всём ряду, мы можем также предположить, что свободная энергия смешения в данной системе должна описываться куполообразной кривой с одним минимумом и без перегибов и

распространить это предположение на другие температуры. Результат аппроксимации значений свободной энергии уравнением (3.43) также графически представлен на рисунке 3.27б. Как можно заметить, границы расширенной неопределённости свободных энергий при обеих температурах допускают существование таких кривых, соответствующих устойчивому существованию твёрдых растворов во всём диапазоне концентраций. Единственным исключением кажутся точки  $x = 0,1$  и  $x = 0,9$ , однако в данном случае это может быть связано с переоценкой колебательной энтропии для этих составов (приводящей к занижению значения свободной энергии смешения). В целом же для данной системы твёрдых растворов можно также заключить, что по крайней мере в рассматриваемом умеренно широком интервале температур (25-350 °С) твёрдые растворы  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  термодинамически устойчивы.

Одно из главных отличий  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)$  от предыдущего ряда твёрдых растворов состоит в том, что в данном случае и энтальпия, и энтропия оказывают одинаковое влияние, способствующее взаимному растворению компонентов, поскольку одновременно справедливо  $\Delta_{\text{см.}}H \leq 0$  и  $\Delta_{\text{см.}}S > 0$ . При этом, помимо отрицательности энтальпии смешения, общая величина энтропии смешения в данной системе также несколько больше в сравнении с аналогичной величиной для ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  из-за большей величины колебательного вклада в энтропию смешения. В совокупности из этого следует, что, во-первых,  $\Delta_{\text{см.}}G < 0$  фактически при любой температуре, что означает неограниченную взаимную растворимость компонентов в основном состоянии. Во-вторых, по этим же причинам общая величина выигрыша в энергии Гиббса при образовании твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  систематически больше, чем для  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Если в случае последних максимальная избыточная энергия Гиббса при  $T = 298,15 \text{ K}$  имеет порядок  $-3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , то для  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  она оказывается больше почти в 2 раза и составляет приблизительно  $-6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Из этого можно сделать вывод, что образование Cs-содержащих твёрдых растворов является более термодинамически выгодным процессом, чем

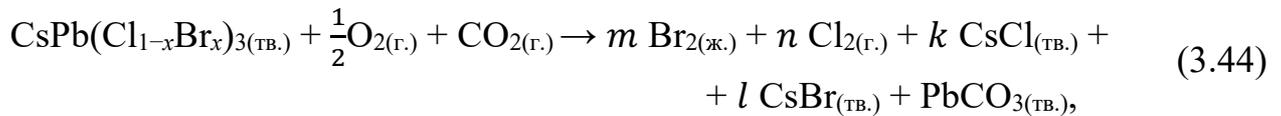
образование метиламмоний-содержащих твёрдых растворов. При этом также можно сказать, что твёрдые растворы  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  являются принципиально более устойчивыми относительно друг друга и крайних членов ряда, чем твёрдые растворы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Однако для обоих рядов твёрдых растворов будет справедливым отметить, что основной вклад в их устойчивое существование вносит, будучи большой положительной величиной, конфигурационная энтропия смешения.

#### **3.4.4 Стабильность твёрдых растворов по отношению к компонентам атмосферы**

Необходимо также проанализировать, как формирование твёрдых растворов влияет на термодинамику процессов взаимодействия перовскитоподобных галогенидов с другими веществами. Так, в разделе 3.3 обсуждались возможные пути деградации перовскитоподобных галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) вследствие их взаимодействия с различными атмосферными газами. Полученные в настоящей работе термодинамические характеристики твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  позволяют провести термодинамический анализ аналогичный приведённому в разделе 3.3, и, таким образом, ответить на вопрос, являются ли твёрдые растворы более термодинамически устойчивыми по отношению к внешним агентам, чем исходные индивидуальные перовскитоподобные галогениды.

Для краткости ограничимся, в качестве примера, рядом твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , для которых рассмотрим лишь реакцию (3.26), характеризующуюся одним из наиболее низких значений стандартной энергии Гиббса, однако подобный анализ можно провести для любой реакции из перечисленных в разделе 3.3. Поскольку твёрдые растворы  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  содержат два сорта галогенид-ионов, при рассмотрении реакций любого типа необходимо учитывать возможность образования продуктов деградации

различного химического состава. Так, например, реакцию (3.26) применительно к данным твёрдым растворам следует переписать следующим образом:



поскольку в данной реакции потенциально могут образовываться различные комбинации продуктов окисления. Помимо этого необходимо учитывать, что образующиеся в результате реакции (3.44) галогениды цезия также способны образовывать между собой непрерывный ряд твёрдых растворов замещения, однако, для простоты рассмотрения ограничимся образованием механической смеси хлорида и бромида цезия.

В первую очередь требуется определить наиболее термодинамически выгодный состав продуктов реакции (3.44). Для этого сначала воспользуемся тем, что стехиометрические коэффициенты  $m$ ,  $n$ ,  $k$  и  $l$  связаны между собой уравнениями материального баланса:

$$\begin{cases} k + l = 1, \\ 3 - 3x = 2n + k, \\ 3x = l + 2m. \end{cases} \quad (3.45)$$

Данная система уравнений, однако, является недоопределённой, следовательно, существует множество её решений, среди которых необходимо выбрать то, которое соответствует наиболее термодинамически выгодному составу системы. Для этого можно выразить 3 неизвестных стехиометрических коэффициента из 4-х через один любой, например,  $k$ . Тогда для твёрдого раствора произвольного состава  $x$  можно выразить изменение энергии Гиббса реакции (3.44) как функцию  $k$ ,  $\Delta_r G_{298}^\circ = f(k)$ :

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ, \quad (3.46)$$

где

$$\Delta_r H_{298}^\circ = k \cdot \Delta_f H_{\text{CsCl}}^\circ + (1 - k) \cdot \Delta_f H_{\text{CsBr}}^\circ + \Delta_f H_{\text{PbCO}_3}^\circ - \Delta_f H_x^\circ - \Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ, \quad (3.47)$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = \left(\frac{3x + k - 1}{2}\right) \cdot S_{\text{Br}_2}^\circ + \left(\frac{3 - 3x - k}{2}\right) \cdot S_{\text{Cl}_2}^\circ + k \cdot S_{\text{CsCl}}^\circ + (1 - k) \cdot S_{\text{CsBr}}^\circ + S_{\text{PbCO}_3}^\circ - S_x^\circ - S_{\text{CO}_2}^\circ, \quad (3.48)$$

$\Delta_f H_x^\circ$  и  $S_x^\circ$  — стандартная энтальпия образования и энтропия твёрдого раствора состава  $x$  соответственно. Нетрудно показать, что итоговая функция  $\Delta_r G_{298}^\circ = f(k)$  зависит от  $k$  линейно, причём производная  $\left(\frac{\partial(\Delta_r G_{298}^\circ)}{\partial k}\right)_x \ll 0$ . Следовательно, минимальное значение  $\Delta_r G_{298}^\circ$  должно достигаться при максимально возможном  $k$ . С учётом требований материального баланса и неотрицательности  $n$ ,  $m$ ,  $k$ ,  $l$  этому отвечает  $k = 1$  при  $x \in [0; \frac{2}{3}]$  и  $k = 3 - 3 \cdot x$  при  $x \in [\frac{2}{3}; 1]$ . Используя полученные величины  $k$ , по уравнениям (3.46)–(3.48) рассчитывали  $\Delta_r G_{298}^\circ$  реакции (3.44) в зависимости от состава твёрдого раствора  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Результаты приведены на рисунке 3.28.

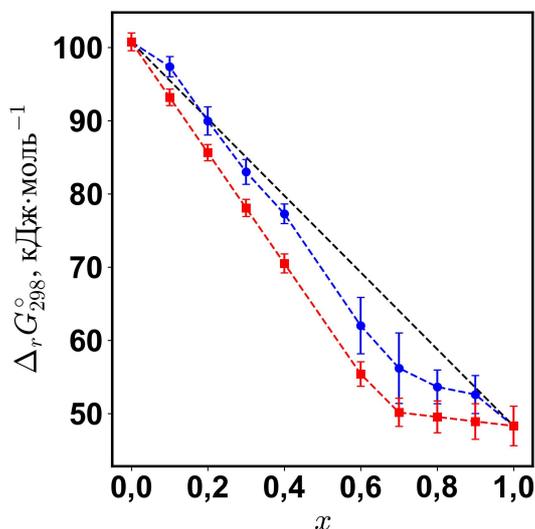


Рисунок 3.28 — Зависимость энергии Гиббса реакции окисления (3.44) для твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , рассчитанная по уравнениям (3.46)–(3.48) (синие точки); красные квадраты — значения, рассчитанные в условиях  $\Delta_{\text{см.}} G_{298}^\circ = 0$  (механическая смесь)

Из рисунка 3.28 видно, что изменение энергии Гиббса реакции (3.44) в ряду твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  происходит нелинейно, при этом отклонение от линейности имеет отрицательный знак. Кроме того, на концентрационной зависимости  $\Delta_r G_{298}^\circ$  имеется излом при  $x = 2/3$ . Все эти особенности объясняются изменением химического состава продуктов реакции (3.44), как обсуждалось выше: в области  $x \in [0; 2/3]$  наиболее термодинамически выгодно образование в результате окисления свободных хлора, брома и хлорида цезия, а при бóльших  $x$  — обоих галогенидов цезия и свободного брома.

По поводу представленных на рисунке 3.28 результатов можно сделать ещё несколько замечаний. С практической точки зрения более предпочтительными являются более положительные значения  $\Delta_r G_{298}^\circ$ , так как рассматривается реакция деградации. На деле же, как отмечено выше, имеет место отрицательное отклонение  $\Delta_r G_{298}^\circ$  от линии, соединяющей крайние составы. Иными словами, усложнение состава более термодинамически нестабильного перовскитоподобного галогенида (в данном случае — трибромид), с одной стороны, действительно увеличивает его стабильность по отношению к окружающей атмосфере, однако, с другой стороны, это увеличение происходит в несколько меньшей степени, чем может ожидать по простой линейной зависимости. Причина этого состоит именно в изменении химической природы продуктов реакции при окислении твёрдых растворов по сравнению с индивидуальными галогенидами  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Наиболее ярко этот эффект выражается в отношении механических смесей указанных тернарных галогенидов, для которых описываемое отклонение от линейности максимально. Действительно, расчёт  $\Delta_r G_{298}^\circ$  реакции (3.44) при  $\Delta_{\text{см.}} G_{298}^\circ = 0$ , как показано на рисунке 3.28, приводит к почти тем же самым результатам, что и в случае твёрдых растворов того же состава. Как можно заметить по рисунку 3.28, формирование твёрдого раствора лишь незначительно (не более, чем на  $\sim 6$  кДж·моль<sup>-1</sup>, фактически на величину свободной энергии смешения) сдвигает

энергию Гиббса реакции (3.44) в сторону более положительных значений по сравнению с механической смесью. При этом общий нелинейный характер зависимости  $\Delta_r G_{298}^\circ$  от состава системы остаётся неизменным.

