

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

на правах рукописи

Фатеев Сергей Анатольевич

**Низкоразмерные перовскитоподобные галогеноп्लюмбаты с
компактными органическими катионами: ключевые
кристаллохимические особенности и оптические свойства**

02.00.21 – Химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на в Лаборатории новых материалов для солнечной энергетики
Факультете наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

Научные руководители: *Алексей Борисович Тарасов,*
кандидат химических наук

Евгений Алексеевич Гудилин,
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН

Официальные оппоненты: *Сергей Александрович Адонин,*
доктор химических наук, Институт
неорганической химии им. А.В. Николаева СО
РАН, в.н.с. Лаборатории синтеза
комплексных соединений;

Асланов Леонид Александрович,
доктор химических наук, профессор, МГУ
имени М.В. Ломоносова, Химический
факультет, Кафедра общей химии, НИЛ
структурной химии;

Тимошенко Виктор Юрьевич,
доктор физико-математических наук,
профессор, МГУ имени М.В.
Ломоносова, Физический факультет,
Отделение физики твердого тела, Кафедра
физики низких температур и
сверхпроводимости.

Защита диссертации состоится «27» июня 2022 года в 13 ч 00 мин на заседании
диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские
горы, дом 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 337.

E-mail: saf1al@yandex.ru (Фатеев С. А., соискатель), ea_er@mail.ru (Ерёмина
Е. А., учёный секретарь диссертационного совета МГУ.02.09).

Диссертация находится на хранении в отделе диссертаций научной
библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). С
информацией о регистрации участия в защите и с диссертацией в электронном
виде можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»:
<https://istina.msu.ru/dissertations/458854285/>

Автореферат разослан «25» мая 2022 года

Учёный секретарь
диссертационного совета МГУ.02.09,
кандидат химических наук

Е.А. Ерёмина

Общая характеристика работы

Уникальная структурная вариативность и простота синтеза гибридных галогеноп्लомбатов обуславливают широкий диапазон их оптоэлектронных свойств, что открывает возможности дизайна новых полупроводниковых материалов с заданными характеристиками и существенно расширяет области их практического использования в различных фотоэлектрических, светоизлучающих и детектирующих устройствах. Несмотря на большое количество экспериментальных работ (более 100 новых структур в год), посвящённых «структурному дизайну» галогеноп्लомбатов за счёт использования новых органических катионов, установлено весьма незначительное количество надёжных кристаллохимических закономерностей «темплатирования» структур, а также корреляций их структурных особенностей и физических свойств. Поэтому экспериментальное определение новых уникальных структур, принципов их формирования и физических свойств, а также теоретический анализ основных структурных особенностей, влияющих на целевые свойства (в том числе, ширину запрещённой зоны) являются **актуальными** и востребованными в области исследования современных полупроводниковых материалов.

Целью настоящей работы являлся теоретический анализ и экспериментальное определение структурных особенностей галогеноп्लомбатов с компактными органическими катионами для кристаллохимического дизайна новых низкоразмерных перовскитоподобных галогеноп्लомбатов с целевыми оптическими свойствами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1) Анализ информации о структурах и ширине запрещённой зоны известных слоистых перовскитоподобных галогеноп्लомбатов, выявление новых структурных дескрипторов для рационального описания и классификации данных соединений.

2) Выявление наиболее значимых корреляций между составом, структурой и шириной запрещённой зоны для известных слоистых перовскитоподобных галогеноп्लомбатов; определение влияния геометрических особенностей строения отдельных слоёв, а также характера их взаимного расположения и расстояний между ними на ширину запрещённой зоны слоистых перовскитоподобных галогеноп्लомбатов.

3) Экспериментальный поиск возможностей формирования низкоразмерных перовскитоподобных галогеноп्लомбатов с малыми значениями межслоевого расстояния за счёт использования компактных органических катионов (формаидиния, метиламмония, ацетаидиния); определение их структуры и основных кристаллохимических закономерностей строения.

4) Определение оптических свойств новых перовскитоподобных фаз галогеноп्लомбатов с различной размерностью неорганического каркаса и

обоснование основных закономерностей их изменения в зависимости от состава и кристаллической структуры.

В качестве основных **объектов исследования** в работе выбраны низкоразмерные перовскитоподобные галогенопльомбаты $A_{1+n}PbX_{3+n}$ ($X^- = Br^-, I^-$) с компактными органическими катионами (A^+), такими как формаидиний (FA^+), метиламмоний (MA^+) и ацетаидиний (Ac^+).

В работе использован комплекс современных методов анализа материалов, включавший в себя оптическую и растровую электронную микроскопию (РЭМ), рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализ, спектроскопию в УФ и видимой области, стационарную и время-разрешённую фотолуминесцентную спектроскопию. Кроме того, для построения ряда теоретических закономерностей применялся метод функционала плотности (DFT) и методы машинного обучения.

Научная новизна:

1) Впервые предложена универсальная классификация известных структур слоистых перовскитоподобных галогенопльомбатов на основе нового количественного дескриптора – фактора сдвига слоев октаэдров друг относительно друга в двух направлениях.

2) Предложена новая система из шести структурных дескрипторов, включающая фактор сдвига слоев, которые были ранжированы в порядке убывания их влияния на ширину запрещённой зоны (E_g) с использованием комбинации методов DFT и алгоритмов машинного обучения, показана важность учёта совместного влияния некоторых параметров, в частности, установлено значительное усиление влияния фактора сдвига слоёв на величину E_g в случае уменьшения межслоевых расстояний.

3) Экспериментально обнаружено формирование новых фаз слоистых перовскитоподобных галогенопльомбатов, отличающихся малым межслоевым расстоянием, с катионами формаидиния (FA^+), метиламмония (MA^+) и ацетаидиния (Ac^+): FA_2PbBr_4 (3 полиморфа), $(FA_yMA_{1-y})_2PbI_4$ и $(Ac)MAPbI_4$, определены их структурные особенности.

4) Установлено, что компактные катионы формаидиния образуют не только слоистые перовскитоподобные фазы, но также целый ряд фаз как с более низкой размерностью галогенопльомбатного каркаса (цепочечные фазы FA_3PbBr_5 и FA_3PbI_5), так и более высокой размерностью каркаса (фазы $(FA_yMA_{1-y})_{1.5}PbI_{3.5}$), являющейся промежуточной между двух и трехмерными структурами. При этом общей закономерностью для низкоразмерных перовскитоподобных фаз состава $A_{1+n}PbX_{3+n}$ ($A^+ = FA^+/MA^+$, $X^- = Br^-, I^-$) является последовательное понижение размерности неорганического каркаса при увеличении n с сохранением кубической плотности упаковки катионов A^+ и анионов X^- .

5) Определено смещение края поглощения и максимумов фотолуминесценции в сторону больших энергий для перовскитоподобных фаз $A_{1+n}PbI_{3+n}$ с увеличением n ; получена экспериментальная зависимость оптических

свойств от n , согласующаяся с расчётной зависимостью $E_g(n)$ и отражающая тенденцию монотонного увеличения ширины запрещённой зоны с понижением размерности неорганического каркаса.

Практическая и теоретическая значимость

Выявленные в работе закономерности между структурными параметрами слоистых перовскитоподобных галогеноплумбатов и их физическими свойствами показывают предсказательную силу и, таким образом, закладывают теоретическую основу для направленного поиска новых полупроводниковых материалов с нужными свойствами для оптоэлектроники и фотовольтаики. Открытые в работе новые фазы низкоразмерных перовскитоподобных галогеноплумбатов продемонстрировали ряд перспективных оптических свойств и могут быть применены в качестве материалов для светоизлучающих устройств, фотодетекторов и сцинтилляторов.

Также значительный интерес для практического использования представляет предложенный в ходе выполнения работы и запатентованный способ роста монокристаллов слоистых гибридных галогеноплумбатов – метод исчезающего растворителя, позволяющий получать качественные монокристаллы СПГ различного состава и строения при комнатной температуре и без использования токсичных или агрессивных растворителей.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 19-73-30022.

Положения, выносимые на защиту:

1) Универсальная классификация известных структур слоистых перовскитоподобных галогеноплумбатов на основе нового количественного дескриптора – фактора сдвига слоев.

2) Новая система из шести структурных дескрипторов, ранжированных в порядке убывания влияния на ширину запрещённой зоны (E_g) слоистых галогеноплумбатов, также показана важность учёта совместного влияния некоторых параметров для корректной оценки E_g .

