

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Мазурин Максим Олегович

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

1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург — 2024

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент **Цветков Дмитрий Сергеевич**

Официальные оппоненты:

Зверева Ирина Алексеевна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор кафедры химической термодинамики и кинетики

Хван Александра Вячеславовна, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», главный научный сотрудник лаборатории химической термодинамики кафедры физической химии


Жидков Иван Сергеевич, кандидат физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), доцент кафедры электрофизики

Защита состоится «27» июня 2024 года в 13:00
на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01
по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=5987>

Автореферат разослан «__» мая 2024 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

 Аксенова Татьяна Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 [1, 2], 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 [3, 4].

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 [5, 6]. Данная проблема 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. 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 [7–9]. 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 встает в связи с тем обстоятельством, что, несмотря на упомянутую кажущуюся стабилизацию твёрдых растворов перовскитоподобных галогенидов в реакциях термической дегградации и их взаимодействия с атмосферными газами, для них оказывается весьма характерным процесс обратимой дегградации под действием света [10–12]. 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 перовскитных галогенидов является актуальной задачей. Частичному решению данной проблемы и посвящена настоящая работа.

Объект и предмет исследования

В качестве объектов исследования были выбраны тернарные галогениды 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 составов твёрдых растворов был продиктован двумя факторами. Во-первых, большей простотой препаративной работы с хлоридами и бромиды 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.

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является систематическое экспериментальное исследование термодинамики образования перовскитоподобных галогенидов состава 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 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 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 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 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); результаты сравнительного анализа термодинамики образования тернарных галогенидов 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 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 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 дегградации перовскитоподобных галогенидов.

Теоретическая и практическая значимость исследования

1. Полученные в результате настоящей работы термодинамические характеристики тернарных галогенидов 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 тезиса 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы и степени её разработанности, сформулированы цель и задачи работы, суммированы положения, выносимые на защиту.

В первом разделе представлен обзор современной литературы, посвящённой тернарным галогенидам со структурой перовскита. Рассмотрено разнообразие составов и структур полностью неорганических и органо-неорганических перовскитоподобных галогенидов, выделены основные направления потенциального использования данных соединений, в частности — направление «перовскитной фотовольтаики». Затронут вопрос о неустойчивости тернарных галогенидов, наиболее перспективных для использования в качестве светопоглощающих компонентов солнечных батарей, показано применение термодинамического анализа для оценки устойчивости соединений данного класса. Рассмотрено использование разнообразных твёрдых растворов замещения как материалов, обладающих увеличенным сроком эксплуатации в реальных условиях по сравнению с индивидуальными соединениями (то есть проявляющих кажущуюся повышенную устойчивость в различных её аспектах). Затронута проблема фотоиндуцированного расслоения, характерная для твёрдых растворов замещения перовскитоподобных галогенидов, приведены основные свидетельства и существующие теории, описывающие данное явление.

Во втором разделе описана методологическая часть проведённого исследования. Рассматриваемые в работе индивидуальные перовскитоподобные галогениды CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) были получены в основном растворными методами синтеза (кристаллизацией из насыщенных растворов в галогенводородных кислотах, диметилсульфоксиде или диметилформамиде). Твёрдые растворы $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ были получены методом твердофазного синтеза (спекание шихты бинарных галогенидов) при температурах 350 °C и 150–190 °C соответственно. Фазовый состав синтезированных веществ контролировали методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы порошков исследуемых веществ получали при комнатной температуре с использованием дифрактометров Inel Equinox 3000 (Inel SAS, Франция) и Shimadzu

XRD 7000 (Shimadzu, Япония), излучение Cu K α . Полнопрофильный анализ дифрактограмм по методам Ле Бейла (для уточнения параметров элементарной ячейки) и Ритвельда (для уточнения полных структурных моделей) осуществляли с использованием программного пакета GSAS-II. Для твёрдых растворов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ был дополнительно проведён (сотрудниками Группы элементного анализа ИОС УрО РАН, г. Екатеринбург) элементный анализ с целью установления содержания углерода, водорода и азота с использованием CHN-анализатора PE-2400 (Perkin Elmer, США).

Эксперименты по установлению энтальпий растворения индивидуальных тернарных галогенидов ряда CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) проводили с использованием калориметра Кальве оригинальной конструкции. В качестве калориметрической жидкости для данных соединений использовали смесь диметилсульфоксид-вода (10 мас. % воды). Для CsPbCl_3 дополнительно была проведена серия экспериментов с использованием водного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (молярная концентрация $m = 2,42$ моль \cdot кг $^{-1}$ воды) в качестве растворителя. В экспериментах по измерению энтальпий растворения всех исследуемых твёрдых растворов использовали изопериболический калориметр растворения оригинальной конструкции. Для твёрдых растворов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ в качестве калориметрической жидкости использовали диметилсульфоксид, а для твёрдых растворов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ — водный раствор соляной кислоты ($c = 0,1$ моль \cdot л $^{-1}$). На основе полученных экспериментальных энтальпий растворения твёрдых растворов и крайних членов соответствующих рядов рассчитывали величины энтальпии смешения твёрдых растворов. Оценку колебательной энтропии смешения для систем $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ и $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ производили на основе взаимосвязи колебательной энтропии кристаллов с их характеристическими температурами Дебая. Величины последних вычисляли из тепловых изотропных факторов, полученных в ходе полнопрофильного анализа рентгеновских дифрактограмм твёрдых растворов и индивидуальных тернарных галогенидов. Измерение температур и энтальпий фазовых переходов в твёрдых растворах и крайних членах ряда $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием высокотемпературного калориметра МНТС 96 (Setaram, Франция).

В качестве вспомогательного использовали метод молекулярно-динамического моделирования кристаллов твёрдых растворов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x \in [0; 1]$ с шагом 0,1). Для каждого состава x генерировали 5 различных начальных конфигураций симуляционной сверхячейки (размером $4 \times 4 \times 4$ перовскитных ячеек каждая с уникальным распределением атомов галогена по X-подрешётке перовскитной структуры и уникальным распределением пространственных ориентаций катионов метиламмония) и проводили для каждой симуляцию изобарно-изотермического (NPT) ансамбля частиц общей длительностью 2 нс.

Третий раздел посвящён описанию результатов проведённых натуральных и численных экспериментов. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что все синтезированные в рамках настоящей работы порошки чистых соединений и твёрдых растворов содержали единственную фазу целевого вещества, кроме твёрдого раствора состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{0,1}\text{Br}_{0,9})_3$. Для всех исследуемых метиламмоний-содержащих веществ экспериментально установленное содержание углерода, водорода и азота соответствовало рассчитанному по химическим формулам в пределах неопределённости измерения.

