

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи

Умедов Шодруз Турабекович

**Синтез и оптические свойства материалов на основе
иодостаннатов (IV)**

1.4.15 – Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Григорьева Анастасия Вадимовна

Москва – 2025 г.

Оглавление

Условные обозначения и сокращения	4
1. Введение	6
2. Литературный обзор.....	12
2.1. Сложные галогениды с перовскитной и перовскитоподобной структурой как функциональные материалы.	12
2.2. Галогениды общего состава A_2BX_6	18
2.3. Галогеностаннаты (IV) общего состава A_2SnX_6	24
2.3.1. Структура и свойства фаз A_2SnX_6	24
2.3.1.1. Кристаллическая структура	24
2.3.1.2. Зонная структура.....	27
2.3.1.3. Оптические и электронные свойства	29
2.3.2. Области применения гексаиодостаннатов (IV)	38
2.3.3. Легирование гексаиодостаннатов (IV).	50
2.4. Бинарная система CsI-MI ₃ (M= Ga, In, Sb)	53
2.4.1. CsGaI ₄ -CsGa ₂ I ₇ тетраиодогаллат и гептаиододигаллат цезия	53
2.4.2. CsInI ₄ - тетраиодоиндат цезия	55
2.4.3. Cs ₃ Sb ₂ I ₉ и его применение в фотовольтаике	56
2.4.4. Теоретически предсказанные составы в бинарной системе CsI-MI ₃ (M= Ga, In, Sb). 59	
2.5. Составы в системе AI-SnI ₄ , где A-органический катион с зарядом +1	60
2.6. Методы получения гексаиодостаннатов.....	61
2.6.1. Поликристаллические порошки и монокристаллы	61
2.6.2. Синтез пленок	62
2.7. Заключение и постановка задачи	64
3. Экспериментальная часть	65
3.1. Исходные материалы и реактивы.....	65
3.2. Методы исследования	66
3.2.1. Рентгенофазовый анализ.....	66
3.2.2. Рентгеноструктурный анализ	66
3.2.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния	66
3.2.4. Мёссбауэровская спектроскопия	67
3.2.5. УФ-видимая спектроскопия	67
3.2.6. Фотолюминесцентная спектроскопия	67
3.2.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	68
3.2.8. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ	68
3.2.9. Электрофизические характеристики модельных солнечных элементов	68
3.3. Синтез веществ – предшественников	69

3.4.	Измерение растворимости	70
3.5.	Синтез монокристаллов	71
3.6.	Синтез поликристаллических порошков	71
3.7.	Получение плёнок	73
3.7.1.	Нанесение на вращающуюся подложку	73
3.7.2.	Термическое разложение аэрозоля	73
3.8.	Сборка модельных солнечных батарей	74
4.	Обсуждение полученных результатов	75
4.1.	Замещение Cs в Cs ₂ SnI ₆ на неорганические катионы Rb ⁺ , Ag ⁺ и K ⁺	75
4.2.	Гетеровалентное замещение Sn ⁴⁺ в Cs ₂ SnI ₆ на катионы Ga ³⁺ , In ³⁺ , и Sb ³⁺	81
4.2.1.	Фазы в системе CsI-SnI ₄ -GaI ₃	81
4.2.2.	Фазы в системе CsI-SnI ₄ -InI ₃	94
4.2.3.	Фазы в системе CsI-SnI ₄ -SbI ₃	98
4.2.4.	Бинарная система CsI-MI ₃	106
4.3.	Полное замещение Cs в Cs ₂ SnI ₆ органическими катионами	113
4.3.1.	Особенности растворимости и кристаллизации гибридных иодостаннатов с органическими катионами	113
4.3.2.	Фазообразование и равновесие в системе AI – SnI ₄	117
4.3.3.	Кристаллическая структура гибридных иодостаннатов	125
4.3.3.1.	Структура DMA ₂ SnI ₆	125
4.3.3.2.	Структура TMA ₂ SnI ₆	126
4.3.3.3.	Структура TETMASnI ₅	127
4.3.3.4.	Структура DEA ₂ SnI ₆	128
4.3.3.5.	Структура TEA ₂ SnI ₆	129
4.3.3.6.	Структура TETEA ₂ SnI ₆	130
4.3.4.	Оптические свойства гибридных иодостаннатов	131
4.3.5.	Получение тонких сплошных плёнок гибридных иодостаннатов	133
4.4.	Модельные солнечные элементы на основе составов [Cs _{1-x} A _x] ₂ SnI ₆ замещенных Rb ⁺ и Ag ⁺	137
5.	Заключение	147
6.	Список литературы	150
7.	Приложения	164

Условные обозначения и сокращения

СЭ – солнечные элементы

КПД – коэффициент полезного действия, то есть эффективность

ОК – органические катионы

ИОК – иодиды органических катионов

MAI – иодид метиламмония

MA⁺ – катион метиламмония

DMAI – иодид диметиламмония

DMA⁺ – катион диметиламмония

TMAI – триметиламмоний иодид

TMA⁺ – катион триметиламмония

TETMAI – тетраметиламмоний иодид

TETMA⁺ – катион тетраметиламмония

EAI – иодид этиламмония

EA⁺ – катион этиламмония

DEAI – иодид диэтиламмония

DEA⁺ – катион диэтиламмония

TEAI – иодид триэтиламмония

TEA⁺ – катион триэтиламмония

TETEAИ – иодид тетраэтиламмония

TETEA⁺ – катион тетраэтиламмония

FA⁺ – катион формамидиний

TU – толуол

DEE – диэтиловый эфир

THF – тетрагидрофуран

DMF – диметилформамид

DMSO – диметилсульфоксид

GBL – гамма-бутиролактон

DMS – дихлорметан

AVC – Anti-solvent vapor-assisted crystallization

Ж-Ж – жидкость-жидкость

ТР – твердые растворы

ВС – восстановленные составы

РС – равновесные составы

ШЗЗ – Eg – ширина запрещенной зоны

VBM – максимум валентной зоны

CBM – минимум зоны проводимости

ФТГ – фактор толерантности Гольдшмидта

УФС – ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

СДО – спектроскопия диффузного отражения

ФЛ – фотолюминесценция

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

ВАХ – вольтамперная характеристика

П.Г. – пространственная группа

$T_{\text{комнат}}$ – комнатная температура

$T_{\text{плав}}$ – температура плавления

T – температура

КР – комбинационное рассеяние

E_U – энергия Урбаха

1. Введение

Актуальность работы. Сложные галогенидные полупроводниковые материалы играют важную роль для устойчивого развития зеленой энергетики и современных технологий преобразования энергии. Несмотря на то, что большой интерес к такому практическому применению сложных галогенидов появился совсем недавно, в основном, в последние два десятилетия, соответствующие научно-исследовательские направления уже успели укорениться в самых разных областях материаловедения, таких как солнечные элементы, светодиоды, фотодетекторы, детекторы рентгеновского излучения, газовые сенсоры, фотокатализаторы, источники хранения энергии и пр.

Чаще всего, в роли наиболее перспективных сложных галогенидов рассматривают семейства соединений общего состава $ABX_3/A_2BX_6/A_3B_2X_9$, где А – одновалентный катион, В – 2;3;4-валентный катион, а Х –галогенид- анион. Такие составы часто обладают исключительными оптоэлектронными свойствами, включающими высокий коэффициент оптического поглощения в видимой или ближней ИК области спектра, прямую запрещенную зону, низкие эффективные массы и большую длину свободного пробега носителей заряда, высокосимметричную кубическую структуру и возможность варьирования энергии запрещенной зоны посредством изменения химического состава.

Последние исследования галогенидных полупроводниковых материалов со структурой перовскита показали их потенциал применения в оптоэлектронике и фотовольтаике. Например, эффективность преобразования солнечного излучения в электрическую энергию, солнечных элементов (СЭ) на основе таких галогенидов достигла значения свыше 25%, что сопоставимо с доступными коммерческими аналогами на основе традиционных материалов. Однако существует ряд ограничений, препятствующих их внедрению в производство и коммерциализации устройств на их основе. Ограничивающими факторами являются нестабильность многих галогенидов в условиях окружающей среды, а также при длительном освещении видимым светом, нагреве, и химическом взаимодействии с другими компонентами оптоэлектронного или фотовольтаического устройства.

Одним из основных направлений преодоления данных ограничений является поиск альтернативных галогенидных составов, которые будут более стабильными при рабочих условиях оптоэлектронных и фотовольтаических устройств, будут обладать набором необходимых оптических и электрических свойств и будут иметь низкую токсичность.

В связи с этим, **целью представленной работы являлось** установление корреляции «состав – структура – оптические свойства» для группы неорганических и органо-

неорганических иодостаннатов (IV) общего состава A_2SnI_6 ($A^+ = Rb^+, Ag^+, CH_3NH_3^+, (CH_3)_2NH_2^+$ и др.), замещенных составов $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$ ($A = Rb, Ag, K, 0 \leq x \leq 1$) и $Cs_2Sn_{1-x}B_xI_{6-x\pm\delta}$, ($B = Sb, In, Ga, x = 0 - 1$). Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1. Синтез и изучение оптических свойств гексаиодостаннатов(IV) с неорганическими катионами A_2SnI_6 и замещенных составов $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$, где $A = Cs, Rb, Ag, K, x = 0 - 1$, методами твердофазного и гетерофазного ампульного синтеза.
2. Синтез иодостаннатов (IV) с органическими катионами A_2SnI_6 , где $A^+ = CH_3NH_3^+, (CH_3)_2NH_2^+, (CH_3)_3NH^+, (CH_3)_4N^+, C_2H_5NH_3^+, (C_2H_5)_2NH_2^+, (C_2H_5)_3NH^+, (C_2H_5)_4N^+$, методами растворного, ампульного, механохимического синтеза и анализ их оптических свойств.
3. Изучение возможности гетеровалентного замещения в системах $Cs_{2+x}Sn_{1-x}M_xI_6$; $Cs_2Sn_{1-x}M_xI_{6-x}$; $Cs_{2+x}Sn_{1-x}M_{2x}I_{6+3x}$; $Cs_{2-x}Sn_{1-x}M_xI_{6-2x}$, где $x = 0 - 1, M = Ga, In, Sb$. Исследование микроструктурного эффекта гетеровалентного замещения Sn(IV) для фазы Cs_2SnI_6 . Изучение оптических свойств материалов в видимом и ближнем ИК диапазонах.
4. Изучение возможности контролируемого восстановления Sn(IV) до Sn(II) в структуре Cs_2SnI_6 металлическим Ga в расплаве.
5. Поисковое исследование условий образования теоретически предсказанных тернарных иодидов в системах CsI-MI₃, где M=Ga, In, Sb, твердофазным синтезом.
6. Разработка синтетических подходов для формирования толстых пленок на основе иодостаннатов A_2SnI_6 . Анализ морфологии и фотолюминесцентных свойств образцов. Создание модельного фотовольтаического устройства на основе составов $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$ ($A = Rb, Ag$).

Объектами исследования являлись монокристаллы, порошки и толстые пленки на основе состава Cs_2SnI_6 . В качестве легирующих катионов выступали Rb^+, K^+ и Ag^+ , органические катионы MA^+ ($CH_3NH_3^+$), DMA^+ ($C_2H_8N^+$), TMA^+ ($C_3H_{10}N^+$), $TETMA^+$ ($C_4H_{12}N^+$), EA^+ ($C_2H_8N^+$), DEA^+ ($C_4H_{12}N^+$), TEA^+ ($C_6H_{16}N^+$), $TETEA^+$ ($C_8H_{20}N^+$) и катионы трехвалентных металлов $Ga^{3+}, In^{3+}, Sb^{3+}$. В рамках работы были изучены модельные солнечные элементы на основе составов $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$ ($A = Rb, Ag, x = 0 - 1$).

Научная новизна работы:

1. Показана возможность изовалентного замещения Cs^+ катионами Rb^+ и Ag^+ . Установлено, что замещение до 60% цезия рубидием приводит к увеличению размера зерна фазы от ~0.5 мкм до ~10 мкм, при этом значения параметра a

элементарной ячейки изменяются в диапазоне 11.641(8) – 11.561(9) Å, а ширина запрещенной зоны варьируется в пределах 1.20 - 1.24 эВ.

2. Впервые синтезированы иодостаннаты(IV) с органическими катионами следующих составов: DMA₂SnI₆, TMA₂SnI₆, TETMASnI₅, EA₂SnI₆, DEA₂SnI₆, TEA₂SnI₆, TETEA₂SnI₆. Охарактеризованы кристаллические структуры полученных соединений. Изучена растворимость соединений в ряде низкомолекулярных спиртов, исследованы возможности синтеза данных галогенидов ампульным и механохимическим методами.
3. Изучено влияние гетеровалентного замещения олова в иодостаннате(IV) цезия Cs₂SnI₆ на микроструктуру, состав и оптические свойства. Показано смещение края поглощения в «красную область» спектра с ростом содержания Sb в составе Cs₂Sn_{1-x}Sb_xI_{6-x} и уменьшение концентрации дефектов Cs₂SnI₆ с ростом содержания Ga/In в составах Cs₂Sn_{1-x}[In/Ga]_xI_{6-x}.
4. Предложен новый подход для получения фазы CsSnI₃ из производного Cs₂SnI₆ методом контролируемого восстановления Sn⁴⁺ до Sn²⁺ металлическим галлием в расплаве при T = 300°C.
5. Экспериментально изучена возможность образования теоретически предсказанных галогенидов в бинарной системе CsI-MI₃, где M= Ga, In, Sb в широком диапазоне условий. Уточнена информация об оптических свойствах галогенидов CsGaI₄, CsGa₂I₇ и CsInI₄. Установлено, что иодогаллат цезия CsGaI₄, синтезированный в недостатке иодид-аниона, демонстрирует смещению края поглощения и появлению фотолюминесцентных свойств в желтой области спектра.
6. Предложен и реализован способ формирования толстых плёнок путем термического разложения аэрозоля на горячей поверхности для фазы Cs₂SnI₆ и твердых растворов замещения [Cs_{1-x}A_x]₂SnI₆ со степенью замещения 50% для Rb и 30 % для Ag. Показано улучшение электрических характеристик для устройств с замещенными составами, вероятно, обусловленное ростом размера зерна и увеличением сплошности пленок.

Практическая значимость работы заключается в установлении корреляции «состав-структура-свойство» для серии неорганических гексаиодостаннатов (IV), замещенных по одной из катионных позиций, и ряда органо-неорганических иодостаннатов (IV); Предложенные подходы восстановления Sn (IV) до Sn (II) металлическим галлием могут быть применены в создании электронных устройств на основе гексаиодостаннатов(IV)

или иных галогенидных систем; Разработаны подходы для формирования толстых пленок неорганических гексаиодостаннатов(IV) методом термического разложения аэрозоля на подложке, применимые для других галогенидных систем; Для ряда двойных иодидов впервые описаны оптические и фотолюминесцентные свойства при $T=293\text{K}$ и 77K ; Результаты работы представляют интерес для получения и улучшения свойств новых материалов с заданными характеристиками из семейства галогенидов ABX_3 , A_2BX_6 , $A_2B^I B^III X_6$, $A_3B_2X_9$ ($X= \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), которые активно применяются в различных областях оптоэлектроники, фотовольтаики и др.

Достоверность результатов работы подтверждена применением ряда современных физико-химических методов изучаемых соединений и их функциональных свойств: дифракционные методы анализа состава и структуры (рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ), Мёсбауэровская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, фотолюминесцентная спектроскопия, оптическая спектроскопия поглощения в УФ-Вид-ИК диапазоне, спектроскопия комбинационного рассеяния, сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, вольтамперометрия.

Основные положения выносимые на защиту

1. В условиях ампульного твердофазного и расплавного синтеза изовалентное замещение Cs^+ катионами Rb^+ и Ag^+ приводит к образованию твердых растворов $[\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x]_2\text{SnI}_6$ с предельной степенью замещения рубидием до 60 ат.% Rb. Значение ширины запрещенной зоны для твердых растворов $[\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x]_2\text{SnI}_6$ ($x = 0 - 0.6$) составляет около 1.23 ± 0.02 эВ. Толстые плёнки иодостаннатов(IV) смешанного состава $[\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x]_2\text{SnI}_6$ могут быть получены методом термического разложения аэрозоля на горячих поверхностях. Замещение катиона Cs на Ag может приводить к увеличению размера зерна от ~ 0.5 мкм до ~ 10 мкм, повышению сплошности пленок, улучшению электрических характеристик модельных фотовольтаических устройств.
2. Методом расплавного ампульного синтеза могут быть получены однофазные образцы иодостаннатов(IV) с органическими катионами следующих составов: MA_2SnI_6 , DMA_2SnI_6 , TMA_2SnI_6 , TETMASnI_5 , EA_2SnI_6 , DEA_2SnI_6 , TEA_2SnI_6 , TETEASnI_6 . Соединения обладают растворимостью в низкомолекулярных спиртах, и могут быть в них перекристаллизованы. Для соединения TETMASnI_5 показано, что катион Sn^{4+} имеет координационное число 5 и находится в центре тригональной бипирамиды в окружении иодид ионов ($[\text{SnI}_5]^-$).

3. Области гомогенности для гетеровалентно замещенных составов $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{6-x}$ составляют $x < 5\%$ для Ga и $x < 11\%$ для In. В случае замещения галлием и индием легирование приводит к увеличению размера зерна и увеличению сплошности образцов, а в случае замещения сурьмой - к (111)-ориентированному росту. В спектрах оптического поглощения (Ga, In) легированных образцов наблюдалось уменьшение поглощения в области «хвоста» спектра, связанное с уменьшением концентрации дефектов с низкой ΔH образования. Гетеровалентное замещение Sn на Sb в составе твердых растворов $\text{Cs}_{2+x}\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_{6-x}$ ($x < 0.12$) приводит к появлению нового максимума поглощения в ИК области, предположительно, связанного с примесной дефектностью.
4. Контролируемое восстановление Sn^{4+} до Sn^{2+} металлическим галлием в гексаиодостаннате(IV) цезия Cs_2SnI_6 приводит к образованию композита $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{CsSnI}_3$ с содержанием Sn^{2+} до $\sim 15\%$. Образование новых соединений и твердых растворов внедрения в системе $\text{Cs}_2\text{SnI}_6 - \text{CsSnI}_3$ не происходит.

Личный вклад автора

Приведенные в работе результаты научных исследований выполнялись при непосредственном участии автора на кафедре наноматериалов Факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова в период 2019 - 2024 г. Личный вклад автора заключается в критическом анализе литературных данных, в выполнении синтеза всех образцов, обработке, анализе и интерпретации полученных данных. Часть исследований выполнена при участии д.х.н., проф. Кнотько Александра Валерьевича (СЭМ и РФА), к.х.н. Филипповой Татьяны Викторовны (РФА), к.х.н. Шестимеровой Татьяны Алексеевны (РФА), к.х.н. Цымбаренко Дмитрия Михайловича (РСА), Елисеева Андрея Анатольевича (спектроскопия КР), Латипова Егора Викторовича (спектроскопия КР). Сборка и анализ СЭ проводились в лаборатории «Материалов для фотовольтаики» под руководством д-ра наук Хадка Дхруба Б. (Khadka Dhruba B.) в Национальном институте материаловедения (National Institute for Material Science), Япония.

Публикации и апробация работы. Результаты исследования были представлены на следующих Всероссийских и международных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов", (2019 г., 2021 г., 2022 г.); Всероссийская конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии" (2021 г., 2022 г.); XII конференция Нанотехнологического общества России, 2021 г. По результатам работы были опубликованы 8 научных публикаций, в том числе 3 статьи в научных журналах, индексируемых в базах данных

Web of Science и Scopus, а также 5 тезисов докладов в сборниках докладов на конференциях.

Объем и структура работы. Научно-квалификационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложений, изложена на 150 страниц машинописного текста, содержит 84 рисунков и 18 таблицы. Список литературы включает 192 наименования.

2. Литературный обзор

2.1. Сложные галогениды с перовскитной и перовскитоподобной структурой как функциональные материалы.

Семейства сложных галогенидов с перовскитоподобной структурой (далее – перовскитов) с общими химическими формулами $ABX_3/A_2BX_6/A_3B_2X_9$ вызвали большой интерес в научной среде в связи с возможностью их использования в составе солнечных элементов перовскитного типа. Солнечные батареи на основе состава $CH_3NH_3PbI_3$ впервые были разработаны в 2009 году и обладали эффективностью преобразования солнечной энергии до 3.8%. В этих солнечных батареях перовскит выступал в качестве светопоглощающего материала. [1]

Известные на сегодняшний день сложные галогениды с общей формулой ABX_3 со структурой перовскита состоят из следующих компонентов: Катион A^+ - обычно металл первой группы или небольшой органический катион (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $CH_3NH_3^+$, $CH_3(NH_2)_2^+$ и др. органические катионы). Катион B - двухвалентный металл (Ge^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pd^{2+} , Ag^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} , Yb^{2+}), октаэдрически координированный шестью галогенид-анионами X^- (Cl^- , Br^- , I^-). Октаэдры соединены через вершины таким образом, что образуют трехмерный неорганический каркас $[MX_3]^-$, формирующий кубооктаэдрические полости, внутри которых находится «несвязанный» катион A^+ . Благодаря гибкости и универсальности структуры перовскита, их производные со структурой, производной от структуры перовскита (перовскитоподобной), обладают привлекательным сочетанием оптических и транспортных свойств., что стало толчком для изучения структуры таких составов и их оптических и электрических характеристик [2-3]. Несмотря на то, что ионов - кандидатов на роль катиона A много среди как неорганических, так и органических катионов (Li , Na , K , Rb , Cs , далее см. схему 1), трехмерная структура иодида со структурой перовскита может быть получена только из очень узкого набора A -катионов. Наиболее изученными и устойчивыми составами являются перовскиты, содержащие K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $CH_3NH_3^+$ и $HC(NH_2)_2^+$.

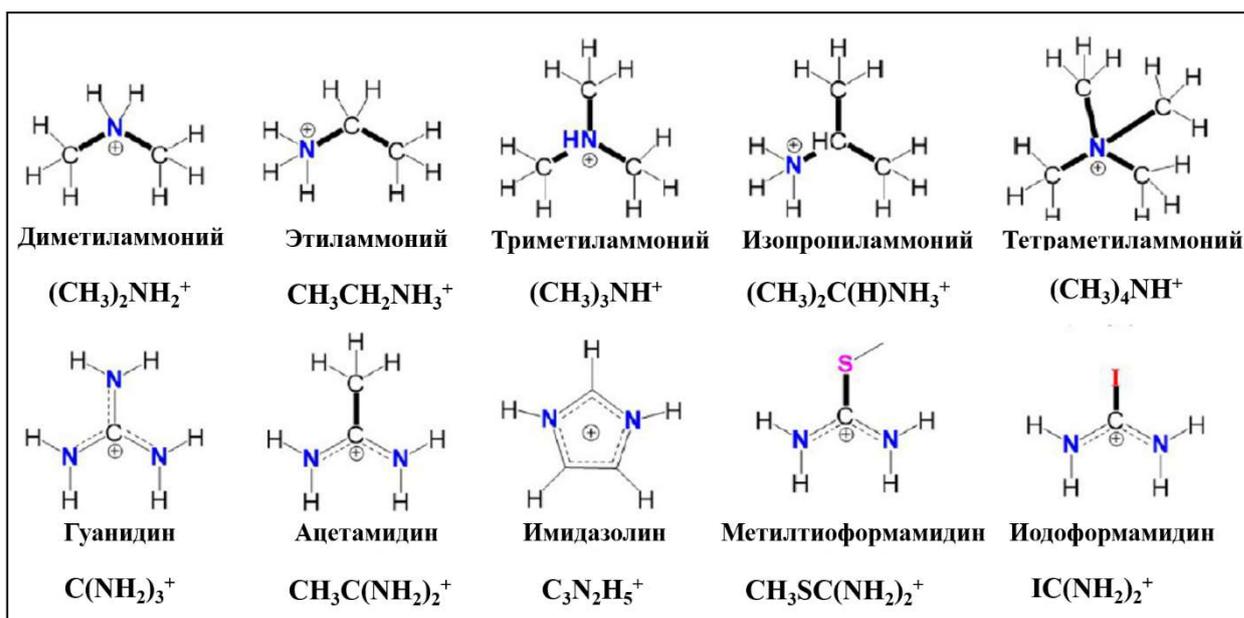


Схема 1. Органические аналоги катиона А [5].

Это связано с тем, что в октаэдрических полостях неорганического каркаса могут размещаться катионы определенного размера, и это формулируется так называемым фактором толерантности (фактор толерантности Гольдшмидта - ФТГ) перовскита, который в случае идеального перовскита с кубической сингонией принимает значение $0.8 \leq t \leq 1$ [4]. Катионы с факторами толерантности $t < 0.8$ и $t > 1$ (когда А-катион очень мал $t < 0.8$, а когда А-катион очень велик $t > 1$) не образуют трехмерную структуру перовскита, но образуют производные структуры с более низкой симметрией (псевдокубические структуры – моноклинная, тетрагональная, ромбическая, ромбоэдрическая), наиболее распространенными из которых являются одномерные (1D) NH_4CdCl_3 ($t < 0.8$) и CsNiBr_3 ($t > 1$) [5]. Чем больше отклонения от идеальной структуры перовскита, тем менее устойчивы соединения. Для случаев гибридного перовскита, сформированного органическим катионом, образующим водородные связи, расчет ФТГ не может предсказать стабильность соединений, так как неизвестен их ионный радиус и величина t равняется примерно ~ 1.07 . Значение фактора толерантности зависит не только от катиона A^+ , но и от катиона B^+ и аниона X^- . Комбинируя различные соотношения А-катиона, В-катиона и Х-аниона, можно получить широкий набор сложных галогенидов, в том числе со структурой перовскита с различными оптоэлектронными свойствами [6-12]. В таблице 1 приведены рассчитанные значения t для наиболее изученных и применяемых в фотовольтаике перовскитов ABX_3 . ФТГ был рассчитан по формуле (1), где r_A , r_B и r_X – ионные радиусы катиона А, катиона В и галоген-аниона Х, соответственно. Все ионные радиусы взяты авторами из базы данных [13].

$$t = \frac{r_A + r_x}{\sqrt{2}(r_B + r_x)} \quad (1)$$

Первые материалы из семейства ABX_3 , успешно примененные в солнечных батареях экситонного типа с n - i - p переходом, являются перовскиты на основе двухвалентного свинца Pb^{2+} с органическим катионом, а именно $MAPbX_3$ (где MA - катион метиламмония $CH_3NH_3^+$ а X – галогенид-анион Cl^- , Br^- , I^-). Авторы работ объяснили успех состава $MAPbI_3$ в роли фотоэлектрического материала его большим коэффициентом поглощения, большой длиной свободного пробега электронов и дырок, низкой энергией связи экситонов, низкими эффективными массами и высокой подвижностью электронов и дырок, наличием только мелких дефектных уровней в запрещенной зоне [14-18]. Наличие только мелких дефектов и дисперсная валентная зона связаны с наличием заполненных Pb $6s$ -орбиталей, что обусловлено частичным окислением Pb . Этот эффект был описан несколькими авторами, и он объясняет как малую энергию связи дефектов, так и нетипичную зависимость ширины запрещенной зоны фазы $MAPbI_3$ от деформации октаэдров PbI_6 или температуры [19-21].

В настоящее время опубликовано большое количество работ по применению перовскитных соединений двухвалентного свинца в фотовольтаике. При разработке солнечных батарей важное значение имеют высокая производительность и долговечность устройств. Самые высокоэффективные батареи были разработаны на основе смешанного катионного состава и галоген-анионов перовскита (гибридные перовскиты), например, фазе $(CsFAMA)PbI_3$.

Авторы работы [22] разработали перовскитную солнечную батарею на основе гибридного соединения свинца $Cs_{0.05}MA_{0.95}PbI_3$ с неорганическими p - n проводящими слоями (см. рисунок 1) и эффективностью преобразования солнечного излучения в электрическую 18.45%. Созданное устройство тестировали на эффективность и долговечность при температуре 85°C в течение 500 ч. При непрерывном освещении в течение 500 ч солнечная батарея сохранила 86.7% начальной эффективности и это один из лучших результатов среди последних достижений в области фотовольтаических устройств на основе гибридных соединений свинца.

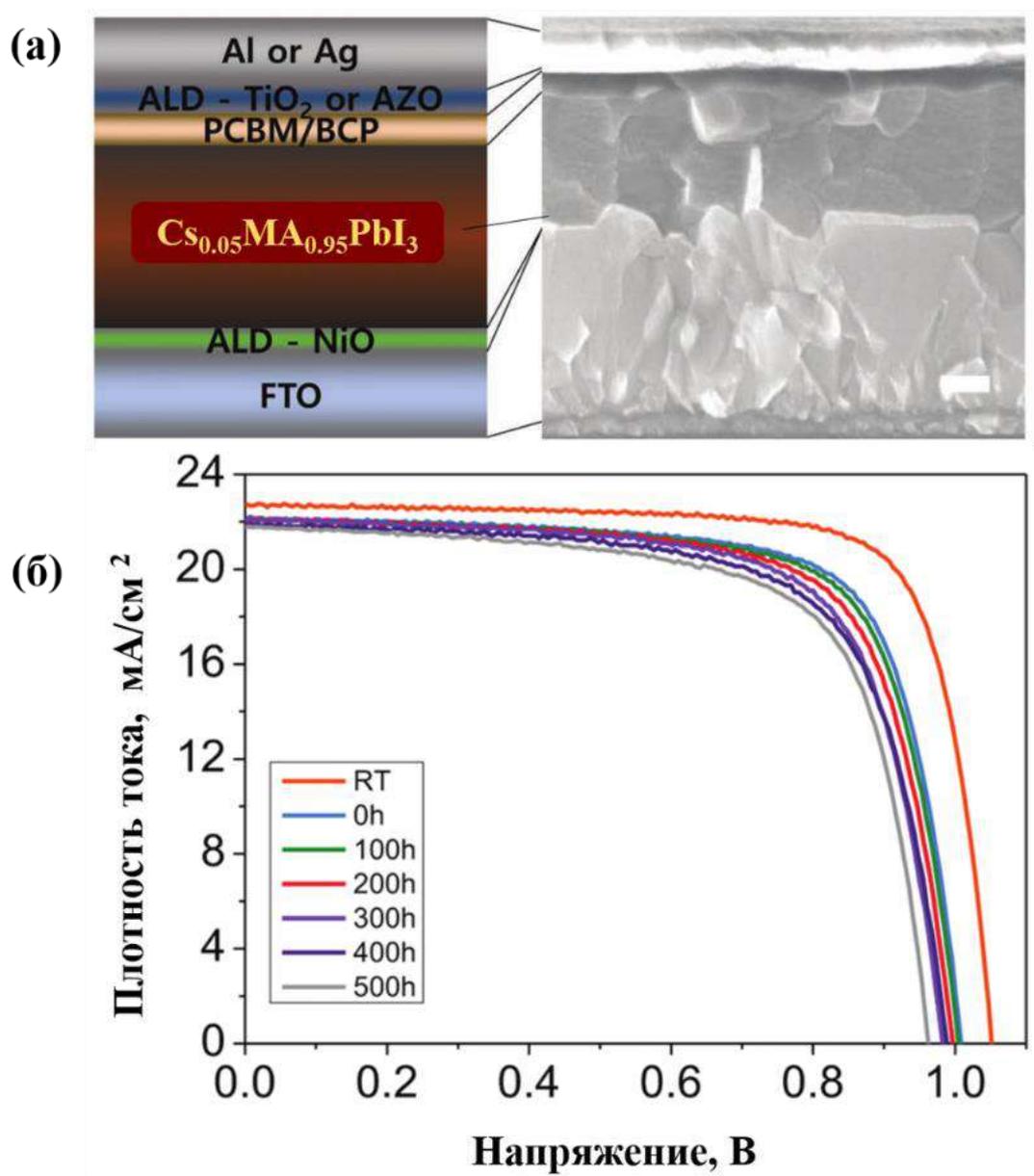


Рисунок 1. а) Микрофотография поперечного сечения и б) ВАХ солнечного устройства со структурой FTO/ALD-NiO/Cs_{0.05}MA_{0.95}PbI₃/PCBM/BCP/ALD-TiO₂ или ALD-AZO/(Al or Ag) [22].

В работе [23], описан синтез смешанного галогенидного перовскита состава (FAPbI₃)_{0.95}(MAPbBr₃)_{0.05} с шириной запрещенной зоны 1.51 эВ. Для данного состава авторам удалось успешно снизить концентрацию дефектов в запрещенной зоне фазы в составе толстой пленки перовскита путем добавления в систему избытка трийодид-ионов (I₃⁻). Изучено изменение КПД ячеек от концентрации трийодид-ионов и максимальный КПД в 21.6% был достигнут для образца с 3 ммоль (I₃⁻) [23].

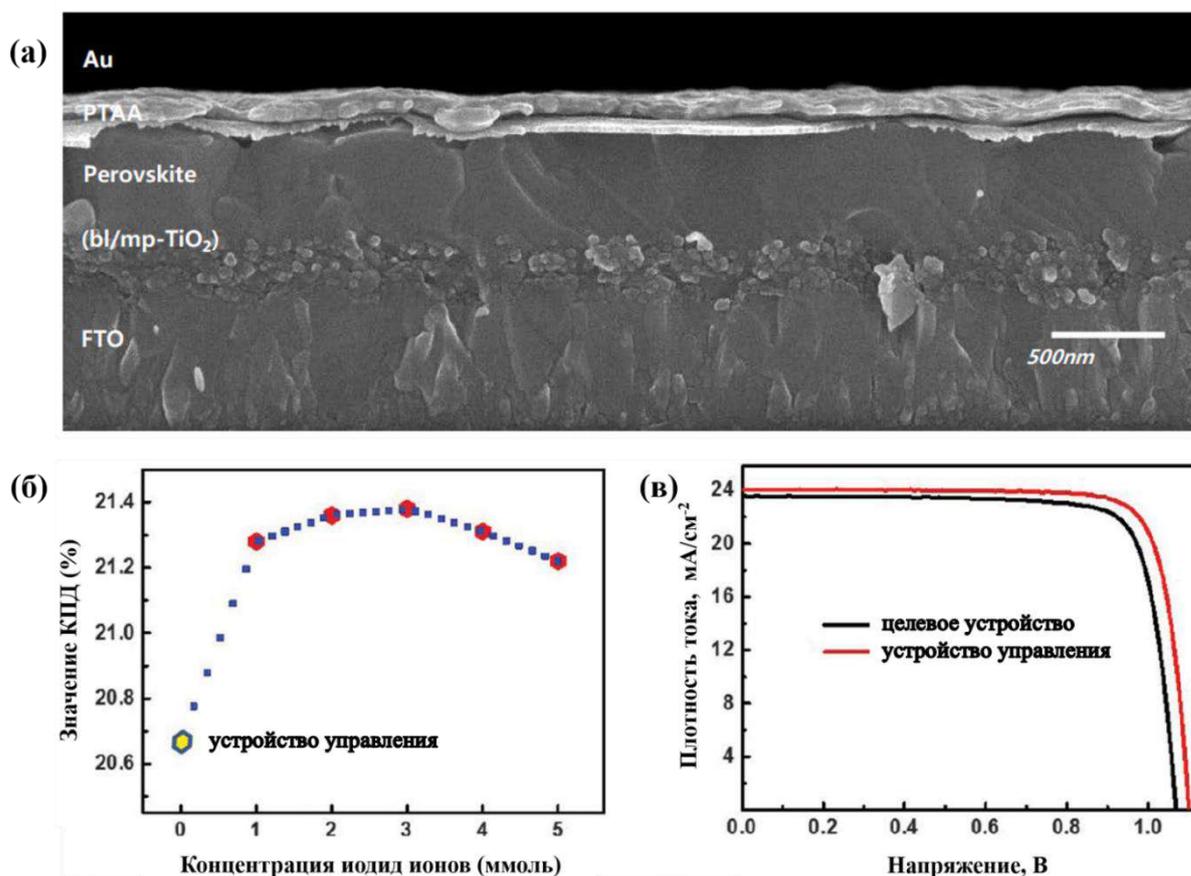


Рисунок 2. (а) Микрофотография поперечного сечения, (б) зависимость значения КПД ячейки от концентрации иодид ионов и (в) ВАХ солнечного устройства [23].

Такой подход к устранению глубоких уровней, поглощающих часть энергии за счет безизлучательных рекомбинаций в объеме фазы перовскита (Оже-рекомбинация), имеет решающее значение для снижения потерь напряжения в разомкнутой цепи и увеличивает наряду с КПД время жизни устройств. Полученное устройство с архитектурой FTO/TiO₂(~60 нм)/мезопористый TiO₂:композиционный слой перовскита(~650 нм)/PTAA(~50 нм)/Au(~100 нм) показало КПД=22.1% с высоким V_{oc} = 1.11 В и высокой плотностью тока (J_{sc}) = 25 мА/см² (см. рисунок 2). Таким образом, на сегодняшний день СЭ с высоким КПД были получены на основе состава α -FAPbI₃ (сертифицированный КПД – 25.73%) [24].

Несмотря на спонтанное развитие СЭ на основе гибридных перовскитов Pb²⁺, возможность загрязнения свинцом окружающей среды в результате выхода из строя герметичных устройств и/или неправильной утилизации в конце срока службы является серьезной проблемой для коммерческой эксплуатации, поскольку известно, что свинец обладает высокой токсичностью и может накапливаться в организме [25-28]. Эта проблема особенно актуальна для перовскитов, содержащих Pb, поскольку они

относительно быстро разлагаются в присутствии влаги с образованием PbI_2 и PbCO_3 , попадающих во внешнюю среду при утилизации СЭ [29,30]. Следовательно, существует необходимость поиска альтернатив этим составам, из числа безсвинцовых, не уступающих свинец-содержащим составам по свойствам. Перовскиты из числа галогенидов олова ASnX_3 представляют собой одну из таких альтернатив и особенно привлекательны из-за их более низких значений ширины запрещенной зоны, чем их свинцовые аналоги (обычно E_g составляет 1.3–1.4 эВ), очень низких энергий связи экситонов (<20 мэВ) и очень большой подвижности носителей заряда (1–100 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$), которые в совокупности предвещают возможность достижения КПД, сравнимых с перовскитами, содержащими свинец [31,32]. В то же время, перовскиты на основе олова не были широко исследованы из-за нестабильности олова в степени окисления 2+, которое легко окисляется до 4+ в присутствии влаги и кислорода [16,33] и/или диспропорционирует на 0 и 4+.

Первые СЭ на основе перовскитов Sn^{2+} имели очень низкий КПД, ($3\cdot 10^{-4}\%$ – 2%) [34,35]. Лидером среди всех перовскитов $\text{ASn}^{2+}\text{X}_3$ стало соединение CsSnI_3 (черная γ - CsSnI_3 фаза) показав наилучшие оптоэлектронные свойства в работах [36-38]. В 2019 году Ванг с соавторами разработали СЭ на основе «квантовых точек» CsSnI_3 с рекордным на тот момент КПД (см. рисунок 3) [39]. Ранее такие результаты не были получены из-за того, что в процессе синтеза и роста перовскитных пленок неустойчивый Sn^{2+} быстро окислялся до Sn^{4+} и ухудшал свойства СЭ. Однако исследователям, благодаря добавлению антиоксидантного компонента трифенилфосфита в раствор прекурсора CsSnI_3 , удалось замедлить процесс окисления олова(II), что увеличило стабильность перовскита при нанесении на субстрат и увеличило производительность устройства. Была достигнута максимальная эффективность преобразования в 5.03% и СЭ были стабильны в течение 25 дней при постоянном освещении.

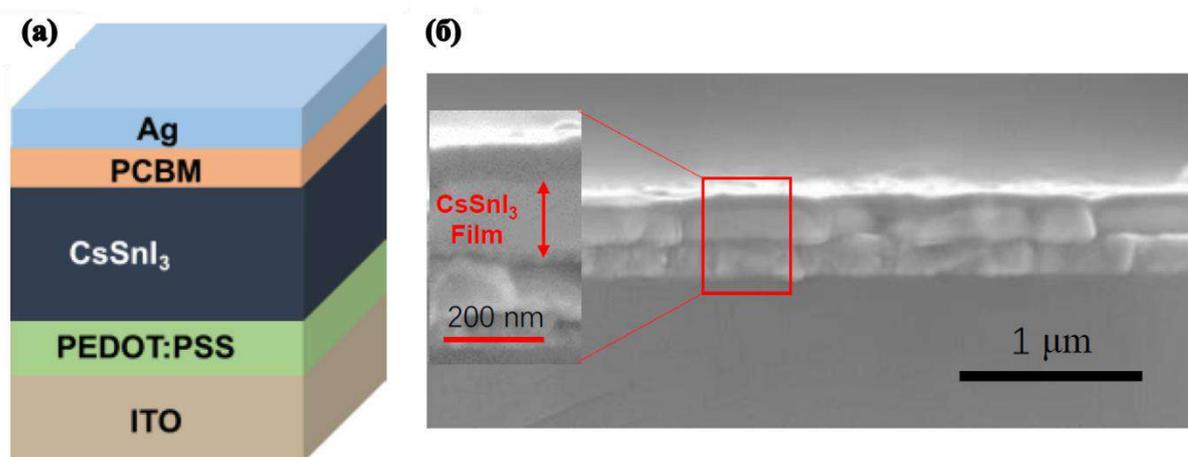


Рисунок 3. (а) Архитектура и (б) РЭМ микрофотография поперечного сечения СЭ [39].

2.2. Галогениды общего состава A_2BX_6

Составы A_2BX_6 – это соединения со структурой, производной от ABX_3 , с перовскитной и псевдо-перовскитной структурой, где B - катионы находятся в более высоких степенях окисления. Как материалы со светопоглощающими свойствами в составе СЭ они нашли применение совсем недавно. Достаточно изученными теоретически и перспективными для применения в фотовольтаике из этого семейства – это $A_2^+B^{4+}X_6^-$ (где $A=Cs, Rb$; $B=Sn, Pt, Pd, Ti, Ge, Pb$; $X=Cl, Br, I$) и двойные перовскиты $A_2B^+B^{3+}X_6$ (где $A=Cs, Rb$; $B^+=Cu, Ag, Ga, In, Tl$; $B^{3+}=Sb, Bi$; $X=Cl, Br, I$).

Для доказательства применимости в фотовольтаике, электронная структура, энергетическая стабильность и ширина запрещённой зоны соединений $A_2^+B^{4+}X_6^-$ были изучены вычислительным методом в рамках теории функционала плотности -ТФП (density functional theory - DFT) и гибридного HSE06 (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) функционала. Расчеты проводились с использованием спин-поляризованных HSE06 и ТФП на основе приближения обобщенного градиента в параметризации, предложенной Пердью, Бурке и Эрнзерхофом (Perdew–Burke–Ernzerhof parametrization of the generalized gradient approximation, или коротко GGA - PBE) для 7 известных соединений A_2BX_6 ($A=K, Rb, Cs$; $B=Sn, Pd, Pt, Te$; $X=I$) [40,41]. Все исследованные соединения имеют кубическую структуру за исключением K_2PtI_6 , который имеет тетрагональную структуру (см. таблицу 1). В результате расчетов было обнаружено, что 3 соединения ($Rb_2SnI_6, Rb_2PtI_6, K_2PtI_6$) теоретически могут образовать тетрагональную структуру. [40,41].

Таблица 1. Некоторые рассчитанные теоретические параметры 7 исследованных соединений [40,41].

1	2	3	4	5
Хим. Формула	структура (п.г.)	$\alpha / ^\circ$	$E_{g(HSE-кубическая)}/\text{эВ}$	$E_{g(HSE-тетрагональная)}/\text{эВ}$
Cs_2SnI_6	кубическая (Fm-3m)		1.172 (Г-Г)	
Rb_2SnI_6	кубическая (Fm-3m)	9.4	1.021 (Г-Г)	1.51 (Г-Г)
Cs_2PdI_6	кубическая (Fm-3m)		0.858 (Г-X)	
Cs_2PtI_6	кубическая (Fm-3m)		1.472 (Г-X)	
Rb_2PtI_6	кубическая (Fm-3m)	8.7	1.303 (Г-X)	1.574 (Г-M)
K_2PtI_6	тетрагональная (P4/mnc)	12	1.195 (Г-X)	1.649 (Г-M)
Cs_2TeI_6	кубическая (Fm-3m)		2.187 (X-L)	

Среди семи рассмотренных соединений состав K_2PtI_6 имеет наибольшее значение угла α (угол поворота октаэдров относительно друг друга), что согласуется с тем фактом, что это единственное соединение, которое образует тетрагональную структуру при стандартных условиях. В колонках 4 и 5 Таблицы 1 приведены рассчитанные энергии запрещенной зоны для каждого типа структур (в скобках указаны расположения максимума валентной зоны и минимум зоны проводимости в обратном пространстве).

Комбинируя А-, В-катионы и Х-анионы можно получить 81 соединение с общей формулой A_2BX_6 , однако не все эти вещества образуют кубическую (перовскитную) структуру и далеко не все из них возможно получить экспериментально. На рисунке 4 (б) показаны значения октаэдрического фактора (отношение радиуса катиона В к радиусу галогенид аниона, чем больше это значение, тем стабильнее фаза) для каждой из 81 рассматриваемых соединений A_2BX_6 . Данные результаты дают представление о том, почему экспериментально была получена только небольшая часть этих соединений, обладающих «идеальной» кубической-перовскитной структурой [40,41].

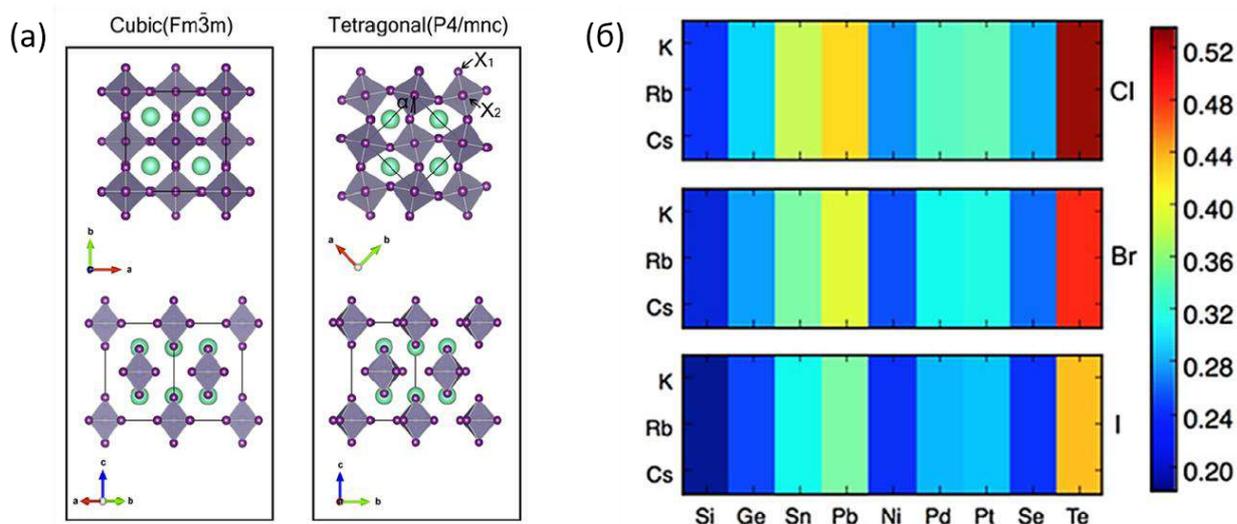


Рисунок 4. (а) Кристаллические структуры соединения A_2BX_6 в кубическом $Fm\bar{3}m$ (слева) и тетрагональном $P4/mnc$ (справа) сингонии. В тетрагональной структуре октаэдрический угол поворота обозначен как α , экваториальный галогенид — как X_1 , а апикальный галогенид — как X_2 . (б) Цветная карта октаэдрического коэффициента для 81 соединения A_2BX_6 с $A = K, Rb, Cs$; $B = Si, Ge, Sn, Pb, Ni, Pd, Pt, Se, Te$; и $X = Cl, Br, I$ [40].

Например, из рисунка 4 (б) видно, что варьирование катиона в составе соединений A_2BX_6 ($B = Si, Ge, Ni$ и Se) приводит к малым октаэдрическим факторам. Сообщалось, что только следующие соединения с этими В-катионами можно получить экспериментально: K_2SeBr_6 , Rb_2SeCl_6 , Cs_2SeCl_6 и Cs_2GeCl_6 и не сообщалось ни о каких соединениях общего

состава A_2BX_6 с иодом, что согласуется с меньшими октаэдрическими факторами, характеризующими эти соединения.

Теоретическое моделирование с использованием гибридного метода HSE06 было предпринято для расчета электронных структур 7 перовскитоподобных соединений A_2BI_6 с катионами $B = Sn, Pd, Pt$ и Te . Рассчитанные ширины запрещенной зоны (рисунок 5 а,б) и эффективные массы носителей заряда кубических структур уменьшаются с уменьшением размера катиона A . Эти тенденции были изучены в более широком диапазоне химических составов галогенидов A_2BX_6 , учитывая в общей сложности 81 комбинацию $A = K, Rb, Cs$; $B = Si, Ge, Sn, Pb, Ni, Pd, Pt, Se, Te$; ионы $X = Cl, Br$ и I , используя полулокальные функционалы плотности GGA-PBE. Результаты показывают, что тенденция увеличения ширины запрещенной зоны с уменьшением размера галогенид-аниона сохраняется в соединениях как для кубической, так и для тетрагональной структуры. Эффект размера катиона A более сложен. Внутри кубической структуры уменьшение размера катиона A приводит к уменьшению расчетной ширины запрещенной зоны, а также способствует структурному искажению, связанному с вращением октаэдров BX_6 в тетрагональной фазе [40,41].

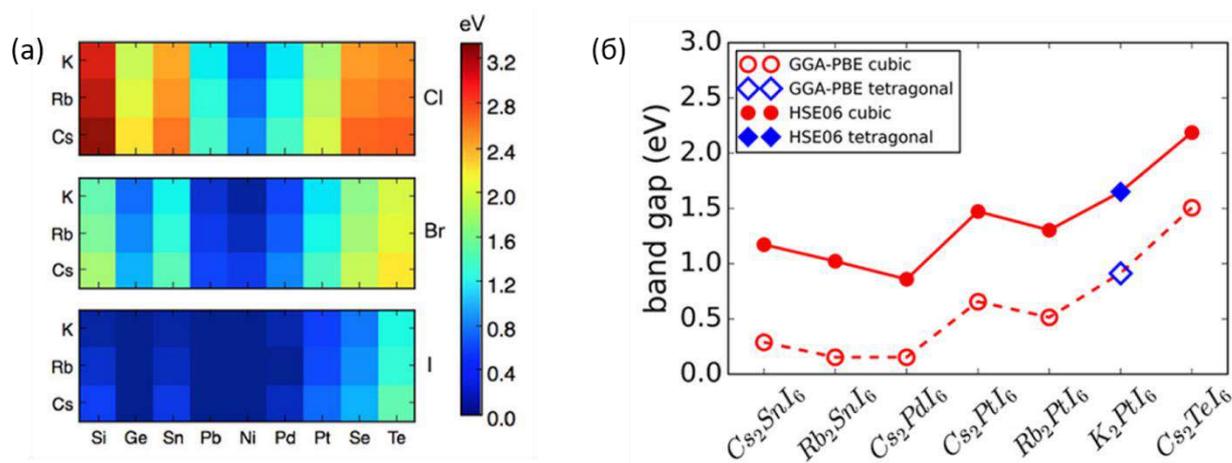


Рисунок 5. (а) Цветовая карта рассчитанных запрещенных зон по GGA-PBE для 81 соединения A_2BX_6 в кубической ($Fm\bar{3}m$) структуре (б) сравнение рассчитанных значений ширины запрещенной зоны наиболее стабильных кубических фаз, полученных методами GGA-PBE и HSE06.

Другие соединения A_2BX_6 , которые могут быть кандидатами на роль светопоглощающих материалов в составе СЭ, это вещества с двойным X - галоген анионом: $Cs_2B\dot{X}_2X_4$ ($B = Ge, Sn, Pb$; $\dot{X}/X = Cl, Br, I$). В работе [42] проводится теоретические расчеты электронной структуры соединений $Cs_2B\dot{X}_2X_4$ ($Cs_2BBr_2I_4$, $Cs_2BCl_2I_4$, $Cs_2BI_2Br_4$, $Cs_2BBr_2I_4$, $Cs_2BCl_2I_4$, Cs_2BBr_6 , $Cs_2BI_2Cl_4$, $Cs_2BCl_2Br_4$, $Cs_2BBr_2Cl_4$, Cs_2BI_6 , Cs_2BCl_6 , где $B = Ge, Sn, Pb$).

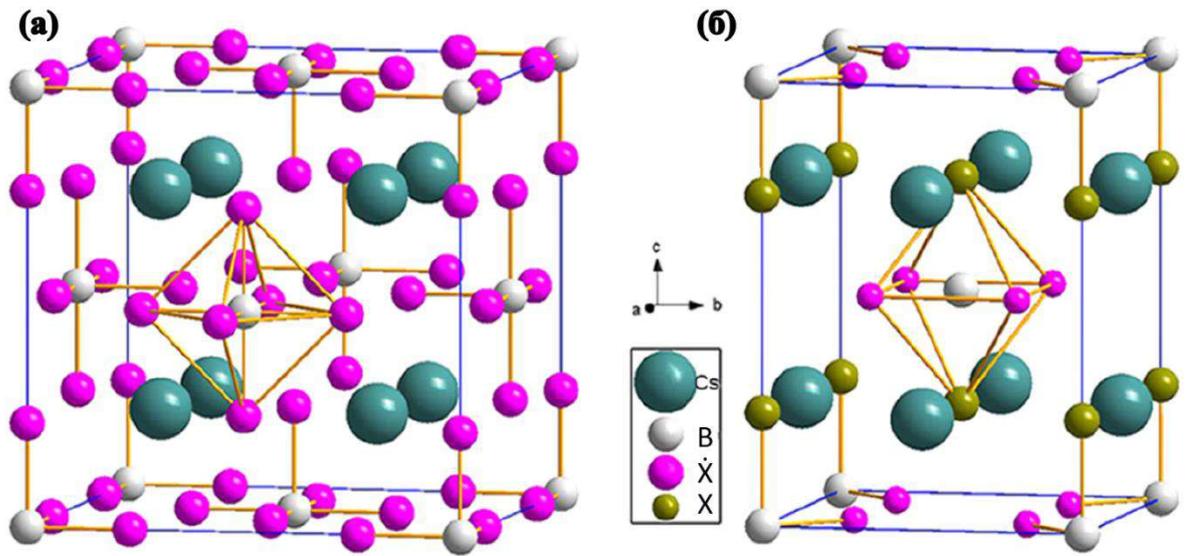


Рисунок 6. Кристаллическая структура (а) кубической фазы A_2BX_6 и (б) тетрагональной фазы $Cs_2B\bar{X}_2X_4$ [42].

Как было сказано выше, A_2BX_6 кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой $Fm-3m$, а в случае $Cs_2B\bar{X}_2X_4$, как показано на рисунке 6 (б), ион X на вершине октаэдра вдоль оси z заменен другим ионом галогена \bar{X} . В связи с изменением в структуре, симметрия этих веществ понижаются до $I4/mmm$, а сама структура переходит из кубической в тетрагональную. По результатам исследования было показано, что соединения $Cs_2Pb\bar{X}_2I_4$ ($\bar{X} = Cl, Br, I$) должны обладать металлическим характером проводимости, а все остальные соединения ведут себя как полупроводники с шириной запрещенной зоны в диапазоне от 0.36 до 4.09 эВ.

Все тетрагональные фазы имеют сходную электронную структуру, но демонстрируют разницу в значениях ширины запрещенной зоны. Тенденции изменения E_g можно понять, рассматривая электроотрицательность элементов по Полингу (χ_A) для катиона A и степени ионности связей в октаэдрах (F_O). Степень ионности октаэдра (F_O) можно определить как $F_O = (2 * F_{A\bar{X}} + 4 * F_{AX}) / 6$, где $F_{AX} = 1 - \exp(-(\chi_A - \chi_X)^2 / 4)$ степень ионности по Полингу, а χ_A и χ_X – электроотрицательность атомов A и X , соответственно. Когда анионы \bar{X} и X зафиксированы, E_g увеличивается с уменьшением χ_A от Pb, Ge до Sn ($\chi_{Pb} = 2.33$; $\chi_{Ge} = 2.01$; $\chi_{Sn} = 1.96$). Ионность октаэдра F_O указывает на характер переноса электронной плотности от X (и/или \bar{X}) к B в октаэдре, и чем больше F_O , тем больше E_g . Зная расчетную величину F_O , возможно найти новые соединения с оптимальной шириной запрещенной зоны, не прибегая к более трудоемким теоретическим вычислениям с помощью ТФП.

Далеко не все полупроводники со значениями E_g в диапазоне 1.0 – 1.5 эВ обладают потенциалом для применения в составе СЭ, однако этот критерий является важным для оценки перспектив материала. Исходя из этого, можно прогнозировать, что, например, среди всех изученных в работе [42] веществ, фазы $Cs_2GeBr_2I_4$, $Cs_2GeCl_2I_4$, $Cs_2GeI_2Br_4$, Cs_2SnI_6 , $Cs_2SnBr_2I_4$, $Cs_2SnCl_2I_4$, Cs_2PbBr_6 , $Cs_2PbI_2Cl_4$, $Cs_2PbCl_2Br_4$, и $Cs_2PbBr_2Cl_4$ являются перспективными светопоглощающими компонентами для СЭ.

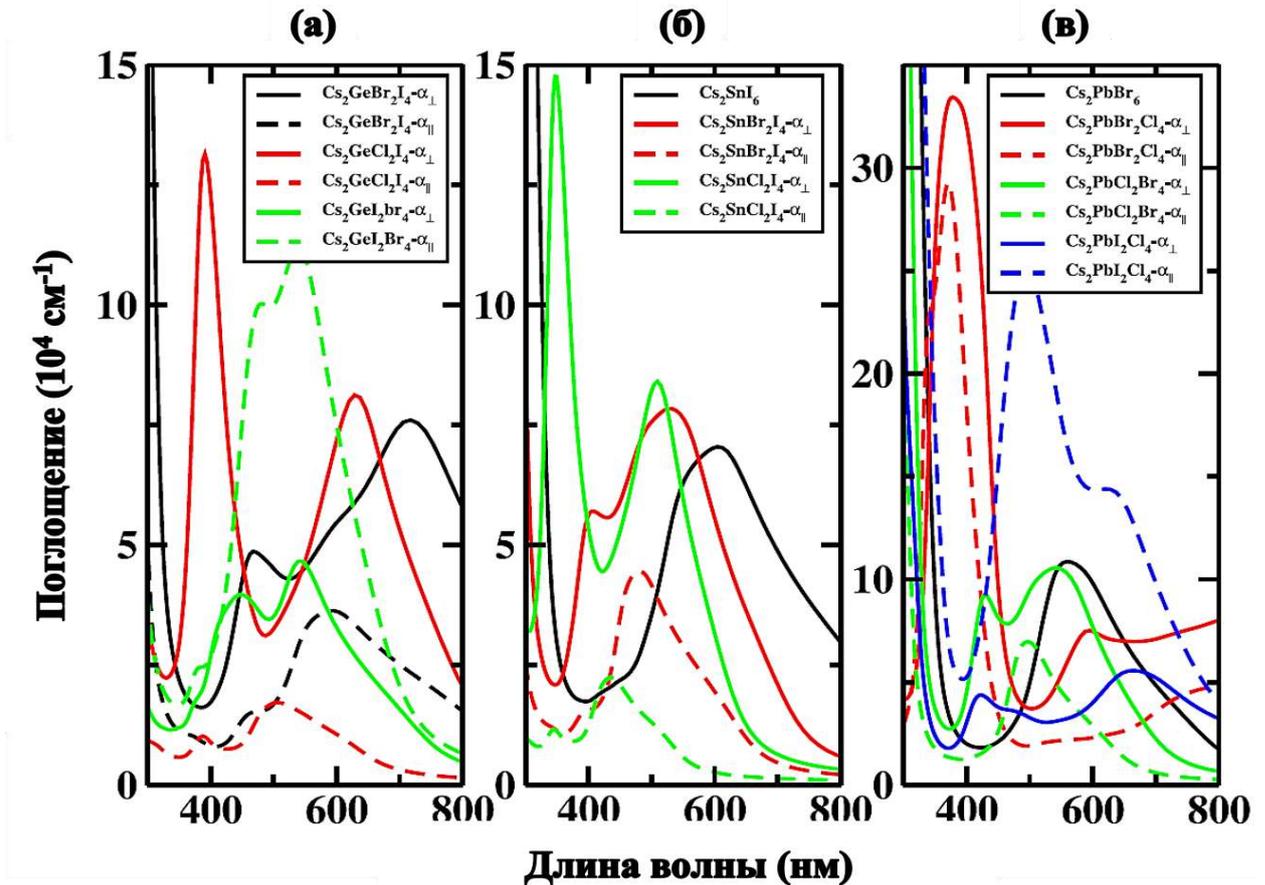


Рисунок 7. Рассчитанные спектры поглощения смешанных составов $Cs_2BX_2X_4$ [42].

На рисунке 7 представлены зависимости коэффициента поглощения от длины волны для группы соединений $Cs_2BX_2X_4$ (X = смешанные галогенид анионы) в диапазоне длин волн от 300 до 800 нм. Из рисунка видно, что коэффициент оптического поглощения тетрагональной фазы демонстрирует сильную анизотропию по отношению к относительной ориентации поляризации света и кристаллической решетки. Эта поляризационная анизотропия является результатом анизотропии диэлектрического тензора тетрагональной фазы $\epsilon(\omega)$. Обозначим две компоненты электрического поля (E) относительно оптической оси. Диэлектрическая составляющая для $E \perp c$ равна $\epsilon_{\perp} = \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$, а для $E \parallel c$ $\epsilon_{\parallel} = \epsilon_{zz}$, коэффициент поглощения для поляризации света в плоскости ab

обозначим α_{\perp} , а вдоль оси c - α_{\parallel} для тетрагональной фазы. Как видно из рисунка 7, коэффициенты поглощения α_{\perp} всех тетрагональных фаз имеют выраженный максимум в области 400 нм, что говорит о сильном поглощении сине-фиолетового излучения, в то время как для кубических фаз Cs_2SnI_6 и Cs_2PbBr_6 этот максимум не характерен. Коэффициент поглощения соединений на основе Pb (см. рисунок 9-в) выше, чем у соединений на основе Ge (см. рисунок 9-а) и Sn (см. рисунок 9-б), однако соединения свинца токсичны. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что вещества $\text{Cs}_2\text{GeBr}_2\text{I}_4$, $\text{Cs}_2\text{GeCl}_2\text{I}_4$, $\text{Cs}_2\text{GeI}_2\text{Br}_4$, Cs_2SnI_6 и $\text{Cs}_2\text{SnBr}_2\text{I}_4$ (по оптическому E_g и α_{\perp}) могут быть рассмотрены в качестве альтернативных кандидатов на роль светопоглощающих материалов СЭ [42].