Данный вывод можно с уверенностью распространить и на другие возможные процессы взаимодействия твёрдых растворов перовскитоподобных галогенидов со внешними агентами. Учитывая небольшую величину энергии Гиббса смешения по сравнению с энергией Гиббса реакций деградации, образование твёрдого раствора может в конечном итоге повлиять на самопроизвольность только тех реакций, энергия Гиббса которых (с учётом парциальных давлений и активностей участников) имеет порядок единиц кДж·моль<sup>-1</sup>. Таким образом, для качественной оценки термодинамической возможности взаимодействия твёрдых растворов перовскитоподобных галогенидов с другими веществами можно в ряде случаев ограничиться проведением термодинамического анализа, аналогичного описанному выше, положив  $\Delta_{\text{см.}} G_{298}^\circ = 0$ , то есть рассматривая твёрдый раствор как механическую смесь крайних членов ряда. Это справедливо не только для  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , но и, по-видимому, для других аналогичных систем, если исходить из предположения о сравнительно небольшой величине энергии Гиббса смешения в них.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы было проведено систематическое исследование термодинамики образования перовскитоподобных тернарных галогенидов состава  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и твёрдых растворов состава  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , а также концентрационных зависимостей термодинамических и структурных параметров последних. Основные полученные результаты и выводы можно суммировать следующим образом:

1. Впервые проведен структурный анализ твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  во всём диапазоне составов ( $x = 0-1$ ). В данном ряду наблюдается нелинейное изменение величины ромбических искажений и имеются области составов с выраженным отличием в характерах этих изменений. Так, при небольших  $x$  (вблизи чистого  $\text{CsPbCl}_3$ ) замещение ионов  $\text{Cl}^-$  ионами  $\text{Br}^-$  приводит к выраженному увеличению осевого отношения  $b/\sqrt{2}a$  при почти неизменном  $c/a$ . Напротив, в области  $x$  вблизи единицы (чистого  $\text{CsPbBr}_3$ ), замещение ионов  $\text{Br}^-$  ионами  $\text{Cl}^-$  приводит к резкому росту обоих осевых отношений. Переход между указанными трендами происходит вблизи точки  $x = 0,6-0,7$ . Аналогичная нелинейность и резкий переход наблюдается и на зависимостях углов взаимного поворота октаэдров  $[\text{Pb}(\text{Cl},\text{Br})_6]$  от состава твёрдого раствора. Также установлено, что замещение галогенид-ионов в октаэдрах приводит к вытягиванию последних в направлении аксиальных связей (направленных вдоль кристаллографической оси  $b$ ) и сжатию основания октаэдров (в кристаллографической плоскости  $ac$ )

2. Впервые определены и проанализированы изменения температур и тепловых эффектов фазовых переходов в твёрдых растворах ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Наиболее важными особенностями данных зависимостей являются их немонотонность и выраженная нелинейность характера изменений в зависимости от состава твёрдого раствора. Установлено, что изменения температур и энтальпий фазовых переходов согласуются с основными тенденциями в эволюции ромбических искажений и углов взаимного поворота

октаэдров. Температура перехода  $P4/m\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$  слабо меняется в интервале составов  $x \in [0; \sim 0,6]$ , проходя через кажущийся минимум, и резко увеличивается далее, что коррелирует с концентрационной зависимостью угла взаимного поворота октаэдров вокруг кристаллографического направления  $[010]$ . Температура перехода  $Pnma \rightarrow Cmcm$  слабо изменяется в областях состава вблизи крайних членов ряда, что коррелирует со слабыми изменениям углов взаимного поворота октаэдров вокруг направлений  $[100]$  и  $[001]$ . Энтальпия перехода  $P4/m\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$  по абсолютной величине значительно превышает энтальпии переходов  $Pnma \rightarrow Cmcm$  и  $Cmcm \rightarrow P4/m\bar{3}m$ , следовательно, суммарный тепловой эффект перехода  $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$  в основном определяется теплотой перехода  $P4/m\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$ .

3. Установлены стандартные энтальпии образования и энтропии тернарных галогенидов ряда  $CsPbX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ) при 298,15 К, рассчитаны их стандартные энергии Гиббса образования из бинарных галогенидов и простых веществ. Анализ полученных величин свободных энергий образования показал их большое сходство в рядах  $CsPbX_3$  и  $CH_3NH_3PbX_3$ , как с точки зрения абсолютных значений, так и тенденций изменения. Образование галогенидов  $CH_3NH_3PbX_3$  сопровождается меньшим энергетическим (энтальпийным) выигрышем по сравнению с  $CsPbX_3$ , однако энтропийный вклад в энергию Гиббса образования в случае метиламмоний-содержащих галогенидов более значителен, чем в случае их цезий-содержащих аналогов, что наиболее ярко выражается для тернарных йодидов;

4. Впервые проведён термодинамический анализ возможных путей деградации перовскитоподобных галогенидов ряда  $CsPbX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ). Показано, что  $CsPbCl_3$  и  $CsPbBr_3$  являются термодинамически устойчивыми во всех предполагаемых реакциях, кроме реакции взаимодействия с жидкой водой с образованием раствора  $CsX$ . Последнее справедливо и для  $CsPbI_3$ , однако в случае данного соединения безотносительно его кристаллической модификации существуют иные пути его самопроизвольной деградации как в стандартных

условиях, так и в реальных. Расчёты свободной энергии Гиббса возможных реакций показывают, что наиболее вероятными процессами являются химические реакции окисления  $\text{CsPbI}_3$  кислородом воздуха с одновременным взаимодействием с углекислым газом или водой с образованием свободного йода и карбоната или гидроксида свинца соответственно;

5. Впервые экспериментально определены энтальпии смешения в рядах твёрдых растворов состава  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Обнаружены значительные различия в характерах концентрационных зависимостей энтальпии смешения в указанных системах. В случае  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  энтальпия смешения принимает положительное значение во всем интервале составов и показывает сложный немонотонный характер изменения. На основании анализа результатов молекулярно-динамического моделирования показано, что ключевую роль в формировании положительной энтальпии смешения, по-видимому, играет комплексное взаимодействие катионов метиламмония с перовскитным каркасом, несводимое к чисто электростатическому взаимодействию или взаимодействию по механизму водородных связей. В отличие от метиламмоний-содержащей системы, для твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  энтальпия смешения принимает слабоотрицательные значения;

6. На основании результатов проведённого рентгеноструктурного анализа (из факторов Дебая-Уоллера), а также известных литературных данных по механическим свойствам кристаллов, были оценены температуры Дебая и величины колебательной энтропии смешения в твёрдых растворах состава  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Установлено, что для системы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  колебательная энтропия смешения имеет небольшую положительную величину (по всей видимости, не превышающую 2–3 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>), изменяющуюся в ряду таким же немонотонным образом, как и энтальпия смешения. Для системы  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  установлена значительно большая величина (порядка 3–4 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) колебательной энтропии

смешения, изменяющаяся в данном ряду более равномерно. Показано, что избыточное понижение частот колебаний ионов в кристаллической решётке и, как следствие, значительная положительная колебательная энтропия может иметь более сложную природу, несводимую только к избыточным удлинениям или сжатиям химических связей в кристалле. Показано, что, несмотря на необходимость рассмотрения колебательного вклада в энтропию смешения, для обеих систем конфигурационный вклад является доминирующим;

7. На основании экспериментально установленных энтальпий смешения и оценённых величин колебательной энтропии рассчитаны стандартные энергии Гиббса смешения твёрдых растворов состава  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Согласно полученным результатам, в интервале температур от 298 К и выше компоненты системы  $\text{CsPbCl}_3$ - $\text{CsPbBr}_3$  проявляют неограниченную взаимную растворимость в силу отрицательности энтальпии смешения и большой положительной энтропии смешения. Система твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  при температуре 298,15 К также является устойчивой, однако общая величина термодинамической стабилизации при образовании данных твёрдых растворов (с точки зрения свободной энергии смешения) ниже таковой для ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Показана необходимость учёта колебательной энтропии смешения;

8. Впервые проанализирована термодинамика взаимодействия твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  с компонентами атмосферы. Установлено, что влияние природы и состава продуктов реакций деградации на термодинамические характеристики данных реакций значительно превышает стабилизирующее влияние избыточной энергии Гиббса смешения твёрдых растворов и в целом определяет зависимость свободной энергии реакций деградации твёрдых растворов перовскитоподобных галогенидов от их состава. Показано, что для качественной оценки влияния состава твёрдого раствора на термодинамику процессов деградации во многих случаях достаточно рассматривать твёрдый раствор как механическую смесь индивидуальных компонентов.

### Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Настоящая работа является лишь шагом на пути к построению целостной картины взаимосвязи состава, структуры и термодинамических свойств разнообразных перовскитоподобных галогенидов. В настоящий момент остаётся множество систем, для которых отсутствуют термодинамические характеристики, полученные экспериментальными методами. К их числу относятся прежде всего формаидиний-содержащие перовскитоподобные галогениды свинца, крайне перспективные в области «перовскитной фотовольтаики» и для которых проведение термодинамического анализа устойчивости (в различных её аспектах) остаётся невозможным в силу отсутствия экспериментальных данных. Также к этому числу стоит отнести и твёрдые растворы тернарных бромидов и йодидов, более перспективных с точки зрения приложения к реальным научно-технологическим задачам.

Помимо этого, необходимо понимать, что ряд представленных в настоящей работе расчётов носит оценочный характер. В этой связи стоит отметить необходимость проведения ряда более точных термодинамических экспериментов, прежде всего — получение надёжных температурных зависимостей теплоёмкости как индивидуальных тернарных галогенидов, так и их твёрдых растворов, с целью более точного расчёта абсолютной энтропии и величин избыточной энтропии для различных твёрдых растворов. С позиции фундаментальных исследований, без получения подобных данных невозможным будет и более глубокое изучение вопроса природы энтропии смешения в твёрдых растворах перовскитоподобных галогенидов, выявление характерных зависимостей изменения их термодинамических свойств в зависимости от состава и свойств. С прикладной же точки зрения, такие данные крайне необходимы для получения максимально точных оценок границ термодинамической стабильности различных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu, H. Enhanced Photoluminescence and Reduced Dimensionality via Vacancy Ordering in a 10H Halide Perovskite / H. Liu, H. Hafeez, D. Cordes [et al.] // *Inorganic Chemistry*. — 2023. — V. 62, № 8. — P. 3629–3636.
2. García-Fernández, A. Hybrid lead halide  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{PbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$  and  $\text{Br}^-$ ) hexagonal perovskites with multiple functional properties / A. García-Fernández, E. Juarez-Perez, J. Bermúdez-García [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2019. — V. 7, № 32. — P. 10008–10018.
3. Holzapfel, N. Hybrid Organic–Inorganic Halide Derivatives of the 2H Hexagonal Perovskite Structure / N. Holzapfel, A. Milder, P. Woodward // *Chemistry of Materials*. — 2022. — V. 34, № 17. — P. 7705–7711.
4. Stoumpos, C. Structure–Band Gap Relationships in Hexagonal Polytypes and Low-Dimensional Structures of Hybrid Tin Iodide Perovskites / C. Stoumpos, L. Mao, C. Malliakas [et al.] // *Inorganic Chemistry*. — 2017. — V. 56, № 1. — P. 56–73.
5. Smith, M. The Diversity of Layered Halide Perovskites / M. Smith, E. Crace, A. Jaffe [et al.] // *Annual Review of Materials Research*. — 2018. — V. 48, № 1, P. 111–136.
6. Smith, M. Tuning the Luminescence of Layered Halide Perovskites / M. Smith, B. Connor, H. Karunadasa // *Chemical Reviews*. — 2019. — V. 119, № 5. — P. 3104–3139.
7. Vaills, Y. X-ray investigations of the cubic to tetragonal phase transition in  $\text{CsCaCl}_3$  at  $T_c = 95$  K / Y. Vaills, J. Buzaré, A. Gibaud [et al.] // *Solid State Communications*. — 1986. — V. 60, № 2. — P. 139–141.
8. Prokert, F. Neutron Scattering Studies on Phase Transitions and Phonon Dispersion in  $\text{CsSrCl}_3$  / F. Prokert // *Physica Status Solidi (b)*. — 1981. — V. 104, № 1. — P. 261–265.
9. Brynestad, J. Temperature Dependence of the Absorption Spectrum of Nickel(II)-Doped  $\text{KMgCl}_3$  and the Crystal Structure of  $\text{KMgCl}_3$  / J. Brynestad, H.

Yakel, G. Smith // *The Journal of Chemical Physics*. — 1966. — V. 45, № 12. — P. 4652–4664.

