

Poröse und formanisotrope Einkristalle des Halbleiter-Perowskits $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ aus einer neuen Single-Source-Vorstufe**

Tom Kollek, Dominik Gruber, Julia Gehring, Eugen Zimmermann, Lukas Schmidt-Mende und Sebastian Polarz*

Abstract: Signifikante Fortschritte in der Solarzellforschung werden aktuell von der Substanzklasse der metallorganischen Perowskite (MOPs) dominiert. Ursächlich dafür sind herausragende Eigenschaften dieser Materialien, wie hohe Absorptionskoeffizienten und die Fähigkeit zur effektiven Trennung photogenerierter Ladungsträger. In Analogie zu etablierten Halbleitern kann erwartet werden, dass die Materialeigenschaften auch der MOPs durch eine definierte Nanostrukturierung stark verbessert werden können. Ihre chemische Anfälligkeit (z. B. gegen Hydrolyse) erschwert aber die direkte Übertragung gängiger Verfahren zur Herstellung von Nanomaterialien. Wir berichten über einen originären Ansatz zur Synthese verschiedener $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ -Nanostrukturen unter Verwendung einer neuartigen Single-Source-Vorstufe. Nanoporöse MOP-Einkristalle können durch eine Kristall-Kristall-Umwandlung erhalten werden, die mit einer spinodalen Mikrophasenseparation der Triethylenglykol-haltigen Vorstufenverbindung einhergeht. Die Steuerung der Nanopartikelform gelingt durch Einsatz eines selektiv bindenden Kristallisationsinhibitors.

Eine neue Familie der Perowskite mit organischen und anorganischen Bestandteilen wurde von Mitzi et al. 1999^[1] vorgestellt, mit $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ (MAPI) als einem repräsentativen Beispiel. Es vergingen einige Jahre, bis sich das Potential der MOPs für neue Anwendungen, vor allem in Solarzellen, herausstellte.^[2] Die beeindruckende Leistungsfähigkeit von MOPs resultiert aus einer einzigartigen Kombination optischer und halbleitender Eigenschaften. Der hohe Absorptionskoeffizient und ambipolare Charakter dieser Materialien ermöglicht sowohl Elektronen- als auch Löcherleitung. Daraus entstand ein komplett neues Forschungsfeld von festen Absorbermaterialien für die Verwendung in hocheffizienten Solarzellen mit Wirkungsgraden über 16 %.^[2b,c] Aufgrund der weiter steigenden Effizienz dieser Systeme werden auch neue Anwendungsbereiche neben der Photovoltaik und Optoelektronik erschlossen.^[3]

[*] T. Kollek, D. Gruber, J. Gehring, E. Zimmermann, Prof. Dr. L. Schmidt-Mende, Prof. Dr. S. Polarz
Universität Konstanz
Universitätsstraße 10, 78457 Konstanz (Deutschland)
E-Mail: sebastian.polarz@uni-konstanz.de
Homepage: <http://cms.uni-konstanz.de/polarz/>

[**] Wir danken der Baden-Württemberg-Stiftung für die finanzielle Unterstützung (Projekt BioMat-S7; SUPERSOL; Programm „Biomimetische Materialsynthese“) und Dr. I. Göttker für die Durchführung und Auswertung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201408713> zu finden.

Die Nanostrukturierung spielt wie bei nahezu jedem Halbleitermaterial eine entscheidende Rolle.^[4] Eine faszinierende Veröffentlichung dazu wurde von Snaith et al. für einen anderen Halbleiter vorgestellt.^[5] Die Autoren berichten von porösen Titandioxid-Einkristallen und deren herausragenden Eigenschaften für die Optoelektronik. Folglich ist eine Nanostrukturierung auf der Nano- und Mesoskala für MOPs ebenfalls erstrebenswert.^[2c] Bislang wurden dünne Filme oder ein mesostrukturierter Aufbau über Nanopartikel als Templat realisiert.^[2a-c] Meist kann die Kristallisation über simple Fällungsreaktionen aus Lösung jedoch schlecht gesteuert werden, da hieraus eher unkontrollierte Morphologien resultieren.^[2b] Des Weiteren sind MOPs verhältnismäßig labile Verbindungen, verglichen mit stabilen Oxiden wie TiO_2 . Deshalb ist ein vorsichtiger Umgang notwendig, was die Erzeugung definierter Nanostrukturen weiter erschwert. Methylammoniumiodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) zersetzt sich unter Lichteinstrahlung sowie bei Anwesenheit von Wasser schnell unter Bildung von CH_3NH_2 , HI und PbI_2 .^[6] Außerdem sind aufgrund der hohen Löslichkeit von MAPI in polaren Lösungsmitteln viele etablierte Methoden zur Nanostrukturierung ungeeignet.^[7]

Erfolgreiche Methoden zur Nanostrukturierung von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ sind bislang nicht bekannt, und ein Material in der Art von porösen TiO_2 -Einkristallen oder mikroporösen Kristallen wie MOFs (metal-organic frameworks) ist nicht zugänglich.^[8] Als neues Konzept zur Herstellung von nanostrukturiertem MAPI stellen wir hier eine neue Verbindung mit Eigenschaften einer Single-Source-Vorstufe vor (Abbildung 1).