3) Структуры и оптические свойства новых слоистых перовскитоподобных галогеноплумбатов, отличающихся малым межслоевым расстоянием, с катионами формамидиния (FA^+), метиламмония (MA^+) и ацетамидиния (Ac^+): FA_2PbBr_4 (3 полиморфа), $(FA_yMA_{1-y})_2PbI_4$ и $(Ac)MAPbI_4$.

4) Структуры новых одномерных перовскитоподобных фаз галогеноплумбатов (цепочечные фазы FA_3PbBr_5 и FA_3PbI_5), а также фаз с размерностью каркаса, промежуточной между двумерными и трехмерными структурами (фазы $(FA_yMA_{1-y})_{1.5}PbI_{3.5}$); общая закономерность последовательного понижения размерности неорганического каркаса фаз состава $A_{1+n}PbX_{3+n}$ ($A^+ = FA^+/MA^+$, $X^- = Br^-, I^-$) при увеличении n с сохранением кубической плотнейшей упаковки катионов A^+ и анионов X^- .

5) Причины смещения края поглощения и максимумов фотолюминесценции в сторону больших энергий для перовскитоподобных фаз $A_{1+n}PbX_{3+n}$ с увеличением параметра n ; взаимосвязь полученной

экспериментальной зависимости оптических свойств от параметра n с расчётной зависимостью $E_g(n)$, отражающей тенденцию монотонного увеличения ширины запрещённой зоны с понижением размерности неорганического каркаса.

Личный вклад автора работы состоит в анализе литературных источников, сборе, обработке и анализе информации о структуре фаз СПГ, а также обработке и анализе дьнных расчётов и выявлении новых корреляций между составом, структурой и свойствами СПГ, разработке нового метода роста монокристаллов и новых подходов для синтеза галогеноплюмбатных фаз с пониженной размерностью каркаса, комплексной характеризации образцов набором экспериментальных методов, обработке и интерпретации полученных результатов и подготовке публикаций по результатам работы. Работы по проведению рентгеноструктурных экспериментов и установлению структуры новых фаз выполнены совместно с д.х.н. В.Н. Хрусталёвым (Российский университет дружбы народов), а также с сотрудниками Курчатовского центра синхротронных исследований (Я.В. Зубавичусом, П.В. Дороватовским). В выполнении отдельных экспериментальных разделов работы принимали участие студенты Д.Е. Беликова, А.Д. Рябова и А.С. Шатилова под руководством автора. Кристаллохимический анализ структур и выработка концепций расчётов проводилась совместно с к.х.н. Е.И. Марченко. Реализация алгоритмов машинного обучения проводилась совместно с сотрудниками кафедры радиохимии Химического факультета МГУ А.А. Митрофановым и В.В. Королёвым, а также Е.И. Марченко. Работа выполнена в Лаборатории Новых Материалов для Солнечной Энергетики ФНМ МГУ, отдельные части работы выполнялись в сотрудничестве с научными группами химического и биологического факультетов МГУ.

Апробация работы и публикации состоялась на следующих конференциях и симпозиумах: International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV, Лозанна, Швейцария, 2019), Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРРИС-2019, МАРРИС-2020, МАРРИС-2021); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (2019, 2020, 2021 г.).

По результатам работы опубликовано 4 статьи в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, получен 1 патент.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, методической части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложений, изложена на 146 страницах, содержит 96 иллюстраций, 21 таблицу, список использованной литературы включает 133 ссылки.

Содержание работы

В главе «**Введение**» обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, перечислены объекты исследования, отмечены ключевые результаты и новизна работы, апробация полученных результатов, а также личный вклад автора.

В главе «**Обзор литературы**» рассмотрена кристаллохимическая классификация гибридных галогенидных перовскитоподобных соединений, перечислены основные классы слоистых перовскитоподобных галогеноплумбатов (СПГ) и наиболее значимые их представители, далее обсуждается взаимосвязь кристаллической и зонной структуры данных соединений их оптические и электронный свойства, а также типы дефектов. В следующем разделе описаны основные известные растворные методы получения монокристаллов и тонких плёнок гибридных галогенидных перовскитоподобных соединений, обсуждаются их преимущества и недостатки. Кроме того, раздел содержит краткое описание теоретических подходов к прогнозированию свойств гибридных галогенидных перовскитов с использованием расчётных квантово-химических подходов и методов машинного обучения.

В главе «**Экспериментальная часть**» приведена информация о использованных реактивах, общие аспекты примененных методик синтеза фаз низкоразмерных перовскитоподобных галогеноплумбатов в форме тонких пленок и монокристаллов, а также их характеристики методами рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализ, растровой электронной микроскопии, оптической микроскопии, стационарной и время-разрешённой фотолюминесцентной спектроскопии и спектроскопии поглощения.

В разделе «**Методическая часть**» описаны методики прогнозирования свойств СПГ с использованием комбинации методов кристаллохимического анализа, машинного обучения и расчёта зонной структуры методом функционала электронной плотности (DFT).

Кроме того, подробно описан впервые предложенный в данной работе оригинальный подход к росту монокристаллов гибридных галогеноплумбатов – «метод исчезающего растворителя» («МИР»), основанный на необратимой химической реакции в паре двух исходных растворителей, преобразующихся в новый растворитель, в котором растворимость целевой кристаллической фазы существенно ниже (Рисунок 1).

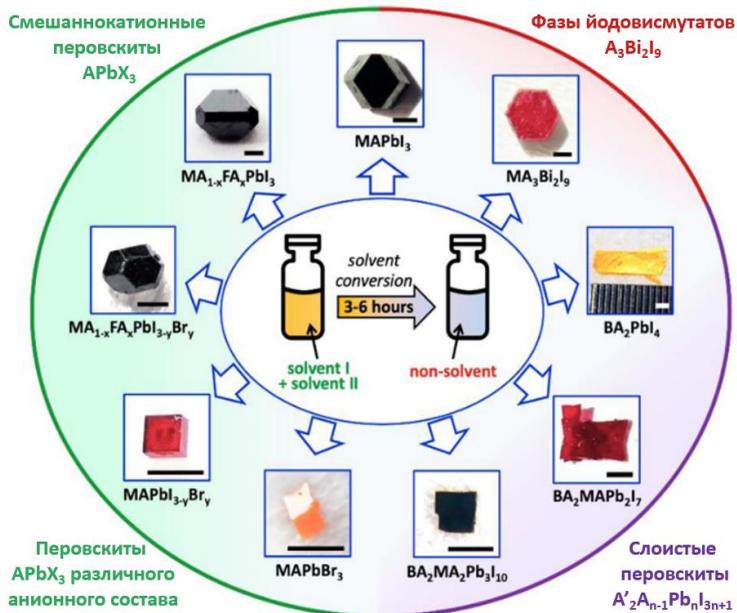


Рисунок 1. Схема разработанного подхода «МИР» и многообразие кристаллов гибридных галогеноплумбатов, получаемых с его помощью.

Метод МИР был успешно апробирован для синтеза монокристаллов слоистых перовскитов высокого качества с межслоевыми катионами бутиламмония и числом слоёв (n) от 1 до 4 ($BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$), а также с катионами октиламмония OA_2PbI_4 и фенилэтиламмония $FPEA_2PbI_4$. Впервые был синтезирован смешаннокатионный слоистый перовскит $BA_2(MA_{0,25}FA_{0,75})_2Pb_3I_{10}$. Новый подход позволил в рамках настоящей диссертации впервые получить качественные монокристаллы фазы $AcMAPbI_4$, содержащей компактные органические катионы ацетамидиния (Ac^+) и метиламмония (MA^+), для которой установлена кристаллическая структура и оптические свойства.

Глава «**Результаты и их обсуждение**» представлена семью разделами, в первом из которых изложены результаты статистического анализ эмпирических закономерностей для различных классов слоистых перовскитоподобных галогеноп्लомбатов (СПГ), во втором описано введение нового количественного параметра структур СПГ – фактора сдвига слоёв и его влияние на ширину запрещённой зоны для модельных структур, в третьем разделе приведены результаты теоретического анализа взаимосвязей различных искажений неорганического каркаса и ширины запрещённой зоны СПГ, в четвёртом и пятом разделе описаны результаты экспериментального поиска новых слоистых фаз бромопломбатов и йодопломбатов соответственно с катионами формамидиния и метиламмония, в шестом разделе представлены характеристики оптических свойств обнаруженных слоистых и других низкоразмерных фаз, в седьмом разделе описаны структуры и оптические свойства фаз йодопломбатов, содержащих компактные катионы метиламмония и ацетамидиния.