10. Linaburg, M.  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  and  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$  Solid Solutions: Understanding Octahedral Tilting in Lead Halide Perovskites / M. Linaburg, E. McClure, J. Majher [et al.] // *Chemistry of Materials*. — 2017. — V. 29, № 8. — P. 3507–3514.

11. Yamada, K. Phase Transition and Electric Conductivity of  $\text{ASnCl}_3$  (A = Cs and  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) / K. Yamada, Y. Kuranaga, K. Ueda [et al.] // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — 1998. — V. 71, № 1. — P. 127–134.

12. Nocera, D. Preparation, crystal structure, and enthalpy of formation of cesium europium(II) chloride,  $\text{CsEuCl}_3$  / D. Nocera, L. Morss, J. Fahey // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. — 1980. — V. 42, № 1. — P. 55–59.

13. Meyer, G. Neue chlor-perowskite mit zweiwertigen Lanthaniden:  $\text{CsLn}^{\text{II}}\text{Cl}_3$  ( $\text{Ln}^{\text{II}} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) / G. Meyer // *Naturwissenschaften*. — 1978. — V. 65, № 5. — P. 258–258.

14. Morss, L. Enthalpies of formation of ternary lanthanide(II) chlorides:  $\text{CsSmCl}_3$ ,  $\text{CsTmCl}_3$  and  $\text{CsYbCl}_3$  / L. Morss, T. Schleid, G. Meyer // *Inorganica Chimica Acta*. — 1987. — V. 140. — P. 109–112.

15. Jin, S. Can We Find the Perfect A-Cations for Halide Perovskites? / S. Jin // *ACS Energy Letters*. — 2021. — V. 6, № 9. — P. 3386–3389.

16. Chen, C. Two-Dimensional Hybrid Dion–Jacobson Germanium Halide Perovskites / C. Chen, X. Zhao, Y. Gong [et al.] // *Chemistry of Materials*. — 2023. — V. 35, № 8. — P. 3265–3275.

17. Li, Y. Highly Efficient and Stable Pure Two-Dimensional Perovskite-Based Solar Cells with the 3-Aminopropionitrile Organic Cation / Y. Li, Y. Zhao, H. Cheng [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2020. — V. 12, № 16. — P. 18590–18595.

18. Uribe, J. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>CaI<sub>3</sub> Perovskite: Synthesis, Characterization, and First-Principles Studies / J. Uribe, D. Ramirez, J. Osorio-Guillén [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2016. — V. 120, № 30. — P. 16393–16398.
19. Nandi, P. Room temperature growth of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> single crystals by solvent evaporation method / P. Nandi, C. Giri, D. Swain [et al.] // *CrystEngComm*. — 2019. — V. 21, № 4. — P. 656–661.
20. Elbaz, G. Unbalanced Hole and Electron Diffusion in Lead Bromide Perovskites / G. Elbaz, D. Straus, O. Semonin [et al.] // *Nano Letters*. — 2017. — V. 17, № 3. — P. 1727–1732.
21. Baikie, T. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> for solid-state sensitised solar cell applications / T. Baikie, Y. Fang, J. Kadro [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2013. — V. 1, № 18. — P. 5628–5641.
22. Han, Q. Single Crystal Formamidinium Lead Iodide (FAPbI<sub>3</sub>): Insight into the Structural, Optical, and Electrical Properties / Q. Han, S.-H. Bae, P. Sun [et al.] // *Advanced Materials*. — 2016. — V. 28, № 11. — P. 2253–2258.
23. Yamada, K. Tunable Perovskite Semiconductor CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnX<sub>3</sub> (X: Cl, Br, or I) Characterized by X-ray and DTA / K. Yamada, K. Nakada, Y. Takeuchi [et al.] // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — 2011. — V. 84, № 9. — P. 926–932.
24. Stoumpos, C. Hybrid Germanium Iodide Perovskite Semiconductors: Active Lone Pairs, Structural Distortions, Direct and Indirect Energy Gaps, and Strong Nonlinear Optical Properties / C. Stoumpos, L. Frazer, D. Clark [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2015. — V. 137, № 21. — P. 6804–6819.
25. Goldschmidt, V. Die Gesetze der Krystallochemie / V. Goldschmidt // *Naturwissenschaften*. — 1926. — V. 14, № 21. — P. 477–485.
26. Li, C. Formability of ABO<sub>3</sub> perovskites / C. Li, K. Soh, P. Wu // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2004. — V. 372, № 1. — P. 40–48.

27. Filip, M. The geometric blueprint of perovskites / M. Filip, F. Giustino // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 2018. — V. 115, № 21. — P. 5397–5402.
28. Hoefler, S. Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review / S. Hoefler, G. Trimmel, T. Rath // Monatshefte für Chemie — Chemical Monthly. — 2017. — V. 148, № 5. — P. 795–826.
29. Bartel, C. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides / C. Bartel, C. Sutton, B. Goldsmith [et al.] // Science Advances. — 2019. — V. 5, № 2. — P. eaav0693.
30. Travis, W. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system / W. Travis, E. Glover, H. Bronstein [et al.] // Chemical Science. — 2016. — V. 7, № 7. — P. 4548–4556.
31. Lee, J. The nature of hydrogen-bonding interaction in the prototypic hybrid halide perovskite, tetragonal  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  / J. Lee, J.-H. Lee, E.-H. Kong [et al.] // Scientific Reports. — 2016. — V. 6, № 1. — P. 21687.
32. Selig, O. Organic Cation Rotation and Immobilization in Pure and Mixed Methylammonium Lead-Halide Perovskites / O. Selig, A. Sadhanala, C. Müller [et al.] // Journal of the American Chemical Society. — 2017. — V. 139, № 11. — P. 4068–4074.
33. Mozur, E. Orientational Glass Formation in Substituted Hybrid Perovskites / E. Mozur, A. Maughan, Y. Cheng [et al.] // Chemistry of Materials. — 2017. — V. 29, № 23. — P. 10168–10177.
34. Paton, L. Structural Diversity in Non-Layered Hybrid Perovskites of the  $\text{RMCl}_3$  Family / L. Paton, W. Harrison // Angewandte Chemie International Edition. — 2010. — V. 49, № 42. — P. 7684–7687.
35. Bremner, C. New Molecular Perovskites: Cubic  $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  and 2-H Hexagonal  $\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}_3$  / C. Bremner, M. Simpson, W. Harrison // Journal of the American Chemical Society. — 2002. — V. 124, № 37. — P. 10960–10961.

36. Chen, X.-G. Three-dimensional organic–inorganic hybrid sodium halide perovskite:  $C_4H_{12}N_2 \cdot NaI_3$  and a hydrogen-bonded supra-molecular three-dimensional network in  $3C_4H_{12}N_2 \cdot NaI_4 \cdot 3I \cdot H_2O$  / X.-G. Chen, J.-X. Gao, X.-N. Hua [et al.] // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. — 2018. — V. 74, № 6. — P. 728–733.

37. Pan, Q. A Three-Dimensional Molecular Perovskite Ferroelectric: (3-Ammoniopyrrolidinium)RbBr<sub>3</sub> / Q. Pan, Z.-B. Liu, Y.-Y. Tang [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2017. — V. 139, № 11. — P. 3954–3957.

38. Cui, Q. Efficient Eco-Friendly Flexible X-ray Detectors Based on Molecular Perovskite / Q. Cui, N. Bu, X. Liu [et al.] // *Nano Letters*. — 2022. — V. 22, № 14. — P. 5973–5981.

39. Koshimizu, M. Scintillation and luminescence properties of a single CsCaCl<sub>3</sub> crystal: Selected papers from the 6th International Symposium on Laser, Scintillator and Non Linear Optical Materials (ISLNOM-6). Oct. 20-23, 2013; Galaxy Hotel Shanghai, Shanghai, China / M. Koshimizu, N. Yahaba, R. Haruki [et al.] // *Optical Materials*. — 2014. — V. 36, № 12. — P. 1930–1933.

40. Kubota, K. Optical characteristics of Tl<sup>+</sup> centers in CsCaCl<sub>3</sub>, KCaCl<sub>3</sub>, and CsCl crystals / K. Kubota, T. Kawai // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2022. — V. 163. — P. 110592.

41. Liu, Z. The unique luminescent properties and enhanced thermal stability of a novel all-inorganic perovskite CsCaCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> for solid-state lighting applications / Z. Liu, Y. Pan, X. Fu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2023. — V. 12, № 4. — P. 1309–1316.

42. Lyu, K. Eu<sup>2+</sup> doped halide perovskite KCaCl<sub>3</sub> with high-efficiency blue emission and scintillation application / K. Lyu, E. Song, Z. Xia // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2022. — V. 10, № 25. — P. 9636–9643.

43. Birowosuto, M. X-ray Scintillation in Lead Halide Perovskite Crystals / M. Birowosuto, D. Cortecchia, W. Drozdowski [et al.] // *Scientific Reports*. — 2016. — V. 6, № 1. — P. 37254.

44. Zhou, Y. Metal Halide Perovskites for X-ray Imaging Scintillators and Detectors / Y. Zhou, J. Chen, O. Bakr [et al.] // ACS Energy Letters. — 2021. — V. 6, № 2. — P. 739–768.
45. Song, X. Metal-Free Halide Perovskite Single Crystals with Very Long Charge Lifetimes for Efficient X-ray Imaging / X. Song, Q. Cui, Y. Liu [et al.] // Advanced Materials. — 2020. — V. 32, № 42. — P. 2003353.
46. Lei, L. Metal Halide Perovskites for Laser Applications / L. Lei, Q. Dong, K. Gundogdu [et al.] // Advanced Functional Materials. — 2021. — V. 31, № 16. — P. 2010144.
47. Zhou, Y. Nonlinear optical properties of halide perovskites and their applications / Y. Zhou, Y. Huang, X. Xu [et al.] // Applied Physics Reviews. — 2020. — V. 7, № 4. — P. 041313.
48. Ye, H.-Y. Metal-free three-dimensional perovskite ferroelectrics / H.-Y. Ye, Y.-Y. Tang, P.-F. Li [et al.] // Science. — 2018. — V. 361, № 6398. — P. 151–155.
49. Xiao, X. Recent Advances in Halide Perovskite Memristors: Materials, Structures, Mechanisms, and Applications / X. Xiao, J. Hu, S. Tang [et al.] // Advanced Materials Technologies. — 2020. — V. 5, № 6. — P. 1900914.
50. Kojima, A. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells / A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai [et al.] // Journal of the American Chemical Society. — 2009. — V. 131, № 17. — P. 6050–6051.
51. Jeong, M. Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss / M. Jeong, I. Choi, E. Go [et al.] // Science. — 2020. — V. 369, № 6511. — P. 1615–1620.
52. Kim, G. Impact of strain relaxation on performance of  $\alpha$ -formamidinium lead iodide perovskite solar cells / G. Kim, H. Min, K. Lee [et al.] // Science. — 2020. — V. 370, № 6512. — P. 108–112.
53. Chen J. Recent Developments on Silicon Based Solar Cell Technologies and their Industrial Applications / Chen J. // Energy Efficiency Improvements in Smart Grid Components. — Rijeka: IntechOpen, 2015.