Die neue Vorstufenverbindung ist entscheidend für die kontrollierte Nukleation der Kristallite und deren weiteres Wachstum über mehrere Mikrometer. Durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie wurde die Struktur der Vorstufenphase aufgeklärt (Abbildung 1). Die Kristallstruktur des Organobleiperowskits besitzt eine orthorhombische Elementarzelle mit der relativen Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3\text{-(TEG)}_2$ (**1**; TEG = Triethylenglykol). Pb^{2+} wird von 6 Iodid-Ionen oktaedrisch koordiniert ($[\text{PbI}_6]$ -Oktaeder), die untereinander flächenverknüpfte eindimensionale Ketten bilden. Jeweils zwei TEG-Moleküle koordinieren kryptandenartig ein $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$. Die Kristallstruktur von **1** gleicht einer festen Lösung von $[\text{PbI}_3]^-$ -Ketten in TEG als Lösungsmittel (siehe Abbildung 1a). Dieses Strukturdetail ist auch für einen relativ niedrigen fest→flüssig-Phasenübergang verantwortlich, der mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bei 70 °C festgestellt wurde (siehe Abbildung S-2 in den Hintergrundinformationen). Der Schmelzvorgang kann durch Polarisationmikroskopie (POLMIC) verfolgt werden. **1** bildet

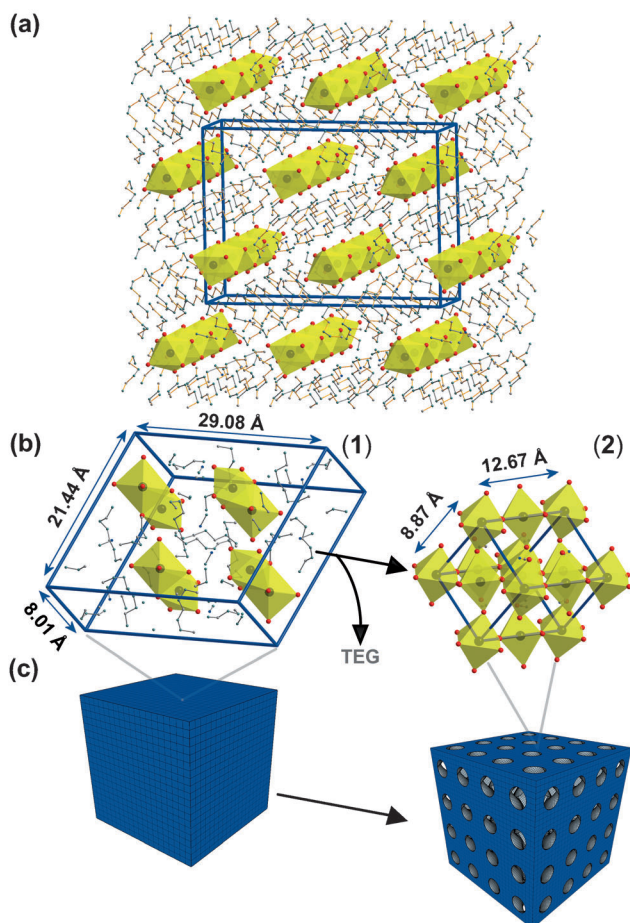


Abbildung 1. a) Die neue Perowskit-Vorstufenphase $(\text{TEG})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ (**1**). Pb schwarz, I rot, N blau, C grauschwarz, O hellgrau; $[\text{PbI}_6]$ -Oktaeder: gelbe Flächen; Elementarzelle: blaue Linien. b) Kristall-Kristall-Umwandlung in die Perowskit-Produktphase $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ (**2**) unter Herauslösen von TEG. c) Umwandlung zu porösen Perowskit-Einkristallen.

nadelförmige Kristalle und zeigt eine optische Anisotropie (Raumgruppe *Pbca*) sowie Doppelbrechung. Der Schmelzvorgang von **1** in eine isotropische Flüssigkeit kann durch das Verschwinden der optischen Doppelbrechung bestätigt werden (Abbildung S-2). Die Tatsache, dass **1** verflüssigt werden kann, ist ein wichtiges Detail für zukünftige Nanostrukturierungsansätze, beispielsweise durch Infiltration in Templatstrukturen. Die optischen Eigenschaften von **1** wurden mit UV/Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion untersucht (Abbildung S-1). Nach Kubelka-Munk-Auswertung^[9] ist **1** ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_{\text{gap}} = 2.55$ eV.

Die Umwandlung von $(\text{TEG})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ kann über das unterschiedliche Lösungsverhalten der beiden Verbindungen gesteuert werden. Unter Verwendung eines geeigneten Fällungsmittels (Antisolvens) wie Dichlormethan (CH_2Cl_2) oder Ethylacetat (AcOEt) wird durch Injektion von $(\text{TEG})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ die Kristallisation initiiert. Weil sich TEG gut in CH_2Cl_2 löst, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ (**2**) jedoch nicht, kann das TEG im weiteren Syntheseverlauf entfernt werden. Das Herauslösen von TEG verläuft über

eine Kristall-Kristall-Umwandlung (**1**→**2**) zur finalen Perowskitphase $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$, die durch das Strukturmotiv dreidimensional verknüpfter $[\text{PbI}_6]$ -Oktaeder gekennzeichnet ist (siehe Abbildung 1b). Eine zeitabhängige UV/Vis-spektroskopische Untersuchung (Abbildung S-3a) belegt die direkte Umwandlung von **1** in **2**.

Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische (HR-TEM) Aufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten der Umwandlung bestätigen die Annahme, dass erst Kristallite von **1** gebildet werden, welche sich direkt und ohne einer weitere detektierbare Zwischenphase in **2** umwandeln. Die Beobachtungen im HR-TEM stimmen mit den pulverröntgenographischen Untersuchungen (PXRD) überein (Abbildung 2). Zunächst werden nur Reflexe der Vorstufenverbin-

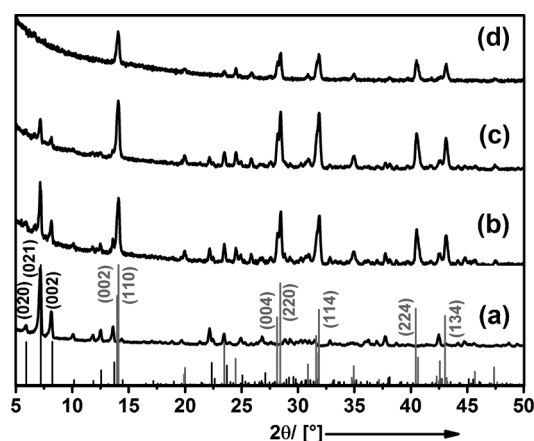


Abbildung 2. PXRD-Reflexe der Vorstufenphase **1** (schwarze Balken) und der Produktphase **2** (graue Balken). Die Referenz-Reflexe für **1** wurden aus den Einkristall-Röntgendaten simuliert. Die Referenz-Reflexe für **2** wurden für eine aus der Literatur bekannte $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ -Probe übernommen.^[3] a–d) Experimentelle PXRD-Muster der Vorstufenphase **1**, direkt nach Kontakt mit dem Antisolvent (a) und nach mehreren Waschvorgängen: 1 x (b), 2 x (c), 3 x (d).

Abbildung 1 detektiert. Durch mehrmaliges Waschen mit CH_2Cl_2 und damit sukzessivem Herauslösen von TEG verschwinden die Signale der Vorstufenverbindung **1**; im Gegenzug erscheinen die Reflexe der Zielphase **2**. Gestützt wird die Annahme einer direkten Kristall-Kristall-Umwandlung durch ein Experiment an makroskopischen Einkristallen von **1** (Abbildung S-3c). Mit einem konventionellen Lichtmikroskop kann beobachtet werden, dass sich die gelben Kristalle von **1** in schwarze Kristalle von **2** umwandeln, wobei die Kristallform erhalten bleibt.

Bei der Fällung von $(\text{TEG})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ aus Lösung wird ein Pulver erhalten (als MAPI-0 bezeichnet), das aus Nanopartikeln ohne definierte Form und Größe besteht (Abbildung S-4). Die Kontrolle über das Partikelwachstum ist essentiell, um maßgeschneiderte MAPI-Nanostrukturen herstellen zu können. Für Halbleiter-Quantenpunkte (z. B. CdSe) ist bereits lange bekannt, dass das Wachstum der Partikel mithilfe von Kristallisationsinhibitoren beeinflusst werden kann.^[10] Ein Kristallisationsinhibitor hat typischerweise amphiphilen Charakter mit einem langkettigen Alkylrest, um die kolloidale Stabilität zu gewährleisten, und einer

funktionellen Kopfgruppe, die die Fähigkeit besitzt, mit „dangling bonds“ auf der Oberfläche eines Materials interagieren zu können. Ein logisches Kriterium hierfür kann sein, dass die wechselwirkenden Gruppen ähnlich den im Kristallgitter vorkommenden Gruppen sind. Folglich beinhaltet im Fall von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ ein potentiell geeigneter Kristallisationsinhibitor eine Ammoniumgruppe (für die Wechselwirkung mit $[\text{PbI}_6]$ -Oktaedern) und I^- (für die Wechselwirkung mit der CH_3NH_3^+ - oder Pb^{2+} -Oberfläche). Außerdem muss der Inhibitor im Fällungsmittel löslich sein. Alle genannten Kriterien erfüllt Dodecylammoniumiodid (DAI). Mit DAI als Kristallisationsinhibitor wurde systematisch die Konzentration variiert (siehe *Experimentelles*), was einen ausgeprägten Einfluss auf die erhaltenen $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ -Morphologien hat. Bei niedrigen DAI-Konzentrationen (Probe MAPI-1) haben die Partikel eine definierte Morphologie in einem Größenbereich von 50–400 nm (Abbildung 3; siehe auch Abbildung S-5 a). Die kubische Form mit scharfen Kanten und glatten Flächen liefert einen ersten Hinweis auf kristalline Partikel. Die Elektronenbeugung (ED) eines einzelnen Partikels zeigt ein Beugungsmuster, das charakteristisch für $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ in der Form eines Einkristalls ist

