

УДК 544.22+54.055

## Структурные и спектральные характеристики перовскита CsPbBr<sub>3</sub>, полученного механохимическим способом

О. Ю. Посудиевский<sup>1</sup>, Н. В. Конощук<sup>1</sup>, В. Л. Карбовский<sup>2</sup>,  
А. П. Бойко<sup>3</sup>, В. Г. Кошечко<sup>1</sup>, В. Д. Походенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины  
бульвар Академика Вернадского, 36, Киев 03142, Украина

<sup>3</sup> Институт физики НАН Украины  
просп. Науки, 46, Киев 03028, Украина

*Путем механохимической обработки эквимольярной смеси бромидов свинца и цезия в отсутствие растворителя получен неорганический галоидный перовскит CsPbBr<sub>3</sub> с характерной орторомбической структурой, состоящий из отдельных наночастиц размером 10–50 нм и их агрегатов (до 200 нм). Обнаружено влияние диметилформамида на структурные и спектральные характеристики полученного перовскита. Показано, что механохимический синтез способствует наноструктурированию CsPbBr<sub>3</sub> в виде наноллистов, о чем свидетельствуют данные рентгеновской дифракции. Согласно данным нестационарной фотолюминесценции полученный материал характеризуется небольшим количеством дефектов.*

**Ключевые слова:** неорганический галоидный перовскит, структурные и спектральные характеристики, механохимический синтез.

Неорганические галоидные перовскиты (НГП) CsBX<sub>3</sub>, где В — Pb<sup>2+</sup> или Sn<sup>2+</sup>, X — галогенид-анионы Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, являются предметом внимания многих исследователей благодаря их привлекательным свойствам (сильное поглощение в видимом диапазоне спектра, малая скорость безызлучательной рекомбинации, возможность варьирования ширины запрещенной зоны, высокая подвижность носителей заряда, большой квантовый выход фотолюминесценции и др.), что открывает значительные перспективы для использования их в разных оптоэлектронных устройствах — светоизлучающих диодах, фотовольтаических ячейках, фотодетекторах, лазерах [1–5].

Впервые НГП состава CsPbX<sub>3</sub> были синтезированы более 100 лет назад путем взаимодействия водных растворов галогенидов свинца и цезия [6, 7]. Однако исследование таких соединений ограничивалось изучением их строения и оптических свойств [8–10], а практическое применение — использова-

нием в качестве пигментов в красках и других покрытиях [7].

Исследования, проведенные в последние годы, показали, что такие НГП могут быть использованы в качестве материалов для транспорта дырок в твердотельных солнечных ячейках, сенсibilизированных красителями [1, 11], а солнечные элементы, изготовленные с использованием НГП в качестве абсорберов света, демонстрируют характеристики, довольно близкие к показателям ячеек на основе гибридного перовскита CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> [12]. При этом большинство исследований НГП сконцентрировано на массивных кристаллах или их тонких пленках [11–13].

Особый успех в исследованиях CsPbX<sub>3</sub> связан с разработкой нового метода их получения в виде коллоидных растворов нанокристаллов, которые проявляют яркую эмиссию в видимой части спектра с квантовым выходом до 90 % [14]. Показано, что для

таких нанокристаллов характерны узкие полосы фотолюминесценции, положение максимума которых можно изменять во всем видимом диапазоне спектра, варьируя их размер и состав галогенид-анионов [14], что важно для использования нанокристаллических НГП в лазерах, светоизлучающих диодах и других устройствах [15—17].

В настоящее время основные усилия направлены на получение нанокристаллов  $\text{CsPbX}_3$  разной формы и размерности, а также на изучение влияния структурных факторов на оптические характеристики НГП и функциональные параметры устройств на их основе [18—22]. В частности, показано, что 1D-наночастицы  $\text{CsPbBr}_3$  и  $\text{CsPbI}_3$  (нанопроволоки с орторомбической структурой) проявляют усиленную фотолюминесценцию (ФЛ) [18], а использование различных органических лигандов позволяет проводить синтез НГП при комнатной температуре, а также варьировать форму и размер их наночастиц в виде квантовых точек [17, 19, 21], наностержней [19], нанолистов [20, 21], нанопластин [21, 22] и т. п.