Классификация и статистический анализ эмпирических закономерностей для слоистых перовскитоподобных галогенопломбатов

Класс гибридных галогенопломбатов характеризуется огромным разнообразием структурных мотивов. Из не менее 750 известных к настоящему времени уникальных кристаллических структур гибридных галогенопломбатов абсолютное большинство относится к низкоразмерным перовскитоподобным соединениям, из которых более 485 представлены двумерными или *слоистыми перовскитоподобными структурами* (СПГ). В соответствии с кристаллографической ориентацией неорганического большинство СПГ делятся на 2 семейства: (100)-ориентированные (459 структур) и (110)-ориентированные структуры (21). Оба семейства СПГ характеризуются общей формулой $(A^{\prime})_{2/q}A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$, где n – «толщина» блока с перовскитоподобной структурой или количество слоёв галогенопломбатовых октаэдров в блоке, связанных общими вершинами; $[A^{\prime}]^{q+}$ – однозарядный ($q=1$) или двухзарядный ($q=2$) органический катион, занимающий позицию между слоями октаэдров в структуре (далее «*межслоевой катион*»); A^+ – компактный однозарядный катион занимающий кубооктаэдрические пустоты внутри перовскитного блока (далее «*внутрислоевой катион*»); $X^- = Cl^-, Br^-, I^-$.

Существует множество гомологических рядов слоистых галогенопломбатов $(A^{\prime})_{2/q}A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$, отличающихся количеством слоёв в блоке. Для большинства таких рядов экспериментально показано монотонное снижение оптической ширины запрещённой зоны с увеличением n , что согласуется с фундаментальной закономерностью снижения E_g с увеличением ширины квантовой ямы. Однако для реальных структур СПГ с одинаковым n наблюдается значительный разброс значений как оптической ширины запрещённой зоны (ШЗЗ), так и расчётной E_g , сопоставимый по величине с разницей в ШЗЗ для структур с разным n (Рисунок 2, по данным [2]).

Как известно, зонная структура слоистых гибридных перовскитоподобных галогенопльумбатов вблизи максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости, главным образом, определяется перекрытием между орбиталями свинца и галогена в неорганических слоях. Подавляющее большинство органических катионов (за исключением некоторых катионов с π -сопряженными системами) сами по себе не влияют на электронную плотность состояний, а влияют на ШЗЗ лишь косвенно через искажение неорганической подструктуры [1]. Следовательно, наблюдаемый разброс значений ШЗЗ должен коррелировать с отдельными геометрическими параметрами неорганического каркаса СПГ.

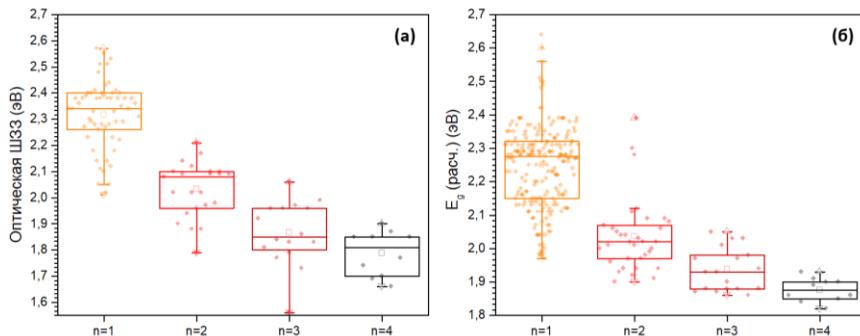


Рисунок 2. Статистический анализ значений оптической и расчётной ШЗЗ для репрезентативной выборки из 297 экспериментальных структур СПГ.

Одной из наиболее значимых корреляций, впервые продемонстрированных на широкой выборке структур, является закономерное снижение ШЗЗ (100)-ориентированных однослойных СПГ с увеличением отклонения углов связей Pb-Ial-Pb от 180° . Тем не менее, выявление однозначных корреляций кристаллохимических параметров с ШЗЗ для набора реальных структур оказывается затруднено одновременным взаимным влиянием различных параметров, ряд из которых, в том числе, классификация структурных типов (100)-ориентированных СПГ в зависимости от взаимной ориентации соседних слоёв, носят лишь качественный характер. Для устранения данной проблемы был введён новый количественный структурный параметр – фактор сдвига слоёв.

Количественное определение влияние параметров относительного сдвига неорганических слоёв и межслоевого расстояния на ширину запрещённой зоны СПГ

Фактор сдвига слоёв может быть определен как вектор $LSF(t_1, t_2)$, где t_1 и t_2 – вектора сдвига в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости слоя, достигающие максимальных значений, равных половине длины основания октаэдра. С использованием нового параметра были проанализированы

кристаллические структуры свыше 300 известных слоистых (100)- и (110)-ориентированных СПГ из ранее созданной базы данных. Было показано, что так называемые фазы Диона-Яacobсона (DJ) и Раддлсдена-Поппера (RP) отвечают предельным случаям возможных значений вектора LSF – $(0,0)$ / $(\frac{1}{2}, 0)$ и $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, соответственно. В то время как для большинства структур фактор принимает промежуточные значения, далёкие от предельных случаев (Рисунок 3).

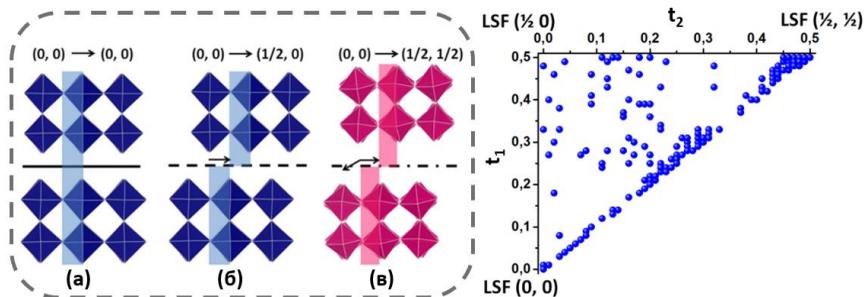


Рисунок 3. Схематическое изображение трёх предельных значений параметра LSF для слоистых перовскитов с различным наложением слоев: (a) DJ-фаза с зеркальной плоскостью между слоями, (b) DJ-фаза с плоскостью, содержащей вектор $(0, \frac{1}{2})$ трансляции вдоль плоскости с длиной равной половине октаэдра, (c) RP-фаза с плоскостью, содержащей вектор трансляции $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ той же длины. Справа – значения двух компонентов вектора LSF(t_1, t_2) для известных структур (100)-ориентированных СПГ.

Вопреки распространённому в литературе мнению о предпочтительном формировании DJ-фаз в случае двухзарядных катионов и RP-фаз в случае однозарядных, при анализе взаимосвязи фактора сдвига слоёв и типа органического катиона статистически значимых корреляций найдено не было. Однако, было показано, что фактор сдвига слоев коррелирует с собственной симметрией катионов в кристаллических структурах. Так, в случае катионов, имеющих собственные элементы симметрии (центр инверсии, плоскости, оси второго порядка), формируются СПГ со значениями LSF равным или близким к предельным, отвечающим структурам с наивысшей симметрией. Кроме того, для случая СПГ с малым межслоевым расстоянием была теоретически показана связь LSF с шириной запрещённой зоны.

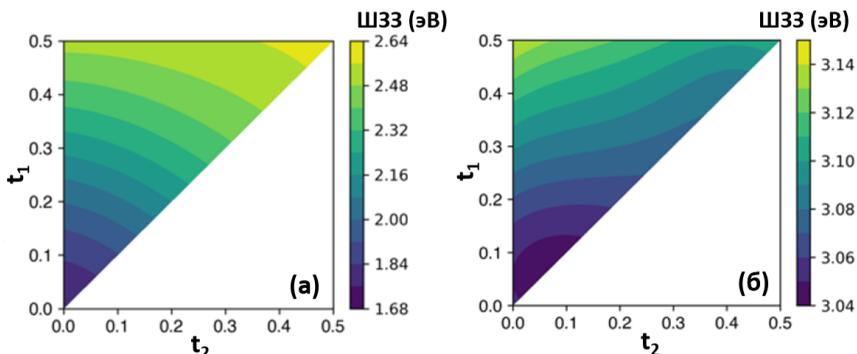


Рисунок 4. Рассчитанные DFT значения ширины запрещенной зоны для серии модельных однослойных (100)-ориентированных СПГ состава A_2PbBr_4 с межслоевым расстоянием 3,5 Å (а) и однослойных (110)-ориентированных СПГ аналогичного состава с межслоевым расстоянием 4,5 Å (б) в зависимости от величины LSF (t_1 , t_2).