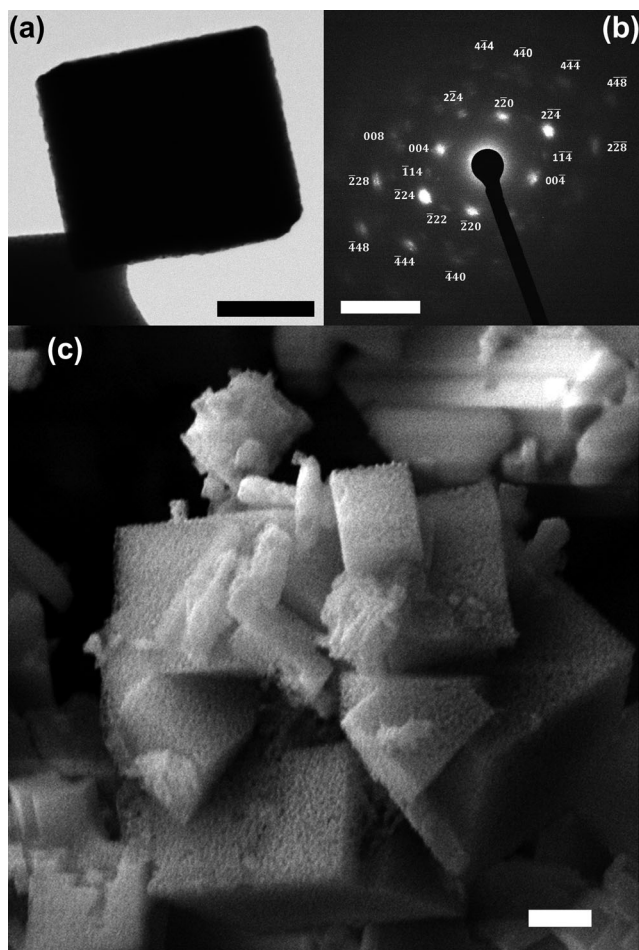


Abbildung 3. a) TEM-Aufnahme eines MAPI-1-Würfels (Maßstabsbalken 200 nm) mit zugehörigem Beugungsbild (b; Maßstabsbalken 5 nm^{-1}) mit indizierten Reflexen. c) SEM-Aufnahme einer Ansammlung von porösen Perowskit-Einkristallen (Maßstabsbalken 400 nm).

(Abbildung 3 a,b). Die hohe Kristallinität und Phasenreinheit wurde durch PXRD bestätigt (Abbildung S-5 b), wobei ausschließlich scharfe Signale von **2** detektiert wurden.

Erste SEM-Untersuchungen (Rasterelektronenmikroskopie) ergaben, dass die Partikeloberflächen flach und rau sind. Eine SEM-Aufnahme (Abbildung 3 c) zeigt deutlich poröse Partikel mit Porengrößen von 20–30 nm. Um die Kontinuität der Poren im gesamten Kristall und nicht nur an der Oberfläche zu überprüfen, wurden einige Partikel mithilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB) aufgeschnitten. Obwohl ein gewisser Grad an Abbau durch die Strahlung nicht auszuschließen ist, werden auch im Inneren der kubischen Partikel Poren beobachtet (Abbildung S-5 c). Standardverfahren zur Analyse von porösen Materialien wie Physisorption sind nicht möglich bzw. lieferten keine reproduzierbaren Ergebnissen, da die poröse Struktur äußerst empfindlich auf die Trocknungsbedingungen reagiert (z. B. Lösungsmittel, Temperatur, Zeit). Vor allem Spuren von Wasser führen zu einer schnellen Restrukturierung und dem Zusammenbruch des porösen Netzwerks. Dies ist nicht ungewöhnlich für Materialien, die nur über relativ schwache Kohäsionskräfte aufgebaut sind, wie beispielsweise bei vielen Koordinationspolymeren. Offene Porosität kann hier aufgrund der hohen Oberflächenenergie von nanoskaligen Poren nur sehr schwer erhalten werden.^[11] Um jedoch die Porosität mit einer unabhängigen Methode zu untersuchen, wurde die Desorption einer Flüssigkeit herangezogen (Toluol; Sdp. 110.6°C), welche in die Poren von MAPI-1 infiltriert und mithilfe von Thermogravimetrie (TGA) unter Argon-Atmosphäre untersucht wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung S-5 d dargestellt. Ein nicht poröses Referenzmaterial (MAPI-2) zeigt einen erwarteten sprunghaften Masseverlust bei $T = 337^\circ\text{C}$:^[12] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \rightarrow \text{PbI}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_2(\uparrow) + \text{HI}(\uparrow)$. Obwohl die Zusammensetzung von MAPI-1 gleich der Referenz ist (siehe auch Abbildung S-8), unterscheiden sich die TGA-Messungen signifikant. Zwei wichtige Besonderheiten können beobachtet werden: 1) Ein neuer Masseverlust tritt im Temperaturbereich ab 110°C auf, mit einer maximalen Masseverlustrate bei $T = 159^\circ\text{C}$. Diese Stufe des Masseverlusts kann dem freiwerdenden Toluol in den Poren zugeschrieben werden, dessen Verdampfungstemperatur aufgrund von Kapillarkräften, die durch die Kelvin-Gleichung beschrieben werden können, steigt (Abbildung S-5 d). 2) Die Zersetzungstemperatur von Methylammoniumiodid (MAI) ist viel niedriger (269°C). Diese Beobachtung kann als Hinweis einer bestehenden Porosität im Material interpretiert werden. Es ist bekannt, dass die Temperatur von TGA-Masseverlusten stark von Gleichgewichtsfaktoren (Prinzip von Le Chatelier) abhängig ist. Beispielsweise fördern poröse Strukturen die Bildung gasförmiger Produkte, und es verschieben sich die Gleichgewichte und die damit verbundenen Masseverluste (zu niedrigeren Temperaturen).