Обычно пленки НГП, нанесенные на разные подложки, получают методом соосаждения в вакууме [1] или из раствора смеси солей цезия и свинца в органическом растворителе [12, 20, 23]. Однако применение данных методов получения  $\text{CsPbX}_3$  не позволяет достаточно точно контролировать состав и морфологию образующихся соединений [18], что важно с точки зрения их практического применения. В частности, получение нанокристаллов или пленок  $\text{CsPbX}_3$  со строго заданной стехиометрией при помощи таких методов при комнатной температуре является довольно проблематичным, поскольку этому препятствует образование побочных продуктов, так называемых  $\text{CsX}$ - или  $\text{PbX}_2$ -обогащенных соединений ( $\text{Cs}_4\text{PbX}_6$  или  $\text{CsPb}_2\text{X}_5$ ) [23]. В связи с этим разработка новых методов получения кристаллических наноструктурированных НГП состава  $\text{CsPbX}_3$  является актуальной задачей [24].

Среди различных методов особенного внимания, по нашему мнению, заслуживает механохимический синтез, который не только упрощает процедуру получения различных химических веществ и наноконпозигов (без использования агрессивных веществ, высоких температур и органических растворителей), но и позволяет получать более упорядоченные и наноструктурированные продукты [25—28]. С учетом этого цель настоящей работы состоит в получении  $\text{CsPbBr}_3$  при помощи механохимического синтеза, исследовании строения, морфологии и спектральных характеристик полученного НГП.

### Экспериментальная часть

$\text{PbBr}_2$  («ос. ч.», «Химлаборреактив»),  $\text{CsBr}$  («х. ч.», «Химлаборреактив») и диметилформамид (UV/IR-Grade, «Carl Roth») использовали без дополнительной очистки.

$\text{CsPbBr}_3$  получали путем механохимической обработки сухой эквимолярной смеси  $\text{CsBr}$  (0,58 г или  $2,725 \cdot 10^{-3}$  моль) и  $\text{PbBr}_2$  (1,00 г или  $2,725 \cdot 10^{-3}$  моль) в размольном стакане из нитрида кремния объемом 80 мл с 30 шарами диаметром 10 мм при помощи планетарной шаровой мельницы «Pulverizette 6» («Fritsch») при скорости вращения 500 об/мин. Соотношение массы шаров к массе реакционной смеси составляло 29 : 1. Размольный стакан с реакционной смесью предварительно продували сухим, очищенным от кислорода аргоном. За течением реакции следили по изменению цвета реакционной смеси; максимальное время обработки составляло 4 ч. Синтезированный продукт использовали для дальнейших исследований, в частности для получения пленок, без дополнительной очистки.

Для выяснения влияния диметилформамида (ДМФА) на структуру синтезированного  $\text{CsPbBr}_3$  на стеклянных подложках получены различные образцы пленок данного НГП, приготовленные на основе суспензии (100 мг/мл) и коллоидного раствора (1,0 мг/мл)  $\text{CsPbBr}_3$  в ДМФА (соответственно *tr*- $\text{CsPbBr}_3$  и *f*- $\text{CsPbBr}_3$ ). Стеклянные подложки предварительно очищали в ультразвуковой бане гексаном, этанолом и дистиллированной водой. Пленки высушивали на воздухе при температуре 160 °С в течение 10 мин.

Строение и морфологию полученных материалов изучали методами рентгеновской дифракции, трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) и электронной дифракции избранных участков поверхности (SAED). Дифрактограммы порошка и пленок  $\text{CsPbBr}_3$  регистрировали на дифрактометре «D8 ADVANCE» («Bruker») с использованием фильтрованного излучения  $\text{CuK}_\alpha$  в диапазоне  $2\theta = 2^\circ$ — $70^\circ$  с шагом  $0,05^\circ$ . Изображения и электронограммы НГП получены при помощи электронного микроскопа ПЭМ 125К («Selmi»), работающего при потенциале 100 кВ, с использованием образца, диспергированного в ДМФА при помощи ультразвука («SONOPULS 2070») и нанесенного на медную сетку, покрытую углеродной пленкой. Спектр электронного поглощения пленки *f*- $\text{CsPbBr}_3$  регистрировали при помощи двухлучевого спектрофотометра 4802 («UNICO») в диапазоне 380—800 нм с разрешающей способностью 0,5 нм. Спектр диффузного отражения порошка  $\text{CsPbBr}_3$  снимали на спектрофотометре «Specord 210» («Analytic Jena

AG») с использованием интегрирующей сферы в диапазоне 380—1100 нм с разрешающей способностью 0,5 нм. Спектры стационарной фотолюминесценции CsPbBr<sub>3</sub> и f-CsPbBr<sub>3</sub> в видимой области спектра получены с использованием спектрометра LS55 («Perkin Elmer») при комнатной температуре с ксеноновой лампой в качестве источника возбуждающего света. Спектры нестационарной фотолюминесценции CsPbBr<sub>3</sub> и f-CsPbBr<sub>3</sub> регистрировали с использованием спектрометра «Lifespec II» («Edinburgh Instruments») и импульсного пикосекундного диодного лазера EPL-405 (405 нм) с длительностью импульса меньше 70 пс. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФС) регистрировали с использованием прибора XPS-9200 («JEOL») с алюминиевым анодом (10 кВ, 15 мА).

