

Joachim Breternitz | Frederike Lehmann | Sarah A. Barnett |
Harriott Nowell | Susan Schorr

Zur Rolle der Iodid-Methylammonium- Interaktion in der Ferroelektrizität in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Suggested citation referring to the original publication:
Angewandte Chemie 132 (2019) 1,
DOI <https://doi.org/10.1002/ange.201910599>

Postprint archived at the Institutional Repository of the Potsdam University in:
Zweitveröffentlichungen der Universität Potsdam : Mathematisch-Naturwissenschaft-
liche Reihe 1199
ISSN: 1866-8372
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-525674>
DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201910599>

Kristallstrukturanalyse

 Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201910599
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201910599

Zur Rolle der Iodid-Methylammonium-Interaktion in der Ferroelektrizität in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

J. Breternitz,* F. Lehmann, S. A. Barnett, H. Nowell und S. Schorr

Abstract: Ihre außergewöhnlich hohen Konversionseffizienzen von über 20 % und die einfache Zellherstellung machen Hybridperowskite zu heißen Kandidaten für alternative Solarzellenmaterialien. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ als Archetyp dieser Materialklasse besitzt außergewöhnliche Eigenschaften wie eine sehr effiziente Umwandlung von Solarenergie, wobei besonders Ferroelektrizität als mögliche Erklärung in den Fokus gerückt ist. Diese erfordert allerdings eine nicht-zentrosymmetrische Kristallstruktur als notwendige Voraussetzung. Wir stellen hier eine Erklärung des Symmetriebruchs in diesem Material auf kristallographischem, d. h. fernordnungs-basierendem, Wege vor. Während die Molekülkation CH_3NH_3^+ intrinsisch polar ist, ist es extrem fehlgeordnet und kann deshalb nicht die einzige Erklärung darstellen. Es verzerrt allerdings das umgebende Kristallgitter und ruft dadurch eine Verschiebung der Iod-Atome von den zentrosymmetrischen Positionen hervor.

Einleitung

Sicher haben Hybridperowskite unsere Sichtweise auf Solarabsorber-Materialien grundlegend geändert.^[1–4] Klassischerweise wurden Halbleiter als feste Materialien gesehen, in denen die Atompositionen zu einem hohen Maße definiert sind. Dementgegen zeigen Hybridperowskite eine hohe Defekttoleranz^[5] und eine flexible Kristallstruktur, in dem die Molekülkation eine hohe positionelle Flexibilität^[6,7] und Ionenbeweglichkeit besitzt.^[8,9] Gerade das Letztere macht eine

verlässliche Kristallstrukturbestimmung schwierig, da die gemittelte Fernordnung nicht notwendigerweise alle Eigenschaften des Materials widerspiegelt. Dies ist vermutlich ebenfalls einer der Gründe, weshalb kein abschließender Konsens zur Frage, ob $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ zentrosymmetrisch ist oder nicht, erreicht werden konnte.^[10] Obwohl viele Studien an Kristallen und Dünnschichten auf einen ferroelektrischen Effekt von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bei Raumtemperatur hindeuten,^[11–14] konnten andere dies nicht reproduzieren oder kommen zu unterschiedlichen Ergebnissen.^[15–18] Neben der direkten Beobachtung des ferroelektrischen Effekts besteht eine kristallographische Voraussetzung für diesen Effekt: eine polare Kristallstruktur, d. h. eine Struktur, die nicht nur zu einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe gehört, sondern auch zu einer der 10 polaren Punktgruppen.^[19] Die allgemein akzeptierte Kristallstruktur von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bei Raumtemperatur ist allerdings in der Raumgruppe $I4/mcm$,^[10,20] die zentrosymmetrisch ist und somit keinen polaren Effekt zulässt. In dieser Studie liefern wir mithilfe einer Kombination aus hochauflösender Einkristalldiffraktion und einer Analyse der diskutierten Raumgruppen dieses Materials eine Erklärung für die polare Struktur von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Ergebnisse und Diskussion

Obschon $I4/mcm$ die am häufigsten angegebene Raumgruppe dieses Materials ist, sind einige Alternativen dokumentiert (Abbildung 1). Diese lassen sich in zwei Kategorien einteilen: 1) Raumgruppen, in denen die c -Gleitspiegelebenen wegfallen^[21–23] und 2) die Raumgruppe $I4cm$,^[24] welche die einzige polare maximale Untergruppe von $I4/mcm$ ist. Die Kristallstruktur kann im Prinzip in jeder dieser Raumgruppen verfeinert werden, da alle alternativen Raumgruppen Untergruppen von $I4/mcm$ sind. Daher enthalten alle alternativen