Галогенидные двойные перовскиты общего состава $A_2V^+V^{3+}X_6$ (где $A=\text{Cs, Rb}$; $V^+=\text{Cu, Ag, Ga, In, Tl}$; $V^{3+}=\text{Sb, Bi}$; $X=\text{Cl, Br, I}$) с двумя гетеровалентными атомами металла в позициях В, на ряду с составами $A_2\text{BX}_6$ и перовскитами с двойным анионом, хорошо известны как материалы-светопоглотители в СЭ. Гетеровалентное замещение катиона V^{4+} в структуре $A_2\text{BX}_6$ на пару катионов V^+/V^{3+} является одним из новых направлений поисковых работ (начиная с 2016 г). Большое количество возможных комбинаций катионов V^+ и V^{3+} может дать возможность найти альтернативы высокоэффективным перовскитам на основе свинца.

Были предложены несколько кандидатов, как теоретически предсказанных, так и изученных экспериментально: $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($X=\text{Br, Cl}$) [43-45], $\text{Cs}_2\text{InAgCl}_6$ [46], $\text{Cs}_2\text{InSbCl}_6$ ($\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$) [47], $\text{Rb}_2\text{CuInCl}_6$ ($\text{Rb}_2\text{AgInBr}_6$) [48]. Эти соединения показали несколько привлекательных достоинств для применения в СЭ, таких как относительно высокая стабильность или подходящие величины оптической запрещенной зоны E_g , однако ни одно из данных соединений не сочетает наличие прямозонной структуры с устойчивостью к процессам окисления и термодеградаци. Например, сообщается, что состав $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ обладает хорошей температурной стабильностью и устойчив на воздухе, однако он обладает непрямой запрещенной зоной, что является очевидным недостатком для применения в тонкопленочных СЭ. Составы $\text{Cs}_2\text{InSbCl}_6$ и $\text{Cs}_2\text{InBiCl}_6$ обладают прямыми запрещенными зонами, но не устойчивы к разложению в воздухе из-за окисления In^+ до более устойчивого In^{3+} , а хлориды $\text{Cs}_2\text{InAgCl}_6$ и $\text{Rb}_2\text{CuInCl}_6$ обладают чрезмерно большими оптическими запрещенными зонами для светопоглощающего компонента СЭ, что делает устройство неэффективным.

Вышеупомянутые недостатки соединений со структурой «двойного перовскита» напрямую связаны с выбором V^+/V^{3+} катионов. Жанг с соавторами [49] изучили влияние

замещения и конфигурацию V^+/V^{3+} на электронные структуры галогенидных двойных перовскитов и показали, что среди всех упорядоченных двойных перовскитов $A_2V^+V^{3+}X_6$ только семейство $A_2V_{III}^+V_{VA}^{3+}X_6$ ($V_{III}^+ = Ga, In, Tl$; $V_{VA}^{3+} = Sb, Bi$) может обладать оптимальными оптоэлектронными свойствами. Оптоэлектронные свойства галогенидных двойных перовскитов могут быть улучшены при переходе от соединений с упорядоченной катионной системами к неупорядоченным соединениям путем разупорядочения катионов V^+/V^{3+} в их подрешетке. По сравнению с их упорядоченными аналогами, в неупорядоченных галогенидных двойных перовскитах можно получить два основных преимущества: запрещенные зоны соединений могут быть значительно уменьшены и оптимизированы под применение в составе СЭ. В то же время характер запрещенной зоны можно изменять путем легирования от непрямозонного к прямозонному, или наоборот. Результаты представленных в литературе исследований, таким образом, указывают на перспективы получения новых, не содержащих свинца галогенидных двойных перовскитов для фотовольтаических применений.

2.3. Галогеностаннаты (IV) общего состава A_2SnX_6

2.3.1. Структура и свойства фаз A_2SnX_6

2.3.1.1. Кристаллическая структура

В изучаемой нами двойной системе иодидов олова и цезия $CsI - SnI_4$ известно единственное соединение, имеющее состав Cs_2SnI_6 . Из предыдущего раздела становится ясным, что фаза Cs_2SnI_6 является одним из лучших, и уж точно перспективным, аналогом свинцовым перовскитам, благодаря наилучшим показателям оптических свойств и стабильной кубической структуре среди других кандидатов из семейства галогенидов A_2BX_6 . Рассмотрим его свойства гексаиодостанната(IV) цезия более подробно.

Иодостаннат(IV) цезия (химическая формула Cs_2SnI_6) кристаллизуется в гранцентрированной кубической сингонии с пространственной группой $Fm-3m$ (антифлюоритовая структура) и изоструктурен K_2PtCl_6 .

Его элементарная ячейка состоит из 14 октаэдров (рисунок 8-а) в центре которых находятся атомы олова (заполняют $\frac{1}{2}$ октаэдрических пустот), окруженные 6 атомами иода (КЧ-6) создавая молекулярные октаэдры $[SnI_4]^{2-}$ (рисунок 8-б). Октаэдры соединены между собой через вершины и образуют кубооктаэдрические пустоты в центре которых лежат атомы цезия координируя 12 атомами иода (КЧ-12) (рисунок 8-в). Каждый атом цезия окружен 4 октаэдрами, а каждый октаэдр 4 атомами цезия. Атомы иода образуют связь с 4 атомами цезия и 1 атомом олова (КЧ-5).

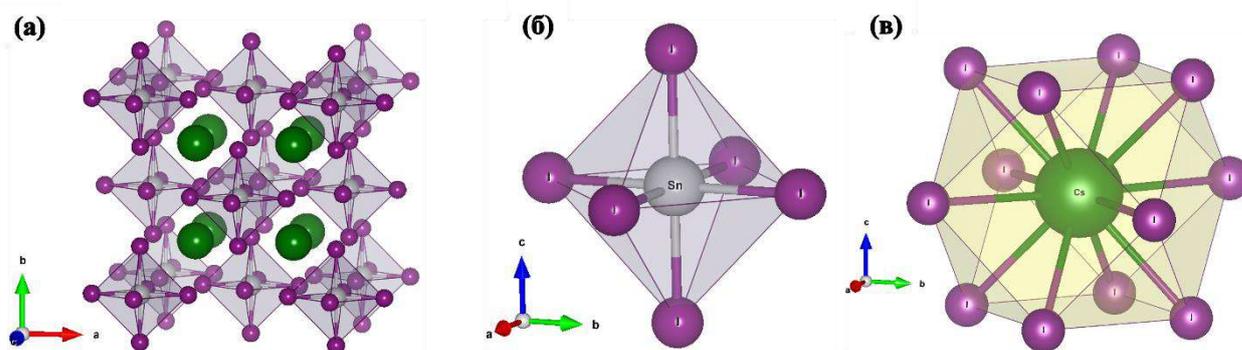


Рисунок 8. Элементарная ячейка Cs_2SnI_6 .

Несмотря на то, что к настоящему моменту по изучению иодостанната (IV) цезия опубликовано достаточно много работ, до сих пор нет точных кристаллографических данных. В таблице 2 приведены эти параметры. Структура Cs_2SnI_6 гибкая потому, что ФТГ для него примерно равно ФТГ идеального перовскита ($t=0.998$). Для расчета t авторами работы [6] были взяты следующие радиусы ионов из базы данных: Cs^+ (КЧ-12)=1.88 Å, Sn^{4+} (КЧ-6)=0.69 Å, I^- =2.2Å.

Таблица 2. Известные из литературы теоретические* и экспериментальные (РФА) кристаллографические параметры Cs_2SnI_6 . I-I длина связи ближайших внутриоктаэдрических атомов иода, I-I' длина связи ближайших межоктаэдрических атомов иода.

параметр a , Å	объем ячейки, Å ³	длина связи Sn-I, Å	длина связи I-I, Å	длина связи I-I', Å	длина связи Cs-I, Å	литература
11.627	1572.1	2.8519	4.0332		4.1113	[59]
11.6377	1576.2	2.855				[50]
11.6527	1756.7					[57]
11.935	1700.1					[51]
11.638	1576.3					[53]
11.6276	1572.1					[16]
12.016*	1734.9*					[53]
12.032*	1741.9*					[42]
8.53*	620.7*	2.87*				[40]
11.647	558.5					[50]
11.64822	1580.4					[54]

11.489	1516.5					[55]
11.63	1581.2	2.85	4.04	4.2	4.12	[56]

Соединение Cs_2SnI_6 при нормальных условиях и низких температурах вплоть до 10 К не показывает наличия фазовых превращений [50]. Однако под высоким давлением до ~ 16 ГПа претерпевает последовательные фазовые превращения, тогда как его аналоги Cs_2SnBr_6 и Cs_2SnCl_6 сохраняют свою кубическую структуру [50,51]. Как видно из РФА в рисунке 9-(в), фазовый переход начинается при ~ 8 ГПа и заканчивается при ~ 10 ГПа. В этом интервале давлений присутствуют две фазы кубическая-основная и моноклинная. После сброса давления обратный фазовый переход из моноклинной в кубическую структуру завершается только ниже 4 ГПа. Увеличение по ширине и уменьшение по высоте самого интенсивного рефлекса (222) при $2\theta=8.6^\circ$ свидетельствует о снижении кристалличности и дальнего порядка при релаксации. Согласно анализу Ритвельда, при низком давлении термодинамически равновесной является $\alpha\text{-Cs}_2\text{SnI}_6$ с кубической структурой (« α -фаза») (0.9 ГПа), а при высоких давлениях (10.9 ГПа) соединение имеет почти ортогональную моноклинную структуру (п.г. $I2/m$), называемую $\beta\text{-Cs}_2\text{SnI}_6$ фазой. Фазовый переход $\beta\text{-Cs}_2\text{SnI}_6$ происходит путем наклона октаэдров $[\text{SnI}_6]^{2-}$ относительно оси b , сопровождаемого их осевым расширением вдоль оси c (рисунок 9-б). Параметры решетки моноклинной фазы при 10.9 ГПа равны соответственно: $a=9.005\text{Å}$; $b=7.396\text{Å}$; $c=8.644\text{Å}$, а кристаллографический угол $\beta=94.24^\circ$.

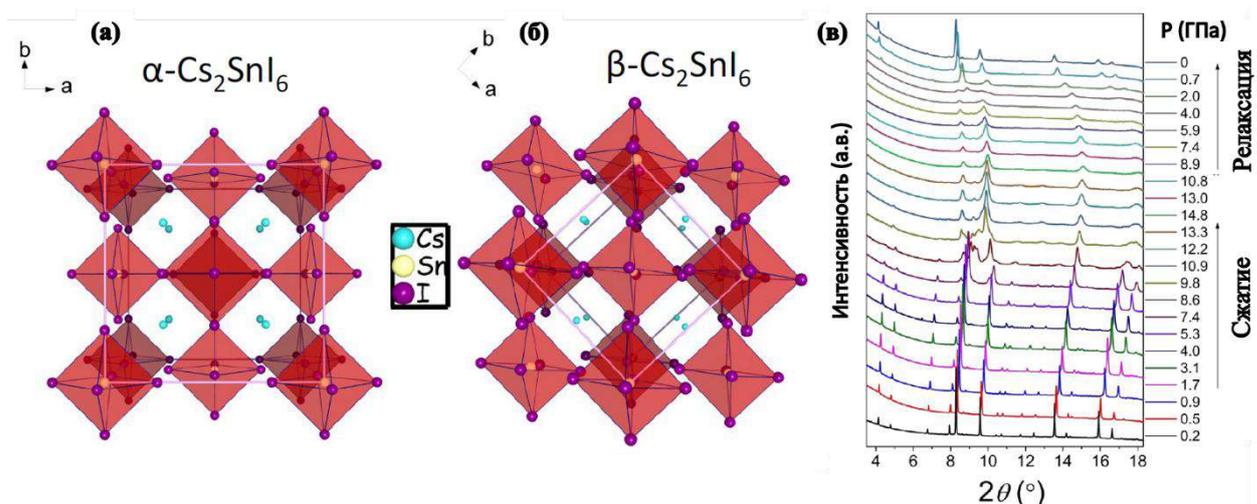


Рисунок 9. Кристаллическая структура Cs_2SnI_6 (а) при атмосферном давлении (α -ГЦК), и (б) при высоком давлении (β -ОЦТ). (в) РФА Cs_2SnI_6 под гидростатическим давлением 0 – 14.8 ГПа [50].

Что касается длин связей Sn-I в октаэдрах, они достигают минимального значения $\sim 2.73 \text{ \AA}$ при сжатии фазы под давлением 3.1 ГПа, что меньше суммы табличных ионных радиусов Sn^{4+} и I для оксидных систем ($0.69+2.2=2.89 \text{ \AA}$), и это указывает на значительную ковалентность связи Sn - I. При дальнейшем повышении давления в системе значения межатомных расстояний остаются почти постоянными независимо от дальнейшего сжатия. Аналогичная тенденция наблюдается для внутриоктаэдрических I-I расстояний. Длина Cs-I связей сокращается при сжатии под давлением выше 7.4 ГПа вплоть до 3.819 \AA , что намного меньше суммы ионных радиусов элементов ($\text{Cs}^+ = 1.88 \text{ \AA}$, $\text{I} = 2.2 \text{ \AA}$; около 4.08 \AA). Межоктаэдрические I-I расстояния, которые в основном влияют на ширину запрещенной зоны перовскитов, и больше всего изменяющиеся при сжатии, также непрерывно уменьшаются от 4.1954 \AA до 3.758 \AA как результат уменьшения размеров пустот решетки под давлением.

2.3.1.2. Зонная структура

На рисунке 10 показана расчетная структура зон и плотность состояний, рассчитанные с использованием гибридного потенциала HSE06. Как видно из рисунка 10-(а), зонная структура кубического Cs_2SnI_6 имеет прямую запрещенную зону в точке Γ (центр зоны Бриллюэна), энергия которой равна 1.2 эВ. Валентная зона состоит из *I 5p*-орбиталей, (ширина ее полосы составляет 2.38 эВ). Ниже валентной зоны находится ещё одна полоса *I 5p*, локализованная между -2.9 эВ и -3.62 эВ, которая слегка гибридизована с *Sn 5p*-орбиталями. Орбиталь *Sn 5s* образует очень глубокую полосу между -7.18 и -6.84 эВ и имеет небольшой вклад в валентную зону. С другой стороны, зона проводимости находится в диапазоне энергий от 1.26 до 2.56 эВ и в основном состоит из *I 5p*-орбиталей, гибридизованных с *Sn 5s*-орбиталями. Глубокие уровни зоны проводимости, с энергией больше 5 эВ, в основном состоят из *I 6s*, *I 5d*, *Sn 5p*, *Cs 5d* и *Cs 6s*- орбиталей, практически не влияющих на транспортные и оптические свойства материала [51,58].

Исследования электронной структуры Cs_2SnI_6 до сих пор являются предметом исследований. В разных работах приводятся разные значения энергии запрещенной зоны в зависимости от используемой расчетной модели и экспериментальных методов получения, а именно: 0.92 эВ [51], 1.3 эВ [52], 1.48 эВ [53], 1.24 эВ [54], 0.467 эВ [55], 1.25 эВ [57], 1.58 эВ [58]. Однако все найденные величины ШЗЗ находятся в допустимых пределах для светопоглощающих компонентов фотовольтаического устройства, что делает иодостаннат цезия и замещенные составы на его основе перспективными для изучения.

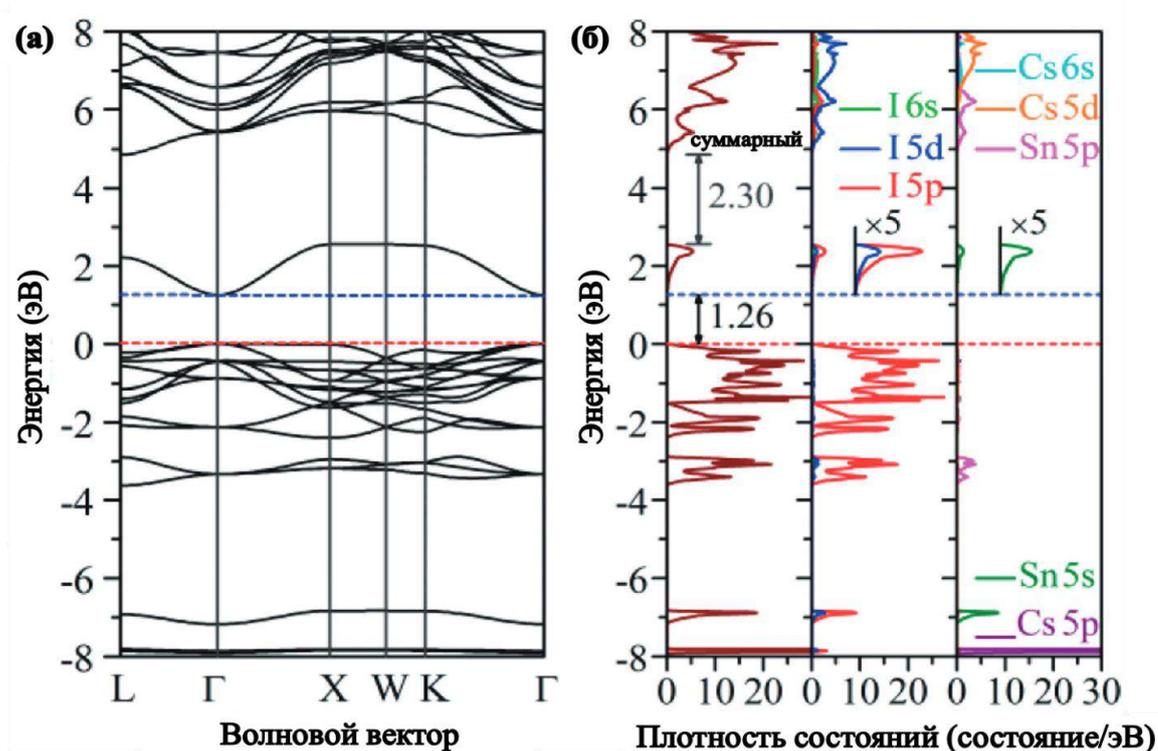


Рисунок 10. Рассчитанная зонная структура (а) и (б) плотность состояний Cs_2SnI_6 [58].

Расчет величины эффективной массы (ЭМ) электрона также имеет решающее значение для детального изучения уровней энергии материала в составе СЭ. Величины ЭМ электронов и дырок влияют на подвижность, удельное электрическое сопротивление и оптический отклик свободных носителей в фотовольтаических применениях. Рашуккану и др. [59] рассчитали ЭМ электронов и дырок для фазы $\alpha\text{-Cs}_2\text{SnI}_6$, используя квантово-химические методы расчёта. ЭМ Cs_2SnI_6 , рассчитанные с помощью обобщенного градиентного приближения (GGA) и HSE06 приведены в таблице 3. Как видно из полученных значений, ЭМ дырок тяжелее ЭМ электронов. Это следует из того факта, что валентная зона образована из негибризованного $I-p$ состояния, которое менее дисперсно по сравнению с зоной проводимости, образованной из разрыхляющих орбиталей анионов I и катионов Sn.

Таблица 3. Рассчитанная ЭМ Cs_2SnI_6 , ЭМ легких дырок (m_{lh}^*), тяжелых дырок (m_{hh}^*) и электронов (m_e^*) [59].

вещество	GGA			HSE06		
	$m_{lh}^* \cdot m_e$	$m_{hh}^* \cdot m_e$	$m_e^* \cdot m_e$	$m_{lh}^* \cdot m_e$	$m_{hh}^* \cdot m_e$	$m_e^* \cdot m_e$
Cs_2SnI_6	0.534	1.4173	0.152	0.643	1.491	0.306

2.3.1.3. Оптические и электронные свойства

Оптические свойства полупроводниковых материалов тесно связаны с их электронной структурой. Электронная структура часто характеризуется диэлектрической функцией, которая определяется выражением $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, где ω - угловая частота, а ϵ_1 и ϵ_2 действительная и мнимая часть комплексной диэлектрической функции соответственно. Авторами работ [51,55] были рассчитаны диэлектрические функции для составов Cs_2SnX_6 (где $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с изменением энергии фотонов до 20 эВ (см. рисунок 11).

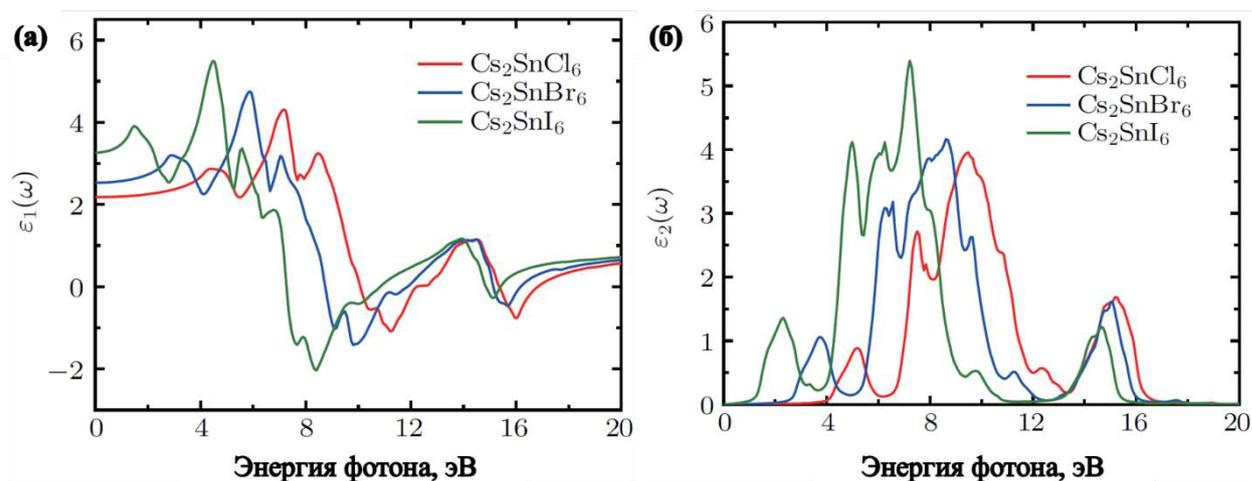


Рисунок 11. (а) Действительная и (б) мнимая части диэлектрической функции для соединений Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [51].

Как видно из рисунка 11 величины статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_0(\omega)$ равны 2,17; 2,53 и 3,26 эВ для соединений Cs_2SnCl_6 ; Cs_2SnBr_6 и Cs_2SnI_6 соответственно и увеличиваются по мере увеличения атомного номера аниона-галогена. Действительная часть диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(\omega)$ имеет положительные значения до 10,1 эВ для Cs_2SnCl_6 ; 8,7 эВ для Cs_2SnBr_6 и 7,23 эВ для Cs_2SnI_6 . В этой области для соединения Cs_2SnI_6 действительная часть имеет три максимума, расположенных при энергиях 1,48 эВ; 4,46 эВ и 5,58 эВ.

Мнимая часть диэлектрической функции ϵ_2 дает важную информацию о множественных межзонных переходах между валентной зоной и зоной проводимости. Мнимая часть для соединений Cs_2SnX_6 с кубической структурой имеет 5 основных пиков поглощения, и в случае Cs_2SnI_6 они расположены при энергиях 0,9 эВ; 2,3 эВ; 4,98 эВ; 7,26 эВ и 14,63 эВ. Эти пики связаны с переходами от валентной зоны в зону проводимости. Низкоэнергетические пики связаны с электронным переходом между состояниями $I 5p$ в верхних валентных зонах и состояниями $\text{Sn } 5s$ в зонах проводимости.

В работах [51,55] кроме диэлектрической функции также были рассчитаны показатели преломления $n(\omega)$, коэффициент экстинкции $k(\omega)$, коэффициент поглощения $\alpha(\omega)$, коэффициент отражения $R(\omega)$, оптическая проводимость $\kappa(\omega)$ и функция потерь энергии $L(\omega)$ для Cs_2SnX_6 . Показатель преломления является обязательным параметром для описания оптических свойств материалов и является важным фактором в оптических устройствах таких как СЭ и детекторы. На рисунке 12-а приведены спектральные зависимости показателя преломления $n(\omega)$ для Cs_2SnX_6 , в целом, их профили совпадают с действительной частью диэлектрических функций (Рисунок 11). Статический показатель преломления $n(0)$ для низкой частоты при энергии 0 эВ и их пиковые значения приведены в таблице 4.

Таблица 4. Статический показатель преломления, статический коэффициент отражения, максимум показателя преломления и максимум коэффициента отражения для структур Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [51].

вещество	Показатель преломления		Коэффициент отражения	
	$n(0)$	максимум	$R(0)$	максимум
Cs_2SnCl_6	1.47	2.12	0.03	0.69
Cs_2SnBr_6	1.59	2.23	0.05	0.60
Cs_2SnI_6	1.81	2.39	0.08	0.61

Предсказуемо, что $n(0)$ и пиковые значения увеличиваются с увеличением размера галоген-аниона. Коэффициент экстинкции $k(\omega)$ описывает затухание электромагнитной волны в материале. В низкоэнергетической инфракрасной области на рисунке 12-б значение коэффициента экстинкции близко к нулю, что указывает на то, что эти три соединения должны быть прозрачны в инфракрасной области спектра.

Коэффициент поглощения может быть дополнительно рассчитан в соответствии с показателем преломления и коэффициентом экстинкции. Из рисунка 12-в видно, что края поглощения для Cs_2SnCl_6 , Cs_2SnBr_6 и Cs_2SnI_6 расположены при 3.96 эВ, 2.52 эВ и 1.07 эВ соответственно. Эти значения края поглощения находятся вблизи соответствующих запрещенных зон, как и предсказывалось методом HSE06.

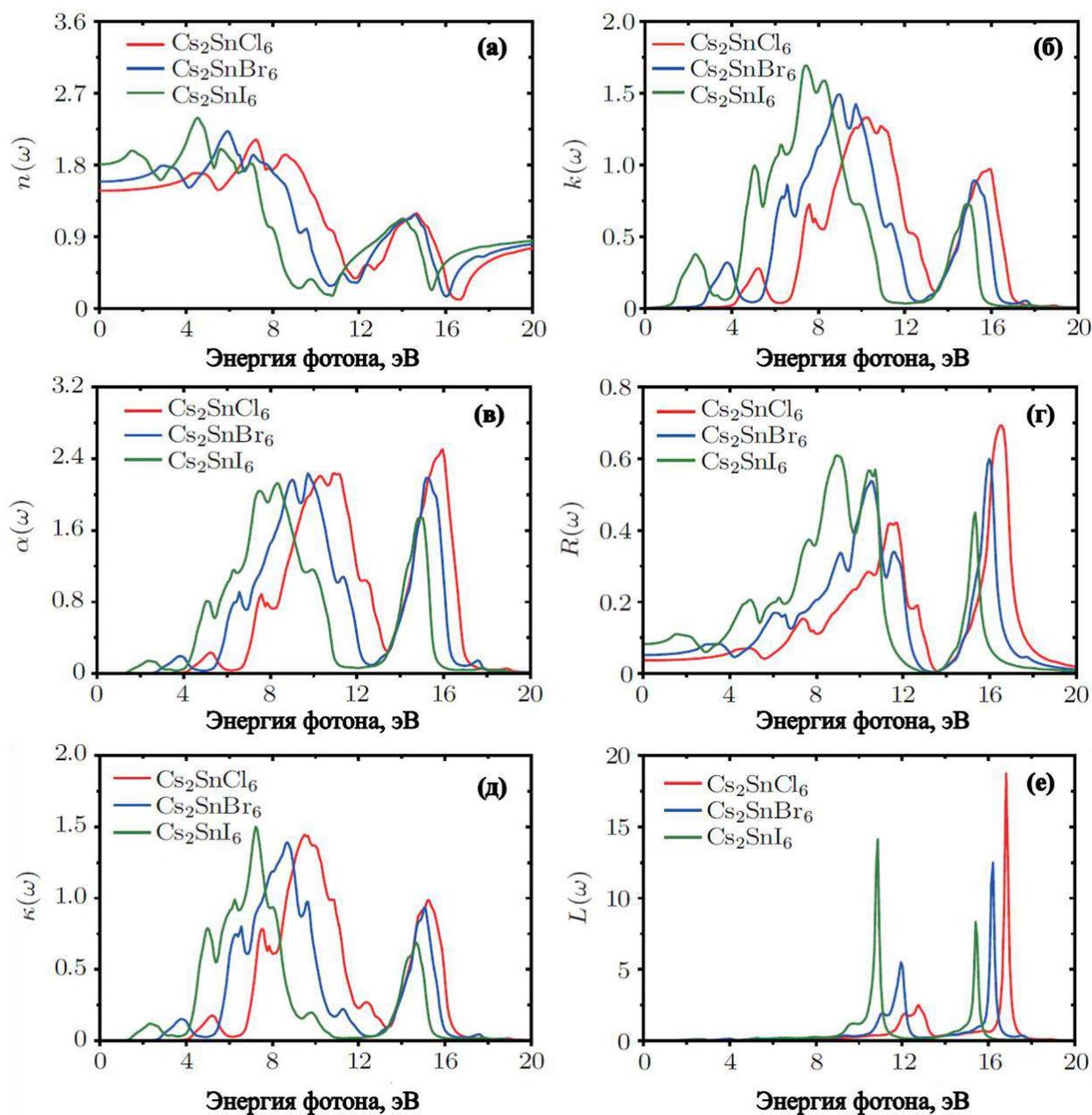


Рисунок 12. Рассчитанные спектры (а)-показатель преломления $n(\omega)$, (б)-коэффициент экстинкции $k(\omega)$, (в)-коэффициент поглощения $\alpha(\omega)$, (г)-коэффициент отражения $R(\omega)$, (д)-оптическая проводимость $\kappa(\omega)$, (е)-функция потерь энергии $L(\omega)$ для Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [51].

Согласно теоретическим расчетам, особенности спектра поглощения, связанные с собственными дефектами соединений Cs_2SnX_6 , в основном сосредоточены в ультрафиолетовой области. С увеличением размера атомов галогена, спектры поглощения имеют очевидное смещение в сторону красного спектра, что означает, что Cs_2SnI_6 является перспективным материалом для фотоэлектрического применения. В спектрах поглощения галогенидстаннатов(IV) цезия есть пять очевидных характерных пиков. Все

положения пиков и краев поглощения представлены в Таблице 5. Очевидно, что положение максимумов смещается в область низких энергий с увеличением размера ионов галогена, и самый интенсивный пик находится при 15.9 эВ для Cs_2SnCl_6 , 9.73 эВ для Cs_2SnBr_6 и 8.29 эВ для Cs_2SnI_6 соответственно. В области низких энергий коэффициент поглощения близок к нулю, что указывает на то, что природа поглощения света в длинноволновой области (в области низких энергий) не является очевидным [51].

Таблица 5. Положения (эВ) характеристических пиков и край поглощения в спектре поглощения Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [51].

вещество	край	Пик 1	Пик 2	Пик 3	Пик 4	Пик 5
Cs_2SnCl_6	3.96	5.26	7.62	10.3	11.1	15.9
Cs_2SnBr_6	2.52	3.85	6.59	9.01	9.73	15.3
Cs_2SnI_6	1.07	2.40	5.10	7.46	8.29	15.0

Статический коэффициент отражения $R(0)$ и максимум коэффициента отражения для этих соединений приведены в Таблице 4. На рисунке 12-г показаны кривые отражения как функции энергии фотонов. Из этих данных ясно, что коэффициент отражения при нулевой частоте увеличивается в следующей последовательности: $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6 < \text{Cs}_2\text{SnBr}_6 < \text{Cs}_2\text{SnI}_6$. Отражательная способность для этих трех соединений в инфракрасной области составляет менее 8.0% отражения в случае, когда влияние поверхностного отражения и отражения внутренней границы зерен на низкоэнергетический инфракрасный диапазон волн мало. Спектральное положение максимума отражения составляет около 74.95 нм для Cs_2SnCl_6 ; 77.69 нм для Cs_2SnBr_6 и 138.9 нм для Cs_2SnI_6 соответственно.

Оптическая проводимость, которая определяется показателем преломления и коэффициентом поглощения материала, обычно используется для исследования оптического отклика материала. Из рисунка 12-д видно, что оптическая проводимость следует той же тенденции, что и коэффициент поглощения соединений с ростом энергии фотонов. Оптическая проводимость Cs_2SnCl_6 равна нулю, когда энергия фотонов меньше 3.96 эВ и больше 17.59 эВ. Для Cs_2SnBr_6 оптическая проводимость равна нулю, когда энергия фотонов меньше 2.52 эВ и больше 18.10 эВ. Также для Cs_2SnI_6 оптическая проводимость равна нулю, когда энергия фотонов меньше 1.07 эВ и больше 19.87 эВ. Максимальная оптическая проводимость достигается, когда энергия равна 9.51 эВ; 8.71 эВ и 7.24 эВ для Cs_2SnCl_6 , Cs_2SnBr_6 и Cs_2SnI_6 соответственно.

Функция потерь энергии является важным параметром в описании потерь энергии, когда электроны проходят через диэлектрик или полупроводник. Функция напрямую связана с действительной и мнимой компонентами диэлектрических функций, а пик функции потерь связан с колебаниями плазмы. Рисунок 12-е изображает функцию потери энергии как функцию энергии фотона. Можно видеть, что потери энергии в двух областях очень велики, и точки максимальных потерь энергии находятся при 16.85 эВ, 16.23 эВ и 10.85 эВ для Cs_2SnCl_6 , Cs_2SnBr_6 и Cs_2SnI_6 , соответственно. Потери энергии электронов для этих соединений близки к нулю, когда энергия больше 20.0 эВ. На основании вышесказанного становится понятным, что светопоглощение Cs_2SnI_6 и его аналогов охватывает диапазон от среднего инфракрасного до ближнего ультрафиолетового спектра. Таким образом, проведенные линейные оптические расчеты показывают высокий коэффициент поглощения данными составами, оптимальные значения энергии запрещенной зоны и прямой переход в запрещенной зоне для фазы Cs_2SnI_6 .

Однако экспериментально полученные данные немного отличаются от вышеприведенных расчетных. Значение оптических и электронных свойств меняются в зависимости от методики синтеза материалов (растворный метод, твердофазный, газотранспортный), от формы материалов – их размеры (монокристаллы, порошки, квантовые точки, наностержни, пленки) и различие в структурных и морфологических особенностях. Например, в работе [60] авторы получили порошки Cs_2SnI_6 путем растворения прекурсоров SnI_2 и CsI в нагретых до 120°C смеси кислот $\text{HI} - \text{H}_3\text{PO}_2$, растворили в DMF и нанесли на подложку методом центрифугирования (спин-коатинг) для получения плёнок. Полученные таким способом пленки показали следующие характеристики: $E_g=1.48$ эВ; $J_{SC}=3.2$ мА/см²; $V_{OC}=0.52$ В. Авторами работы [61] порошки Cs_2SnI_6 были получены таким же методом, но пленки получили путем распыления раствора Cs_2SnI_6 (диспергированный порошок) в DMF аэрографом на подложках. Полученные ими пленки показали $E_g=1.54$ эВ. В таблице 6 приведены экспериментальные данные, полученные различными авторами [60-67].

Таблица 6. Некоторые экспериментально полученные значения E_g и электронные свойства.

литература	E_g	Плотность носителей, см ² /В×с	плотность носителей, см ⁻³	J_{SC} , мА/см ²	V_{OC} (В)	η (%)
60	1,48			3,2	0,52	0,857

61	1,54	382	$3,65 \times 10^{19}$			
62	1,48			5,41	0,51	0,96
63	1,3-1,6					
64	1,41	509	2×10^{15}			
65	1,62	2,9	6×10^{16}			
66				13,97	0,58	3,3
67	1,22					
68	1,38-1,47					

Исследование дефектообразования в полупроводниковых материалах дает информацию о природе полупроводника и возможных типах проводимости материалов на его основе. Зная тип проводимости и типы дефектных уровней в электронных зонах, можно получить материалы с контролируемыми свойствами. Хорошо известно, что соединения на основе двухвалентного олова (к примеру, CsSnI_3 [68], SnO [69], SnS [70]) являются полупроводниками с *p*-типом проводимости, поскольку вакансии олова в этих соединениях легко образуются и действуют как мелкие акцепторы для образования подвижных дырок. В отличие от соединений на основе Sn^{2+} , Cs_2SnI_6 показал проводимость *n*-типа, варьирующуюся в зависимости от способов синтеза состава. Ранее экспериментально, Ли с соавторами [71] сообщили о проводимости *n*-типа поликристаллического Cs_2SnI_6 , отожженного при 200°C с электронной плотностью $\sim 1 \cdot 10^{14} \text{см}^{-3}$, а позже Жанг и его коллеги [31] наблюдали высокое удельное сопротивление в Cs_2SnI_6 при комнатной температуре для понимания природы полупроводника и решения проблем, связанных со свойствами материала. Авторы работ [68,72] с помощью ТФП и гибридного ТФП (ГТФП) рассчитали энтальпию образования собственных дефектов (Δ) для $\alpha\text{-Cs}_2\text{SnI}_6$. Расчеты собственных дефектов были выполнены в рамках ТФП/ГТФП с использованием так называемого метода проекционно присоединенных волн (PAW, projector augmented-wave method). На рисунке 13 приведена расчетная фазовая карта химического потенциала, в которой желтая область A-B-C-D показывает диапазон химических потенциалов, в котором $\alpha\text{-Cs}_2\text{SnI}_6$ термодинамически стабилен по отношению к возможным конкурентным фазам: Cs, Sn, I, CsI, SnI_2 , SnI_4 и CsSnI_3 . Узкая форма указывает на необходимость тщательного контроля условий синтеза для получения однофазного Cs_2SnI_6 .

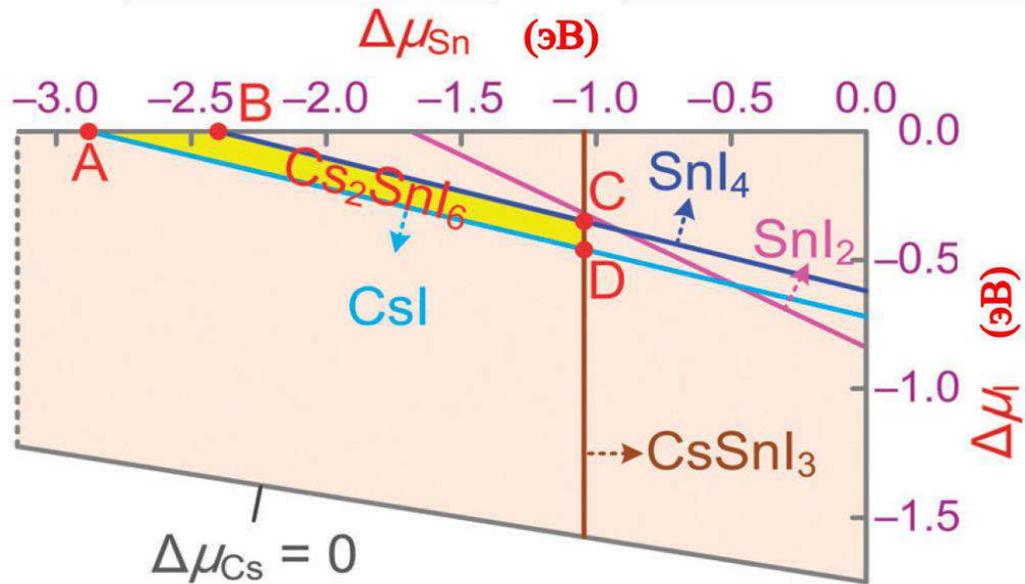


Рисунок 13. Химический потенциал ($\Delta\mu_{\text{Sn}}$, $\Delta\mu_{\text{I}}$) - фазовая карта. Желтая область A-B-C-D показывает область, где Cs_2SnI_6 стабилизирован по отношению возможных конкурентных фаз, включая Cs, Sn, I, CsI, SnI_2 , SnI_4 и CsSnI_3 [72].

В используемой авторами модели предполагается, что для структуры $\alpha\text{-Cs}_2\text{SnI}_6$ возможны следующие типы собственных точечных дефектов: три типа вакансий (V_{Cs} , V_{Sn} , V_{I}), три типа междоузельных атомов (C_{Si} , S_{ni} , I_{i}), два типа катионов замещения (C_{Ssn} , S_{ncs}) и четыре типа дефектов внедрения (C_{Si} , S_{ni} , I_{cs} , I_{sn}). Для понимания дефектообразования в Cs_2SnI_6 , на рисунке 13 выбраны два значения химического потенциала для последующего обсуждения: ($\Delta\mu_{\text{Cs}}$, $\Delta\mu_{\text{I}}$) в точке A (в избытке иода) и в точке D (иод в недостатке), где рассчитанные значения ΔH представлены как функция Ферми (E_{F}) см. рисунок 14-(а) и (б) соответственно.

Энтальпия образования ΔH дефекта (d) в зарядовом состоянии q вычислялась следующим уравнением:

$$\Delta H_{d,q}(E_{\text{F}}, \mu) = E_{d,q} - E_{\text{H}} - \sum n_{\alpha} \mu_{\alpha} + q(E_{\text{F}} + E_{\text{v}}) \quad (2),$$

где $E_{d,q}$ полная энергия суперячейки с дефектом d в зарядовом состоянии q , а E_{H} – полная энергия идеальной суперячейки. n_{α} указывает число α атомов, добавленных ($n_{\alpha} > 0$) или удаленных ($n_{\alpha} < 0$) из суперячейке, μ_{α} химический потенциал α атома. E_{F} – уровень Ферми относительно максимума валентной зоны (E_{v}).

Рассчитанные уровни перехода $\epsilon(q/q')$ дефектов (ϵ – диэлектрическая постоянная) нанесены на рисунке 15 относительно минимума зоны проводимости и максимума валентной зоны. Из двенадцати собственных типов дефектов четыре (V_{I} , S_{ni} , C_{Si} and V_{Cs}) имеют достаточно малый ΔH (примерно < 1.0 эВ), чтобы влиять на электрические

свойства. Среди них V_I имеет самый низкий ΔH (≤ 0.74 эВ в точке А и ≤ 0.28 эВ в точке D) и действует как глубокий донор с $\epsilon(0/+1) = 0,74$ эВ выше максимума валентной зоны (т. е. на 0.52 эВ ниже края зоны проводимости), что в основном отвечает за n -проводимость Cs_2SnI_6 . При условии недостатка иода (преобладания вакансий иода), Sn_i имеет малое значение ΔH (≤ 1.18 эВ) и более мелкий переход $\epsilon(0/+1)$ на 0.11 эВ ниже минимума зоны проводимости. Следовательно, дефекты Sn_i и V_I являются доминирующими донорами для проводимости n -типа. Cs_I имеет низкую ΔH , но стабилизирован в нейтральном зарядовом состоянии при высоких E_F (то есть в условиях n -типа); следовательно, не способствует проводимости n -типа. Только Sn_i является мелким донором в Cs_2SnI_6 выше минимума зоны проводимости с $\epsilon(0/+2)$, как видно из рисунка 14-б и 15. Однако из-за высокого ΔH , Sn_i имеет ограниченный вклад в n -проводимость даже в условиях недостатка иода. С другой стороны, в условии избытка иода, V_{Cs} имеет низкую ΔH (≤ 1.37 эВ) и может действовать как глубокий акцептор, но только при E_F выше 0.51 эВ относительно максимума валентной зоны, и полученная плотность дырок слишком мала, чтобы компенсировать электроны, выпущенные V_I .

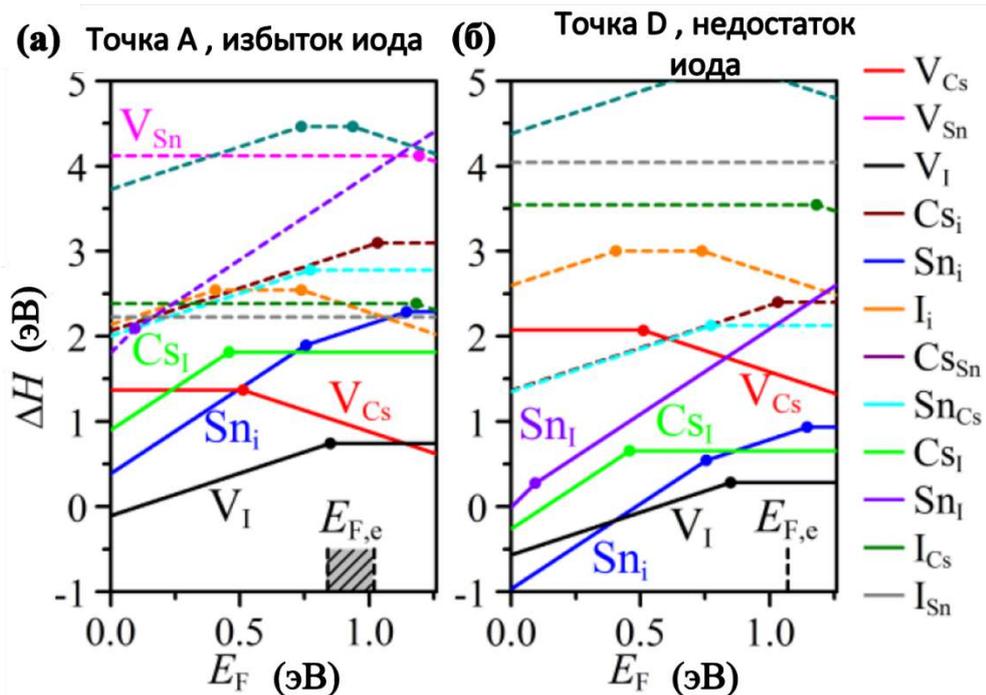


Рисунок 14. Рассчитанные значения ΔH собственных дефектов как функции энергии Ферми E_F в точках химического потенциала. Точки А (избыток иода) и D (недостаток иода) приведены на рисунке 15 [72].

Другие собственные дефекты с высокой ΔH на рисунке 14 изображены пунктирными линиями. Следует отметить, что вакансии в подрешетке олова V_{Sn} в Cs_2SnI_6 имеют высокие значения ΔH при всех химических потенциалах и достигает 3.63 эВ даже в условиях недостатка Sn (точка А), такое значение ΔH объясняется тем, что связи Sn – I в

Cs_2SnI_6 обладают сильной ковалентностью из-за сильно укороченной длины Sn – I в изолированном октаэдре $[\text{SnI}_6]^{2-}$ (атомы олова плотно упакованы в октаэдры $[\text{I}_6]$ и практически не удаляются из-за тепловых флуктуаций, что объясняет высокую ΔH).

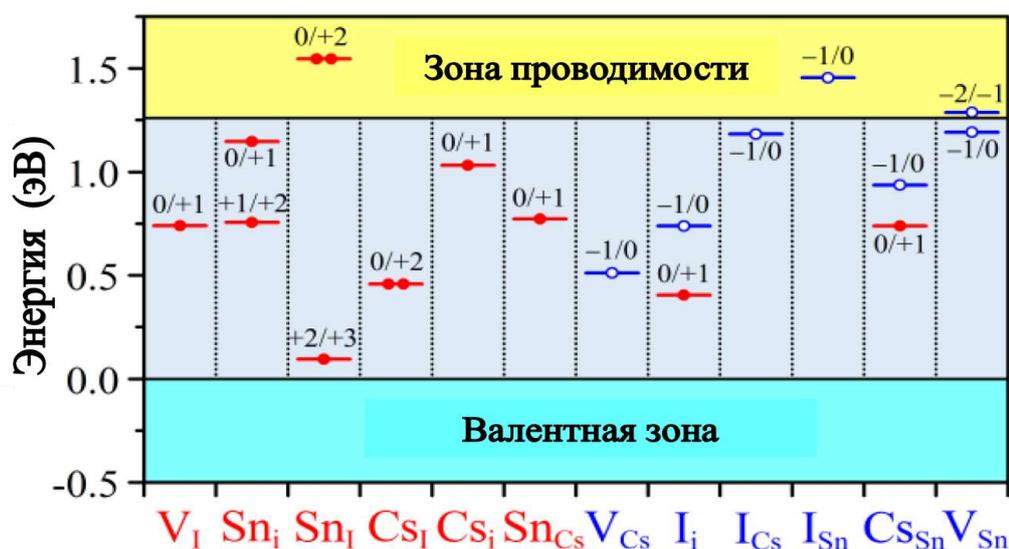


Рисунок 15. Рассчитанные уровни энергии перехода $\epsilon(q/q')$ для собственных дефектов Cs_2SnI_6 . Уровни донорных и акцепторных дефектов обозначены красной и синей полосами соответственно. Сплошные и не закрашенные кружки на переходных уровнях показывают количество электронов и дырок, которые могут высвободиться при переходе в состояние заряда дефекта [72].

Величины расчетных уровней энергии перехода $\epsilon(q/q')$ доминантных дефектов важны, в частности, для СЭ, поскольку $\epsilon(q/q')$ в запрещенной зоне работают как ловушка электронов или ловушка дырок и/или центр рекомбинации, которые ухудшают характеристики материалов и устройств. В соединении Cs_2SnI_6 все доминирующие дефекты (Cs_i , Sn_i , V_I , V_{Cs} , как показано сплошными линиями на рисунке 14) имеют значение $\epsilon(q/q')$ в запрещенной зоне (см. рисунок 15), что более или менее ухудшает фотоэлектрические характеристики материала из-за короткой длины свободного пробега (диффузии) электронов и быстрой рекомбинации носителей заряда. В частности, если получить образец в условиях недостатка иода (в точке D карты химического потенциала, см. рисунок 13). Однако образования этих дефектов можно избежать, проведя синтез в условиях избытка иода (см. точку А карты химического потенциала).

2.3.2. Области применения гексаиодостаннатов (IV)

2.3.2.1. Элементы фотовольтаики и оптоэлектроники

Не смотря на многообещающие оптоэлектронные свойства, на сегодняшний день лишь менее 10 экспериментальных работ посвящены разработке фотовольтаических устройств на основе соединения Cs_2SnI_6 как светопоглощающего слоя. Однако, совсем недавние теоретические исследование показывают, что Cs_2SnI_6 по своим характеристикам вполне сравнима со своими аналогами и это может служить толчком к развитию направления по применению этой фазе в фотовольтаике, оптоэлектронике и не только.

Согласно работам по теоретическому моделированию [73-76], подобрав подходящие по своим электронным свойствам p-/n- полупроводниковые материалы, возможно получить СЭ с достаточным КПД. В этих работах исследовано влияние различных p-/n- полупроводников на электрические характеристики СЭ со светопоглощающим слоем Cs_2SnI_6 , изучено влияние концентрации дефектов и носителей заряда как в светопоглощающем слое, так и в p-/n- слоях, а также оптимальная толщина каждого слоя.

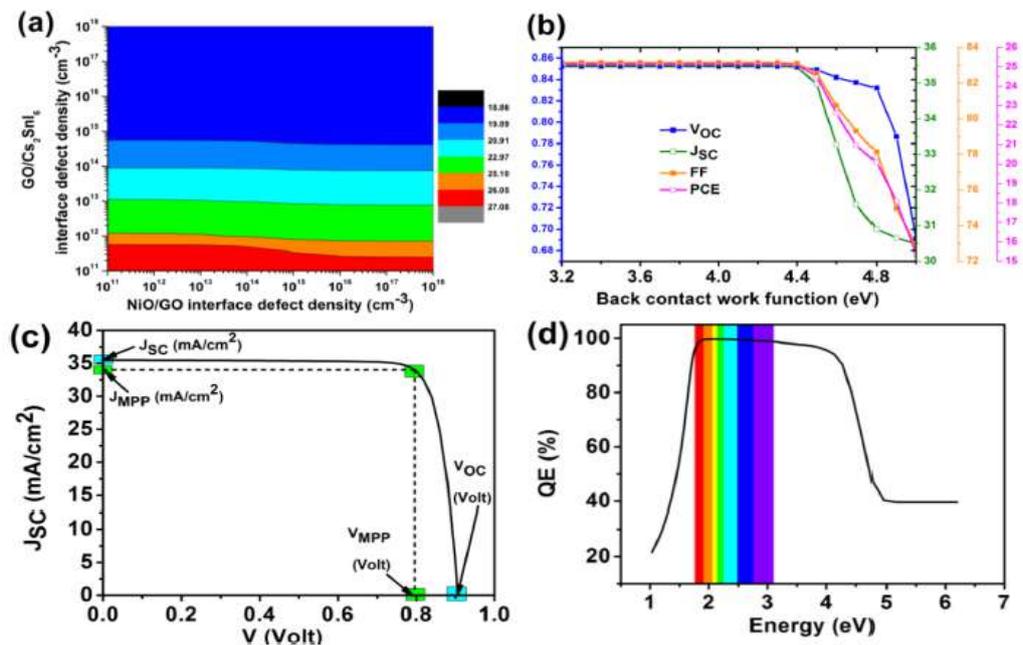


Рисунок 16. (a) Контур плотности дефектов на межслоевой границе GO (оксид графена)/ Cs_2SnI_6 и NiO/GO с соответствующим показателям КПД. (b) Изменение V_{OC} , J_{SC} , FF и КПД с работой обратного контакта. (c) Результирующие кривые J-V оптимизированной конфигурации солнечного элемента с показанными V_{OC} , J_{SC} , V_{MPP} и J_{MPP} . (d) График квантовой эффективности (QE) для оптимизированной конфигурации СЭ [73].

Таким образом, как показано на рисунке 16, варьируя различные p-/n-полупроводники, а также дефектности слоев может быть получен СЭ с наибольшими электрическими показателями (КПД >30%). Окончательные оптимизированные устройства СЭ с конфигурацией ITO/NiOx/GO/Cs₂SnI₆/Ag {электрические показатели: V_{OC} (0.906 В), J_{SC} (35.493 мА/см²), FF (84.132 %), КПД (27.072 %)} [73] и FTO/GO/Cs₂SnI₆/Cu₂O/Au {электрические показатели: V_{OC} (1.3 В), J_{SC} (27.15 мА/см²), FF (68.78 %) и КПД (25.12 %)} [75]. Из перечисленных работ авторов, наилучшие характеристики были рассчитаны для СЭ с архитектурой FTO/ZnO(n)/Cs₂SnI₆/Cu₂O(p)/Au и КПД 29.72% в работе [76].

Следует отметить, что реальные экспериментальные характеристики полученного СЭ зависит не только от химической природы материалов каждого слоя, но и от методики и условий формирования этих слоев и часто экспериментальные данные измерения отклика СЭ существенно ниже теоретической в силу «неидеальности» микроструктуры полученных материалов. Например, Amaуа Suazo с соавторами [77] получили СЭ с архитектурой FTO/CdS/Cs₂SnI₆/C/Ag с очень низкими характеристиками: V_{OC} – 0.23 В, J_{SC} – 0.67 мА/см², FF – 0.32% и КПД – 0.05%. В другой работе [78] исследователи получили СЭ с примерно такими же характеристиками: V_{OC} – 0.47 В, J_{SC} – 0.06 мА/см², FF – 0.38% и КПД – 0.015%. В то же время, гексаиодостаннаты(IV), имея хороший коэффициент оптического поглощения во всем видимом диапазоне электромагнитного излучения, могут быть применимы не только в СЭ.

В работе [79] сообщается о физических, электрических и фотодетекторных свойствах пленок Cs₂SnI₆, полученных на термически окисленных подложках Si (SiO₂, 100 нм) центрифугированием раствора прекурсора в DMF. Анализ образцов методами РФА, РФЭС и РСМА показал, что концентрация CsI, уровень относительной влажности (> 40%) влияют на фазовый состав и электрические характеристики плёнок. Контактное сопротивление (R_c) и поверхностное сопротивление (R_{sh}) для пленок Cs₂SnI₆, отожженных при 150°C, снижены до 37% и 85%, соответственно, по сравнению с пленками, термически обработанными при 75°C, что говорит о важности температурных условий получения материалов. Для двухконтактных фотодетекторов на основе Cs₂SnI₆, полученного при температуре отжига 100°C при приложенном напряжении 1 В достигаются значения фоточувствительности 6 мА/Вт и удельной обнаружительной способности (удельной детектируемости) 2·10⁹ Джонс.

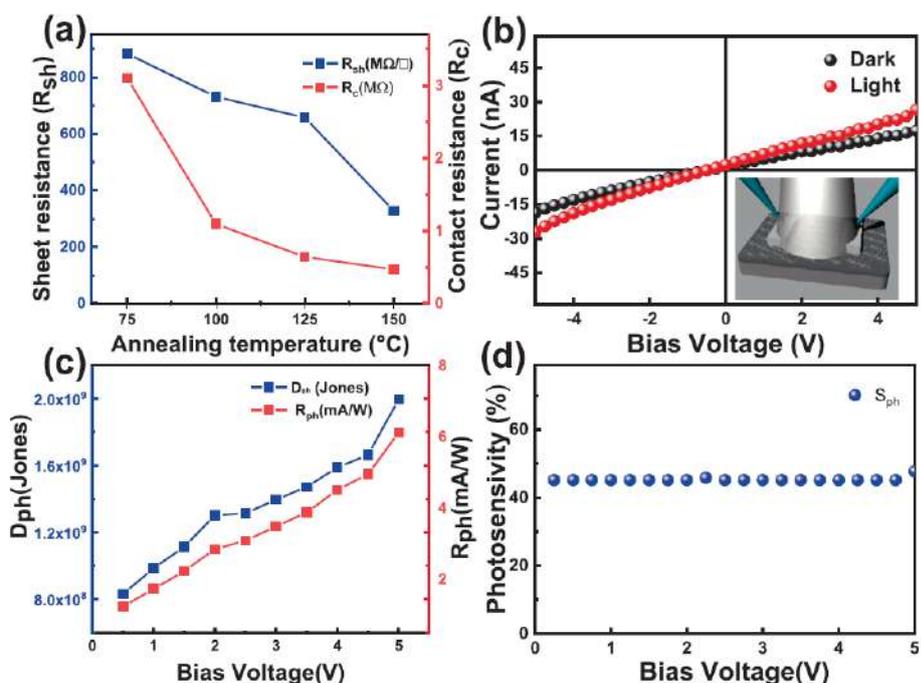


Рисунок 17. (а) Электрические свойства устройств на основе плёнок Cs_2SnI_6 , отожженные при различной температуре в течение 30 мин в вакуумной печи, и фотодетектирующие свойства пленок Cs_2SnI_6 при 100°C в течение 30 мин; (б) ВАХ при освещении галогенной лампой ($2.5 \text{ мВт}/\text{см}^2$), (в) значения R_{ph} , D_{ph} и (г) S_{ph} при разной приложенной напряженности [79].

Как показано на рисунке 17(а) контактное сопротивление (R_c) и поверхностное сопротивление (R_{sh}) уменьшаются с увеличением температуры отжига. Высокие значения R_{sh} и R_c могут быть связаны с низкой плотностью палочек (зерен) субмикронного размера, которые не покрывают всю поверхность подложки, изменением элементного состава и дефицитом иода при формировании пленок, утверждают авторы.

ВАХ изготовленных устройств из пленок Cs_2SnI_6 , отожженных при 100°C , при освещении галогенной лампой ($2.5 \text{ мВт}/\text{см}^2$) и в темновых условиях показаны на рисунке 17 (б). Увеличение значений фоточувствительности (R_{ph})/удельной обнаружительной способности (D_{ph}) наблюдается при увеличении напряжения смещения (рисунок 17с). Максимальные значения S_{ph} и R_{ph} (или D_{ph}) составляют 45% (рисунок 17 (д)) и 6 $\text{мА}/\text{Вт}$ (или $2 \cdot 10^9$ Jones) при напряжении смещения 1 В соответственно. Полученные детектирующие характеристики пленок Cs_2SnI_6 , указывают на то, что они потенциально могут быть применимы как материалы фотодетекторов видимого света.

Хяо Нан с соавторами [80] синтезировали гидротермальным методом поликристаллический Cs_2SnI_6 и путем его диспергирования в изопропанолe нанесли между двумя контактами FTO, таким образом, создав фотодетектор (рисунок 18-а).

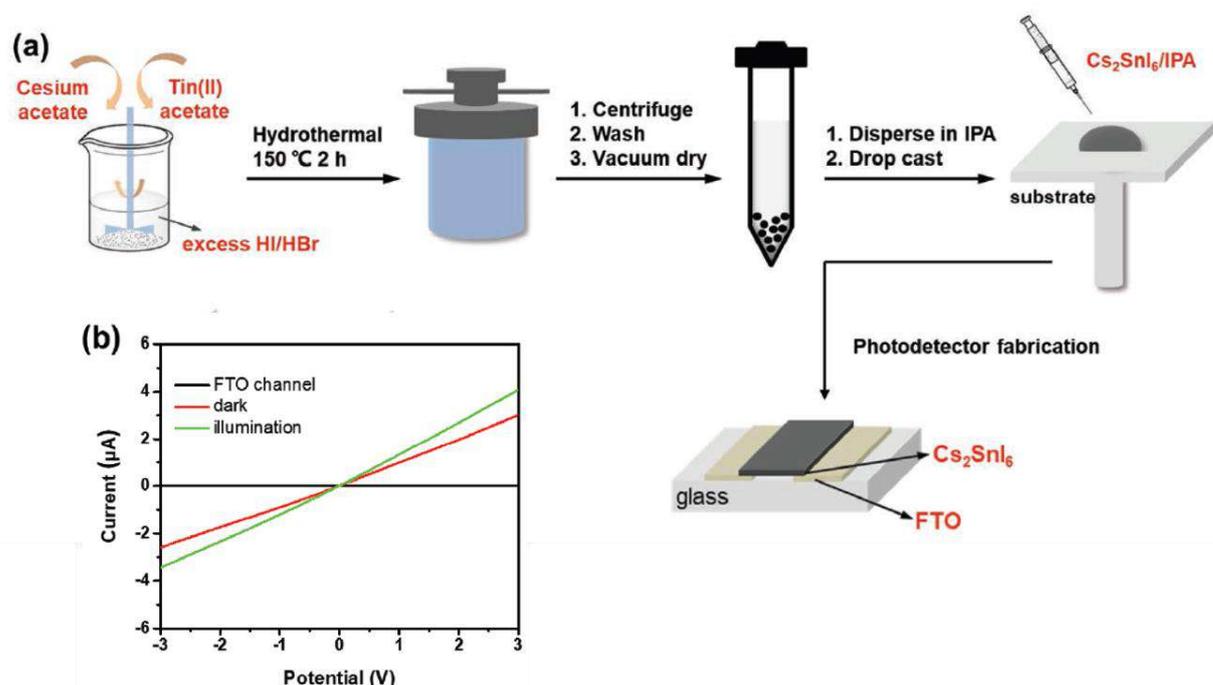


Рисунок 18. (а) схема синтеза Cs_2SnI_6 и формирования фотодетектора. (б) Типичные ВАХ фотодетектора в темноте и при освещении.