### Результаты и обсуждение

Во время подготовки настоящей работы в литературе появилось несколько работ, посвященных механохимическому получению галогидных перовскитов (как гибридных, так и неорганических) [29, 30]. В частности, в них сообщается о том, что протекание химической реакции при получении CsPbBr<sub>3</sub> (изменение белого цвета реакционной смеси) наблюдается в течение 10 мин механохимической обработки даже при ручном размоле в агатовой ступке. Однако, как установлено нами в результате проведенных исследований, для полного протекания механохимической реакции получения неорганических перовскитов состава CsPbX<sub>3</sub> (в том числе и CsPbBr<sub>3</sub>) требуется значительно большее время по сравнению с механохимическим синтезом гибридных перовскитов [31]. Изменение цвета реакционной смеси с белого (смесь бромидов цезия и свинца) на оранжевый (CsPbBr<sub>3</sub>) наблюдается только после механохимической обработки длительностью 4 ч. При этом на дифрактограмме реакционной смеси после такой обработки полностью отсутствуют рефлексы, соответствующие исходным PbBr<sub>2</sub> и CsBr (рис. 1). Вместо них появляются новые интенсивные пики в области 15,2°, 21,5°, 30,7°, 37,7° и 43,7°, соответствующие рефлексам (110), (020), (220), (132) и (224), характерным для орторомбической структуры CsPbBr<sub>3</sub> [20, 21, 23] с постоянными решетками  $a = 8,21 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,27 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,74 \text{ \AA}$ , которые близки к значениям, приведенным в литературе для образцов CsPbBr<sub>3</sub>, полученных химическими методами с использованием органических растворителей (JCPDF #01-072-7929).

Интересным является наличие дифракционных пиков в области 12,9° и при меньших углах в дифрактограмме полученного нами CsPbBr<sub>3</sub>. Согласно данным, приведенным в работе [23], они

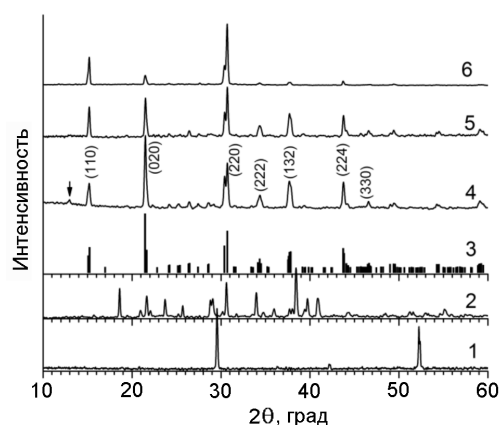


Рис. 1. Дифрактограммы исходных CsBr (1) и PbBr<sub>2</sub> (2), CsPbBr<sub>3</sub> (JCPDF #01-072-7929) (3), CsPbBr<sub>3</sub> (4), tr-CsPbBr<sub>3</sub> (5) и f-CsPbBr<sub>3</sub> (6).

отсутствуют на дифрактограммах монокристаллов данного НГП, однако такие пики наблюдаются в дифрактограммах наноструктурированного в виде наноллистов CsPbBr<sub>3</sub>, специфическую морфологию которого авторы [21, 22] связывают с образованием надструктуры за счет стэкинг-взаимодействия (stacking). Поскольку механохимическая обработка может способствовать наноструктурированию материалов [26, 27], наличие указанных пиков полученного нами образца CsPbBr<sub>3</sub>, скорее всего, связано именно с этим. Важно отметить, что механохимически полученный нами CsPbBr<sub>3</sub> является устойчивым на воздухе и не изменяет своих оптических характеристик в течение не менее 6 мес.

Как известно, НГП используются в оптоэлектронике в виде пленок. Одним из удобных известных способов получения пленок CsPbBr<sub>3</sub> является осаждение из растворов исходных компонентов (CsBr и PbBr<sub>2</sub>) в различных полярных органических растворителях, среди которых часто используют ДМФА. В этой связи представляет интерес выяснение возможности влияния ДМФА на структуру полученного нами НГП. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1, где наряду с дифрактограммой механохимически синтезированного порошка CsPbBr<sub>3</sub> также приведены дифрактограммы пленок tr-CsPbBr<sub>3</sub> и f-CsPbBr<sub>3</sub>, полученных из суспензии и коллоидного раствора НГП в ДМФА. Как видно из рисунка, дифрактограммы CsPbBr<sub>3</sub> и tr-CsPbBr<sub>3</sub> достаточно близки — на обеих наблюдаются пики, которые соответствуют орторомбической структуре данного перовскита [20, 21, 23]. Однако указанные дифрактограммы имеют также и существенные отличия (рис. 1): на дифрактограмме tr-CsPbBr<sub>3</sub> имеет место увеличение интенсивности рефлексов (110) и (220) относительно (020) и исчезает