[*] Dr. J. Breternitz, F. Lehmann, Prof. S. Schorr
 Abteilung Struktur und Dynamik von Energiematerialien
 Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie
 Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin (Deutschland)
 E-Mail: joachim.breternitz@helmholtz-berlin.de

F. Lehmann


 Institut für Chemie, Universität Potsdam
 14469 Potsdam (Deutschland)


Dr. S. A. Barnett, Dr. H. Nowell

 Diamond Light Source
 Didcot OX11 0DE (Vereinigtes Königreich)

Prof. S. Schorr

 Fakultät für Geologische Wissenschaften, Freie Universität Berlin
 Malteserstraße 74–100, 122449 Berlin (Deutschland)

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.201910599> zu finden.

 © 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

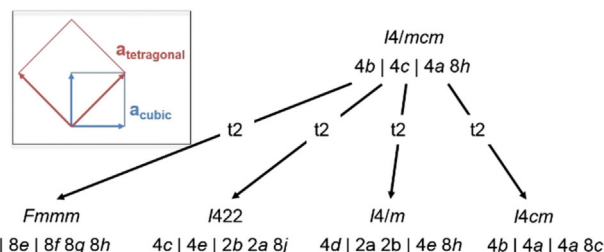


Abbildung 1. Gruppe/Untergruppe-Beziehungen zwischen der allgemein angenommenen Raumgruppe $I4/mcm$ und den in der Literatur diskutierten Alternativen. Einschub: Beziehung zwischen den Gitterkonstanten der tetragonalen Strukturen und dem kubischen Aristotyp.

ven Raumgruppen einen Teil der Symmetrieelemente von $I4/mcm$, aber keine Symmetrieelemente, die in $I4/mcm$ nicht vorkommen, und eine Struktur in $I4/mcm$ muss notwendigerweise alle Symmetrieelemente der Untergruppen enthalten. Bei Betrachtung der Atomkoordinaten wird allerdings deutlich, dass alle angegebenen Strukturen eng miteinander verwandt sind.

Die zur ersten Kategorie gehörenden Raumgruppen wurden von den Autoren der Ursprungspublikationen gewählt, da in diesen zusätzliche Reflexe beobachtet wurden, die den Auslöschungsbedingungen der c -Gleitspiegelebene widersprechen.^[21] Allerdings ist dieser vermeintliche Symmetriebruch wahrscheinlich durch Verzwilligung der untersuchten Einkristalle entstanden. Dies wird durch den Umstand erschwert, dass der Phasenübergang zwischen kubischer und tetragonaler Phase nah an Raumtemperatur liegt und der Energieunterschied der beiden Phasen bei Raumtemperatur marginal ist. Es ist daher leicht vorstellbar, dass sich die Kristallkeime in kubischer Symmetrie bilden und nur der ausgewachsene Kristall tetragonal ist. In diesem Falle wäre die Wahl der tetragonalen c -Achse aus den drei äquivalenten Achsen im kubischen System zufällig und könnte von Keim zu Keim variieren. Dies hätte Achsenzwillinge zur Folge. Obwohl $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bei Raumtemperatur tetragonal ist, ist der metrische Unterschied zwischen c -Achse auf der einen Seite und den a - und b -Achsen auf der anderen Seite (mit $a = b$) unter 1%. Dies ist nicht direkt auffällig, da die tetragonalen Achsen im Verhältnis $a_{\text{tetragonal}} = \sqrt{2} \cdot a_{\text{kubisch}}$ (inklusive einer 45° -Drehung, Abbildung 1) und $c_{\text{tetragonal}} = 2 \cdot c_{\text{kubisch}}$ zu den kubischen Achsen stehen. Achsenzwillinge würden sich deshalb nicht durch starke Reflexaufspaltungen oder zusätzliche Reflexe zu erkennen geben, da die Zwillingsreflexe fast perfekt überlappen. Eine Ausnahme bilden hier die Orte der systematischen Auslöschungen, an denen Reflexe eines Individuums auf die Auslöschungsbedingung eines anderen Individuums fallen. Wird das entsprechende Zwillingsgesetz auf die Originaldaten^[21,22] angewandt, entfallen sämtliche Verletzungen der Auslöschungsbedingungen und stützen damit die These (siehe Hintergrundinformationen). Weiterhin spiegelt sich die Aufspaltung der Pb- bzw. I-Positionen durch die Wahl dieser Untergruppen nicht in den Atompositionen wider. Letztlich besitzen alle diese Raumgruppen eine zu $I4/mcm$ unterschiedliche Translationssymmetrie, d. h. sie sollten sich durch zusätzliche Reflexe im Pulverdiffraktogramm bemerkbar machen,^[25] allerdings weist keine entsprechende Studie darauf hin.