Дифрактограммы порошков чистых тригалогенплюмбатов CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) были проиндексированы в рамках пространственной группы $Pnma$ ромбической сингонии. 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 проиндексированы в рамках пространственных групп $Pnma$ и

$Pm\bar{3}m$ соответственно. 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 CsPbCl_3 , CsPbBr_3 и их твёрдые растворы $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ обладают ромбически искажённой перовскитной структурой (пространственная группа $Rnma$), а устойчивая в стандартных условиях ромбическая фаза $\delta\text{-CsPbI}_3$ (пространственная группа $Rnma$) вообще не является перовскитной. Для цезий-содержащих 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).

Параметры элементарной ячейки для твёрдых растворов (в устойчивых при комнатной температуре модификациях), уточнённые в результате полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Ритвельда приведены на рисунке 1.

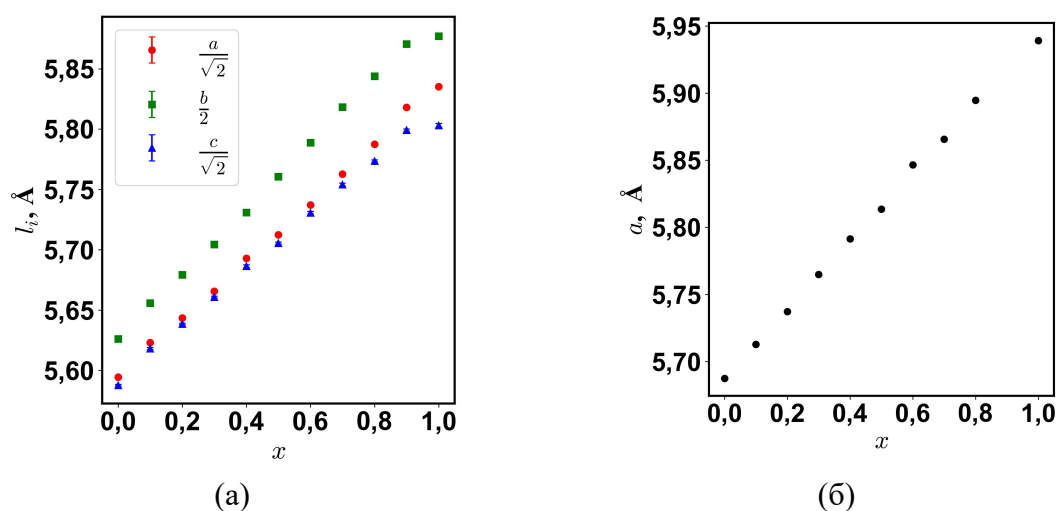


Рисунок 1 — Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твёрдых растворов: (а) $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, псевдокубические параметры, (б) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$; величины расширенной неопределённости меньше размера символов

Установлено, что в обоих рядах твёрдых растворов изменения параметров элементарной ячейки имеют характер, близкий к линейному, в особенности для ряда $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$. Основное различие в эволюции параметров элементарной ячейки обусловлено различной симметрией кристаллов в данных системах. В отличие от кубических кристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, структура твёрдых растворов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ описывается в рамках ромбической сингонии, 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 отношений), приведённых на одну перовскитную ячейку: $\frac{c}{a}$ и $\frac{b}{\sqrt{2}a}$. Зависимость данных величин от состава твёрдого раствора представлена на рисунке 2. На данной диаграмме хорошо видно увеличение ромбических искажений в ряду $\text{CsPbCl}_3\text{—CsPbBr}_3$ как увеличение отклонения обоих осевых соотношений от единицы. Помимо этого, изменение величины ромбических искажений в ряду твёрдых растворов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ происходит неравномерно. Основными особенностями эволюции искажений являются её нелинейность и наличие выраженной области резкого изменения её характера. При последовательном замещении ионов Cl^- на Br^- в структуре CsPbCl_3 ромбические искажения эволюционируют в

сторону увеличения отношения $\frac{b}{\sqrt{2}a}$ при почти постоянном $\frac{c}{a}$, лишь немногим отличающемся от единицы. С другой же стороны, замещение ионов Br^- в структуре CsPbBr_3 ионами Cl^- приводит к достаточно резкому возрастанию обоих осевых отношений. При этом точка перехода между этими двумя трендами расположена не симметрично относительно крайних составов, а оказывается значительно сдвинутой в область составов с бóльшим содержанием ионов Br^- ($x \sim 0,7-0,8$).

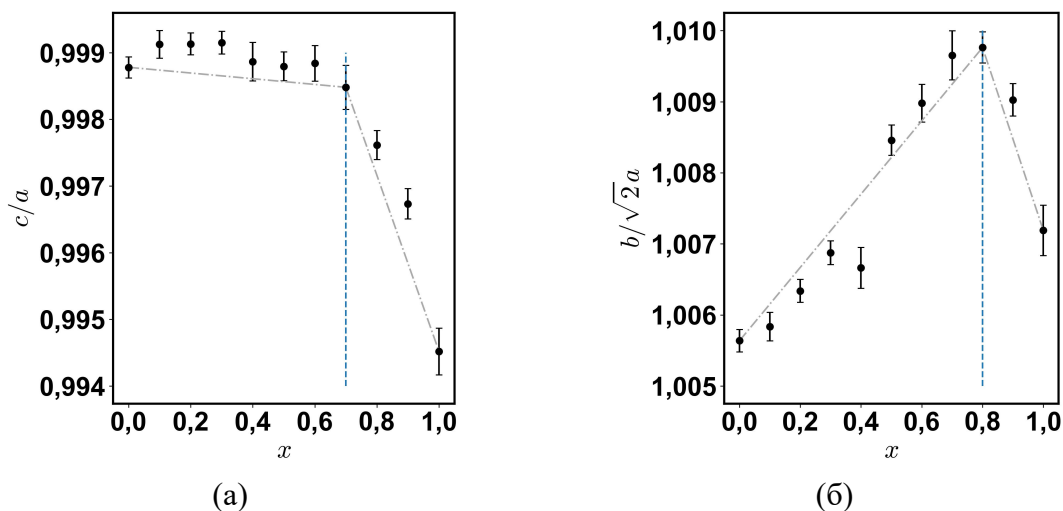
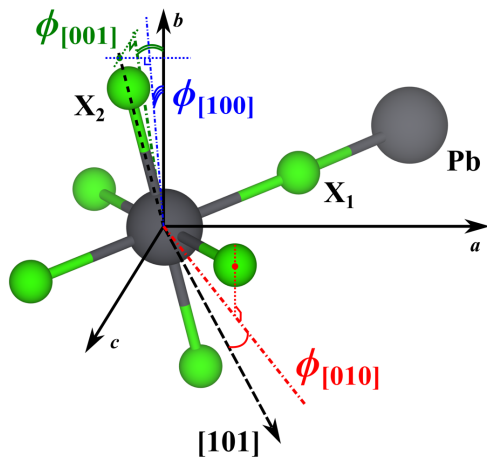