Как видно из рисунка 4, значения ширины запрещенной зоны монотонно увеличиваются с увеличением значений LSF для (100)-ориентированных СПГ. Напротив, для (110)-ориентированных СПГ максимальное значение ШЗЗ достигается при $LSF = (\frac{1}{2}, 0)$, тогда как при значении $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ наблюдаются промежуточные значения ШЗЗ. Обе зависимости можно объяснить уменьшением перекрытия аксиальных р-орбиталей для концевых атомов брома соседних неорганических слоев, при этом максимальное перекрытие достигается для (100)- и (110)-ориентированных СПГ при $LSF = (0, 0)$, а минимальное при $LSF = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ и $LSF = (\frac{1}{2}, 0)$, соответственно. Таким образом, для двух рядов модельных структур слоистых галогеноплюмбатов с различной ориентацией слоёв показано, что в случае малых межслоевых расстояний параметр фактора сдвига слоёв вносит значительный вклад в понижение E_g , что указывает на необходимость систематического исследования совместного влияния данных, а также других параметров.

Установление взаимосвязей искажений неорганического каркаса и ширины запрещенной зоны в СПГ с применением методов машинного обучения

Анализ влияния искажений неорганического каркаса на ШЗЗ был проведён для набора модельных структур семейства (100)-ориентированных однослойных перовскитоподобных йодоплюмбатов. С геометрической точки зрения все возможные искажения структуры отдельного слоя в СПГ с $n=1$ можно выразить четырьмя параметрами: аксиальными (d_{ax}) и экваториальными (d_{eq}) длинами связей Pb-I, экваториальными углами Pb-I-Pb (θ_{in}) и углами вне плоскости октаэдрического слоя I-Pb-Pb-I (θ_{out}) (или I-Pb-Pb-I торсионными углами). Для учёта возможного вклада электронного взаимодействия между слоями

необходимо добавить к этому набору ещё два дескриптора, отражающих характер наложения соседних слоёв (учитывается посредством двух компонент вектора LSF) и расстояния между соседними слоями связанных октаэдров $[\text{PbI}_6]$ – d_{int} (Рисунок 5).

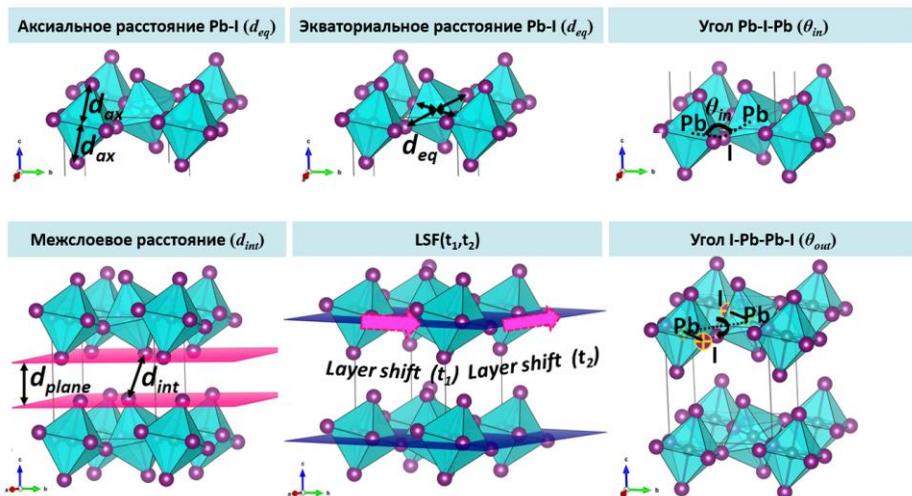


Рисунок 5. Схематичное представление выбранных 6 структурных дескрипторов гибридных СПГ, описывающих топологию неорганического каркаса.

Анализ рассчитанных зависимостей дескриптор – ШЗЗ позволил выявить новые корреляции структура-свойство. Все структурные дескрипторы были ранжированы в следующем порядке по убыванию степени их влияния: $d_{\text{int}} > \theta_{\text{in}} > d_{\text{ax}} > \text{LSF}_{\text{min}} > \theta_{\text{out}} > d_{\text{eq}} > \text{LSF}_{\text{max}}$. Показано, что пары дескрипторов $(\theta_{\text{out}}, d_{\text{ax}})$ и $(\text{LSF}_{\text{max}}, d_{\text{ax}})$ вносят наибольший вклад в изменение ШЗЗ. Для другой пары дескрипторов $(d_{\text{int}}, \text{LSF})$ было показано, что уменьшение первого с 6 до 4 Å резко увеличивает влияние LSF на ширину запрещенной зоны, превращая его из незначительного второстепенного параметра в один из наиболее важных (Рисунок 6).

Приведенные результаты показывают, что влияние данного структурного дескриптора на ШЗЗ может значительно варьироваться при изменении других дескрипторов, в особенности для структур с малым межслоевым расстоянием. Другой важный вывод заключается в том, что одновременное влияние структурных искажений неорганического каркаса на ширину запрещенной зоны таково, что одно и то же заданное значение ШЗЗ может соответствовать структурам СПГ, описываемым совершенно различными наборами дескрипторов, что подтверждается для ряда экспериментальных и модельных кристаллических структур.

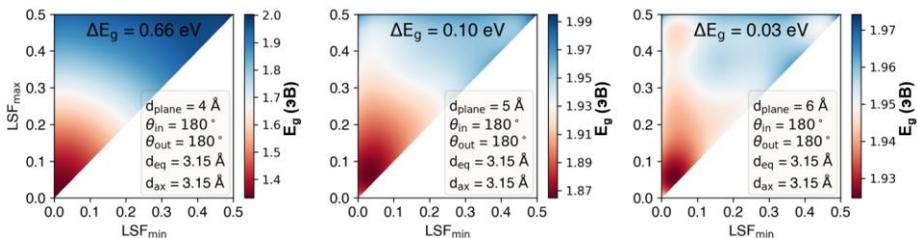


Рисунок 6. Цветные двумерные карты, иллюстрирующие изменение расчётных значений E_g в зависимости от компонентов вектора $LSF(t_1, t_2)$ для серии модельных структур (100)-ориентированных СПГ A_2PbI_4 с тремя различными расстояниями между слоями октаэдров (4, 5 и 6 Å).

Показанное для ряда модельных структур значительное увеличение влияния фактора сдвига слоёв на величину E_g в случае уменьшения межслоевых расстояний (d_{int}) до величин порядка 4 Å, было затруднительно проверить на практике по причине крайне малого количества известных структур со столь малыми d_{int} , что послужило мотивацией для экспериментального поиска структур СПГ наименьшими d_{int} , формирование которых логично ожидать в случае использования компактных органических межслоевых катионов.

Синтез, структура и свойства низкоразмерных перовскитоподобных бромоплюмбатов формамидиния

В данном разделе была исследована возможность образования слоистых перовскитоподобных бромоплюмбатов с малыми значениями межслоевого расстояния за счёт использования компактных органических катионов формамидиния и метиламмония. В результате, в системах $FABr-PbBr_2$ и $MABr-PbBr_2$ установлено формирование трёх полиморфов СПГ состава FA_2PbBr_4 , а также фазы FA_3PbBr_5 .

Все три фазы состава FA_2PbBr_4 выделены при кристаллизации из растворов в ДМФА и относятся к семейству слоистых перовскитоподобных бромоплюмбатов, однако различаются топологией неорганического каркаса. Два полиморфа $t-FA_2PbBr_4$ и $m-FA_2PbBr_4$ имеют кристаллическую структуру (110)-ориентированного СПГ, который состоит из соединенных по вершинам октаэдров $[PbBr_6]$, образующих периодически изогнутые на 90° возле каждого второго октаэдра слои $[PbBr_4]_\infty$, разделенные катионами формамидиния (Рисунок 7, а, б). Третий полиморф имеет искаженные слои той же стехиометрии, изогнутые на 90° возле каждого третьего октаэдра (Рисунок 7, г). Параметры кристаллической структуры трёх полиморфов представлены в Таблице 1.