Die Situation für Fall 2 (siehe oben) ist insofern anders, als dass $I4cm$ keine Aufspaltung von Atompositionen nach sich zieht, sondern zusätzliche Freiheitsgrade der Atompositionen erlaubt. Der auffälligste Unterschied zwischen $I4/mcm$ und $I4cm$ ist der Wegfall der Spiegelebene senkrecht zur vierzähligen Achse, d. h. in der ab -Ebene. Dadurch können sich die Atome frei entlang der kristallographischen c -Achse anordnen und so aus einer gemeinsamen Ebene heraustreten. Eine entsprechende Anordnung würde ein polares Moment erzeugen und könnte so Ferroelektrizität nach sich ziehen. Während das Molekülkation CH_3NH_3^+ intrinsisch polar ist, ist es statisch und dynamisch fehlgeordnet,^[26] würde also höchstwahrscheinlich alleine kein effektives, makroskopi-

ches Moment nach sich ziehen. Um diesen auffälligen Unterschied zum experimentellen Nachweis der Ferroelektrizität zu erklären, haben wir hochauflösende Einkristalldiffraktionsexperimente durchgeführt, um die Atompositionen so genau wie möglich bestimmen zu können.

Gewöhnlich entsteht das polare Moment in ferroelektrischen Perowskiten durch eine Verschiebung der Kationen.^[27] Diese kann sehr klein sein, wie es zum Beispiel kürzlich an der ferroelektrischen Phase von SrTiO_3 gezeigt wurde.^[28] Deshalb haben wir unsere Experimente in der Nähe der Blei-L-Kanten durchgeführt. Hierbei wird der Imaginärteil des Strukturfaktors maximal und kann nicht mehr ignoriert werden. Dies hat zur Folge, dass das Friedel'sche Gesetz nicht mehr strikt gilt. Zusammengefasst: Da die Intensität proportional zum Quadrat des Strukturfaktors ist, ist die Intensität für die Reflexpaare hkl und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ gleich. Wenn der Imaginärteil des Strukturfaktors allerdings nicht vernachlässigbar ist, gilt dies nicht mehr und die Beobachtung von Bijvoet-Paaren wäre ein direkter Beweis einer nicht-zentrosymmetrischen Struktur. Allerdings haben wir in unserer Studie keine direkte Verletzung des Friedel'schen Gesetzes beobachten können, was allerdings eher eine Konsequenz der Verzwilligung der untersuchten Kristalle ist als ein direkter Nachweis von Zentrosymmetrie. Entsprechende Zwillingsdomänen wurden kürzlich sowohl an Dünnschichten als auch an Einkristallen nachgewiesen.^[29–31]

Durch Verwendung der Raumgruppe $I4cm$ statt $I4/mcm$ in der Kristallstrukturverfeinerung veränderte sich das Modell nicht signifikant, vor allem konnte keine klare Verschiebung der relevanten Atome beobachtet werden (siehe Hintergrundinformationen). Zwei Punkte sind allerdings im Vergleich zu den Verfeinerungen in $I4/mcm$ verschieden: 1) die Molekülkation-Orientierung ist weniger stark fehlgeordnet als in vorherigen Studien^[10,20,32] und besitzt nur zwei unterschiedliche Richtungen mit vier Orientierungen, da zwei N-Positionen nah beieinander liegen (Abbildung 2 a,b). 2) Die höchsten Restelektronendichtepeaks ($+3.24 e \text{ \AA}^{-3}$) liegen in der Nähe des Iodatoms I2, d. h. dem Iod in der ab -Ebene. Die Unterschiede zwischen der hier gefundenen Molekülorientierung und den vorherigen Studien ist nur scheinbar widersprüchlich: Die zusätzlichen Orientierungen der vorherigen Studien sind eine direkte Konsequenz der höheren Symmetrie in den entsprechenden Verfeinerungen in $I4/mcm$. Dazu muss erwähnt werden, dass diesen Studien Pulverdaten zugrundelagen, in denen $I4cm$ und $I4/mcm$ nicht zu unterscheiden sind, da sich die unterscheidenden Reflexe vollständig überlappen. Wir stellen fest, dass die C- und N-Zuordnungen in dieser Studie willkürlich sind, da die Elemente durch ihre ähnliche Elektronenkonfiguration kaum durch Röntgendiffraktion zu unterscheiden sind. Des Weiteren wird bei der Messung über Zeit und Raum gemittelt, wodurch dynamische Effekte das Problem zusätzlich erschweren. Daher müssen zur genaueren Aufklärung dieser Frage andere Techniken hinzugezogen werden.^[7,20,33,34] Durch den Abbruch der Fourier-Entwicklung und die unvollständige Absorptionskorrektur würde man normalerweise die stärksten Restelektronendichtepeaks in der Nähe der schwersten Atome (hier Pb) erwarten, da ihre Stärke grob mit der Elektronenzahl korreliert.^[35,36] Die Beobachtung an der