Как видно из кривых ВАХ, незначительный фототок в темновых условиях может быть связан с малой шириной запрещенной зоны (1,42 эВ) Cs_2SnI_6 , поскольку электронно-дырочные пары легко возбудились бы при смещении потенциала. В условиях освещения фотодетекторы на основе Cs_2SnI_6 имеют более высокий ток. Эта улучшенная производительность может быть объяснена его высокой способностью поглощения электромагнитного излучения. Кроме того, зависимость ток-время ($I-t$), то есть отклик фотодетектора были измерены при приложенном потенциале 3В при прерывистом освещении и было выявлено, что фотодетектор имеет быстрый фотоотклик со временем нарастания и временем затухания менее 100 мс. Этот результат вполне сравним с полученными результатами с фотодетекторов на основе подобных галогенидов, как утверждают авторы. Однако стабильность Cs_2SnI_6 (термическая, при освещении, в окружающей среде) делает это соединение весьма предпочтительным по сравнению со многими аналогами. Как показывает практика, электрические характеристики всегда можно улучшить, легируя материал другими различными элементами и подобрав оптимальные условия синтеза материала или условия получения устройства [80].

За всплеском интереса к СЭ на основе галогенидных перовскитов, привлекают внимание и иные практические возможности материала. Например, в ряд работ

исследовался применение Cs_2SnI_6 как материал для тонкопленочных транзисторов [81], фотодетекторов, интегрированных с $\mu\text{-LED}$ [82] и элементов пьезо-фототроники [83].

Zinnia Mallick с коллегами получили композитный материал на основе $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{PVDF}$ (PVDF-поливинилиденфторид), соединив в одном устройстве полупроводник в фотовозбужденном состоянии и полимер PVDF с пьезоэлектрическими свойствами, что приводит к пьезофототронному эффекту, позволяющему управлять электрооптическими процессами материала с помощью пьезопотенциала, индуцируемого механической деформацией.

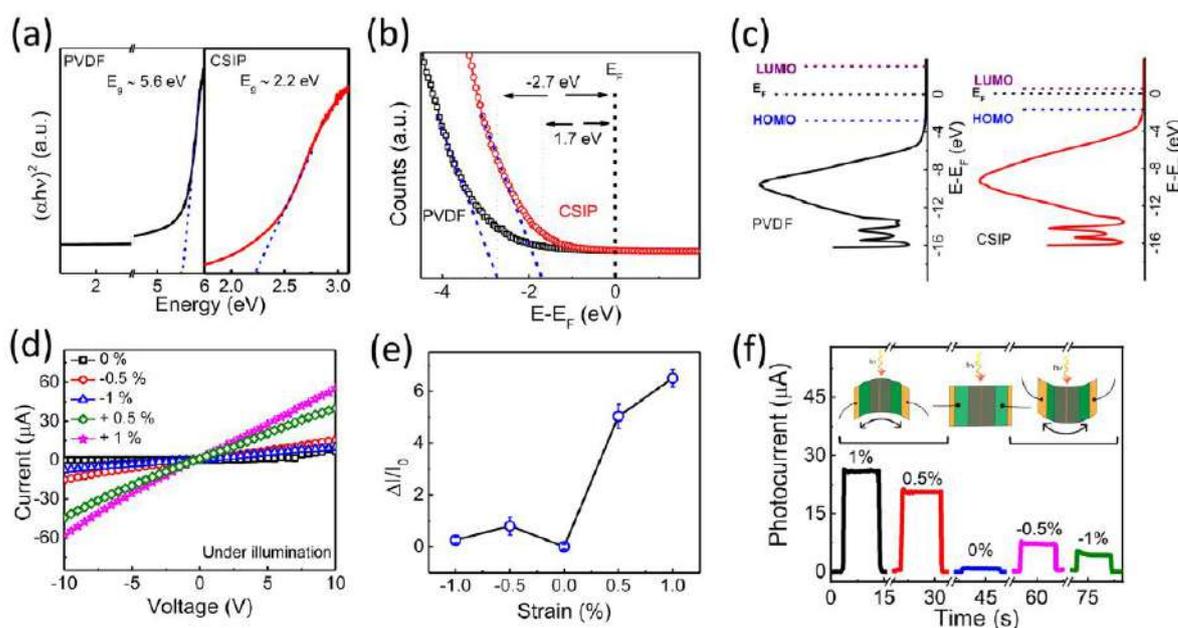


Рисунок 19. (а) Графики Тауца, полученный из спектров поглощения чистой PVDF и $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{PVDF}$. (б) Увеличенная область спектров УФС для определения края полосы HOMO композита $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{PVDF}$. (с) Схематическая иллюстрация диаграммы зон, полученная по ширине запрещенной зоны и краю полосы HOMO. Пьезофототронный эффект пленок $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{PVDF}$: (d) ВАХ устройства при освещении и различной приложенной деформации. (е) Относительное увеличение тока ($\Delta I/I_0$) при приложенной деформации и освещении. (f) Сравнение фототока гибкого фотодетектора при различных прикладываемых напряжениях растяжения и сжатия (например: 1%, 0.5%, 0%, -0.5%, -1%) под белым освещением с удельной мощностью 100 мВт/см^2 .

2.3.2.2. Фотокатализаторы

Инженерия и понимание природы гетеропереходов на межфазной границе дает возможность получить материалы с широким спектром свойств. В работе [84], согласно схеме на рисунке 20, были получены композитные материалы на основе наночастиц

Cs_2SnI_6 , осажденных на поверхности пластинчатых частиц («нанолистьев») халькогенида SnS_2 . Полученный гибридный композит $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{SnS}_2$ показал повышенную фотокаталитическую активность в отношении восстановления CO_2 и фотоэлектрохимические характеристики с более чем 6-кратным усилением по сравнению с фазой SnS_2 .

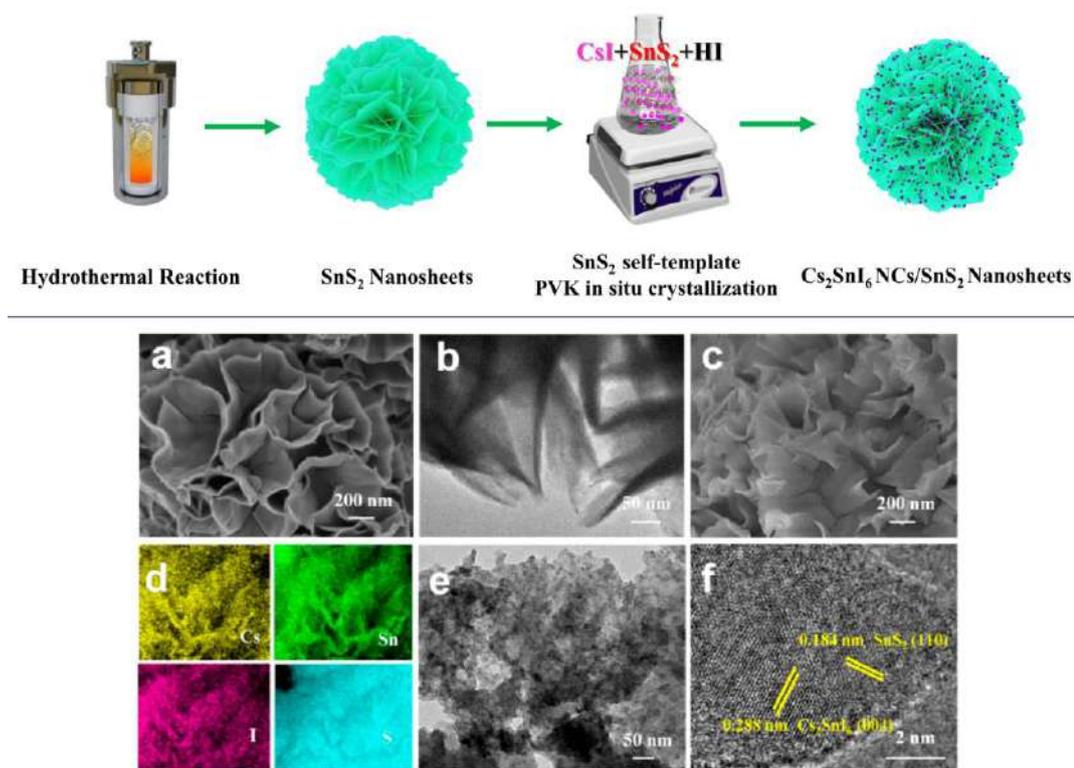


Рисунок 20. Сверху схема получения композита $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{SnS}_2$, снизу микрофотографии высокого разрешения $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{SnS}_2$ [84]

Благодаря эффективному разделению носителей заряда, то есть p - n перехода на границе $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{SnS}_2$ и варьировании концентрации CsI в растворе, удалось повысить каталитическую активность SnS_2 на образце $\text{Cs}_2\text{SnI}_6(1.0)/\text{SnS}_2$ с 1.12 мкмоль/г до 6.09 мкмоль/г (рисунок 21 а). Проведенные фотоэлектрохимические измерения, показали, что наибольшая плотность фототока наблюдается для фотоэлектрода $\text{Cs}_2\text{SnI}_6(1.0)/\text{SnS}_2$ и составляет примерно 36 мкА/см², что в 10.6 раза выше, чем у чистого SnS_2 (~3.4 мкА/см²).

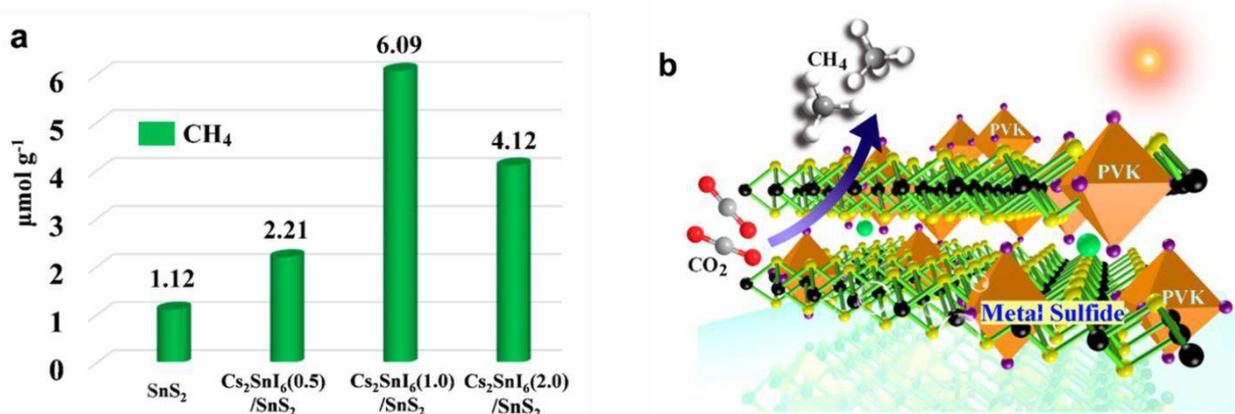


Рисунок 21. (а) Сравнение фотокаталитической активности SnS₂ с композитом Cs₂SnI₆/SnS₂ содержащей разные количества наночастиц Cs₂SnI₆. (б) схематическое изображение фотокаталитического восстановления CO₂ [84].

Согласно публикации в журнале Nature, коллективом авторов [85] были получены композиты на основе Cs₂SnI₆ и атомарно-дисперсных частиц Pt-I₃ (PtSA/Cs₂SnI₆) для фотокаталитического производства водорода в водном растворе HI при комнатной температуре. В частности, было обнаружено, что фаза Cs₂SnI₆ в PtSA/Cs₂SnI₆ обладает значительно повышенной химической устойчивостью в водном растворе HI, что важно для достижения высоких значений фотокаталитической активности.

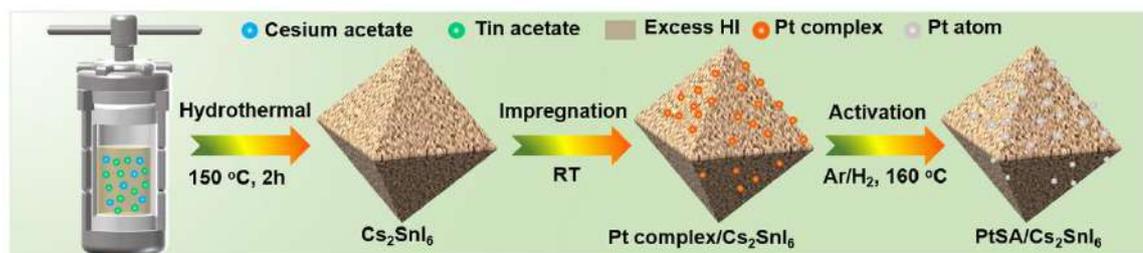


Рисунок 22. (а) Схема процесса приготовления катализатора PtSA/Cs₂SnI₆ [85].

Примечательно, что катализатор PtSA/Cs₂SnI₆ демонстрирует превосходную фотокаталитическую активность для производства водорода с рекордной частотой оборотов реакции 70.6 ч⁻¹ на каждый атом Pt, что примерно в 176.5 раз больше, чем у наночастиц Pt, нанесенных на поверхность Cs₂SnI₆, наряду с превосходной устойчивостью при циклировании (рисунок 23). Исследования динамики носителей заряда в сочетании с теоретическими расчетами показывают, что резкое повышение фотокаталитических характеристик на PtSA/Cs₂SnI₆ обусловлено как уникальной координационной структурой, так и электронными свойствами структурного фрагмента Pt-I₃, а также

сильным эффектом взаимодействия «металл-носитель», который может не только значительно способствовать разделению и переносу заряда, но и существенно снизить энергетический барьер для производства водорода [85].

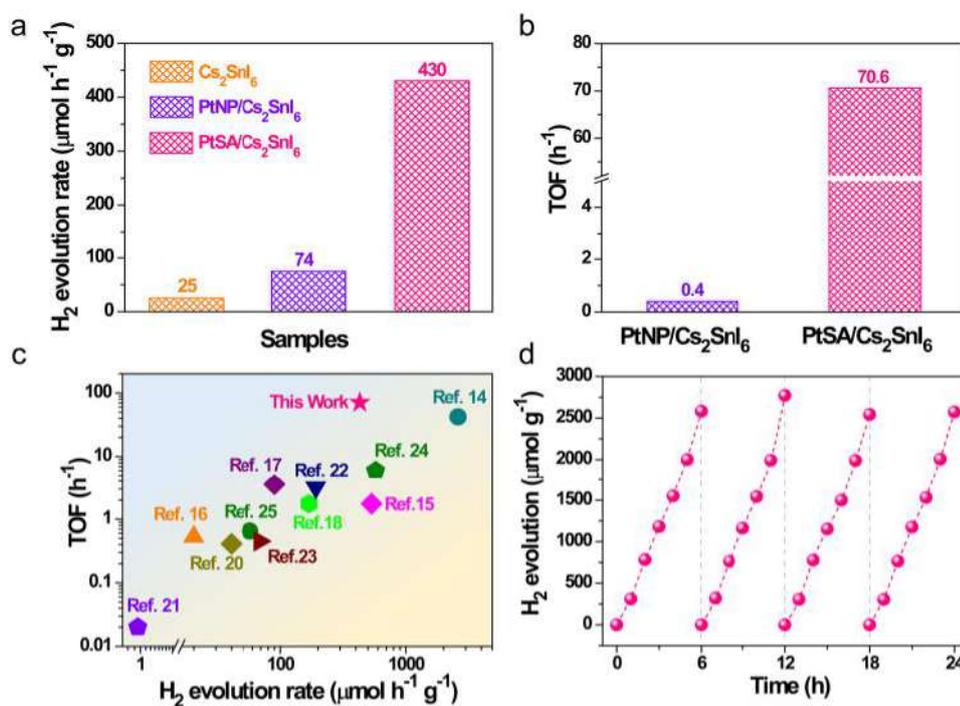


Рисунок 23. Фотокаталитическая активность и стабильность катализатора PtSA/Cs₂SnI₆. (а) Скорость фотокаталитического выделения H₂ на катализаторах PtSA/Cs₂SnI₆, PtNP/Cs₂SnI₆ и Cs₂SnI₆. (б) Динамика эффективности катализаторов PtSA/Cs₂SnI₆ и PtNP/Cs₂SnI₆. (в) Сравнение динамики катализатора PtSA/Cs₂SnI₆ и других фотокатализаторов на основе перовскита, содержащих Pt. (г) Циклическая стабильность катализатора PtSA/Cs₂SnI₆ [85].

Загрязнение сточных вод химическими красителями и/или биологическими материалами может оказывать неблагоприятное воздействие на здоровье человека и другие организмы даже в небольших количествах. Процедура фотокаталитического окисления считается коммерчески эффективным методом удаления загрязнителей окружающей среды. В недавнем исследовании [86] была изучена фотокаталитическая активность катализаторов Cs₂SnI₆, по отношению различных органических красителей, включая метиленовый синий, родамин b, метиловый оранжевый и метиловый фиолетовый. При воздействии видимого света в течение 180 мин наибольшую деградацию (84.0%) показала концентрация 5 ppm метиленового синего. Полученные результаты показали, что на эффективность фотокатализа влияли различные параметры, включающие pH, концентрацию красителя, типы красителей, дозы катализатора и добавки к

катализатору в виде поверхностно-активных веществ. Фоторазложение красителей показало, что Cs_2SnI_6 обладает более высоким потенциалом к разложению катионных красителей из-за присутствия в структуре материала отрицательно заряженных иодид-ионов (I^-).

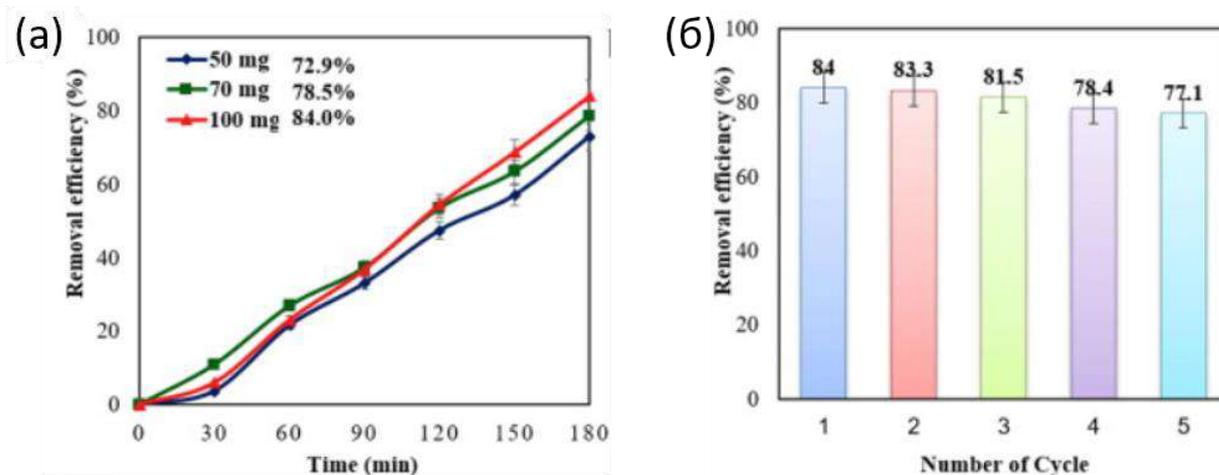


Рисунок 24. Зависимость фотодеградация метиленового синего от времени при трех различных дозировках катализатора (а), и (б) циклы фотокаталитического разложения 5 ppm метиленового синего под видимым светом (g) [86].

2.3.2.3. Другие функциональные свойства

Термоэлектрики

Фундаментальное понимание взаимосвязи между химической связью, динамикой решетки и тепловым переносом имеет решающее значение не только для фотовольтаики и оптоэлектроники, но и для термоэлектрических материалов. Термоэлектрики подвержены температурному градиенту (то есть циклическому процессу «нагрев-охлаждение»), поэтому полностью неорганические материалы гораздо предпочтительнее гибридных галогенидов из-за низкой термической стабильности последних. Возрос интерес к поиску кристаллических галогенидов металлов с низкой теплопроводностью с улучшенным транспортом носителей заряда. Полностью неорганические галогенидные перовскиты на основе олова +4, особенно привлекательны из-за их дефектности (собственные вакансии), поскольку, варьируя условия синтеза и легирующего элемента возможно получить один и тот же состав, но с разным распределением примеси в объеме материала и разным типом проводимости (p - / n -) [87,88]. В частности, Animesh Bhui с соавторами [88] твердофазным методом получили поликристаллические порошки Cs_2SnI_6 и исследовали их термоэлектрические свойства.

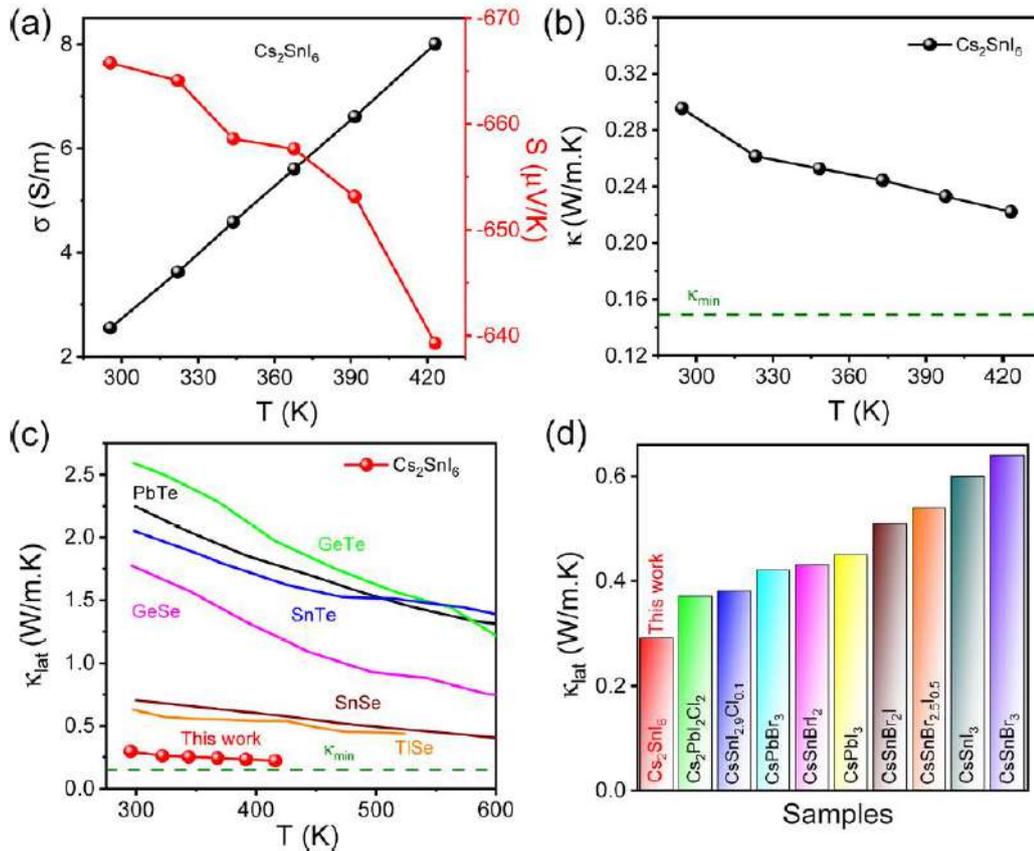


Рисунок 25. Термоэлектрические свойства Cs_2SnI_6 . Температурное изменение (а) электропроводности (σ) и коэффициент Зеебека (S) и (б) общей теплопроводности. Пунктирная линия показывает теоретическую минимальную решеточную теплопроводность (κ_{\min}) Cs_2SnI_6 . (с) Сравнение теплопроводности решетки (κ_{lat}) Cs_2SnI_6 с другими кристаллическими твердыми телами с низкой теплопроводностью (данные для сравниваемых материалов взяты из других источников), (д) κ_{lat} при комнатной температуре Cs_2SnI_6 по сравнению с ранее известными полностью неорганическими галогенидными перовскитами [88].

Как показал эксперимент, кристаллический Cs_2SnI_6 обладает сверхнизкой решеточной теплопроводностью (κ_{lat}) ~0.29–0.22 Вт/м·К в диапазоне 296–423 К, что ниже по сравнению со многими современными кристаллическими материалами с низкой теплопроводностью. Кроме того, показано, что Cs_2SnI_6 , который демонстрирует вакансионно-упорядоченную кубическую структуру с сосуществованием ковалентной и ионной связи, имеет термоэлектрическую проводимость n -типа. Сверхнизкий κ_{lat} обусловлен его мягкой упругой решеткой, ангармоническим движением (rattling-like motion) Cs и динамическим вращением октаэдров SnI_6 . В то время как дребезжание атомов Cs создает локализованную низкочастотную оптически-фононную моду при 32 см⁻¹

¹, динамическое вращение октаэдров SnI_6 приводит к ангармонической оптической фононной моде при 8 см^{-1} . Наличие этих низкочастотных оптических фононных мод подтверждается измерением низкотемпературной теплоемкости (C_p) и температурно-зависимой рамановской спектроскопии в сочетании с квантово химическими расчетами по DFP. Объясняется, что мягкая упругая решетка и иерархия химических связей снижают групповую скорость акустических фононов, рассеяние на оптических фононах низкой энергии уменьшает их время жизни, и, следовательно, Cs_2SnI_6 демонстрирует сверхнизкую κ_{lat} . Необходимо подчеркнуть, что теоретическая теплопроводность решетки ($0.11 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 300 К) Cs_2SnI_6 [87] почти на порядок ниже полученной экспериментальной [88].

Нелинейная оптика

Полный оптический контроль света с использованием устойчивых зеленых технологий — одна из первых задач сообщества фотоники. Однако существует немного оптических материалов, способных обеспечить значительное нелинейное изменение показателя преломления при достаточно малых интенсивностях источника света ($<1 \text{ ГВт см}^{-2}$) и, что более важно, позволяющих внешне управлять величиной и знаком их нелинейного отклика. Последние исследования, показали, что нанокристаллы (НК) Cs_2SnI_6 ($\sim 12 \text{ нм}$) демонстрируют высокую степень самодефокусировки пучка (рисунок 26-е), которую до сих пор не наблюдали ни в одном материале [89].

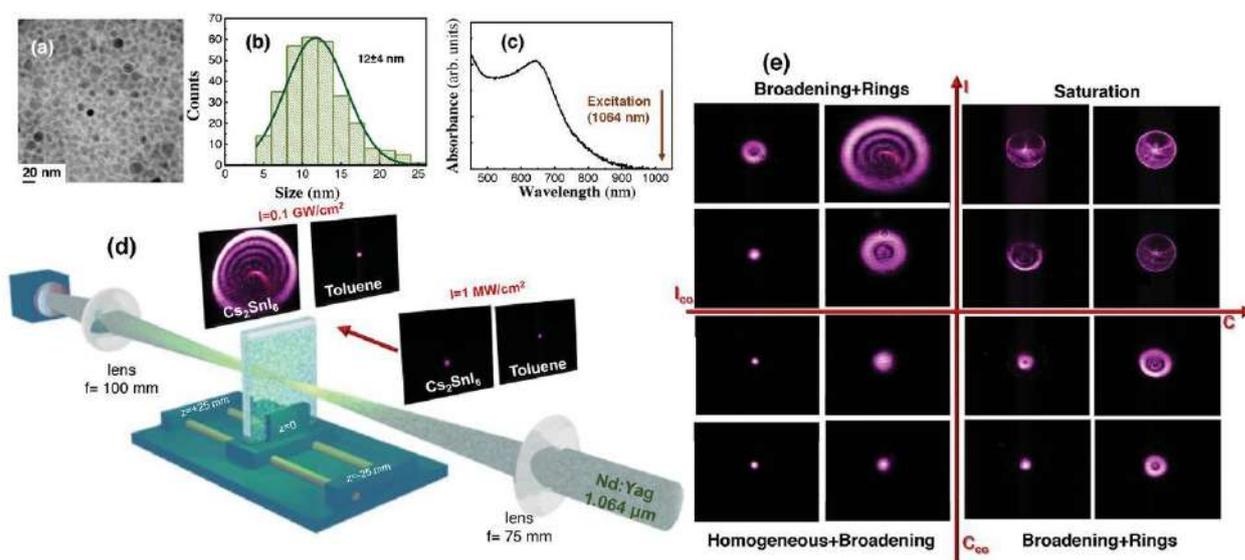


Рисунок 26. (а) ПЭМ-изображения НК Cs_2SnI_6 . (б) дисперсия размеров НК. (в) Спектры поглощения коллоидного раствора. (д) Экспериментальная установка для анализа нелинейных свойств НК Cs_2SnI_6 в коллоидном растворе. (е) Карта узора дефокусированного пучка в зависимости от концентрации и интенсивности возбуждения [89].

В ходе экспериментов было обнаружено гигантское отрицательное изменение преломления $\Delta n = -0.05$ при надлежащих условиях освещения. Нелинейный отклик настраивается с интенсивностью, концентрацией НК в растворителе и расстоянием распространения, приводящим к кроссоверу, где среда трансформируется в самофокусирующуюся с $\Delta n = +0.002$. Такое поведение нелинейного отклика коллоидного раствора НК авторы объясняют с применением теоретических моделирований процессов взаимодействия ИК электромагнитного излучения с материалом. Эти результаты могут предоставить захватывающие возможности применения данного материала в различных приложениях фотоники и нелинейной оптики [89].

Газовые сенсоры

Пленку CsI полученную химическим методом осаждения из паровой фазы Pham Tien Hung с коллегами обработали в парах SnI₄ при 200 °C в течение 1 часа и таким образом получили пленку Cs₂SnI₆ толщиной 1 мкм [90]. Наконец, был изготовлен сенсор газа на основе пленки Cs₂SnI₆ нанесением золотых контактов. Результаты исследования показали, что устройство показало хорошую селективность (рисунок 27), стабильность и обнаружение NO₂ с низкой концентрацией при комнатной температуре. Кроме того, было дополнительно изучено влияние влажности на характеристики обнаружения NO₂ устройством.

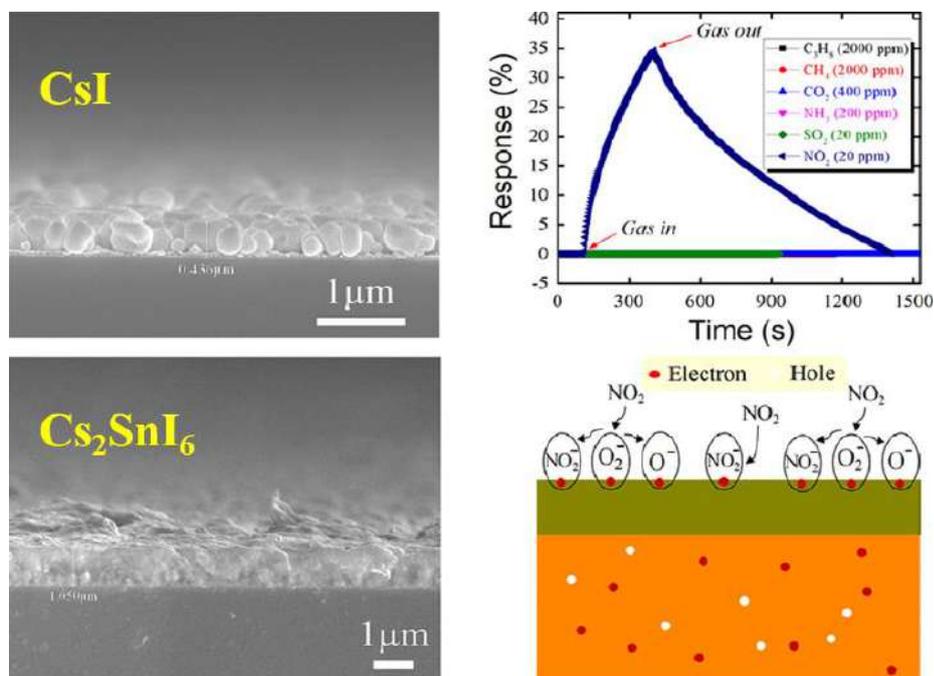
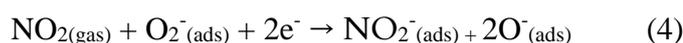


Рисунок 27. Микроструктура плёнки, газовый отклик и механизм переноса заряда на поверхности Cs₂SnI₆ [90].

Механизм газочувствительности сенсора на основе Cs_2SnI_6 аналогичен механизму обычных газовых сенсоров на основе оксидных полупроводника n-типа: захват электронов (носителей заряда) в пленке Cs_2SnI_6 при адсорбции молекул целевого газа. Перед воздействием газа NO_2 , на поверхность чувствительного элемента подавался сухой воздух. Поскольку основными дефектами материала Cs_2SnI_6 являются вакансии иода и междоузлия олова, при измерении на воздухе кислород имеет тенденцию к адсорбции в эти вакансии на поверхности Cs_2SnI_6 , что приводит к образованию ионов $\text{O}_2^-(\text{ads})$ при низких температурах (ниже 100°C), по механизму: $\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{O}_{2(\text{ads})}$; $\text{O}_{2(\text{ads})} + e^- \rightarrow \text{O}_2^-(\text{ads})$. Ионсорбированные формы кислорода захватывают электроны из зоны проводимости Cs_2SnI_6 и образуют обедненный электронами слой. Когда сенсор подвергается воздействию NO_2 , NO_2 способен конкурентно захватывать электроны не только из зоны проводимости пленки Cs_2SnI_6 , но и из хемосорбированных форм кислорода ($\text{O}_2^-(\text{ads})$). Эти реакции можно представить следующим образом:



Образование $\text{NO}_2^-(\text{ads})$ и O^- в реакциях 3 и 4 может привести к увеличению толщины зон обеднения электронами в пленке Cs_2SnI_6 , что приведет к уменьшению проводимости сенсорной пленки. При выключении газа NO_2 , при комнатной температуре происходит десорбция $\text{NO}_2^-(\text{ads})$ и O^- , что приводит к увеличению проводимости пленки Cs_2SnI_6 . Этот результат является большим прорывом для такого рода газовых сенсоров на основе материалов из-за сложности удаления адсорбированных молекул NO_2 с поверхности чувствительного материала при комнатной температуре без какой-либо помощи со стороны легирования благородными металлами или в условиях дополнительного освещения светом [90].

2.3.3. Легирование гексаиодостаннатов (IV).

2.3.3.1. Полное или частичное замещение иода

Интерес к свойствам кубического Cs_2SnI_6 возрос в последнем десятилетии и поэтому число опубликованных работ (статей), посвященных этой фазе, превышает 80 штук. В то же время, исследованиям возможности легирования этой фазы, что позволяет улучшить свойства материала или получить совершенно новый материал, посвящено лишь около десятка работ, которые мы рассмотрим ниже.

Легирование осуществляется за счет добавления изовалентного или гетеровалентного атома в структуру Cs_2SnI_6 и в основном, подробно исследовано лишь

частичное замещение иода на другие галогенидные анионы [91-94]. Такое замещение приводит в основном к смещению края поглощения Cs_2SnI_6 в сторону больших энергий (меньших длин волн), поскольку как обсуждалось выше, VBM и CBM соединения образованы в основном из 5p-орбиталей иода (рисунок 28) [93].

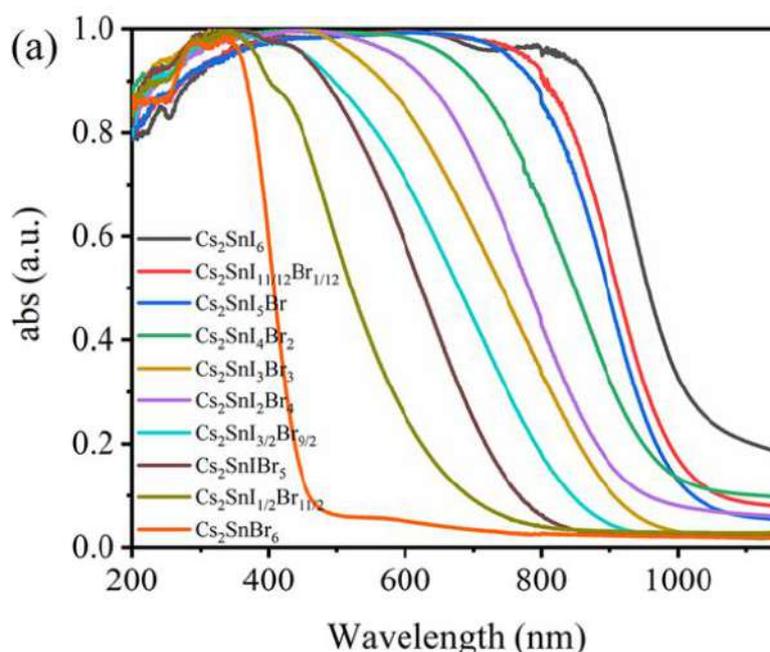


Рисунок 28. Спектры оптического поглощения Cs_2SnI_6 легированного бромом [93].

Так как в ряду $\text{I} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$ уменьшается ионный радиус и увеличивается электроотрицательность, это естественно приведет к структурным изменениям (увеличение длины связей металл-галоген) и при больших концентрациях структура зачастую становится не стабильным разлагая на две отдельные галогенидные фазы. Но замещение иода на другие галогенид анионы при небольших концентрациях благоприятно влияет на оптоэлектронные свойства и стабильности фазы [94].

2.3.3.2. Полное или частичное замещение олова

Густаво и соавторами отмечается, что изовалентное замещение Sn^{4+} в Cs_2SnI_6 на Te^{4+} приведет к образованию твердых растворов в силу изоструктурности фаз Cs_2SnI_6 и Cs_2TeI_6 [95]. По результатам исследования была установлена взаимосвязь степени замещения при легировании и оптоэлектронных свойств полученных образцов. Наблюдался увеличение ШЗЗ (E_g), увеличение сопротивления образцов, а также уменьшение концентрации и подвижности носителей заряда при замещении Sn на Te (рисунок 29). Согласно проведенным комплексным структурным анализам (нейтронная

дифракция высокого разрешения и синхротронный анализ порошков, а также анализ функции распределения рентгеновских пар), теллур не вызывает никаких структурных искажений или нестабильности структуры. Низкая проводимость соединения Cs_2TeI_6 объясняется, главным образом, электронной структурой $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_x\text{I}_6$ (одна из гипотез, исходя из потенциальной стереохимической активности валентных электронов $5s^2$ -пары) и затруднением образования собственных донорных дефектов и вакансий иода с низкой энергией вблизи VBM и CBM.

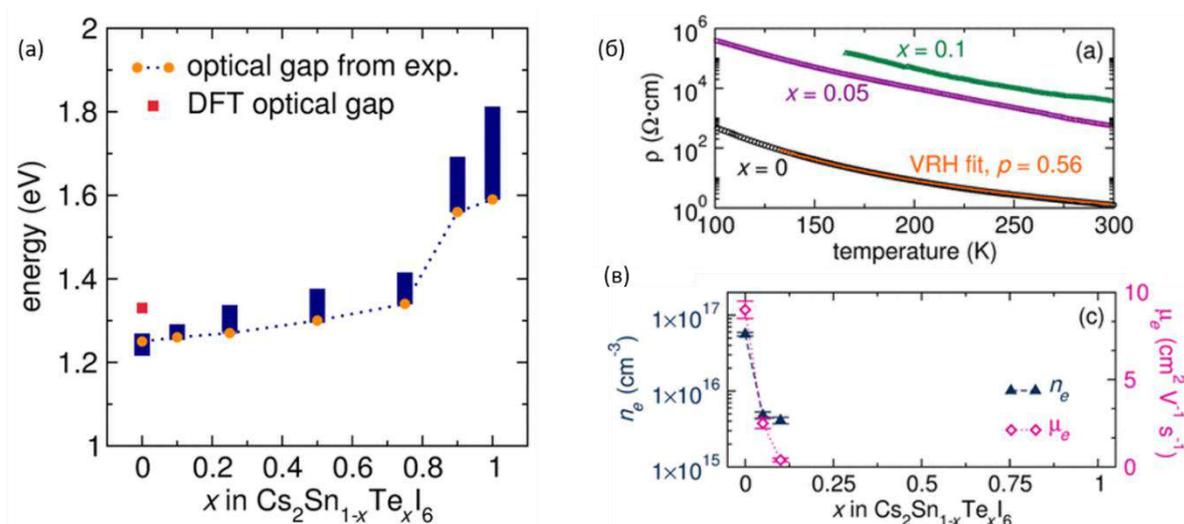


Рисунок 29. (а) Сравнение теоретических и экспериментальных значений ШЗЗ (E_g) твердых растворов $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_x\text{I}_6$, (б) температурная зависимость удельного электросопротивления составов $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_x\text{I}_6$, (в) концентрация носителей заряда n_e и их подвижность μ_e [95].

2.3.3.3. Полное или частичное замещение цезия

Несмотря на то, что орбитали катиона А не участвуют в образовании VBM и CBM в A_2SnI_6 (A_2BX_6), поскольку находятся глубоко по энергии, имеют вклад в значения E_g , стабильности структуры и другие физико-химические свойства благодаря своим большим ионным радиусом. Кандидатами в роли замещающего катиона могут выступать как неорганические, так и органические одновалентные катионы. Цзин Чжан и др. [96] показали, как частичное замещение Cs^+ на Li^+ изменяет оптоэлектронные свойства Cs_2SnI_6 . В данной работе расчетным методом был предложен механизм образования дефектов по Li^+ в зонной структуре Cs_2SnI_6 , приводящий к изменению типа проводимости (с n -типа на p -типа). Результаты измерений эффекта Холла образцов тонких пленок Cs_2SnI_6 , показали, что легирование литием Li^+ существенно повысило концентрацию ($h^+=3.18 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) и подвижность носителей заряда ($h^+=356.6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{c})$) [96].

Возможность полного замещения Cs на небольшие органические катионы, такие как MA^+ и FA^+ , и оптические/электрические характеристики полученных составов были изучены в работах [97-99].

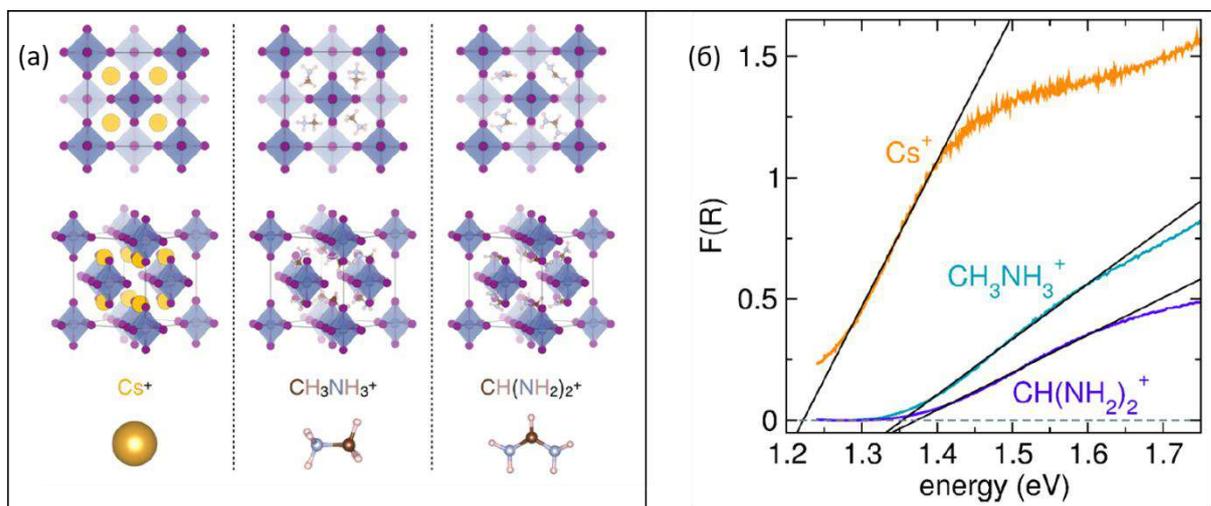


Рисунок 30. (а) Кристаллическая структура (слева на право) Cs_2SnI_6 , MA_2SnI_6 и FA_2SnI_6 . (б) Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области для этих составов [99].

По данным структурного анализа, обе фазы MA_2SnI_6 и FA_2SnI_6 кубические, но со значительным увеличением длины межконтраэдрических связей I - I (для Cs_2SnI_6 – 4.213 Å, MA_2SnI_6 – 4.402 Å, и FA_2SnI_6 – 4.606 Å), что приводит к увеличению параметров ячейки и увеличению E_g , что критично для функциональных свойств материала [99].

2.4. Бинарная система CsI-MI₃ (M= Ga, In, Sb)

2.4.1. CsGaI₄-CsGa₂I₇ тетраиодогаллат и гептаиододигаллат цезия

В двойной системе CsI-MI₃, где M - Ga, In и Sb, известно четыре соединения. Это CsGaI₄ и CsGa₂I₇ в системе CsI-GaI₃; CsInI₄ в системе CsI-InI₃ и Cs₃Sb₂I₉ в системе CsI-SbI₃. Соединения на основе металлического галлия и индия ($CsGaI_4$, $CsGa_2I_7$ и $CsInI_4$) изучены очень мало в связи с тем, что их температура плавления ниже температуры кипения воды (близка к комнатной температуре), их ещё называют ионными жидкостями. На сегодняшний день количество опубликованных статей по этим соединениям (по базе данных Web of Science) всего 6, в данных работах изучена только кристаллическая структура этих соединений. В работах говорится, что соединения галлия – бесцветные кристаллы. Изучение их оптических свойств может быть интересным для фотовольтаики, так как прозрачные проводящие покрытия весьма интересное развивающееся направление.

В работе [100] предложена методика твердофазного получения тетраиодгаллата цезия. CsGaI_4 был получен следующим образом: CsI и GaI_3 в молярном соотношении 1:1 (по 0,368 ммоль) смешивали, запаивали в стеклянные ампулы и нагревали со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C/ч}$ до $250\text{ }^\circ\text{C}$. После отжига при этой температуре в течение 120 ч ампулы охлаждали до комнатной температуры со скоростью $2\text{ }^\circ\text{C/ч}$. Авторами работы сообщается, что полученные продукты являются бесцветными кристаллами, под микроскопом наблюдались кристаллы неправильной формы. Кристаллы были выделены в инертной атмосфере, помещены в стеклянные капилляры и исследованы дифрактометрически при комнатной температуре [100].

Соединение CsGaI_4 кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке: $a = 7.2413(0.06)\text{ \AA}$, $b = 18.4225(0.1)\text{ \AA}$, $c = 8.3307(6)\text{ \AA}$, $\beta = 107.011(9)^\circ$, $V = 1062.72(13)\text{ \AA}^3$. Асимметричный CsGaI_4 содержит один кристаллографически независимый катион Cs^+ , один катион Ga^{3+} и четыре иодид-аниона I^- [100].

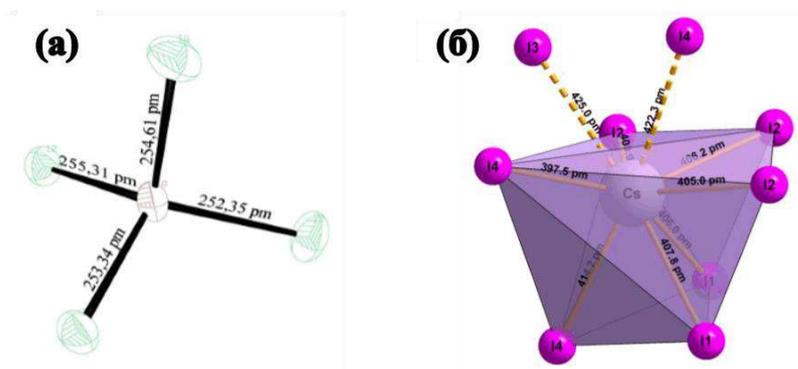


Рисунок 18. (а) Структурная единица CsGaI_4 и (б) локальное окружение координационного полиэдра Cs в CsGaI_4 [100].

Тетраиодидогаллатные тетраэдры (рисунок 18-а) показывают высокую, почти неискаженную, тетраэдрическую симметрию, в то время как различия в длине связей находятся в широком интервале: 0,08-2,35 пм для $[\text{GaI}_4]^-$. Координационный полиэдр (рисунок 18-б) вокруг катиона Cs^+ имеет девять граней и каждый полиэдр соединяется с тремя другими соседними многогранниками через три ребра.

Машерфера-Коррал и Потье сообщают о монокристалльном рентгеновском исследовании CsGa_2I_7 [101]. Соединение кристаллизуется в пространственной группе $D_{2h}^{11} - \text{Pbcn}$ с числом формульных единиц на ячейку $Z = 8$. Спектр ЯКР удовлетворяет трем кристаллографическим неэквивалентным атомам I_t и одному атому I_b . Два атома галлия в ионе $[\text{Ga}_2\text{I}_7]^-$ кристаллографически эквивалентны. Элементарная ячейка содержит $8 \times 6 = 48$ атомов I . Из данных ЯКР экспериментов [101] можно сделать вывод, о возможности

существования двух модификаций CsGa_2I_7 , для конкретного выбора пространственной группы структуры [100-105].

2.4.2. CsInI_4 - тетраодоиндат цезия

Синтез тетраодоиндата цезия описан в работах [103-105]. CsI и InI_3 в молярном соотношении 1:1 смешивали, запаивали в стеклянные ампулы, заполненные аргоном, и нагревали до 100°C , затем в течение 12 ч при 300°C выдерживали до завершения реакции. После отжига при этой температуре в течение 120 ч ампулы охлаждали до комнатной температуры со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{ч}$.

В структуре CsInI_4 имеется одна кристаллографически независимая позиция атома цезия и одна позиция атома индия. Атом цезия находится в окружении 9 атомов иода [$\text{Cs}(1) \text{I}_9$] а атом индия находится в тетраэдрическом окружении из 4 атомов иода [$\text{In}(1) \text{I}_4$]. Полиэдры [$\text{Cs}(1) \text{I}_9$] соединяясь через общие ребра образуют слои параллельно плоскости bc . Слои [$\text{Cs}(1) \text{I}_9$] объединены между собой через общие вершины и ребра. Между слоями располагаются тетраэдры [$\text{In}(1) \text{I}_4$] образуя общие ребра и вершины со смежными слоями.

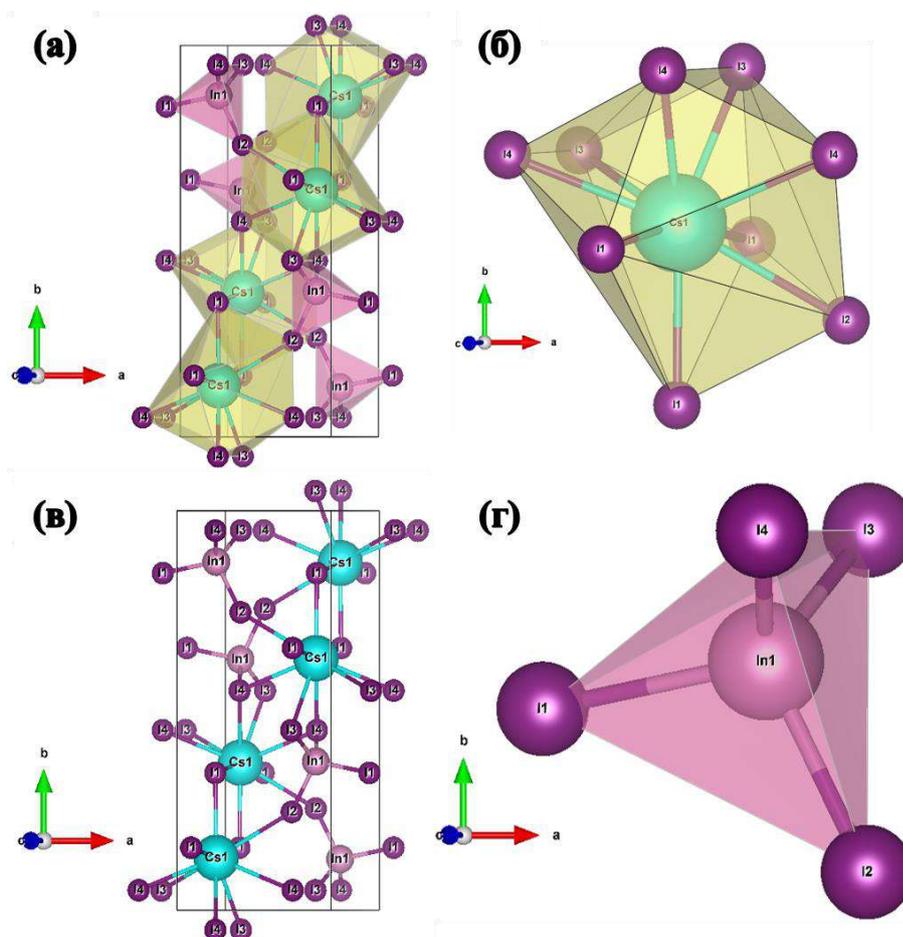


Рисунок 19. Кристаллическая структура CsInI_4

Зонная структура CsInI_4 была рассчитана в онлайн ресурсе [106]. Как видно из рисунка 20- (а) соединение CsInI_4 является непрямозонным полупроводником, так как минимум зоны проводимости находится в точке Γ (центр зоны Бриллюэна) (с энергией 2.273 эВ), а максимум валентной зоны находится в точке X (с энергией 0 эВ) (на рисунке это обозначено круглыми символами). Минимум зоны проводимости образован $I\ 5p$ орбиталями, гибридованными с $In\ 5s$ -орбиталями и простирается от 2.273 эВ до 2.724 эВ. Глубокие уровни зоны проводимости, с энергией больше 4 эВ, в основном состоят из орбиталей $I\ 6s$, $I\ 5d$, $In\ 5p$, $Cs\ 5d$ и $Cs\ 6s$ - орбиталей.

Валентная зона состоит в основном из $I\ 5p$ -орбиталей (ширина ее полосы -1.319 эВ а ее максимум в точке X имеет энергию 0 эВ). Другие две максимумы валентной зоны, которые находятся в точках Γ и $Z|Y$ имеют энергию -0.017 эВ и -0.022 эВ соответственно. Ниже валентной зоны находится ещё одна полоса $I\ 5p$, локализованная между -1.69 и -2,247 эВ, которая слегка гибридована с $In\ 5p$ -орбиталями.

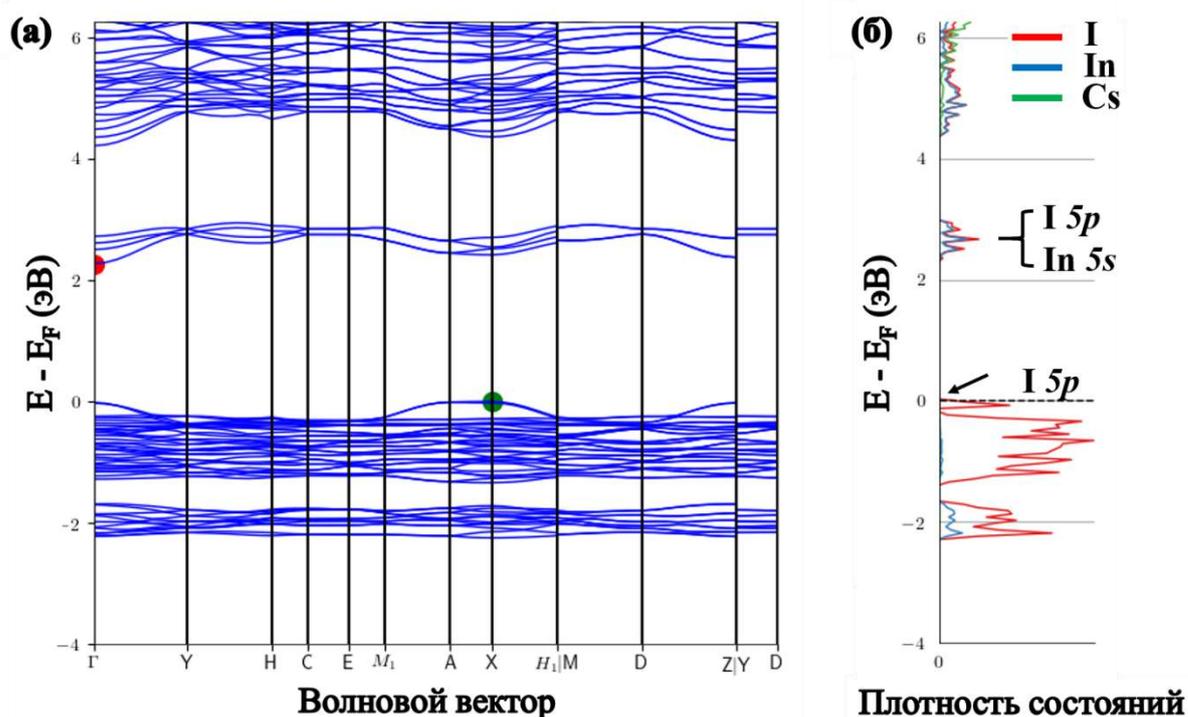


Рисунок 20. Электронная структура (а) и (б) плотность состояний CsInI_4 [106].

2.4.3. $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ и его применение в фотовольтаике

2.4.3.1. Структура $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$

Как выше было сказано, в системе иодидов цезия и сурьмы получено только одно соединение - $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$. $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ относится к широкому семейству соединений с общей формулой $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$, где А - щелочной металл; В= Sb, Bi, Fe, As, Tl, Cr, W, Mo; X = Cl, Br, I.

Эти соединения были изучены при комнатной температуре и классифицированы по различным структурным типам [107]. Их структура образована плотноупакованными слоями с атомами Sb, занимающими октаэдрические полости, образованными атомами I. Две трети иодидных октаэдров заполнены атомами Sb. Октаэдры SbI_6 связаны через три вершины с остальными тремя октаэдрами. $Cs_3Sb_2I_9$ имеет две структурные модификации: первый кристаллизуется в пространственной группе $P6_3/mmc$ 2-D (рисунок 21-д-е), а второй кристаллизуется в пространственной группе $P-3m1$ 0-D (рисунок 21-а-б) [108]. Кристаллическая структура слоистой модификации $Cs_3Sb_2I_9$ ($P-3m1$) получается из гипотетического перовскитного соединения $CsSbI_3$ (т. е. $Cs_3Sb_3I_9$) путем удаления каждого третьего слоя Sb вдоль $\langle 111 \rangle$ ($n = 2$), таким образом чтобы структура сохранила электронейтральность [109]. Другая известная форма $Cs_3Sb_2I_9$, димерная модификация ($P6_3/mmc$), содержит октаэдры SbI_6 , слитые с димерами $Sb_2I_9^{3-}$ посредством их общих треугольных граней [110].

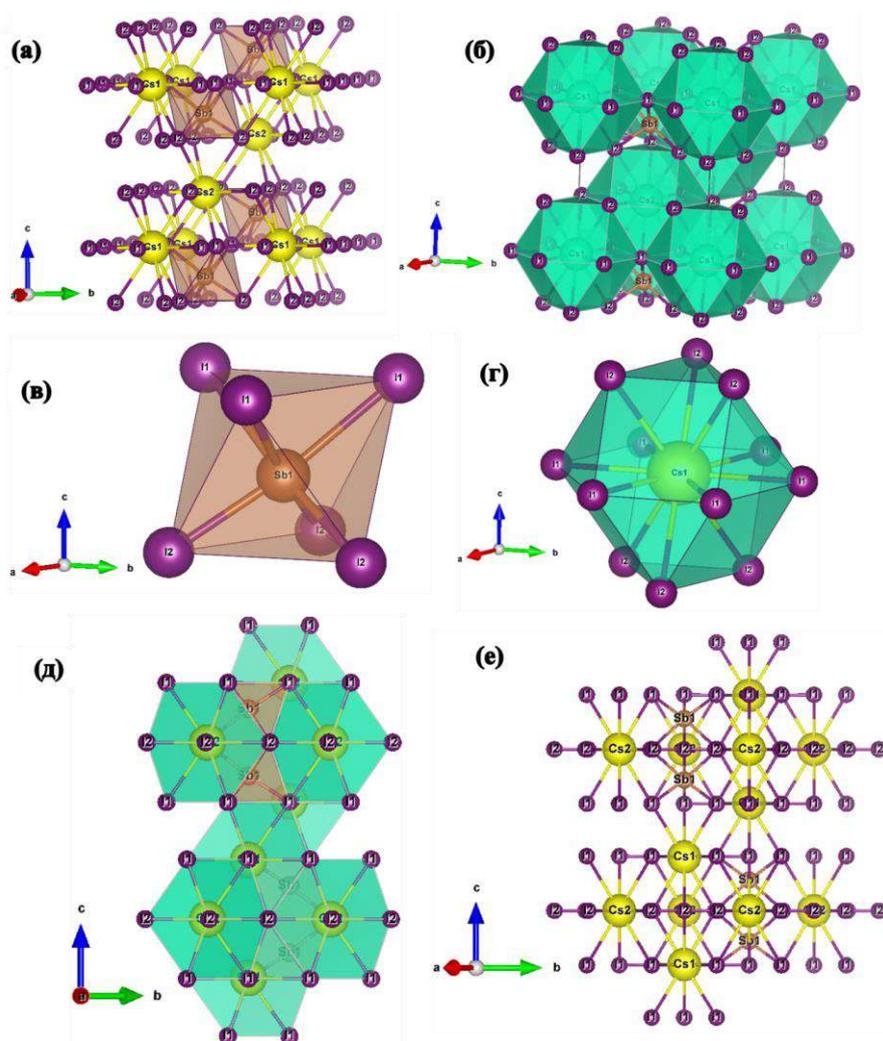


Рисунок 21. Кристаллическая структура $Cs_3Sb_2I_9$ (а-г) гексагональная и (д-е) тригональная.

2.4.3.2. Зонная структура и оптические свойства

Зонная структура и плотность состояний $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ были рассчитаны многими авторами [111-114]. Так Сапаров и его коллеги исследовали данные соединения и показали, какая из двух модификаций наиболее перспективна для фотовольтаики. Они провели расчет зонной структуры с помощью ТФП и гибридного функционала HSE.