Рисунок 2 — Изменение осевых отношений: (а) $\frac{c}{a}$ и (б) $\frac{b}{\sqrt{2}a}$ в ряду твёрдых растворов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ в зависимости от степени замещения, x ; пунктирные линии разделяют области с различным характером изменения ромбических искажений, штрихпунктирные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

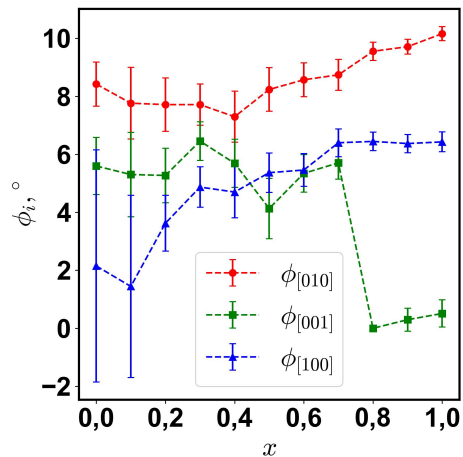
Поскольку проявление наблюдаемых ромбических искажений связано с возникновением в перовскитной структуре коллективных (упорядоченных) взаимных поворотов октаэдров относительно друг друга и деформацией химических связей, были также проанализированы концентрационные зависимости углов поворота октаэдров, длин связей Pb-X , а также избыточные величины последних (рассчитанные по аналогии термодинамических функций смещения).

Возникающие поворотные искажения можно охарактеризовать тремя углами, показанными на рисунке 3а: углом поворота октаэдра вокруг направления $[010]$ (оси b), $\phi_{[010]}$, углом поворота вокруг направления $[001]$ (оси c), $\phi_{[001]}$, и углом поворота вокруг направления $[100]$ (оси a), $\phi_{[100]}$. Как видно из рисунка 3б, по мере увеличения x происходит переход от углов, характерных для CsPbCl_3 к углам, характерным для CsPbBr_3 , причём угол $\phi_{[001]}$ демонстрирует скачкообразное изменение вблизи состава с $x = 0,7$.

Данная точка разграничивает две области с различными характерами эволюции углов поворота. Последовательное замещение ионов Cl^- в структуре CsPbCl_3 ионами 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. В то же время, замещение ионов Br^- в структуре CsPbBr_3 ионами Cl^- сопровождается прежде всего последовательным уменьшением угла поворота октаэдров в плоскости ac и лишь небольшим уменьшением наклона октаэдров по направлению оси a .



(a)



(б)

Рисунок 3 — (а) Схематическое изображение углов поворота октаэдра в кристаллической структуре перовскита CsPbX_3 ; (б) зависимость углов поворота октаэдров в ряду твёрдых растворов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ от степени замещения, x

Концентрационные зависимости избыточных величин длин связей $d(\text{Pb-X}_1)$ и $d(\text{Pb-X}_2)$ приведены на рисунке 4.

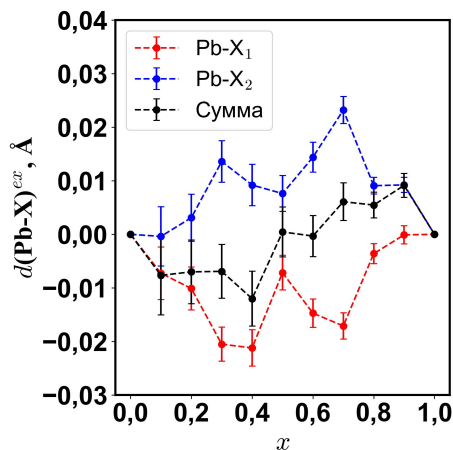


Рисунок 4 — Зависимости избыточных длин связей Pb-X в ряду твёрдых растворов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ от степени замещения x

Как можно заметить, и для экваториальных, Pb-X_1 , и для аксиальных, Pb-X_2 связей наблюдаются значительные отклонения (до $0,02 \text{ \AA}$) изменения длин связей от линейного характера. Образование твёрдых растворов сопровождается избыточным удлинением аксиальных связей Pb-X_2 и избыточным укорочением экваториальных связей Pb-X_1 , 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 $x \in \{0,3; 0,5; 0,7\}$). Сумма данных избыточных величин оказывается вследствие противоположности их знаков достаточно небольшой величиной, а вследствие их асимметрии величиной знакопеременной: в области твёрдых растворов, обогащённых ионами Cl^- ($x < \sim 0,6$) наблюдается небольшое суммарное избыточное укорочение связей Pb-X , а в области растворов, обогащённых ионами Br^- ($x > \sim 0,6$) — небольшое избыточное удлинение.

Причину наблюдаемой асимметрии эволюции структурных параметров можно связать с различием механических свойств крайних членов ряда, поскольку наблюдаемый характер изменения ромбических искажений в ряду твёрдых растворов в

целом согласуется с полученными экспериментально в работе [13] величинами сжимаемости кристаллов CsPbCl_3 и CsPbBr_3 по отдельным кристаллографическим направлениям, K_l ($l = a, b, c$).

Для CsPbCl_3 константы сжимаемости соотносятся как $K_a \approx K_c > K_b$, то есть, при увеличении внешнего давления сжатие решётки происходит почти одинаково вдоль направлений a и c ($\frac{c}{a} \approx \text{const}$) и превышает по абсолютной величине сжатие вдоль направления b , что приводит к суммарному увеличению соотношения $\frac{b}{\sqrt{2}a}$. Если рассматривать возникающие напряжения при замещении в кристалле CsPbCl_3 ионов 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 $\frac{c}{a}$ и увеличение $\frac{b}{\sqrt{2}a}$), что и наблюдается экспериментально. Аналогичным образом напряжения, возникающие при замещении в кристалле CsPbBr_3 ионов Br^- ионами меньшего радиуса, можно рассматривать как локальное понижение давления в решётке (приводящее к локальному расширению окружения). В случае 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 $\frac{c}{a}$ и $\frac{b}{\sqrt{2}a}$, что также согласуется с нашими наблюдениями. Из этого следует, что характер эволюции ромбических искажений в твёрдых растворах $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ можно (по крайней мере, на качественном уровне) оценить по анизотропии сжимаемости крайних составов: CsPbCl_3 для твёрдых растворов с условно небольшой степенью замещения x , и CsPbBr_3 для твёрдых растворов с условно большими значениями x .

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были определены температуры и энтальпии фазовых переходов в твёрдых растворах ряда $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$. Как и крайние члены ряда данные твёрдые растворы претерпевают три фазовых перехода первого рода выше комнатной температуры, сопровождающихся последовательным изменением пространственной группы без изменения перовскитного структурного мотива: $Pnma \rightarrow Cmc21 \rightarrow P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$. В силу близости температур и сильного перекрывания пиков на зависимостях теплового потока от времени и теплового потока от температуры в настоящей работе надёжно удалось определить только температуры двух переходов: $Pnma \rightarrow Cmc21$ (далее имеет подстрочный индекс 1) и $P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$ (подстрочный индекс 2), а также тепловой эффект суммарного перехода $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$. Концентрационные зависимости данных величин представлены на рисунке 5.