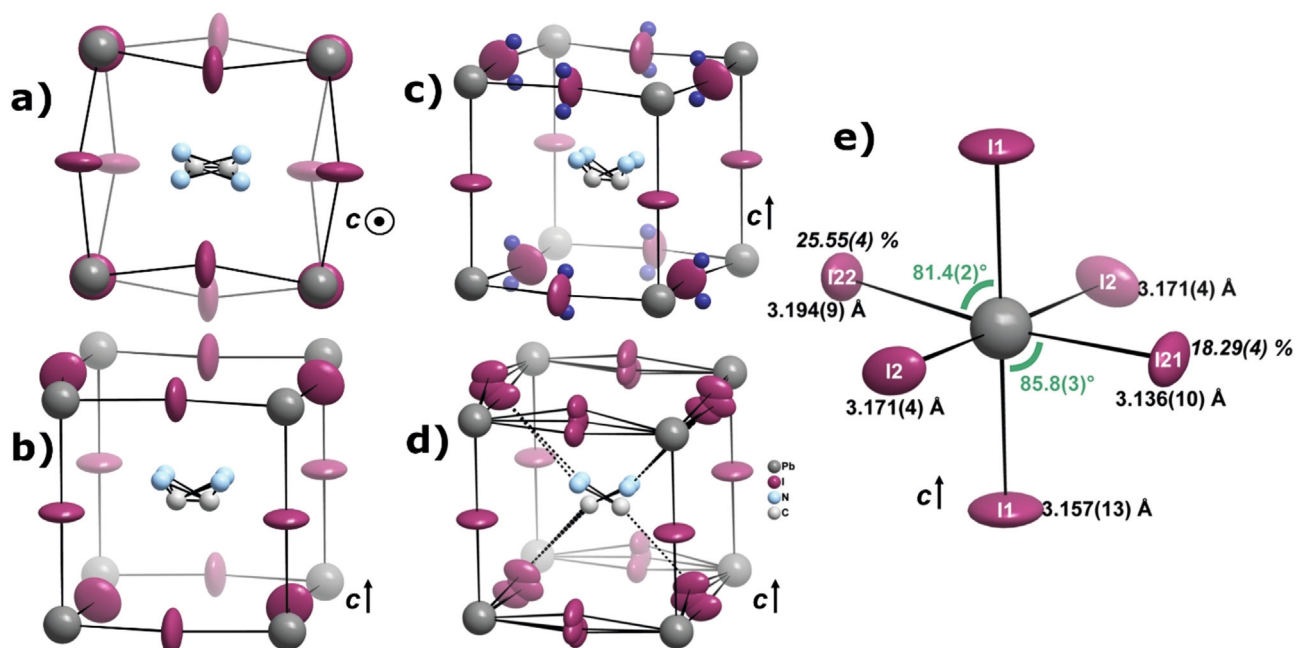


Abbildung 2. a), b) Orientierung des CH_3NH_3^+ -Kations im pseudokubischen $[\text{PbI}_6]$ -Käfig in c -Richtung (a) und einer allgemeinen Ansicht (b) im herkömmlichen 2-I-Positionsmodell. c), d) Veranschaulichung der stärksten Restelektronendichtepeaks nahe I2 (dunkelblaue Punkte, c) und des Käfigs im Iod-fehlgeordneten Modell (d). e) Darstellung des PbI_6 -Oktaeders inklusive der fehlgeordneten Iodpositionen. Pb-I-Abstände sind in schwarz angegeben, die Besetzung von I21 und I22 in kursiv und die I-Pb-I Winkel in grün.