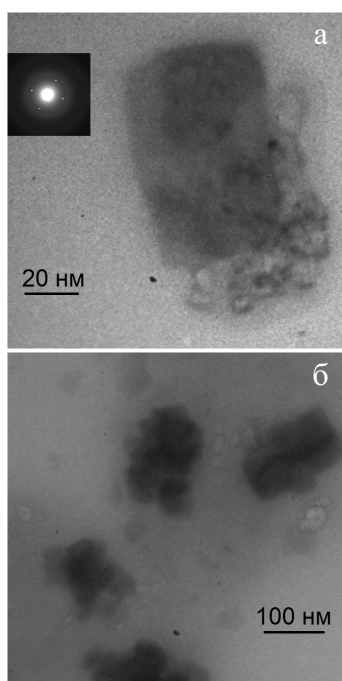


Рис. 2. ТЭМ-изображения (а, б) и электронограмма (вставка) механохимически полученных наночастиц CsPbBr<sub>3</sub>.

пик в области 12,9°. Наблюдаемые изменения свидетельствуют о влиянии растворителя на кристаллическую структуру перовскита, что может быть вызвано проникновением молекул органического растворителя между нанолитами CsPbBr<sub>3</sub>. Тенденция относительного изменения интенсивности рефлексов (110) и (220) сохраняется также и в случае f-CsPbBr<sub>3</sub>, поскольку на его дифрактограмме указанные рефлексы являются наиболее интенсивными (рис. 1). Следует отметить, что на дифрактограмме f-CsPbBr<sub>3</sub> указанные пики ниже 15° также отсутствуют, что может быть связано с разрушением надструктуры полученного НГП под действием органического растворителя на CsPbBr<sub>3</sub>, что приводит к расслоению последнего на отдельные нанолиты.

Из полученных дифрактограмм механохимически синтезированного CsPbBr<sub>3</sub> при помощи уравнения Шеррера нами оценен размер его кристаллитов, который составляет ~20 нм, что согласуется с результатами его исследования при помощи ТЭМ. Из приведенных на рис. 2 изображений следует, что использованная процедура позволяет получать образцы CsPbBr<sub>3</sub>, которые состоят из неоднородных по размеру частиц, поскольку наблюдается наличие как отдельных наночастиц кубической формы размером от 10 до 50 нм, так и больших агломератов, достигающих 200 нм. При этом видно, что наночастицы CsPbBr<sub>3</sub> состоят из листов, сдвинутых друг относительно друга (рис. 2, а), что свиде-

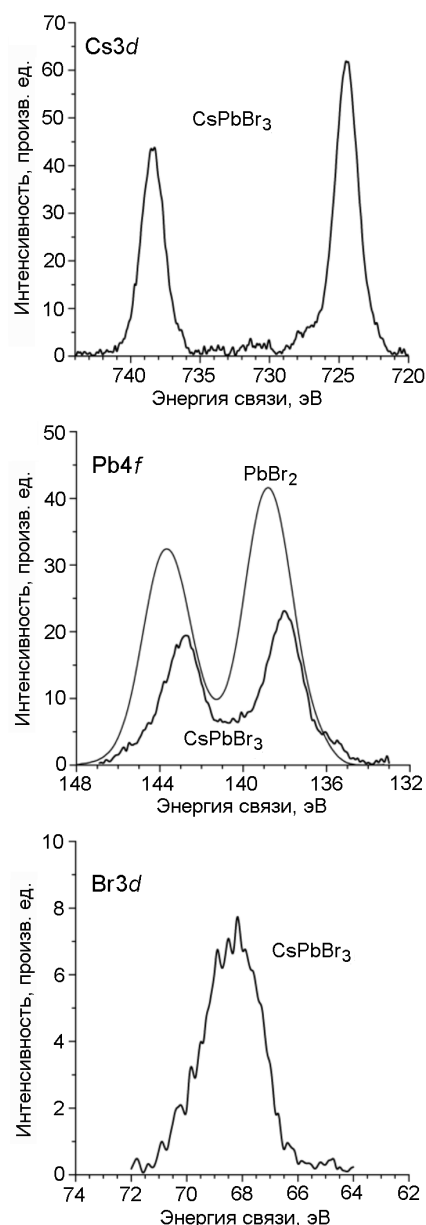


Рис. 3. Спектры РФС Cs3d, Pb4f и Br3d.