54. Takeoka, Y. Halide Perovskite Materials, Structural Dimensionality, and Synthesis / Y. Takeoka, D. Mitzi // *Perovskite Photovoltaics and Optoelectronics*. — John Wiley & Sons, Ltd, 2022. — P. 61–79.
55. Best Research-Cell Efficiency Chart. — Текст : электронный // National Renewable Energy Laboratory : [сайт]. — URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (дата обращения: 13.01.2024).
56. Miyasaka, T. Research Background and Recent Progress of Perovskite Photovoltaics / T. Miyasaka, A. Jena // *Perovskite Photovoltaics and Optoelectronics*. — John Wiley & Sons, Ltd, 2022. — P. 1–60.
57. Hussain, I. Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell / I. Hussain, H. Tran, J. Jaksik [et al.] // *Emergent Materials*. — 2018. — V. 1, № 3. — P. 133–154.
58. Miyasaka, T. Lead Halide Perovskites in Thin Film Photovoltaics: Background and Perspectives / T. Miyasaka // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — 2018. — V. 91, № 7. — P. 1058–1068.
59. Jena, A. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects / A. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka // *Chemical Reviews*. — 2019. — V. 119, № 5. — P. 3036–3103.
60. Wang, B. Energetics, Structures, and Phase Transitions of Cubic and Orthorhombic Cesium Lead Iodide (CsPbI<sub>3</sub>) Polymorphs / B. Wang, N. Novendra, A. Navrotsky // *Journal of the American Chemical Society*. — 2019. — V. 141, № 37. — P. 14501–14504.
61. Wang, Y. Bifunctional Stabilization of All-Inorganic  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> Perovskite for 17% Efficiency Photovoltaics / Y. Wang, T. Zhang, M. Kan [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2018. — V. 140, № 39. — P. 12345–12348.
62. Xiang, W. Intermediate phase engineering of halide perovskites for photovoltaics / W. Xiang, J. Zhang, S. Liu [et al.] // *Joule*. — 2022. — V. 6, № 2. — P. 315–339.

63. Pereyra, C. Additive engineering for stable halide perovskite solar cells / C. Pereyra, H. Xie, M. Lira-Cantu // *Journal of Energy Chemistry*. — 2021. — V. 60. — P. 599–634.
64. Murugan, P. Current Development toward Commercialization of Metal-Halide Perovskite Photovoltaics / P. Murugan, T. Hu, X. Hu [et al.] // *Advanced Optical Materials*. — 2021. — V. 9, № 17. — P. 2100390.
65. Chang, N. A manufacturing cost estimation method with uncertainty analysis and its application to perovskite on glass photovoltaic modules / N. Chang, A. Ho-Baillie, P. Basore [et al.] // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. — 2017. — V. 25, № 5. — P. 390–405.
66. Zhao, Z. Metal Halide Perovskite Materials for Solar Cells with Long-Term Stability / Z. Zhao, F. Gu, H. Rao [et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2019. — V. 9, № 3. — P. 1802671.
67. Wu, T. Giant current amplification induced by ion migration in perovskite single crystal photodetectors / T. Wu, M. Ahmadi, B. Hu // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2018. — V. 6, № 30. — P. 8042–8050.
68. Luo, Y. Direct Observation of Halide Migration and its Effect on the Photoluminescence of Methylammonium Lead Bromide Perovskite Single Crystals / Y. Luo, P. Khoram, S. Brittman [et al.] // *Advanced Materials*. — 2017, V. 29, № 43. — P. 1703451.
69. Ciccioli, A. Thermodynamics and the Intrinsic Stability of Lead Halide Perovskites  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  / A. Ciccioli, A. Latini // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2018. — V. 9, № 13. — P. 3756–3765.
70. Senocrate, A. Thermochemical Stability of Hybrid Halide Perovskites / A. Senocrate, G. Kim, M. Grätzel [et al.] // *ACS Energy Letters*. — 2019. — V. 4, № 12. — P. 2859–2870.
71. Ivanov, I. Thermodynamics of formation of hybrid perovskite-type methylammonium lead halides / I. Ivanov, A. Steparuk, M. Bolyachkina [et al.] // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. — 2018. — V. 116. — P. 253–258.

72. Onoda-Yamamuro, N. Calorimetric and IR spectroscopic studies of phase transitions in methylammonium trihalogenoplumbates (II) / N. Onoda-Yamamuro, T. Matsuo, H. Suga // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1990. — V. 51, № 12. — P. 1383–1395.

73. Conings, B. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite / B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin [et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2015. — V. 5, № 15. — P. 1500477.

74. Alberti, A. Similar Structural Dynamics for the Degradation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in Air and in Vacuum / A. Alberti, I. Deretzis, G. Pellegrino [et al.] // *ChemPhysChem*. — 2015. — V. 16, № 14. — P. 3064–3071.

75. Latini, A. A study on the nature of the thermal decomposition of methylammonium lead iodide perovskite,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : an attempt to rationalise contradictory experimental results / A. Latini, G. Gigli, A. Ciccioli // *Sustainable Energy & Fuels*. — 2017. — V. 1, № 6. — P. 1351–1357.

76. Aristidou, N. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers / N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2015. — V. 54, № 28. — P. 8208–8212.

77. Leguy, A. Reversible Hydration of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in Films, Single Crystals, and Solar Cells / A. Leguy., Y. Hu M. Campoy-Quiles [et al.] // *Chemistry of Materials*. — 2015. — V. 27, № 9. — P. 3397–3407.

78. Hao, F. Controllable perovskite crystallization at a gas-solid interface for hole conductor-free solar cells with steady power conversion efficiency over 10% / F. Hao, C. Stoumpos, Z. Liu [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2014. — V. 136, № 46. — P. 16411–16419.

79. Habisreutinger, S. Carbon Nanotube/Polymer Composites as a Highly Stable Hole Collection Layer in Perovskite Solar Cells / S. Habisreutinger, T. Leijtens, G. Eperon [et al.] // *Nano Letters*. — 2014. — V. 14, № 10. — P. 5561–5568.

80. Chaudhary, B. Poly(4-Vinylpyridine)-Based Interfacial Passivation to Enhance Voltage and Moisture Stability of Lead Halide Perovskite Solar Cells / B. Chaudhary, A. Kulkarni, A. Jena [et al.] // *ChemSusChem*. — 2017. — V. 10, № 11. — P. 2473–2479.

81. Hou, Y. Enhanced moisture stability of metal halide perovskite solar cells based on sulfur–oleylamine surface modification / Y. Hou, Z. Zhou, T. Wen [et al.] // *Nanoscale Horizons*. — 2018. — V. 4, № 1. — P. 208–213.

82. Abdelmageed, G. Improved Stability of Organometal Halide Perovskite Films and Solar Cells toward Humidity via Surface Passivation with Oleic Acid / G. Abdelmageed, H. Sully, S. Bonabi Naghadeh [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*, 2018. — V. 1, № 2. — P. 387–392.

83. Cao, J. Efficient Grain Boundary Suture by Low-Cost Tetra-ammonium Zinc Phthalocyanine for Stable Perovskite Solar Cells with Expanded Photoresponse / J. Cao, C. Li, X. Lv [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2018. — V. 140, № 37. — P. 11577–11580.

84. Belich, N. How to stabilize standard perovskite solar cells to withstand operating conditions under an ambient environment for more than 1000 hours using simple and universal encapsulation / N. Belich, A. Petrov, P. Ivlev [et al.] // *Journal of Energy Chemistry*. — 2023. — V. 78. — P. 246–252.

85. Zhang, F. Advances in two-dimensional organic–inorganic hybrid perovskites / F. Zhang, H. Lu, J. Tong [et al.] // *Energy & Environmental Science*. — 2020. — V. 13, № 4. — P. 1154–1186.

86. Lu, J. Diammonium and Monoammonium Mixed-Organic-Cation Perovskites for High Performance Solar Cells with Improved Stability / J. Lu, L. Jiang, W. Li [et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2017. — V. 7, № 18. — P. 1700444.

87. Chen, P. In Situ Growth of 2D Perovskite Capping Layer for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells / P. Chen, Y. Bai, S. Wang [et al.] // *Advanced Functional Materials*. — 2018. — V. 28, № 17. — P. 1706923.

88. Mei, A. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability / A. Mei, X. Li, L. Liu [et al.] // *Science*. — 2014. — V. 345, № 6194. — P. 295–298.
89. Smith, I. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability / I. Smith, E. Hoke, D. Solis-Ibarra [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2014. — V. 53, № 42. — P. 11232–11235.
90. Krishna, A. Mixed Dimensional 2D/3D Hybrid Perovskite Absorbers: The Future of Perovskite Solar Cells? / A. Krishna, S. Gottis, M. Nazeeruddin [et al.] // *Advanced Functional Materials*. — 2019. — V. 29, № 8. — P. 1806482.
91. Li, Z. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys / Z. Li, M. Yang, J.-S. Park [et al.] // *Chemistry of Materials*. — 2016. — V. 28, № 1. — P. 284–292.
92. Lee, J. Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell / J. Lee, D. Kim, H. Kim [et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2015. — V. 5, № 20. — P. 1501310.
93. Yi, C. Entropic stabilization of mixed A-cation ABX<sub>3</sub> metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells / C. Yi, J. Luo, S. Meloni [et al.] // *Energy & Environmental Science*. — 2016. — V. 9, № 2. — P. 656–662.
94. Niu, G. Enhancement of thermal stability for perovskite solar cells through cesium doping / G. Niu, W. Li, J. Li [et al.] // *RSC Advances*. — 2017. — V. 7, № 28. — P. 17473–17479.
95. Gong, J. Cation engineering on lead iodide perovskites for stable and high-performance photovoltaic applications / J. Gong, P. Guo, S. Benjamin [et al.] // *Journal of Energy Chemistry*. — 2018. — V. 27, № 4. — P. 1017–1039.
96. Binek, A. Stabilization of the Trigonal High-Temperature Phase of Formamidinium Lead Iodide / A. Binek, F. Hanusch, P. Docampo [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2015. — V. 6, № 7. — P. 1249–1253.

97. Leijtens, T. Towards enabling stable lead halide perovskite solar cells; interplay between structural, environmental, and thermal stability / T. Leijtens, K. Bush, R. Cheacharoen [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2017. — V. 5, № 23. — P. 11483–11500.
98. Cao, J. Recent progress in tin-based perovskite solar cells / J. Cao, F. Yan // *Energy & Environmental Science*. — 2021. — V. 14, № 3. — P. 1286–1325.
99. Xu, J. Defect Tolerance of Mixed B-Site Organic–Inorganic Halide Perovskites / J. Xu, A. Maxwell, M. Wei [et al.] // *ACS Energy Letters*. — 2021. — V. 6, № 12. — P. 4220–4227.
100. Eperon, G. B-Site Metal Cation Exchange in Halide Perovskites / G. Eperon, D. Ginger // *ACS Energy Letters*. — 2017. — V. 2, № 5. — P. 1190–1196.
101. Konstantakou, M. A critical review on tin halide perovskite solar cells / M. Konstantakou, T. Stergiopoulos // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2017. — V. 5, № 23. — P. 11518–11549.
102. Swarnkar, A. Can B-Site Doping or Alloying Improve Thermal- and Phase-Stability of All-Inorganic CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) Perovskites? / A. Swarnkar, W. Mir, A. Nag // *ACS Energy Letters*. — 2018. — V. 3, № 2. — P. 286–289.
103. Hu, Y. Bismuth Incorporation Stabilized  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> for Fully Inorganic Perovskite Solar Cells / Y. Hu, F. Bai, X. Liu [et al.] // *ACS Energy Letters*. — 2017. — V. 2, № 10. — P. 2219–2227.
104. Xiang, S. The synergistic effect of non-stoichiometry and Sb-doping on air-stable  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> for efficient carbon-based perovskite solar cells / S. Xiang, W. Li, Y. Wei [et al.] // *Nanoscale*. — 2018. — V. 10, № 21. — P. 9996–10004.
105. Lau, C. Enhanced performance via partial lead replacement with calcium for a CsPbI<sub>3</sub> perovskite solar cell exceeding 13% power conversion efficiency / C. Lau, X. Deng, J. Zheng [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2018. — V. 6, № 14. — P. 5580–5586.