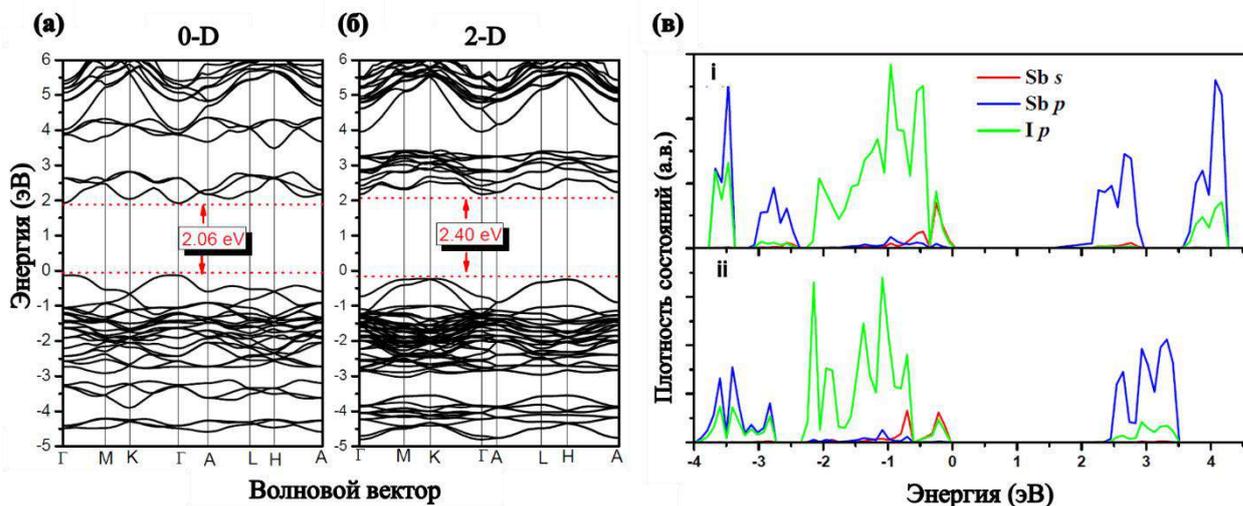


Рисунок 22. Электронная структура и плотность состояний (а), в(i) для 0-D и (б), в(ii) для 2-D $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ [114].

Рассчитанные зонные структуры для слоистой (рисунок 22-а) и димерной (рисунок 22-б) фаз показаны на рисунке 22. Слоистая структура имеет почти прямую запрещенную зону из-за очень небольшой разницы между прямой и непрямой запрещенной зоной (менее 20 мэВ в точке Г). Расчетная ширина запрещенной зоны составляет 2.06 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 2.05 эВ. Однако для структуры 2-D был обнаружен большой непрямозонный переход 2.40 эВ, что согласуется с более светлой окраской кристаллов этой фазы. Графики функции плотности состояний (см. рисунок 22-в) показывают, что для обеих фаз максимум валентной зоны представлен смешанными состояниями **I-p** и **Sb-s** неподеленной *s*-пары, тогда как дно зоны проводимости в основном образовано *p*-орбиталями **Sb**.

Рассчитанный коэффициент оптического поглощения для трехмерной слоистой фазы $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ имеет высокие значения при энергии края поглощения около 2.0 эВ, а для квази-двумерной модели 2.5 эВ (см. рисунок 23, спектр поглощения фазы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ приведен для сравнения). Такие высокие значения коэффициента поглощения для фазы $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ можно объяснить особенностями его электронной структуры. Поскольку валентные зоны состоят из орбиталей **I-p** + **Sb-s**, а зоны проводимости получены из орбиталей **Sb-p**, ожидается, что оптические переходы будут от (**I-p** + **Sb-s**) к **Sb-p**.

орбитальный характер валентной зоны и зоны проводимости приводит к высокой плотности состояний у соединения и, следовательно, к необычно большому коэффициенту оптического поглощения [114].

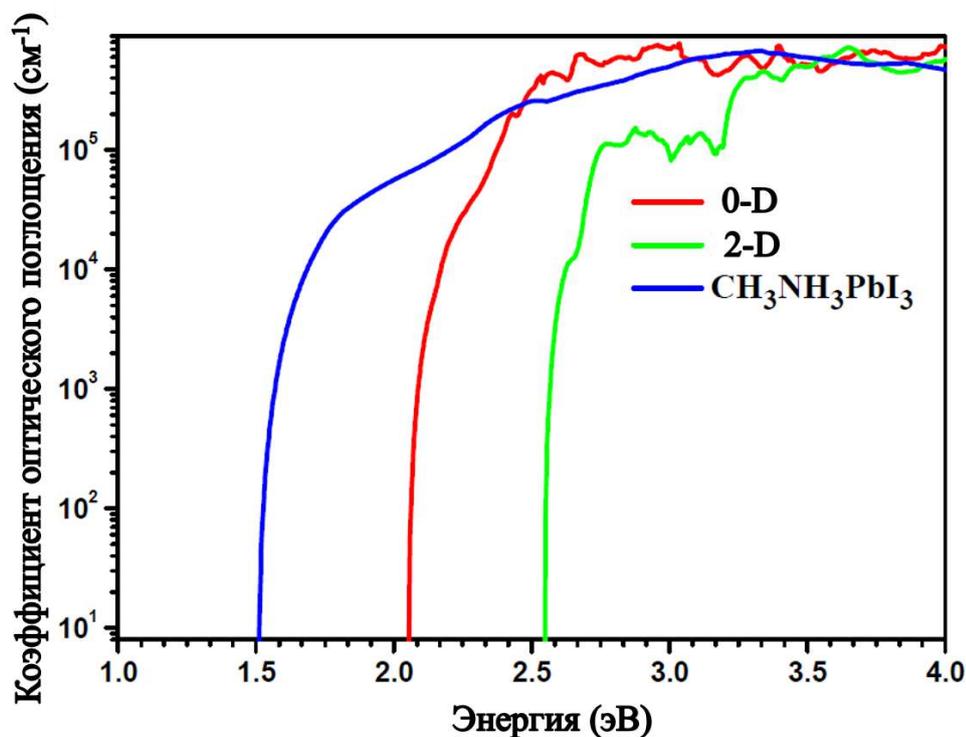


Рисунок 23. Рассчитанные коэффициенты поглощения слоистой и димерной модификации $Cs_3Sb_2I_9$ по сравнению с фазой $CH_3NH_3PbI_3$ [114].

2.4.4. Теоретически предсказанные составы в бинарной системе CsI- MI_3 (M= Ga, In, Sb).

Помимо экспериментально изученных фаз в этих бинарных системах, есть ряд теоретически предсказанных иодидных составов, которые не изучены на практике. Например, как выше было сказано, экспериментально получены составы $CsGaI_4$ и $CsInI_4$, но экспериментально не изучен аналогичный состав с сурьмой. Совсем недавно Вэн-хой Го с коллегами [115] теоретически исследовали состав $CsSbX_4$ (X=Br-I) и предсказали, что данная фаза имеет графеноподобную двумерную структуру. Согласно теоретическим расчетам соединения $CsSbX_4$ (X=Br-I) обладают узкой оптической E_g (0.44 – 0.74 эВ), малой эффективной массой (0.03 – 0.07 m_0) носителей заряда и высокой подвижностью носителей заряда ($\sim 1 \times 10^2 - 5 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), что указывает на большой потенциал применение этих галоген-антимонатов в высокоскоростной электронике, такой как

полевые транзисторы с высоким коэффициентом включения/выключения, ИК-фотодетекторы и устройства оптической памяти [115,116]. По аналогии с соединением Cs_3SbI_9 , которое экспериментально изучено, у галлия и индия могут существовать аналоги (Cs_3InI_9 , Cs_3GaI_9), о которых сообщалось в работах [117-119]. Ожидается, что эти галогениды тоже являются прямозонными полупроводниками и имеют высокий коэффициент оптического поглощения ($7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$).

Кроме того, для всех металлов (Ga, In, Sb) предсказано существование соединений состава Cs_3MI_6 которые имеют кубическую структуру перовскитного типа и могут обладать уникальными оптоэлектронными свойствами. К примеру, в работах [106] (Cs_3SbI_6), [106,120] (Cs_3GaI_6), [106,121,122] $\text{Cs}_3\text{In}(\text{I}/\text{Br})_6$ теоретическими методами были исследованы структура и оптоэлектронные свойства этих галогенидов.

2.5. Составы в системе AI-SnI_4 , где A-органический катион с зарядом +1

Согласно литературным данным, наиболее изученными являются сложные галогениды II-III-IV валентных металлов на основе таких катионов как метиламмоний и формамидиний. Несмотря на то, что некоторые галогениды (в основном хлориды и бромиды) олова(IV) с органическими катионами известны с прошлого века, их оптоэлектронные свойства до сих пор не изучены, а у некоторых отсутствует решение структуры. По данным из «web of science», «google scholar» и «Crystallography Open Database» известны следующие составы с простыми органическими катионами: $\text{MA}_2\text{Sn}(\text{Cl}/\text{Br}/\text{I})_6$ [123-125], $\text{DMA}_2\text{Sn}(\text{Cl}/\text{Br})_6$ [126,127], $\text{TETMA}_2\text{SnBr}_6$ [128], EA_2SnBr_6 [129], $\text{DEA}_2\text{Sn}(\text{Cl}/\text{Br})_6$ [130], $\text{TETEA}_2\text{Sn}(\text{Cl}/\text{Br}/\text{I})_6$ [131].

Впервые оптоэлектронные свойства MA_2SnI_6 были исследованы коллективом авторов [124] в форме поликристаллических плёнок и порошков. Как отмечается, плёнки MA_2SnI_6 демонстрируют прямую запрещенную зону с энергией 1.81 эВ, коэффициентом оптического поглощения $\sim 7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Кроме того, пленки обладают n-типом проводимости с концентрацией носителей $\sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, подвижностью электронов $\sim 3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ и наблюдается увеличение проводимости в 4 раза при освещении симулированным солнечным излучением (100 мВт cm^{-2}).

В процессе синтеза монокристаллов MA_2SnI_6 [125] методом AVC из GBL впервые наблюдался образование гелей при использовании TU как антирастворителя. Формирование гелей объясняется образованием водородных связей между MAI и GBL, а также высокой растворимостью SnI_4 и MA_2SnI_6 в TU. Гель на основе MA_2SnI_6 имеет широкий потенциал применимости в различных электронных устройствах. Авторы работы подчеркивают, что пленки MA_2SnI_6 можно нанести на поверхности различных

гибких подложек, образовав композит с гелем, что позволяет изготавливать сенсоры с мультифункциональными свойствами. Примером таких сенсорных систем являются устройства распознавания речи, пульсметры, электронная кожа и др. Материалы перспективны, поскольку такие композиты экспериментально показали сильную зависимость изменения электрического напряжения пленки от приложенного механического напряжения, освещения и температуры.

2.6. Методы получения гексаиодостаннатов

2.6.1. Поликристаллические порошки и монокристаллы

Порошки гексагалогеностаннатов (IV) (в частности, иодостаннаты) можно получить различными методами, такими как механохимическим [132], гидротермальным [80], твердофазным [93] и синтезом в среде различных органических растворителях [133]. Наиболее предпочтительными являются получение твердофазным методом и синтезом в среде органических растворителей, таких как ацетонитрил, этанол, тетрахлорметан, бензол и др. Быстрая и качественная реакция проходит при смешивании раствора CsI в спиртах и SnI₄ в бензоле/тетрахлорметане. Так же стоит отметить, что следует использовать сухие органические растворители, поскольку иодид олова мгновенно гидролизуется в присутствии воды в составе растворителей.

Несмотря на то, что гексагалогеностаннаты(IV) активно изучаются десятилетиями, до сих пор не существует методики синтеза монокристаллов размером ~1 мм и больше гексаиодостаннатов прямым синтезом из иодидов катиона A⁺ и SnI₄. Монокристаллы гекса-фторидов-хлоридов и бромидов с оловом(IV) можно получить в среде соответствующих кислот (HF, HCl, HBr), однако иодидные монокристаллы в среде HI не образуются.

Известно, что монокристаллы Cs₂SnI₆ можно получить в среде HI из SnI₂, где на первой стадии образуется промежуточная фаза CsSnI₃ и далее Sn²⁺ окисляется до Sn⁴⁺, превращая фазу CsSnI₃ в Cs₂SnI₆ [16]. Стоит отметить, что таким путём можно получить только микрокристаллы для проведения структурного анализа. Кроме того, в процессе синтеза также образуется примесная фаза SnO₂.

Совсем недавно коллективом авторов [134] была предложена методика выращивания 2D субмиллиметровых монокристаллов Cs₂SnI₆ на границе раздела фаз «жидкость-жидкость». Суть данной методики заключается в растворении CsI и SnI₄ в двух несмешивающихся растворителях и дальнейший рост монокристаллов Cs₂SnI₆ на межфазной границе. Преимуществом этой методики по сравнению с предыдущим

способом является то, что, варьируя концентрацию, температуру раствора и время синтеза можно получить 2D или 3D кристаллы достаточно больших размеров.

Как было отмечено в предыдущем разделе, наиболее простым методом является выращивание монокристаллов в среде GBL [125,135], однако этот растворитель включен в список запрещенных веществ в Российской Федерации.

2.6.2. Синтез пленок

Предпосылкой достижения высокой эффективности различных устройств является изготовление компактных, однородных и не имеющих дефектов материала. Выбор метода формирования в значительной степени зависит от его совместимости с химическим составом материала и свойствами галогенидной пленки. Самыми распространенными методами получения пленок являются центрифужное нанесение (спин-коатинг), осаждение из паровой фазы, электроосаждение, термическое испарение или комбинацией этих методов, которые разделяют на методы «мокрой химии» (где идет процесс перекристаллизация фазы из раствора) и физические методы (без использования растворителей). По литературным данным наибольшую эффективность достигли солнечные элементы, светодиоды и фотодетекторы на основе галогенидов, где в основном для формирования пленок используют методы «мокрой химии».

Основным методом получения галогенидных пленок является метод спин-коатинг (центрифугирование), который включает в себя две стадии формирования. Первый этап, нанесение раствора галогенидной фазы (как обычно раствор прекурсоров в полярные растворители такие как DMF и DMSO) на подложку центрифугированием. Второй этап кристаллизация нужной фазы отжигом пленок на плитке. Таким образом были получены солнечные элементы на основе пленок Cs_2SnI_6 , которые показали эффективность 0,8% [60]. Однако пленки, полученные данным образом, демонстрируют анизотропный рост частиц, что приводит к низкой однородности и дефектной пленки и не позволяет СЭ на основе Cs_2SnI_6 проявлять теоретически предсказанных характеристик. Позднее была предложена [136] двухстадийная методика, которая предполагает нанесение пленки CsI различными методами (спин-коатинг, электрораспыление, термическое осаждение) и далее погружение в раствор SnI_4 . Исследование микроструктуры образцов показало, что пленки имеют пористую морфологию и неоднородны, а в некоторых случаях содержат примеси CsI или SnI_4 . Варьирование растворителей не привело к значительному улучшению качества получаемых пленок, поскольку практически все галогениды A_2SnX_6 (где А только неорганический катион) плохо растворяются в органических растворителях, из-за чего невозможно получить раствор необходимой концентрации для формирования

сплошных однородных пленок (например можно получить раствор Cs_2SnI_6 максимальной концентрации 0.45 М в DMF) [81,133].

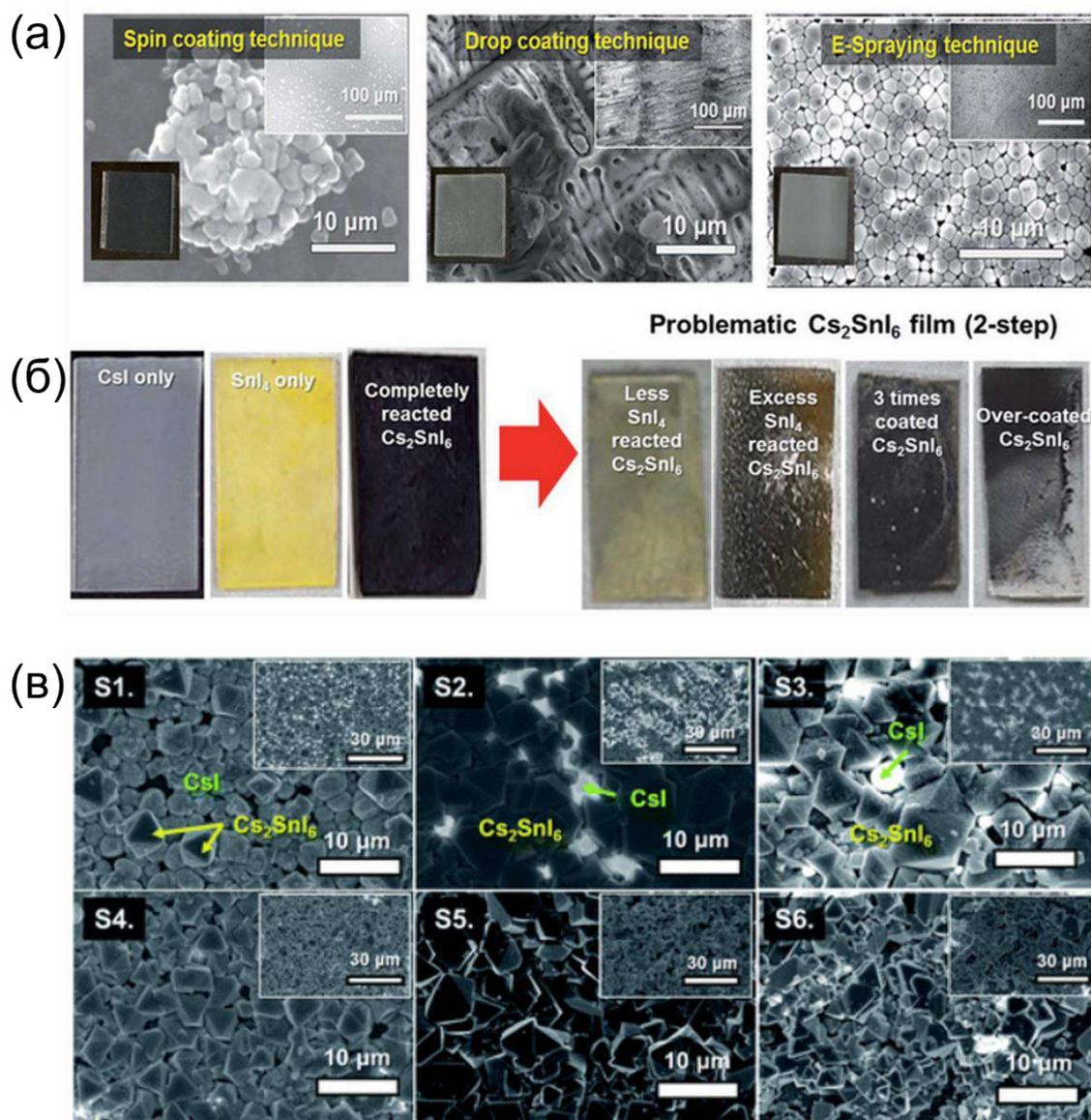


Рисунок 24. (а) микроструктура пленок CsI нанесенные различными методами, (б) оптические фотографии пленок после погружения в раствор SnI_4 (готовые пленки Cs_2SnI_6), (в) микроструктура пленок Cs_2SnI_6 [136].

Нанесение пленок путем испарения прекурсоров в низком вакууме или же в атмосфере инертного газа носителя тоже является актуальным. Например, были получены пленки Cs_2SnI_6 термическим испарением прекурсоров CsI , SnI_4 , SnI_2 в вакууме и в атмосфере N_2 при различных температурах осаждения [62,90,137]. Было выявлено, что качество пленок сильно зависит от температуры осаждения пленки CsI , от времени отжига в атмосфере паров SnI_4 и дальнейшей постобработке в атмосфере паров иода, которая привела к улучшению кристалличности пленок Cs_2SnI_6 . Однако стоит отметить, что

физическими методами трудно достичь однофазности пленок. Как можно увидеть на рисунке 25, пленки Cs_2SnI_6 всегда формируются пористыми.

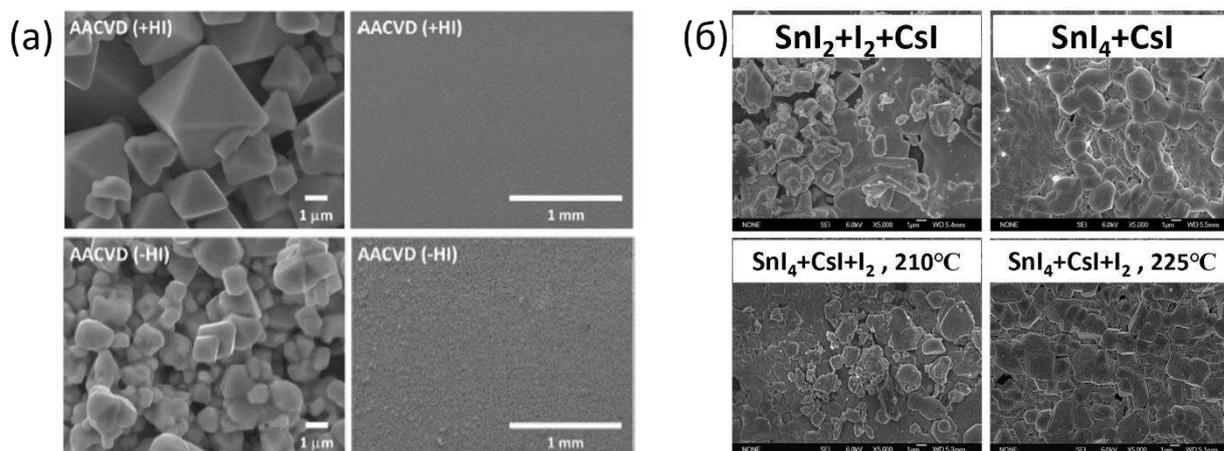


Рисунок 25. (а) микроструктура пленок полученные методом осаждения из паровой фазы и [62], (б) микроструктура пленок полученные при низком вакууме и постобработанные в атмосфере I_2/SnI_4 [78].

Поскольку пленки наилучшего качества и устройства с наибольшей эффективностью получаются методами «мокрой химии», поиск оптимальных растворителей, из которых можно получить концентрированные растворы остается актуальной задачей. Однако, как обсуждалось выше и как показывают эксперименты, соединения A_2SnX_6 (где А только неорганический катион) малорастворимы в органических растворителях, что мотивирует поиск растворимых составов, которыми могут быть соединения A_2SnX_6 , где А- органический катион.

2.7. Заключение и постановка задачи

Как показали многочисленные исследования, сложные галогениды на основе олова (IV), несомненно, являются перспективными материалами для оптоэлектроники, фотовольтаики и не только. Следовательно, исследование различных составов и свойств гексаиодостаннатов является актуальным и требует дальнейших исследований.

В связи с этим, можно выделить некоторые аспекты поиска и исследования новых составов, на которые стоило бы обратить внимание, поскольку их изучение откроет путь к получению новых материалов с заданными свойствами:

- Актуальным остается изовалентное замещение Cs на катионы с меньшим и/или большим ионным радиусом. Не изучена взаимосвязь состав-структура-свойства в этих системах.

- В литературе отсутствуют исследования по гетеровалентному замещению олова в составе гексагалогенстаннатов(IV) цезия.
- Экспериментальные данные, описывающие фазовые равновесия в ряде бинарных систем CsI-MI₃ (M = Ga, In, Sb) неполны или устарели.
- В литературе практически отсутствуют методики синтеза монокристаллов и получения пленок иодостаннатов(IV) достаточного качества для применения в фотовольтаике и оптоэлектронике.

3. Экспериментальная часть

3.1. Исходные материалы и реактивы

Для синтеза гибридных иодостаннатов с органическими катионами использовали: Этиламин (70% водный раствор, Acros Organics), Диметиламин (40% водный раствор, Acros Organics), Иодид тетраметиламмония (99%, Sigma-Aldrich), CsI (99.99%, Sigma-Aldrich), Метанол (Химмед), Металлический олово (>99.90% марки О-1, РусХим), Элементарный иод (марка ХЧ, РЕАХИМ), Диэтиламин (марка ЧДА, Компонент-Реактив), Метиламин (38% водный раствор, РусХим), Углерод четыреххлористый (марка ОСЧ, Компонент-Реактив), Диэтиловый эфир (марка ХЧ, ЛенРеактив), HI (>47%, stabilized, Sigma-Aldrich), Иодид триэтиламмония (98%, SKL Chemical Technology Co. Ltd., Китай), Иодид тетраэтиламмония (98%, Macklin, Китай), Триметиламин (50% водный раствор, Acros Organics), Триэтиламин (Ч, 99.5%, РусХим), Муравьиная кислота (Ч, 85%, РусХим, страна происхождения Китай).

Для синтеза поликристаллических порошков составов Cs₂SnI₆ замещенных катионами Ga³⁺, In³⁺, и Sb³⁺ использовали: CsI (99.99%, Sigma-Aldrich), Металлический олово (>99.90% марки О-1, РусХим), Элементарный иод (марка ХЧ, РЕАХИМ), Металлический галлий (99.9999%, Sigma-Aldrich), Металлический индий (99.999%, РусХим), Металлический сурьма (>99.9%, Редкийметалл.РФ), Углерод четыреххлористый (марка ОСЧ, Компонент-Реактив).

При сборке модельных солнечных элементов использовали следующие материалы и реагенты: стеклянные подложки с покрытием из оксида индия (In₂O₃) легированного диоксидом олова (SnO₂) (ITO) (Sigma Aldrich, поверхностное сопротивление ~15 Ω/кв.), CsI (99.999%, Sigma-Aldrich), SnI₄ (99.999%, Sigma-Aldrich), RbI (>99.9%, Sigma-Aldrich), AgI (>99%, Sigma-Aldrich), CuI (>99%, Sigma-Aldrich), Phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester (PC₆₁BM) [LumTec, 99.95% purity], AZO nanoparticles (Avantama N-20X-Flex),

Диметилформамид (>99%, сухой, Wako Pure Chemical Industries), HI (57%, stabilized, Tokyo Chemical Industry), Хлорбензол (99.8%, сухой, Sigma-Aldrich).

В рамках исследования все навески веществ на воздухе проводили на аналитических весах GR-202 (A&D Co.LTD, Япония) с дискретностью 0,0001 г.

Все растворители, использованные в рамках исследований, были высушены над молекулярным ситом 3Å в течение недели.

3.2. Методы исследования

3.2.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония), оснащенном вращающимся медным анодом (излучение Cu-K α) и работающем при напряжении 45 кВ и током 250 мА в диапазоне от 5 до 80°, скорость сканирования 3°/мин (в некоторых случаях 1°/мин) с шагом 0.02°. А также на дифрактометре Rigaku SmartLab (Rigaku, Япония) в диапазоне 10-60° с шагом 0.01 и скоростью 3°/мин.

3.2.2. Рентгеноструктурный анализ

Для структурного анализа новых фаз, дифракционные данные монокристаллических образцов регистрировали на дифрактометре Bruker Quest D8 с матричным полупроводниковым детектором PHOTONIII (тип CPAD) (излучение MoK α с длиной волны $\lambda = 0.71073$ Å) и системой Oxford Cryojet 800.

Дифракционный анализ для уточнения структуры поликристаллического образца TETMASnI₅ провели на дифрактометре Tongda TD-3700 с матричным полупроводниковым детектором PSD (тип Dectris Mythen2 1R) и излучением CuK α с длиной волны $\lambda = 1.54187$ Å.

3.2.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры КР регистрировали на спектрометре InVia Raman Microscope (Renishaw), оснащенном аргоновым лазером с длиной волны 514.4 нм и гелий-неоновым (He-Ne) лазером мощностью 20 мВт с длиной волны 632.8 нм и спектральным фильтром (5% от общей интенсивности). Все спектры были получены с использованием объектива 50x путем 100-кратного накопления сигнала, время возбуждения 1 с. Для предварительной калибровки прибора в роли стандартного образца выступала пластина (100) ориентированного монокристаллического кремния с характеристической рамановской модой 521.5 см⁻¹.

При низкотемпературных экспериментах, образцы приклеивались с помощью самоклеющаяся медной лентой (Cu-скотч) на образец держатель криостата, вакуумировались до 10^{-4} мбар и охлаждались жидким азотом.

3.2.4. Мёссбауэровская спектроскопия

Эксперименты по мессбауэровской спектроскопии проводились в закрытых поликарбонатных ячейках в течение 2 суток на оригинальной установке, оснащенной источником $Ba^{119m}SnO_3$. Мёссбауэровские спектры на ядрах ^{119}Sn регистрировали на электродинамическом спектрометре MS-1104Ем, работающем в режиме постоянного ускорения (ЗАО «Кордон», Ростов-на-Дону, Россия). Анализ и модельную аппроксимацию спектров проводили с помощью программы SpectrRelax.

3.2.5. УФ-видимая спектроскопия

Спектры поглощения снимали использованием спектрофотометра Lambda 950 (PerkinElmer, США). Измерения проводились в спектральном диапазоне 200–2000 нм с шагом сканирования 1 нм при 298 К со скоростью сканирования 1 нм/с с использованием кварцевого стекла в качестве эталона. Спектры поглощения некоторых образцов были сняты на спектрофотометре V-Jasco 7200.

Оптическая ширина запрещенной зоны (ШЗЗ или E_g) была получена с использованием графика Тауца в виде зависимости $(\alpha hv)^2$ от энергии фотона (hv), где α – коэффициент оптического поглощения.

Коэффициент оптического поглощения при энергии кванта света меньше ШЗЗ, убывает в соответствии с зависимостью Урбаха:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv - E_g}{E_U}\right) \quad (a_1)$$

Это выражение можно записать в логарифмическом виде:

$$\ln \alpha = \frac{1}{E_U} hv - \frac{E_g}{E_U} + \ln \alpha_0 \quad (a_2)$$

Отсюда, аппроксимировавъ наклон кривой зависимости $\ln \alpha$ от hv уравнением прямой линии, можно найти энергию Урбаха (E_U).

3.2.6. Фотолюминесцентная спектроскопия

Спектры излучения регистрировали на многоканальном спектрометре S2000 (Ocean Optics) с азотным лазером LGI-21 ($\lambda_{ex} = 337$ нм) в качестве источника возбуждения при 293 К и 77 К. Все спектры были скорректированы с учетом длины волны отклика

системы. Дополнительно были исследованы спектры излучения фотолюминесценции образца CsInI_4 с светодиодным источником возбуждения с длиной волны 365 нм.

Фотолюминесцентные спектры образцов плёнок $(\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{SnI}_6$ (где $\text{A} = \text{Rb}, \text{Ag}$ а $x = 0-1$) были сняты на микро-ФЛ-спектрометре (HORIBA, LabRamHR-PL NF(UV-NIR)) с длиной волны возбуждения 325 нм в диапазоне длин волн 600-1100 нм.

3.2.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФЭС-спектры плёнок получали с помощью VersaProbe II (ULVAC-PHI, Япония). Образцы пленки перовскита для измерений XPS готовили в перчаточном боксе, заполненном N_2 , и переносили в камеру XPS в закрытом сосуде с атмосферой N_2 , чтобы избежать загрязнений поверхности. XPS с монохроматическим источником измеряли ($\text{Al K}\alpha$; 1486,6 эВ, размер пятна 10–300 мкм) при энергии пропускания 187.85 эВ (шаг 1.5 эВ) для обзорного сканирования и энергии пропускания 46.95 эВ (шаг 0.1 эВ) для тонкого сканирования с размером пятна 100 мкм. Спектры XPS были откалиброваны с энергией связи 284.8 эВ для $\text{C}1s$.

3.2.8. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (LEO Carl Zeiss SMT Ltd., Oberkochen, Германия) при разных увеличениях (250X–20kX. Элементный состав образцов анализировали методом рентгеновского эмиссионного микроанализа с использованием рентгеновского энергодисперсионного детектора (EDX) X/MAX (Oxford Instruments, High Wycombe, UK).

Морфология плёнок $(\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{SnI}_6$ и изображения поперечного сечения были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения при ускоряющем напряжении 5 кВ (Hitachi, S-4800, Япония).

3.2.9. Электрофизические характеристики модельных солнечных элементов

Кривые ВАХ измеряли при скорости сканирования 0.05 В/с при освещении симулятором солнечного излучения AM1.5G (100 мВт/см^2) оснащённой системой MPPT (Maximum power point tracking) (Systemhouse Sunrise Corp.). Спектры внешней квантовой эффективности (EQE) были получены с использованием спектрометра (SM-250IQE, Bunkoikeiki, Japan). Емкостно-частотная характеристика (C–f) измерялась с помощью

измерителя LCR (IM3536, Hioki), который измеряет частоты от 20 Гц до 2 МГц при амплитуде переменного напряжения 30 мВ в темноте. Измерения емкостного напряжения (C-V) проводились при частоте 30 кГц и напряжении переменного тока 30 мВ в темноте.

3.3. Синтез веществ – предшественников

Синтез MI_3 ($M=Sn, Sb$)

Иодиды олова и сурьмы получали кипячением соответствующих металлов с элементарным иодом в среде CCl_4 . Полученный раствор отфильтровали при нагреве и далее высушили. Перед использованием иодиды сурьмы и олова очищали сублимацией и изучили фазовый состав методом РФА.

Синтез иодидов органических катионов

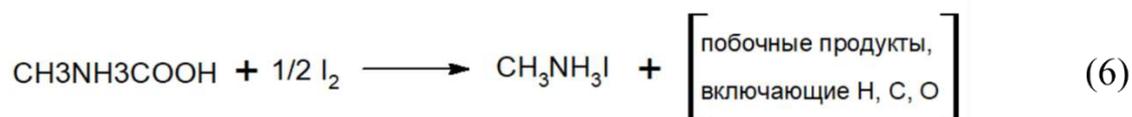
1-способ:

Иодиды органических катионов получали путем взаимодействия соответствующих растворов аминов (метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин, диэтиламин, триэтиламин) с иодоводородной кислотой в ледяной бане (T раствора $\sim 0^\circ C$). Для этого водный раствор аминов сначала охлаждали, потом при постоянном перемешивании по каплям добавляли HI (вместо HI можно взять I_2 и H_2O_2 , условия реакции в данном случае являются жесткими из-за протекаемых окислительно-восстановительных процессов). Далее раствор отфильтровали и испаряли для кристаллизации солей. Образовавшие белые (бледно бежевые) порошки промывали 3-4 раза диэтиловым эфиром и высушили 24 ч при $60^\circ C$ под вакуумом. Полученные иодиды исследовали методом РФА для подтверждения фазового состава и хранили в сухой атмосфере эксикатора над P_2O_5 для дальнейшего использования. Данный способ пригоден для получения простых аммониевых галогенидов и для получения более сложных, например TMAI, TEAI и TETEAI не годится. Попытки синтеза TMAI, TEAI и TETEAI этим способом привели к образованию бежевых комплексов-порошков, плавящихся при температуре выше $50^\circ C$ и гидролизующие SnI_4 при попытке синтеза A_2SnI_6 .

2-способ:

Второй метод в отличие от первого является более мягкой, так как в течение всего синтеза pH среды не меняется и остаётся нейтральным (pH=7). Синтез будет протекать в двух стадиях. В первой стадии, взаимодействием соответствующего амина (концентрированные водный раствор или спиртовой раствор) с муравьиной кислотой образуются формиатные аммониевые соли. Первая стадия является экзотермическим, поэтому необходимо провести реакцию в ледяной бане при постоянном перемешивании и добавлением кислоты маленькими порциями к раствору амина в соответствующих

пропорциях. Во второй стадии к раствору добавляется нужное количество элементарного йода (можно также получить бромиды добавляя к раствору бром или хлориды, пропуская через раствор хлор), после чего происходит замещение карбоксильной группы (HCOO^-) йодом. Вторая стадия не является экзотермическим и протекает при комнатной температуре. Более того скорость протекания реакции во второй стадии синтеза зависит от размера аммониевого катиона. Например, в случае синтеза MAI, DMAI и EAI реакция протекает в течение 2 часа при комнатной температуре, в то время как в случае синтеза TMAI, TEAI и TETEAI, раствор необходимо нагрет при 70°C 4 часа до полного прореагирования исходных прекурсоров. После полного замещения карбоксильной группы галогеном, галогенид аммония выпадает в осадок которую необходимо отфильтровать, промывать диэтиловым эфиром и высушит. Если выпадение осадка не наблюдается, (в зависимости от степени растворимости соответствующих аммониевых солей в растворителе) то раствор необходимо упаривать. Условия (атмосфера, T, P) протекания реакций в обеих стадиях можно контролировать и подобрать для синтеза конкретного аммониевого галогенида. Уравнение реакций обеих стадий синтеза приведены ниже на примере синтеза MAI.



3.4. Измерение растворимости

Для определения растворимости соединений MA_2SnI_6 , DMA_2SnI_6 , $\text{TETMA}_2\text{SnI}_6$, EA_2SnI_6 и DEA_2SnI_6 в метаноле, взвешивали навески прекурсоров MAI, DMAI, TETMAI, EAI, DEAI, и SnI_4 в соотношении 2:1 (то есть 2 моль иодиды органических катионов и 1 моль иодид олова) и поместили в стеклянные виалы объемом 4-8 мл.

Определение растворимости при температурах от комнатной до 60°C проводили в сушильном шкафу с помещенной в ней магнитной мешалкой. К приготовленным навескам добавили порцию метанола и раствор перемешали на магнитной мешалке (без подогрева) при заданной температуре в течение часа. Если в растворе наблюдался осадок, то к раствору небольшими порциями (20-30 мкл) добавляли метанол и перемешивали при постоянной температуре в течение часа. Для того, чтобы уменьшить испарение метанола,

перед открыванием крышки виал, раствор охлаждали до комнатной температуры и только потом добавляли следующую порцию метанола. После добавления каждой порции метанола, раствор перемешивали при заданной температуре в течение часа до полного растворения осадка.

Растворимость при $T > 60^\circ\text{C}$, определяли на магнитной мешалке с прецизионным нагревом. К приготовленным навескам добавили порцию метанола и раствор перемешали на магнитной мешалке при заданной температуре в течение часа. Для равномерного нагрева на стенки виал плотно покрыли алюминиевой фольгой, бумажной салфеткой и сверху ещё раз фольгой. Для более точного контроля температуры раствора, в другой виале (обмотанной фольгой/бумагой/фольгой) взяли 2 мл чистого метанола и к виале присоединили ртутный термометр (кончик термометра был полностью погружен в метанол, но не касался дна виалы). От потери тепла и неравномерного нагрева виалы, дополнительно подстраховались закрытием обмотанных фольгой виал бумажным стаканом и сверху стеклянным стаканом. Погрешность при измерении температуры раствора холостого опыта не превышала $\pm 2^\circ\text{C}$ (следили за температурой ртутного термометра).

3.5. Синтез монокристаллов

Монокристаллы MA_2SnI_6 , DMA_2SnI_6 , TMA_2SnI_6 , TETMASnI_5 , EA_2SnI_6 , DEA_2SnI_6 и TETEAsnI_6 синтезировали путем медленного охлаждения пересыщенного раствора соответствующих солей в метаноле. Навески иодидов органических катионов и иодида олова в соотношении 2:1 растворяли в метаноле при $T = 80^\circ\text{C}$ (в случае TETMASnI_5 при 120°C). После полного растворения осадка, аккуратно вынимали из виалы магнитный якорь и раствор термостатировали (убедившись в том, что в растворе визуально нет осадка) по методике, описанной в разделе «Измерение растворимости», и медленно охлаждали до 30°C с шагом 1°C в 5 минут. Как только температура электроплитки достигала 30°C , плитку выключили и раствор оставили на ночь. На следующий день достали раствор, содержащий монокристаллы и исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Монокристаллы TEAsnI_6 получили в среде изопропанола при этих же условиях.

3.6. Синтез поликристаллических порошков

Твердофазным ампульным методом получили поликристаллические порошки фазы Cs_2SnI_6 частично или полностью замещенных катионами Ga^{3+} , In^{3+} , Sb^{3+} , MA^+ , DMA^+ , TMA^+ , TETMA^+ , EA^+ , DEA^+ , TEA^+ и TETEAsnI_6 .

Для получения фаз составов $Cs_{2-x}Sn_{1-x}M_xI_{6-2x}$ (равновесные составы или РС) и $Cs_2Sn_{1-x}M_xI_{6-x}$ (твердые растворы или ТР) (где $M=Ga, In$ а $x=0-1$) в приготовленных кварцевых ампулах послойно поместили взвешенные в нужных количествах прекурсоры: внизу SnI_4 , потом элементарный иод и металлические галлий/индий, сверху CsI . Ампулы вакуумировали до атмосферы $\sim 1.2 \cdot 10^{-2}$ Торр, обмотали асбестовой глиной и охлаждали жидким азотом для избежания испарения прекурсоров и запаивали кислород-пропановой горелкой. Отпаянные ампулы закапывали в алундовые тигли в мелкодисперсном порошке Al_2O_3 . Тигли с ампулами нагревали в муфельной печи со скоростью ~ 0.2 °C/мин до 300 °C, а затем отжигали при этой температуре в течение 96 ч.

Фазы $Cs_{2+x}Sn_{1-x}Sb_xI_6$, $Cs_2Sn_{1-x}Sb_xI_{6-x}$, $Cs_{2+x}Sn_{1-x}Sb_{2x}I_{6+3x}$, $Cs_{2-x}Sn_{1-x}Sb_xI_{6-2x}$ были получены таким же образом. Условия отжига: скорость нагрева ~ 0.2 °C/мин до 620 °C, отжиг при этой температуре 48 ч.

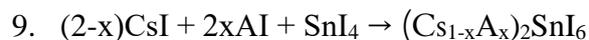
По этой же методике получили фазы MA_2SnI_6 , DMA_2SnI_6 , TMA_2SnI_6 , $TETMASnI_5$, EA_2SnI_6 , DEA_2SnI_6 , TEA_2SnI_6 и $TETEA_2SnI_6$ со следующими условиями отжига: нагрев со скоростью ~ 0.2 °C/мин до 150 °C, отжиг при этой температуре в течение 48 ч и последующим охлаждением до комнатной температуры.

Все фазы были получены по следующим предполагаемым уравнениям реакций:

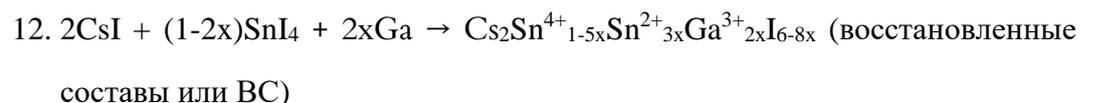
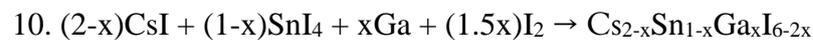
- Фазы с органическими катионами A^+ (где $A^+ = MA^+, DMA^+, TMA^+, EA^+, DEA^+, TEA^+, TETEA^+$):



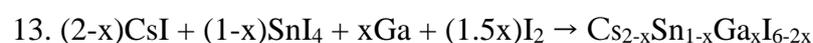
- Фазы с неорганическими катионами A (где $A = Rb^+, Ag^+$):



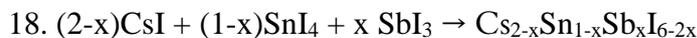
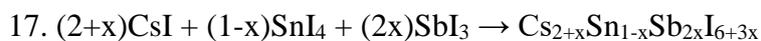
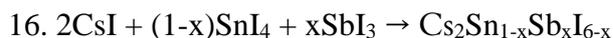
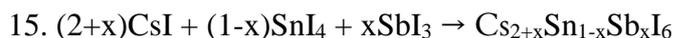
- Фазы в системе $CsI-SnI_4-GaI_3$:



- Фазы в системе $CsI-SnI_4-InI_3$:



- Фазы в системе CsI-SnI₄-SbI₃:



- Фазы в бинарной системе CsI-MI₃ (M=Ga, In, Sb)



3.7. Получение плёнок

3.7.1. Нанесение на вращающуюся подложку

Пленки MA₂SnI₆, DMA₂SnI₆, TMA₂SnI₆, TETMASnI₅, EA₂SnI₆, DEA₂SnI₆, TEA₂SnI₆ и TETEА₂SnI₆ были получены методом центрифужного нанесения (спин-коатинг). Из соответствующих прекурсоров (AI + SnI₄) приготовили 1.2 М растворы в метаноле при 80°C, затем растворы отфильтровали с помощью шприцевых фильтров с диаметром пор 0.45 мкм. Далее 100 мкл раствора наносили на предварительно очищенную подложку ИТО и приводили во вращение со скоростью 4000 об./мин. в течение 30 секунд. Полученную плёнку отжигали 5-20 минут при температуре 30-100°C на воздухе.

3.7.2. Термическое разложение аэрозоля

Плётки (Cs_{1-x}A_x)₂SnI₆ (где A= Rb, Ag а x= 0-1) нанесли путём впрыскивания аэрозоля маточного раствора на горячую подложку (схема метода приведена на рисунке 24). Мы приготовили 0.1 М растворов прекурсоров путем растворения CsI, AI: RbI и AgI, SnI₄ в растворителе DMF с учетом стехиометрии, т.е. x) (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1).

Взвесили навески в стехиометрическом соотношении CsI:RbI и CsI:AgI, добавили в 10 мл DMF и перемешивали в течение 2-3 часа на магнитной мешалке с подогревом (при 30°C) до их полного растворения. После этого в каждый раствор добавляли нужное количество SnI₄. Цвет раствора сразу менялся на желто-оранжевый, а затем в течение нескольких секунд на темно-оранжевый. К раствору за час перед нанесением добавили 150 мкл HI для увеличения концентрации иода. Далее раствор перенесли в круглодонную колбу и закрепили над УЗ излучателем (как показано на рисунке). Воздействием УЗ волн раствор перевели в аэрозольное состояние и с помощью газа носителя (в данном случае

чистый N_2) перенесли на горячую подложку ($120^\circ C$). Для получения наиболее сплошных и менее дефектных плёнок, варьировали концентрацию раствора и температуру подложек.

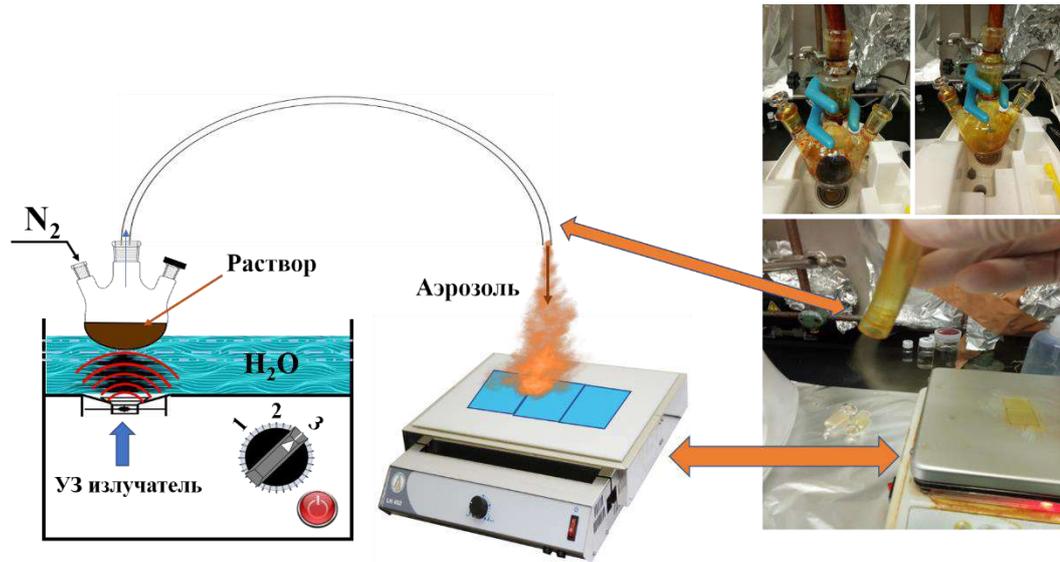


Рисунок 24. Схема получения плёнок составов $(Cs_{1-x}A_x)_2SnI_6$.

3.8. Сборка модельных солнечных батарей

Модельные солнечные батареи были изготовлены следующим образом:

Стеклянные подложки с покрытием из оксида индия (ITO) очищали сильным потоком N_2 от поверхностных загрязнений и затем выдержали в атмосфере озона 10 минут. В качестве слоя из p-полупроводника (HTL) использовали CuI. Был приготовлен раствор CuI с концентрацией 0.05 М путем растворения в деионизированной воде и растворе аммония в соотношении 9:1. Тонкие пленки CuI (30–50 нм) наносились на подложку из ITO методом спин-коатинга (3000 об./мин. в течение 30 с и отжигали при $140^\circ C$ в течение 45 мин на воздухе). Светопоглощающие слои $(Cs_{1-x}A_x)_2SnI_6$ были нанесены на подложки ITO/CuI по описанной выше методике. После этого образцы помещались внутрь перчаточного бокса с инертной атмосферой (N_2) для нанесения других слоев. Для нанесения слоя из n-полупроводника (ETL), приготовили 2 мас.% раствор PC₆₁BM в безводном хлорбензоле и наносили способом центрифугирования поверх слоя поглотителя [ITO/CuI/ $(Cs_{1-x}A_x)_2SnI_6$] при начальном вращении со скоростью 700 об./мин. в течение 30 с, с последующим увеличением до 4000 об./мин. и вращением с этой скоростью в течение 10 с. Далее образец отжигали при $100^\circ C$ в течение 10 мин. Затем наносили тонкий слой оксида цинка легированный алюминием (AZO), при 4000 об./мин. в течение 20 с и отжигали при $100^\circ C$ в течение 5 мин. Сборка устройства была завершена нанесением контактного слоя из серебра. Для этого элементы [ITO/CuI/ $(Cs_{1-x}A_x)_2SnI_6$ /PC₆₁BM/AZO/] переносились в камеру установки вакуумного термического напыления, и навеска серебра испарялась из

терморезистивной лодочки (материал лодочки вольфрам). Слой металлического контакта толщиной 100-120 нм наносился при давлении вакуумной камеры $2-4 \cdot 10^{-4}$ Па. Площадь каждого устройства составляет ~ 0.26 см².

4. Обсуждение полученных результатов

4.1. Замещение Cs в Cs₂SnI₆ на неорганические катионы Rb⁺, Ag⁺ и K⁺

Как уже обсуждалось в литературном обзоре, оптимизировав только условия синтеза материалов, невозможно достичь наилучшего показателя эффективности фотовольтаических устройств на их основе, так как проблема (не оптимальная энергия запрещенной зоны, термодинамическая нестабильность структуры, дефектность, низкая концентрация носителей заряда и др.) кроется в кристаллической структуре самих материалов. Единственный способ решения этих проблем — это легирование, которое позволяет в широком диапазоне варьировать оптическую E_g, дефектность, концентрацию носителей заряда и механизмы их релаксации, растворимость материалов, зародышеобразование и рост кристаллов и не только. Замещение катионов в структуре Cs₂SnI₆ возможно как в позициях Cs, так и в позициях Sn. Рассмотрим возможность замещения Cs в Cs₂SnI₆ такими катионами как Rb⁺, Ag⁺ и K⁺, которые по ионному радиусу и электроотрицательности среди остальных одновалентных катионов наиболее близки к цезию (за исключением токсичного таллия).

Замещение Cs в Cs₂SnI₆ рубидием

Твердофазным методом были получены и исследованы составы [Cs_{1-x}Rb_x]₂SnI₆ (x=0 – 1). По данным рентгенофазового анализа (Рисунок 25) составы однофазны в широком диапазоне составов, дифрактограммы соответствуют фазе гексаиодостанната(IV) цезия Cs₂SnI₆ (кубическая сингония, пространственная группа Fm-3m) (файл PDF2 № 73-330) в диапазоне x=0-0.6 и фазе Rb₂SnI₆ (кубическая сингония, пространственная группа Fm-3m) (файл PDF2 № 73-329) в диапазоне x=0.9-1. В обеих структурах цезий и рубидий в решетке занимают кубоктаэдрические позиции. В указанных диапазонах составов [Cs_{1-x}Rb_x]₂SnI₆ наблюдается смещение рефлексов дифрактограмм в сторону больших углов 2θ как следствие уменьшения параметра элементарной ячейки (Таблица 7 и рисунок 28), что происходит из-за меньшего ионного радиуса рубидия по отношению к цезию. Поскольку обе фазы Cs₂SnI₆ и Rb₂SnI₆ являются кубическими с одинаковой пространственной группой и имеют близкие параметры решетки, они могут взаимно растворяться в широком

интервале замещения цезия на рубидий. По литературным данным, при $T_{\text{комн.}}$ и в зависимости от условий синтеза фаза Rb_2SnI_6 может кристаллизоваться в тетрагональной сингонии с П.Г. $P4/mnc$ и претерпевает фазовый переход в моноклинную сингонию с П.Г. $P2_1/n$ при 100К [138]. Сравнение дифрактограмм полученного нами образца с данными в указанной литературе и база данных PDF2, показал, что в нашем случае образовалась только кубическая фаза.

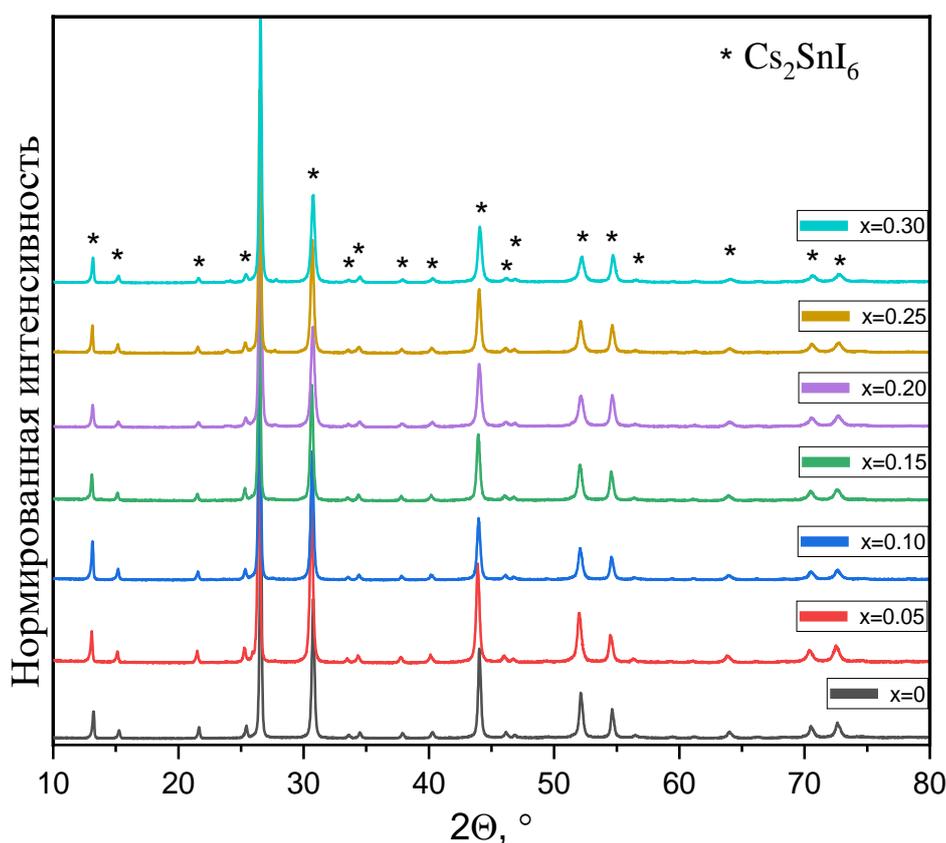


Рисунок 25. Фазовый состав твердых растворов $[\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SnI}_6$ ($x=0 - 0.3$).

В то же время, на рисунке 26 можно увидеть, что на дифрактограмме образца $[\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SnI}_6$ при $x=1$ есть небольшое количество примеси RbI (PDF2 #6-218) при 300 °С. Это может быть связано с условиями синтеза, к примеру, в процессе перетирания стехиометрических количеств исходных прекурсоров (RbI и SnI_4) в агатовой ступке, перемещения перетертого порошка в кварцевую ампулу и ее дальнейшего запаивания часть SnI_4 могла улетучиваться.

При $x=0.7-0.8$ образцы становятся заметно неоднородными. как примеси присутствуют исходные прекурсоры, а также наблюдается уширение рефлексов, из-за чего не удалось правильно оценить значения параметра ячейки для кубического иодостанната $[\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SnI}_6$.

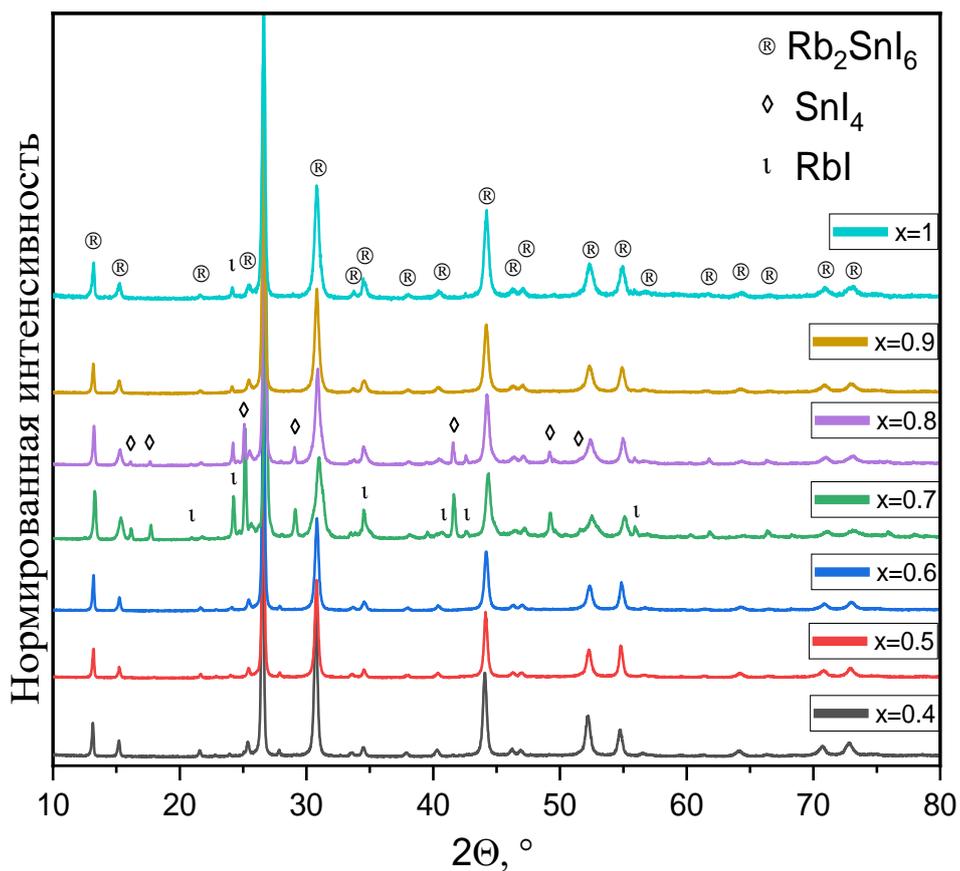


Рисунок 26. Фазовый состав твердых растворов $[Cs_{1-x}Rb_x]_2SnI_6$ ($x=0.4 - 1$).

Таблица 7. Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки твердых растворов замещения теоретического состава $[Cs_{1-x}Rb_x]_2SnI_6$ ($x=0 - 1$).

x	a, Å	V, Å ³	Rp, %	wRp, %	GOF (χ^2)
0	11.6416 (8)	1577.7 (11)	7.55	10.63	1.62
0.05	11.6290 (4)	1572.6 (5)	8.82	12.15	1.53
0.10	11.6227 (4)	1570.1 (5)	10.18	13.88	1.7
0.15	11.6197 (15)	1568.8 (2)	10.20	13.59	1.73
0.20	11.6198 (6)	1568.9 (8)	9.44	13.19	1.95
0.25	11.6075 (4)	1563.9 (6)	10.51	14.39	1.89
0.30	11.6069 (6)	1563.6 (9)	10.33	14.13	2.2
0.40	11.5942 (5)	1558.5 (7)	10.07	13.68	1.99
0.50	11.5843 (4)	1554.5 (6)	9.21	12.93	1.96
0.60	11.5714 (5)	1549.4 (7)	11.04	15.11	2.39
0.90	11.5689 (8)	1548.3 (1)	11.48	15.74	2.45
1	11.5617 (9)	1545.5 (1)	11.9	16.12	1.66

Спектры оптического поглощения полученных твердых растворов замещения и рассчитанная энергия E_g (таб. 8) по графику Тауца представлены на рисунке 27. В спектрах поглощения не наблюдается новых максимумов с ростом степени замещения. Наблюдается небольшое увеличение интенсивности поглощения в области «хвоста» спектров по мере увеличения Rb в составе, что может говорить о росте концентрации дефектов, таких как вакансии в подрешетке иода V_I (0/+1) и междоузельные атомы олова Sn_i (+2/+1 или 0/+1), которые обсудили выше в разделе 2.3.1.3., а также увеличение аморфности образцов.

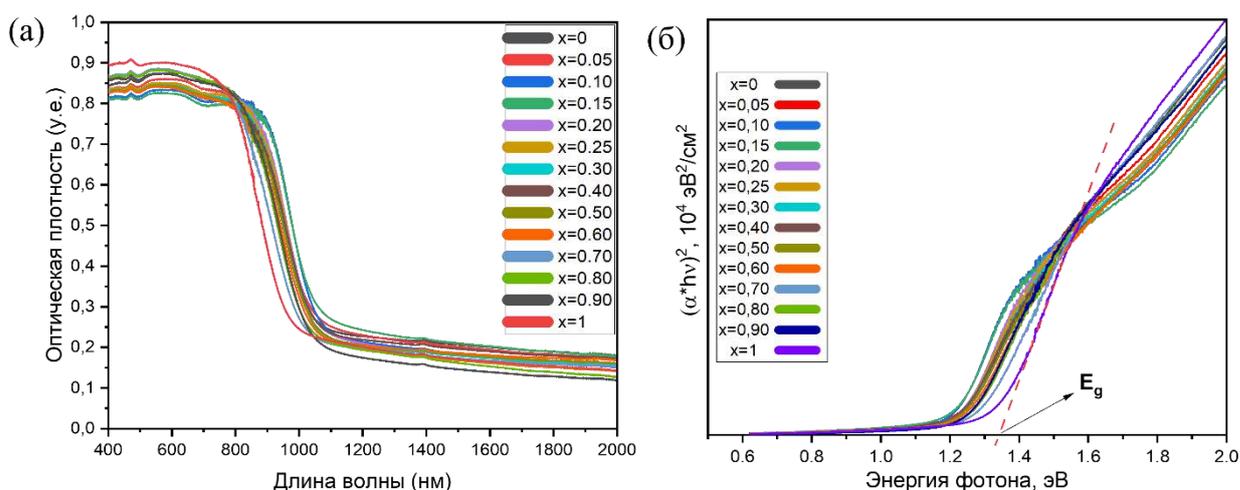


Рисунок 27. Спектры оптического поглощения (а) и расчет энергии оптической запрещенной зоны (б) твердых растворов замещения $[Cs_{1-x}Rb_x]_2SnI_6$ ($x=0-1$).