тельствует в пользу высказанного выше предположения о возможности расслоения CsPbBr<sub>3</sub> под действием органического растворителя. На электронограмме CsPbBr<sub>3</sub> (рис. 2, а, вставка) наблюдается большое число точечных рефлексов, что указывает на высокую степень кристалличности полученного материала.

Механохимически полученные образцы НГП изучены нами также методом РФС. Как видно из результатов проведенных исследований, представленных на рис. 3, пики Cs3d лежат в области 724 и 738 эВ, пики Pb4f — в области 138 и 143 эВ, а пики Br3d — в области 68 и 70 эВ (разделение компонент

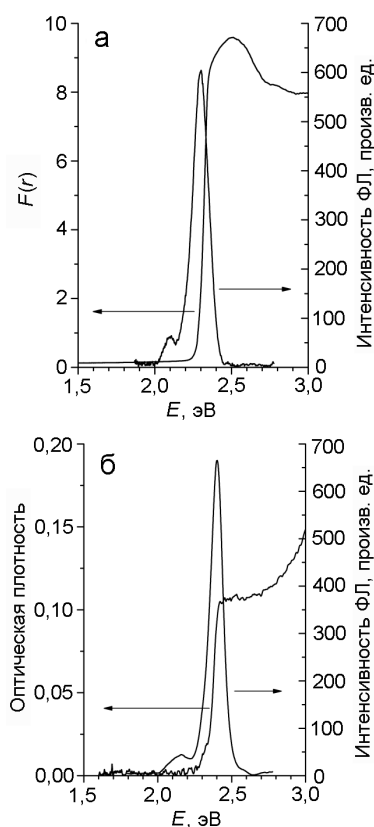


Рис. 4. Спектры поглощения и фотолюминесценции образцов  $\text{CsPbBr}_3$  (а) и  $\text{f-CsPbBr}_3$  (б).

проводилось численным методом), что соответствует структуре  $\text{CsPbBr}_3$  [32, 33]. Сдвиг пика  $\text{Pb}4f_{7/2}$  в спектре  $\text{CsPbBr}_3$  на  $\sim 0,7$  эВ в область меньших энергий относительно спектра  $\text{PbBr}_2$  и возможность численного моделирования с одинаково высоким коэффициентом корреляции (0,99) спектров наборами двух гаусс-лоренцевых кривых свидетельствуют в пользу полного превращения исходной соли свинца в перовскит в процессе механохимической обработки реакционной смеси  $\text{CsBr}$  и  $\text{PbBr}_2$ .

Из спектра электронного поглощения  $\text{CsPbBr}_3$ , полученного из соответствующего спектра диффузного отражения согласно уравнению Кубелки — Мунка [34], и спектра  $\text{f-CsPbBr}_3$  следует, что край поглощения механохимически синтезированного нами НГП находится в области  $\sim 2,3$  эВ. Полученный  $\text{CsPbBr}_3$  является полупроводником с прямой запрещенной зоной, что обуславливает ФЛ данного материала, которая наблюдается в зеленой области спектра (рис. 4). Из спектров поглощения, приведенных на рис. 4, нами определена ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) для  $\text{CsPbBr}_3$  и  $\text{f-CsPbBr}_3$  в соответствии с уравнением Тауца для прямых разрешенных межзонных переходов [34, 35], а также

#### Величина ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) и энергия Урбаха ( $E_U$ ) $\text{CsPbBr}_3$

Образцы $\text{CsPbBr}_3$	$E_g$ , эВ	$E_U$ , мэВ	$\lambda_{эм}$ , нм
$\text{CsPbBr}_3$	2,30	24	540
$\text{f-CsPbBr}_3$	2,36	33	517
Монокристалл $\text{CsPbBr}_3$	2,25 [13, 23, 37]	19 [23]	541 [13, 23]
Квантовые точки $\text{CsPbBr}_3$	2,41 [30]	—	518 [30]

величина энергии Урбаха ( $E_U$ ) из экспоненциального хвоста электронных состояний ( $A \approx \exp(E/E_U)$ , где  $A$  — оптическая плотность;  $E$  — энергия фотона) [23]. Результаты расчетов приведены в таблице, из которой следует, что величины  $E_g$  для полученных нами  $\text{CsPbBr}_3$  и  $\text{f-CsPbBr}_3$  немного превышают значение ширины запрещенной зоны для массивных образцов  $\text{CsPbBr}_3$ , синтезированных в растворах, однако меньше значения  $E_g$  для квантовых точек этого НГП (2,41 эВ) [30]. Такие отличия, очевидно, связаны с размером частиц полученного нами  $\text{CsPbBr}_3$  [36], которые меньше, чем в случае массивных образцов, но больше размера квантовых точек (2—5 нм) [30].