Наиболее важными особенностями представленных зависимостей являются их немонотонность и выраженная нелинейность. 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 $Pnma \rightarrow Cmc21$ наблюдаются уже два экстремума: достаточно размытые минимум при $x \sim 0,3$ и максимум при $x \sim 0,8$. Кроме того, температуры обсуждаемых фазовых переходов несколько сближаются в интервале $x \in [0; 0,4]$ и далее последовательно удаляются друг от друга, причём наиболее резко при $x > 0,6$. Немонотонный характер изменения с явной асимметрией демонстрирует также и величина суммарной энтальпии фазового перехода $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$.

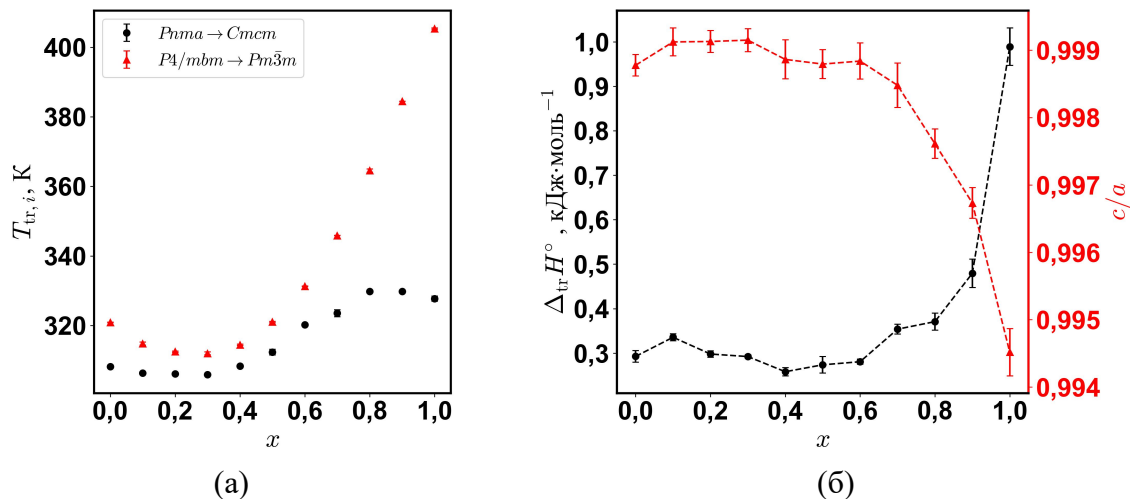


Рисунок 5 — (а) Температуры фазовых переходов $Pnma \rightarrow Cmcn$ (чёрные точки), $T_{\text{tr},1}$, и $P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$ (красные треугольники), $T_{\text{tr},2}$; (б) сопоставление зависимостей суммарного теплового эффекта фазового перехода $P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$ (чёрные точки) и осевого соотношения $\frac{c}{a}$ (красные треугольники) от состава твёрдого раствора $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Наблюдаемые изменения характеристик данных фазовых переходов показывают согласие с основными тенденциями в эволюции ромбических искажений и углов деформации, описанными выше. В перовскитных системах ABX_3 проявление серии подобных фазовых переходов, сопровождающихся повышением симметрии кристалла, $Pnma \rightarrow Cmcn \rightarrow P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$, связано с последовательным изменением числа и характера взаимных поворотов октаэдров $[\text{BX}_6]$. В наиболее симметричной высокотемпературной кубической фазе $Pm\bar{3}m$ упорядоченные взаимные повороты октаэдров отсутствуют полностью. При снижении температуры происходит вымораживание отдельных видов движения октаэдров, что приводит к их коллективной ориентации и понижению наблюдаемой симметрии кристалла. 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.

При осуществлении превращения $Pm\bar{3}m \rightarrow P4/mbm$ происходит коллективный синфазный поворот октаэдров вокруг одной из осей псевдокубической ячейки. Данный поворот (вокруг оси b) в рамках нашего структурного описания выражается углом $\phi_{[010]}$. 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 $P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$ ($T_{\text{tr},2}$) с точки зрения немонотонности и нелинейности (см. рисунок 6).

Аналогичное сходство в характере изменения можно наблюдать и между зависимостями величины суммарного теплового эффекта перехода $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$ и осевого соотношения $\frac{c}{a}$ от состава твёрдого раствора (см. рисунок 5б).

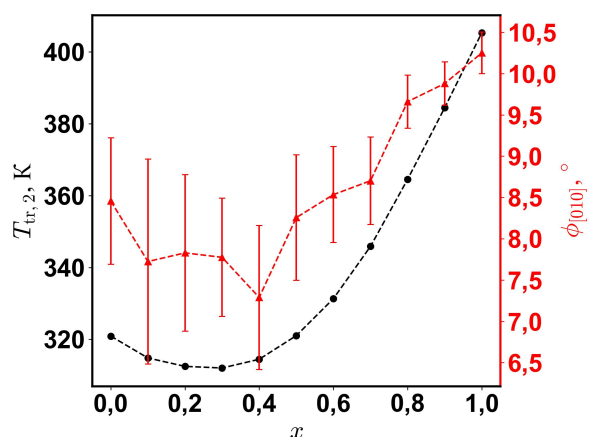


Рисунок 6 — Сопоставление зависимостей температуры фазового перехода $P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$, $T_{tr,2}$ (чёрные точки), и угла поворота октаэдров $\phi_{[010]}$ (красные треугольники) от состава твёрдого раствора $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Поскольку фазовый переход $P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$ вносит наибольший вклад в суммарный тепловой эффект перехода $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$ и в то же время связан с изменением угла $\phi_{[010]}$, а осевое соотношение $\frac{c}{a}$ 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. Исходя из этого можно сделать вывод, что изменения термодинамических параметров суммарного фазового перехода $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$ в основном определяется эволюцией именно этого углового искажения $\phi_{[010]}$.

При дальнейшем снижении температуры проявляются коллективные вращения вокруг других осей псевдокубической ячейки, причём противофазные, что приводит к понижению симметрии до ромбической (переходы в пространственные группы $Стст$ и далее в $Pnma$). Количественно данные повороты в рамках нашего описания выражаются углами $\phi_{[100]}$ и $\phi_{[001]}$. Мы предполагаем, что слабое изменение температуры перехода $T_{tr,1}$ ($Pnma \rightarrow Стст$) на отрезках $x \in [0; 0,3]$ и $[0,8; 1]$ преимущественно обусловлено неизменностью углов $\phi_{[001]}$ и $\phi_{[100]}$ на соответствующих отрезках (см. рисунок 3б). Однако это подразумевает, что один и тот же переход $Pnma \rightarrow Стст$ связан со снятием разных угловых искажений — $\phi_{[001]}$ в случае растворов с небольшими x и $\phi_{[100]}$ в случае растворов с x вблизи 1. При этом на концентрационных зависимостях данных углов искажения переход от одних характерных значений к другим имеет явный скачкообразный характер (по крайней мере для угла $\phi_{[001]}$), однако 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. Для однозначной интерпретации наблюдаемой зависимости необходимо как можно более качественное разрешение этих фазовых переходов, подтверждение их наличия в заявленной последовательности в принципе и более надёжный структурный анализ данных твёрдых растворов.