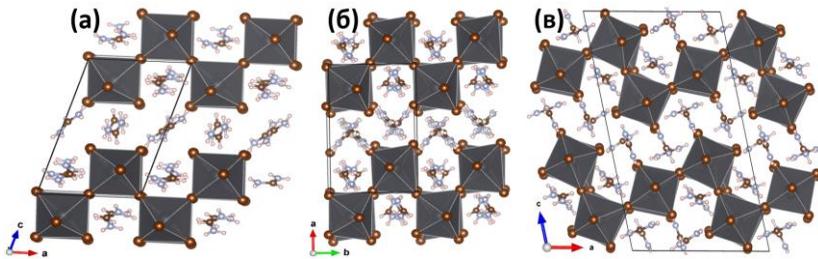


Рисунок 7. Кристаллические структуры полиморфов $t\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ (а), $m\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ (б), $\gamma\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ (в).

Таблица 1. Кристаллографические параметры для полиморфов FA_2PbBr_4 .

Политип	$t\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$	$m\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$	$\gamma\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P 2_1/c$	$P 2_1/n$
a, Å	8.5642(17)	13.1313(9)	13.4125(3)
b, Å	11.884(2)	7.9763(6)	11.8703(3)
c, Å	14.312(3)	11.7972(8)	23.7252(6)
α	65.92°	90.0°	90.0°
β	73.01°	91.52°	102.029°
γ	83.76°	90.0°	90.0°
Объем, Å ³	1271.7(6)	1271.7(6)	3694.4
Z	2	4	4
Плотность (расч.)	3,222 г/см ³	3.318 г/см ³	3.328 г/см ³

Обнаружено, что первой обычно кристаллизуется из раствора фаза $t\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ в виде тонких светло-жёлтых пластин. Её отличием является уникальный для (110)-ориентированных СПГ «заслонённый» характер наложения соседних неорганических слоёв. Как правило, через непродолжительное время фаза $t\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ трансформируется в фазу $m\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$, обладающую типичным «ступенчатым» наложением соседних слоёв и большей расчётной плотностью, что объясняет её более высокую стабильность. В схожих условиях кристаллизуется и полиморф $\gamma\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$.

Для исследования оптических свойств были получены однофазные тонкие плёнки фаз $t\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ и $m\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$. Согласно спектрам диффузного отражения, ширина оптической запрещенной зоны $m\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ и $t\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ составляет 3,03 эВ и 2,82 эВ, соответственно. Последнее значение является наименьшим среди известных (110)-ориентированных слоистых бромоплюмбатов, что, вероятно, связано с малой величиной искажения октаэдров и межслоевого расстояния (d_{int}). Вклад последнего был проиллюстрирован расчётом E_g для ряда модельных структур с одинаковой топологией бромоплюмбатных слоёв, но различным расстоянием между ними (Рисунок 8).

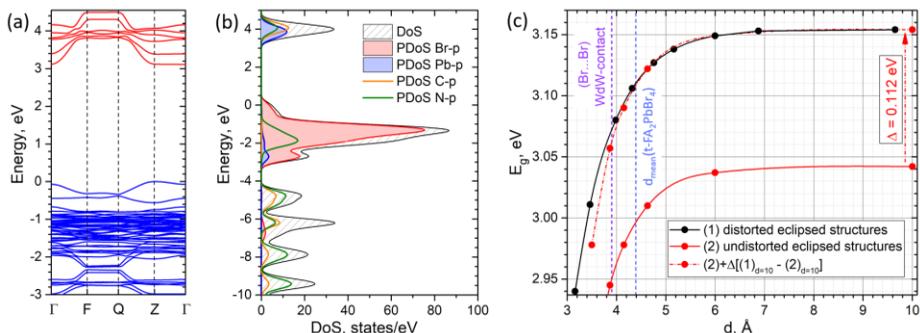


Рисунок 8. Зонная структура (a) и плотность состояний (b) $t\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ рассчитанные методами DFT. (c) Зависимости значений E_g от межслоевого расстояния для двух наборов модельных структур с заслонённым характером наложения слоев.

Также разительно отличаются эмиссионные свойства двух полиморфов. В то время как фаза $t\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ демонстрирует полосу собственной фотолуминесценции (ФЛ), соответствующей экситонной излучательной рекомбинации, фаза $m\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ при комнатной температуре не обладает собственной ФЛ. Кроме того, в спектрах $t\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ всегда присутствует полоса эмиссии с большим Стоксовым сдвигом, которая предположительно отвечает дефектам срастания с локальной структурой трёхмерного перовскита (FAPbBr_3) (Рисунок 9). Высокая эффективность переноса энергии возбуждения с $t\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ на такие центры эмиссии подтверждена формой спектра возбуждения ФЛ, совпадающей со спектром поглощения чистой фазы.

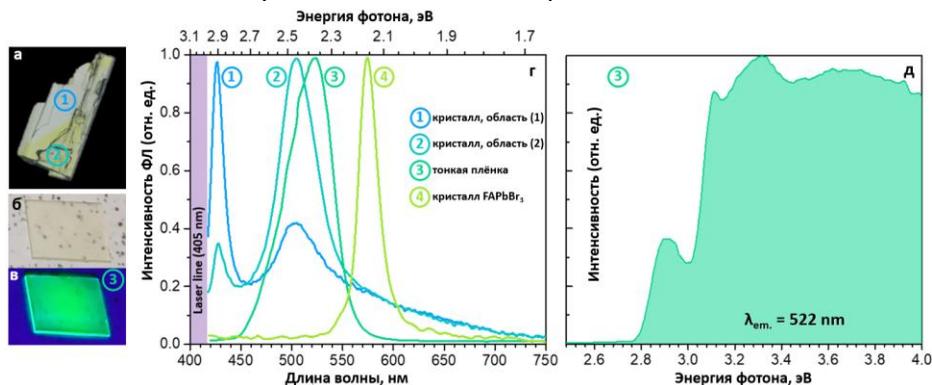


Рисунок 9. Внешний вид монокристалла $t\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ (a), две области (1 и 2), с которых записывались спектры стационарной ФЛ. Тонкая пленка $t\text{-FA}_2\text{PbBr}_4$ на стекле под видимым (b) и УФ (c) излучением (405 нм), соответствующие спектры ФЛ (d, 3) и спектр возбуждения ФЛ (e).

Перовскитоподобные йодоплюмбаты формамидиния с пониженной размерностью неорганического каркаса

В данном разделе, аналогично случаю бромоплюмбатов, осуществлён экспериментальный поиск фаз низкоразмерных перовскитоподобных йодоплюмбатов с катионами формамидиния и метиламмония.

В ходе исследования обогащённой по йодиду формамидиния области системы FAI-MAI-PbI_2 было выявлено три новых низкоразмерных фазы: цепочечная A_3PbI_5 с одномерной (1D) неорганической подструктурой, фаза A_2PbI_4 со структурой 110-ориентированного СПГ (2D) и фаза «дефектно-упорядоченного перовскита» $\text{A}_{1.5}\text{PbI}_{3.5}$ с нарушенным трёхмерным неорганическим каркасом, обладающим формально промежуточной размерностью между двумерной и трёхмерной (далее для простоты «2.5D»). Для каждой из фаз определены области гомогенности по отношению к замещению формамидиния на метиламмоний. Так, слоистая фаза $(\text{FA}_y\text{MA}_{1-y})_2\text{PbI}_4$ устойчива в области значений y от 1 до 0,75, фаза $(\text{FA}_y\text{MA}_{1-y})_{1.5}\text{PbI}_{3.5}$ – в области $y \in (0,5-0,75]$, а цепочечная фаза представлена точечной стехиометрией FA_3PbI_5 (параметры элементарной ячейки представлены в таблице 2). Общей тенденцией для перовскитоподобных фаз состава $(\text{FA}_y\text{MA}_{1-y})_{1+n}\text{PbI}_{3+n}$ является последовательное понижение размерности неорганического каркаса от трёхмерного до одномерного при увеличении x , отражающего величину сверхстехиометрического избытка органических йодидов по отношению к перовскиту APbI_3 (Рисунок 10).