Величина энергии Урбаха для  $\text{CsPbBr}_3$  значительно превышает значение, характерное для монокристалла [23], что может свидетельствовать о высокой степени упорядоченности полученного материала, тогда как для  $\text{f-CsPbBr}_3$  эта величина в 1,5 раза больше. Одной из причин этого может быть расслоение наноллистов перовскита под действием ДМФА с разрушением надструктуры и уменьшение упорядоченности наночастиц, что согласуется со значением ширины запрещенной зоны для этих материалов на основе  $\text{CsPbBr}_3$  (таблица) и структурными данными, приведенными выше.

Как отмечалось выше, наблюдаемый в последние годы интерес исследователей к НГП обусловлен прежде всего их уникальными оптическими, в частности люминесцентными, свойствами [17, 22, 38, 39]. Следует отметить, что  $\text{CsPbBr}_3$ , полученный в работе [30] механохимическим способом, проявляет способность к ФЛ лишь при условии его постсинтетической механохимической обработки олеиламином. В то же время проведенные исследования показали, что механохимически синтезированный нами  $\text{CsPbBr}_3$  обладает интенсивной ФЛ в зеленой области спектра (рис. 4).

В спектрах фотолюминесценции как  $\text{CsPbBr}_3$ , так и  $\text{f-CsPbBr}_3$  наблюдается одна узкая полоса, соот-

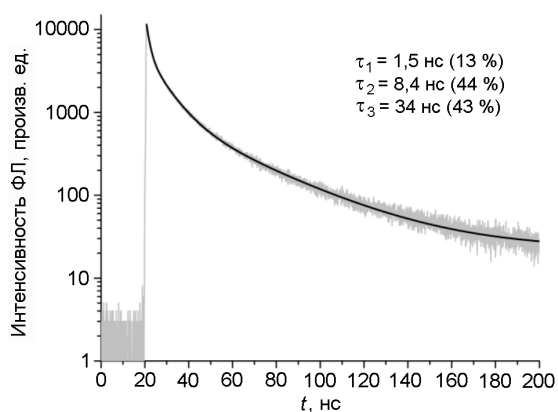


Рис. 5. Спектр нестационарной ФЛ f-CsPbBr<sub>3</sub> и результат его численной аналитической аппроксимации.

ветствующая экситонной эмиссии (таблица). Гипсохромный сдвиг максимума эмиссионной полосы f-CsPbBr<sub>3</sub> на 20 нм (рис. 4, а и б), вероятно, является проявлением расслоения частиц полученного нами перовскита на отдельные наноллисты под действием органического растворителя [18].

Для анализа оптических характеристик f-CsPbBr<sub>3</sub> мы также использовали нестационарную фотолуминесцентную спектроскопию. Полученные экспериментальные данные с высокой степенью точности можно аппроксимировать (рис. 5) при помощи трехкомпонентной экспоненциальной зависимости

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 A_i \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_i}\right),$$

где  $I$  — интенсивность ФЛ;  $t$  — время;  $t_0$  — время окончания импульса;  $A_i$  — численный множитель;  $\tau_i$  — характеристическое время жизни ФЛ, причем среднее время жизни ФЛ f-CsPbBr<sub>3</sub> составляет  $\tau_{av} = 19$  нс, что существенно превосходит величину  $\tau_{av} = 8,57$  нс, полученную в работе [40] для пленки CsPbBr<sub>3</sub>, синтезированной с применением растворителя. Также можно отметить результаты работ [41], где спектр пленки CsPbBr<sub>3</sub> аппроксимировали двухкомпонентной экспоненциальной зависимостью с  $\tau_1 = 3$  нс и  $\tau_2 = 7,5$  нс, и [23], в которой аналогичная аппроксимация спектра монокристалла CsPbBr<sub>3</sub> привела к значениям  $\tau_1 = 4,4$  нс и  $\tau_2 = 30$  нс. Поскольку малое время жизни ФЛ обычно связывают с процессами, локализованными на ловушках, обусловленных дефектами, а ФЛ с большим временем жизни — с излучением делокализованных экситонов [23], можно, по-видимому, сделать вывод о том, что структура f-CsPbBr<sub>3</sub> характеризуется небольшим количеством дефектов и оптические

свойства пленки определяются в основном делокализованными экситонами.