Стандартные энтальпии реакции образования тернарных галогенидов CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) из бинарных, $\Delta_{f,\text{bin}}H^\circ$, были определены экспериментально методом калориметрии растворения (тернарных и бинарных галогенидов). Для CsPbCl_3 стандартные термодинамические функции (энтальпию, энтропию и энергию Гиббса образования из бинарных хлоридов) также оценивали независимо из температурных зависимостей электродвижущих сил (ЭДС) гальванических элементов, исследованных ранее и опубликованных в литературе [14]. На основе полученной таким образом величины $\Delta_{f,\text{bin}}S^\circ$ была рассчитана стандартная энтропия ромбической фазы CsPbCl_3 . Стандартная энтропия кубической фазы CsPbCl_3 была рассчитана на основе полученного значения и энтропии суммарного фазового перехода $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$, рассчитанного по

данным дифференциальной сканирующей калориметрии. Стандартная энтропия кубической фазы CsPbBr_3 была получена линейной интерполяцией зависимости $S_{298}^\circ - \ln M$ (M — молярная масса соединения) [15] на основе полученного значения стандартной энтропии кубической фазы CsPbCl_3 , а также известных в литературе данных по стандартной энтропии ромбической фазы CsPbI_3 и энтропии фазового перехода $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$. Исходя из полученных данных, были рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования тернарных галогенидов CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) из бинарных галогенидов и простых веществ.

Для всех рассматриваемых фаз (в том числе кубических перовскитных) величина энергии Гиббса образования из бинарных галогенидов оказывается отрицательной, что подтверждает их термодинамическую стабильность относительно бинарных галогенидов в стандартных условиях при 298,15 К. 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. Разница в свободных энергиях образования между CsPbBr_3 и CsPbCl_3 невелика, порядка $0,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, в то время как аналогичная разница между CsPbBr_3 и CsPbI_3 больше практически на порядок. 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$. Для всех рассматриваемых соединений (за исключением $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, см. рисунок 7) энтальпийный ($\Delta_{f,\text{hal}}H_{298}^\circ$) и энтропийный ($-T \cdot \Delta_{f,\text{hal}}S_{298}^\circ$) факторы «направлены» в одну сторону и способствуют формированию отрицательного изменения свободной энергии реакции образования тернарных галогенидов.

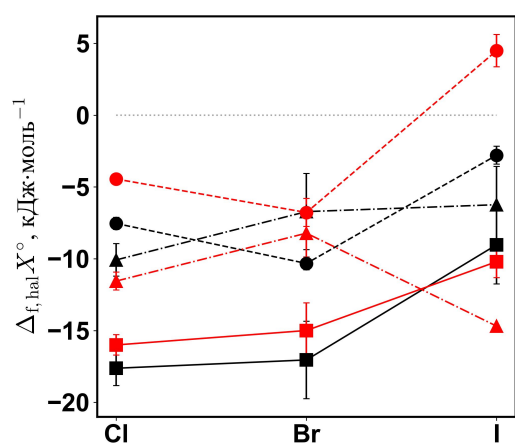


Рисунок 7 — Эволюция энтальпийного, $\Delta_{f,\text{hal}}H_{298}^\circ$ (точки и пунктирные линии), и энтропийного, $(-T \cdot \Delta_{f,\text{hal}}S_{298}^\circ)$ (треугольники и штрихпунктирные линии), вкладов в изменение свободной энергии реакции образования из бинарных галогенидов $\Delta_{f,\text{hal}}G_{298}^\circ$ (квадраты и сплошные линии) в рядах перовскитных кубических фаз CsPbX_3 (чёрный цвет) и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (красный цвет)

Как для соединений CsPbX_3 , так и для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ стандартная энтальпия реакции образования меняется немонотонно, достигая наименьшего значения для бромидов. Для метиламмоний-содержащих перовскитов данная величина систематически оказывается выше на величину $\sim 4\text{--}7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, то есть их образование сопровождается стабильно меньшим энтальпийным выигрышем. Напротив, энтропийные вклады оказываются сопоставимыми для хлоридов и бромидов 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. Для всех рассматриваемых соединений можно заметить, что изменение энтропии вносит значительный вклад в величину $\Delta_{f,\text{hal}}G_{298}^\circ$ и является исключительно важным фактором, однако 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.

С использованием полученных величин были рассчитаны стандартные энергии Гиббса реакций их образования из простых веществ ($\Delta_f G_{298}^\circ$), а также возможных реакций дегградации перовскитоподобных галогенидов ряда CsPbX_3 (результаты суммированы на рисунке 8):