Смещение края поглощения в спектрах оптического поглощения в сторону больших энергий, от 1.22 ± 0.01 эВ при $x=0$ к 1.33 ± 0.01 эВ при $x=1$ обусловлено тем, что при замещении цезия рубидием происходит увеличение длины связей Sn – I, так как рубидий занимает меньший объем и притягивает ионы I. Согласно рассчитанным значениям E_U (таб. 8), наблюдается небольшое понижение степени локализованных состояний в электронной структуре замещенных составов.

Таблица 8. Энергия оптической E_g и энергия Урбаха (E_U) для $[Cs_{1-x}Rb_x]_2SnI_6$ ($x=0-1$).

x	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
E_g , эВ	1.22	1.22	1.21	1.20	1.22	1.22	1.22
E_U , мэВ	215	189	158	178	169	166	170
x	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1
E_g , эВ	1.22	1.23	1.24	1.26	1.25	1.25	1.33
E_U , мэВ	183	185	185	196	183	171	202

В литературе отсутствуют экспериментальные данные по оптическим свойствам фазы Rb_2SnI_6 , однако судя по схожести спектра поглощения со спектром поглощения фазы Cs_2SnI_6 , можно сказать, что кубический Rb_2SnI_6 тоже является прямозонным полупроводником. Изменение E_g (рисунок 28) в зависимости от степени замещения x происходит нелинейным образом. График изменения можно разделить на несколько участков. Первый — это слабое изменение E_g при $x=0-0.5$. E_g составляет 1.22 – 1.23 эВ. Второй участок при $x=0.5-0.9$, соответствующий неоднородным образцам, демонстрирует плавное увеличение E_g до 1.24 - 1.27 эВ. Отклонение от линейной зависимости $E_g - x$ может быть объяснено неоднородным распределением легирующей добавки в объеме твердых растворов и локальными искажениями в структуре (т.н. «bowing effect»), что наблюдается в широком спектре полупроводников, в том числе из числа сложных галогенидов [139-146]. В этих работах показано, что локальные структурные релаксации и искажения (вращения и наклоны октаэдров $[\text{BX}_3]^-$ в случае галогенидов) являются основной причиной нелинейного изменения E_g .

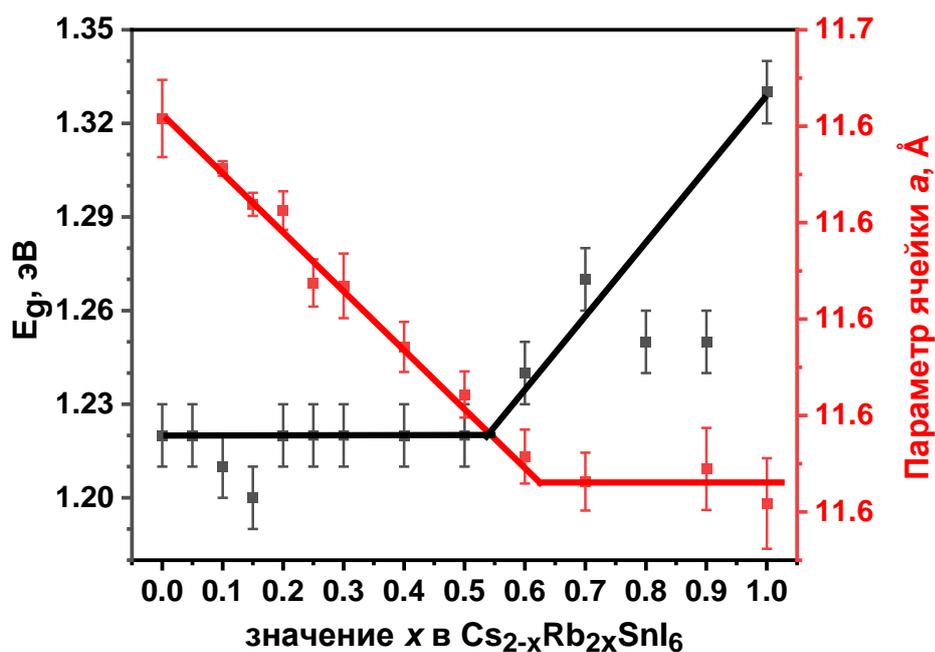


Рисунок 28. Зависимость энергии запрещенной зоны и параметра элементарной ячейки твердых растворов от степени замещения.

Замещение Cs в Cs_2SnI_6 серебром и калием

Составы $[\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x]_2\text{SnI}_6$, замещенные K и Ag, также были получены твердофазным синтезом при 300°C и времени отжига 12 ч – 174 ч. Образцы с K также пробовали получить при 400°C и 500°C , однако они всегда оставались сильно неоднородными,

поэтому в дальнейшем их не будем рассматривать (диффрактограммы приведены в дополнительных материалах на рисунке Д29).

На рисунке 29 (а) приведены диффрактограммы составов, замещенных серебром, теоретический состав которых описывается формулой $[Cs_{1-x}Ag_x]_2SnI_6$ ($x = 0 - 1.0$). Согласно проведенному фазовому анализу, образцы состоят из основной фазы Cs_2SnI_6 и примесей прекурсоров SnI_4 , AgI и. В отличие от фаз составов, замещенных рубидием и калием, материалы $[Cs_{1-x}Ag_x]_2SnI_6$ после синтеза оказались более плотными и твердыми, что было замечено при их измельчении. На диффрактограммах образцов не наблюдается смещения рефлексов в сторону больших или меньших значений 2θ , что говорит о не нахождении Ag в позициях Cs в решетке Cs_2SnI_6 .

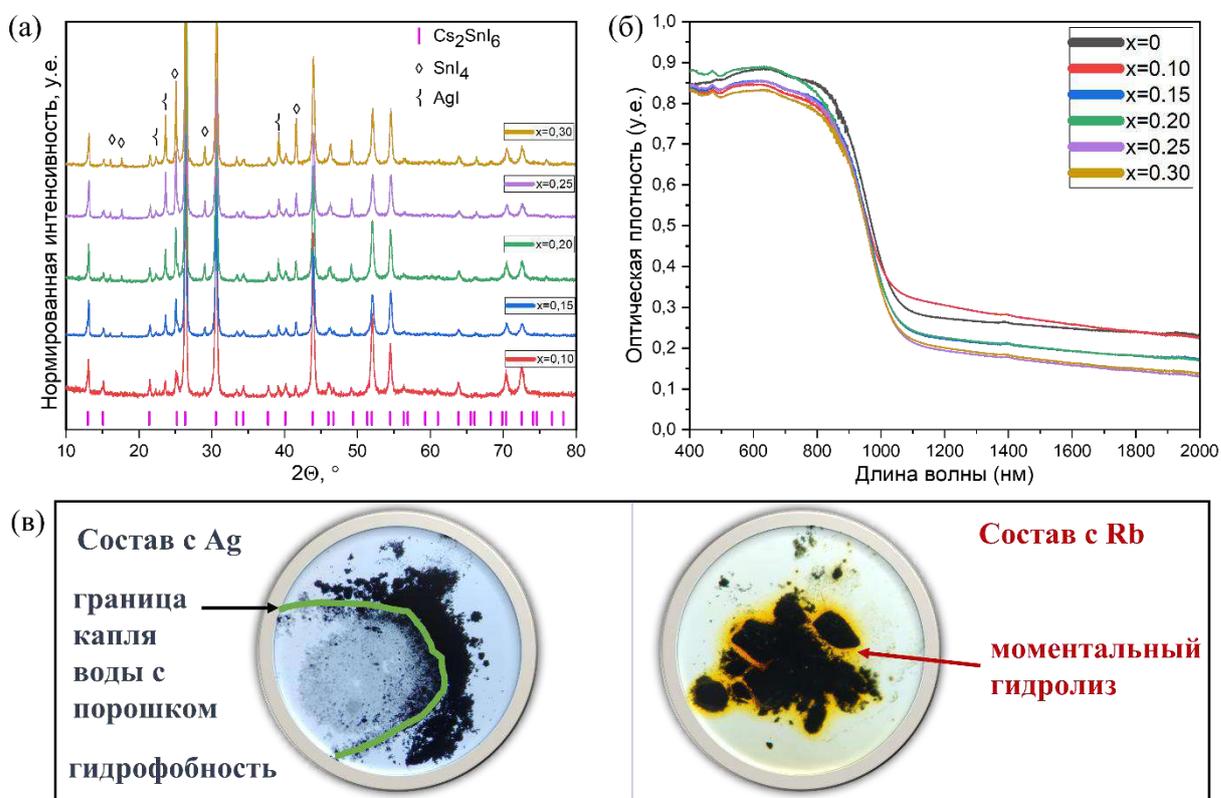


Рисунок 29. Диффрактограммы (а) составов $[Cs_{1-x}Ag_x]_2SnI_6$ ($x = 0-0.3$) и спектры их оптического поглощения (б). (в) Воздействие капли воды на порошки замещенных составов под оптическим микроскопом.

В отличие от составов с рубидием, составы $[Cs_{1-x}Ag_x]_2SnI_6$ имеют менее выраженное поглощение в области «хвоста» спектра, что косвенно указывает на более низкую концентрацию точечных дефектов в их структуре, как можно увидеть по их спектрам поглощения на рисунке 29-б. Интенсивность поглощения спектров легированных составов в этой области уменьшается в полтора раза по сравнению со значениями для чистой фазы. Этот результат можно объяснить уменьшением числа переходов с участием вакансий в подрешетке иода V_I ($0/+1$), что, в теории, может быть

вызвано уменьшением концентрации вакансий иода в анионной подрешетке гексаиодостанната вследствие уменьшения потерь летучего SnI_4 на этапе синтеза составов. Данный эффект может быть следствием понижения температуры плавления системы при добавлении AgI .

4.2. Гетеровалентное замещение Sn^{4+} в Cs_2SnI_6 на катионы Ga^{3+} , In^{3+} , и Sb^{3+}

4.2.1. Фазы в системе $\text{CsI-SnI}_4\text{-GaI}_3$ ¹

По литературным данным известно, что в бинарной системе CsI-GaI_3 образуются две фазы, а именно CsGaI_4 и CsGa_2I_7 , о которых мы говорили в разделе 2.4.1. Были синтезированы серии образцов на разрезах $\text{Cs}_2\text{SnI}_6 - \text{CsGaI}_4$ и $\text{Cs}_2\text{SnI}_6 - \text{Cs}_2\text{GaI}_5$, которые отмечены на концентрационной сетке треугольника составов (рисунок 30). Были осуществлены попытки синтеза фазы CsGa_2I_7 и по результатам экспериментов выявили, что данная фаза в условиях эксперимента всегда содержит примесь фазы CsGaI_4 , а также является сильно гигроскопичной. По этой причине составы на разрезе $\text{Cs}_2\text{SnI}_6 - \text{CsGa}_2\text{I}_7$ далее не изучались. В рамках работы, были получены 3 серии образцов (TP, BC и PC), состав которых описан в экспериментальной части.

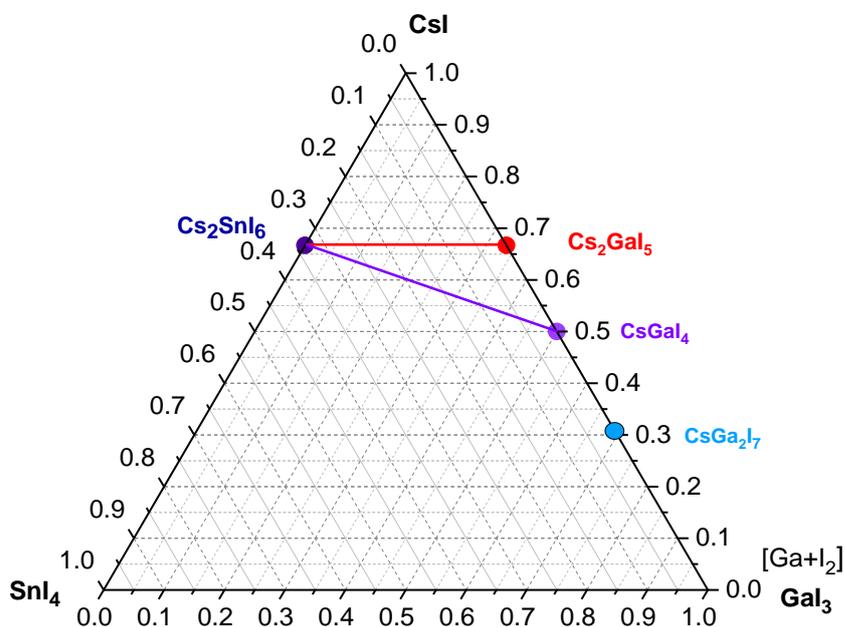


Рисунок 30. Треугольник Гиббса для системы $\text{CsI-SnI}_4\text{-GaI}_3$.

¹ При подготовке данного раздела диссертации использована статья автора: Shodruz T Umedov, Anastasia V Grigorieva, Alexey V Sobolev, Alexander V Knotko, Leonid S Lepnev, Efim A Kolesnikov, Dmitri O Charkin, Andrei V Shevelkov. Controlled Reduction of Sn^{4+} in the Complex Iodide Cs_2SnI_6 with Metallic Gallium // *Nanomaterials*. 2023. 13(3). 427.

4.2.1.1. Фазы составов $\text{Cs}_{2-x}\text{Sn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{I}_{6-2x}$ и $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{I}_{6-x}$

Согласно проведенному рентгенофазовому анализу (рисунок 31), образцы теоретического состава $\text{Cs}_{2-x}\text{Sn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{I}_{6-2x}$ ($x=0-1$) состоят из двух фаз, а именно Cs_2SnI_6 и CsGaI_4 . Соответствие фаз определили по базе данных PDF-2 [73-330] Cs_2SnI_6 , [44-1112] CsGaI_4 ; качество карточки обеих фаз: С). Образование других фаз или примеси прекурсоров не наблюдалось. Предполагалось образование ТР замещения на краях разрезов, то есть вблизи составов Cs_2SnI_6 , Cs_2GaI_5 и CsGaI_4 , однако экспериментально этого не наблюдали, что может быть связано с разностью в структурах соединений, предпочтением галлия к тетраэдрическому окружению (кубическая Cs_2SnI_6 П.Г. - $Fm-3m$ и CsGaI_4 моноклинная П.Г. - $P2_1/c$).

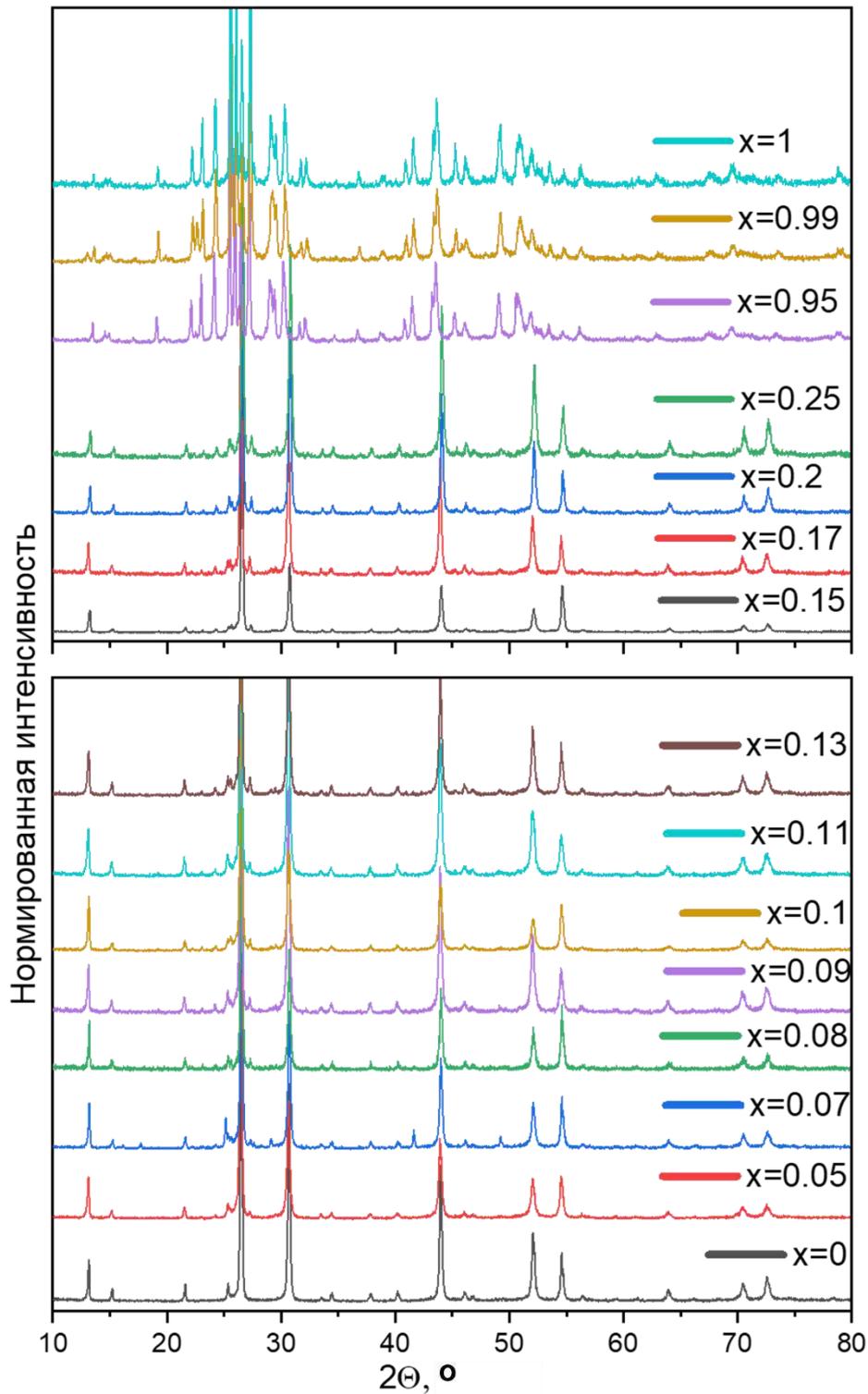


Рисунок 31. Рентгенофазовый анализ $Cs_{2-x}Sn_{1-x}Ga_xI_{6-2x}$ ($x=0-1$).

Образцы серии ТР были синтезированы в малых (0.05 ммоль) избытках элементарного йода для получения избытка паров аниона в реакционной среде. Это позволяет получить материалы с меньшей концентрацией дефектов по анионной подрешетке, как было доказано в литературе для аналогичных составов [147-150]. В то же

время, в ряде работ авторы считают, что избыток аниона может приводить к ухудшению оптоэлектронных свойств материалов. Мы предположили, что октаэдрические позиции Sn^{4+} в структуре Cs_2SnI_6 являются наиболее предпочтительными для гетеровалентного замещения на катион Ga^{3+} (0.620 Å в октаэдрическом окружении), поскольку ионный радиус катиона Sn^{4+} (0.690 Å) слегка больше, чем Ga^{3+} .

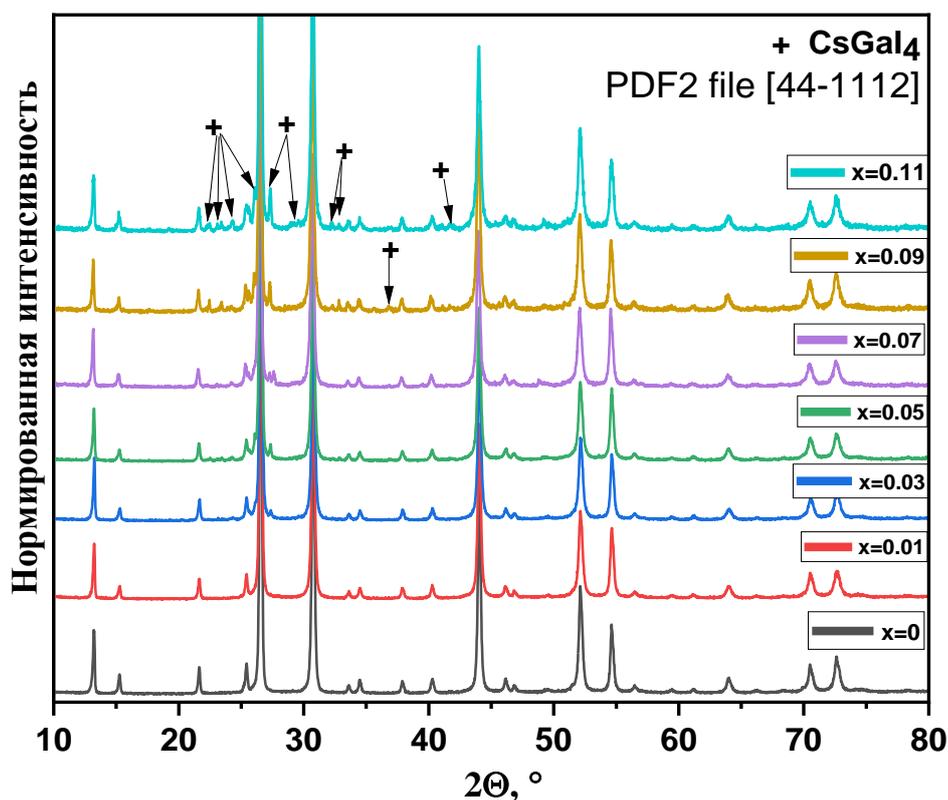
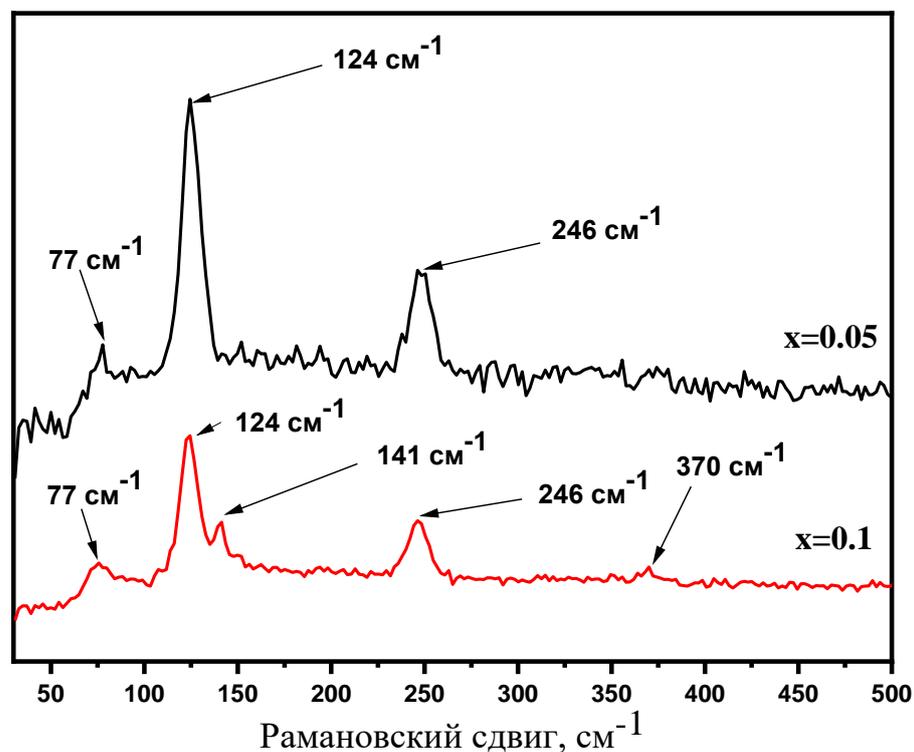


Рисунок 32. Дифрактограммы $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{I}_6$ (где $x=0 - 0.11$ процент замещения олова на галлий).

Из дифрактограмм образцов (рисунок 32) видно, что при степени замещения $x=0.03$ и больше на рентгенограммах наблюдаются примесные рефлексы, которые относятся к фазе CsGaI_4 . Смещения максимумов на дифрактограммах легированных образцов относительно чистой фазы ($x=0$) или существенного уменьшения (или увеличения) параметров элементарной ячейки (таблица 9), рассчитанных по методу Ле Бэйля, не наблюдали. Расчетный параметр элементарной ячейки a для нелегированной фазы перовскита Cs_2SnI_6 составил 11.6416 (8) Å, что близко к литературным данным (11.630 (10) Å, согласно файлу PDF2 [73-330]).

Таблица 9. Рассчитанные параметры решетки образцов серии TP.

x	фаза	a, Å	V, Å ³	Rp, %	wRp, %	GOF (χ^2)
0	Cs ₂ SnI ₆	11.6416 (8)	1577.75 (11)	7.55	10.63	1.62
0.01	Cs ₂ SnI ₆	11.6418 (9)	1577.85 (13)	7.37	10.42	1.50
0.03	Cs ₂ SnI ₆	11.6411 (5)	1577.58 (7)	5.59	8.69	1.31
0.05	Cs ₂ SnI ₆	11.6426 (5)	1578.17 (7)	6.11	9.26	1.3
0.07	Cs ₂ SnI ₆	11.6411 (3)	1577.57 (4)	7.14	10.54	1.29
0.09	Cs ₂ SnI ₆	11.6398 (7)	1577.04 (9)	9.48	14.14	1.19
0.11	Cs ₂ SnI ₆	11.6407 (9)	1577.41 (12)	9.03	13.35	1.15

Рисунок 33. Рамановские спектры Cs₂Sn_{1-x}Ga_xI_{6-x} (для x=0.05 и 0.1).

Образцы с 5% и 10% замещением исследовали методом КР спектроскопии. Колебательные моды в спектрах КР при 77 см⁻¹ и 124 см⁻¹ относятся к колебаниям октаэдров [SnI₆]²⁻. В спектре образца x=0.1 наблюдается также колебательная полоса при 141 см⁻¹, которую можно отнести к симметричным валентным колебаниям связей Ga-I в тетраэдрах [GaI₄]⁻. Частота колебания данной моды отличается от теоретической, что связано с изменением длин связей Ga-I. Так как спектры регистрировались в резонансных

условиях, при 246 см^{-1} и 370 см^{-1} наблюдаются гармоники 2-го и 3-го порядка соответственно.

Для исследования влияния легирования галлием на процесс кристаллизации фазы Cs_2SnI_6 был проведен микроскопический анализ морфологии свежеприготовленных образцов (до измельчения) методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Чтобы правильно оценить распределение галлия по объему образца, отожженные материалы были разделены на несколько частей, чтобы можно было исследовать поверхность и скол (объем) (рисунок 34).

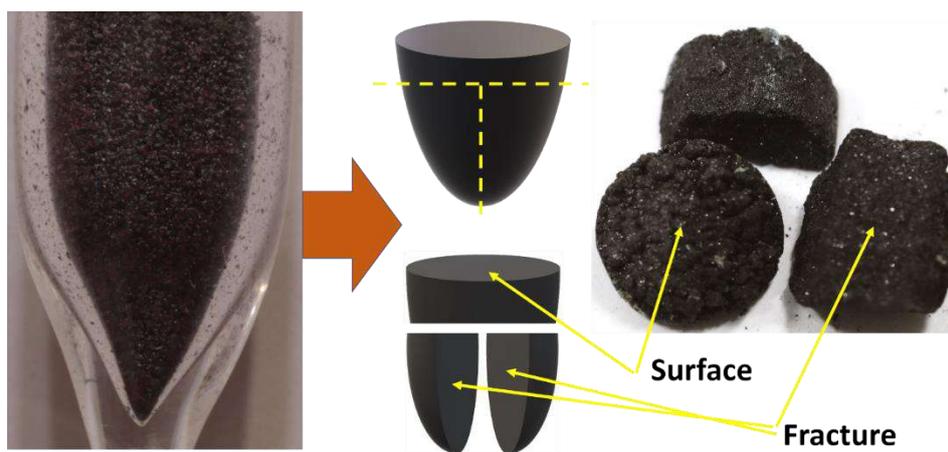


Рисунок 34. Оптическая фотография примера образца для СЭМ.

На изображениях СЭМ (рисунок 35) мы видим, что в среднем сферические зерна размером 100–200 микрон состоят из кристаллитов разных размеров и форм. Заметно также, что характерный размер зерен увеличивается от единиц до $\sim 30\text{ мкм}$ при повышении содержания галлия в составе. Это может быть связано с тем, что примесная фаза CsGaI_4 имеет низкую $T_{\text{пл}}$ и ведет себя как флюс (присутствует на межзеренных границах) по отношению к фазе Cs_2SnI_6 , которая при выбранных условиях синтеза находится в твердом состоянии и тем самым происходит рост зерен.

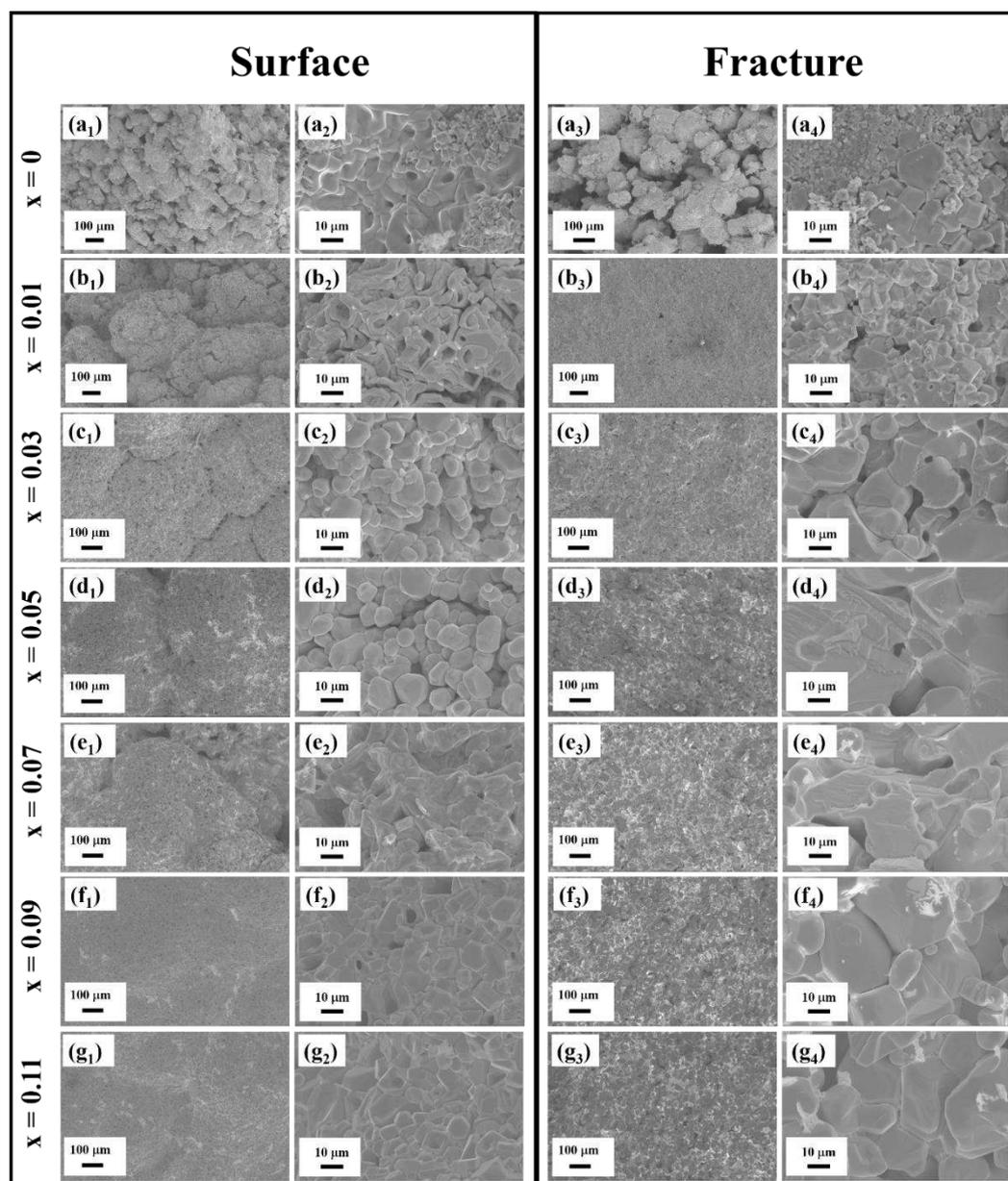


Рисунок 35. Микроструктура поверхности и скола образцов $Cs_2Sn_{1-x}Ga_xI_{6-x}$ (где $x=0 - 0.11$) при разных увеличениях.

Как видно из рисунка 36 а-б, химического контраста мы не наблюдаем, однако по карте распределения элементов (36-в) можно наблюдать избыточное содержание галлия в отдельных кристаллических зернах.

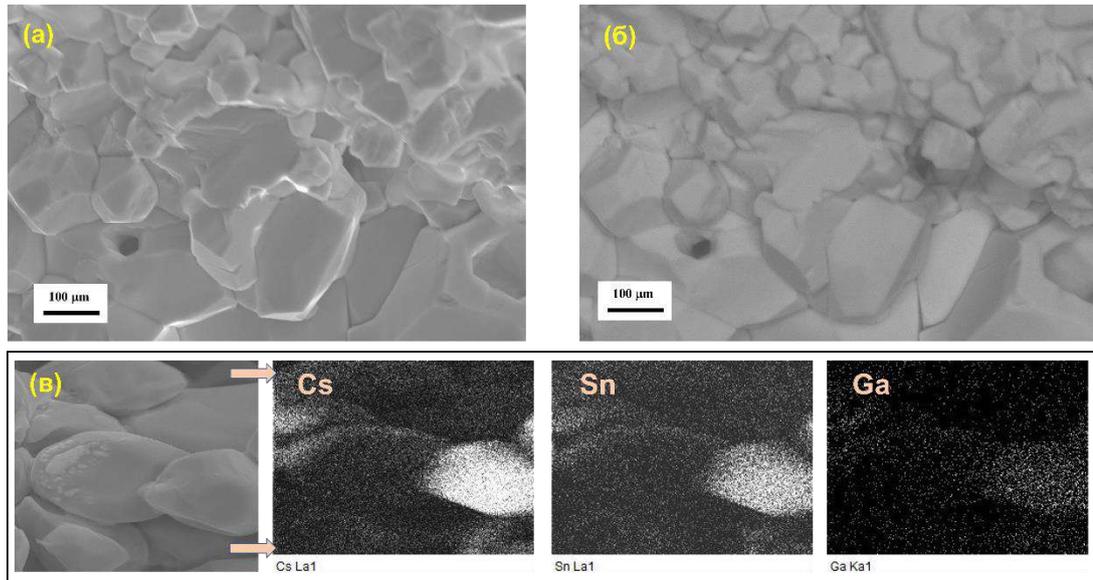


Рисунок 36. (а) микроструктура, (б) химический контраст (обратно отраженные электроны) и (в) карта распределения элементов образца $Cs_2Sn_{1-x}Ga_xI_{6-x}$ ($x=0.03$).

Так же стоит отметить, что согласно элементному анализу состава (рисунок 37-а, спектры 1,5,6) галлий распределяется по объему образца неравномерно и содержится в избытке в более мелких кристаллитах (которые находятся между большими зернами) в большем количестве. Это соответствует вышесказанному выше предположению о росте зерен Cs_2SnI_6 в расплаве с увеличением размера с увеличением доли флюса. В больших зернах (рисунок 37-а, спектр 3) содержится примерно столько же галлия, сколько добавляли в шихту (3% замещения, $x=0.03$).

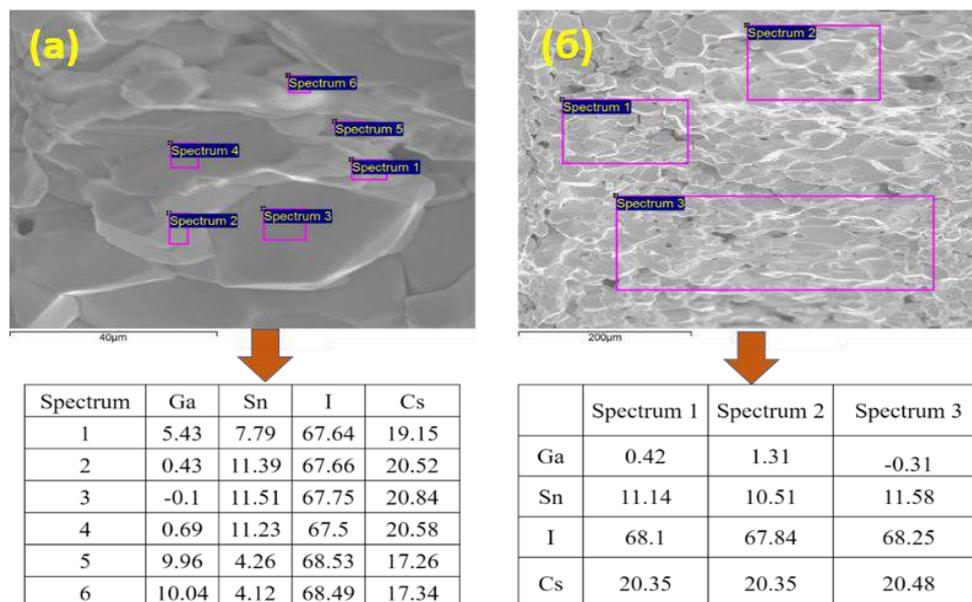


Рисунок 37. Элементный анализ состава образца $Cs_2Sn_{1-x}Ga_xI_{6-x}$ ($x=0.03$).

Элементный анализ других образцов группы ТР приведены в дополнительных материалах, после списка цитируемых трудов (рисунки Д1-Д3).

Для исследования оптических свойств материалов были проанализированы спектры оптического поглощения образцов в диапазоне длин волн 400–2000 нм (рисунок 38-а). С ростом концентрации галлия в составе изменение края поглощения не происходит. Оценочные значения оптической запрещенной зоны образцов находятся в диапазоне 1.23–1.22 эВ (рисунок 38-б). Профили спектров поглощения соответствуют прямозонным полупроводникам, а широкая полоса поглощения, которая наблюдается в диапазоне от ~400 до ~850 нм, соответствует электронным переходам из максимума валентной зоны (VBM) в минимум зоны проводимости (CBM). Какими именно атомными орбиталями обусловлены эти переходы, обсуждалось выше в литературном обзоре в разделах 2.3.1.2. и 2.3.1.3..

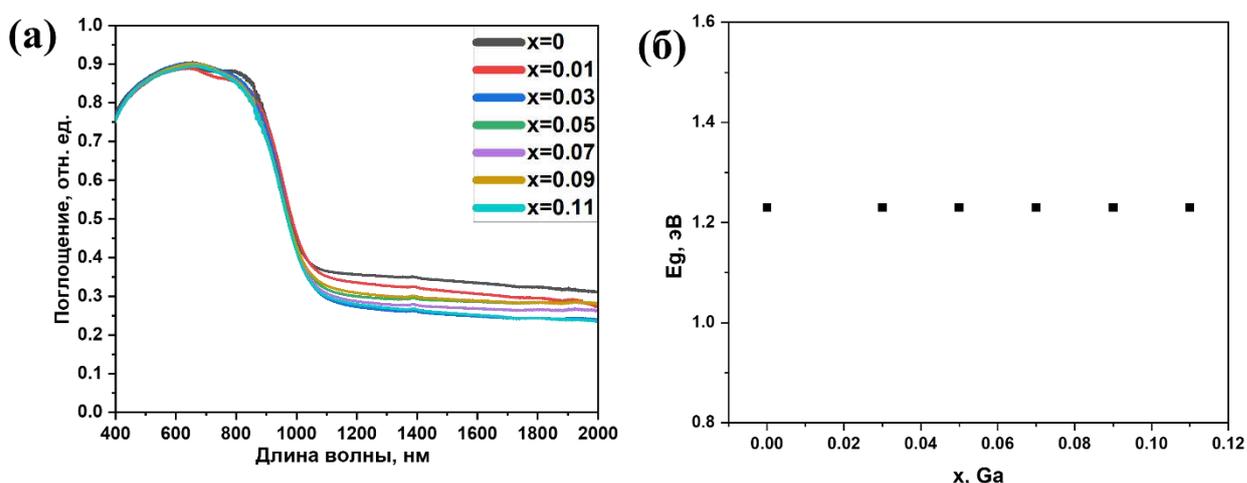


Рисунок 38. Спектры оптического поглощения (а) и зависимость E_g от степени замещения (б) для фаз составов $Cs_2Sn_{1-x}Ga_xI_{6-x}$ ($x=0 - 0.11$).

Уменьшение интенсивности поглощения в области «хвоста» спектров по мере увеличения концентрации галлия в образцах, свидетельствует об уменьшении энергии E_U (таб. 10), что говорит о понижении степени структурного разупорядочения и локализованных электронных состояний вблизи валентной зоны и зоны проводимости, ответственных за «размытие» края поглощения.

Таблица 10. Энергия оптической E_g и энергия E_U для $Cs_2Sn_{1-x}Ga_xI_{6-x}$ ($x=0 - 0.11$).

x	0	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09	0.11
E_g , эВ	1.23	1.23	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22
E_U , мэВ	215	217	195	176	207	210	204

4.2.1.2. Составы $\text{Cs}_2\text{Sn}^{4+}_{1-x}\text{Sn}^{2+}_{3x}\text{Ga}^{3+}_{2x}\text{I}_{6-8x}$

Как в случае с ТР фаз составов $\text{Cs}_2\text{Sn}^{4+}_{1-x}\text{Sn}^{2+}_{3x}\text{Ga}^{3+}_{2x}\text{I}_{6-8x}$ подразумевают частичное замещение олова 4+, но также и его частичное восстановление до 2+ металлическим галлием. Эти составы выходят за рамки тройной системы, показанной на треугольнике составов (рисунок 30). Серия образцов восстановленного состава (BC) со степенями замещения $x=0-0.15$ были получены и исследованы рентгенофазовым анализом. Согласно проведенному анализу, на дифрактограммах (рисунок 39) присутствуют рефлексы трех фаз. Основная фаза $\alpha\text{-Cs}_2\text{SnI}_6$, примесные фазы - две модификации CsSnI_3 , а именно: В- $\gamma\text{-CsSnI}_3$ (PDF-2 файл [71-1898]) и В- $\beta\text{-CsSnI}_3$ (PDF-2 файл [80-2138]). Интенсивность и количество характерных для CsSnI_3 рефлексов увеличивается с увеличением процентного содержания галлия в образцах ($0 \rightarrow 0.15$). При этом на дифрактограммах не наблюдаются рефлексы каких-либо иодогаллатов и иодидов галлия (CsGaI_4 , GaI_3 , CsGa_2I_7).

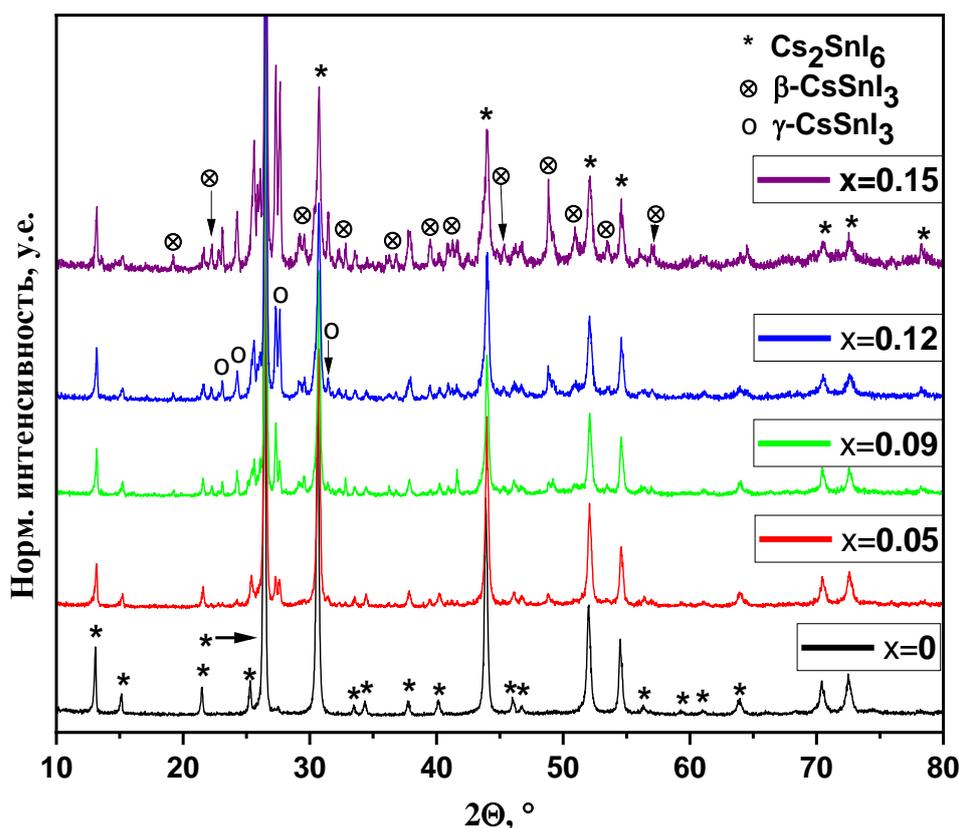


Рисунок 39. Дифрактограммы составов BC ($x=0-0.15$).

Расчетные значения параметров элементарной ячейки фазы $\alpha\text{-Cs}_2\text{SnI}_6$ и иодостанната В- $\gamma\text{-CsSnI}_3$ представлены в Таблице 11. Значения параметров обеих фаз изменяются немонотонно, что можно объяснить неравномерностью распределения примеси галлия и собственных дефектов в образцах, а также недостаточно высоким качеством исходных дифрактограмм.

Таблица 11. Рассчитанные параметры ячейки BC ($x=0-0.15$).

x	фаза	a, Å	c, Å	V, Å ³	Rp,%	wRp,%	GO F
0	Cs ₂ SnI ₆	11.6416 (8)		1577.7 (11)	7.55	10.63	1.62
0.05	Cs ₂ SnI ₆	11.6438 (3)		1578.6 (2)	9.8	14.17	1.17
	CsSnI ₃	8.7252 (1)	6.2673 (2)	477.1 (7)			
0.09	Cs ₂ SnI ₆	11.6482 (1)		1580.4 (2)	10.16	14.8	1.22
	CsSnI ₃	8.7339 (8)	6.257 (1)	477.2 (6)			
0.12	Cs ₂ SnI ₆	11.647 (1)		1580.2 (2)	10.64	15.01	1.2
	CsSnI ₃	8.6995 (2)	6.3718 (24)	482.2 (8)			
0.15	Cs ₂ SnI ₆	11.664 (2)		1587.1 (2)	11.81	16.43	1.27
	CsSnI ₃	8.6016 (2)	6.2341 (2)	461.2 (10)			

По наличию фазы CsSnI₃ в составе образцов серии BC можно говорить об успешном частичном восстановлении олова Sn⁴⁺ галлием до Sn²⁺. Для подтверждения этого, методом Мёссбауэровской спектроскопии проанализировали степень окисления атомов олова в обеих сериях образцов (TP и BC). На рисунке 40 показаны характерные Мёссбауэровские спектры ¹¹⁹Sn для образцов BC ($x = 0; 0.05; 0.09$) после 2 суток сбора спектров. В Мёссбауэровских спектрах серии BC ($x = 0.05$ и 0.09) отмечено наличие основного заметно неразрешенного резонансного синглета, характерного для Sn⁴⁺ (изомерный сдвиг $\delta=1.36$ мм/с, квадрупольное расщепление $v=0.15$ мм/с) и наблюдается один маленький дублет, соответствующий Sn²⁺ (изомерный сдвиг $\delta = 3.84$ мм/с и $\delta = 3.72$ мм/с для $x = 0.05$ и $x = 0.09$ соответственно).

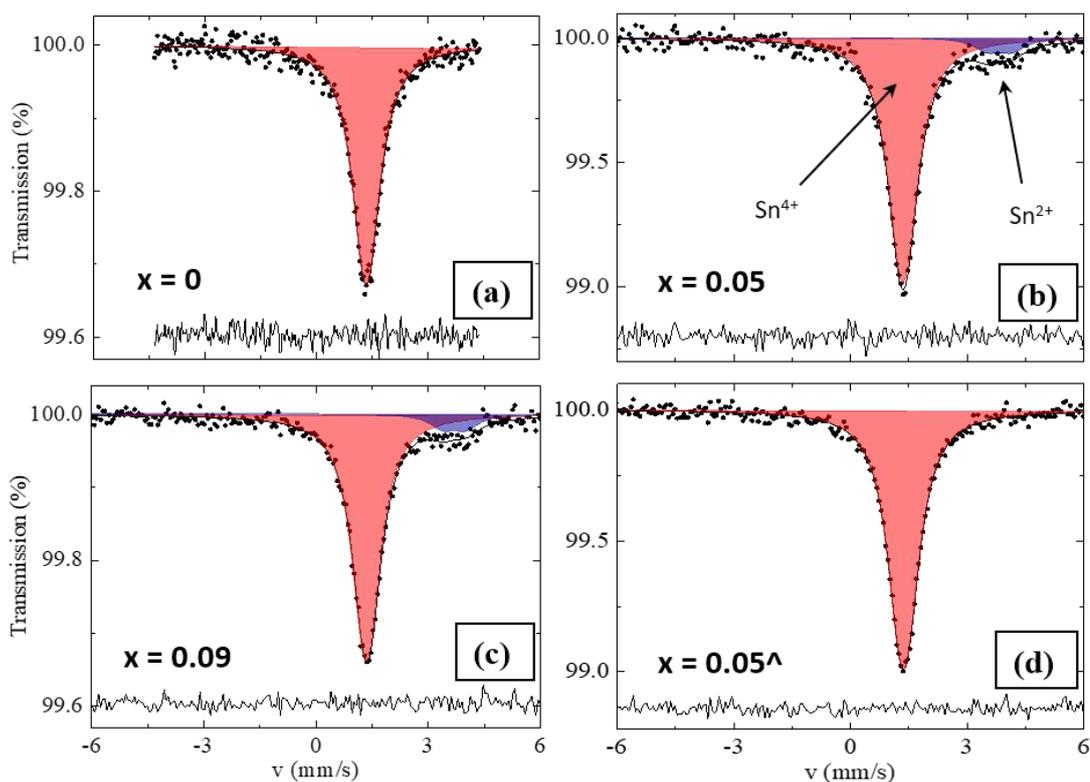


Рисунок 40. (a-c) Мёссбауэровские спектры образцов ВС ($x=0-0.09$). (d) спектр образца с $x=0.05$ из серии TP, для сравнения.

Для серии ВС данные Мёссбауэровской спектроскопии не противоречат результатам рентгенофазового анализа фазового состава. Кроме того, экспериментальные значения сверхтонких параметров соответствуют ранее опубликованным данным для трех представленных отдельных фаз. Наличие Sn^{2+} в оксидном окружении не было обнаружено.

Сверхтонкие параметры фаз приведены в таблице 12. Присутствия ионов Sn^{2+} в образце серии TP не обнаружено.

Таблица 12. Сверхтонкие параметры Мёссбауэровских спектров ^{119}Sn образцов ВС ($x=0-0.09$) и TP (0.05^A), при комнатной температуре.

серия	x	Tin type	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	W (mm/s)	A (%)
BC	0.00	Sn^{4+}	1.36(1)	0.15(4)	0.85*	100
	0.05	Sn^{4+}	1.35(1)	0.18(3)	0.85*	91.4(9)
		Sn^{2+}	3.84(8)	0.31(7)	0.85*	8.6(9)
	0.09	Sn^{4+}	1.36(1)	0.17(3)	0.85*	90.9(7)
Sn^{2+}		3.72(7)	0.30(6)	0.85*	9.1(7)	
TP	0.05^A	Sn^{4+}	1.37(1)	0.22(2)	0.85*	100

*фиксированные значения; W — полная ширина на половине высоты; A — процентная площадь спектра; Δ — квадрупольное расщепление; δ — изомерный сдвиг.

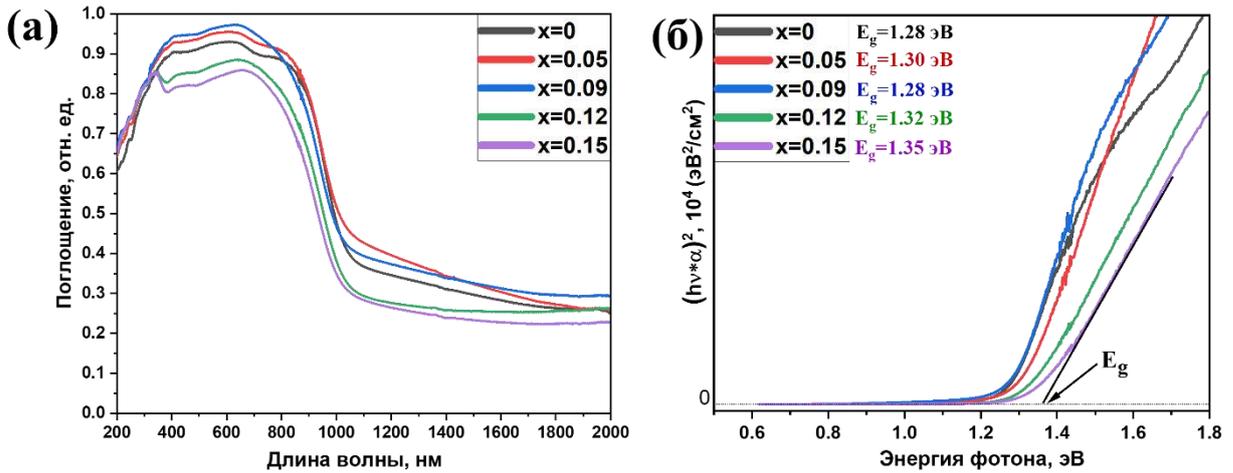


Рисунок 41. Спектры оптического поглощения (а) и график Тауца (б) для составов ВС ($x=0 - 0.15$).

В отличие от спектров поглощения образцов ТР, в спектрах ВС наблюдается небольшое смещение края поглощения в сторону меньших длин волн и уменьшение интенсивности поглощения по мере увеличения концентрации галлия. Таким образом, рассчитанные значения ширины запрещенной зоны (E_g) составили для фазы Cs_2SnI_6 1.28 эВ, а для смешанного состава $x=0.15$ – около 1.35 эВ. Увеличение энергии оптической E_g легко объяснить дополнительным поглощением фазой $\beta\text{-CsSnI}_3$, которая имеет больше E_g по сравнению с Cs_2SnI_6 .

4.2.2. Фазы в системе CsI-SnI₄-InI₃²

В системе с индием также как и в случае системы с галлием исследовали две серии образцов, а именно Cs₂Sn_{1-x}In_xI_{6-2x} и Cs_{2-x}Sn_{1-x}In_xI_{6-2x} как представлено в концентрационной сетке (рисунок 42).

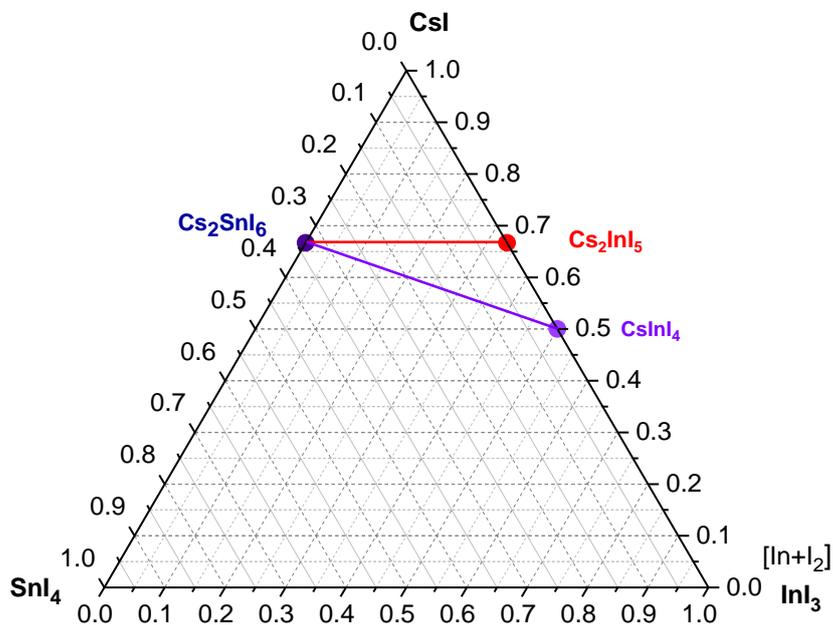


Рисунок 42. Концентрационная сетка системы CsI-SnI₄-InI₃.

По данным РФА, составы Cs_{2-x}Sn_{1-x}In_xI_{6-2x} состоят из двух фаз Cs₂SnI₆ и CsInI₄ (PDF-2 file [76-2101]). Образование твердых растворов или других фаз не наблюдался.

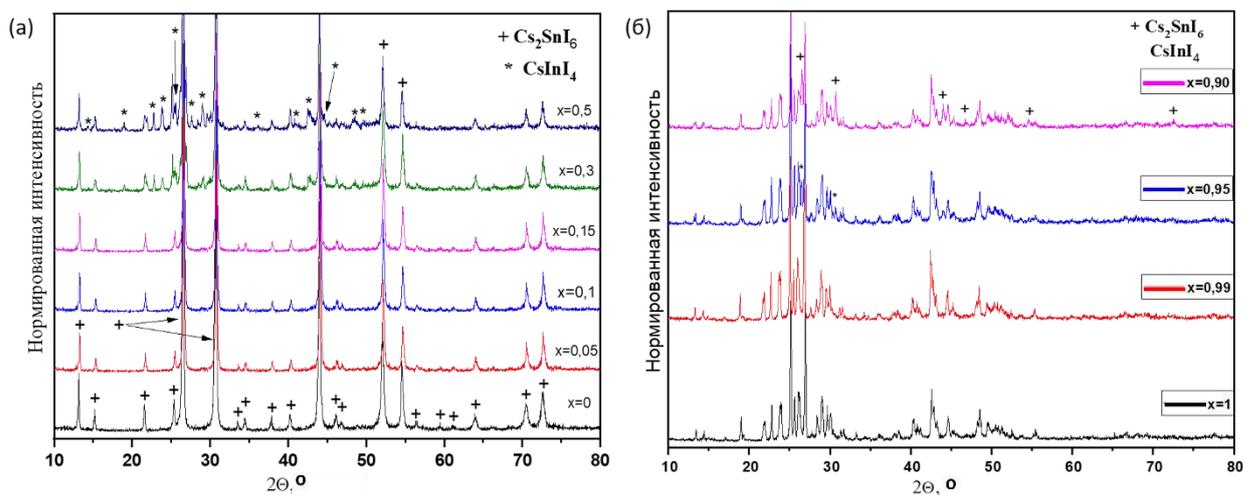


Рисунок 43. РФА составов Cs_{2-x}Sn_{1-x}In_xI_{6-2x} (x=0-1) (а) вблизи Cs₂SnI₆ и (б) вблизи CsInI₄.

² При подготовке данного раздела диссертации использована статья автора:

Shodruz T Umedov, Anastasia V Grigorieva, Leonid S Lepnev, Alexander V Knotko, Koji Nakabayashi, Shin-ichi Ohkoshi, Andrei V Shevelkov. Indium Doping of Lead-Free Perovskite Cs₂SnI₆ // Frontiers in Chemistry. 2020. 8. 564.

В отличие от составов $Cs_{2-x}Sn_{1-x}In_xI_{6-2x}$ в серии образцов $Cs_2Sn_{1-x}In_xI_{6-x}$ по данным РФА наблюдался образование однофазных составов при замещении олова индием до 14%. Наличие рефлексов примеси прекурсора CsI (PDF-2 файл [6-311]) в некоторых образцах, возможно, связано с нарушением изначальной стехиометрии в ходе приготовления образцов.

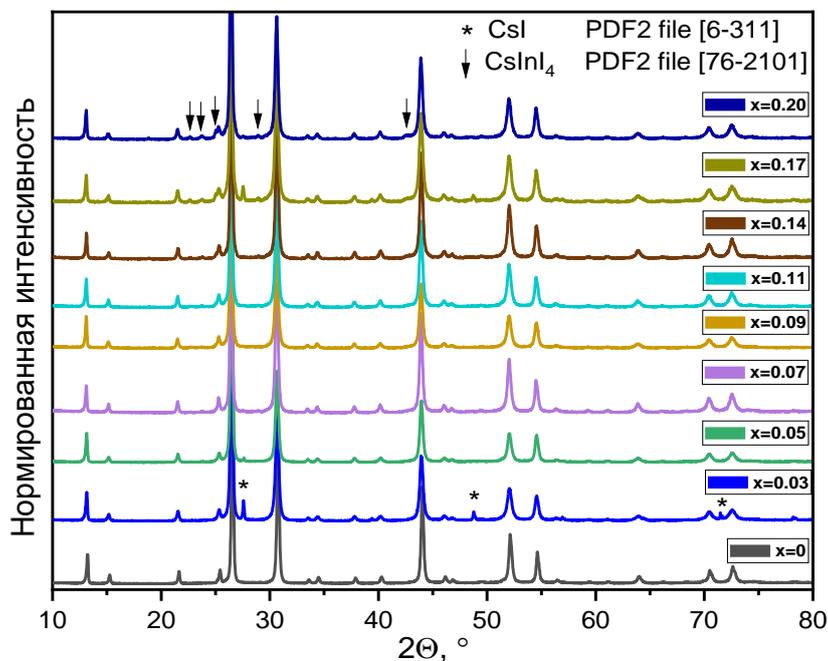


Рисунок 43. РФА составов $Cs_2Sn_{1-x}In_xI_{6-x}$.