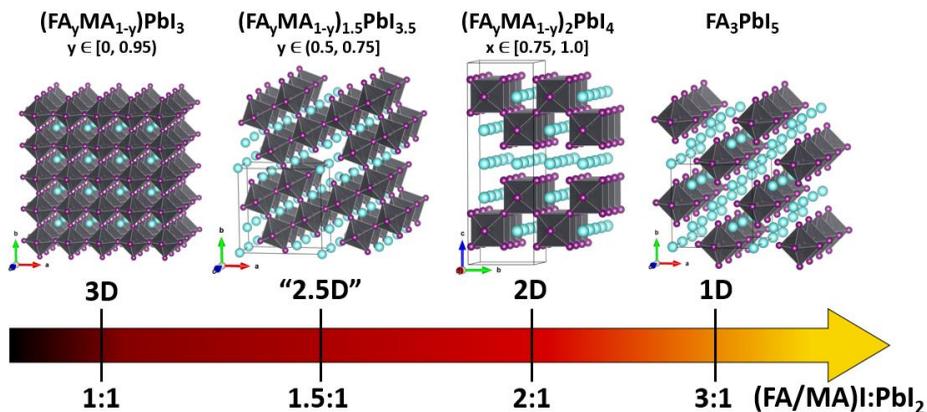


Рисунок 10. Схема соотношений структуры, состава и размерности каркаса перовскитоподобных состава $(\text{FA}_y\text{MA}_{1-y})_{1+n}\text{PbI}_{3+n}$. Бирюзовым цветом в структурах показаны для наглядности центры кубооктаэдрических пустот, занятых органическими катионами.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек фаз йодоплюмбатов $A_{1+n}PbI_{3+n}$.

Состав	$(FA_{0.6}MA_{0.4})_{1.5}PbI_{3.5}$	FA_2PbI_4	FA_3PbI_5
Пространственная группа	$P4/m$	$Pmc2_1$	$Pmm2$
a, Å	14,1417(5)	12,6908(9)	12,5568(18)
b, Å	14,1417(5)	8,9410(6)	12,6012(17)
c, Å	6,3173(3)	26,8867(12)	12,506(2)

Важно отметить, что для всех структур $A_{1+n}PbI_{3+n}$ характерна плотнейшая упаковка катионов A^+ и анионов I^- , для каждый из которых располагается в кубооктаэдрической пустоте имея по 12 соседей. В структуре перовскита любой катион находится в полностью анионном окружении, в структуре фазы $A_{1.5}PbI_{3.5}$ у половины катионов A^+ в первой координационной сфере присутствует 2 соседних катиона A^+ , в двумерной структуре A_2PbI_4 каждый органический катион имеет по 2 соседних (10 I^- , 2 A^+), тогда как в одномерной структуре у половины катионов A^+ имеется 2, а у половины – 3 соседа того же рода. Одновременно с закономерным изменением координационного окружения ионов, образующих плотнейшую упаковку, изменяется и характер заполнения октаэдрических пустот. Так, в ряду $A_{1+x}PbI_{3+x}$ число октаэдрических пустот, образованных анионами йода и заполненных Pb^{2+} , снижается с $1/4$ от всех октаэдрических пустот в случае трёхмерного перовскита, до $1/5$ в случае дефектно-упорядоченного перовскита, затем до $1/6$ для A_2PbI_4 и, наконец, до $1/8$ для A_3PbI_5 . Следовательно, общее правило замещения в ряду $A_{1+n}PbI_{3+n}$ можно представить, используя стандартные обозначения Крегера–Винка, следующим формальным уравнением:

$$0 + n(A^+I^-) \equiv A_A^x + 3I_I^x + Pb_{Pb}^x + n(A^+I^-) = (1 + \frac{n}{2})A_A^x + (n + 3)I_I^x + \frac{n}{2}A_I^{x*} + \frac{n}{2}V''_{Pb} \equiv nI_I^x + \frac{n}{2}(A_A^x + A_I^{x*} + V''_{Pb})$$

Таким образом, низкоразмерные йодоплюмбатные фазы $(FA/MA)_{1+n}PbI_{3+n}$ являются формально «дефектно-упорядоченными» производными структуры перовскита. Чтобы наглядно проследить взаимосвязи между структурным типом перовскита $APbX_3$ и фазами $A_{1+n}PbX_{3+n}$ ($X = I, Br$) с более низкой размерностью неорганической подструктуры была построена схема соотношений группа-подгруппа для данных фаз.

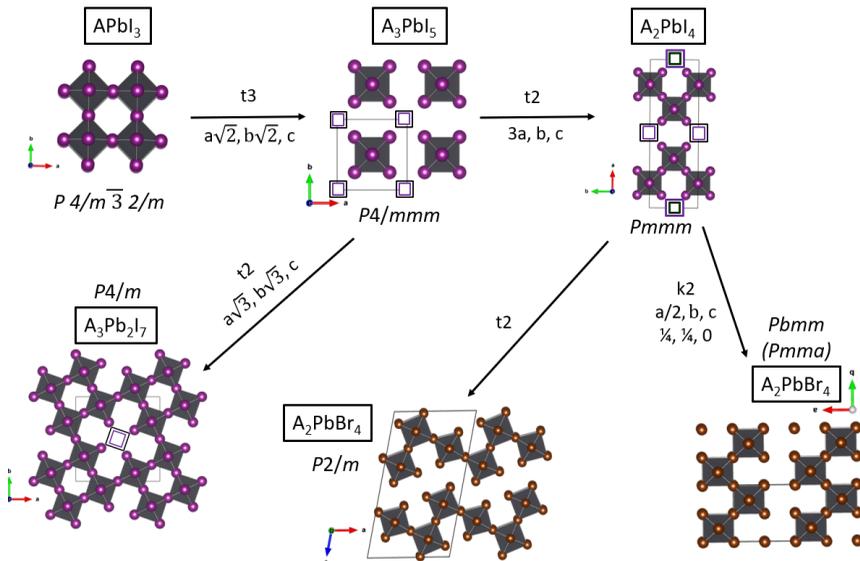


Рисунок 11. Схема соотношений группа-подгруппа для фаз $A_{1+n}PbX_{3+n}$ ($X = I, Br$). Атомы обозначены стандартными цветами, органические катионы для простоты опущены, вакансии свинца (V''_{Pb}) показаны чёрными квадратами, позиции йодид-анионов, занятые катионами (A_I^{*}) – фиолетовыми квадратами.

Для этого были рассмотрены «идеализированные» неискажённые структуры низкоразмерных фаз $A_{1+n}PbI_{3+n}$ в своих максимальных группах симметрии: $Pm\bar{3}m$ для перовскита $APbX_3$, $P4/mmm$ для цепочечной фазы FA_3PbI_5 (FA_3PbBr_5), $P4/m$ для фазы $A_{1.5}PbI_{3.5}$ и $Pmmm$ в случае A_2PbI_4 и A_2PbBr_4 с заслонённым наложением соседних слоёв. В результате было показано, что все фазы $A_{1+n}PbI_{3+n}$ являются низкосимметричными производными (геттотипами) структуры перовскита (аристотипа) и могут быть получены из неё изотрансляционными переходами.

Подобное понижение структурной размерности в гомологическом ряду фаз без трансляционных сдвигов частей неорганической подструктуры является уникальным для галогеноп्लомбатов и представляет значительный интерес с точки зрения анализа структурно – чувствительных изменений физических свойств.

Оптические свойства низкоразмерных фаз йодоп्लомбатов формамидиния

Оптические свойства описанных в работе фаз исследованы методами спектроскопии диффузного отражения и фотолуминесцентной спектроскопии для тонких пленок. На основании полученных результатов новым фазам сопоставлены значения оптической ширины запрещённой зоны 2.14, 2.32 и 2.6 эВ

для фаз $A_{1.5}PbI_{3.5}$ («2.5D»), A_2PbI_4 (2D) и FA_3PbI_5 (1D) и определены характерные положения максимумов фотолуминесценции (см. Рисунки 8, 9). Следует отметить, что на спектрах фотолуминесценции всех однофазных согласно РФА плёнок номинального состава $A_{n+k}PbI_{3n+k}$, вместо основной фазы проявляются полосы эмиссии, соответствующие экситонной рекомбинации для фаз более высокой размерности ($A_{n+k-1}PbI_{3n+k-1}$). В отдельных случаях проявляются сразу несколько полос эмиссии, отвечающих различным фазам. Данное явление характерно также для монокристаллов и может быть следствием присутствия дефектов срастания фаз различной размерности ($A_{n+k}PbI_{3n+k}$)@($A_{n+k-1}PbI_{3n+k-1}$).