Da keine periodische Anordnung der polydispersen Poren vorhanden ist, ist hier darauf hinzuweisen, dass es bei der Umwandlung von **1** nach **2** (siehe Abbildung 1 b) zu einer signifikanten Verkleinerung des Volumens der Elementarzelle von 80 % kommt ($V_u(\mathbf{1}) = 5123 \text{ \AA}^3 \rightarrow V_u(\mathbf{2}) = 997 \text{ \AA}^3$). Diese Umwandlung geht mit dem Herauslösen einer beträchtlichen Menge an TEG-Molekülen einher. Weil die

Umwandlung eine Änderung im Kristallsystem bewirkt (orthorhombisch \rightarrow tetragonal), wird diese nach Definition nicht als topotaktisch bezeichnet. Dieses Verhalten könnte vielmehr mit dem Erstarren einer Schmelze nahe dem Eutektikum verglichen werden. Bei diesem Phänomen kann beobachtet werden, dass eine makroskopische Phasenseparation verhindert wird. Stattdessen tritt die Entmischung auf der Mikro- und Nanoskala ein. Diese spinodale Entmischung scheint in MAPI-1 für die Erzeugung von Hohlräumen verantwortlich zu sein. Passend zu dieser Interpretation erinnert die Vorstufenphase **1** an eine spezielle (feste und kristalline) „Schmelze“ von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ in TEG. Man kann mit bestimmten nanoporösen Silicatmaterialien vergleichen, welche von Nakanishi et al. vorgestellt wurden.^[13] Die Poren wurden hier über eine spinodale Mikrophasenseparation von Silikat, synthetisiert durch Sol-Gel-Chemie, und Polymeren oder Oligomeren, normalerweise Ethylenglykolderivate, als Entmischungskomponenten erhalten.^[14] Zu dem hier beschriebenen Mechanismus können eindeutige Parallelen gezogen werden. Zusätzliche Hinweise für den vorgeschlagenen Mechanismus werden über eine TEM-Studie gezeigt. Während der Bildung von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ (**2**) aus der Vorstufenphase **1** können die kristallinen Partikel (Abbildung S-3b) mit eckiger Form schlitzförmige Poren ausbilden (Abbildung S-5e). Diese sehr ungewöhnliche Partikelform, die mit einer hohen Oberflächenenergie verbunden ist, kann als Beginn der spinodalen Entmischung interpretiert werden.

Anschließend wurde die Konzentration an DAI schrittweise erhöht (\Rightarrow MAPI-2,3,4). Die erhaltenen Partikel in Probe MAPI-2 besitzen weiterhin eine kubische Morphologie (Abbildung 4a und S-6). Die Partikelgrößenverteilung der erhaltenen Perowskit-Kristalle ist deutlich schmäler, und der Großteil der Partikel ist verglichen mit MAPI-1 kleiner (200 nm). Aufgrund der reduzierten Größe können die TEG-Moleküle bei der Umwandlung **1** \rightarrow **2** leichter aus den Partikeln herausgelöst werden. Als Folge wird die spinodale Entmischung und damit das Entstehen einer porösen Feinstruktur unterdrückt. SEM-Aufnahmen bei höheren Vergrößerungen zeigen kompakte Partikel (Abbildung S-6). Ähnlich zu partikelbasierten Aerogel-Materialien bilden die Perowskit-Nanokristalle ein Netzwerk mit einer zurückbleibenden Porosität (Abbildung 4a).^[15] Werden noch höhere Konzentrationen an DAI in der Synthese eingesetzt (Abbildung 4b,c), wird die kubische Symmetrie gebrochen und das Perowskit bildet Kristalle mit steigendem Aspektverhältnis (*a,b*-Ausweitung/*c*-Ausweitung). MAPI-3 besteht aus Partikeln mit quaderförmiger (Abbildung 4b) und MAPI-4 mit plättchenartiger Morphologie (Abbildung 4c). Die bevorzugte Richtung des Kristallwachstums konnte über die Auswertung der entsprechenden PXRD-Signale der Gitterparameter (*hk0*) im Vergleich zu senkrecht verlaufenden Gitterebenen (002) ermittelt werden. Dafür können die Gitterebenenpaare (002),(110) oder (004),(220) herangezogen werden. Mit steigender Konzentration an verwendetem DAI (siehe Abbildung S-7) sinkt die relative Intensität der Beugungssignale mit reinem *c*-Anteil (z.B. (004)). Zur quantitativen Auswertung, beispielsweise zur Bestimmung des Aspektverhältnisses, ist aufgrund starker Überlappung der Signale die Durchführung einer Entfaltung notwendig. Die