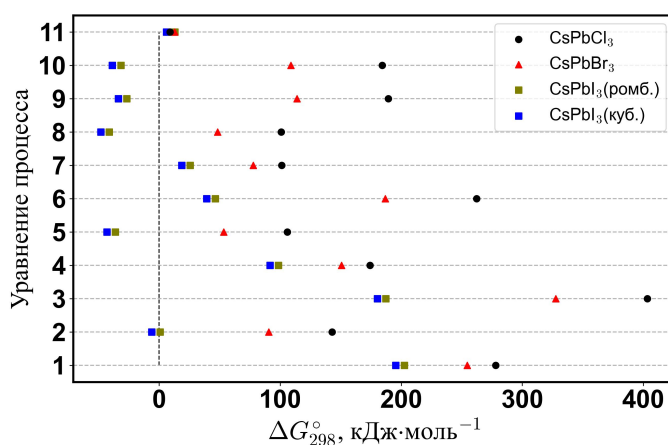
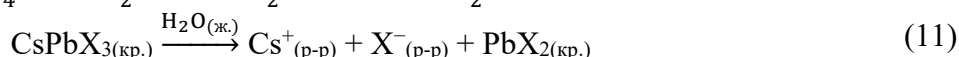
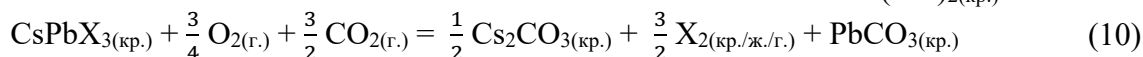
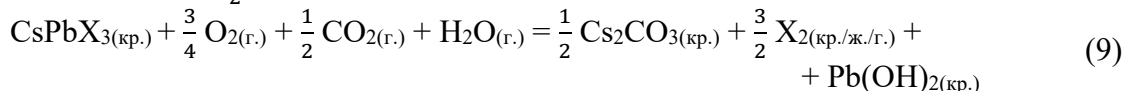
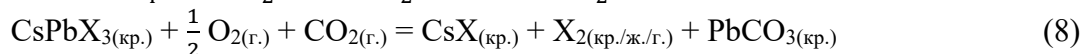
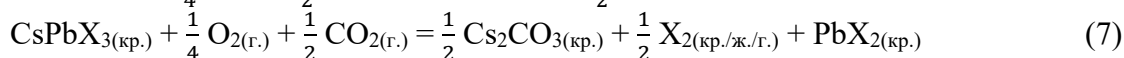
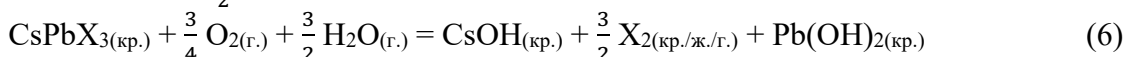
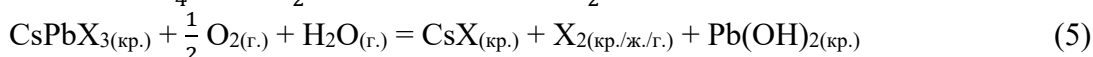
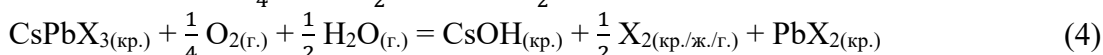
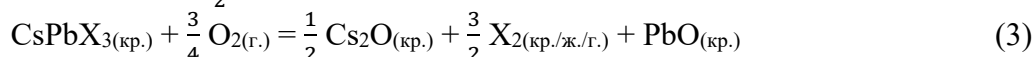
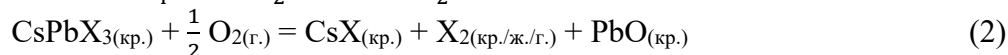
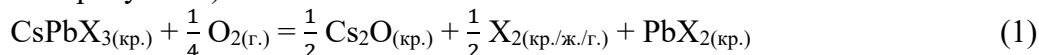


Рисунок 8 — Стандартные энергии Гиббса реакций дегградации (1)–(11) при 298,15 К для соединений ряда CsPbX_3

В общем и целом, величина $\Delta_r G_{298}^\circ$ данных реакций уменьшается в ряду $\text{X} = \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$, что говорит о последовательном уменьшении термодинамической устойчивости тернарных галогенидов в этом ряду. Согласно полученным результатам, CsPbCl_3 и CsPbBr_3 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 дегградации оказывается большой положительной величиной. Напротив, для CsPbI_3 существуют термодинамически разрешённые пути самопроизвольной дегградации в стандартных условиях. Для реакций (5) и (8)–(10) соответствующие изменения свободной энергии отрицательны и принимают наименьшие значения, следовательно эти процессы можно считать наиболее вероятными путями дегградации CsPbI_3 . Поскольку в большинстве реакций газообразные

вещества являются реагентами, нетрудно показать, что для процессов (1)–(10) 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_3 и CsPbBr_3 должны быть термодинамически устойчивыми. Для CsPbI_3 величины изменений стандартной функции Гиббса обозначенных выше реакций (5) и (8)–(10) отрицательны, однако учёт реальных парциальных давлений участников этих реакций может привести к смене знаков соответствующих величин.

Расчёт энтальпий смешения, $\Delta_{\text{см.}} H^\circ$, для систем $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ производили на основе полученных экспериментально энтальпий растворения порошков данных твёрдых растворов и крайних членов ряда. Результаты приведены графически на рисунке 9.

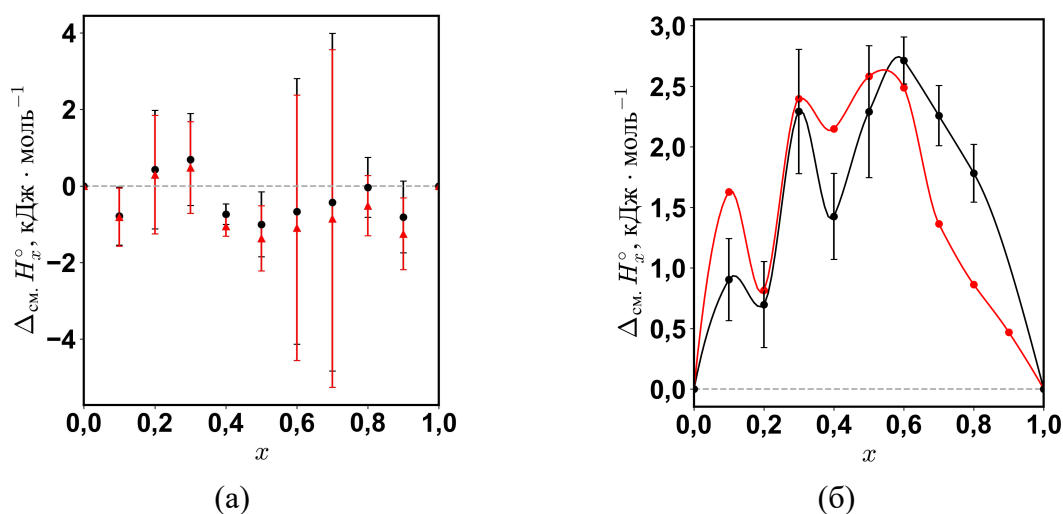


Рисунок 9 — Зависимость энтальпии смешения, $\Delta_{\text{см.}} H_x^\circ$, от состава твёрдого раствора x в системах (а) $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ (чёрные точки — ромбические $Pnma$ фазы, красные треугольники — кубические $Pm\bar{3}m$) (б) сравнение экспериментальных энтальпий смешения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ (чёрные точки) с рассчитанными в результате молекулярно-динамического моделирования (красные точки), линии — интерполяция точек сплайнами Акимы

Можно отметить значительные отличия как в величинах энтальпий смешения в целом, так и в характерах их изменения в рядах рассматриваемых твёрдых растворов. 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. В случае $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, в то же время, наблюдается выраженная куполообразная зависимость энтальпии смешения от состава, причём $\Delta_{\text{см.}} H_x^\circ$ принимает положительные значения во всём диапазоне составов. Однако данную зависимость не удаётся удовлетворительно описать ни модельным уравнением энтальпии смешения регулярного раствора, ни уравнениями более высоких степеней. Зависимость $\Delta_{\text{см.}} H_x^\circ - x$ для данной системы имеет более сложный, немонотонный характер, проявляющийся в виде последовательности кажущихся минимумов и максимумов. Энтальпия смешения, рассчитанная на основе результатов проведённого молекулярно-динамического моделирования (см. рисунок 9б) при этом также оказывается близкой к определённой экспериментально.