Таким образом, в настоящей работе нами получен неорганический перовскит CsPbBr<sub>3</sub> путем механохимической обработки в отсутствие растворителя эквимольярной смеси бромидов свинца и цезия. Исследование полученного CsPbBr<sub>3</sub> методом рентгеновской дифракции показало, что использование механохимического подхода при его синтезе приводит к образованию кристаллического продукта с характерной орторомбической структурой и способствует наноструктурированию CsPbBr<sub>3</sub> в виде наноллистов. Методом ТЭМ установлено, что CsPbBr<sub>3</sub> состоит из наночастиц размером 10—50 нм, а также агломератов до 200 нм. Обработка органическим растворителем (ДМФА) CsPbBr<sub>3</sub> способствует расслоению наноллистов, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны и энергии Урбаха, а также к гипсохромному сдвигу полосы ФЛ. Согласно данным нестационарной фотолуминесценции полученный нами материал характеризуется небольшим количеством дефектов.

Работа выполнена при поддержке целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий», а также целевой программы научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства».

## Литература

1. Chung I., Lee B., He J. et al. // Nature. — 2012. — **485**, N 7399. — P. 486—489.
2. Yang W. S., Noh J. H., Jeon N. J. et al. // Science. — 2015. — **348**, N 6240. — P. 1234—1237.
3. Ramasamy P., Lim D.-H., Kim B. et al. // Chem. Commun. — 2016. — **52**. — P. 2067—2070.
4. Li G., Tan Z.-K., Di D. // Nano Lett. — 2015. — **15**, N 4. — P. 2640—2644.
5. Dou L., Yang Y., You J. // Nat. Commun. — 2014. — **5**. — 5404.
6. Wells H. L. // Amer. J. Sci. — 1893. — Series 3. — **45**, N 266. — P. 121—134.
7. Manser J. S., Christians J. A., Kamat P. V. // Chem. Rev. — 2016. — **116**, N 21. — P. 12956—13008.
8. M?ller C. K. // Nature. — 1958. — **182**, N 4647. — P. 1436.
9. Heidrich K., Ktinzel H., Treusch J. // Solid State Commun. — 1978. — **25**, N 11. — P. 887—889.
10. Hirotsu S., Harada J., Iizumi M., Gesi K. // J. Phys. Soc. Jap. — 1974. — **37**, N 5. — P. 1393—1398.
11. Chung I., Song J.-H., Im J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2012. — **134**, N 20. — P. 8579—8587.
12. Kulbak M., Cahen D., Hodes G. // J. Phys. Chem. Lett. — 2015. — **6**, N 13. — P. 2452—2456.
13. Stoumpos C. C., Malliakas C. D., Peters J. A. et al. // Cryst. Growth Des. — 2013. — **13**, N 7. — P. 2722—2727.

14. *Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M. I. et al.* // Nano Lett. — 2015. — **15**, N 6. — P. 3692—3696.
15. *Yakunin S., Protesescu L., Krieg F. et al.* // Nat. Commun. — 2015. — **6**. — 8056.
16. *Wang Y., Li X., Song J. et al.* // Adv. Mater. — 2015. — **27**, N 44. — P. 7101—7108.
17. *Song J., Li J., Li X. et al.* // Adv. Mater. — 2015. — **27**, N 44. — P. 7162—7167.
18. *Zhang D., Eaton S. W., Yu Y. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2015. — **137**, N 29. — P. 9230—9233.
19. *Sun S., Yuan D., Xu Y. et al.* // ACS Nano. — 2016. — **10**, N 3. — P. 3648—3657.
20. *Li G., Wang H., Zhu Z. et al.* // Chem. Commun. — 2016. — **52**. — P. 11296—11299.
21. *Liang Z., Zhao S., Xu Z. et al.* // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2016. — **8**, N 42. — P. 28824—28830.
22. *Akkerman Q. A., Motti S. G., Kandada A. R. S. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2016. — **138**, N 3. — P. 1010—1016.
23. *Rakita Y., Kedem N., Gupta S. et al.* // Cryst. Growth Des. — 2016. — **16**, N 10. — P. 5717—5725.
24. *Ly L., Xu Y., Fang H. et al.* // Nanoscale. — 2016. — **8**, N 28. — P. 13589—13596.
25. *Posudievsky O. Yu., Kozarenko O. A., Dyadyun V. S. et al.* // J. Power Sources. — 2011. — **196**, N 15. — P. 3331—3341.
26. *Posudievsky O. Yu., Khazieieva O. A., Koshechko V. G., Pokhodenko V. D.* // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 25. — P. 12465—12467.
27. *Posudievsky O. Yu., Khazieieva O. A., Cherepanov V. V. et al.* // J. Mater. Chem. C. — 2013. — **1**, N 39. — P. 6411—6415.
28. *Posudievsky O. Yu., Khazieieva O. A., Cherepanov V. V. et al.* // RSC Adv. — 2016. — **6**, N 52. — P. 47112—47119.
29. *Jana A., Mittal M., Singla A., Sapra S.* // Chem. Commun. — 2017. — **53**. — P. 3046—3049.
30. *Zhu Z.-Y., Yang Q.-Q., Gao L.-F. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. — 2017. — **8**, N 7. — P. 1610—1614.
31. *Posudievsky O. Yu., Konoshchuk N. V., Shkavro A. G. et al.* // J. Mater. Chem. C. — 2017, in press.
32. *Sudipta S., Anunay S.* // Sci. Rep. — 2016. — **6**. — 37693.
33. *Du X., Wu G., Cheng J. et al.* // RSC Adv. — 2017. — **7**, N 17. — P. 10391—10396.
34. *Qiu J., Qiu Y., Yan K. et al.* // Nanoscale. — 2013. — **5**, N 8. — P. 3245—3248.
35. *Colella S., Mosconi E., Fedeli P. et al.* // Chem. Mater. — 2013. — **25**, N 22. — P. 4613—4618.
36. *Jang D. M., Kim D. H., Park K. et al.* // J. Mater. Chem. C. — 2016. — **4**, N 45. — P. 10625—10629.
37. *Dirin D. N., Cherniukh I., Yakunin S. et al.* // Chem. Mater. — 2016. — **28**, N 23. — P. 8470—8474.
38. *Akkerman Q. A., D'Innocenzo V., Accornero S. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2015. — **137**, N 32. — P. 10276—10281.
39. *Bekenstein Y., Koscher B. A., Eaton S. W. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2015. — **137**, N 51. — P. 16008—16011.
40. *Palazon F., Di Stasio F., Lauciello S. et al.* // J. Mater. Chem. C. — 2016. — **4**, N 39. — P. 9179—9182.
41. *Swarnkar A., Chulliyil R., Ravi V. K. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2015. — **127**, N 51. — P. 15424—15428.