Iodposition weist demgegenüber eher auf nicht im Modell behandelte Elektronendichte hin. Diese kann tatsächlich sehr einfach mit einer teilweisen Besetzung von Iod über drei Atompositionen erklärt werden, von denen zwei außerhalb der ab -Ebene liegen. Ähnliche Restelektronendichtepeaks finden sich auch in den Daten von Jaffe et al.^[21] und Arakcheeva et al.^[22]

Die unter 1) und 2) diskutierten Effekte sind miteinander verbunden und bedingen sich wahrscheinlich gegenseitig. Das Molekülkation ist klar in die Richtung zweier Iod-Atome orientiert, die auf gegenüberliegenden Kanten des etwa würfelförmigen Käfigs liegen (Abbildung 2). Das ist einfach abstrahierbar, da diese Orientierung den Wasserstoffbrückenkontakt zwischen dem Molekülkation und den umgebenden Iod-Atomen maximiert. Andererseits sind die Iodatome, die nicht mehr in der Ebene liegen, so verschoben, dass sie dem Molekülkation an den Kanten, auf die das Molekülkation zeigt, entgegenkommen, während es an den anderen Kanten davon wegzeigt (Abbildung 2 d). Dies stützt die generelle Annahme der Maximierung von Wasserstoffbrücken des Typs $\text{X}-\text{H}\cdots\text{I}$ ($\text{X}=\text{C}, \text{N}$), da dadurch kürzere H-I-Kontakte zustande kommen. Des Weiteren lässt sich die Verschiebung zwar ober- und unterhalb der ab -Ebene beobachten, allerdings ist der Verbindungsvektor dieser zwei Positionen nicht senkrecht zur ab -Ebene (und würde damit der Spiegelebene in $I4/mcm$ folgen), sondern steht in einem Winkel von 62.5° auf der ab -Ebene. Damit bricht diese Konfiguration in jedem Fall die Symmetrie der Raumgruppe $I4/mcm$ und erklärt so den Verlust der Zentrosymmetrie von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bei Raumtemperatur. Es sollte erwähnt werden, dass dieser Vektor ein Indikator der kristallographischen

Symmetriebrechung ist und nicht notwendigerweise die polare Achse bestimmt. Leonhard et al. erklärten dazu, dass das Material in Richtung der kristallographischen c -Achse polarisiert ist^[37] und damit konsistent zur polaren Achse der Raumgruppe $I4cm$ ist.

Da sich Molekülkation und anorganisches Netzwerk gegenseitig beeinflussen, stellt sich die Frage, ob die Orientierung des Molekülkations oder die Anordnung des anorganischen Netzwerkes ursächlich ist. Die Konsequenz der Iod-Verschiebung auf die $[\text{PbI}_6]$ -Einheit ist zwar nicht groß, aber deutlich: die Pb-I-Abstände werden ungleichmäßiger, obwohl die Unterschiede innerhalb von 0.1 \AA liegen, und die I-Pb-I-Winkel weichen von 90° ab (Abbildung 2 e). Durch die zeitliche und räumliche Mittelung von Diffraction lässt sich diese Frage nicht direkt beantworten. Die große Stärke dieses Modells liegt allerdings darin, dass es nicht allein auf der Polarität des statisch und dynamisch fehlgeordneten Molekülkations basiert, sondern seiner Beziehung zu den umgebenden Iodatomen. Egal wie das einzelne Molekülkation in jedem Käfig orientiert ist, die Beziehung zu den umgebenden Iodatomen ist gleichartig, wodurch die Verschiebung des Iods aus der zentrosymmetrischen Ebene relativ gleich bleibt und ein makroskopisches polares Moment erzeugen kann. Während unsere Ergebnisse auf Einkristallexperimenten beruhen, um die höhere Auflösung ausnutzen zu können, ist eine gleichartige Beziehung zwischen Molekülkation und anorganischem Netzwerk auch in Dünnschichten wahrscheinlich, wobei an diesen auch ferroelektrische Effekte beobachtet wurden.^[37]