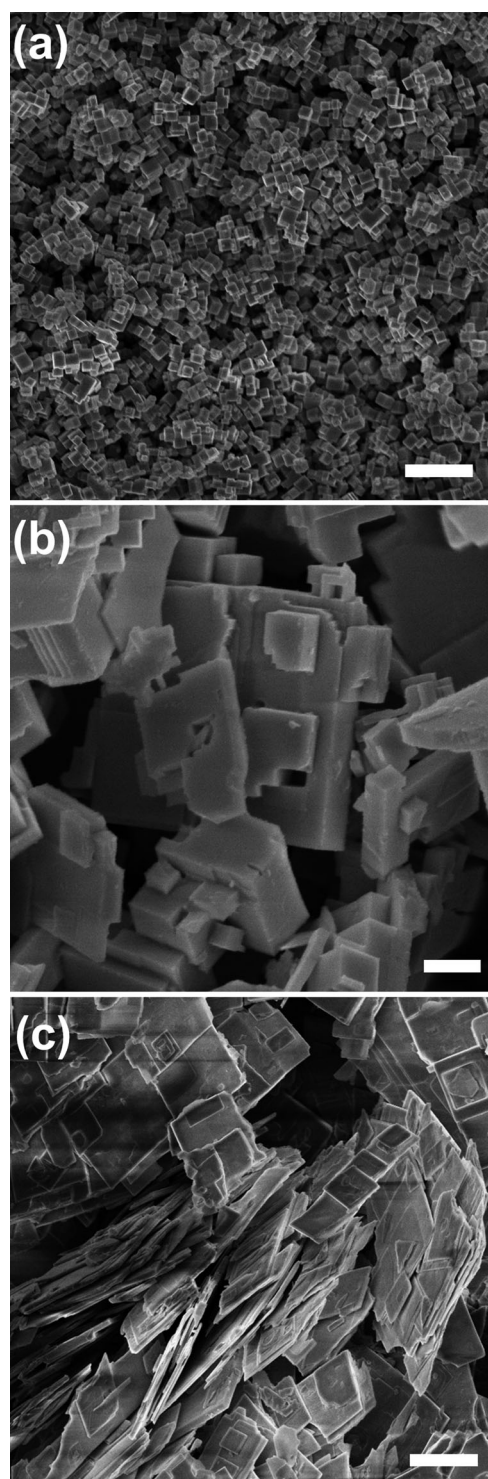


Abbildung 4. SEM-Aufnahme von a) MAPI-2 (Maßstabsbalken 2 µm), b) MAPI-3 (Maßstabsbalken 400 nm) und c) MAPI-4 (Maßstabsbalken 4 µm).

bevorzugte Kristallwachstumsrichtung kann hierdurch in kristallografischer *a,b*-Richtung ermittelt werden.

Um den Einfluss von DAI zu erklären, muss die bei Raumtemperatur tetragonal verzerrte Elementarzelle von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ berücksichtigt werden (Abbildung 1b). Aus der Verzerrung resultieren unterschiedliche Abstände der

verknüpften $[\text{PbI}_6]$ -Oktaeder an der Oberfläche, die unterschiedlichen Gitterebenen zugeordnet sind. Der Abstand zwischen $[\text{PbI}_6]$ -Oktaedern, der ebenfalls dem Abstand zwischen zwei I^- an der Oberfläche entspricht (siehe Schema 1 in Abbildung S-7), beträgt im Falle einer (004)-Gitterebene 0.62 nm und ist damit beispielsweise ungleich der (100)-Gitterebene (0.89 nm, 0.73 nm). Die Position von I^- auf der $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ -Oberfläche ist sehr wichtig, da dort die kationische Kopfgruppe von DAI koordiniert.

Die Abstände können mit einem in der Literatur beschriebenen Referenzsystem verglichen werden.^[16] Beispielsweise kann der Flächenbedarf eines Alkyltensids in einer Monolage auf einer anorganischen Oberfläche wie Glimmer herangezogen werden. Der daraus berechnete Tensid-Tensid-Abstand beträgt hier 0.67 nm. Unter der Annahme, dass der ideale DAI-DAI-Packungsabstand für oberflächenadsorbiertes DAI gleich ist, wird auf der (004)-Fläche eine dichtere Packung erwartet als auf der (100)-Fläche. Im Zuge dessen führt die Adsorption zu einer effektiven Passivierung der (004)-Kristallfläche, während auf senkrecht dazu verlaufenden Flächen eine weniger dichte Packung von DAI angenommen wird. Eine Folge ist die weitere Anlagerung von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ -Einheiten und das dadurch bevorzugte Wachstum in kristallographischer *a*- und *b*-Richtung. Das anisotrope Kristallwachstum hat ebenfalls einen Einfluss auf die Verzerrung der tetragonalen Elementarzelle, welche über die Berechnung der pseudokubischen Gitterparameter (c^*/a^*) aus den PXRD-Daten erhalten werden kann. Die Verzerrung ist stark temperaturabhängig und wird experimentell mit ca. 0.6 % angegeben.^[3] Wir beobachten in unseren Materialien einen mit steigender DAI-Konzentration erhöhten Grad der Verzerrung von 0.93 % (MAPI-2) bis 1.82 % (MAPI-4).

Da in diesen Strukturen der DAI-Gehalt höher ist als zur Stabilisierung der $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ -Grenzflächen notwendig wäre, ist die Rolle von DAI als reiner Kristallisationsinhibitor fragwürdig. Mit FT-IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie (Abbildung S-8) konnte gezeigt werden, dass der relative Gehalt an DAI im Vergleich zu MAI von MAPI-1 nach MAPI-3 steigt, aber in allen Fällen verhältnismäßig klein bleibt (< 0.01). Die Ergebnisse für MAPI-4 zeigen ein DAI:MAI-Verhältnis von 1.53, welches die Funktion einer reinen Oberflächenstabilisierung überschreitet. Billing et al. berichteten über eine Verbindung, die aus 2D-verknüpften $[\text{PbI}_6]$ -Oktaedern besteht, welche von beiden Seiten der Schicht mit DAI gebunden sind und über Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden ($(\text{DAI})_2\text{PbI}_4$).^[17] Die PXRD-Daten von MAPI-4 weisen ein der beschriebenen $(\text{DAI})_2\text{PbI}_4$ -Kristallstruktur ähnliches Muster auf, wohingegen die PXRD-Daten von MAPI-1, MAPI-2 und MAPI-3 ausschließlich Reflexe der Verbindung $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ zeigen. Insbesondere das Signal bei kleinen Winkeln ist entscheidend, welches auch über Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) bestätigt wurde. Dieser Reflex ermöglicht die Ermittlung der Dicke der separierten Schichten in *z*-Richtung, welche aus $[\text{PbI}_6]$ -Oktaedern und CH_3NH_3^+ bestehen (Abbildung S-8c). Nach SAXS- und PXRD-Messungen besteht MAPI-4 aus Doppelschichten eckenverknüpfter $[\text{PbI}_6]$ -Oktaeder, die sich in *a*, *b*-Richtung erstrecken und von einer