Поступила в редакцію 7 июля 2017 г.

В окончательном варианте 12 июля 2017 г.

## Структурні та спектральні характеристики перовського CsPbBr<sub>3</sub>, одержаного механохімічним способом

*О. Ю. Посудівський<sup>1</sup>, Н. В. Коношук<sup>1</sup>, В. Л. Карбівський<sup>2</sup>,  
О. П. Бойко<sup>3</sup>, В. Г. Кошечко<sup>1</sup>, В. Д. Походенко<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України  
бульвар Академіка Вернадського, 36, Київ 03142, Україна

<sup>3</sup> Інститут фізики НАН України  
просп. Науки, 46, Київ 03028, Україна

*Шляхом механохімічної обробки еквімолярної суміші бромідів свинцю та цезію за відсутності розчинника одержано неорганічний галоїдний перовськит CsPbBr<sub>3</sub> з характерною орторомбічною структурою, котрий складається з окремих наночастинок розміром 10—50 нм та їх агломератів (до 200 нм). Виявлено вплив диметилформаміду на структурні та спектральні характеристики одержаного перовськиту. Показано, що механохімічний синтез сприяє наноструктуруванню CsPbBr<sub>3</sub> у вигляді нанолістів, про що свідчать дані рентгенівської дифракції. Згідно даних нестационарної фотолюмінесценції одержаний матеріал характеризується невеликою кількістю дефектів.*

**Ключові слова:** неорганічний галоїдний перовськит, структурні та спектральні характеристики, механохімічний синтез.

## Structural and Spectral Characteristics of CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Prepared by Mechanochemical Method

*O. Yu. Posudievsky*<sup>1</sup>, *N. V. Konoshchuk*<sup>1</sup>, *V. L. Karbivsky*<sup>2</sup>,  
*O. P. Boiko*<sup>3</sup>, *V. G. Koshechko*<sup>1</sup>, *V. D. Pokhodenko*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine  
Bulvar Akademika Vernadskoho, 36, Kyiv 03142, Ukraine

<sup>3</sup> Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 46, Kyiv 03028, Ukraine

*Inorganic haloid perovskite CsPbBr<sub>3</sub> possessing a characteristic orthorhombic structure and consisting of individual nanoparticles with a size of 10-50 nm and their agglomerates (up to 200 nm) was prepared by solventless mechanochemical treatment of an equimolar mixture of lead and cesium bromides. The effect of dimethylformamide on the structural and spectral characteristics of the resulting perovskite was detected. It was shown that mechanochemical synthesis contributes to the nanostructuring of CsPbBr<sub>3</sub> in the form of nanosheets evidenced by X-ray diffraction data. According to the data of non-stationary photoluminescence, the prepared material is characterized by a small number of defects.*

**Key words:** inorganic haloid perovskite, structural and spectral characteristics, mechanochemical synthesis.