Zusammenfassung

Unser Ergebnis ist von enormer Wichtigkeit für das Verständnis von Hybridperowskiten: Nicht nur wird die Ferroelektrizität von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ schlüssig, sondern es erklärt dessen Ursache: das Zusammenspiel von Molekülkation und anorganischem Netzwerk. Daher basieren die Eigenschaften des Materials in kritischem Maße auf der chemischen Natur des Molekülkations. In einem nächsten Schritt wird es wichtig sein, den Einfluss von Temperatur und Kationenmischungen zu untersuchen, um ihren Einfluss auf die Beziehung von fundamentalen Eigenschaften und Leistungsfähigkeit zu untersuchen. Letztlich gibt die Arbeit einen möglichen Hinweis, wieso rein anorganische Perowskite nicht die gleichen Effizienzen erreichen wie Hybridsysteme. Daher stellt sich die grundsätzliche Frage, ob die positiven Eigenschaften des Molekülkations, insbesondere die hohen Effizienzen, bewahrt werden können, während seine negativen Eigenschaften, z. B. die Betriebsstabilität unter Licht, verbessert werden, oder ob dieses intrinsische Dilemma dieses Materialsystems nicht zu bezwingen ist.

Experimentelle Details

Kristalle wurden bei Raumtemperatur nach einer Vorschrift von Rakita et al. gezüchtet.^[12] Einkristalldiffraktion wurde an der I19-Beamline des Diamond Light Source Synchrotron durchgeführt und die Programme Jana2006,^[38] APEX3,^[39] cbf_to_sfrm.py,^[40] und SHELXL2017-1^[41] wurden zur Datenanalyse verwendet.

Verfeinerungseckwerte für das Iod-fehlgeordnete Modell: $I4cm$; $Z=4$; $\rho=4.171\text{ g mL}^{-1}$; $V=987.16(8)\text{ \AA}^3$; $a=8.8438(3)\text{ \AA}$; $c=12.6215(5)\text{ \AA}$; $\mu=26.39\text{ mm}^{-1}$; $-12\leq h\leq 12$; $-12\leq k\leq 12$; $-17\leq l\leq 17$; $R_{\text{int}}=0.054$; $R_1(I>2\sigma)=0.035$; $wR_2(\text{all})=0.113$; $\text{Goof}=1.19$; $-1.06\leq\Delta e\text{ \AA}^{-3}\leq 2.03$. Weitere Details sind in den Hintergrundinformationen gegeben.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei Natalie Johnson und Mike Probert für das Programm zur Datenumwandlung. Wir sind Prof. Hartmut Bärnighausen sehr dankbar für die Diskussion zum Thema und Dr. David Allan für die Diskussion zum Beamzeit-Antrag. Die Autoren danken der Diamond Light Source für die Erteilung von Beamzeit unter Antragsnummer MT17170 und der HyperCells-Graduiertenschule für die Förderung von F.L.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Anorganische Chemie · Ferroelektrizität · Hybridperowskite · Photovoltaik-Materialien · Strukturbestimmung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 424–428
Angew. Chem. **2020**, *132*, 432–436