Анализ величин энергии парных взаимодействий, полученных методом молекулярно-динамического моделирования, показал, что последовательное замещение

ионов в X-подрешётке $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ сопровождается дополнительным (избыточным) 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. 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 (положительная величина избыточной энергии ионов метиламмония).

Для рассматриваемых твёрдых растворов энтропию смешения рассчитывали как сумму конфигурационного и колебательного вкладов. Последний оценивали на основе температур Дебая, полученных из изотропных тепловых факторов атомов (по данным рентгеноструктурного анализа):

$$\Delta S_{\text{кол.}} = 3R \ln \frac{x\theta_{D,1} + (1-x)\theta_{D,0}}{\theta_{D,x}}, \quad (12)$$

где $\theta_{D,x}$ — характеристическая температура Дебая твёрдого раствора со степенью замещения x . Результаты расчёта общей энтропии смешения представлены на рисунке 10.

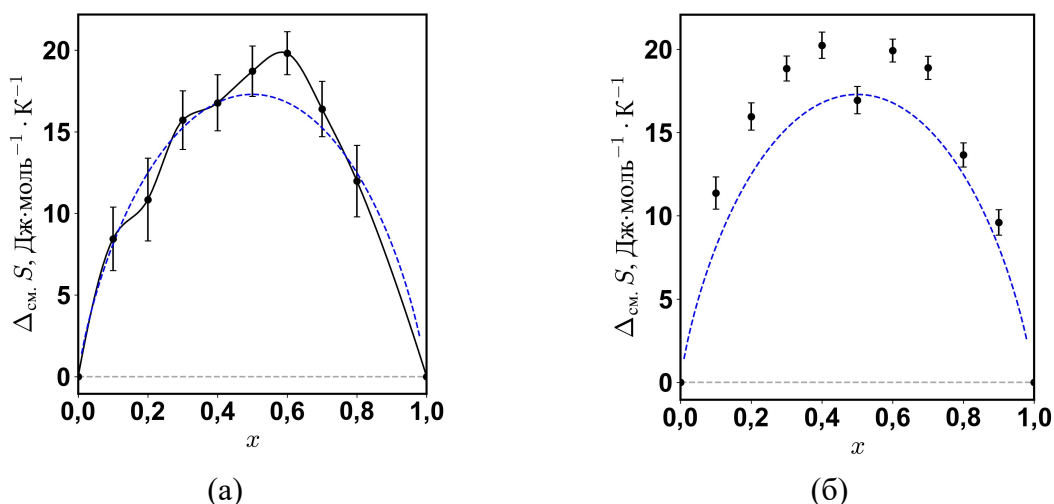


Рисунок 10 — Рассчитанная энтропия смешения, $\Delta S_{\text{см.}}$, для твёрдых растворов ряда (а) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, (б) $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$: чёрные точки — сумма колебательного и конфигурационного вкладов, синяя пунктирная линия — только конфигурационный вклад

Согласно полученным результатам, в случае твёрдых растворов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ колебательная энтропия представляется достаточно небольшой величиной, в основном колеблющейся вблизи нуля и изменяющейся с составом таким же сложным немонотонным образом, как и энтальпия смешения. Для твёрдых растворов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ колебательная энтропия принимает ощутимо более высокие значения (3–4 Дж·моль⁻¹·К⁻¹), к тому же достаточно равномерно распределённые по концентрационной зависимости. Такое значительное различие в характерах зависимости колебательной энтропии от состава и в её общей величине предположительно связывается со сложным характером взаимодействия катионов метиламмония с перовскитным каркасом и возможным влиянием вращательной энтропии смешения (предположительно имеющую отрицательный знак) на результаты наших оценок колебательной энтропии.

На основе полученных величин энтальпии и энтропии смешения были рассчитаны энергии Гиббса смешения исследуемых твёрдых растворов (см. рисунок 11). Показано, что для обеих систем энергия Гиббса смешения отрицательна во всём диапазоне составов, причём наибольший вклад в её отрицательность вносит конфигурационная энтропия, однако учёт колебательного вклада является совершенно необходимым для компенсации неоднородностей, проявляющихся на энтальпии смешения. Полученные зависимости удалось удовлетворительно описать функцией, имеющей единственный минимум и не содержащей перегибов:

$$\Delta_{\text{см.}} G^{\circ} = A \cdot x \cdot (1 - x) + B \cdot x \cdot (1 - x)^2. \quad (13)$$

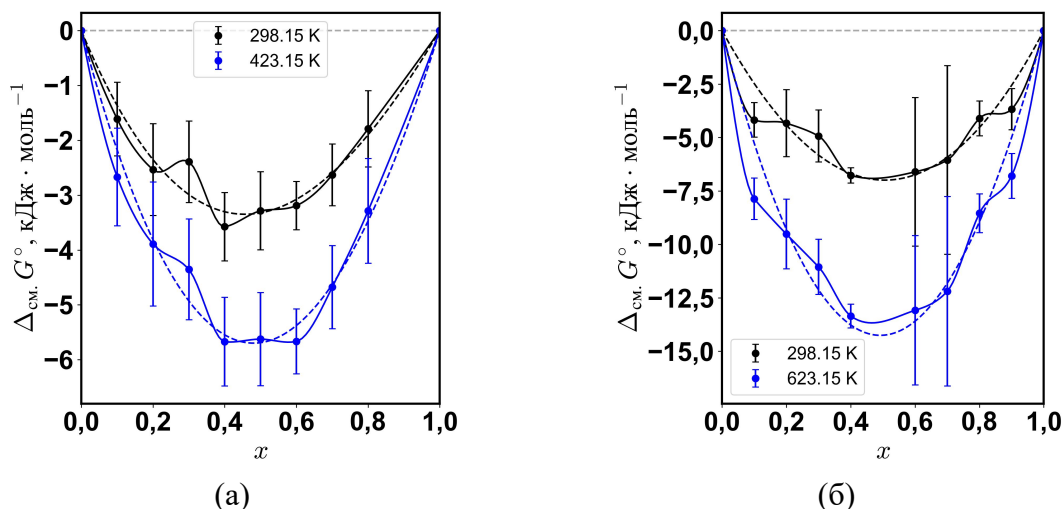
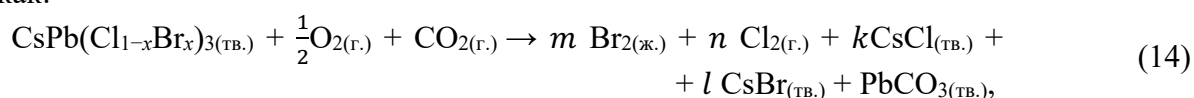


Рисунок 11 — Свободная энергия Гиббса смешения в ряду твёрдых растворов (а) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ и (б) $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, рассчитанная с учётом колебательной энтропии; сплошные линии — интерполяция сплайнами Акимы, пунктирные линии — аппроксимация точек уравнением (13)

В рамках такого описания обе системы твёрдых растворов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ и $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ являются устойчивыми в стандартных условиях относительно крайних членов ряда и граничных твёрдых растворов и не должны претерпевать самопроизвольного расслоения (по крайней мере, в основном, невозбуждённом состоянии). Общая величина термодинамической стабилизации при смешении компонентов (с точки зрения свободной энергии), при этом, почти вдвое больше для цезий-содержащих твёрдых растворов, по сравнению с метиламмоний-содержащими, то есть твёрдые растворы $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ являются более термодинамически стабильными.