dicht gepackten Doppelschicht aus DAI in *c*-Richtung blockiert werden. Letzteres wurde auch durch Elementaranalysen der Proben bestätigt. Nachdem das N:C-Verhältnis mit zunehmendem DAI-Gehalt systematisch kleiner wird, kann auf die Anzahl an $[\text{PbI}_6]$ -Schichten zwischen den DAI-Doppelschichten in den präsentierten $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ -Materialien geschlossen werden. Für MAPI-1, MAPI-2 und MAPI-3 liegt die Anzahl an Schichten zwischen 230 und 80. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, dass DAI in diesen drei Systemen nur als Kristallisationsinhibitor dient. Für MAPI-4 kann auf die Ausbildung einer $[\text{PbI}_6]$ -Doppelschicht geschlossen werden. Dementsprechend ist DAI ein wesentlicher Bestandteil im Kristall, analog der berichteten Struktur von Billing et al.^[17]

Abschließend wurden erste Untersuchungen unternommen, um das Potential der erhaltenen funktionellen Materialien in photophysikalischen Anwendungen zu testen. Erste Charakterisierungen und Tests für die Anwendung in hybriden Solarzellen wurden mit einem Dünnschichtaufbau durchgeführt. Hier muss berücksichtigt werden, dass Optimierungen und Langzeiterfahrung im Bau von Hybridsolarzellen erforderlich sind, um zukünftig verlässliche Ergebnisse und hohe Effizienzen zu erhalten. Des Weiteren beinhalten die vorgestellten MAPI-Materialien immer noch DAI als Kristallisationsinhibitor. Aufgrund des nichtleitenden Charakters der Alkylketten werden signifikante Einbußen in der Solarzeleffizienz erwartet. Deswegen sehen wir die folgenden Resultate nur als „Proof-of-Principle“ an; weitere Optimierungen sind Teil der aktuellen Forschung. Von allen MAPI-Proben wurden UV/VIS-NIR-Spektren aufgenommen (Abbildung S-9). Passend zu den in der Literatur berichteten optischen Eigenschaften von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ sind alle vorgestellten Materialien direkte Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.52 eV. Jedoch wird im Falle von MAPI-4 eine Verschiebung der Bandkante zu höheren Energien beobachtet, was auf die eingeschränkte Dimension der 3D-Perowskitphase zurückzuführen ist (Größenquantisierungseffekt). Zur Herstellung der Hybridsolarzellen wurde ITO (Indiumzinnoxid) als transparente Elektrode verwendet, die mit einer TiO_2 -Schicht als Sperrkontakt versehen wurde. Anschließend wurde MAPI-2 durch Spincoating aufgebracht. Mit dem Aufbringen von Spiro-OMeTAD als Lochleiter^[18] und einer Ag/Au-Rückelektrode wurden die Testzellen komplettiert (Abbildung S-10). Es wurden Messungen der spektral aufgelösten externen Quanteneffizienz (EQE) durchgeführt, die beweisen, dass MAPI-2 (kristalline Würfel) als Absorbermaterial einen konstanten Photostrom über das komplette sichtbare Spektrum liefert. Ohne jeglicher Optimierung konnte ein funktionsfähiges Testmodul gebaut werden. Wie erwartet sind die Kennzahlen des Moduls ($I_{\text{sc}} = 2.90 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}} = 0.77 \text{ V}$, $FF = 30 \%$, Effizienz = 0.68 %) weitaus niedriger als die aktuell nach Stand der Forschung berichteten Dünnschicht-Solarzellen mit Perowskit als Absorbermaterial.^[2c]

Der Fokus der hier präsentierten Studie lag auf der Herstellung kristalliner metallorganischer Perowskit-Partikel mit besonderer Nanostruktur und Morphologie. Es konnte eine neue kristalline Triethylenglykol-haltige Perowskit-Phase vorgestellt werden, die als vielseitige und verflüssigbare Single-Source-Vorstufe eingesetzt werden kann. Außerdem

konnte gezeigt werden, dass mithilfe eines geeigneten Kristallisationsinhibitors die Kontrolle der Partikelform und des Aspektverhältnisses der Perowskit-Nanokristalle möglich ist. Letzteres ist besonders relevant, da die Partikelform ein wichtiges Werkzeug zur Kontrolle funktioneller Eigenschaften sein kann.^[19] Zusätzlich stellen unsere Ergebnisse zu MAPI-Nanostrukturen mit offener Gerüststruktur die Vorstellung in Frage, dass der einkristalline Zustand verschiedenartig oder sogar inkompatibel zum nanostrukturierten Zustand ist.

Experimentelles

Herstellung der TEG-Vorstufenlösungen: Zur Herstellung der TEG-Vorstufenlösung werden 12 mL Triethyleneglykol (TEG, Merck $\geq 99\%$) und 1.2 mmol Blei(II)-iodid (PbI_2 , Aldrich 99%) 3 h bei 60 °C unter Rühren entgast. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden in der Lösung 1.6 mmol Methylammoniumiodid (MAI)^[2d] gelöst.