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051.
- [2] P. Gao, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2448–2463.
- [3] M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 506–514.
- [4] J.-P. Correa-Baena, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, T. J. Jacobsson, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 710–727.
- [5] K. X. Steirer, P. Schulz, G. Teeter, V. Stevanovic, M. Yang, K. Zhu, J. J. Berry, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 360–366.
- [6] O. Seliq, A. Sadhanala, C. Müller, R. Lovrincic, Z. Chen, Y. L. A. Rezu, J. M. Frost, T. L. C. Jansen, A. A. Bakulin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4068–4074.
- [7] G. Schuck, F. Lehmann, J. Ollivier, H. Mutka, S. Schorr, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 11436–11446.
- [8] J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10048–10051.
- [9] Y. Yuan, J. Huang, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 286–293.
- [10] M. T. Weller, O. J. Weber, P. F. Henry, A. M. D. Pumo, T. C. Hansen, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4180–4183.
- [11] Y. Kutes, L. Ye, Y. Zhou, S. Pang, B. D. Huey, N. P. Padture, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3335–3339.
- [12] Y. Rakita, O. Bar-Elli, E. Meirzadeh, H. Kaslasi, Y. Peleg, G. Hodes, I. Lubomirsky, D. Oron, D. Ehre, D. Cahen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, E5504–E5512.
- [13] S. M. Vorpahl, R. Giridharagopal, G. E. Eperon, I. M. Hermes, S. A. L. Weber, D. S. Ginger, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 1534–1539.
- [14] H. Röhm, T. Leonhard, A. D. Schulz, S. Wagner, M. J. Hoffmann, A. Colmann, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1806661.
- [15] I. Anusca, S. Balciunas, P. Gemeiner, S. Svirskas, M. Sanlialp, G. Lackner, C. Fettkenhauer, J. Belovickis, V. Samulionis, M. Ivanov, et al., *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700600.
- [16] K. Frohna, T. Deshpande, J. Harter, W. Peng, B. A. Barker, J. B. Neaton, S. G. Louie, O. M. Bakr, D. Hsieh, M. Bernardi, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1829.
- [17] Z. Fan, J. Xiao, K. Sun, L. Chen, Y. Hu, J. Ouyang, K. P. Ong, K. Zeng, J. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1155–1161.
- [18] S. G. P. Mahale, B. P. Kore, S. Mukherjee, M. S. Pavan, C. De, S. Ghara, A. Sundaresan, A. Pandey, T. N. G. Row, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2412–2419.
- [19] „Kristallphysik“: W. Kleber, H.-J. Bausch, J. Bohm, D. Klimm, in *Einführung in die Kristallographie*, 19. Aufl., Oldenbourg, München, **2010**, S. 282–289.
- [20] A. Franz, D. M. Töbrens, S. Schorr, *Cryst. Res. Technol.* **2016**, *51*, 534–540.
- [21] A. Jaffe, Y. Lin, C. M. Beavers, J. Voss, W. L. Mao, H. I. Karunadasa, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 201–209.
- [22] A. Arakcheeva, D. Chernyshov, M. Spina, L. Forró, E. Horvath, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2016**, *72*, 716–722.
- [23] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang, *Science* **2015**, *347*, 967–970.
- [24] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9019–9038.
- [25] „Structure Factor“: V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, in *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2. Aufl., Springer, New York, **2009**, S. 225–234.
- [26] J. M. Frost, A. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 528–535.
- [27] „Dielectric Properties“: R. J. D. Tilley, in *Perovskites*, Wiley, Chichester, **2016**, S. 182–189.
- [28] C. Richter, M. Zschornak, D. Novikov, E. Mehner, M. Nentwich, J. Hanzig, S. Gorfman, D. C. Meyer, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 178.

- [29] W. Liu, Y. Liu, J. Wang, C. Wu, C. Liu, L. Xiao, Z. Chen, S. Wang, Q. Gong, *Crystals* **2018**, *8*, 216.
- [30] M. U. Rothmann, W. Li, Y. Zhu, U. Bach, L. Spiccia, J. Etheridge, Y.-B. Cheng, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14547.
- [31] Y. Liu, L. Collins, A. Belianinov, S. M. Neumayer, A. V. Ievlev, M. Ahmadi, K. Xiao, S. T. Retterer, S. Jesse, S. V. Kalinin, et al., *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *113*, 072102.
- [32] Y. Ren, I. W. H. Oswald, X. Wang, G. T. McCandless, J. Y. Chan, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 2945–2951.
- [33] N. P. Gallop, O. Selig, G. Giubertoni, H. J. Bakker, Y. L. A. Rezus, J. M. Frost, T. L. C. Jansen, R. Lovrincic, A. A. Bakulin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5987–5997.
- [34] S. Maheshwari, M. B. Fridriksson, S. Seal, J. Meyer, F. C. Grozema, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 14652–14661.
- [35] P. Müller, Probleme der modernen hochauflösenden Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, Promotionsschrift, Georg-August-Universität Göttingen, **2001**.
- [36] „Strukturverfeinerung“: W. Massa, in *Kristallstrukturbestimmung*, 8. Aufl., Springer, Wiesbaden, **2015**.
- [37] T. Leonhard, A. D. Schulz, H. Röhm, S. Wagner, F. J. Altermann, W. Rheinheimer, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Energy Technol.* **2019**, *7*, 1800989.
- [38] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352.
- [39] APEX3 suite, Bruker AXS Inc. (2015).
- [40] N. T. Johnson, M. R. Probert, *cbf_to_sfrm.py (Alpha Version)*. 2016. Available online: https://github.com/nu-xtal-tools/cbf_to_sfrm (abgerufen am 12.07.2019).
- [41] SHELXL2017-1, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Germany (2017).

Manuskript erhalten: 19. August 2019

Akzeptierte Fassung online: 14. Oktober 2019

Endgültige Fassung online: 12. November 2019