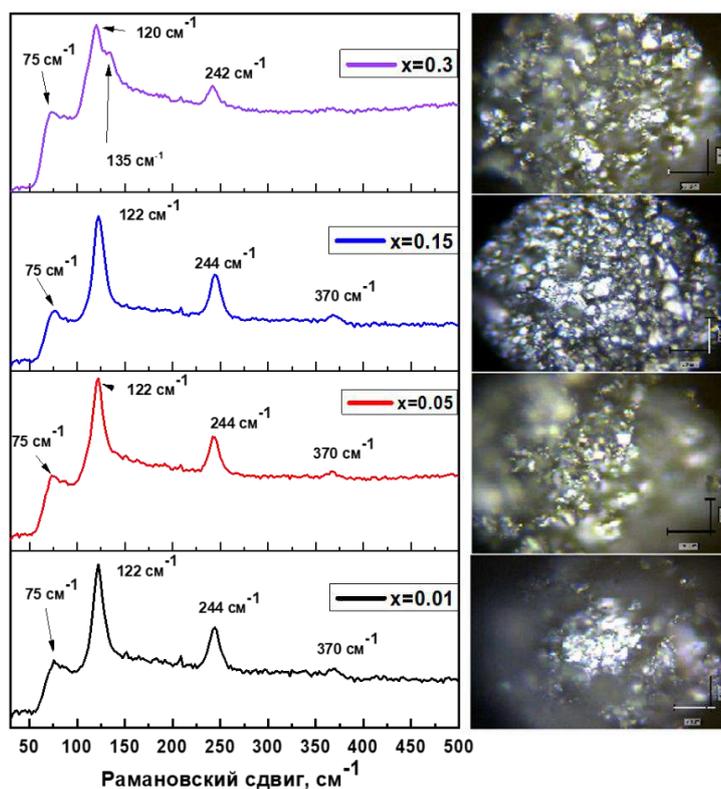


Рисунок 44. Рамановские спектры составов $Cs_2Sn_{1-x}In_xI_{6-x}$ ($x=0.01-0.3$).

В рамановских спектрах образцов присутствуют наиболее интенсивные колебательные моды $\nu(A_{1g})$ — 122 см^{-1} , и $\delta(F_{2g})$ — 75 см^{-1} , которые относятся к колебаниям октаэдров $[\text{SnI}_6]^{2-}$, а именно, $\nu(A_{1g})$ – симметричное растяжение связей Sn–I; $\delta(F_{2g})$ — асимметричный изгиб I–Sn–I [88, 133, 151-153]. Поскольку Cs_2SnI_6 прекрасно поглощает в видимой области спектра, возбуждение зеленым лазером (длина волны 514.4 нм) приводит к возбуждению гармоник второго и третьего порядка на частотах 244 и 366 см^{-1} за счет сильного резонанса.

Рассчитанные параметры элементарной ячейки (таблица 13) слегка уменьшаются при росте концентрации индия в составе, что может указывать на образование твердых растворов замещения. При успешном замещении Sn^{4+} в Cs_2SnI_6 на In^{3+} ожидалось увеличение параметров элементарной ячейки, поскольку у In^{3+} в октаэдрическом окружении ионный радиус больше (0.8 \AA), чем у Sn^{4+} (0.69 \AA). Однако мы наблюдаем обратную ситуацию. Мы предполагаем, что при замещении In^{3+} будет находится в искаженном октаэдрическом окружении и характеризоваться меньшим ионным радиусом (так для тетраэдрического окружения расчетный ионный радиус In^{3+} 0.62 \AA) меньше, чем у олова, что объясняет уменьшение параметра элементарной ячейки. Кроме того, может играть роль дефектность в анионной подрешетке. Предположительно, увеличение концентрации вакансий в анионной подрешетке приводит к эффективному уменьшению параметров ячейки Cs_2SnI_6 .

Таблица 13. Параметры элементарной ячейки составов $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_{6-x}$.

x	a. \AA	V. \AA^3	GOF	Rp. %	wRp. %
0	11.6406 (9)	1577.3 (1)	1.61	7.8	10.91
0.01	11.6386 (8)	1576.5 (2)	1.6	7.9	10.65
0.03	11.6316 (9)	1573.7 (1)	1.56	6.18	8.65
0.05	11.6288 (8)	1572.5 (1)	1.37	4.8	7.15
0.07	11.6276 (8)	1572.07 (1)	1.27	5.95	8.17
0.09	11.6227 (4)	1570.07 (6)	1.26	5.56	7.65
0.11	11.6282 (6)	1572.3 (9)	1.23	4.98	7.14
0.14	11.6287 (8)	1572.5 (1)	1.22	6.59	9.13
0.17	11.6264 (7)	1571.5 (1)	1.23	6.32	8.91
0.2	11.6283 (4)	1572.3 (6)	1.33	6.42	9.05

Общие тенденции в изменении в микроструктуры и элементного состава примерно схожи с составами с галлием. До 14 % замещения наблюдается равномерное распределение индия по составу образцов. При $x = 0.14$ на картах элементного состава образцов видны мелкозернистые участки повышенного содержания индия. По сравнению с галлий-содержащими составами, у составов $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_{6-x}$ размеры кристаллитов не сильно увеличиваются и составляют около 5-10 мкм.

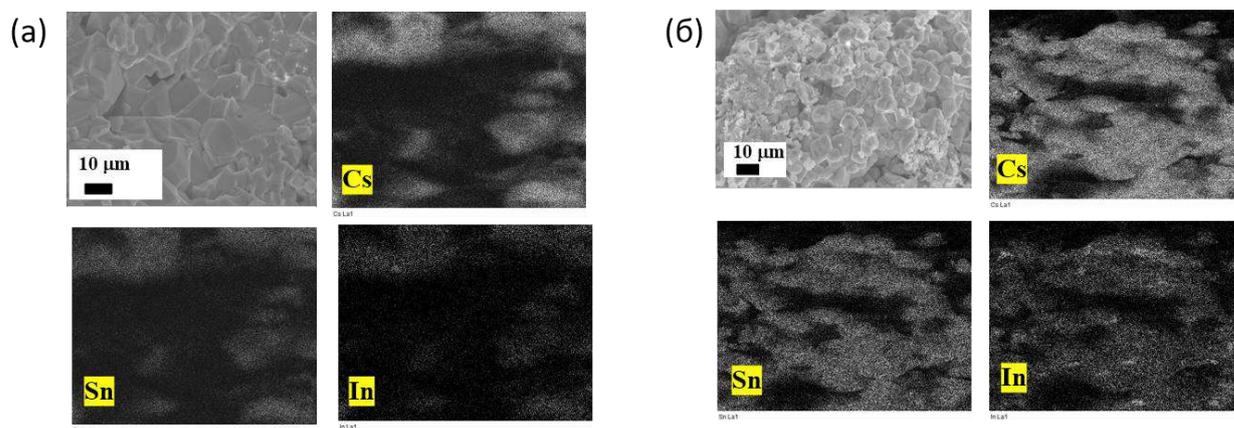


Рисунок 45. Микрофотографии и карты распределения элементов по объемы образцов (а) $x=0.07$ и (б) $x=0.14$.

Что касается оптических свойств, подобно составам $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{I}_{6-x}$, в спектрах оптического поглощения образцов $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_{6-x}$ значимого смещения края поглощения не наблюдается ($E_g = 1.23 \pm 0.02$ эВ), однако интенсивность поглощения в области «хвоста» спектра и соответственно энергия E_U (таб. 14) намного меньше, чем у галлий-содержащих образцов.

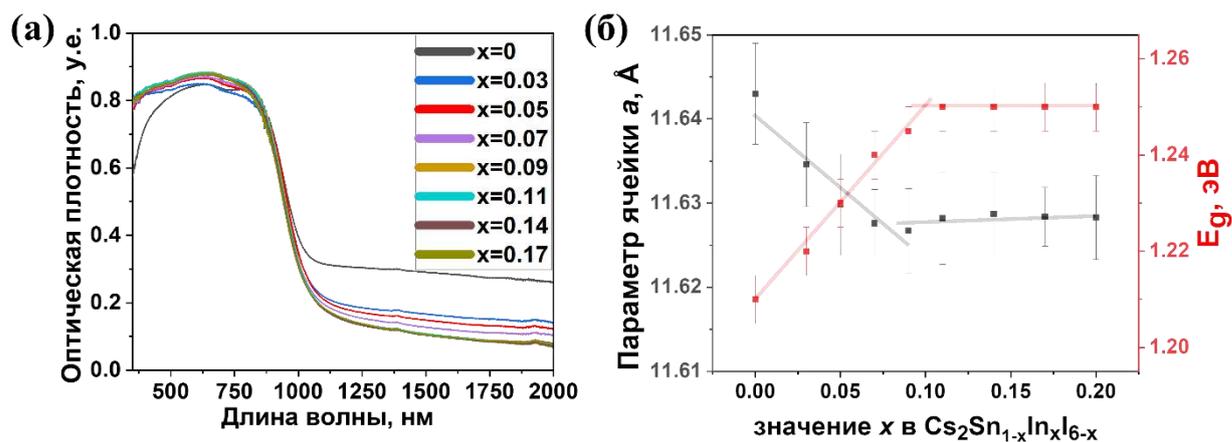


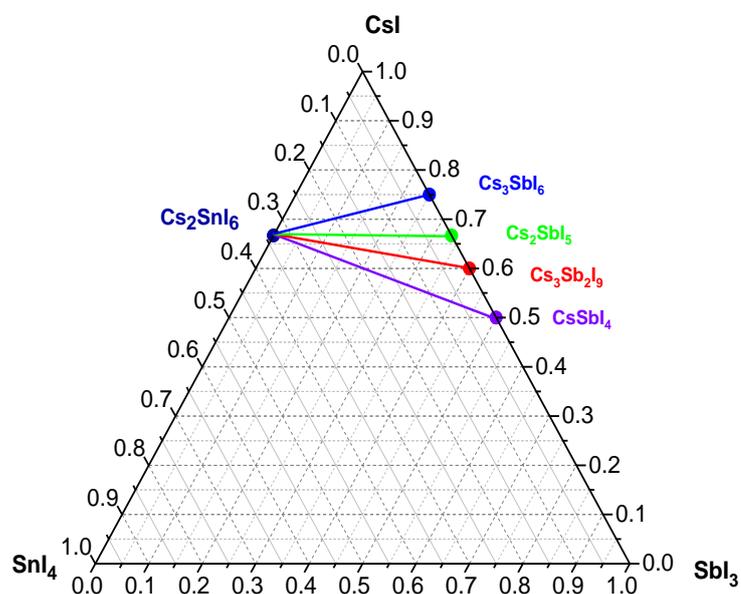
Рисунок 46. Спектры оптического поглощения (а) и (б) зависимость энергии запрещенной зоны и параметра элементарной ячейки от степени замещения фаз составов $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_{6-x}$ ($x=0-0.2$).

Таблица 14. Энергия оптической E_g и E_U для $Cs_2Sn_{1-x}In_xI_{6-x}$ ($x=0 - 0.11$).

x	0	0.03	0.05	0.07	0.09	0.11	0.14	0.17	0.20
E_g , эВ	1.23	1.22	1.23	1.24	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25
E_U , мэВ	215	178	168	164	157	162	162	167	170

4.2.3. Фазы в системе CsI-SnI₄-SbI₃

В этой системе рассматривались 4 серии составов (CS1, CS2, CS3 и CS4; подробнее в экспериментальной части), как можно увидеть из рисунка 47. Синтез при низких температурах (300°C) не привел к образованию однофазных по внешнему виду образцов. На стенках ампул всегда наблюдались красно-оранжевые кристаллы SbI₃, несмотря на варьирование скорости нагрева/охлаждения и времени отжига. Поэтому было интересно, что кристаллизуется, если все компоненты системы перевести в расплав. Отжиг был проведен при 620°C, что выше температуры плавления иодида цезия (самого тугоплавкого компонента). При высоких температурах отжига образцы выглядели максимально однородно.

Рисунок 47. Концентрационная сетка системы CsI-SnI₄-SbI₃.

По результатам РФА все серии образцов состоят из основной фазы Cs₂SnI₆ и содержат примеси прекурсоров. Наибольший интерес вызывают составы на разрезе Cs₂SnI₆ – Cs₃SbI₆ (далее CS1), так как фаза Cs₃SbI₆ по теоретическим расчетам является кубической и в этом разрезе ожидалось образование твердых растворов замещения. На рисунке 48 приведены дифрактограммы серии CS1. Дифрактограммы остальных составов

приведены в дополнительных материалах работы (рис. Д9-Д12). Монотонного смещения наиболее сильных рефлексов в сторону больших или меньших углов 2Θ для серии CS1 не наблюдалось. Рассчитанные параметры элементарной ячейки (см. табл. 15) не соответствуют закону Vegarda, поэтому образование твердых растворов замещения на основе Cs_2SnI_6 замещенного сурьмой не было подтверждено данными РФА.

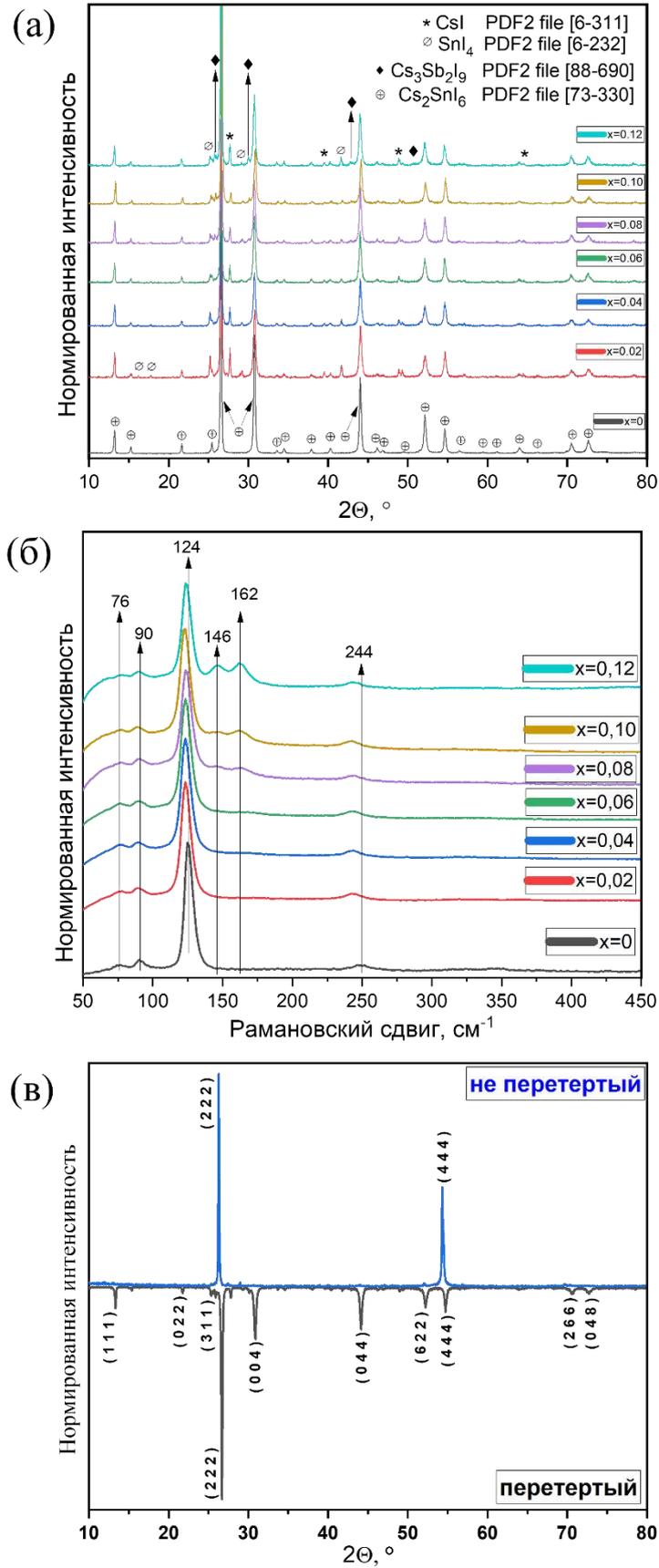


Рисунок 48. Дифрактограммы (а) и спектры КР (б) образцов CS1 , (в)- дифрактограмма образца $x=0,1$ (серии CS1) до и после измельчения.

Установлено (рис. 48-в), что для этой группы образцов по мере увеличения содержания сурьмы интенсивность рефлексов (311) при $2\Theta \sim 25.38^\circ$ и (622) при $2\Theta \sim 52.12^\circ$ уменьшалась. Начиная с $x = 0.04$, рефлекс (311) фазы Cs_2SnI_6 полностью исчез, вероятно, в результате кристаллографического текстурирования. Такое поведение наблюдалось только в образцах серии CS1.

Таблица 15. Сравнение рассчитанных параметров элементарной ячейки фазы Cs_2SnI_6 в сериях составов CS1, CS2, CS3 и CS4 с данными для незамещенной фазы.

x	a , Å	V , Å ³	Figure of Merit
Чистая фаза Cs_2SnI_6			
0	11.6430 (1)	1578.3 (2)	165
серия CS1			
0.02	11.6416 (1)	1577.7 (3)	79
0.04	11.6389 (1)	1576.7 (3)	92
0.06	11.6419 (1)	1577.9 (4)	89
0.08	11.6443 (1)	1578.9 (3)	80
0.10	11.6466 (2)	1579.8 (5)	55
серия CS2			
0.04	11.6463 (1)	1579.7 (3)	96
0.07	11.6479 (2)	1580.3 (5)	65
0.1	11.6476 (2)	1580.2 (4)	74
серия CS3			
0.04	11.6444 (2)	1578.9 (4)	60
0.07	11.6476 (1)	1580.2 (3)	76
0.1	11.6449 (2)	1579.1 (4)	58
серия CS4			
0.04	11.6421 (1)	1578.0 (3)	70
0.07	11.6437 (5)	1578.6 (3)	71
0.1	11.6421 (2)	1577.9 (4)	67

Фазовый состав образцов серии CS1 дополнительно исследовали КР спектроскопией. Как можно увидеть на рисунке 48-б, основные колебательные моды при $\sim 76, 90, 124 \text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям октаэдров $[\text{SnI}_6]^{2-}$ в Cs_2SnI_6 . По мере увеличения концентрации сурьмы в составе образцов появляются две новые колебательные моды при

146 cm^{-1} и 162 cm^{-1} . Согласно литературным данным [154-156] эти колебательные моды могут относиться к колебаниям Sb-I в составе тетраэдров $[\text{SbI}_4]^-$. Но также, согласно работам [156-158], их можно отнести к колебаниям связей Sb-I (асимметричное и симметричное валентное колебание) в октаэдрическом окружении в составе $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$ с небольшим смещением (соответствующее изменению длины связи). Исходя из этого, трудно сказать в каком именно окружении будет находиться катион Sb^{3+} . Второй вариант остается более вероятным, так как при замещении олова сурьмой в Cs_2SnI_6 или внедрении в октаэдрические пустоты решетки должно происходить изменение длины связей, поскольку позиции олова и/или октаэдрические пустоты по размеру слегка меньше, чем ионный радиус сурьмы с КЧ 4-6 (0.80-0.76Å) [13]. Вероятно также сочетание двух состояний сурьмы в полученных образцах.

Для серии образцов CS1 наблюдается ступенчатый рост, особенно для образцов с $x = 0.04 - 0.1$. Во всех образцах встречаются частицы с гексагональным фронтом роста, ступенями на гранях кристаллитов, кроме состава $x = 0$. Образцы с $x = 0$ и 0.02 имеют более характерную для иодостанната(IV) цезия призматическую форму, для образца $x = 0.02$ дополнительно наблюдается образование ориентированных поликристаллических частиц с поперечным сечением 3 ± 1 мкм и длиной более 20 мкм с меньшим содержанием олова (по данным РСМА соотношение $\text{Cs} : \text{Sn} = 2 : 0.7$), что можно объяснить особенностями диффузии компонентов системы, помещенных в ампулу слоями, в ходе ампульного синтеза.

Для образцов со степенью замещения $x \geq 0.04$ наблюдается увеличение площади (развитие) граней (111), что может иметь разные причины. Наиболее вероятно, изменение морфологии кристаллитов связано с искажением ячейки Cs_2SnI_6 , что ожидаемо в результате образования твердого раствора замещения. Резкое изменение морфологии образцов серии CS1 от призматических зерен к (111)-текстурированным образцам наблюдается между образцами с $x = 0.02$ и 0.04. Вероятно, между этими составами находится граница предполагаемого твердого раствора замещения, или граница появления нового типа дефектов, или граница изменения характера распределения примеси.

Эффект текстурирования подтверждается анализом фазового состава $x = 0.04$, проведенного на неперетертом крупнокристаллическом образце. Показано, что серия рефлексов (111) имеет максимальную интенсивность, а другие серии рефлексов погасают и имеют интенсивность менее 10% от интенсивности рефлекса (111).

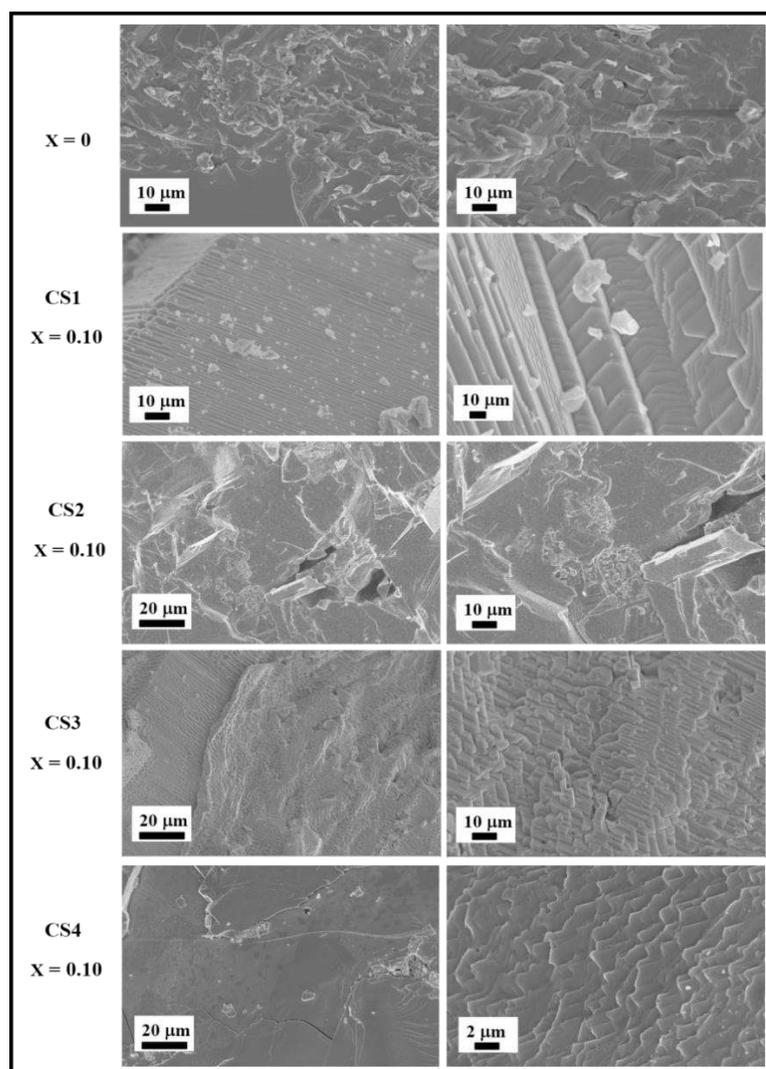


Рисунок 49. Сравнение микроструктуры образцов CS1, CS2, CS3 и CS4 (при $x=0.1$) с чистой фазой Cs_2SnI_6 .

Согласно результатам РСМА (смотрите доп. материалы рисунки Д13-Д22) все элементы в образцах распределены равномерно с ожидаемым изменением соотношения Sn и Sb в пределах погрешности метода. Наблюдаемые соотношения катионов отличаются от ожидаемых результатов, но демонстрируют равномерное распределение элементов в образцах. Образцы серии CS2 однородны и не имеют слоистой структуры, как для серии CS1. Кристаллы бесформенны, ближе к округлой форме, крупнее (~100 мкм) и имеют множество межзеренных границ. Размеры отдельных зерен составляют десятки микрометров. В то же время для этой группы образцов не было обнаружено ориентированного роста кристаллов.

Измельченные порошки всех четырех серий образцов с $x = 0-0.12$ имеют черный цвет. Чтобы понять, различаются ли спектральные характеристики фазы Cs_2SnI_6 в зависимости от процентного содержания сурьмы, были изучены спектры оптического

поглощения в диапазоне длин волн 350 – 2000 нм. Спектры оптического поглощения исходной фазы Cs_2SnI_6 и замещенных составов представлены на рисунке 50. Все спектры поглощения образцов, в целом, имеют профиль, аналогичный спектру поглощения незамещенным составом Cs_2SnI_6 . Изменение спектров представляет собой появление двух новых максимумов (плеч) поглощения. Первый представляет собой менее интенсивный пик около 1900 нм (~ 0.65 эВ). Второй, более интенсивный – при 1150–1200 нм (~ 1.05 эВ). По мере увеличения содержания сурьмы в образцах интенсивность новых пиков возрастает, а край спектров поглощения смещается в инфракрасную область («красный сдвиг»). В то же время, в спектрах поглощения образцов в ближнем ИК области отсутствуют вклады от поглощения прекурсорами (SnI_4 , SbI_3 , CsI), фазой $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, оксоиодидами олова и сурьмы. Спектры поглощения образцов специально загрязнённой чистой фазы Cs_2SnI_6 с прекурсорами (SnI_4 , SbI_3 , CsI) или фазой $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, по нашим экспериментальным данным и литературным сведениям, не показывают электронные переходы при энергиях 0.65 эВ и 1.05 эВ, которые обнаружены для предположительно Sb-замещенных образцов серий CS1, CS2, CS3, CS4.

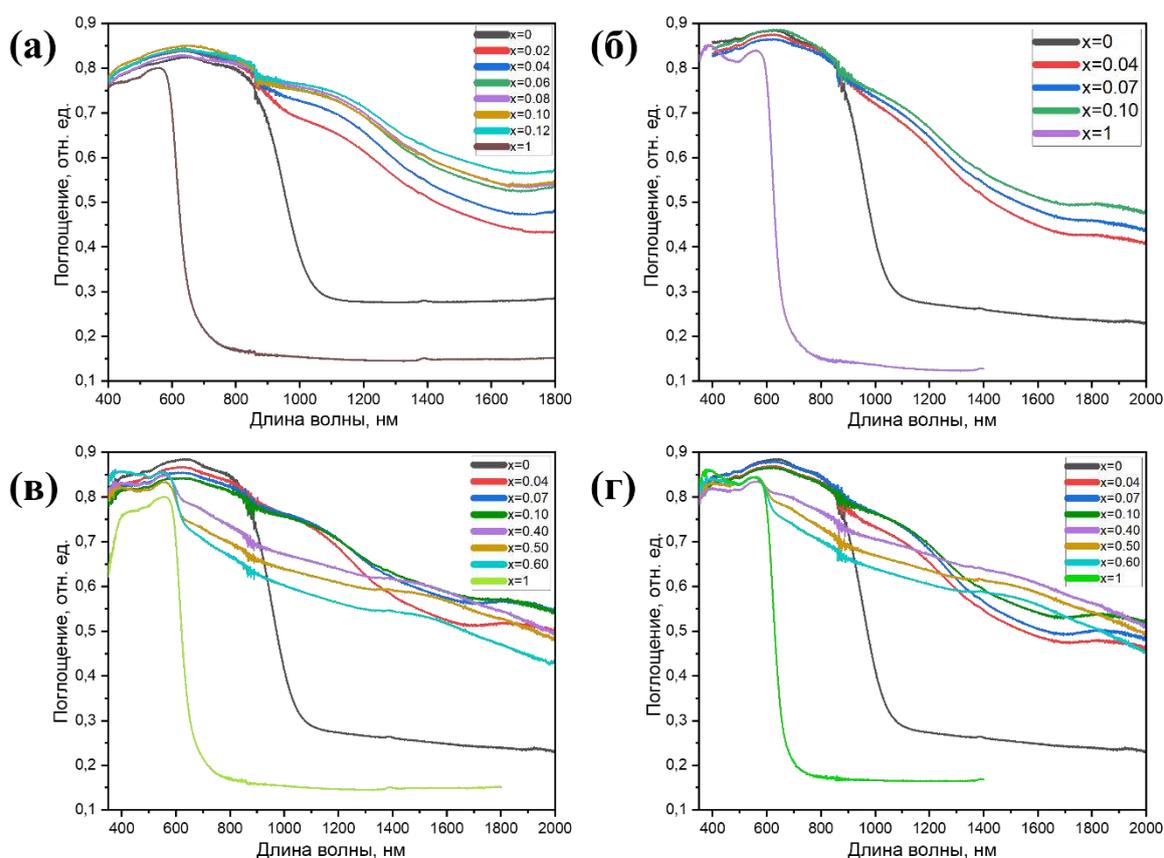


Рисунок 50. Спектры оптического поглощения образцов CS1, CS2, CS3 и CS4.

Из-за размытия края фундаментального поглощения трудно корректно оценить оптическую E_g построив график Тауца. Это размытие, как мы полагаем, вызвано большим

структурным беспорядком, о чем свидетельствует рассчитанная энергия E_U (таб. 16) для этих образцов.

Таблица 16. Энергия оптической E_g и E_U для $Cs_{2+x}Sn_{1-x}Sb_xI_6$ ($x=0 - 0.11$).

	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	1
E_g , эВ	1.23	-	-	-	-	-	-	1.93
E_U , мэВ	210	833	868	908	1069	1148	1225	188

С одной стороны, новые максимумы поглощения, обнаруженные для образцов вблизи состава $x=0$ во всех четырех сериях, могут быть связаны с образованием новой группы дефектов в кристаллической структуре кубического Cs_2SnI_6 и, как следствие, изменениями в зонной структуре. Соответствующие энергии электронных переходов, наблюдаемые в спектрах оптического поглощения в ближней ИК-области, следует сравнить с теоретическими собственными дефектами соединения Cs_2SnI_6 , которые рассмотрены в разделе 2.3.1.3. По этим данным, энергии переходов в диапазоне энергий 0.6–1.2 эВ могут ассоциироваться с V_I (0/+1), Sn_i (+2/+1 или 0/+1) и более редкими дефектами, такими как Sn_{Cs} (0/+1), Cs_{Sn} (-1/0 и 0/+1) и I_i (-1/0). Наиболее ожидаемым видом дефектов является вакансия иода в анионной подрешетке, очень типичной для фазы иодстанната(IV) цезия.

Однако стоит отметить, что в литературе, для близких к Cs_2SnI_6 соединений олова, например, Cs_2SnCl_6 [159-161], $(NH_4)_2SnCl_6$ [162], $[(CH_3)_3S]_2SnCl_6 \cdot H_2O$ [163], $[(CH_3)_4N]_2SnCl_6$ [164], как экспериментально, так и теоретически с помощью квантово-химических расчетов, доказана возможность замещения сурьмой Sb^{3+} олова Sn^{4+} . Квантово-химические расчеты показывают, что в данных составах после легирования сурьмой СВМ, которая образуется из гибридованных орбиталей $Sn 5s - Cl 3p$, остается неизменной, в то время как VBM, которая до легирования состояла только из $Cl 3p$ орбиталей, сильно изменится и будет образована гибридованными $Sb 5s - Cl 3p$ орбиталями, что должно привести к значительному сдвигу края поглощения в спектрах. Образование новых энергетических состояний в запрещенной зоне соответственно сопровождается новым электронным переходом, который наблюдается в виде нового максимума поглощения в полученных спектрах. Более того, поскольку Sb^{3+} имеет электронную конфигурацию $5s^2$, его оптическое поглощение и люминесценция в основном объясняются переходом S–P. Так как, типичный ион с конфигурацией ns^2 имеет основной энергетический уровень $1S^0$ и синглетные/триплетные возбужденные состояния $1P^1/3P^n$ ($n = 0, 1, 2$), можно ожидать переходы $1S^0 \rightarrow 1P^1$ и $1S^0 \rightarrow 3P^1$, которые разрешены

через колебания решетки и спин-орбитальное взаимодействие, соответственно, и являются источником излучательной рекомбинации, что объясняет новые полосы фотолюминесценции в легированных образцах.

4.2.4. Бинарная система CsI-MI₃

Как было сказано в разделе 2.4.4., кроме экспериментально полученных иодидов M³⁺, теоретически могут существовать ещё несколько: Cs₃GaI₆, Cs₂GaI₅, Cs₃Ga₂I₉, Cs₃InI₆, Cs₂InI₅, Cs₃In₂I₉, Cs₃SbI₆, Cs₂SbI₅ и CsSbI₄. Есть две причины, почему стоило бы изучить бинарную систему на предмет образования новых фаз. Во-первых, было бы интересно рассмотреть, образуются ли эти фазы в бинарной системе для подтверждения теории, поскольку математически описаны их потенциальные оптоэлектронные свойства. Во-вторых, некоторые из этих фаз находятся в тройных системах (CsI-SnI₄-MI₃) по гетеровалентному замещению при x=1. Все фазы попробовали получить при температурах 300°C, 450°C и 620°C.

Наибольший интерес представляли фазы Cs₃MI₆, так как, согласно теоретическим данным, они имеют кубическую структуру и, потенциально, могут формировать твердые растворы с Cs₂SnI₆. Поэтому синтез этих составов был рассмотрен в условиях избытка и недостатка иодид аниона (то есть, Cs₃MI_{6.05} и Cs₃MI_{5.95}) при 620°C, на предмет смещения равновесия влево или вправо.

4.2.4.1. Бинарная система CsI-GaI₃

Образцы иодогаллатов(III) Cs₃GaI₆, Cs₂GaI₅, Cs₃Ga₂I₉, отожженные при температурах 300°C, 450°C по внешнему виду не были однофазными и состояли из слоя иодида цезия и фазы CsGaI₄, как показано на рисунке 51 (на примере фазы Cs₃GaI₆ при разных температурах), поэтому фазы при этих температурах не исследовались.

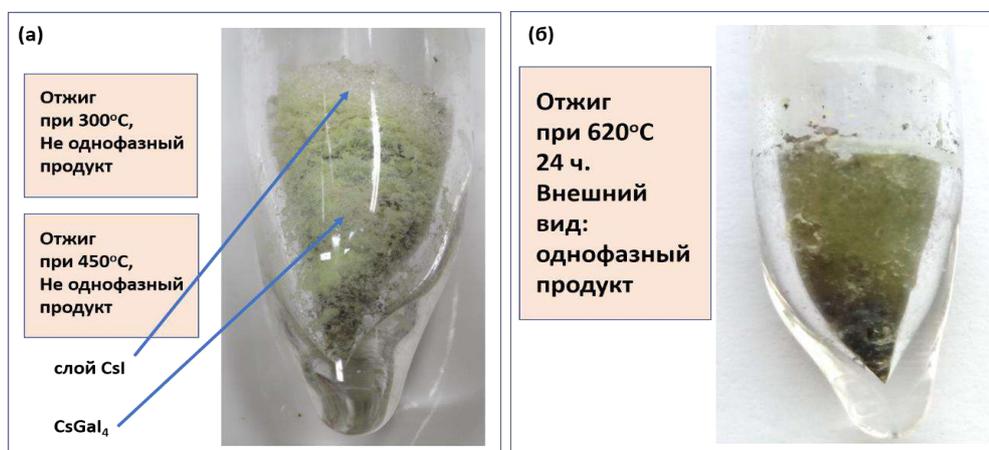


Рисунок 51. Внешний вид образцов Cs₃GaI₆, отожженных при температурах 300°C, 450°C и 620°C.

Согласно РФА (рисунок 52), все образцы, полученные отжигом при 620°C (белые, светло бежевые порошки), состоят из основной фазы CsGaI_4 (PDF-2 file [44-1112]) и примеси CsI (PDF-2 file [6-311]), неравномерное распределение которой объясняет градиент цвета продуктов отжига. В недостатке иодид-аниона наблюдается изменение окраски образца фазы Cs_3GaI_6 , на зеленоватую, отличную от цвета порошка CsGaI_4 . Согласно фазовому анализу, образец содержит лишь смесь CsGaI_4 и CsI . Поскольку некоторые интенсивные рефлексы этих продуктов перекрываются, трудно определить их % соотношение.

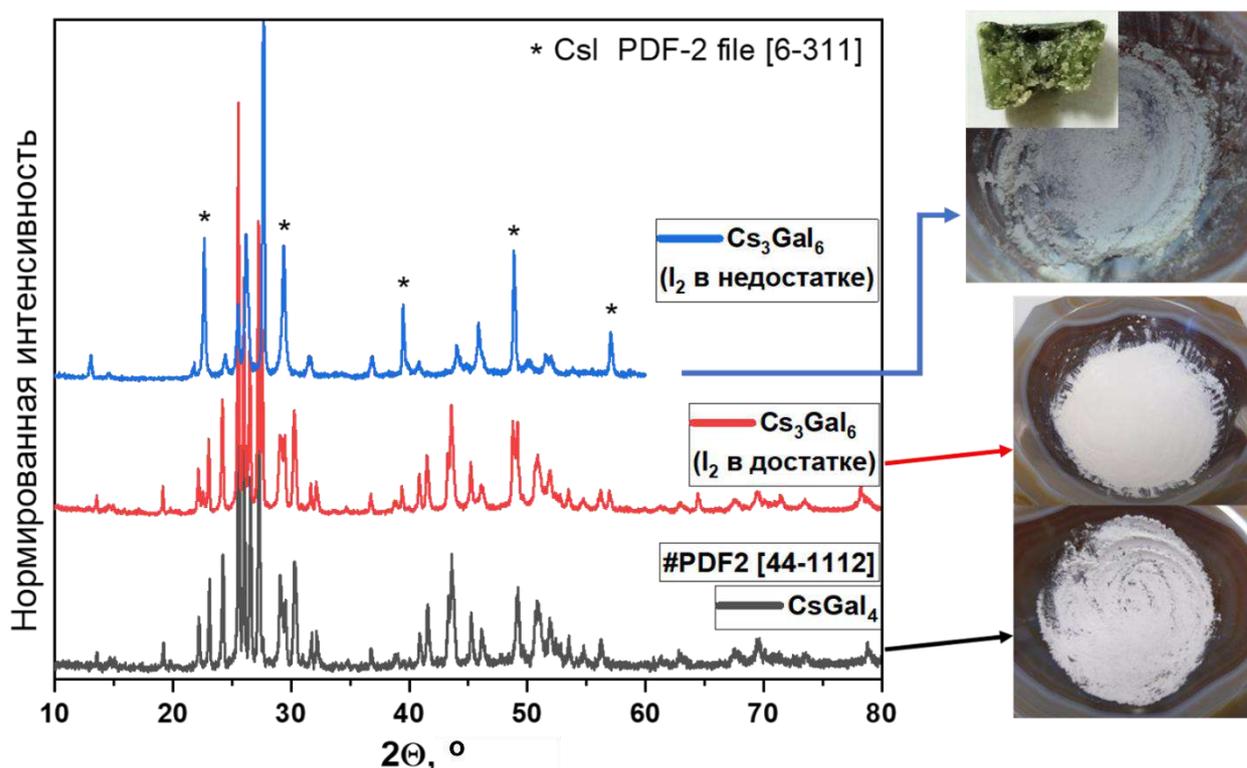


Рисунок 52. Дифрактограммы образца Cs_3GaI_6 полученного с разными количествами иода по сравнению с дифрактограммой однофазного CsGaI_4 и их оптические фотографии соответственно.

Изменение окраски образца теоретического состава Cs_3GaI_6 свидетельствует об изменении его химического состава и, соответственно, о новых электронных переходах в зонной структуре. Спектры оптического поглощения образцов, полученных в избытке и недостатке иода, заметно различаются. Спектр поглощения (рисунок 53-а) образца Cs_3GaI_6 , полученного в избытке I_2 , идентичен спектру поглощения фазы CsGaI_4 (см. рисунок 23Д в Приложении) и рассчитанная E_g для обеих фаз составляет ~ 3.0 эВ, в то время как E_g для образца в недостатке иода составила ~ 2.84 эВ по прямозонной модели расчета и 2.21 эВ по не прямозонной модели. Наблюдалась фотолюминесценция образца (рисунок 53-б) при возбуждении УФ излучением длиной волны 312 нм. Мы предполагаем, что изменение

окраски, уменьшение оптической E_g и фотолюминесценция образца являются следствием возникновения точечных дефектов в образце, а именно образования анионных вакансий и ассоциатов дефектов (F-центры), поскольку синтез проводился в недостатке аниона.

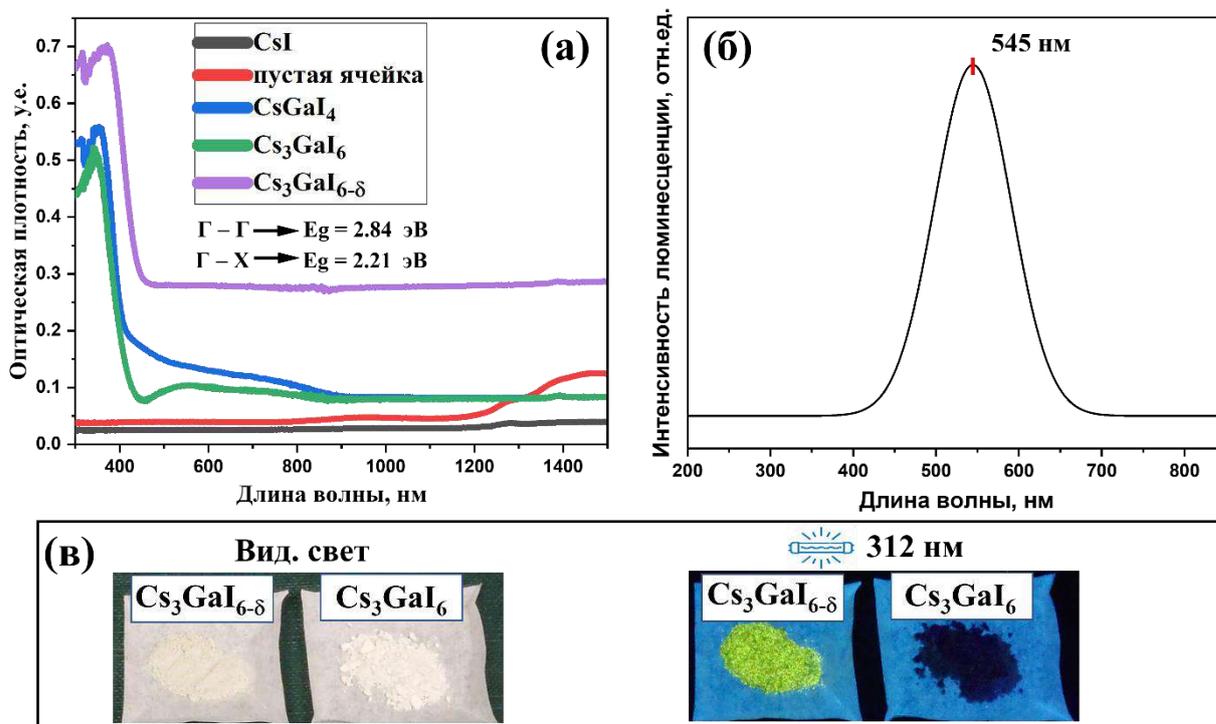


Рисунок 53. (а) Сравнение спектров оптического поглощения фаз CsI, CsGaI₄, Cs₃GaI₆ и Cs₃GaI_{6-δ} (Cs₃GaI_{6-δ} получен в недостатке иода), (б) спектр фотолюминесценции Cs₃GaI_{6-δ} (в) визуальная фотолюминесценция Cs₃GaI₆ и Cs₃GaI_{6-δ} под УФ излучением длиной 312 нм.

4.2.4.2. Бинарная система CsI-InI₃

В соответствии с данными РФА, образцы теоретических составов Cs₂InI₅ и Cs₃In₂I₉, полученные так же, как и составы с галлием, являются неоднородными и состоят из смеси фаз CsInI₄ (PDF-2 file [76-2101]) и CsI (PDF-2 file [6-311]). Образец общего состава Cs₃InI₆ состоит из трех фаз (рисунок 54), указанные фазы CsInI₄ и CsI, а также иодида индия(I) (InI PDF-2 file [39-1230]). Кроме того, чем меньше в системе присутствует иода, тем выше содержание InI в образцах, о чем косвенно свидетельствует и окраска образцов (рисунок 56).

Увеличение количества InI также видно по увеличению интенсивности спектров поглощения (рисунок 55). Как можно наблюдать, в спектре поглощения образца, полученного в недостатке иода (спектр 1), есть основной максимум, который приходится в диапазоне длин волн от ~650 нм до ~300 нм. Согласно литературным данным, в этой области наблюдается и характеристическое поглощение InI [165-167].

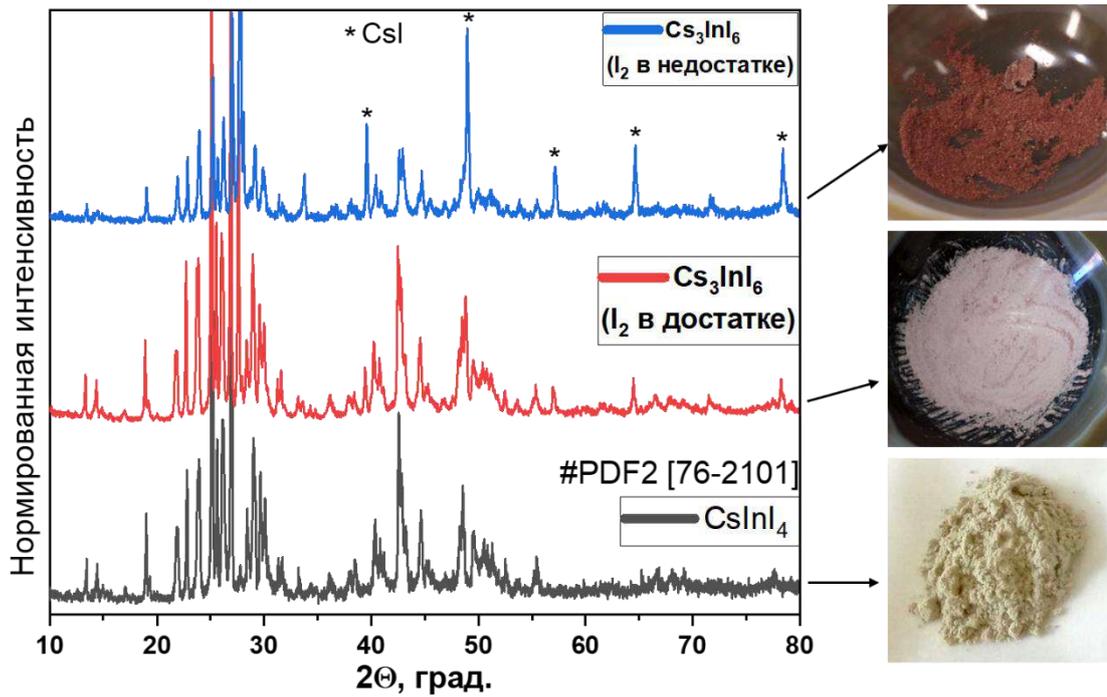


Рисунок 54. РФА образца Cs_3InI_6 полученного в избытке и недостатке иода по сравнению с фазой $CsInI_4$ и оптические фотографии порошков.

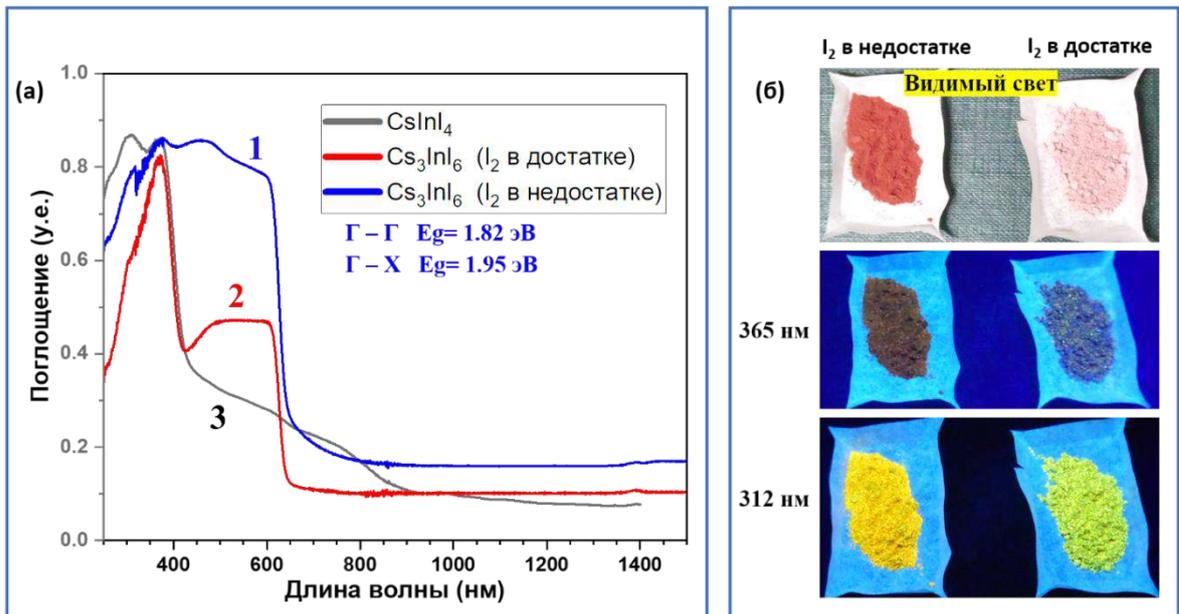


Рисунок 55. Спектры поглощения состава Cs_3InI_6 полученного в избытке и недостатке иода по сравнению с фазой $CsInI_4$ и ее визуальная фотолюминесценция.

Как можно видеть по визуальному анализу фотолюминесценции образца в поле УФ-лампы, длина волны излучения образца, полученного в недостатке иода, смещается из оранжевой в желто-зеленую область («синий сдвиг»). Такое изменение длины волны излучения, по литературным данным, не характерно для InI . Предположительно, есть

вклад излучения ещё какого-то компонента системы. Для определения вклада неизвестной компоненты в фотолюминесценцию, проводили газотранспортный синтез этого образца в избытке иода.

Полученный газотранспортным методом состав разделили на фракции по окраске и провели рентгенофазовый анализ. Практически белый порошок, который люминесцировал, в основном состоит из CsI, а темно-красная фаза из InI. Люминесценцию белой фракции можно объяснить тем, что в результате восстановления индия, образовался CsI активированный In(I) [168-171].

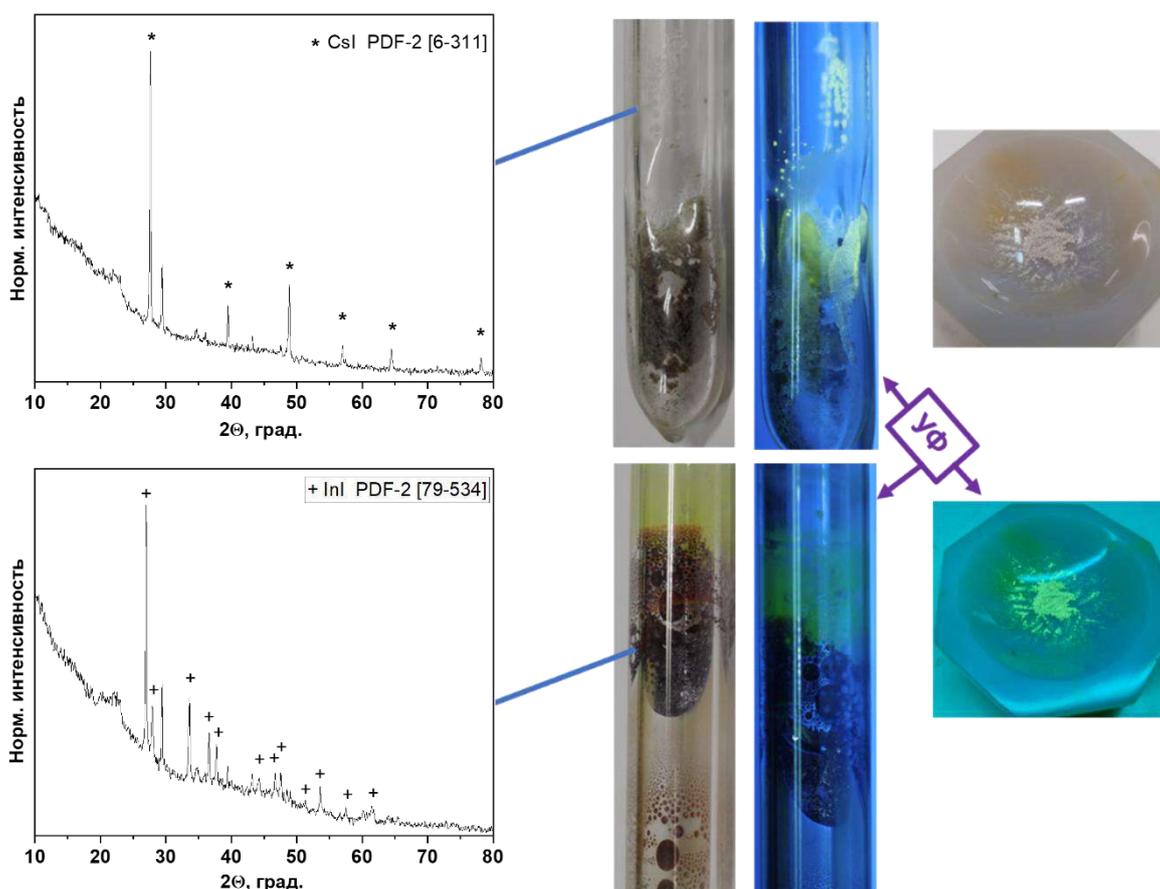


Рисунок 56. РФА состава Cs_3InI_6 (I_2 в достатке), полученного газотранспортным методом.

Для сравнения, серо-бежевый иодиодат (III) цезия демонстрирует интенсивные полосы ФЛ при 380 ± 10 нм и 400 ± 10 нм в УФ области и интенсивный пик ФЛ в ИК-диапазоне при 1170 ± 20 нм (1.16 эВ) (рисунок 59). Полоса 400 нм (3.1 эВ) коррелирует со спектром оптического поглощения, и соответствует рекомбинации электронов из зоны проводимости в валентную. Интенсивная фотолюминесценция в ИК области, как мы

предполагаем, обусловлена собственными дефектами тетраиодидата(IV) цезия в запрещенной зоне.

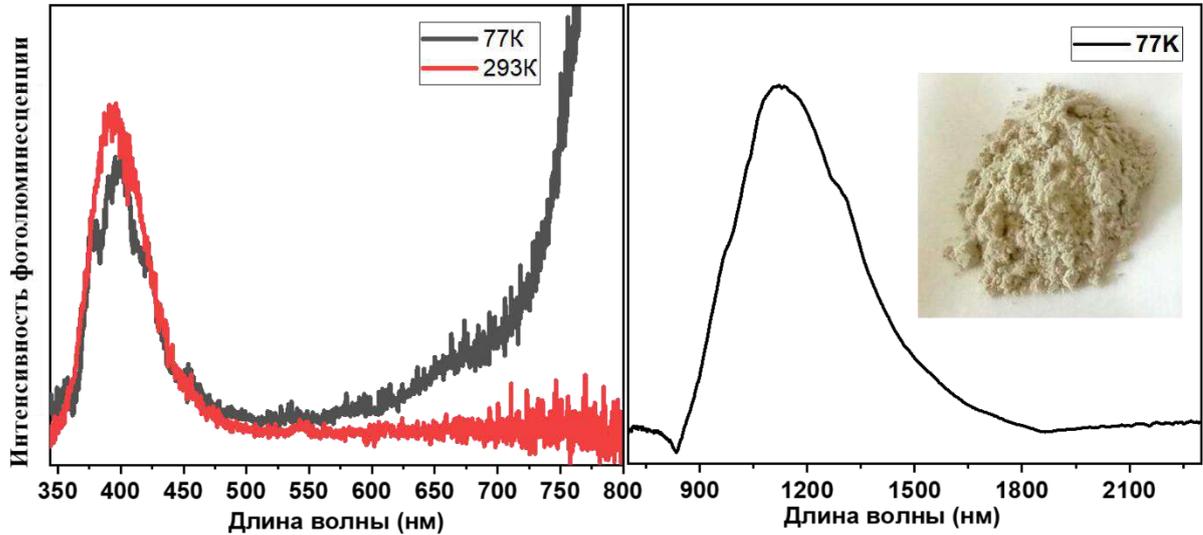


Рисунок 57. Спектры фотолуминесценции $CsInI_4$ при 293 К и при 77К.

4.2.4.3. Бинарная система CsI-SbI₃

Аналогично фаз составов с галлием и индием, предсказанные фазы с сурьмой не образовались (рисунок 58). Фазовый состав этих образцов состоит из устойчивой фазы $Cs_3Sb_2I_9$ и примеси CsI в случае Cs_3SbI_6 , и из $Cs_3Sb_2I_9$ и SbI_3 в случае $CsSbI_4$. Основная фаза $Cs_3Sb_2I_9$ присутствует в виде двух полиморфов (димерная и слоистая). Гексагональная (димерная) с параметрами ячейки $a=b=8.349$, $c=20.916$ Å, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, пространственная группа $P6_3/mmc$ (PDF-2 файл [70-665]) и тригональная (слоистая) с параметрами $a=b=8.42$ Å, $c=10.386$ Å, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, пространственной группой $P-3m_1$ (PDF-2 файл [88-690]) [172-174]. Полиморфная фаза $Cs_3Sb_2I_9$ с П.Г. $P-3m_1$ в большом количестве образовалась при температуре отжига 450°C .

Спектры оптического поглощения состава $Cs_3Sb_2I_9$ аналогичны литературным данным (рисунок 59) [157, 158, 175-177]. Максимум поглощения соответствует описанным в литературном обзоре электронным переходам из гибридованных **I p** + **Sb s** орбиталей к **Sb p** орбиталей. Более того, наблюдается увеличение интенсивности поглощения и уменьшении интенсивности «хвоста» спектра для образца, полученного при температуре отжига 620°C . В дифрактограммах тоже видно, что этот образец наиболее однофазен, то есть количество низкоразмерной модификации $Cs_3Sb_2I_9$ (П.Г. $P-3m_1$) значительно меньше, чем при более низких температурах синтеза. Это означает, что отжиг при более высоких температурах подавляет образование нежелательной фазы.

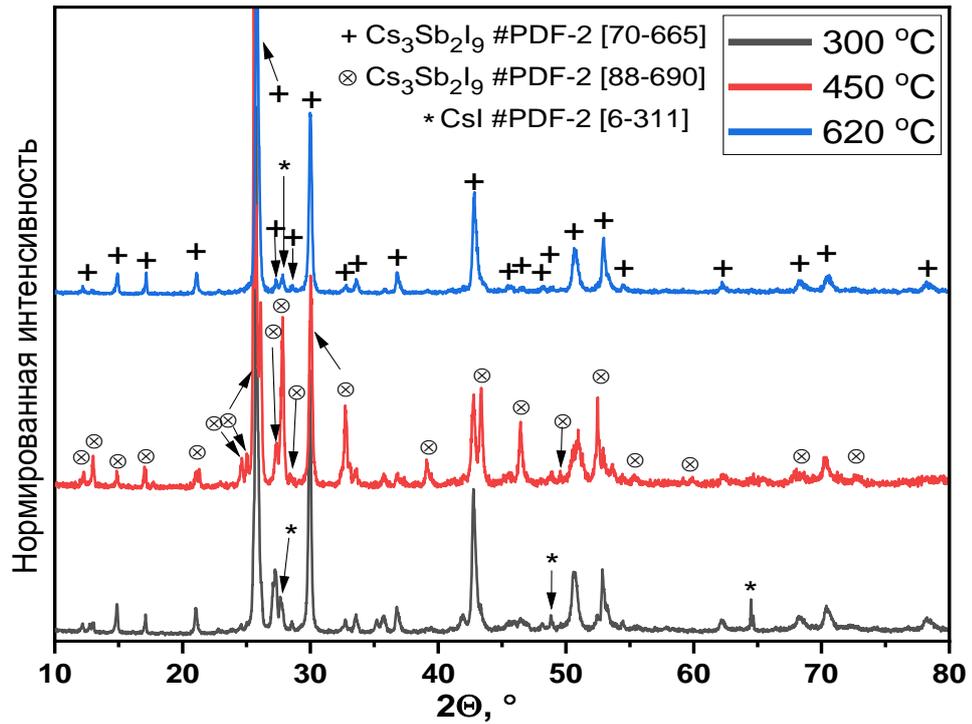


Рисунок 58. Дифрактограммы состава $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ полученного при разных температурах.

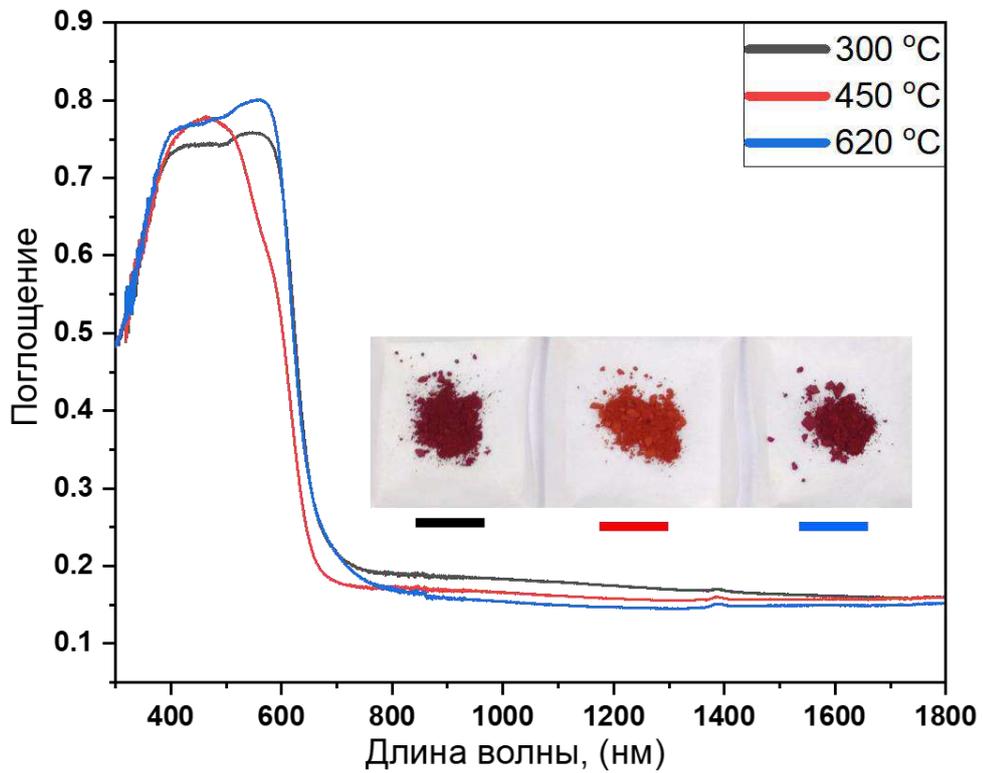


Рисунок 59. Спектры оптического поглощения состава $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ полученного при разных температурах.