Synthese von Dodecylammoniumiodid (DAI): DAI wurde nach der allgemeinen Vorschrift von Aoyagi et al. synthetisiert.^[20] In einer typischen Synthese wurden 29.6 mmol (5.49 g) Dodecylamin in 150 mL 1,4-Dioxan gelöst. Die Lösung wurde mit 7.4 mL (54 mmol) HI (57 Gew.-%) tropfenweise unter starkem Rühren bei Raumtemperatur versetzt. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 60 °C entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit Et_2O gewaschen, in $\text{EtOH}/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert und bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Es wurden 7.23 g (23 mmol) weißes Produkt erhalten.

Synthese von MAPI: Eine entsprechende Menge DAI wurde in 180 μL TEG-Vorstufenlösung gelöst. Die Lösung wurde unter starkem Rühren in 30 mL Dichlormethan (DCM) injiziert, die 9 μmol DAI enthält. Die resultierende Konzentration an DAI entspricht den folgenden Proben: 0 mmol L^{-1} (MAPI-0), 0.5 mmol L^{-1} (MAPI-1), 2.0 mmol L^{-1} (MAPI-2), 3.8 mmol L^{-1} (MAPI-3), 9.8 mmol L^{-1} (MAPI-4). Die Reaktionslösung verfärbt sich von gelb nach schwarz, was die Umwandlung der TEG-Vorstufe zum Produkt anzeigt. Nach 12 h Rühren wird der schwarze Niederschlag 5 Minuten bei 6000 rpm zentrifugiert, 3 \times mit DCM gewaschen und im Vakuum getrocknet. Um eine Zersetzung aufgrund von Feuchtigkeit zu vermeiden, wurden alle Proben unter Argon aufbewahrt. Ein detailliertes Syntheseprotokoll der unterschiedlichen MAPI-Materialien befindet sich in den Hintergrundinformationen (S-11).

Einkristall-Röntgendiffraktometrie: siehe Hintergrundinformationen (S-12).^[21]

Eingegangen am 1. September 2014

Online veröffentlicht am 3. Dezember 2014

Stichwörter: Anisotrope Nanopartikel · Halbleiter-Nanostrukturen · Metallorganische Perowskite · Poröse Einkristalle

[1] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, *Science* **1999**, 286, 945.

[2] a) M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, 338, 643; b) J. Burschka, N. Pellet, S. J.

- Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, *Nature* **2013**, 499, 316; c) M. Z. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Nature* **2013**, 501, 395; d) S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith, *Science* **2013**, 342, 341; e) D. Liu, T. L. Kelly, *Nat Photonics* **2014**, 8, 133; f) B. V. Lotsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 635; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 647.
- [3] T. Baikie, Y. N. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. X. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel, T. J. White, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 5628.
- [4] a) Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, 291, 1947; b) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Graetzel, *Nature* **1998**, 395, 583; c) A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933.
- [5] E. J. W. Crossland, N. Noel, V. Sivaram, T. Leijtens, J. A. Alexander-Webber, H. J. Snaith, *Nature* **2013**, 495, 215.
- [6] G. D. Niu, W. Z. Li, F. Q. Meng, L. D. Wang, H. P. Dong, Y. Qiu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 705.
- [7] a) A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 366; b) H. Gleiter, *Acta Mater.* **2000**, 48, 1.
- [8] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 3.
- [9] A. B. Murphy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, 91, 1326.
- [10] J. Park, K. J. An, Y. S. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 891.
- [11] a) F. Svec, *J. Chromatogr. A* **2010**, 1217, 902; b) H. P. Hentze, M. Antonietti, *J. Biotechnol.* **2002**, 90, 27.
- [12] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9019.
- [13] a) K. Nakanishi, *J. Porous Mater.* **1997**, 4, 67; b) K. Nakanishi, N. Tanaka, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 863.
- [14] a) K. Nakanishi, H. Komura, R. Takahashi, N. Soga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 1327; b) N. Tanaka, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Hosoya, T. Ikegami, *J. Chromatogr. A* **2002**, 965, 35.
- [15] a) I. U. Arachchige, S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7964; b) S. Bag, P. N. Trikalitis, P. J. Chupas, G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, *Science* **2007**, 317, 490; c) N. Gaponik, A. K. Herrmann, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 8.
- [16] a) J. R. Lu, Z. X. Li, J. Smallwood, R. K. Thomas, J. Penfold, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8233; b) M. Fujii, B. Y. Li, K. Fukada, T. Kato, T. Seimiya, *Langmuir* **2001**, 17, 1138; c) M. A. Osman, M. Ploetze, P. Skrabal, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2580; d) S. Bandyopadhyay, J. C. Shelley, M. Tarek, P. B. Moore, M. L. Klein, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 6318; e) H. Heinz, R. A. Vaia, R. Krishnamoorti, B. L. Farmer, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 59.
- [17] D. G. Billing, A. Lemmerer, *New J. Chem.* **2008**, 32, 1736.
- [18] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, L. Cevey, P. Chen, M. K. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 558.
- [19] S. Polarz, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3214.
- [20] N. Aoyagi, Y. Furusho, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A* **2013**, 51, 1230.
- [21] CCDC 998856 (1) enthält die kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.