С использованием полученных данных был проведён анализ влияния формирования твёрдых растворов на термодинамику процессов взаимодействия твёрдых растворов ряда $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ со внешними агентами (уравнения реакций (1)–(11)). Поскольку состав твёрдых растворов отличается от состава индивидуальных галогенидов, наиболее важным аспектом данных расчётов является поиск и корректный учёт наиболее термодинамически выгодного состава продуктов реакции. Так, например, реакция окисления (8) в случае твёрдого раствора $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ должна быть записана как:



Соответственно, для корректного расчёта сначала необходимо найти наиболее термодинамически выгодный состав продуктов реакции (набор стехиометрических коэффициентов m , n , k , l , которому отвечает наименьшее значение энергии Гиббса

реакции). Результаты вычислений энергии Гиббса данной реакции для механической смеси крайних членов ряда (то есть, полагая $\Delta_{\text{см.}}G_{298}^{\circ} = 0$) и для твёрдых растворов одинакового состава приведены на рисунке 12.

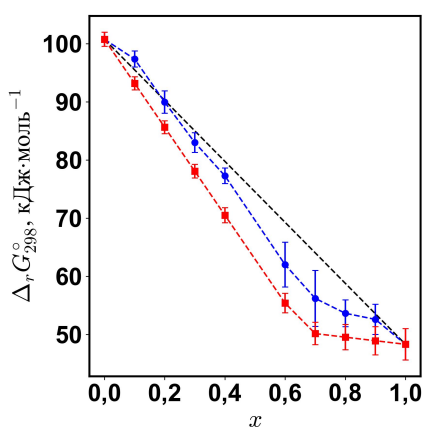


Рисунок 12 — Зависимость энергии Гиббса реакции окисления (14) для твёрдых растворов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ (синие точки); красные квадраты — значения, рассчитанные в условиях $\Delta_{\text{см.}}G_{298}^{\circ} = 0$ (механическая смесь)

Как можно заметить, общий вид зависимости энергии Гиббса реакции от состава твёрдого раствора определяется прежде всего составом продуктов реакции, из-за чего на данной зависимости проявляются кажущиеся отрицательные отклонения от линейного изменения $\Delta_r G_{298}^{\circ}$. 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 ожидаться по простой линейной зависимости. Формирование твёрдого раствора лишь незначительно (на величину свободной энергии смешения) сдвигает энергию Гиббса реакции (14) в сторону более положительных значений по сравнению с механической смесью. Данный вывод можно распространить и на другие возможные процессы взаимодействия твёрдых растворов перовскитоподобных галогенидов со внешними агентами: образование твёрдого раствора (в сравнении с механической смесью) может в конечном итоге повлиять на самопроизвольность только тех реакций, энергия Гиббса которых (с учётом парциальных давлений и активностей участников) имеет порядок единиц $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. 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.

ВЫВОДЫ

В рамках настоящей работы было проведено систематическое исследование термодинамики образования перовскитоподобных тернарных галогенидов состава 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 ($x = 0-1$ с шагом $\Delta x = 0,1$). В данном ряду наблюдается нелинейное изменение величины ромбических искажений и имеются области составов с выраженным отличием в характерах этих изменений;

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

3. Установлены стандартные энтальпии образования и энтропии тернарных галогенидов ряда CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, как с точки зрения абсолютных значений, так и тенденций изменения;

4. Впервые проведён термодинамический анализ возможных путей деградации перовскитоподобных галогенидов ряда CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). 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 существуют иные пути его самопроизвольной деградации как в стандартных условиях, так и в реальных;

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. 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.

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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$.

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 CsPbCl_3 - 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 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.

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 формамидиний-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 ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vaills, Y. X-ray investigations of the cubic to tetragonal phase transition in CsCaCl₃ at $T_c = 95$ K / Y. Vaills, J. Buzaré, A. Gibaud [et al.] // *Solid State Communications*. — 1986. — V. 60, № 2. — P. 139–141.
2. Paton, L. Structural Diversity in Non-Layered Hybrid Perovskites of the RMCl₃ Family / L. Paton, W. Harrison // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2010. — V. 49, № 42. — P. 7684–7687.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Swarnkar, A. Can B-Site Doping or Alloying Improve Thermal- and Phase-Stability of All-Inorganic CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Perovskites? / A. Swarnkar, W. Mir, A. Nag // *ACS Energy Letters*. — 2018. — V. 3, № 2. — P. 286–289.

9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Muscarella, L. Which Ion Dominates the Temperature and Pressure Response of Halide Perovskites and Elpasolites? / L. Muscarella, H. Jöbsis, B. Baumgartner [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2023. — V. 14, № 40. — P. 9042–9051.
14. 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.
15. 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.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Mazurin, M. Thermochemical Study of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ Solid Solutions / **M. Mazurin**, A. Shelestova, D. Tsvetkov [et al.] // *Materials*. — 2022. — V. 15, № 21. — 7675. — 1,5015 п.л. / 0,2145 п.л. (Scopus, Web of Science)
2. Tsvetkov, D. Critical assessment of thermodynamic properties of perovskite-type cesium lead chloride CsPbCl_3 / D. Tsvetkov, **M. Mazurin**, V. Sereda [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2022. — V. 147, № 22. — P. 12661–12667. — 0,7595 п.л. / 0,1266 п.л. (Scopus, Web of Science)
3. Malyshkin, D. New phase transition in CsPbBr_3 / D. Malyshkin, V. Sereda, I. Ivanov, **M. Mazurin** [et al.] // *Materials Letters*. — 2020. — V. 278. — P. 128458. — 0,4355 п.л. / 0,0622 п.л. (Scopus, Web of Science)
4. Tsvetkov, D. Crucial Role of Water in the Mechanochemistry of CsPbI_3 and Other ABX_3 Halides / D. Tsvetkov, **M. Mazurin**, I. Ivanov [et al.] // *Chemistry — A European Journal*. — 2020. — V. 26, № 55. — P. 12549–12552. — 0,693 п.л. / 0,1155 п.л. (Scopus, Web of Science)
5. Tsvetkov, D. Formation Thermodynamics, Stability, and Decomposition Pathways of CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Photovoltaic Materials / D. Tsvetkov, **M. Mazurin**, V. Sereda [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2020. — V. 124, № 7. — P. 4252–4260. — 1,0645 п.л. / 0,1774 п.л. (Scopus, Web of Science)

Другие публикации:

Опубликованы 2 тезиса докладов на российских конференциях.