106. Noh, J. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells / J. Noh, S. Im, J. Heo [et al.] // *Nano Letters*. — 2013. — V. 13, № 4. — P. 1764–1769.
107. Eperon, G. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells / G. Eperon, S. Stranks, C. Menelaou [et al.] // *Energy & Environmental Science*. — 2014. — V. 7, № 3. — P. 982.
108. Sutton, R. Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells / R. Sutton, G. Eperon, L. Miranda [et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2016. — V. 6, № 8. — P. 1502458.
109. Liu, C. All-Inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells with High Efficiency Exceeding 13% / C. Liu, W. Li, C. Zhang [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2018. — V. 140, № 11. — P. 3825–3828.
110. Matyushkin, L. Photoluminescence of perovskite CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) nanocrystals and solid solutions on their basis / L. Matyushkin, V. Moshnikov // *Semiconductors*. — 2017. — V. 51, № 10. — P. 1337–1342.
111. Xu, Q. Low-temperature photoluminescence spectroscopy of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub> perovskite single crystals / Q. Xu, W. Shao, X. Zhang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2019. — V. 792. — P. 185–190.
112. Alvarez-Galván, M. Crystal Growth, Structural Phase Transitions, and Optical Gap Evolution of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(Br<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>)<sub>3</sub> Perovskites / M. Alvarez-Galván, J. Alonso, C. López [et al.] // *Crystal Growth & Design*. — 2019. — V. 19, № 2. — P. 918–924.
113. Baena, J. Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering / J. Baena, L. Steier, W. Tress [et al.] // *Energy & Environmental Science*. — 2015. — V. 8, № 10. — P. 2928–2934.
114. Zheng, X. Improved Phase Stability of Formamidinium Lead Triiodide Perovskite by Strain Relaxation / X. Zheng, C. Wu, S. Jha [et al.] // *ACS Energy Letters*. — 2016. — V. 1, № 5. — P. 1014–1020.

115. Gil-Escrig, L. Vacuum Deposited Triple-Cation Mixed-Halide Perovskite Solar Cells / L. Gil-Escrig, C. Momblona, M.-G. La-Placa [et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2018. — V. 8, № 14. — P. 1703506.
116. Saliba, M. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency / M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo [et al.] // *Energy & Environmental Science*. — 2016. — V. 9, № 6. — P. 1989–1997.
117. Brenner, P. Triple cation mixed-halide perovskites for tunable lasers / P. Brenner, T. Glöckler, D. Rueda-Delgado [et al.] // *Optical Materials Express*. — 2017. — V. 7, № 11. — P. 4082–4094.
118. Saliba, M. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance / M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski [et al.] // *Science*. — 2016. — V. 354, № 6309. — P. 206–209.
119. Jacobsson, T. Extending the Compositional Space of Mixed Lead Halide Perovskites by Cs, Rb, K, and Na Doping / T. Jacobsson, S. Svanström, V. Andrei [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2018. — V. 122, № 25. — P. 13548–13557.
120. Liu, Y. Triple-Cation and Mixed-Halide Perovskite Single Crystal for High-Performance X-ray Imaging / Y. Liu, Y. Zhang, X. Zhu [et al.] // *Advanced Materials*. — 2021. — V. 33, № 8. — P. 2006010.
121. Wang, W. Growth of mixed-halide perovskite single crystals / W. Wang, J. Su, L. Zhang [et al.] // *CrystEngComm*. — 2018. — V. 20, № 12. — P. 1635–1643.
122. Wang, B. Thermodynamic Studies of Bromide Incorporation into Cesium Lead Iodide (CsPbI<sub>3</sub>) / B. Wang, A. Navrotsky // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2020. — V. 124, № 16. — P. 8639–8642.
123. Jayanthi, K. Entropy Stabilization Effects and Ion Migration in 3D “Hollow” Halide Perovskites / K. Jayanthi, I. Spanopoulos, N. Zibouche [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2022. — V. 144, № 18. — P. 8223–8230.

124. Hoke, E. Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics / E. Hoke, D. Slotcavage, E. Dohner [et al.] // *Chemical Science*. — 2014. — V. 6, № 1. — P. 613–617.
125. Bischak, C. Origin of Reversible Photoinduced Phase Separation in Hybrid Perovskites / C. Bischak, C. Hetherington, H. Wu [et al.] // *Nano Letters*. — 2017. — V. 17, № 2. — P. 1028–1033.
126. Mao, W. Visualizing Phase Segregation in Mixed-Halide Perovskite Single Crystals / W. Mao, C. Hall, A. Chesman [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2019. — V. 58, № 9. — P. 2893–2898.
127. Cho, J. Photoinduced Phase Segregation in Mixed Halide Perovskites: Thermodynamic and Kinetic Aspects of Cl–Br Segregation / J. Cho, P. Kamat // *Advanced Optical Materials*. — 2021. — V. 9, № 18. — P. 2001440.
128. Azhar, M. Damping the phase segregation in mixed halide perovskites: Influence of X-site anion / M. Azhar, M. Mubeen, M. Mukhtar [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. — 2022. — V. 287. — P. 126335.
129. Wang, Y.-R. Photo de-mixing in Dion-Jacobson two-dimensional mixed halide perovskites / Y.-R. Wang, A. Senocrate, M. Mladenović [et al.] // *arXiv:2107.01260*. — arXiv, 2021.
130. Brennan, M. Photoinduced Anion Segregation in Mixed Halide Perovskites / M. Brennan, A. Ruth, P. Kamat [et al.] // *Trends in Chemistry*. — 2020. — V. 2, № 4. — P. 282–301.
131. Choe, H. Mixed or Segregated: Toward Efficient and Stable Mixed Halide Perovskite-Based Devices / H. Choe, D. Jeon, S. Lee [et al.] // *ACS Omega*. — 2021. — V. 6, № 38. — P. 24304–24315.
132. Wang, Y.-R. Photo de-mixing in mixed halide perovskites: the roles of ions and electrons / Y.-R. Wang, G. Kim, E. Kotomin [et al.] // *Journal of Physics: Energy*. — 2022. — V. 4, № 1. — P. 011001.

133. Wang, X. Suppressed phase separation of mixed-halide perovskites confined in endotaxial matrices / X. Wang, Y. Ling, X. Lian [et al.] // *Nature Communications*. — 2019. — V. 10, № 1. — P. 695.
134. Knight, A. Trap States, Electric Fields, and Phase Segregation in Mixed-Halide Perovskite Photovoltaic Devices / A. Knight, J. Patel, H. Snaith [et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2020. — V. 10, № 9. — P. 1903488.
135. Draguta, S. Rationalizing the light-induced phase separation of mixed halide organic–inorganic perovskites / S. Draguta, O. Sharia, S. Yoon [et al.] // *Nature Communications*. — 2017. — V. 8, № 1. — P. 200.
136. Mao, W. Light-induced reversal of ion segregation in mixed-halide perovskites / W. Mao, C. Hall, S. Bernardi [et al.] // *Nature Materials*. — 2021. — V. 20, № 1. — P. 55–61.
137. Gualdrón-Reyes, A. Controlling the Phase Segregation in Mixed Halide Perovskites through Nanocrystal Size / A. Gualdrón-Reyes, S. Yoon, E. Barea [et al.] // *ACS Energy Letters*. — 2019. — V. 4, № 1. — P. 54–62.
138. Brivio, F. Thermodynamic Origin of Photoinstability in the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  Hybrid Halide Perovskite Alloy / F. Brivio, C. Caetano, A. Walsh // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2016. — V. 7, № 6. — P. 1083–1087.
139. Chen, Z. Unified theory for light-induced halide segregation in mixed halide perovskites / Z. Chen, G. Brocks, S. Tao [et al.] // *Nature Communications*. — 2021. — V. 12, № 1. — P. 2687.
140. Lehmann, F. The phase diagram of a mixed halide (Br, I) hybrid perovskite obtained by synchrotron X-ray diffraction / F. Lehmann, A. Franz, D. Töbrens [et al.] // *RSC Advances*. — 2019. — V. 9, № 20. — P. 11151–11159.
141. Toby, B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package / B. Toby, R. Von Dreele // *Journal of Applied Crystallography*. — 2013. — V. 46, № 2. — P. 544–549.

142. Mykhaylyk, V. Ultra-fast low temperature scintillation and X-ray luminescence of CsPbCl<sub>3</sub> crystals / V. Mykhaylyk, M. Rudko, H. Kraus [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2023. — V. 11, № 2. — P. 656–665.
143. Stoumpos, C. Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor CsPbBr<sub>3</sub>: A New Material for High-Energy Radiation Detection / C. Stoumpos, C. Malliakas, J. Peters [et al.] // *Crystal Growth & Design*. — 2013. — V. 13, № 7. — P. 2722–2727.
144. Kilday, M. The Enthalpy of Solution of SRM 1655 (KCl) in H<sub>2</sub>O / M. Kilday // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. — 1980. — V. 85, № 6. — P. 467–482.
145. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / S. Plimpton // *Journal of Computational Physics*. — 1995. — V. 117, № 1. — P. 1–19.
146. Mattoni, A. Methylammonium Rotational Dynamics in Lead Halide Perovskite by Classical Molecular Dynamics: The Role of Temperature / A. Mattoni, A. Filippetti, M. Saba [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2015. — V. 119, № 30. — P. 17421–17428.
147. Wendler, K. Estimating the Hydrogen Bond Energy / K. Wendler, J. Thar, S. Zahn [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2010. — V. 114, № 35. — P. 9529–9536.
148. Rowland, R. Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van der Waals Radii / R. Rowland, R. Taylor // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1996. — V. 100, № 18. — P. 7384–7391.
149. Urusov, V. Vibrational entropy of substitutional solid solutions / V. Urusov, I. Kravchuk // *Crystal Research and Technology*. — 1983. — V. 18, № 5. — P. 629–636.
150. Paakkari, T. A determination of the Debye–Waller temperature factor and the X-ray Debye temperature for Ni, Cr, Fe, Mo and W / T. Paakkari // *Acta*

Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. — 1974. — V. 30, № 1. — P. 83–86.

151. Peng, T. Debye temperature of 4H-SiC determined by X-ray powder diffraction / T. Peng, Y. Lou, S. Jin [et al.] // Powder Diffraction. — 2009. — V. 24, № 4. — P. 311–314.

152. Barnea, Z. Debye-Waller factors of cesium chloride / Z. Barnea, B. Post // Acta Crystallographica. — 1966. — V. 21, № 1. — P. 181–182.

153. Dernier, P. Evaluation of Debye-Waller factors in rare-earth monosulfides: Evidence for softening of optic phonons in mixed valent  $\text{Sm}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{S}$  / P. Dernier, W. Weber, L. Longinotti // Physical Review B. — 1976. — V. 14, № 8. — P. 3635–3643.

154. Shannon, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. Shannon // Acta Crystallographica Section A. — 1976. — V. 32, № 5. — P. 751–767.

155. Anderson, O. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants / O. Anderson // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1963. — V. 24, № 7. — P. 909–917.

156. Howard, C. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites / C. Howard, H. Stokes // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 1998. — V. 54, № 6. — P. 782–789.

157. Marronnier, A. Anharmonicity and Disorder in the Black Phases of Cesium Lead Iodide Used for Stable Inorganic Perovskite Solar Cells / A. Marronnier, G. Roma, S. Boyer-Richard [et al.] // ACS Nano. — 2018. — V. 12, № 4. — P. 3477–3486.

158. Muscarella, L. Which Ion Dominates the Temperature and Pressure Response of Halide Perovskites and Elpasolites? / L. Muscarella, H. Jöbssis, B. Baumgartner [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2023. — V. 14, № 40. — P. 9042–9051.