4.3. Полное замещение Cs в Cs₂SnI₆ органическими катионами

4.3.1. Особенности растворимости и кристаллизации гибридных иодостаннатов с органическими катионами

Есть небольшое количество работ, посвященных изучению растворимости и условий кристаллизации сложных галогенидов на основе металлов p-блока периодической системы, которые рассмотрены в литературном обзоре работы. Авторами показано, что сложные галогениды хорошо растворимы в апротонных растворителях, таких как DMF, DMSO, GBL и пр., и мало или практически не растворимы в таких растворителях как хлорбензол, хлорметан, дихлорметан, хлороформ, тетрахлорметан, бензол, толуол, диэтиловый эфир, метанол, этанол и др. Выявление таких закономерностей позволяет получить материалы градиентного состава и свойств. Однако бывают и исключительные случаи, когда некоторые соединения ведут себя совершенно иначе ожидаемого и выходят из общей закономерности в силу особенностей их кристаллической структуры и химии [178-180].

Одним из важных подходов для получения материалов на основе сложных галогенидов с заданными свойствами является группа методов «мокрой химии», при реализации которых важна способность органо-неорганических иодидов к растворению в различных растворителях, поскольку концентрация раствора играет ключевую роль в процессе получения материалов в форме поликристаллов, плёнок и монокристаллов. На сегодняшний день нет опубликованных научных данных о растворимости и кристаллизации гексаиодостаннатов в упомянутых растворителях за исключением работы [123], где описано образование монокристаллов MA₂SnI₆ и интермедиатов в форме гелей из растворителя GBL.

Для получения новых гексаиодостаннатов(IV) с органическими катионами А (ОК) мы сперва использовали метод AVC. Для этого приготовленные насыщенные маточные растворы соответствующих прекурсоров в DMF и DMSO закрыли в банках с дихлорметаном и проверяли посуду каждые 2 дня на предмет образования кристаллов. Спустя 15 дней наблюдалось заполнение виалы объемом 8 мл, где был маточный раствор (объем 1 мл), то есть пары дихлорметана конденсировались внутри виалы. После открытия банки и декантации жидкости из виалы, наблюдали образование геля темно-красного цвета во всех образцах, кроме состава MA₂SnI₆. В виале, содержащей продукт теоретического состава MA₂SnI₆ (MAI:SnI₄ в соотношении 2:1), после фильтрования раствора наблюдали прозрачные кристаллы, предположительно, кристаллы фазы MAI (рисунок 60-а) (фаза MA₂SnI₆ имеет черную окраску). Образование геля наблюдалось и в

растворах неорганической фазы Cs_2SnI_6 разной концентрации - в DMF и DMSO - при хранении более 4-5 дней. Образование геля, похожего на ионную жидкость, можно связать с координированием октаэдров $[\text{SnI}_6]^{2-}$ молекулами растворителя с образованием комплексных соединений [181-184]. В литературе для галогенидов олова подобный эффект не описан, и подобное нами не наблюдалось с другими сложными галогенидами (например, в случае гибридных галогеноплюмбатов образуются кристаллосольваты, а не гели).

Ввиду того, что по методу AVC не удалось получить монокристаллы гексаиодостаннатов(IV) с органическими катионами А, далее использовали другую, не менее известную методику получения монокристаллов - рост кристаллической фазы на границе жидкость-жидкость (LLI). По этой методике важным критерием является несмешивание растворителей. Для этого иодиды органических катионов (ИОК) и CsI растворяли в различных (одно- и многоатомных) спиртах, а SnI_4 в четыреххлористом углероде, бензоле, TU, DEE, THF и др. (примеры готовых несмешивающихся растворов приведены на рисунке 60- б).

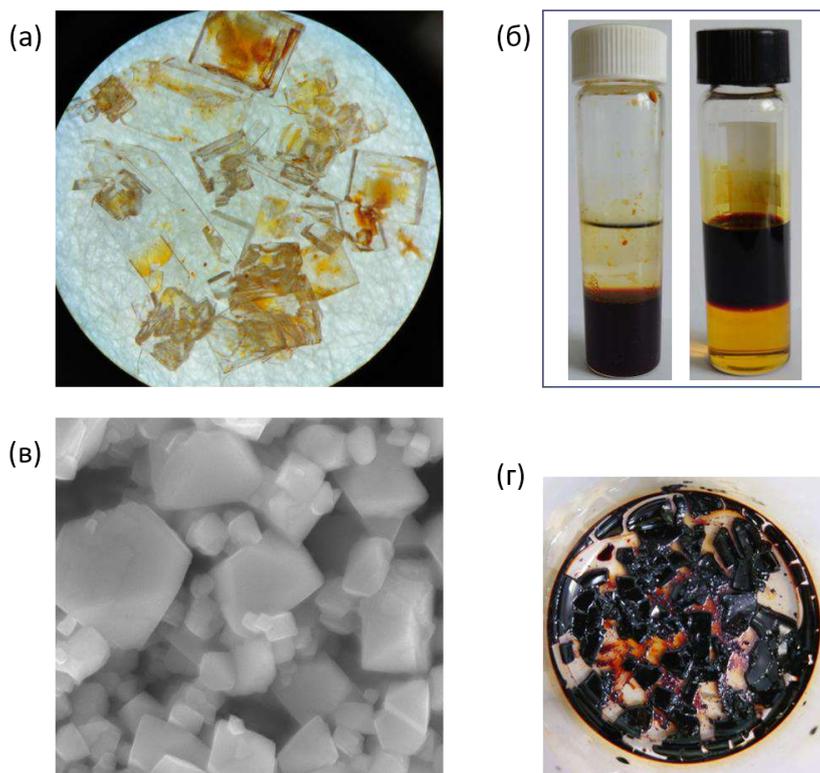


Рисунок 60. (а) Оптическая фотография кристаллов MAI, (б) приготовленные растворы по методу LLI, микрофотография кристаллов фазы Cs_2SnI_6 полученной по методу LLI, (г) оптическая фотография геля, полученного по методу AVC.

По этой методике на границе жидкость-жидкость (ж-ж) в случае Cs_2SnI_6 моментально (после приливания раствора одного прекурсора (CsI в метаноле) на поверхность раствора другого прекурсора (SnI_4 в бензоле) наблюдался образование кристаллов (рисунок 60-в), однако в случае с органическими катионами, даже спустя несколько месяцев, образование кристаллической фазы не наблюдалось (пример таких растворов приведен на рисунке 60-б, фотография получена спустя 3 месяца после хранения раствора). Вместо образования кристаллов на границе ж-ж мы наблюдали другое явление, а именно превращение прозрачного раствора прекурсора ИОК в черную жидкость. Это могло означать образование целевой фазы (A_2SnI_6), но было неясно, почему образование фазы наблюдается не на границе ж-ж, а в объеме раствора прекурсора ИОК. Во всех случаях ИОК был растворен в спирте (на рисунке 60-б в левой виае этиленгликоль как более тяжелая жидкость внизу и в правой виае метанол более легкая сверху). Предположительно, разность скоростей диффузии компонентов в растворителях, а также перемещение кристаллов продукта с границы раздела фаз в объем одного из растворителей могли привести к эффекту (нахождения кристаллов A_2SnI_6 в среде спирта). Далее была оценена растворимость органо-неорганических гексаиодостаннатов(IV) в спиртах (метанол, этанол, изопропанол) при разных температурах (рисунок 61, растворимость в метаноле, этаноле и изопропанол) по описанной в экспериментальной части методике.

Измерение растворимости гибридных иодостаннатов показало, что в интервале от $T_{\text{комн}}$ до 100°C наиболее корректно можно определить только предел растворимости фаз с MA^+ . Трудность корректной оценки растворимости, в первую очередь, связана с высокой растворимостью, так как при этом раствор становится вязким, имеет высокую оптическую плотность и невооруженным глазом, и фотокамерой не возможно точно определить, остались ли нерастворенные кристаллы. К другим затрудняющим факторам относятся непрозрачность раствора и высокая скорость кристаллизации (все растворы A_2SnI_6 , независимо от природы растворителя, чёрные).

Наблюдаются следующие закономерности в изменении растворимости A_2SnI_6 в спиртах:

- Растворимость в спиртах увеличивается по мере роста T .
- Растворимость уменьшается по мере увеличения размера молекулы растворителя в ряду спиртов. То есть органо-неорганические иодостаннаты максимально растворимы в метаноле, несколько хуже в этаноле и еще менее в изопропанол.
- Скорость кристаллизации A_2SnI_6 уменьшается при уменьшении размера молекулы растворителя в ряду спиртов. То есть при охлаждении растворов иодостаннатов (с

катионами MA^+ , DMA^+ , TMA^+ , EA^+ , DEA^+) в изопропаноле, этаноле и метаноле, в одинаковых интервалах T , кристаллизация начинается сперва в изопропаноле, потом в этаноле и метаноле.

- Растворимость составов с органическими катионами уменьшается в следующем порядке независимо от T и растворителя (примечание*, катионы содержащие метильные и этильные группы не сравнивались между собой):



В случае с катионом TEA^+ невозможно определить растворимость при T выше комнатной, так как смеси порошков $TEAI$ и SnI_4 в соотношениях 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:3 плавятся при $30^\circ C$ и выше, что связано с низкой $T_{\text{плав}}$ образующихся фаз.

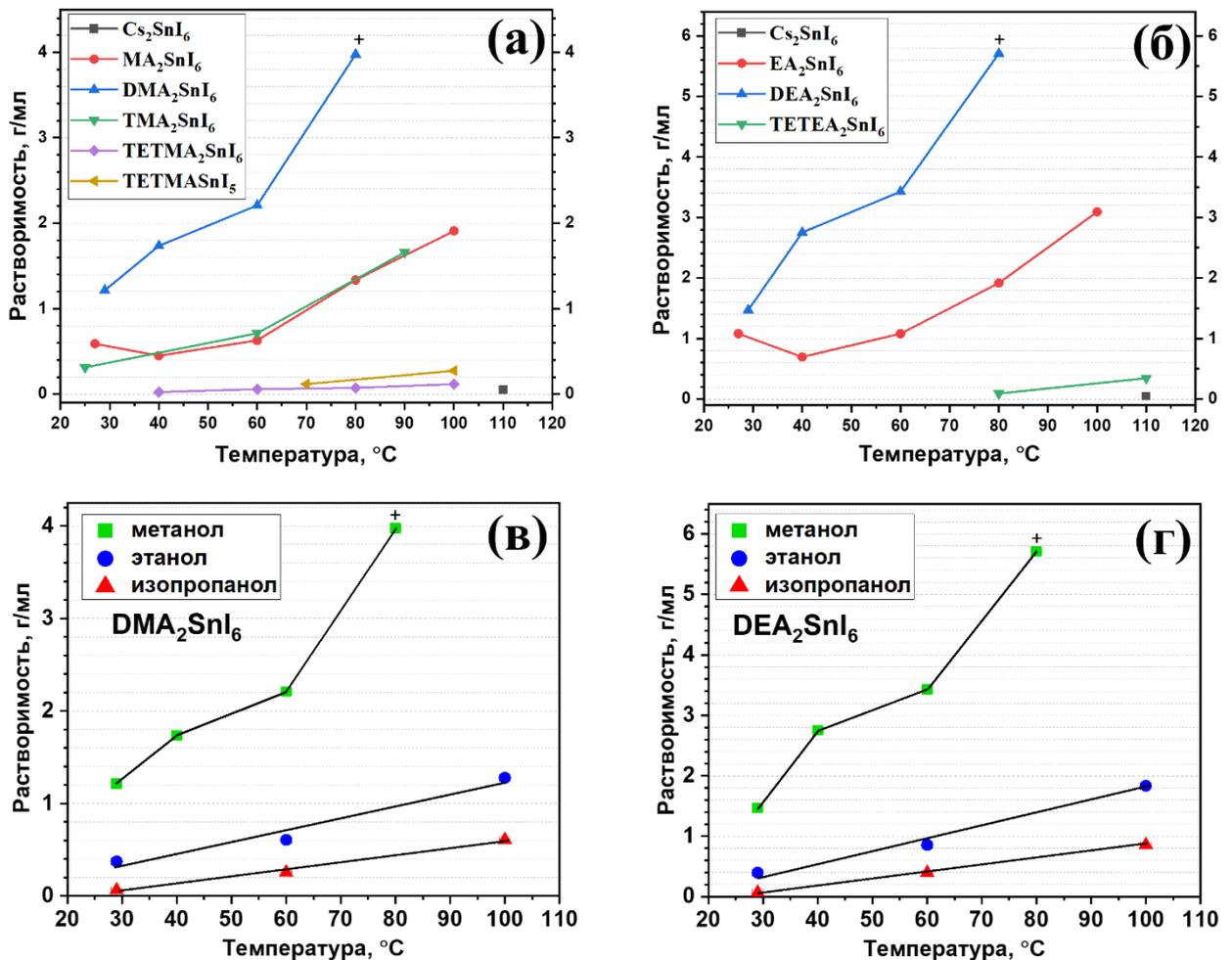


Рисунок 61. Кривые растворимости: (а) $AI-SnI_4$ ($A=Cs^+$, MA^+ , DMA^+ , TMA^+ , $TETMA^+$) и (б) $AI-SnI_4$ ($A=Cs^+$, EA^+ , DEA^+ , $TETE A^+$) в соотношении 2:1 в метаноле при разных температурах. Растворимость (в) DMA_2SnI_6 и (г) DEA_2SnI_6 в спиртах при разных температурах.

4.3.2. Фазообразование и равновесие в системе AI – SnI₄

В поиске растворимых иодостаннатов с органическими катионами были впервые синтезированы ряд новых соединений с такими катионами как DMA⁺, TMA⁺, TETMA⁺, EA⁺, DEA⁺, TEA⁺, твердофазным и растворными методами в монокристалльном и поликристаллическом виде по методике, описанной в экспериментальной части. Рентгенофазовый анализ проводили сравнением дифрактограмм однофазных прекурсоров и дифрактограмм составов, полученных твердофазным методом.

Согласно проведенному фазовому анализу и сопоставлению с известными литературными данными для хлоридов и бромидов с этими же катионами, показано образование новых соединений, за исключением соединений (MA)₂SnI₆ и (TETEA)₂SnI₆, которые были известны ранее [185-187]. Дифрактограммы MA₂SnI₆ и (TETEA)₂SnI₆ приведены в дополнительных материалах в рисунке Д30. MA₂SnI₆ при кристаллизации из метанола образует кристаллы октаэдрической формы, как в приведенной литературе. Равновесие в реакции образования MA₂SnI₆ (реакция 7 в экспериментальной части) при стандартных условиях смещено «вправо», и данное соединение можно получить как растворным или твердофазным синтезом, так и механохимией.

Соединение DMA₂SnI₆ при кристаллизации из метанола образует кристаллы прямоугольной формы и устойчиво на воздухе при комнатной температуре. Показано, что вещество хорошо (больше 4 ммоль/мл) растворяется в метаноле при 80°C, хотя точное количество определить не удалось, так как при растворении больше 4 ммоль/мл раствор становится вязким, что затрудняет его изучение. При контролируемом медленном охлаждении (в интервале скоростей охлаждения от 0.05 до 1 °/мин, начальная температура T=80°C, конечная температура T=28°C) насыщенного раствора (от 0.5 М до 2.5М), наблюдалось образование переохлажденного раствора. При малейшем воздействии извне в виалу, в растворе быстро образуются кристаллы. Для получения монокристаллов требуемых размеров и качества, необходимо выбрать другие условия. При произвольном охлаждении 3.5 М термостатированного раствора DMA₂SnI₆ в метаноле, были получены монокристаллы для дифракционного анализа. Равновесие в реакции (7) образования DMA₂SnI₆ при стандартных условиях смещено вправо. На рисунке 62 (а) приведено сравнение двух дифрактограмм: рассчитанной по результатам монокристалльного анализа и РФА остатка порошка из того же маточного раствора, из которого можно увидеть соответствие структуры полученной фазы теоретически рассчитанной. Состав DMA₂SnI₆, полученный твердофазным методом, также однофазен (рисунок Д31). По результатам КР спектроскопии (рис. 62-б), при охлаждении монокристалла DMA₂SnI₆ от T_{комн} до 75K

можно увидеть интенсивную колебательную моду на $121-123\text{ см}^{-1}$, которая, как уже обсуждали, относится к симметричному колебанию $\nu(\text{A}1\text{g})$ растяжение связей Sn–I в октаэдре $[\text{SnI}_6]^{2-}$. Небольшой сдвиг спектров КР по мере понижения T можно объяснить сжатием элементарной ячейки в силу изменения длины связей. Так как спектры регистрировались в резонансных условиях (зеленый лазер), можно увидеть вторую гармонику $\sim 244\text{ см}^{-1}$. Колебательная мода $\sim 110\text{ см}^{-1}$ согласно теории групп, не относится к колебаниям связей Sn–I в октаэдрах $[\text{SnI}_6]^{2-}$ и наблюдается впервые при $T=175\text{ K}$. Возможно эта колебательная полоса относится к структурным изменениям которое происходит при понижении T или же скручиванию $[\text{SnI}_6]^{2-}$.

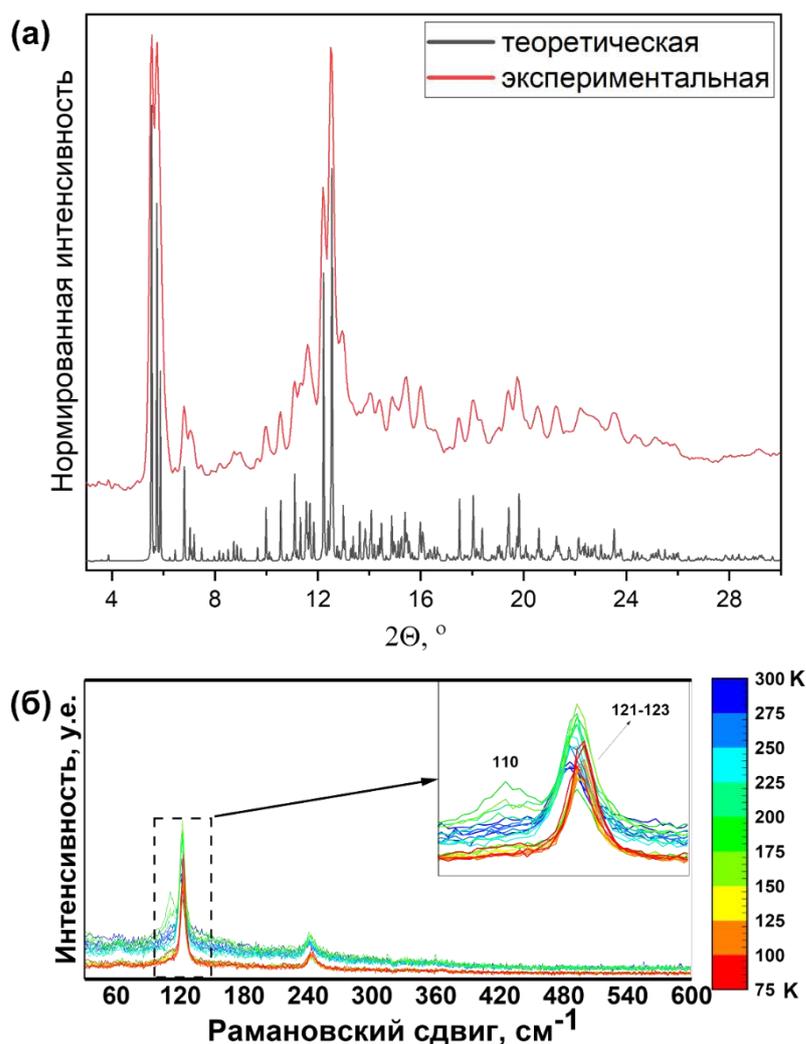


Рисунок 62. Сравнение экспериментальной дифрактограммы с рассчитанной из cif файла (а) и (б) спектры КР в диапазоне $T=300-75\text{ K}$ для DMA_2SnI_6 .

На рисунке 63-(а) приведено сравнение дифрактограммы состава TMA_2SnI_6 , полученного твердофазным методом, с теоретической дифрактограммой что показывает однофазность образца. Растворение прекурсоров TMAI и SnI_4 с соотношением 2:1 в метаноле (1.6 ммоль/мл) при нагреве до 100°C и последующем охлаждении не приводит к

кристаллизации соединения TMA_2SnI_6 , вследствие присутствия кристаллов простого иодида TMAI. Увеличение соотношения SnI_4 к TMAI (1:1) смещает равновесие (реакции 7) «вправо» и при охлаждении раствора, TMA_2SnI_6 кристаллизуется в форме октаэдрических кристаллов, а SnI_4 остается в растворе в избытке. При твердофазном синтезе также был получен однофазный продукт.

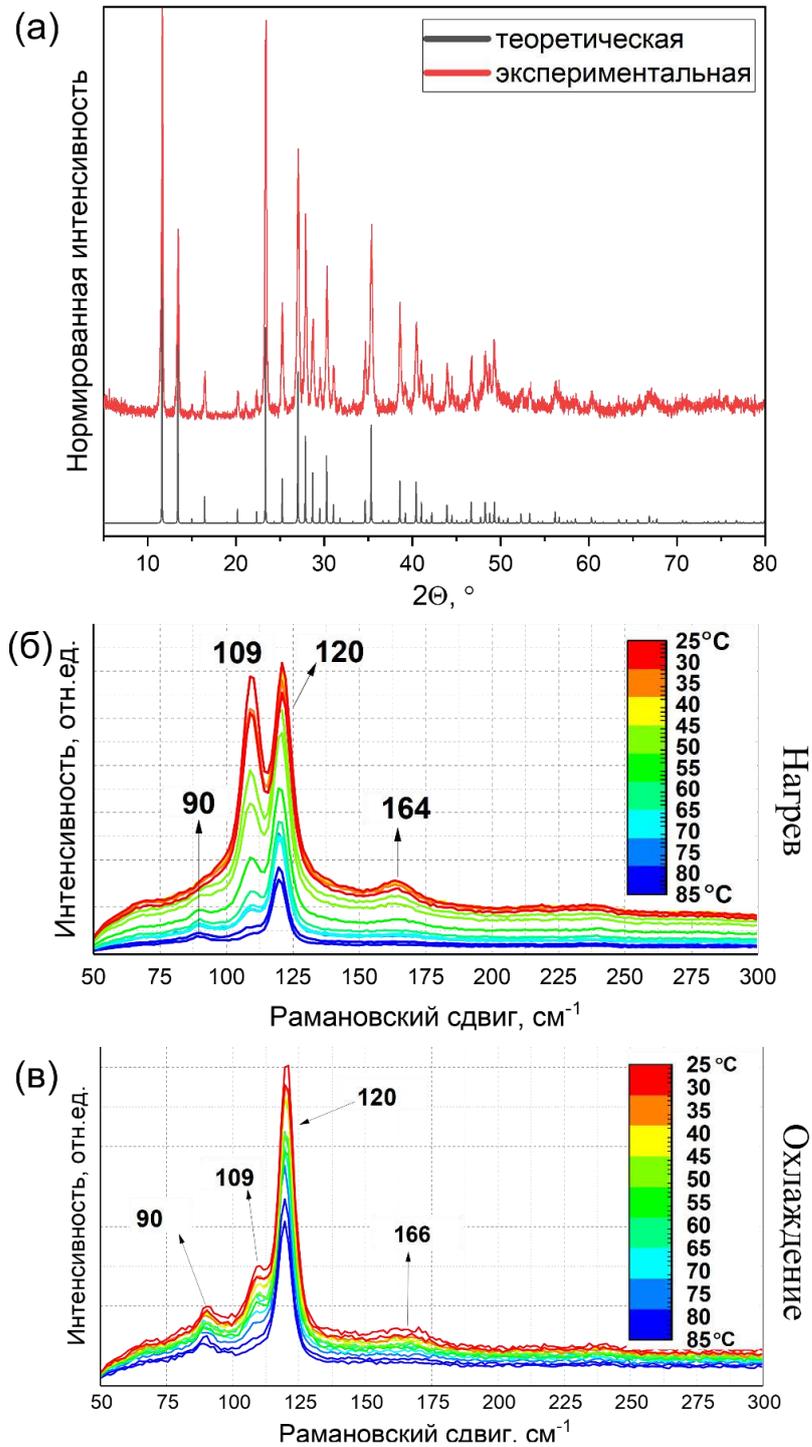


Рисунок 63. Сравнение экспериментальной дифрактограммы с рассчитанной из cif файла (а) и (б-в) спектры КР в режимах нагрева и охлаждения для TMA_2SnI_6 .

Спектры КР TMA_2SnI_6 схожи спектрам DMA_2SnI_6 . Интенсивная мода $\sim 120 \text{ см}^{-1}$ относится к колебанию симметричному $\nu(\text{A1g})$ растяжению связей Sn–I а менее интенсивная мода при 90 см^{-1} к антисимметричному растяжению соответственно. Также мы наблюдаем две новые колебательные моды при 109 см^{-1} и 164 см^{-1} соответственно, которые вероятно относятся к скручиванию октаэдров $[\text{SnI}_6]^{2-}$. По данным *in situ* КР спектроскопии, в цикле нагрев-охлаждение, также можно говорить об термической стабильности TMA_2SnI_6 при нагреве до 85°C в окружающем воздухе.

В среде метанола при T раствора до 120°C наблюдается слабое протекание реакции между простыми иодидами ТЕТМАИ и SnI_4 , при этом раствор слегка становится темным, что является характерной окраской иодостаннатов. Однако при охлаждении, из раствора выпадает в осадок только простого иодида ТЕТМАИ (рисунок Д32-б), а SnI_4 остается в растворенном виде. Добавление к раствору избытка SnI_4 (на 0.1 моль больше, чем ТЕТМАИ, то есть итоговое соотношение ТЕТМАИ к SnI_4 1:1.1 моль) смещает равновесие «вправо» с образованием TETMASnI_5 (рисунок Д32-в).

Соединение TETMASnI_5 плохо растворяется в метаноле и других растворителях, и при охлаждении раствора образуется мелкокристаллический порошок, из-за чего трудно получить монокристаллы нужного размера для проведения дифракционного анализа на монокристаллах.

Твердофазным (отжиг при T от 100 до 200°C и времени до 192 ч), механохимическим и растворным методом осуществлены попытки получения соединения $\text{TETMA}_2\text{SnI}_6$. Механохимическим синтезом на воздухе (при измельчении прекурсоров до 6 ч в агатовой ступке, рисунок Д32-а) прекурсоры ТЕТМАИ и SnI_4 практически не взаимодействуют. Твердофазным синтезом при всех рассмотренных условиях наблюдается образование новой, ранее неизвестной фазы органо-неорганического иодостанната, с примесью прекурсора ТЕТМАИ в большом количестве. Попытки постепенного уменьшения количества ТЕТМАИ по отношению к SnI_4 (2:1, 1.8:1, 1.4:1 ... 1.05:1) при синтезе, приводит к уменьшению интенсивности рефлексов ТЕТМАИ в продукте реакции, однако однофазный образец получен не был. Наиболее однофазным получился образец с исходным соотношением ТЕТМАИ к SnI_4 1.05:1 моль. Данный образец (поликристаллический порошок) использовался для уточнения структуры органо-неорганического иодостанната методом Ритвельда (рисунок 64).

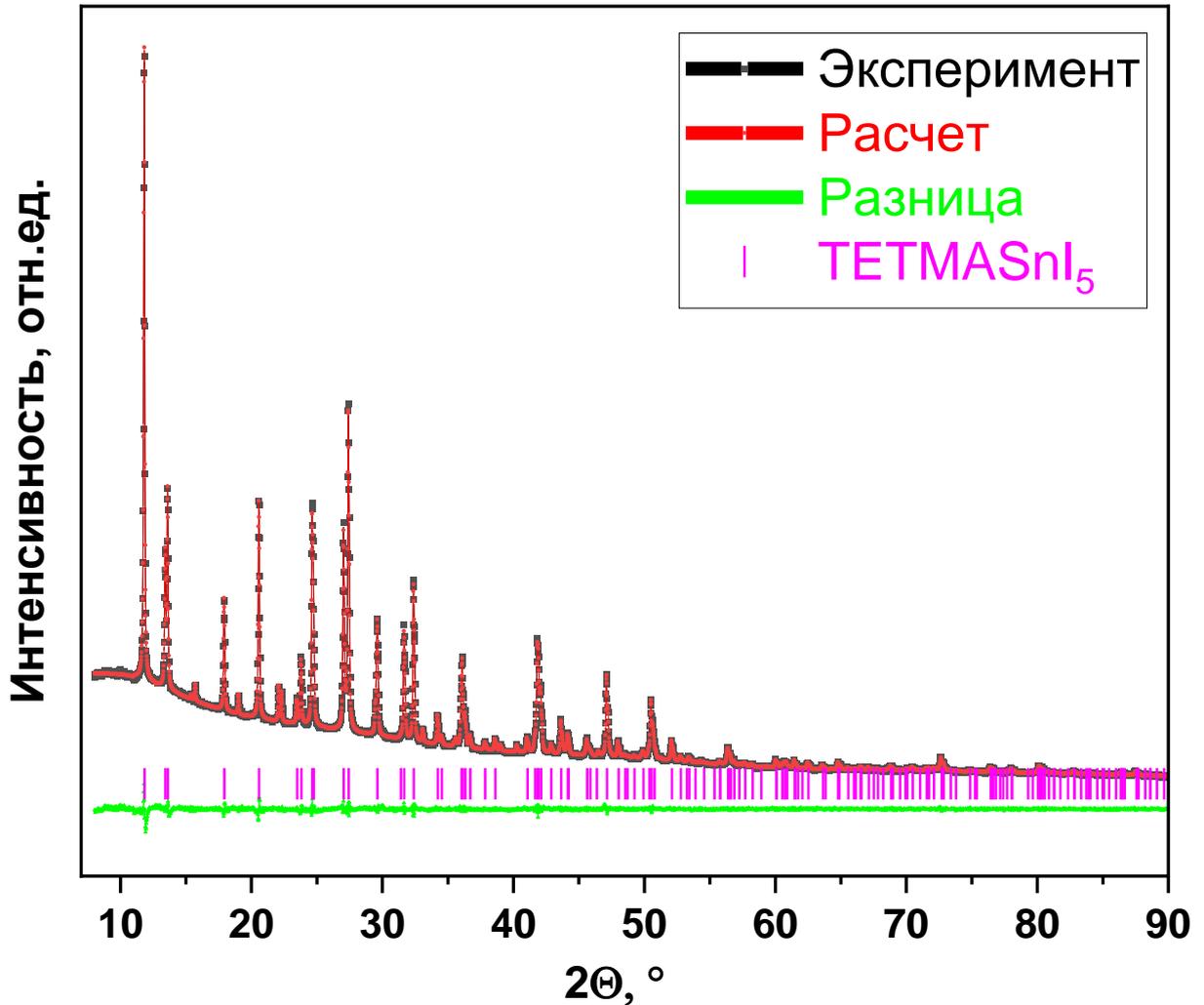


Рисунок 64. Результаты уточнение методом Ритвельдом данных поликристаллической рентгенографии для $TETMASnI_5$.

По результатам дифракционного анализа установлено, что образуется соединение $TETMASnI_5$. При ампульном синтезе (Т отжига от 100°C до 170°C) соединения $TETMASnI_5$ (прекурсоры взяты в мольном соотношении $TETMAI:SnI_4$ равным 1:1), всегда образуется неоднородный образец, содержащий примеси $TETMAI$ и SnI_4 , что говорит об обратимости реакции 8. Закалка расплава образца в ампуле от температуры 150°C не повлияла на равновесие. Добавление $TETMAI$ в избытке (то есть соотношение $TETMAI:SnI_4$ равным 4:3) приведет к смещению равновесия реакции 8 «вправо» и только $TETMAI$ остается в избытке в количестве ~ 5 вес. % (по данным полнопрофильного анализа). Таким образом было выявлено, что в ампульном избыток $TETMAI$ а в растворном синтезе избыток SnI_4 смещают равновесие реакции 8 «вправо».

Для подтверждения фазового состава и соотношения элементов Sn к I сняли спектры КР и провели РСМА на порошке $TETMASnI_5$ (рис.65). Как можно увидеть на рисунке 65-(а), спектр КР $TETMASnI_5$ совершенно отличается от спектров КР фаз с

катионами DMA^+ и TMA^+ . 7 колебательных мод было зарегистрировано, а именно при 75 см^{-1} , 103 см^{-1} , 120 см^{-1} , 134 см^{-1} , 162 см^{-1} , 176 см^{-1} и 189 см^{-1} . Колебательную моду при 103 см^{-1} сложно соотносить к фазе TETMASnI_5 , так как она слегка перекрывается модой TMAI (101 см^{-1}) и TMAI в составе порошка TETMASnI_5 присутствовал в качестве примеси. Но также стоит отметить, что другие, более интенсивные моды TMAI практически не видны в спектре TETMASnI_5 . Наличие новых, отличающихся от спектров КР DMA_2SnI_6 и TMA_2SnI_6 колебательных мод в спектре TETMASnI_5 свидетельствует об окружении Sn^{4+} другого характера, нежели октаэдрического. Другим фактором не октаэдрического окружения Sn^{4+} в TETMASnI_5 можно считать то, что основная интенсивная колебательная мода при $\sim 120\text{ см}^{-1}$ которая мы наблюдали в случае фаз (Cs_2SnI_6 , DMA_2SnI_6 , TMA_2SnI_6 , DEA_2SnI_6), где Sn^{4+} в октаэдрическом окружении менее интенсивна.

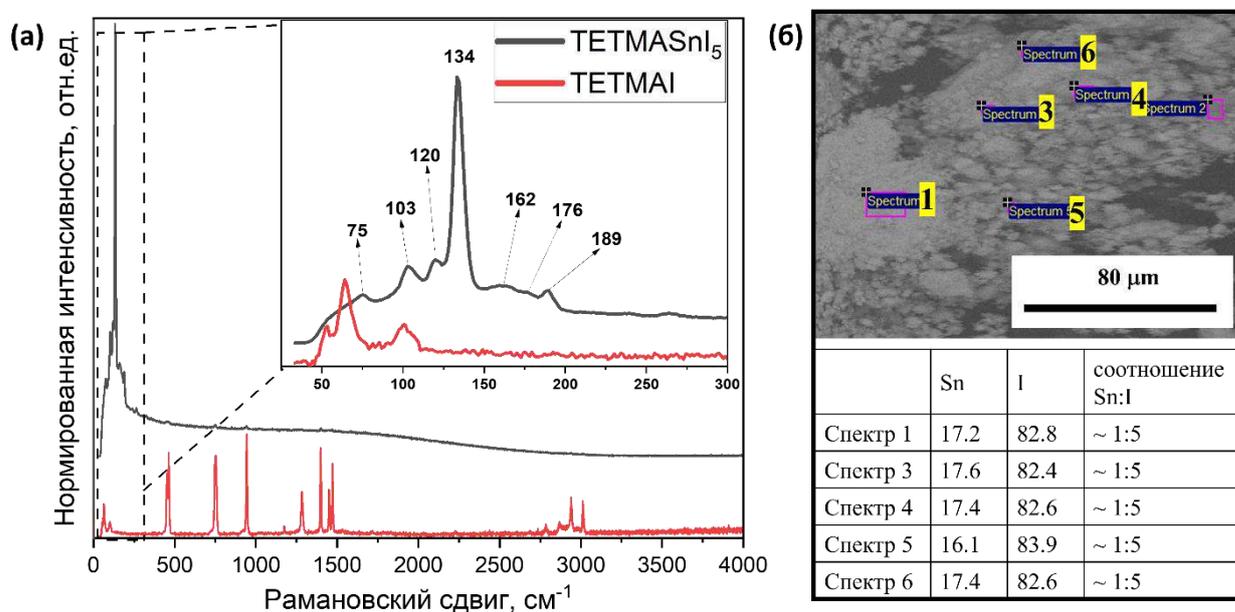


Рисунок 65. Сравнение спектров КР TETMAI с TETMASnI_5 (а) и (б) РСМА порошка TETMASnI_5 (результаты РСМА приведены в ат.%).

Кроме того, по данным РСМА (рисунок 65-б) на различных участках порошка TETMASnI_5 мы видим, что соотношение олова к иоду составляет примерно 1 к 5, что косвенно подтверждает наши предположения о неоктаэдрической окружении катиона Sn^{4+} .

В отличие от MA^+ , состав с катионом EA^+ проявляет большую растворимость. Соединение EA_2SnI_6 так же можно получить растворным методом, твердофазным методом и механохимически. На рисунке Д-28 приведено сравнение дифрактограмм образца EA_2SnI_6 , полученного твердофазным методом, с прекурсорами EAI и SnI_4 . По данным РФА трудно судить об однофазности EA_2SnI_6 , так как, некоторые интенсивные

рефлексы прекурсоров пересекаются с рефлексами соединения EA_2SnI_6 . Из концентрированного (2 М) раствора простых иодидов EAI и SnI_4 (2:1) в метаноле при охлаждении образования кристаллов EA_2SnI_6 не происходит. Чтобы создать условия для зародышеобразования и дальнейшего роста кристаллов необходимо повысить концентрацию компонентов раствора, например, удалив часть растворителя упариванием при $T=80 - 100^\circ C$ с последующим медленным охлаждением раствора до $T_{комн}$ и ниже). В рассмотренных нами условиях синтеза EA_2SnI_6 равновесие реакции смещено в сторону образования иодостанната этиламмония, поскольку кристаллизация прекурсоров при охлаждении растворов не наблюдалась. Для проведения рентгеноструктурного анализа также не были получены монокристаллы EA_2SnI_6 нужного размера.

Состав с катионом DEA^+ , среди всех рассмотренных органических катионов имеет самую высокую растворимость в спиртах (метанол, этанол и изопропанол). Как можно увидеть на рисунке 61, при $T=80^\circ C$ смесь прекурсоров $DEAI:SnI_4$, взятых в соотношении 2:1, хорошо растворяется в метаноле в концентрациях более 5.5 ммоль/мл. На рисунке 63-а приведено сравнение теоретической рентгенограммы соединения DEA_2SnI_6 с рентгенограммой поликристаллического порошка, полученного путем кристаллизации из насыщенного раствора DEA_2SnI_6 в метаноле. Данным способом также были получены пластинчатые монокристаллы размером более ~1 мм для рентгеноструктурного анализа. Показано, что составы DEA_2SnI_6 , полученные как растворным, так и твердофазным (рисунок Д32) методами, являются однофазными.

По результатам КР спектроскопии (рис. 66-б), при охлаждении монокристалла DEA_2SnI_6 от $T_{комн}$ до 70К можно увидеть следующие колебательные моды: 61-66 cm^{-1} , 95-102 cm^{-1} , 121-123 cm^{-1} и 242-246 cm^{-1} . Спектры DEA_2SnI_6 в целом схожи со спектрами DMA_2SnI_6/TMA_2SnI_6 и интенсивная мода при ~121-123 cm^{-1} относится к колебанию ($\nu(A1g)$ - симметричное растяжение) связей Sn-I а менее интенсивная мода при 95-102 cm^{-1} к антисимметричному растяжению соответственно связей Sn-I соответственно. Колебательная мода ~61-66 cm^{-1} возможно относится к деформационным колебаниям катиона DEA^+ внутри ячейки.

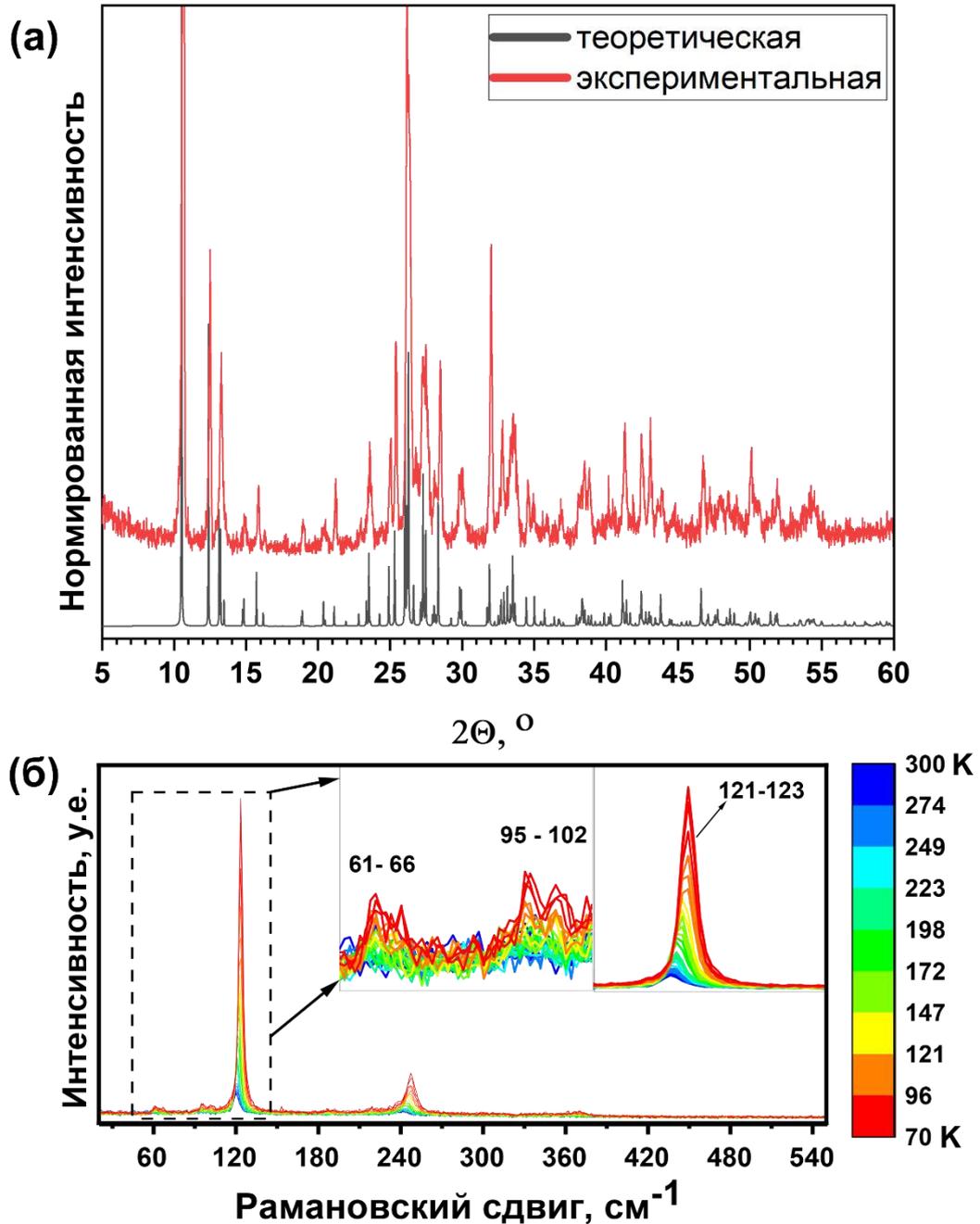


Рисунок 66. Сравнение экспериментальной дифрактограммы с рассчитанной из *sif* файла (а) и (б) спектры КР в диапазоне $T=300-75K$ для DEA_2SnI_6 .

Как упоминалось выше, определить растворимость соединения с катионом TEA^+ не представляется возможным из-за низкой $T_{\text{плав}}$ продукта реакции. Также не наблюдается кристаллизация при охлаждении насыщенного раствора TEA_2SnI_6 в метаноле и этаноле. На рисунке 67-а показано сравнение рентгенограмм порошка TEA_2SnI_6 , полученного твердофазным методом, с расчетной рентгенограммой монокристалла полученного в среде изопропанола.

В случае растворного синтеза состава с катионом TETEA⁺ ситуация идентична образцам с катионами TMA⁺ и TETMA⁺ и лишь избыток SnI₄ в растворе смещает равновесие в сторону образования органо-неорганического иодостанната. Твердофазным методом был также получен однофазный образец и сравнение рентгенограмм этого порошка с расчетной рентгенограммой монокристалла полученного в среде метанола приведено в рисунке 67-б.

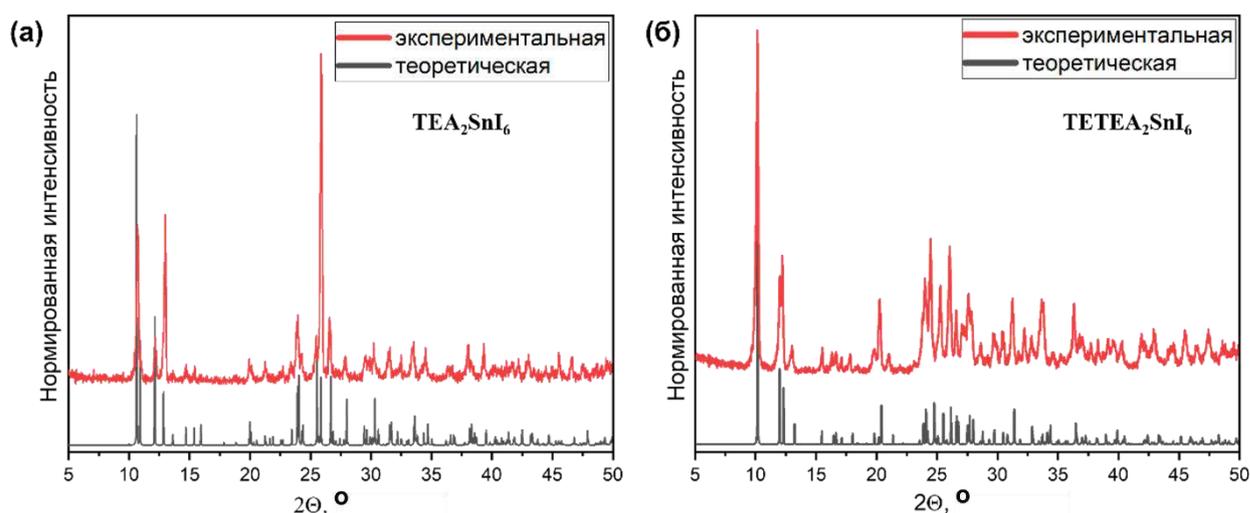


Рисунок 67. Сравнение экспериментальной дифрактограммы с рассчитанной из *cif* файла для (а) TEA₂SnI₆ и (б) для TETEA₂SnI₆.

4.3.3. Кристаллическая структура гибридных иодостаннатов

4.3.3.1. Структура DMA₂SnI₆

Для решения структуры новых фаз, образцы были получены в монокристаллическом виде путем медленного охлаждения насыщенного раствора исходных прекурсоров. Монокристаллы извлекали из маточного раствора непосредственно перед измерением и помещались в вазелиновое масло. Была проведена рентгеновская съемка на монокристалле DMA₂SnI₆ при комнатной температуре. Элементарная ячейка DMA₂SnI₆ приведена на рисунке 68.

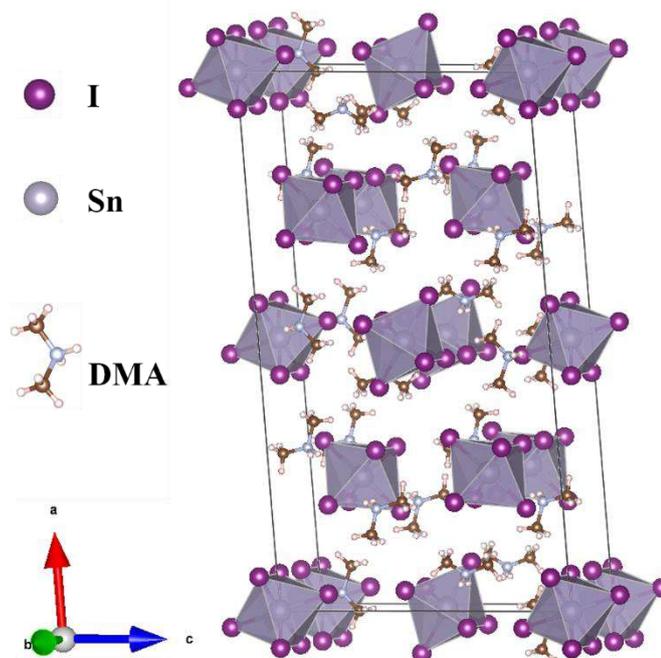


Рисунок 68. Кристаллическая структура DMA_2SnI_6

Соединение DMA_2SnI_6 кристаллизуется в пространственной группе $C2/m$ в моноклинной сингонии и параметрами элементарной ячейки $a=29.470(12)\text{Å}$, $b=8.258(3)\text{Å}$, $c=16.375(7)\text{Å}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$ и $\beta=94.125(10)^\circ$. В структуре DMA_2SnI_6 имеется три кристаллографически независимых атомов Sn, 8 независимых положений атомов иода, 4 независимых положений азота, 8 независимых положений углерода и 32 независимых положения водорода. Все 3 иона Sn^{4+} находятся в искаженном октаэдрическом окружении из ионов I^- $[\text{SnI}_6]^{2-}$. Все атомы углерода, азота и водорода принадлежат катиону диметиламмония $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$. Октаэдры $[\text{SnI}_6]^{2-}$ изолированы друг от друга и контактируют через катион диметиламмония, образуя водородные связи с ними, перпендикулярно плоскости bc. Таким образом, формируется слои из молекул диметиламмония и октаэдров $[\text{SnI}_6]^{2-}$ связанных между собой водородными связями (N-H...I), а слои между собой соединены Ван-дер-Ваальсовыми связями. Кристаллографические характеристики и параметры монокристалльного рентгенодифракционного анализа приведены в таблицах Д3 – Д9 в приложения.

4.3.3.2. Структура TMA_2SnI_6

При комнатной температуре бис-триметиламмонийгексаиодостаннат (TMA_2SnI_6) кристаллизуется в кубической сингонии с пространственной группой $Pa-3$ (205) и параметром элементарной ячейки $a = 13.1908(2)\text{Å}$. Кубическую элементарную ячейку TMA_2SnI_6 можно рассматривать как дефектный вариант структурного типа K_2PtCl_6 .

Кристаллографические характеристики и параметры монокристалльного рентгенодифракционного анализа приведены в таблицах Д10-Д15. В элементарной ячейке $(TMA)_2SnI_6$ имеется 4 атома олова, 24 атома йода, 8 атомов азота, 24 атома углерода, 80 атомов водорода (4 формульные единицы на одну ячейку). Все атомы углерода, азота и водорода принадлежат катиону триметиламмония $[(CH_3)_3NH]^+$. Все атомы Sn находятся в октаэдрическом окружении из атомов йода $[SnI_6]^{2-}$. Все октаэдры $[SnI_6]^{2-}$ отклонены относительно ребер элементарной ячейки на 11.07° . Катионы $[(CH_3)_3NH]^+$ образуют с октаэдрами $[SnI_6]^{2-}$ водородную связь N-H...I (длина связи H...I=3.145 Å).

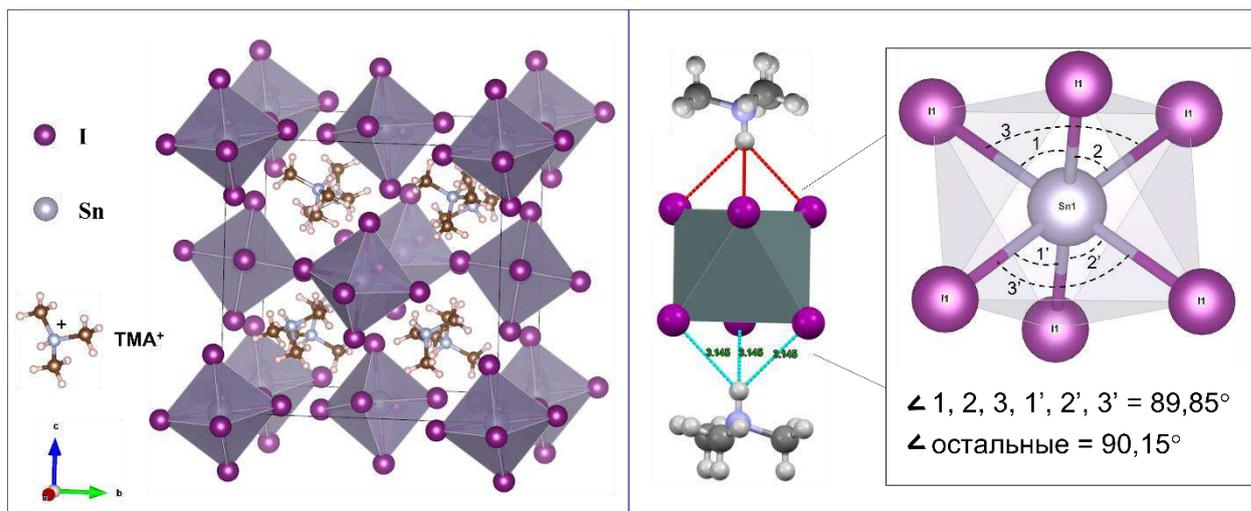


Рисунок 66. Кристаллическая структура TMA_2SnI_6 .

4.3.3.3. Структура TETMASnI5

Соединение $TETMASnI_5$ кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой $P6_3/mmc$ (194) и параметрами элементарной ячейки (рис.67) $a=b= 8.625(4)$ Å, $c = 13.168(6)$ Å. Кристаллографические характеристики и параметры полнопрофильного рентгенодифракционного анализа приведены в таблицах Д16-Д21. В структуре $TETMASnI_5$ имеется 1 атом Sn в плоскости скольжения вдоль оси c , 2 независимых положения атомов йода, один атом азота на ребрах ячейки вдоль оси c . Атом Sn находится в окружении атомов йода, образующих тригональную бипирамиду ($[SnI_5]^-$). Все атомы углерода, азота и водорода принадлежат катиону тетраметиламмония $[(CH_3)_4N]^+$. Бипирамиды $[SnI_5]^-$ изолированы друг от друга катионом тетраметиламмоний, перпендикулярно плоскости ab . Так как катион $[(CH_3)_4N]^+$ находится в суперпозиции, метильные группы статистически распределены по нескольким позициям. Углы в бипирамиде $[SnI_5]^-$ между атомом олова (Sn1) и атомами йода (I2) экваториальной плоски составляет 120° а по аксиальной оси 90° (между I1 – Sn1).

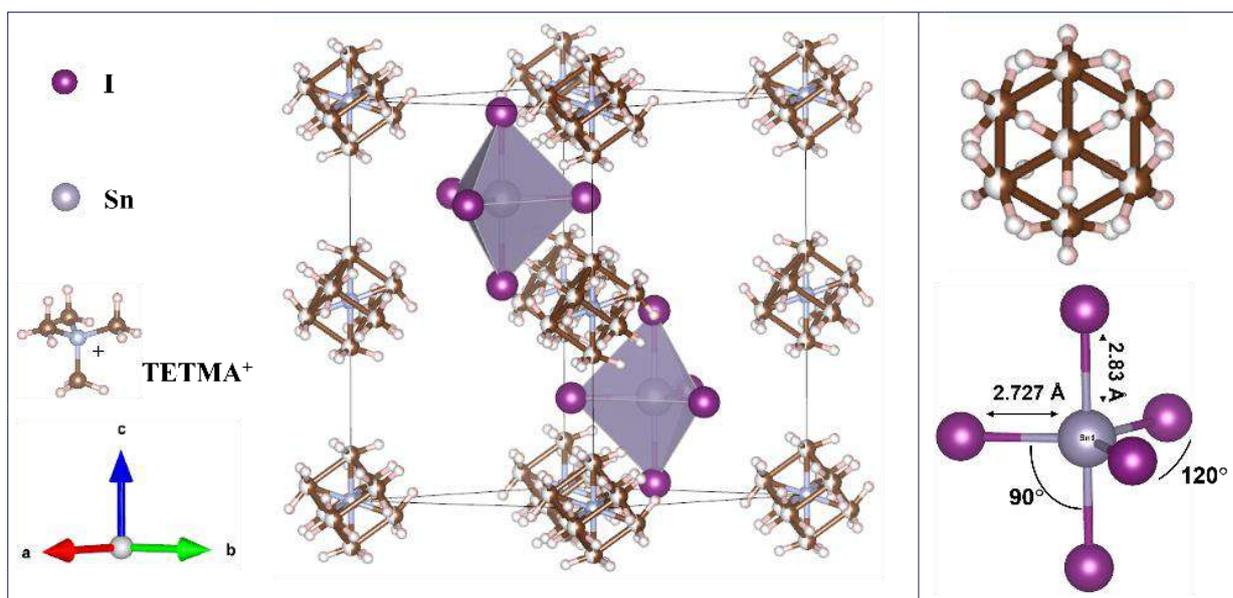


Рисунок 67. Кристаллическая структура $TETMASnI_5$.

4.3.3.4. Структура DEA_2SnI_6

Соединение DEA_2SnI_6 (при 100 К) кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P21/n$ (14) и параметрами элементарной ячейки $a = 8.5019$ (7) Å, $b = 12.7997$ (10) Å, $c = 10.7310$ (9) Å и $\alpha = \gamma = 90^\circ$ и $\beta = 90.245$ (3)°. Кристаллографические характеристики и параметры монокристалльного рентгенодифракционного анализа приведены в таблицах Д22-Д34. В кристаллической решетке DEA_2SnI_6 имеется два атома Sn с КЧ=6, на ребрах (4 октаэдра) и на гранях (2 октаэдра) элементарной ячейки, 4 атома азота расположены на плоскостях (2) скольжения (перпендикулярно оси b), 16 атомов углерода, 48 атомов водорода, 12 атомов йода. Все атомы углерода, азота и водорода принадлежат катиону диэтиламония $[(C_2H_5)_2NH_2]^+$. Оба иона Sn^{4+} находятся в искаженном октаэдрическом окружении из ионов I^- $[SnI_6]^{2-}$. В октаэдрах, длина связей Sn1 – I1 = 2.8338 (5) Å, Sn1 – I2 = 2.8397 (5) Å, Sn1 – I3 = 2.8706 (5) Å. За счет больших тепловых колебаний, структура DEA_2SnI_6 при 300К имеет увеличенные параметры решетки (по сравнению при 100 К) $a = 8.511$ (4) Å, $b = 13.140$ (5) Å, $c = 10.944$ (5) Å и $\alpha = \gamma = 90^\circ$ и $\beta = 90.424$ (7)° как следствие сильного теплового колебания катиона диэтиламония и расширения ячейки.

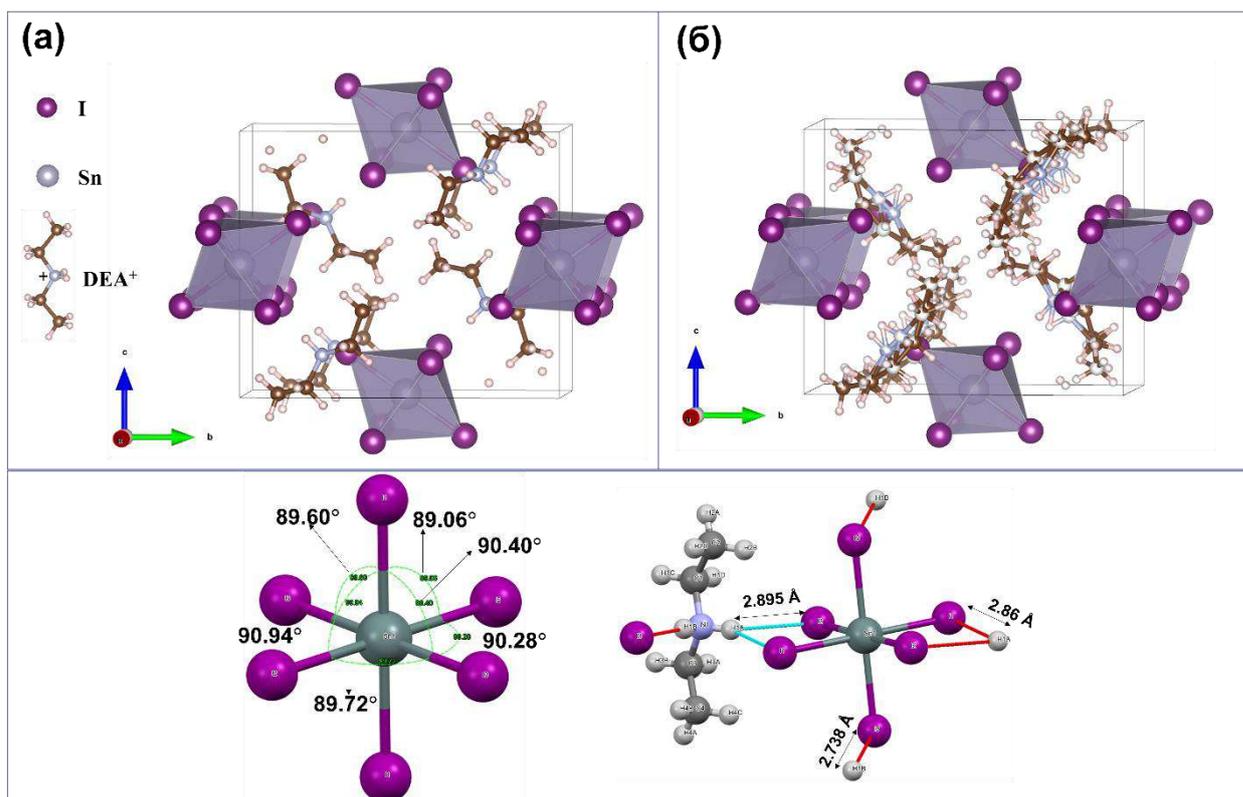


Рисунок 68. Кристаллическая структура DEA_2SnI_6 при 100K (а) и при 297K (б).

4.3.3.5. Структура TEA_2SnI_6

Соединение TEA_2SnI_6 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $C 2/c$ (15) и параметрами элементарной ячейки $a = 14.1961(3)$ Å, $b = 11.5229(3)$ Å, $c = 16.7193(4)$ Å и $\beta = 104.0785(8)^\circ$. Кристаллографические характеристики и параметры монокристалльного рентгенодифракционного анализа приведены в таблицах Д35-Д40. В кристаллической решетке TEA_2SnI_6 имеется 4 атома Sn с КЧ=6, в объеме (2 октаэдра по направлению оси c в центре ячейки) и на гранях параллельным плоскости ab (4 октаэдра) элементарной ячейки, 8 атома азота расположены на плоскостях скольжения (перпендикулярно оси b), 48 атомов углерода, 128 атомов водорода, 24 атомов иода. Все атомы углерода, азота и водорода принадлежат катиону триэтиламмония $[(C_2H_5)_3NH]^+$. Все 4 атома Sn находятся в искаженном октаэдрическом окружении из ионов I^- $[SnI_6]^{2-}$. В октаэдрах, длина связей Sn1 – I1 = 2.8508(4) Å, Sn1 – I2 = 2.8794(3) Å, Sn1 – I3 = 2.8353(3) Å. Катион триэтиламмония $[(C_2H_5)_3NH]^+$ образует водородные связи $-N-H \cdots I$ с октаэдрами $[SnI_6]^{2-}$, а также разделяя их друг от друга по направлению оси c .