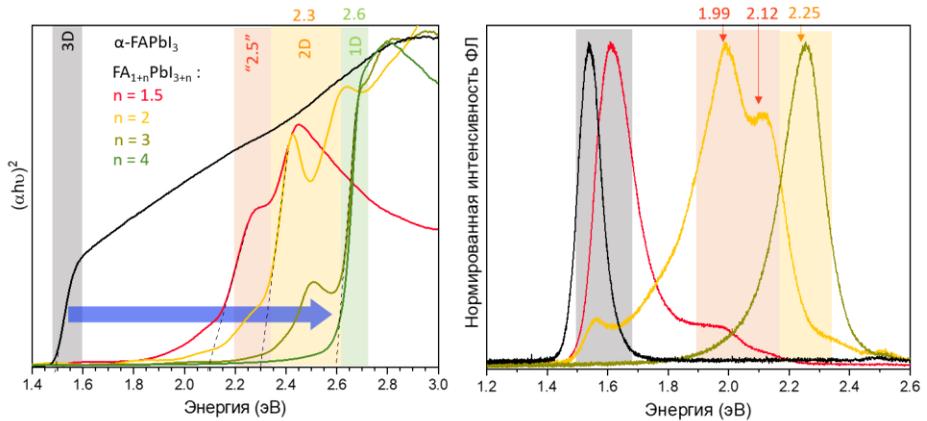


Рисунок 12. Спектры диффузного отражения (а) и фотолуминесценции (б) однофазных тонких плёнок α -FAPbI₃ (3D), FA₂PbI₄ (2D), FA₃PbI₅ (1D), а также плёнки номинального состава FA_{1.5}PbI_{3.5} (2D + δ -FAPbI₃).

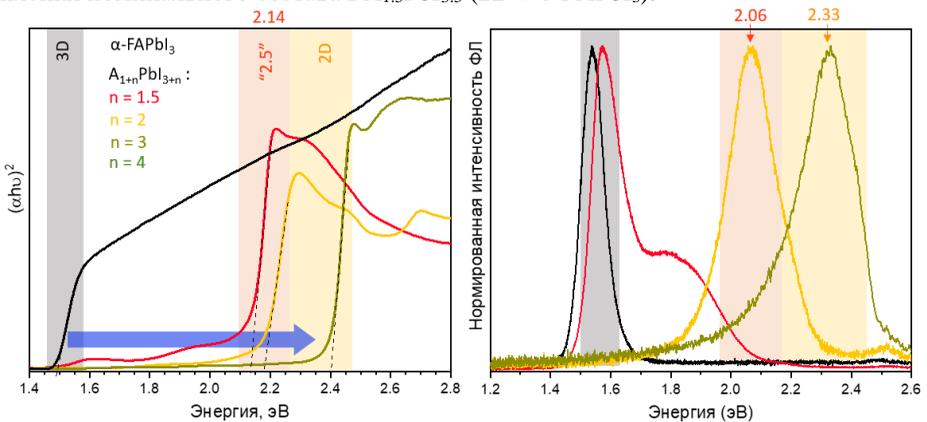


Рисунок 13 Спектры диффузного отражения (а) и фотолуминесценции (б) однофазных тонких плёнок APbI₃ (3D), A_{1.5}PbI_{3.5} («2.5D»), A₂PbI₄ (2D) и плёнки номинального состава A₃PbI₅ (2D+1D), A = (FA_{0.6}MA_{0.4}).

В качестве общей тенденции можно выделить увеличение оптической ширины запрещенной зоны и смещение пиков люминесценции в сторону больших энергий при увеличении x в ряду перовскитоподобных фаз $(FA_yMA_{1-y})_xPbI_{x+2}$. Увеличение соотношения MA/FA приводит к незначительному увеличению оптической ширины запрещенной зоны в пределах 0,05 эВ.

Наблюдаемая тенденция изменения оптических свойств в ряду йодоплюмбатов $(FA_yMA_{1-y})_{1+n}PbI_{3+n}$ объясняется увеличением ширины запрещенной зоны с понижением размерности неорганического каркаса. Данная тенденция подтверждается результатами расчёта зонной структуры (DFT) для кристаллических структур, полученных после уточнения. При этом было показано все четыре йодоплюмбата ($APbI_3$, $A_{1.5}PbI_{3.5}$, A_2PbI_4 , и A_3PbI_5) являются прямыми полупроводниками, а общая тенденция изменения хорошо согласуется с экспериментальной (Рисунок 14).

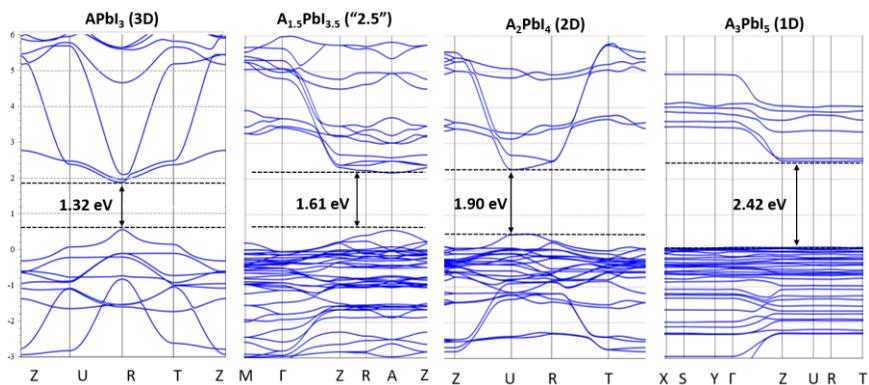


Рисунок 14. Зонная структура йодоплюмбатов $APbI_3$, $A_{1.5}PbI_{3.5}$, A_2PbI_4 , и A_3PbI_5 , рассчитанная для «идеализированных» структур без учёта искажений длин и углов связей.

В последнем разделе «Синтез, структура и оптические свойства СПГ с катионами ацетамидиния» установлено формирование органо-неорганического слоистого перовскитоподобного йодоплюмбата с катионами ацетамидиния (Ac^+) и метиламмония (MA^+), определены его структура и оптические свойства.

Целью данного раздела был поиск новых слоистых перовскитоподобных фаз в системе $AcI-PbI_2$ и $AcI-MAI-PbI_2$. Однако при попытках синтезировать какие-либо низкоразмерные перовскитоподобные фазы при охлаждении из концентрированных растворов HI, независимо от стехиометрии растворов, в качестве продукта кристаллизовалась лишь гексагональная фаза $(Ac)PbI_3$, изоструктурная известной фазе $AcSnI_3$ [3]. Однако применение метода «МИР» позволило впервые вырастить красные кристаллы фазы состава $(Ac)MAPbI_4$. Данная фаза кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной

группой $Pca2_1$ и параметрами $a = 12,3661 \text{ \AA}$, $b = 18,88190 \text{ \AA}$, $c = 12,81390 \text{ \AA}$. Синтезированный СПГ состава $(As,MA)PbI_4$ обладает редкой для (100)-ориентированных слоистых перовскитов кристаллической структурой с упорядоченным чередованием двух различных катионов в межслоевом пространстве: искажения соседних неорганических слоев, заключающиеся во взаимном повороте соседних октаэдров, приводят к чередованию кубооктаэдрических пустот разного размера: более крупные заняты катионами As^+ , меньшие – MA^+ . Помимо этого, структура отличается необычно коротким расстоянием между аксиальными атомами иода ($4,23 \text{ \AA}$) соседних неорганических слоёв, меньшим, чем сумма ионных радиусов.

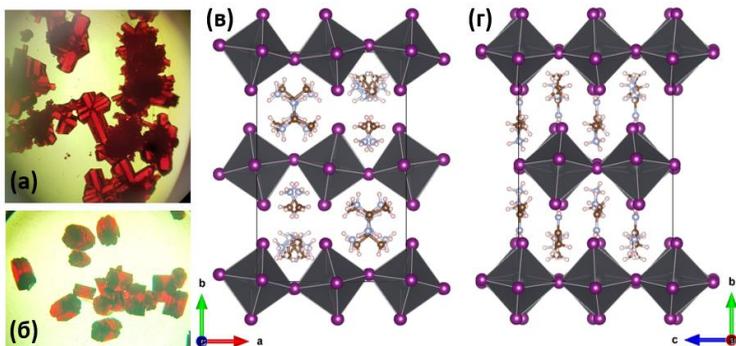


Рисунок 15. (а), (б) Фотографии кристаллов $(As,MA)PbI_4$ в ростовом растворе. Кристаллическая структура $(As,MA)PbI_4$ в проекции на плоскость (110) – (в) и (011) – (г), атомы йода показаны пурпурным цветом, атомы свинца и октаэдры $[PbI_6]$ – тёмно-серым, атомы углерода, азота и водорода – коричневым, голубым и белым, соответственно.