159. Dastidar, S. Quantitative Phase-Change Thermodynamics and Metastability of Perovskite-Phase Cesium Lead Iodide / S. Dastidar, C. Hawley, A. Dillon [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2017. — V. 8, № 6. — P. 1278–1282.
160. Darlington, C. High-temperature phases of  $\text{NaNbO}_3$  and  $\text{NaTaO}_3$  / C. Darlington, K. Knight // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. — 1999. — V. 55, № 1. — P. 24–30.
161. Kubičár, L. Study of Phase Transitions by Transient Methods / L. Kubičár, V. Vretenár, V. Boháč // *Solid State Phenomena*. — 2008. — V. 138. — P. 3–28.
162. Flerov, I. Specific heat of  $\text{CsPbCl}_3$  crystal in broad temperature range / I. Flerov, K. Aleksandrov // *Fizika Tverdogo Tela*. — 1974. — № 16. — P. 1509–1511.
163. Kubičár, L. Thermophysical Properties of the  $\text{CsPbCl}_3$  Single Crystal Using Pulse Transient Method / L. Kubičár, V. Boháč, K. Nitsch // *International Journal of Thermophysics*. — 2000. — V. 21, № 2. — P. 571–583.
164. Hirotsu, S. Experimental Studies of Structural Phase Transitions in  $\text{CsPbCl}_3$  / S. Hirotsu // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1971. — V. 31, № 2. — P. 552–560.
165. Tozaki, K. Observation of 'hyperfine multistage transition' at the 320 K phase transition in  $\text{CsPbCl}_3$  / K. Tozaki, C. Ishii, A. Kojima // *Physics Letters A*. — 1999. — V. 263, № 3. — P. 203–208.
166. Wang, B. Thermodynamics of cesium lead halide ( $\text{CsPbX}_3$ , X = I, Br, Cl) perovskites / B. Wang, A. Navrotsky // *Thermochimica Acta*. — 2021. — V. 695. — P. 178813.
167. Møller, C. Electrochemical investigation of the transition from tetragonal to cubic caesium plumbo chloride / C. Møller // *Mathematisk-fysiske meddelelser*. — 1960. — V. 32, № 15. — P. 1–21.
168. Holmes, H. Thermodynamic properties of aqueous solutions of the alkali metal chlorides to 250 °C / H. Holmes, R. Mesmer // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1983. — V. 87, № 7. — P. 1242–1255.

169. Monnin, C. Thermodynamics of the CsCl-H<sub>2</sub>O system at low temperatures / C. Monnin, M. Dubois // *European Journal of Mineralogy*. — 1999. — V. 11, № 3. — P. 477–482.

170. Wagman, D. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units / D. Wagman // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 1982. — V. 11, Suppl. № 2.

171. Van Hattem, A. Low-Temperature Heat Capacity of CsPbI<sub>3</sub>, Cs<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub>, and Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> / A. Van Hattem, J. Griveau, E. Colineau [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2023. — V. 127, № 46. — P. 22808–22816.

172. Latimer, W. Methods of Estimating the Entropies of Solid Compounds / W. Latimer // *Journal of the American Chemical Society*. — 1951. — V. 73, № 4. — P. 1480–1482.

173. Ivanov, I. Vapor pressure of methylammonium halides. Part II: Vapor pressure and standard entropy of methylammonium bromide / I. Ivanov, M. Mazurin, D. Tsvetkov [et al.] // *Thermochimica Acta*. — 2019. — V. 674. — P. 58–62.

174. Термические Константы Веществ [Электронный ресурс] // Термические Константы Веществ : [сайт]. — URL: <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html> (дата обращения: 14.01.2024).

175. Jocić M. Ab-initio calculations of temperature dependent electronic structures of inorganic halide perovskite materials / M. Jocić, N. Vukmirović // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2023. — V. 25, № 42. — P. 29017–29031.

176. Motta C. Electron–Phonon Coupling and Polaron Mobility in Hybrid Perovskites from First Principles / C. Motta, S. Sanvito // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*. — 2018. — V. 122, № 2. — P. 1361–1366.

177. Zhou X. Electron–phonon coupling in CsPbBr<sub>3</sub> / X. Zhou, Z. Zhang // *AIP Advances*. — 2020. — V. 10, № 12. — P. 125015.

178. Xie H. All-Inorganic Halide Perovskites as Potential Thermoelectric Materials: Dynamic Cation off-Centering Induces Ultralow Thermal Conductivity / H.

Xie, S. Hao, J. Bao [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 2020. — V. 142, № 20. — P. 9553–9563.

179. Ščajev, P. Anisotropy of Thermal Diffusivity in Lead Halide Perovskite Layers Revealed by Thermal Grating Technique / P. Ščajev, R. Aleksiejūnas, S. Terakawa [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C.* — 2019. — V. 123, № 24. — P. 14914–14920.

180. Naqvi, F. Influence of Halides on Elastic and Vibrational Properties of Mixed-Halide Perovskite Systems Studied by Brillouin and Raman Scattering / F. Naqvi, S. Junaid, J.-H. Ko // *Materials.* — 2023. — V. 16, № 11. — P. 3986.

181. Ma, L. A- or X-site mixture on mechanical properties of APbX<sub>3</sub> perovskite single crystals / L. Ma, W. Li, K. Yang [et al.] // *APL Materials.* — 2021. — V. 9, № 4. — P. 041112.

182. López, C. Dynamic Disorder Restriction of Methylammonium (MA) Groups in Chloride-Doped MAPbBr<sub>3</sub> Hybrid Perovskites: A Neutron Powder Diffraction Study / C. López, M. Álvarez-Galván, M. Martínez-Huerta [et al.] // *Chemistry – A European Journal.* — 2019. — V. 25, № 17. — P. 4496–4500.

183. Mashiyama, H. Disordered Configuration of Methylammonium of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> Determined by Single Crystal Neutron Diffractometry / H. Mashiyama, Y. Kawamura, H. Kasano [et al.] // *Ferroelectrics.* — 2007. — V. 348, № 1. — P. 182–186.

184. Létoublon, A. Elastic Constants, Optical Phonons, and Molecular Relaxations in the High Temperature Plastic Phase of the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> Hybrid Perovskite / A. Létoublon, S. Paofai, B. Rufflé [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters.* — 2016. — V. 7, № 19. — P. 3776–3784.

185. Elbaz, G. Phonon Speed, Not Scattering, Differentiates Thermal Transport in Lead Halide Perovskites / G. Elbaz, W.-L. Ong, E. Doud [et al.] // *Nano Letters.* — 2017. — V. 17, № 9. — P. 5734–5739.

186. Benisek, A. On the nature of the excess heat capacity of mixing / A. Benisek, E. Dachs // *Physics and Chemistry of Minerals*. — 2011. — V. 38, № 3. — P. 185–191.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

При работе с программным пакетом LAMMPS наиболее распространённой размерностью единиц измерения энергии являются килокалории. В силу этого в параметрах взаимодействия, приведённых в таблицах ниже для различных потенциалов, также используется эта единица измерения энергии. Атомы водорода, отмеченные индексом «1» относятся к аминогруппе, а индексом «2» — к метильной группе катиона метиламмония.

Таблица А.1. Значения параметров  $A$ ,  $\rho$  и  $C$  для межатомного потенциала Букингема-Кулона (в форме, соответствующей уравнению (2.7)), использованные при проведении молекулярно-динамического моделирования системы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Пара	$A$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , Å	$C$ , Å <sup>6</sup> ·ккал·моль <sup>-1</sup>
Pb-Pb	70359906	0,131258	0
Pb-Br	103496	0,30368	0
Pb-Cl	103496	0,2917	0
Pb-C	32690390	0,150947	0
Pb-N	32690390	0,150947	0
Br-Br	22793	0,42961	696,9495
Br-Cl	22793	0,4126616	696,9495
Br-C	112936	0,323208	0
Br-N	112936	0,323208	0
Cl-Cl	22793	0,3963	696,9495
Cl-C	112936	0,3104578	0
Cl-N	112936	0,3104578	0

Таблица А.2 — Значения параметров  $\epsilon$  и  $\sigma$  для межатомного потенциала Леннарда-Джонса (в форме, соответствующей уравнению (2.8)), использованные при проведении молекулярно-динамического моделирования системы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Пара	$\epsilon$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	$\sigma$ , Å
Pb-H <sub>1</sub>	0,0140	2,26454
Pb-H <sub>2</sub>	0,0140	2,70999
Br-H <sub>1</sub>	0,574	2,5957
Br-H <sub>2</sub>	0,574	2,9260
Cl-H <sub>1</sub>	0,574	2,4932
Cl-H <sub>2</sub>	0,574	2,8105
C-H <sub>1</sub>	0,0414	2,23440
C-H <sub>2</sub>	0,0414	2,6798
N-H <sub>1</sub>	0,0517	2,1595
N-H <sub>2</sub>	0,0517	1,069
C-C	0,1094	3,39970
C-N	0,1364	3,32480
H <sub>1</sub> -H <sub>2</sub>	0,0157	1,51450
H <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	0,0157	1,06910
H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	0,0157	1,96
N-N	0,17	3,25

Таблица А.3 — Эффективные зарядовые числа  $q$  атомов, входящие в уравнение (2.7), использованные при проведении молекулярно-динамического моделирования системы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Атом	$q$
Pb	+2,03
Cl, Br	-1,13
C	+0,771
N	-1,1
H <sub>1</sub>	+0,54
H <sub>2</sub>	+0,023

Таблица А.4 — Силовые постоянные  $K_{\text{св.}}$  и равновесные длины связей  $r_0$  (для гармонического потенциала в форме (2.9)), использованные при проведении молекулярно-динамического моделирования системы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Связь	$K_{\text{св.}}$ , ккал·Å <sup>-2</sup>	$r_0$ , Å
C-N	587,2	1,499
C-H <sub>2</sub>	677,4	1,091
N-H <sub>1</sub>	738,0	1,033

Таблица А.5 — Силовые постоянные  $K_{\text{угл.}}$  и равновесные углы между связями  $\theta_0$  (для гармонического потенциала в форме (2.10)), использованные при проведении молекулярно-динамического моделирования системы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Угол	$K_{\text{угл.}}$ , ккал·° <sup>-2</sup>	$\theta_0$ , °
N-C-H <sub>2</sub>	98,0	107,91
H <sub>1</sub> -N-C	92,4	110,11
H <sub>2</sub> -C-H <sub>2</sub>	78,0	110,74
H <sub>1</sub> -N-H <sub>1</sub>	81,0	108,11

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1 — Результаты элементного анализа на содержание углерода, азота и водорода в образцах твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3^*$ .

Соединение	Массовая доля элемента, %					
	С		Н		N	
	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	3,5	3,9	1,8	1,8	4,1	4,2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,9}\text{Br}_{0,1})_3$	3,4	3,6	1,7	1,6	3,9	3,9
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,7}\text{Br}_{0,3})_3$	3,1	3,3	1,6	1,5	3,6	3,7
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,6}\text{Br}_{0,4})_3$	3,0	3,1	1,5	1,5	3,5	3,6
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5})_3$	2,9	3,0	1,5	1,3	3,4	3,6
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,4}\text{Br}_{0,6})_3$	2,8	2,9	1,4	1,3	3,3	3,4
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,3}\text{Br}_{0,7})_3$	2,7	2,8	1,4	1,3	3,2	3,3
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	2,5	2,7	1,3	1,2	2,9	3,0

\* Расширенная неопределённость обнаружения (уровень доверия 95%) для всех элементов составляет  $\pm 0,3\%$

Таблица Б.2 — Параметры элементарной ячейки тригалогенплюмбатов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), уточнённые в результате полнопрофильного анализа дифрактограмм по бесструктурному методу Ле Бейла, пространственная группа  $Pnma^*$ .

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$\text{CsPbCl}_3$	5,7904(2)	11,2680(9)	11,3170(4)
$\text{CsPbBr}_3$	8,2548(2)	11,7610(3)	8,2118(2)
$\text{CsPbI}_3$	10,4690(7)	4,8064(3)	17,7910(10)

\* Числа, указанные в скобках — расширенная неопределённость для уровня доверия 95%

Таблица Б.3 — Параметры элементарной ячейки твёрдых растворов ряда  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , уточнённые в результате полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Ритвельда\*.

Соединение	$x$	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å
$\text{CsPbCl}_3$	0	7,9118(8)	11,2521(12)	7,9021(8)
$\text{CsPb}(\text{Cl}_{0,9}\text{Br}_{0,1})_3$	0,1	7,9521(12)	11,3116(16)	7,9452(12)
$\text{CsPb}(\text{Cl}_{0,8}\text{Br}_{0,2})_3$	0,2	7,9810(10)	11,3584(12)	7,9741(10)
$\text{CsPb}(\text{Cl}_{0,7}\text{Br}_{0,3})_3$	0,3	8,0122(10)	11,4089(12)	8,0054(10)
$\text{CsPb}(\text{Cl}_{0,6}\text{Br}_{0,4})_3$	0,4	8,0508(16)	11,4614(22)	8,0417(16)
$\text{CsPb}(\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5})_3$	0,5	8,0784(12)	11,5212(16)	8,0687(12)
$\text{CsPb}(\text{Cl}_{0,4}\text{Br}_{0,6})_3$	0,6	8,1136(16)	11,5774(22)	8,1042(16)
$\text{CsPb}(\text{Cl}_{0,3}\text{Br}_{0,7})_3$	0,7	8,1497(20)	11,6367(28)	8,1373(18)
$\text{CsPb}(\text{Cl}_{0,2}\text{Br}_{0,8})_3$	0,8	8,1847(12)	11,6879(18)	8,1651(12)
$\text{CsPb}(\text{Cl}_{0,1}\text{Br}_{0,9})_3$	0,9	8,2011(14)	11,7407(20)	8,2280(14)
$\text{CsPbBr}_3$	1	8,2521(20)	11,7541(30)	8,2068(20)

\* Числа, указанные в скобках — расширенная неопределённость для уровня доверия 95%

Таблица Б.4 — Параметры элементарной ячейки твёрдых растворов ряда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , уточнённые в результате полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Ритвельда\*.

Соединение	$x$	$a$ , Å
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	0	5,6875(4)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,9}\text{Br}_{0,1})_3$	0,1	5,7129(4)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,8}\text{Br}_{0,2})_3$	0,2	5,7372(4)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,7}\text{Br}_{0,3})_3$	0,3	5,7649(4)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,6}\text{Br}_{0,4})_3$	0,4	5,7914(2)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5})_3$	0,5	5,8135(4)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,4}\text{Br}_{0,6})_3$	0,6	5,8466(6)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,3}\text{Br}_{0,7})_3$	0,7	5,8656(4)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,2}\text{Br}_{0,8})_3$	0,8	5,8947(6)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	1	5,9390(6)

\* Числа, указанные в скобках — расширенная неопределённость для уровня доверия 95%

Таблица Б.5 — Факторы толерантности Гольдшмидта, рассчитанные по уравнению (1.1);  $r_{\text{Cs}^+} = 2,02 \text{ \AA}$  (КЧ=12),  $r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,33 \text{ \AA}$  (КЧ=6), КЧ( $\text{X}^-$ )=6 [154]

Соединение	$r_{\text{X}^-}$ , $\text{\AA}$	$t$
$\text{CsPbCl}_3$	1,67	0,87
$\text{CsPbBr}_3$	1,82	0,86
$\text{CsPbI}_3$	2,06	0,85

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.1 — Температуры фазовых переходов  $Pnma \rightarrow P4/m\bar{3}m$ ,  $T_{tr,1}$ ,  $P4/m\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$ ,  $T_{tr,2}$ , и суммарный тепловой эффект фазового перехода  $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$ ,  $\Delta_{tr}H^\circ$ , твёрдых растворов ряда  $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ .

Соединение	$x$	$T_{tr,1}$ , К	$T_{tr,2}$ , К	$\Delta_{tr}H^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$CsPbCl_3$	0	$308,2 \pm 0,4$	$320,9 \pm 0,1$	$0,29 \pm 0,01$
$CsPbCl_{2,7}Br_{0,3}$	0,1	$306,3 \pm 0,1$	$314,8 \pm 0,4$	$0,34 \pm 0,01$
$CsPbCl_{2,4}Br_{0,6}$	0,2	$306,1 \pm 0,1$	$312,5 \pm 0,2$	$0,30 \pm 0,01$
$CsPbCl_{2,1}Br_{0,9}$	0,3	$305,9 \pm 0,4$	$312,0 \pm 0,4$	$0,29 \pm 0,01$
$CsPbCl_{1,8}Br_{1,2}$	0,4	$308,4 \pm 0,3$	$314,5 \pm 0,2$	$0,26 \pm 0,01$
$CsPbCl_{1,5}Br_{1,5}$	0,5	$312,4 \pm 0,8$	$321,0 \pm 0,2$	$0,27 \pm 0,02$
$CsPbCl_{1,2}Br_{1,8}$	0,6	$320,3 \pm 0,1$	$331,3 \pm 0,1$	$0,28 \pm 0,01$
$CsPbCl_{0,9}Br_{2,1}$	0,7	$323,5 \pm 1,0$	$345,9 \pm 0,1$	$0,35 \pm 0,01$
$CsPbCl_{0,6}Br_{2,4}$	0,8	$329,8 \pm 0,1$	$364,5 \pm 0,5$	$0,37 \pm 0,02$
$CsPbCl_{0,3}Br_{2,7}$	0,9	$329,8 \pm 0,1$	$384,5 \pm 0,1$	$0,48 \pm 0,03$
$CsPbBr_3$	1	$327,7 \pm 0,7$	$405,3 \pm 0,2$	$0,99 \pm 0,04$

\* Числа, указанные после символа «±» отвечают расширенной неопределённости, рассчитанной для уровня доверия 95%

Таблица В.2 — Измеренные величины энтальпий растворения,  $\Delta_{\text{sol}}H_{298}$ , тригалогенп्लомбатов цезия  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и соответствующих бинарных галогенидов в различных растворителях при  $T = 298,15 \text{ K}$  и  $P^\circ = 1 \text{ атм}$ ,  $m$  — моляльная концентрация конечного раствора по растворяемому веществу\*.

Соединение	Растворитель	$m$ , моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{sol}}H_{298}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
CsCl	Водный раствор Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2,42 моль·кг <sup>-1</sup> воды)	6,1 ± 0,2	+11,74 ± 0,12
PbCl <sub>2</sub>		5,6 ± 0,3	+10,69 ± 0,47
CsPbCl <sub>3</sub>		5,7 ± 0,1	+29,91 ± 0,27
CsCl	ДМСО-вода (10 мас. % воды)	6,8 ± 0,2	+ 6,12 ± 0,28
PbCl <sub>2</sub>		6,7 ± 0,1	-13,77 ± 0,52
CsPbCl <sub>3</sub>		6,8 ± 0,1	+ 0,55 ± 0,22
CsBr		5,2 ± 0,2	+ 3,92 ± 0,05
PbBr <sub>2</sub>		5,2 ± 0,1	-27,12 ± 0,42
CsPbBr <sub>3</sub>		5,3 ± 0,1	-11,89 ± 0,17
CsI		5,4 ± 0,2	- 3,95 ± 0,02
PbI <sub>2</sub>		5,4 ± 0,1	-31,28 ± 0,31
CsPbI <sub>3</sub>		5,3 ± 0,1	-18,24 ± 0,20

\* Числа, указанные после символа «±» отвечают расширенной неопределённости, рассчитанной для уровня доверия 95%

Таблица В.3 — Изменения стандартных энергий Гиббса реакций деградации соединений ряда CsPbX<sub>3</sub>\* при 298,15 К.

Уравнение реакции	$\Delta_r G_{298}^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>			
	CsPbCl <sub>3</sub> (ромб.)	CsPbBr <sub>3</sub> (ромб.)	CsPbI <sub>3</sub> (ромб.)	CsPbI <sub>3</sub> (куб.)
3.19	278,11 ± 1,21	254,57 ± 2,70	202,55 ± 2,68	195,51 ± 2,74
3.20	142,86 ± 1,21	90,46 ± 2,70	0,82 ± 2,68	-6,22 ± 2,74
3.21	403,32 ± 1,21	327,80 ± 2,70	187,30 ± 2,68	180,26 ± 2,74
3.22	174,15 ± 1,21	150,61 ± 2,70	98,60 ± 2,68	91,56 ± 2,74
3.23	105,79 ± 1,21	53,39 ± 2,70	-36,25 ± 2,68	-43,29 ± 2,74
3.24	262,29 ± 1,21	186,79 ± 2,70	46,27 ± 2,68	39,24 ± 2,74
3.25	101,17 ± 1,21	77,63 ± 2,70	25,62 ± 2,68	18,58 ± 2,74
3.26	100,75 ± 1,21	48,36 ± 2,70	-41,29 ± 2,68	-48,33 ± 2,74
3.27	189,32 ± 1,21	113,79 ± 2,70	-26,70 ± 2,68	-33,74 ± 2,74
3.28	184,28 ± 1,21	108,76 ± 2,70	-31,74 ± 2,68	-38,78 ± 2,74
3.29	8,89 ± 1,21	12,68 ± 2,70	13,03 ± 2,68	5,99 ± 2,74

\* Числа, указанные после символа «±» отвечают расширенной неопределённости, рассчитанной для уровня доверия 95%

Таблица В.4 — Установленные экспериментально теплоты растворения твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ,  $\Delta_{\text{sol}}H_x$ , в указанных растворителях при  $T = 298,15 \text{ K}$  и  $P^\circ = 1 \text{ атм}$ ;  $m$  — моляльная концентрация конечного раствора по растворяемому веществу\*.

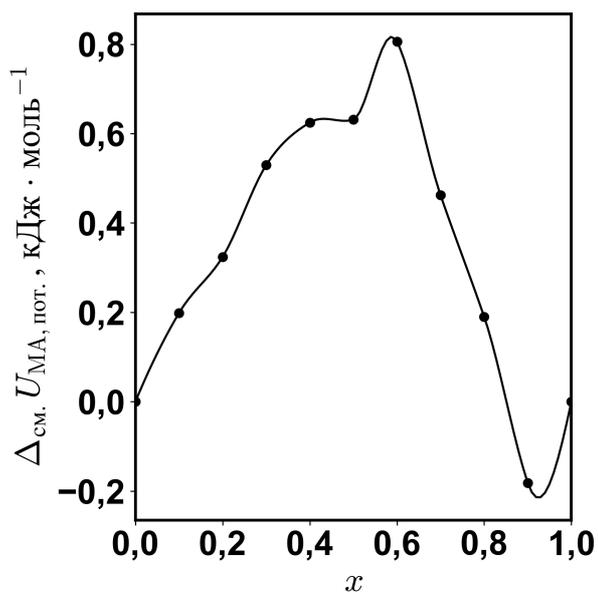
Соединение	$x$	Растворитель	$m \times 10^3$ , моль·кг <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{sol}}H_x$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	0	ДМСО	$2,000 \pm 0,004$	$-22,17 \pm 0,31$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$	0,1		$2,001 \pm 0,004$	$-25,22 \pm 0,19$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{2,4}\text{Br}_{0,6}$	0,2		$2,001 \pm 0,003$	$-27,16 \pm 0,25$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{2,1}\text{Br}_{0,9}$	0,3		$2,001 \pm 0,003$	$-30,90 \pm 0,46$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{1,8}\text{Br}_{1,2}$	0,4		$2,000 \pm 0,006$	$-32,18 \pm 0,29$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$	0,5		$2,001 \pm 0,003$	$-35,19 \pm 0,51$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{1,2}\text{Br}_{1,8}$	0,6		$2,000 \pm 0,004$	$-37,76 \pm 0,07$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{0,9}\text{Br}_{2,1}$	0,7		$2,004 \pm 0,003$	$-39,45 \pm 0,17$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{0,6}\text{Br}_{2,4}$	0,8		$2,002 \pm 0,003$	$-41,12 \pm 0,15$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	1		$2,001 \pm 0,003$	$-43,63 \pm 0,22$
$\text{CsPbCl}_3$	0	Водный раствор HCl, $c = 0,1$ моль·дм <sup>-3</sup>	$1,003 \pm 0,002$	$+49,47 \pm 0,15$
$\text{CsPbCl}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$	0,1		$1,000 \pm 0,003$	$+52,38 \pm 0,74$
$\text{CsPbCl}_{2,4}\text{Br}_{0,6}$	0,2		$1,004 \pm 0,002$	$+53,29 \pm 1,54$
$\text{CsPbCl}_{2,1}\text{Br}_{0,9}$	0,3		$0,999 \pm 0,002$	$+55,16 \pm 1,19$
$\text{CsPbCl}_{1,8}\text{Br}_{1,2}$	0,4		$0,997 \pm 0,003$	$+58,72 \pm 0,21$
$\text{CsPbCl}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$	0,5		$1,003 \pm 0,002$	$+61,11 \pm 0,83$
$\text{CsPbCl}_{1,2}\text{Br}_{1,8}$	0,6		$1,000 \pm 0,002$	$+62,90 \pm 3,46$
$\text{CsPbCl}_{0,9}\text{Br}_{2,1}$	0,7		$0,999 \pm 0,002$	$+64,79 \pm 4,40$
$\text{CsPbCl}_{0,6}\text{Br}_{2,4}$	0,8		$1,004 \pm 0,002$	$+66,53 \pm 0,73$
$\text{CsPbCl}_{0,3}\text{Br}_{2,7}$	0,9		$1,000 \pm 0,001$	$+69,43 \pm 0,88$
$\text{CsPbBr}_3$	1	$1,003 \pm 0,008$	$+70,75 \pm 0,35$	