Для более детального исследования указанной фазы предложена эффективная методика ее получения в форме однофазных тонких пленок и изучены ключевые оптические свойства с помощью спектроскопии поглощения и фотолуминесцентной спектроскопии. Для материала была определена оптическая ширина запрещенной зоны около $2,22 \text{ эВ}$, что значительно меньше, чем у типичных (100)-ориентированных слоистых иодидных перовскитов, а также обнаружен относительно большой Стоксов сдвиг фотолуминесценции с максимумом при 590 нм ($2,10 \text{ эВ}$).

Выводы

1) Впервые предложена универсальная классификация известных структур слоистых перовскитоподобных галогеноплумбатов на основе нового количественного дескриптора – фактора сдвига слоев, определённого как вектор $LSF(t_1, t_2)$, где t_1 и t_2 – вектора сдвига соседних слоёв в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости слоя.

2) Проведён систематический анализ влияния основных структурных параметров неорганического каркаса слоистых перовскитоподобных галогеноплумбатов на значения ширины запрещённой зоны (E_g). Предложена новая система из шести структурных дескрипторов, включающая фактор сдвига слоев, которые были ранжированы в порядке убывания их влияния на E_g с использованием комбинации методов DFT и алгоритмов машинного обучения. Для ряда модельных структур показана важность учёта совместного влияния отдельных параметров, в частности, установлено значительное усиление влияния фактора сдвига слоёв на величину E_g при уменьшении межслоевого расстояния.

3) Экспериментально установлено формирование новых слоистых перовскитоподобных галогеноплумбатов с малым межслоевым расстоянием, достигаемым при использовании компактных органических катионов формамидиния (FA^+), метиламмония (MA^+) и ацетамидиния (Ac^+): FA_2PbBr_4 (3 полиморфа), $(FA_yMA_{1-y})_2PbI_4$ ($y = 0,75-1,0$) и $(Ac)MAPbI_4$. Экспериментально подтверждено, что новые слоистые фазы характеризуются пониженными значениями оптической ширины запрещённой зоны в сравнении с известными слоистыми галогеноплумбатами аналогичных семейств.

4) Установлено, что компактные катионы формамидиния, в отличие от большинства объёмных органических катионов, образуют не только слоистые перовскитоподобные фазы, но также целый ряд фаз, как с более низкой размерностью галогеноплумбатового каркаса (фазы FA_3PbBr_5 и FA_3PbI_5), так и более высокой, являющейся промежуточной между двумерными и трехмерными структурами (фаза «дефектно-упорядоченного» перовскита $(FA_yMA_{1-y})_{1.5}PbI_{3.5}$, $y = 0,5-0,75$). При этом общей закономерностью для низкоразмерных перовскитоподобных фаз состава $A_{1+n}PbX_{3+n}$ ($A^+ = FA^+/MA^+$, $X^- = Br^-, I^-$) является последовательное понижение размерности неорганического каркаса при увеличении параметра n с сохранением кубической плотнейшей упаковки катионов A^+ и анионов X^- . Таким образом, малоразмерные органические катионы могут «темплатировать» галогеноплумбатовый каркас различной размерности, от одномерного до трёхмерного, что открывает новые возможности для кристаллохимического дизайна фаз с целевыми оптическими свойствами.

5) Установлено, что в ряду фаз $A_{1+n}PbI_{3+n}$ ($A^+ = FA^+/MA^+$) с при увеличении параметра n наблюдается смещение края поглощения и максимумов фотолуминесценции в сторону больших энергий; полученная экспериментальная зависимость оптических свойств от параметра n согласуется с расчётной зависимостью $E_g(n)$ и отражает тенденцию монотонного увеличения ширины запрещённой зоны с понижением размерности неорганического каркаса.

Список цитированной литературы:

- [1] Katan C., Mercier N., Even J. Quantum and Dielectric Confinement Effects in Lower-Dimensional Hybrid Perovskite Semiconductors // *Chem. Rev.* 2019. Vol. 119, № 5. P. 3140–3192.
- [2] Marchenko E.I., Fateev S.A., Petrov A.P., Korolev V.V., Mitrofanov A., Petrov A.V., Goodilin E.A., Tarasov A.B. Database of Two-Dimensional Hybrid Perovskite Materials: Open-Access Collection of Crystal Structures, Band Gaps, and Atomic Partial Charges Predicted by Machine Learning // *Chem. Mater.* 2020. Vol. 32, № 17. P. 7383–7388.
- [3] Stoumpos C.C. et al. Structure–Band Gap Relationships in Hexagonal Polytypes and Low-Dimensional Structures of Hybrid Tin Iodide Perovskites // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 1. P. 56–73.

Основные публикации по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

- 1) Sergey A. Fateev, Andrey A. Petrov, Artem A. Ordinarstev, Aleksei Y. Grishko, Eugene A. Goodilin, Alexey B. Tarasov. Universal Strategy of 3D and 2D Hybrid Perovskite Single Crystals Growth via In Situ Solvent Conversion // *Chemistry of Materials*, 2020, 32, 22, pp. 9805-9812. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c04060. Импакт-фактор Web of Science – 9,6. (75%)
- 2) Ekaterina I. Marchenko, Vadim V. Korolev, Artem Mitrofanov, Sergey A. Fateev, Eugene A. Goodilin, Alexey B. Tarasov. Layer Shift Factor in Layered Hybrid Perovskites: Univocal Quantitative Descriptor of Composition–Structure–Property Relationships // *Chemistry of Materials*, 2021, 33, 4, pp. 1213-1217. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c03935. Импакт-фактор Web of Science – 9,6. (40%)
- 3) Ekaterina I. Marchenko, Vadim V. Korolev, Sergey A. Fateev, Artem Mitrofanov, Nikolay N. Eremin, Eugene A. Goodilin, Alexey B. Tarasov. Relationships between Distortions of Inorganic Framework and Band Gap of Layered Hybrid Halide Perovskites // *Chemistry of Materials*, 2021, 33, pp. 7518-7526. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c02467. Импакт-фактор Web of Science – 9,6. (33%)
- 4) Sergey A. Fateev, A. A. Petrov, E.I. Marchenko, Y. V. Zubavichus, V. N. Khrustalev, A.V. Petrov, S. M. Aksenov, E. A. Goodilin, A. B. Tarasov. FA₂PbBr₄: Synthesis, Structure, and Unusual Optical Properties of Two Polymorphs of Formamidinium-Based Layered (110) Hybrid Perovskite // *Chemistry of Materials*, 2021, 33, 5, pp. 1900-1907. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c00382. Импакт-фактор Web of Science – 9,6. (75%)

Список патентов по теме работы:

Патент РФ «СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСНОГО ГАЛОГЕНИДА», Авторы: Фатеев С. А., Тарасов А. Б., Петров А. А., Гудилин Е. А., Номер: 2730315, Дата публикации: 21 августа 2020 г.

Благодарности

Автор выражает благодарность своим научным руководителям Тарасову Алексею Борисовичу и Гудилину Евгению Алексеевичу за предоставленную возможность заниматься научной работой, полученный опыт, всестороннюю поддержку и помощь в обсуждении результатов.

Автор признателен коллективу сотрудников Лаборатории новых материалов для солнечной энергетики ФНМ МГУ, в частности Н.А. Беличу, А.А. Петрову, Н.Н. Удаловой, Е.И. Марченко, А.Ю. Гришко, А.С. Тутанцеву, Е.А. Жарёновой за поддержку, взаимовыручку и профессиональную командную работу над общими проектами в течение всего времени выполнения диссертационной работы. Автор благодарен своим студентам – А.Д. Рябовой, Д.Е. Беликовой и А.С. Шатиловой, коллегам – А.А. Петрову, А.Ю. Гришко, А.А. Пустоваловой А.В. Симоновой за участие в отдельных экспериментах и измерениях, а также обсуждению результатов. Автор выражает признательность сотрудникам Российского университета дружбы народов (В.Н. Хрусталёву) и Курчатовского центра синхротронных исследований (Я.В. Зубавичусу, П.В. Дороватовскому) за помощь в проведении рентгеноструктурных экспериментов и установлении структуры обнаруженных фаз низкоразмерных гибридных галогеноплюмбатов, сотруднику Биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Е.Г. Максимова за помощь в проведении люминесцентных методов исследования, а также сотрудникам кафедры радиохимии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова А.А. Митрофанову и В.В. Королёву за реализацию расчётных методов машинного обучения, с использованием которых получены отдельные результаты представленные в работе.

Также автор выражает отдельную благодарность Марченко Екатерине Игоревне за плодотворные обсуждения и совместную выработку множества идей и концепций, легших в основу данной диссертации и многих других работ.