\* Числа, указанные после символа «±» отвечают расширенной неопределённости, рассчитанной для уровня доверия 95%

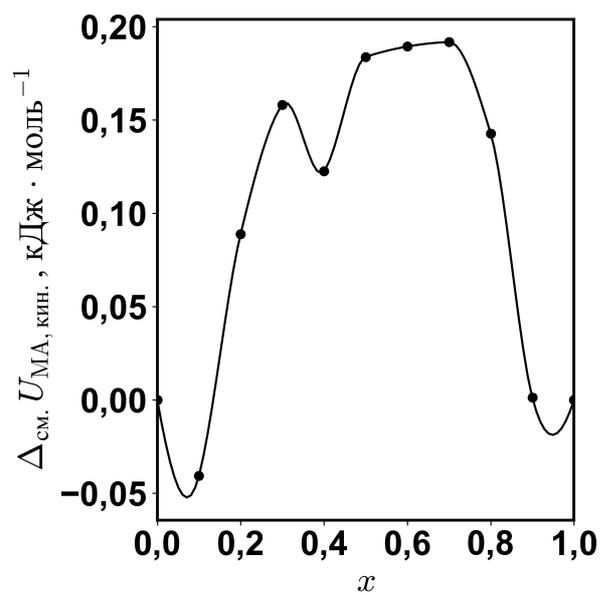
Таблица В.5 — Стандартные энтальпии смешения твёрдых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ,  $\Delta_{\text{см.}}H_x$ , при  $T = 298,15 \text{ К}$  и  $P^\circ = 1 \text{ атм}$ , рассчитанные по уравнению (3.35).

Соединение	$x$	$\Delta_{\text{см.}}H_x$ , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	0	0
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$	0,1	$0,91 \pm 0,34$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{2,4}\text{Br}_{0,6}$	0,2	$0,69 \pm 0,35$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{2,1}\text{Br}_{0,9}$	0,3	$2,29 \pm 0,51$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{1,8}\text{Br}_{1,2}$	0,4	$1,43 \pm 0,36$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$	0,5	$2,29 \pm 0,54$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{1,2}\text{Br}_{1,8}$	0,6	$2,72 \pm 0,19$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{0,9}\text{Br}_{2,1}$	0,7	$2,25 \pm 0,25$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{0,6}\text{Br}_{2,4}$	0,8	$1,78 \pm 0,24$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	1	0
$\text{CsPbCl}_3$	0	0
$\text{CsPbCl}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$	0,1	$-0,79 \pm 0,76$
$\text{CsPbCl}_{2,4}\text{Br}_{0,6}$	0,2	$+0,43 \pm 1,55$
$\text{CsPbCl}_{2,1}\text{Br}_{0,9}$	0,3	$+0,69 \pm 1,20$
$\text{CsPbCl}_{1,8}\text{Br}_{1,2}$	0,4	$-0,74 \pm 0,27$
$\text{CsPbCl}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$	0,5	$-1,00 \pm 0,85$
$\text{CsPbCl}_{1,2}\text{Br}_{1,8}$	0,6	$-0,67 \pm 3,47$
$\text{CsPbCl}_{0,9}\text{Br}_{2,1}$	0,7	$-0,42 \pm 4,41$
$\text{CsPbCl}_{0,6}\text{Br}_{2,4}$	0,8	$-0,04 \pm 0,78$
$\text{CsPbCl}_{0,3}\text{Br}_{2,7}$	0,9	$-0,81 \pm 0,94$
$\text{CsPbBr}_3$	1	0

\* Числа, указанные после символа «±» отвечают расширенной неопределённости, рассчитанной для уровня доверия 95%



(a)



(б)

Рисунок В.1 — Избыточные величины (а) потенциальной и (б) кинетической энергии катиона метиламмония в ряду твёрдых растворов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , рассчитанные по данным молекулярно-динамического моделирования

Таблица В.6 — Температуры Дебая,  $\theta_D$ , и величины избыточной колебательной энтропии при  $T = 298,15$  К,  $\Delta S_{\text{кол.}}$ , для твёрдых растворов в рядах  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , рассчитанные из рентгеноструктурных данных по уравнениям (2.13) и (2.14) соответственно\*.

Соединение	$x$	$\theta_D$ , К	$\Delta S_{\text{кол.}}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	0	$104 \pm 6$	0
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$	0,1	$99 \pm 5$	$0,33 \pm 1,95$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{2,4}\text{Br}_{0,6}$	0,2	$103 \pm 9$	$-1,64 \pm 2,54$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{2,1}\text{Br}_{0,9}$	0,3	$92 \pm 5$	$0,47 \pm 1,80$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{1,8}\text{Br}_{1,2}$	0,4	$90 \pm 5$	$-0,01 \pm 1,71$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$	0,5	$82 \pm 4$	$1,42 \pm 1,54$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{1,2}\text{Br}_{1,8}$	0,6	$74 \pm 2$	$3,02 \pm 1,32$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{0,9}\text{Br}_{2,1}$	0,7	$76 \pm 4$	$1,15 \pm 1,70$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{0,6}\text{Br}_{2,4}$	0,8	$78 \pm 6$	$-0,50 \pm 2,19$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	1	$70 \pm 4$	0
$\text{CsPbCl}_3$	0	$91 \pm 3$	0
$\text{CsPbCl}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$	0,1	$78 \pm 2$	$3,26 \pm 0,97$
$\text{CsPbCl}_{2,4}\text{Br}_{0,6}$	0,2	$75 \pm 1$	$3,48 \pm 0,82$
$\text{CsPbCl}_{2,1}\text{Br}_{0,9}$	0,3	$73 \pm 1$	$3,61 \pm 0,75$
$\text{CsPbCl}_{1,8}\text{Br}_{1,2}$	0,4	$71 \pm 2$	$3,45 \pm 0,79$
$\text{CsPbCl}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$	0,5	$81 \pm 2$	$-0,34 \pm 0,82$
$\text{CsPbCl}_{1,2}\text{Br}_{1,8}$	0,6	$68 \pm 1$	$3,14 \pm 0,69$
$\text{CsPbCl}_{0,9}\text{Br}_{2,1}$	0,7	$65 \pm 1$	$3,65 \pm 0,70$
$\text{CsPbCl}_{0,6}\text{Br}_{2,4}$	0,8	$69 \pm 1$	$1,18 \pm 0,72$
$\text{CsPbCl}_{0,3}\text{Br}_{2,7}$	0,9	$66 \pm 1$	$1,50 \pm 0,76$
$\text{CsPbBr}_3$	1	$68 \pm 2$	0

\* Числа, указанные после символа « $\pm$ » отвечают расширенной неопределённости, рассчитанной для уровня доверия 95%

Таблица В.7 — Температуры Дебая,  $\theta_D$ , и величины избыточной колебательной энтропии при  $T = 298,15$  К,  $\Delta S_{\text{кол.}}$ , для твёрдых растворов в рядах  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , рассчитанные из опубликованных величин скоростей звуковых волн по уравнениям (2.13) и (2.22)\*.

Соединение	$x$	$\theta_D$ , К	$\Delta S_{\text{кол.}}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Метод	Источник
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	0	$217 \pm 4$	0	LITG**	[179]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{Br}$	0,33	$180 \pm 4$	$2,72 \pm 0,71$	LITG**	[179]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	1	$167 \pm 4$	0	LITG**	[179]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	0	$118 \pm 5$	0	БС***	[180]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{2,5}\text{Br}_{0,5}$	0,1667	$114 \pm 5$	$0,17 \pm 1,51$	БС***	[180]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{Br}$	0,33	$112 \pm 5$	$0,27 \pm 1,46$	БС***	[180]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$	0,5	$108 \pm 5$	$0,76 \pm 1,46$	БС***	[180]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	1	$105 \pm 5$	0	БС***	[184]

\* Числа, указанные после символа « $\pm$ » отвечают расширенной неопределённости, рассчитанной для уровня доверия 95%

\*\* LITG — Light-Induced Transient Grating, метод индуцированных светом дифракционных решёток

\*\*\*БС — Бриллюэновская спектроскопия

Таблица В.8 — Температуры Дебая,  $\theta_D$ , и величины избыточной колебательной энтропии при  $T = 298,15$  К,  $\Delta S_{\text{кол.}}$ , для твёрдых растворов в рядах  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , рассчитанные из структурных данных (нейтронография), опубликованных в литературе, по уравнениям (2.13) и (2.14) соответственно\*.

Соединение	$x$	$\theta_D$ , К	$\Delta S_{\text{кол.}}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Источник
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	0	$104 \pm 3$	0	[182]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{Br}$	0,33	$99 \pm 6$	$0,46 \pm 1,56$	[182]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$	0,5	$83 \pm 2$	$4,36 \pm 0,88$	[182]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$	0,67	$85 \pm 3$	$3,41 \pm 1,20$	[182]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	1	$94 \pm 5$	0	[183]

\* Числа, указанные после символа « $\pm$ » отвечают расширенной неопределённости, рассчитанной для уровня доверия 95%

Таблица В.9 — Температуры Дебая,  $\theta_D$ , и величины избыточной колебательной энтропии при  $T = 298,15$  К,  $\Delta S_{\text{кол.}}$ , для твёрдых растворов в рядах  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , рассчитанные из опубликованных значений механических констант\* (уравнения (2.13) и (2.23)-(2.25)\*\*.

Соединение	$x$	$\theta_D$ , К	$\Delta S_{\text{кол.}}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Метод	Источник
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	0	$168 \pm 11$	0	PXRD***	[158]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{2,1}\text{Br}_{0,9}$	0,3	$164 \pm 10$	$-0,26 \pm 1,92$	PXRD***	[158]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{0,9}\text{Br}_{2,1}$	0,7	$153 \pm 9$	$0,33 \pm 1,78$	PXRD***	[158]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	1	$150 \pm 8$	0	PXRD***	[158]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	0	$156 \pm 2$	0	Н/И****	[181]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{1,2}\text{Br}_{1,8}$	0,6	$143 \pm 2$	$0,73 \pm 0,36$	Н/И****	[181]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	1	$142 \pm 1$	0	Н/И****	[181]

\* Коэффициент Пуассона для  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  был принят равным 0,33 [185], для  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  — 0,29 [185], а для твёрдых растворов — 0,31 (среднее значение)

\*\* Числа, указанные после символа « $\pm$ » отвечают расширенной неопределённости, рассчитанной для уровня доверия 95%

\*\*\* PXRD — порошковая рентгеновская дифракция

\*\*\*\*Н/И — наноиндентирование