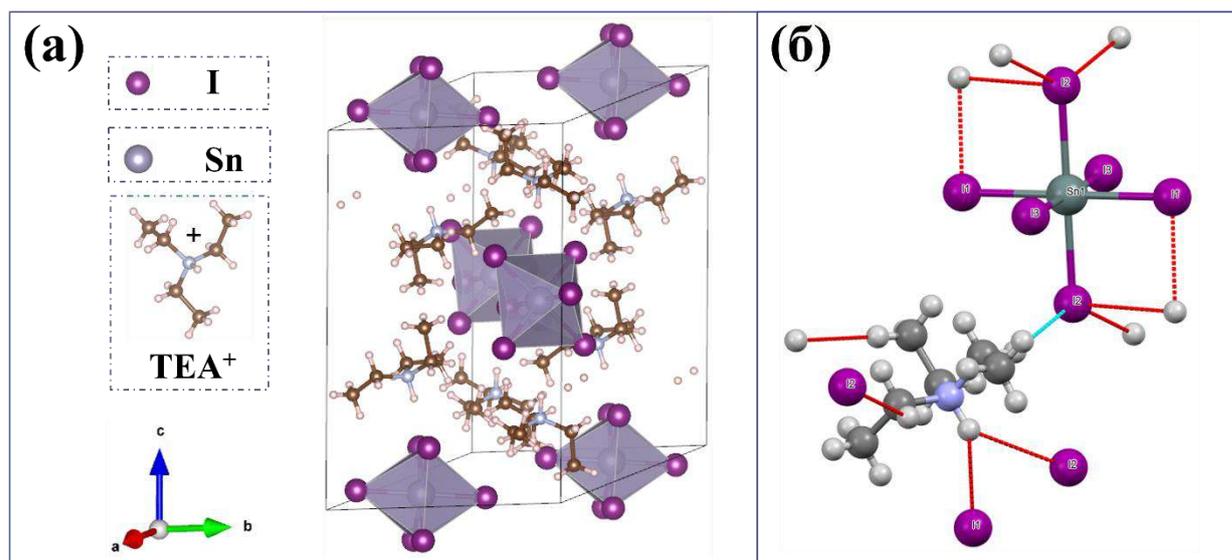


Рисунок 69. (а) Кристаллическая структура TEA_2SnI_6 и (б) образование водородных связей между катионом TEA^+ и октаэдрами $[SnI_6]^{2-}$ (фрагмент ячейки).

4.3.3.6. Структура $TETE A_2SnI_6$

Соединение $TETE A_2SnI_6$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $C 2/c$ (15) и параметрами элементарной ячейки $a = 18.3727(4)$ Å, $b = 11.4448(2)$ Å, $c = 15.1704(3)$ Å и $\beta = 108.7080(7)^\circ$. Кристаллографические характеристики и параметры монокристалльного рентгенодифракционного анализа приведены в таблицах Д41-Д45. В кристаллической решетке $TETE A_2SnI_6$ имеется 4 атома Sn с КЧ=6, в объеме (2 октаэдра в центре ячейки по направлению оси c) и на гранях параллельным плоскости ab (4 октаэдра) элементарной ячейки, 8 атома азота расположены на плоскостях скольжения (перпендикулярно оси b), 48 атомов углерода, 128 атомов водорода, 24 атомов йода. Все атомы углерода, азота и водорода принадлежат катиону тетраэтиламмония $[(C_2H_5)_4N]^+$. Все 4 атома Sn находятся в искаженном октаэдрическом окружении из ионов I^- $[SnI_6]^{2-}$. В октаэдрах, длина связей $Sn1 - I1 = 2.86396(18)$ Å, $Sn1 - I2 = 2.85638(18)$ Å, $Sn1 - I3 = 2.85801(18)$ Å. Катион тетраэтиламмония $[(C_2H_5)_3NH]^+$ связан с октаэдрами $[SnI_6]^{2-}$ Ван-дер-Ваальсовыми связями и разделяет их друг от друга перпендикулярно оси c .

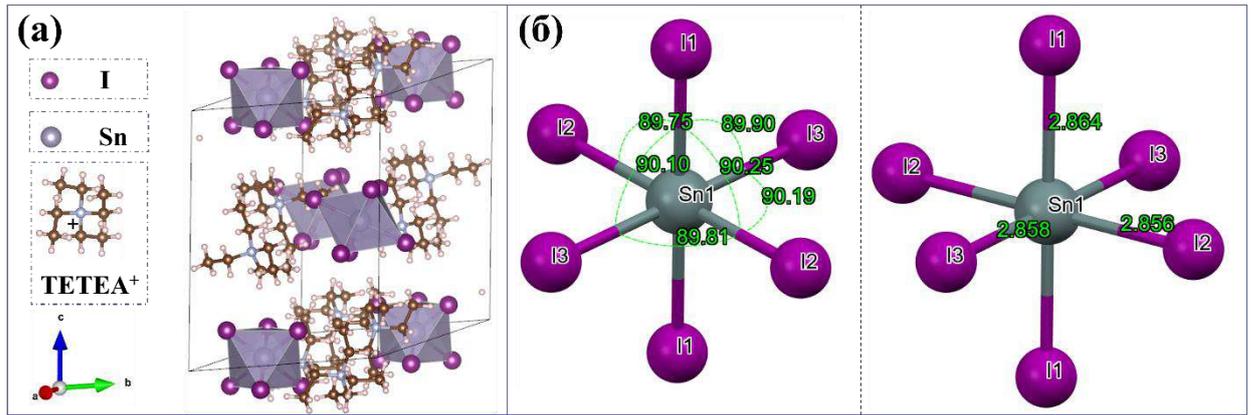


Рисунок 70. (а) Кристаллическая структура $TETEA_2SnI_6$ и (б) углы и для связей в октаэдре $[SnI_6]^{2-}$.

4.3.4. Оптические свойства гибридных иодостаннатов

Первый представитель (MA_2SnI_6) из семейства исследованных органических иодостаннатов является прямозонным полупроводником и имеет $E_g=1.32$ эВ [185,186]. По литературным данным и сравнением тенденций изменения оптических свойств на примере широко изученных гибридных галогенидов ABX_3 можно ожидать, что все полученные нами иодостаннаты тоже являются прямозонными полупроводниками, однако для более точного определения прямозонности, необходимо провести квантово-химические расчеты их зонных структур. В рамках наших исследований, оценку E_g (рис. 71-б и 72-б) всех органо-неорганических фаз по спектрам оптического поглощения (рис.71-а, в ряду катионов Cs^+ , MA^+ , DMA^+ , TMA^+ , $TETMA^+$) полученных соединений мы проводили по прямозонной модели.

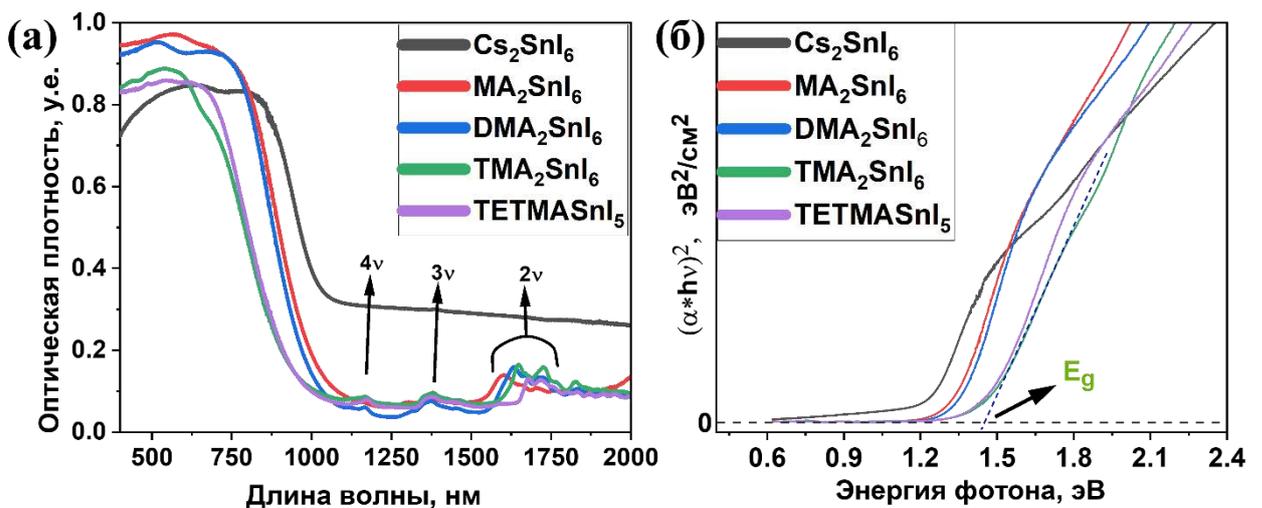


Рисунок 71. Сравнение спектров оптического поглощения (а) составов с катионами Cs^+ , MA^+ , DMA^+ , TMA^+ , и $TETMA^+$ и (б) расчет ширины оптической E_g по графику Тауца.

В спектрах поглощения максимумы в видимой области излучения, относятся к электронным переходам с $I 5p$ орбиталей которые образуют VBM, на гибридованных $Sn 5s - I 5p$ орбиталей которые образуют CBM. Малоинтенсивные максимумы в диапазоне 1150 (4v) - 1300 (3v) – 1700 (2v) нм относятся к третьему, второму и первому обертоны -С-Н и -N-H, соответственно. [188-192].

Сравнение спектров поглощения фаз в ряду катионов Cs^+ , EA^+ , DEA^+ , TEA^+ и $TETEA^+$ оценка их ШЗЗ приведены на рисунке 72 (а) и (б) соответственно. Спектры поглощения фаз с катионами на основе этильных групп схожи со спектрами поглощения фаз с катионами на основе метилных групп.

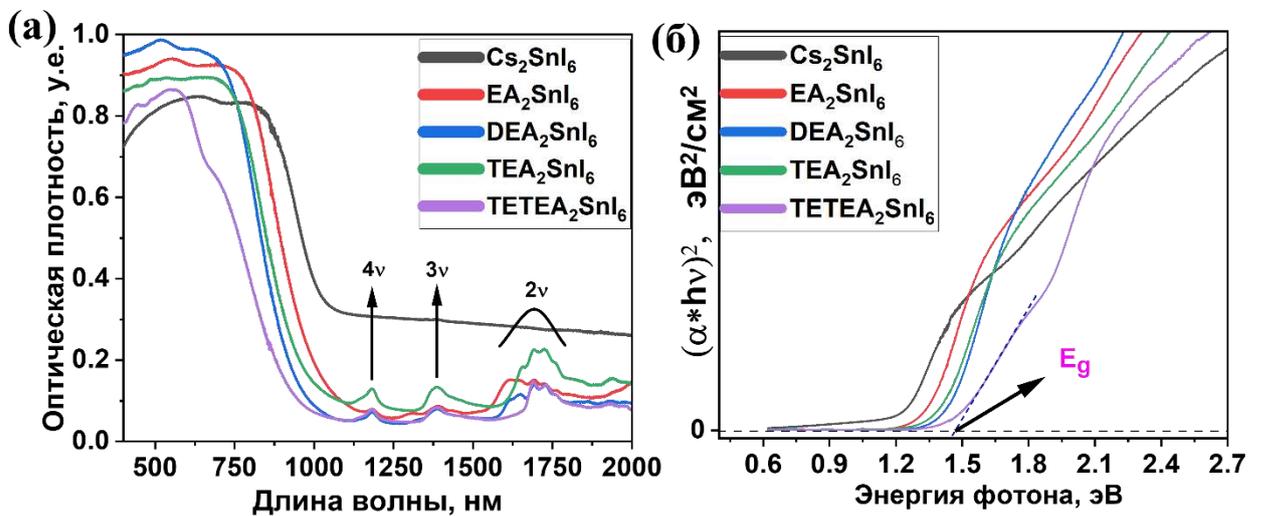


Рисунок 72. Сравнение спектров оптического поглощения (а) составов с катионами Cs^+ , EA^+ , DEA^+ , TEA^+ , и $TETEA^+$ и (б) расчет ширины оптической E_g по графику Тауца.

По мере увеличения размера органического катиона наблюдается увеличение E_g (рис. 73-а), это объясняется тем, что более крупный катион будет расталкивать октаэдры $[SnI_6]^{2-}$ тем самым увеличивая расстояние межоктаэдрических связей $I - I$ (иод-иод) (рис. 73-б) и отдаляя долины проводимости от валентной, которые проходят согласно зонной модели, как раз таки между октаэдрами.

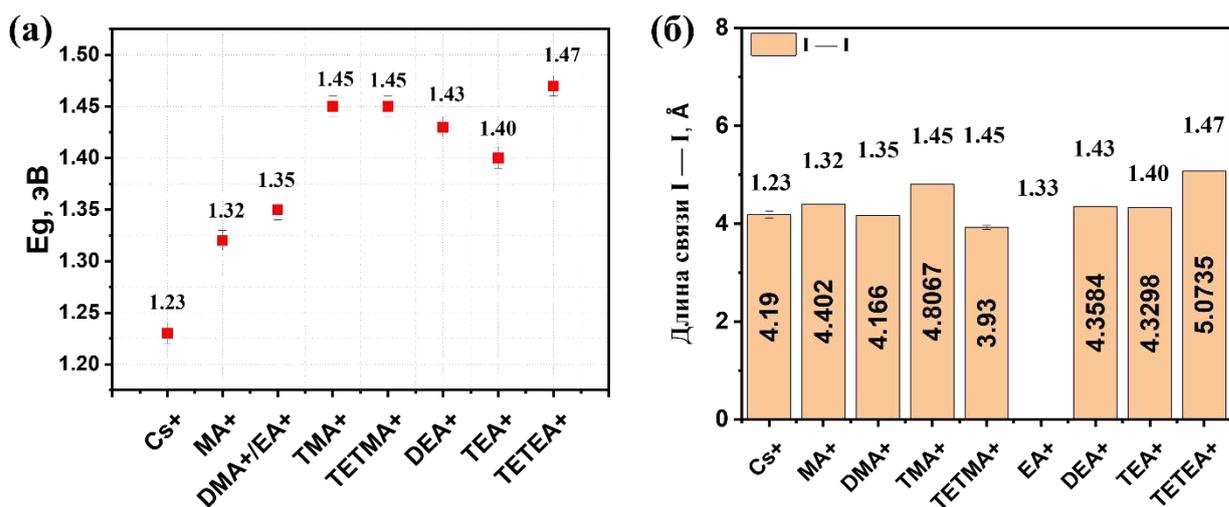


Рисунок 73. Изменение ШЗЗ в зависимости от размера катиона (а) и (б) от длины межконтраэдрической связи I – I.

Другими объяснениями являются увеличение длины связи Sn – I и изменение угла связи I–Sn–I в октаэдрах $[\text{SnI}_6]^{2-}$, а также скручивание октаэдров $[\text{SnI}_6]^{2-}$ друг относительно друга. Однако все эти объяснения справедливы лишь в случае, когда при замещении катиона A^+ исходная структура сохраняется. В нашем же случае мы этого не наблюдаем, поэтому изменение E_g можно объяснить только структурным фактором.

Оптические свойства полученных новых фаз соответствуют нашим ожиданиям. Оцененные величины оптической E_g оптимальны для дальнейшего изучения и использования этих составов в оптоэлектронных приложениях в видимом диапазоне электромагнитного излучения.

4.3.5. Получение тонких сплошных плёнок гибридных иодостаннатов

Полученная информация о пределах растворимости гексаиодостаннатов с органическими катионами позволила сформировать тонкие пленки методами «мягкой химии». Для формирования пленок использовали 1.5 М растворы соответствующих фаз в метаноле. На рисунке 70 приведены микрофотографии плёнок DEA_2SnI_6 , полученных методом центрифужного нанесения. Как видно из микрофотографии, морфология полученных плёнок сплошная и однородная. Наблюдается небольшая неоднородность, которая связана, вероятно, с быстрым испарением метанола. Для формирования сплошных пленок методом центрифужного нанесения, часто при центрифугировании на подложку наносят небольшое количество антирастворителя. Такими антирастворителями могут служить бензол, толуол (TU), хлорбензол (CB), диэтиловый эфир (DEE) и др. Однако при добавлении антирастворителя во время центрифугирования наблюдали, что TU, бензол и DEE смывают нанесенный раствор прекурсора. Добавление насыщенного

раствора прекурсора в антирастворитель позволило убедиться, что данные антирастворители растворяют целевую фазу.

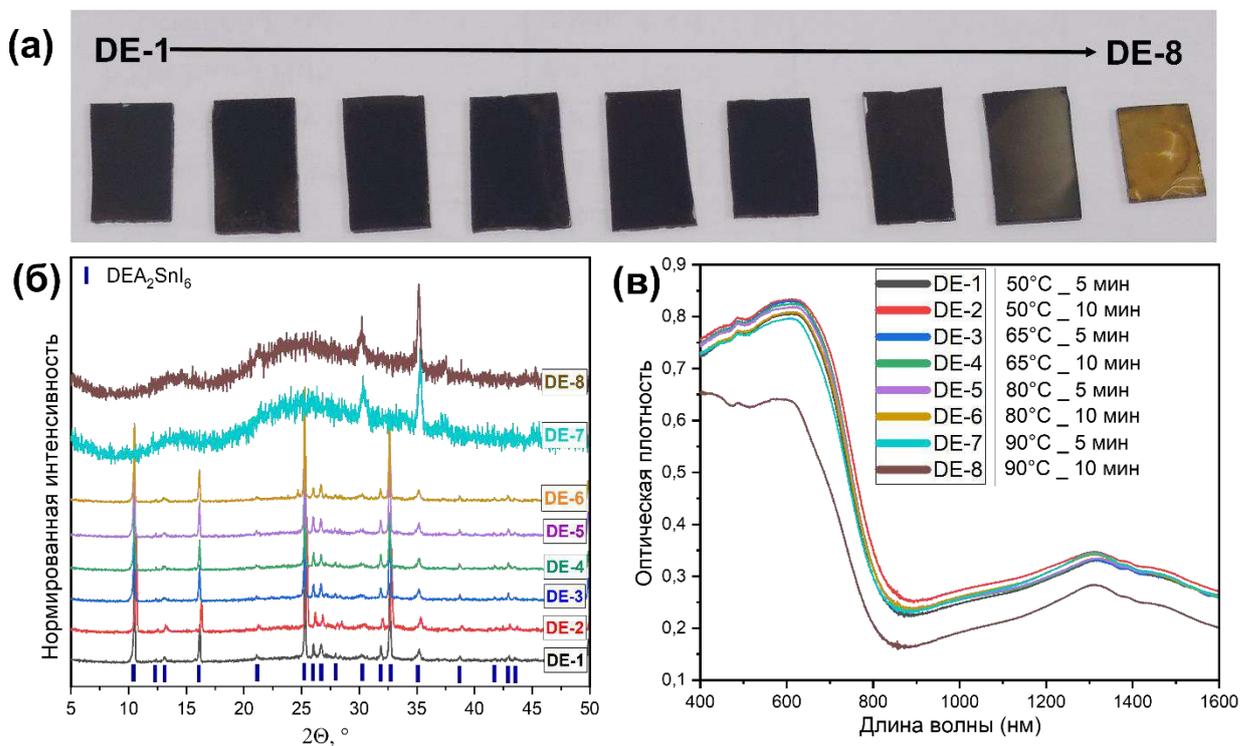


Рисунок 74. (а) оптическая фотография, (б) дифрактограммы и (в) спектры оптического поглощения плёнок DEA_2SnI_6 полученных при различных условиях.

Варьировались время и температура термической обработки плёнок при заданной концентрации раствора и скорости вращения подложки. Микрофотографии образцов представлены на рисунке 70. Показано, что на воздухе пленки деградируют при повышении T и времени отжига. По микроструктуре (рисунок 70) плёнок видно, что заметное разрушение пленок начинается с границ зёрен при $T=90^\circ\text{C}$ и времени отжига 5 минут.

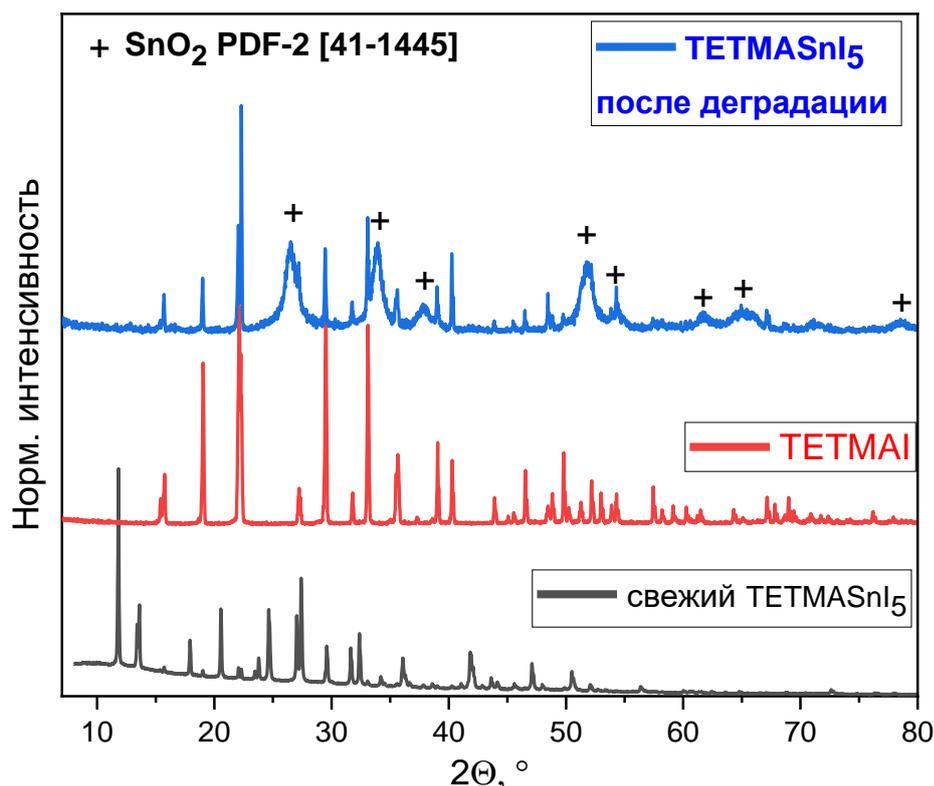


Рисунок 76. Дегградация TETMASnI₅ на воздухе при 120°C.

Соединение EA₂SnI₆ является метастабильным и деградирует в условиях окружающего воздуха уже на следующий день после синтеза, в виде порошка или плёнки, полученных растворным или твердофазным методами. Нестабильность EA₂SnI₆ можно объяснить сильной поляризацией катиона EA⁺, которая, вероятно, приведет к термодинамической нестабильности этой фазы.

Для улучшения микроструктуры плёнок можно провести отжиг в присутствии паров растворителя и/или паров иода при различных температурах. Для этого подложки, на которые наносился раствор, положили под чашку Петри, в которой находились гранулы иода и/или в маленьком сосуде метанол и провели отжиг при разных температурах. Эксперименты показывают, что отжиг в парах растворителя (метанол) более 2 минут при T=80°C приведет к обесцвечиванию плёнки, что говорит о её деградации из-за гидролиза. Скорость деградации увеличивается с увеличением количества паров метанола и ростом температуры отжига.

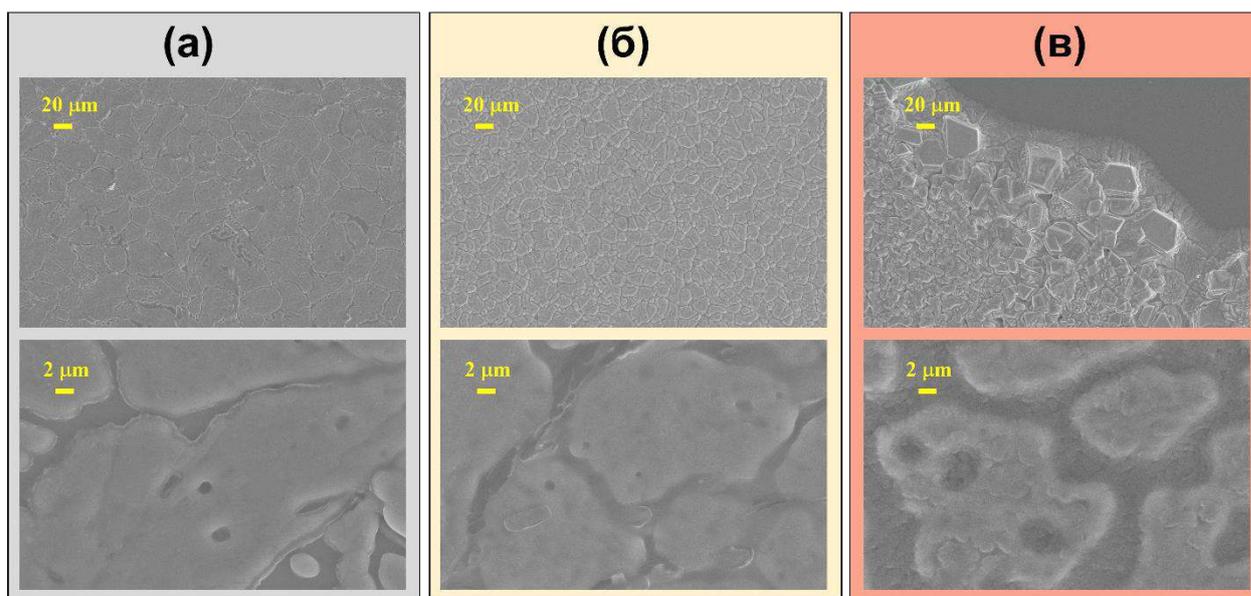


Рисунок 77. Микроструктура плёнок (а) отжиг без паров I_2 /метанол, (б) отжиг в парах иода 2 минуты и (в) отжиг в парах иода 5 минут при разных увеличениях соответственно.

С другой стороны, отжиг в парах элементарного иода приведет к перекристаллизации иодостаннатов в составе пленки, укрупнению зерен, и увеличению сплошности, как можно увидеть на рисунке 71-б. В рамках экспериментов давление паров иода составляло $\sim 4-6 \cdot 10^{-3}$ атм. При долгой выдержке плёнок в парах иода, наблюдалось образование расплава полииодидной фазы. Микроструктура границы этого расплава приведена на рисунке 71-в, где можно увидеть образование больших ограненных зёрен. Исходя из полученных результатов можно предсказать, что дальнейшие эксперименты с прецизионным контролем давления паров иода и метанола, несомненно, приведут к улучшению качества плёнок, особенно в инертной атмосфере.

4.4. Модельные солнечные элементы на основе составов $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$ замещенных Rb^+ и Ag^+ ³

Были получены пленки составов $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$ (где $A = Rb^+$ и Ag^+) ($x = 0-1$), как описано в экспериментальном разделе, методом впрыскивания аэрозоля на горячую подложку. Осаждение пленок проводилось на окружающем воздухе при температуре $130^\circ C$. Оптические фотографии полученных пленок составов Cs_2SnI_6 замещенных Rb и Ag представлены в дополнительные материалы (рисунок Д24).

³ При подготовке данного раздела диссертации использована статья автора:

Shodruz T. Umedov, Dhruba B. Khadka, Masatoshi Yanagida, Anastasia Grigorieva, Yasuhiro Shirai. A-site tailoring in the vacancy-ordered double perovskite semiconductor Cs_2SnI_6 for photovoltaic application // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2021. 230. 111180.

Для изучения фазового состава, пленки были проанализированы методом РФА. На рисунке 78-а представлены рентгенограммы $[\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SnI}_6$ ($x=0-1$). Основная фаза во всех пленках до 50% ($x=0.5$) замещения является Cs_2SnI_6 (кубическая сингония, пространственная группа $Fm-3m$) (файл PDF2 № 73-330), также наблюдается небольшая примесь фазы CsI (файл PDF2 № 6-311) с рефлексами на $\sim 27.59^\circ$ (1 1 0); $\sim 39.41^\circ$ (2 0 0) и $\sim 48.79^\circ$ (2 1 1) в не замещенном образце, в то время как в замещенных составах этого не наблюдался. Образцы $[\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SnI}_6$ ($x=0.1-0.3$) являются однофазными. При $x>0.5$ в образцах увеличивается содержание фазы RbI и при $x=1$ преимущественно формируется фаза RbI (файл PDF2 №6-218), в отличие от состава, полученного твердофазным синтезом. Конечно, теоретически должна образоваться фаза Rb_2SnI_6 (кубическая сингония, П.Г. $Fm-3m$). Но отсутствие этой фазы может быть связано с низкой стабильностью, высокой энергией образования или отсутствием оптимальных условий синтеза в рамках проведенного эксперимента. Мы также замечаем, что полная ширина на полувысоте (FWHM) рефлекса (2 2 2) (рисунок Д25) немного уменьшается при замещении рубидием, что позволяет предположить улучшение качества кристаллитов. Также мы замечаем, что с увеличением содержания Rb в $[\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SnI}_6$ ($x=0-0.7$) рефлекс (2 2 2) (в диапазоне $26^\circ-27^\circ$) смещается в сторону больших углов 2θ . Это предполагает вхождение атома Rb в кристаллическую решетку Cs_2SnI_6 . Отметим, что A^+ в структуре A_2SnI_6 находится в $[\text{SnI}_6]^{2-}$ октаэдрическом окружении и занимает большой объем, параметры ячейки также изменяются в зависимости от изменения ионного радиуса. Таким образом, такое смещение рефлекса объясняется тем, что Rb^+ (1.72 Å, КЧ XII) имеет меньший ионный радиус по сравнению с Cs^+ (1.88 Å, координация XII) и, следовательно, занимает меньший объем, что приведет к уменьшению параметров ячейки (рис. 72-в).

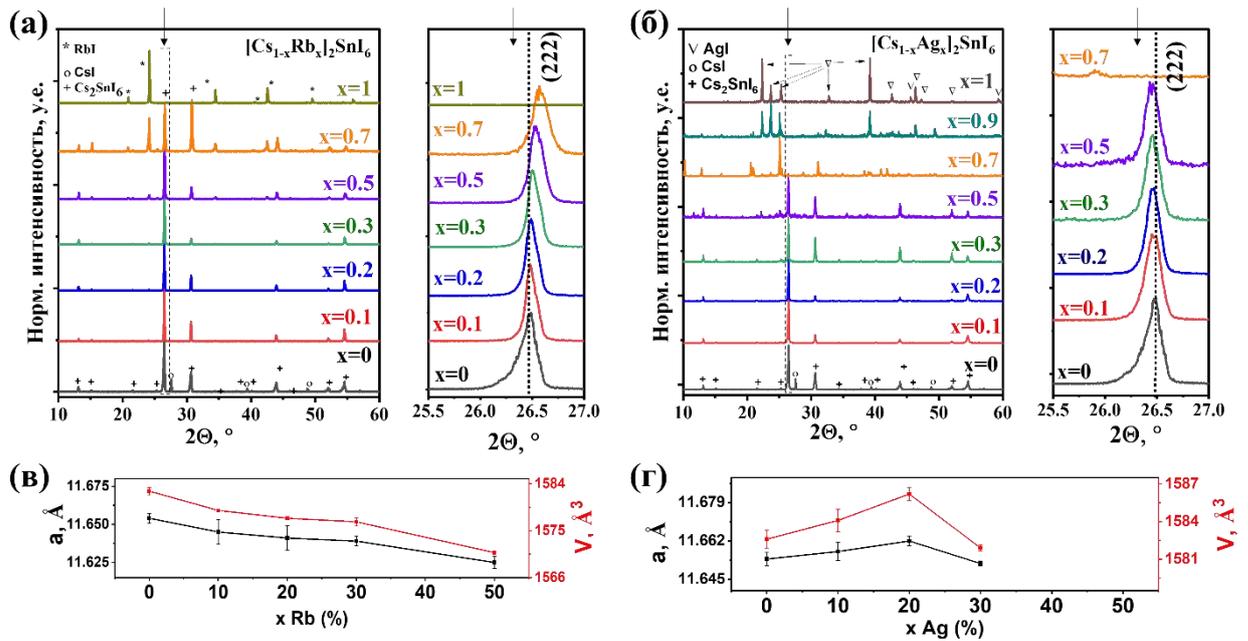


Рисунок 78. РФА составов пленок $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$ (где $A = Rb^+$ и Ag^+).

Составы пленок $[Cs_{1-x}Ag_x]_2SnI_6$ однофазны при $x = 0.1-0.3$, как показано на рисунке 78-б. Для $x=0.5$ рентгенограмма показывает образование ромбической фазы Cs_2AgI_3 (П.Г. *Pnam* (файл PDF2 № 75-1198) в дополнение к фазе Cs_2SnI_6 . Аналогичным образом, для $x=0.7$ РФА показывает образование ромбической фазы $CsAg_2I_3$ (П.Г. *Pbnnm*). PDF2 файл [52-1049]), что может быть связано с более низким содержанием SnI_4 в растворе при синтезе пленок. То есть, во время испарения аэрозоля непосредственно на поверхности подложки, SnI_4 испаряется вместе с растворителем.

Пленка при $x = 1$ состоит из доминирующей гексагональной фазы AgI -Иодаргирит с П.Г. *P63mc* (PDF2 file #9-374). Золотисто-желтый цвет, характерный для кристаллов иодаргирита (природная минеральная форма йодида серебра) на этом образце (рис. 25Д), также указывает на образование этой фазы. Мы полагаем, что образование иодаргирита вместо кубического AgI связано с добавлением HI к раствору прекурсоров. Добавление HI в растворе прекурсоров был необходим для полного растворения AgI , так как AgI плохо растворяется в DMF. Рассчитанные параметры ячейки для серии образцов (рис. 78-г) не показывают существенных изменений. Это указывает на то, что Ag может не замещать Cs , а находится в октаэдрических пустотах. Следует отметить, что результаты РФА показывают, что полученные однофазные образцы обладают хорошей стабильностью на окружающем воздухе даже при длительном отжиге пленок при температуре $130^\circ C$.

Чтобы изучить влияние легирования А-узла решетки на морфологию пленки, подготовленные пленки были исследованы с помощью СЭМ и РСМА измерений.

Морфология и поперечные сечения пленок; $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$ для $x=0 - 0.2$ (для Rb и Ag) показаны на рисунке 79.

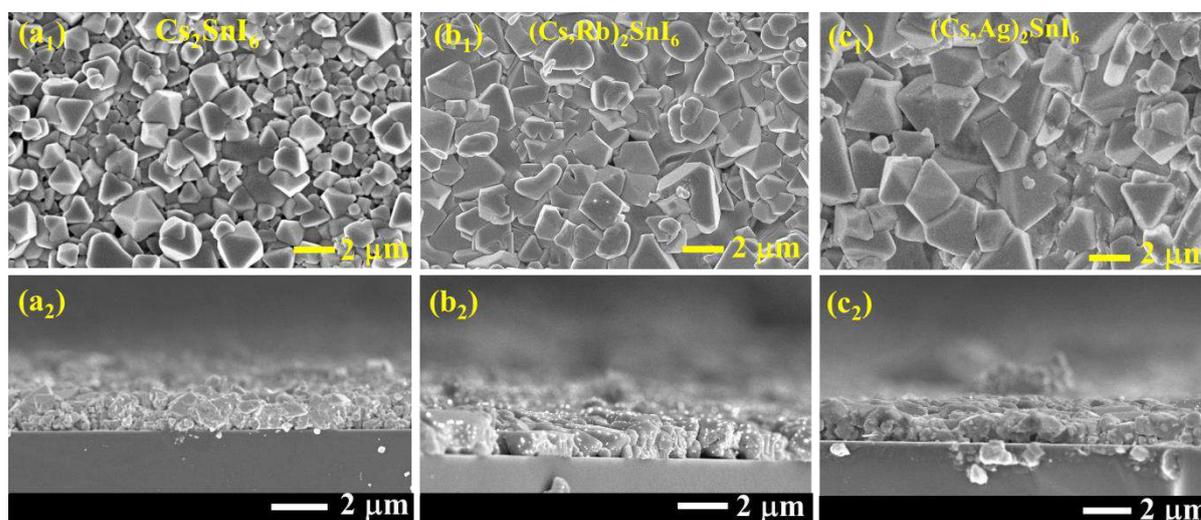


Рисунок 79. СЭМ-изображения (а₁) Cs_2SnI_6 , легированных пленок (б₁) $[Cs_{1-x}Rb_x]_2SnI_6$, (в₁) пленок $[Cs_{1-x}Ag_x]_2SnI_6$ для $x=0,2$ и изображения поперечного сечения (а₂, б₂, с₂) соответствующих пленок.

Наиболее сплошные пленки получились при $x=0.02$. На всех пленках видно кристаллические зерна микронного размера. Пленки с добавлением Rb и Ag имеют более компактную и однородную зернистую текстуру по сравнению с исходной пленкой. Можно увидеть сравнительно лучшую морфологию пленки для пленки с добавлением Rb. Более подробные СЭМ-изображения всех подготовленных пленок приведены во вспомогательной информации в приложении (рисунки Д26-Д27). Поскольку для случая $x=1$ образования однофазного образца не произошло, мы не обсуждали морфологию ее пленки. Замечено, что содержание катиона A^+ также влияет на текстуру пленки. Пленки состоят из неоднородных и мелких кристаллитов, с увеличением концентрации Rb и Ag в составе пленок.

Кроме того, мы также оценили элементный состав пленок с помощью РСМА. Состав и стехиометрические соотношения элементов; Cs, Rb, Ag, Sn и I в соответствующих образцах суммированы в таблицах Д1 и Д2 (дополнительные материалы). Не замещенная пленка Cs_2SnI_6 демонстрирует ожидаемую стехиометрию (Cs~2.1, Sn~1 I~6.3). Небольшой избыток Cs в исходной пленке объясняет существование вторичной фазы CsI, наблюдаемой в результатах XRD. Установлено, что соотношения в составе катионов хорошо согласуются с составом твердого раствора при $x \leq 0.5$ для пленки, замещенной Rb, тогда как для пленки, замещенной Ag, согласуется до диапазона $\sim x \leq 0.3$. Результаты EDX для легированных пленок показывают значительные различия в

катионном и йодном составе для более высоких концентрация Rb и Ag. Считается, что это связано с образованием вторичных фаз в легированной пленке $[\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SnI}_6$ для более высокого катионного состава, т.е. $x \geq 0,5$. Чтобы подтвердить распределение элементов, мы также выполнили картирование элементов для чистой и замещенных пленок (рисунок 80 и 81). Установлено, что катионы Rb^+ и Ag^+ равномерно распределены в легированной пленке при более низком содержании легирования, а при более высоком содержании легирования обнаружены неоднородные участки с большим содержанием Rb^+ и Ag^+ , указывающие на кластеры вторичных фаз.

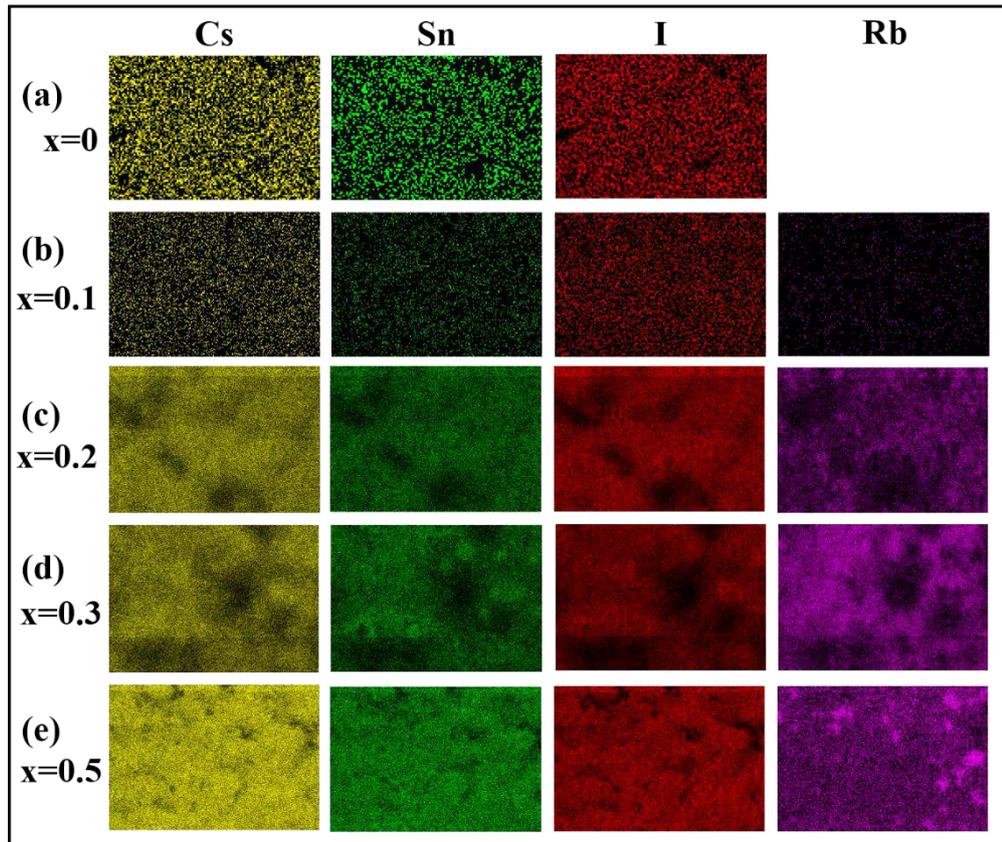


Рисунок 80. Карта распределения элементов для пленок замещенных Rb.

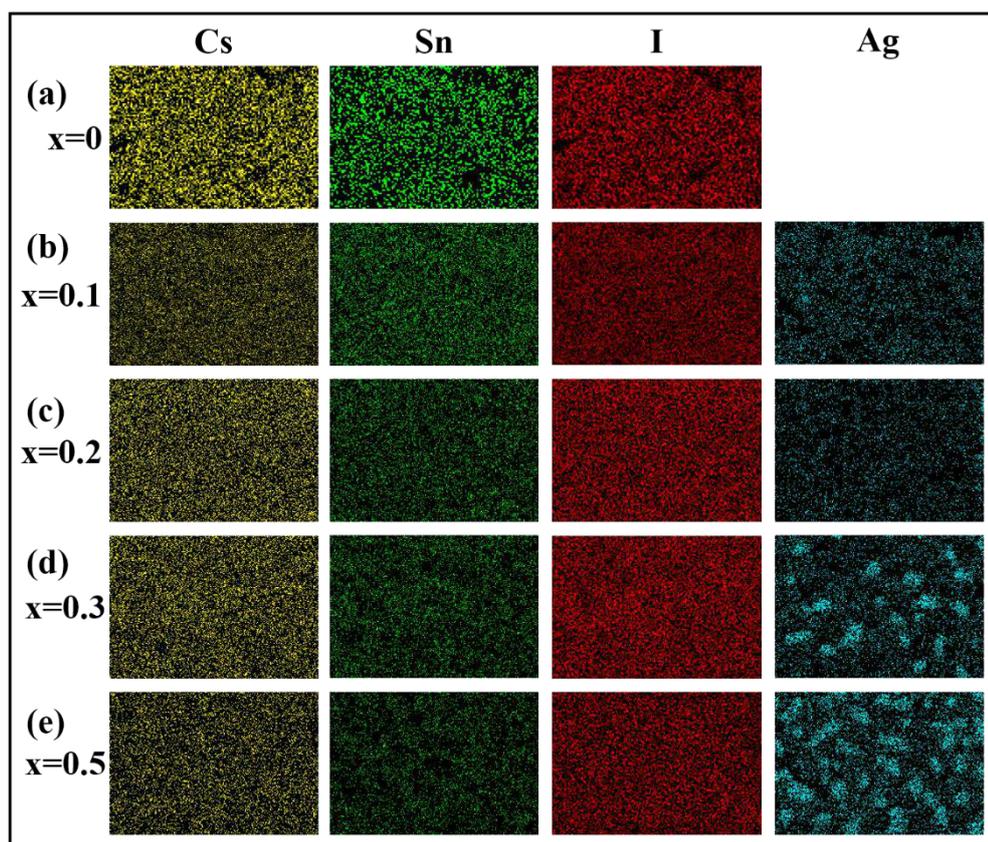


Рисунок 81. Карта распределения элементов для пленок замещенных Ag.

Чтобы получить представление об оптофизических свойствах, мы измерили спектры поглощения в УФ-ВИД диапазоне и спектры фотолуминесценции (ФЛ) легированных пленок. Нормированные спектры оптического поглощения легированных пленок $[\text{Cs}_{1-x}(\text{Rb}/\text{Ag})_x]_2\text{SnI}_6$ ($x=0-0.7$) (рис. 82 а) составов замещенных рубидием и (рис. 82-в) для составов замещенных серебром. Спектры ФЛ соответствующих пленок (рис. 82-б,г) имеют широкий характерный пик. Следует отметить, что характерные результаты спектров поглощения и ФЛ для исходной пленки хорошо согласуются с другими литературными данными. Энергии оптической запрещенной зоны (E_g) пленок были рассчитаны из спектров поглощения построением графиков Тауца. Значения E_g не демонстрируют заметного изменения с увеличением легирования А-узла решетки. Рассчитанные значения E_g показывают несколько более высокие значения ($E_g \sim 1.32 \pm 0.02$ эВ) для пленки, легированной Rb ($x = 0.2$), тогда как для пленки, легированной Ag, значения немного ниже ($E_g \sim 1.27 \pm 0.02$ эВ) по сравнению с исходной пленкой Cs_2SnI_6 . (Например, $\sim 1.31 \pm 0.02$ эВ). С учетом характеристик спектров ФЛ, значение E_g для соответствующих пленок ($E_g \sim 1.45 \pm 0.02$ эВ для легированных Rb, $\sim 1.41 \pm 0.02$ эВ для не замещенных и $\sim 1.36 \pm 0.02$ эВ для легированных Ag; $x=2$) оказалось выше (на ~ 0.1 эВ), чем оцененное по спектрам поглощения. Такое расхождение в результатах вероятно связано с более высокой чувствительностью метода ФЛ по сравнению со спектрами поглощения.

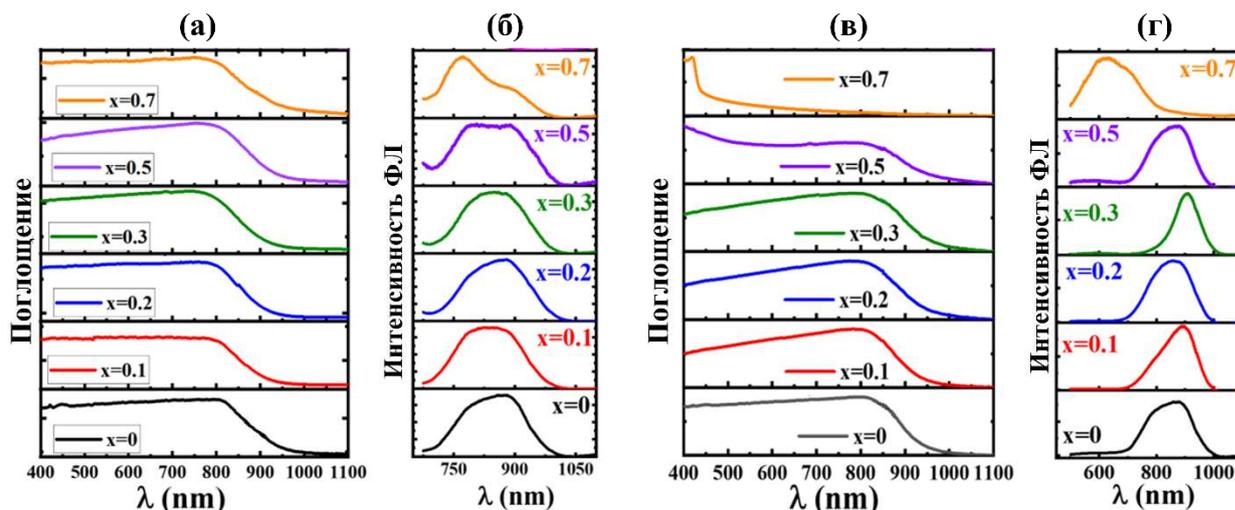


Рисунок 82. Нормированные спектры поглощения и ФЛ пленок (а,б) $[Cs_{1-x}Rb_x]_2SnI_6$ и (в,г) $[Cs_{1-x}Ag_x]_2SnI_6$ ($x=0-0.7$) соответственно.

Принято считать, что широкие спектры ФЛ объясняются наличием дефектов в пленках, а также возможно присутствием примесей (для не однофазных образцов). Рассчитанные ширины запрещенной зоны по спектрам поглощения и ФЛ суммированы в Таблице 17.

Поскольку мы учитываем полную ширину на полувысоте (FWHM) спектров ФЛ, чистые пленки и пленки, легированные Rb ($x = 0.2$), имеют почти одинаковую ширину ~ 0.32 эВ, тогда как ширина пленки, легированной серебром, намного уже ~ 0.14 эВ. эВ (таблица S3). Ионные радиусы катионов, легированных А, находятся в порядке; $Cs^+ \sim 1.67$ Å $>$ $Rb^+ \sim 1.52$ Å $>$ $Ag^+ \sim 1.15$ Å.

С другой стороны, более высокая электроотрицательность Ag (по Полингу 1.93) по сравнению с Cs ($\chi=0.79$) и Rb ($\chi=0.82$) увеличивает ковалентность. Учитывая эти факты, предполагается, что пленка, легированная серебром, должна оказывать большее влияние на оптофизический отклик. Это коррелируется с более узкими спектрами ФЛ для пленок, легированных серебром. Косвенно это подтверждает, что оптоэлектронное качество пленки, легированной Ag, сравнительно лучше, чем у чистой пленки и пленки, легированной Rb.

Таблица 17. Оценка E_g по спектрам поглощения и ФЛ и полной ширине на полувысоте (FWHM) для соответствующих пленок (Cs_2SnI_6 , легированных Rb и Ag).

Серия образцов	Спектры поглощения		ФЛ спектры		
	x	$\sim E_g \pm 0.02$ (eV)	\sim пик ФЛ (нм)	\sim FWHM ± 0.02 (эВ)	$\sim E_g \pm 0.02$ (эВ)
Cs_2SnI_6	0	1.31	880	0.31	1.41
А-замещенные- Cs_2SnI_6					
$(Cs_{1-x}Rb_x)_2SnI_6$	0.1	1.34	848	0.32	1.46
	0.2	1.32	850	0.30	1.45
	0.3	1.31	848	0.30	1.46
	0.5	1.29	843	0.35	1.47
	0.7	1.33	650-752	0.42	1.42-1.65
	1	-	752	0.2	1.65
$(Cs_{1-x}Ag_x)_2SnI_6$	0.1	1.32	861	0.29	1.44
	0.2	1.27	912	0.15	1.36
	0.3	1.28	890	0.25	1.39
	0.5	1.29	879	0.28	1.41
	0.7	-	610	0.26	1.55-2.03
	1	-	600	0.23	2.06

Чтобы оценить характеристики фотоэлектрических устройств, мы изготовили модельные СЭ с использованием не замещенных и легированных пленок Cs_2SnI_6 в инвертированной планарной архитектуре, как показано на рис. 83-а-в. На рис. 83-г показаны ВАХ характеристики соответствующих устройств. Суммарные показатели СЭ приведены в таблице 18. Несмотря на относительно низкий КПД, устройство с легированным Cs_2SnI_6 продемонстрировало улучшение параметров устройства с повышенными V_{OC} , J_{SC} и FF. Это улучшение объясняется улучшением морфологии и оптоэлектронных свойств легированной пленки. Это означает, что есть много возможностей для улучшения производительности устройства за счет оптимизации поглощающего слоя и качества межслоевой границы пленок.

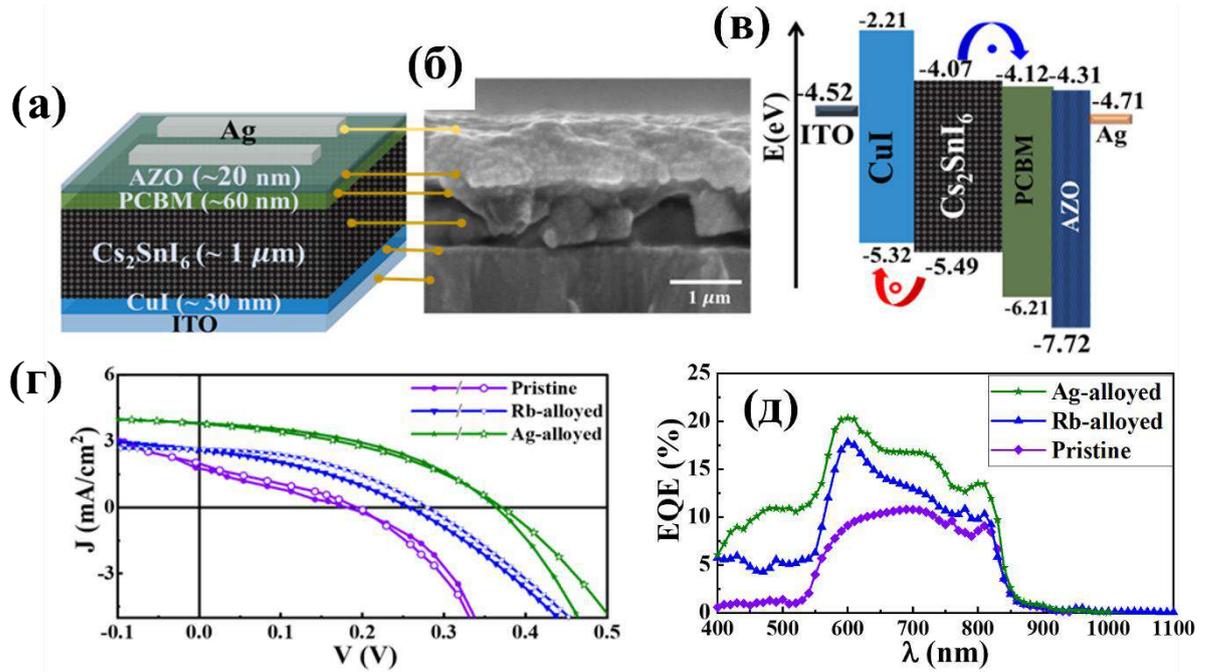


Рисунок 83. (а) Архитектура модельного СЭ, (б) микрофотография поперечного сечения СЭ. (в) схема энергетической зонной диаграммы СЭ. (г) ВАХ характеристики СЭ на основе пленок $(Cs_{1-x}A_x)_2SnI_6$, т.е. незамещенного ($x = 0$), и замещенного Rb (Rb-20%) и Ag (Ag -20%) и (д) EQE устройства на основе Cs_2SnI_6 , легированного Rb. Обратите внимание, что заполненные и незаполненные символы на кривых J-V обозначают прямое и обратное направление сканирования.

Таблица. 18. Параметры модельных СЭ.

Состав	Электрические параметры			
	V_{oc} (V)	J_{sc} (mAcm ⁻²)	FF	PCE (%)
Cs_2SnI_6	0.191 ± 0.051	2.12 ± 0.025	0.25 ± 0.021	0.103 ± 0.032
$Cs_{1.6}Rb_{0.4}SnI_6$	0.346 ± 0.020	2.679 ± 0.025	0.347 ± 0.022	0.258 ± 0.018
$Cs_{1.6}Rb_{0.4}SnI_6$	0.378 ± 0.032	3.821 ± 0.015	0.456 ± 0.015	0.659 ± 0.022

Кроме того, были измерены спектральные отклики, то есть внешняя квантовая эффективность (EQE) устройств (рис. 83-д), чтобы оценить количество фотогенерированных носителей заряда. Низкие результаты EQE соответствуют значениям J_{sc} . Интересно, что, несмотря на плохой спектральный отклик, кривые EQE демонстрируют значимые характерные особенности. Виден резкий край зоны при $\sim 1.47 \pm 0.02$ эВ. Это хорошо согласуется с шириной запрещенной зоны, полученной по спектрам ФЛ (рис.82). Хотя вблизи края полосы ($\lambda > 750$ нм) большой разницы нет, в

остальном спектральном отклике наблюдается значительное изменение. Можно заметить уменьшение интенсивности спектров EQE в спектральном диапазоне $\sim \lambda < 560$ нм для устройств с разными слоями поглотителя. Предполагается, что это связано с плохим качеством поглотителя и интерфейсного слоя из-за грубой морфологии. Таким образом, отсюда можно сделать вывод, что устройство на основе производных материалов Cs_2SnI_6 может быть улучшено путем дальнейшей оптимизации морфологии и разработки материалов для эффективного разделения (транспорта) носителей заряда.

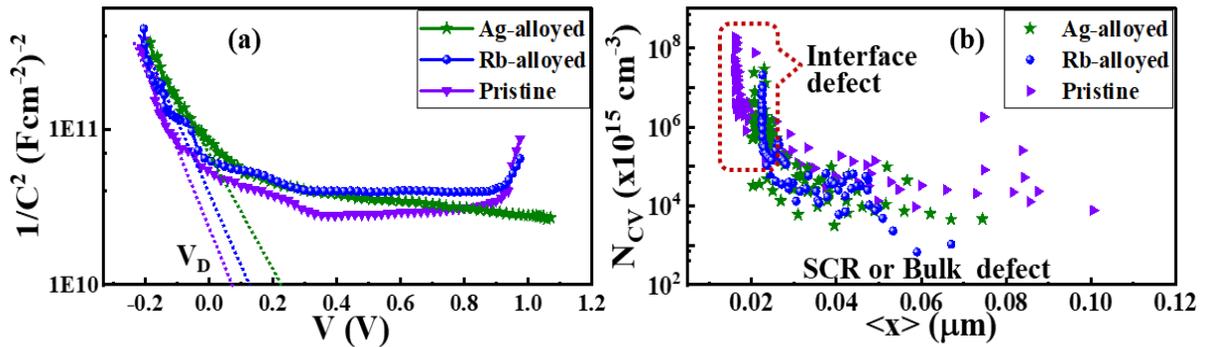


Рисунок 84. Вольт-фарадные характеристики СЭ. (а) Кривые Мотта-Шоттки и (б) Профиль распределения концентрации дефектов и свободных носителей заряда (M-S).

Чтобы исследовать плотность носителей или дефектов, мы проанализировали вольт-фарадный отклик (C-V) устройств. Кривые Мотта-Шоттки полученные из данных зависимости емкость от напряжения измеренного в темновых условиях, показывают - более низкий диффузионный потенциал (V_D ; ~ 0.05 , 0.12 и 0.21 ± 0.02 В), это значение соответствует тенденции изменения V_{oc} для СЭ. На графике M-S можно увидеть наклонную более широкую линию, которая предполагает легирование p-типа на межфазной границе. Мы обнаружили, что значение емкости устройств находится в диапазоне мкФ. Это объясняется высокой плотностью дефектов в полученных пленках.

Более того, на рисунке 84-b показан профиль распределения носителей заряда. Следовательно, различие в профиле носителей влечет за собой изменение плотности дефектов. Здесь профиль носителей заряда (рис. 84-b) дает плотность носителей заряда, совпадающую с дефектом в межфазной границе или в объеме слоя поглотителя. Подсчитано, что более высокая плотность носителей для не легированного образца на межфазной границе составляет $\sim 4.85 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ а в объеме $\sim 5.87 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, в то время как эти значения для устройств на основе замещенных составов сравнительно ниже на границе раздела и в объеме (легированные Rb $\sim 3.83 \times 10^{21} \text{ см}^{-3} / 2.14 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и легированные Ag $\sim 3.27 \times 10^{21} \text{ см}^{-3} / 1.36 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Из профиля видно, что устройства с

чистой и замещенной пленкой Cs_2SnI_6 имеют высокую плотность дефектов как на границе раздела, так и в объеме в диапазоне $\sim 10^{22}\text{-}10^{19}\text{ см}^{-3}$. Эти значения обусловлены плотностью дефектов, образующихся в объемном слое из-за низкого качества и неравномерной морфологии поверхности пленок. Таким образом, результаты измерения зависимости емкости от напряжения подтверждают, что характеристики устройств на основе Cs_2SnI_6 в основном ухудшаются из-за высокой плотности дефектов, в объеме и на межфазном границе, а также возможно из-за химического состава поверхности пленки. И, следовательно, очень важно уменьшить количество дефектов для дальнейшего повышения производительности устройства.

5. Заключение

Исследована возможность частичного или полного замещения Cs в Cs_2SnI_6 : $[\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x]_2\text{SnI}_6$, где $\text{A}=\text{Rb}^+$, K^+ , Ag^+ , $x=0\text{-}1$. Показано существование твердых растворов замещения при x от 0 до $\sim 60\%$, от ~ 90 до 100% и определены их энергия E_g . Показано, что замещение приводит к изменению микроструктуры образцов, а также в случае Rb к образованию твердых растворов замещения, увеличению E_g и увеличению концентрации дефектов.

Установлены области гомогенности для легированных составов $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{6-x}$, а именно: $x < 5\%$ для Ga, $x < 11\%$ для In и $x < 9\%$ Sb. Легирование привело к увеличению размера зерен, увеличению сплошности и уменьшению пористости образцов, в случае замещения галлием и индием. В спектрах оптического поглощения легированных Ga или In образцов наблюдалось уменьшение интенсивности поглощения в области «хвоста» спектра в 2 раза, что может быть обусловлено понижением структурного разупорядочения в электронной структуре материалов.

Исследование фазового состава образцов на разрезах $\text{Cs}_2\text{SnI}_6 \leftrightarrow \text{CsMI}_4$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}$) и $\text{Cs}_2\text{SnI}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ показало, что в составах $\text{Cs}_{2-x}\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{6-2x}$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}$) и $\text{Cs}_{2+x}\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_{2x}\text{I}_{6+3x}$ ($x=0\text{-}1$) присутствуют только фазы $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{CsMI}_4$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}$) и $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ соответственно.

Экспериментально осуществлено контролируемое восстановление Sn^{4+} до Sn^{2+} металлическим галлием в составе Cs_2SnI_6 . Показано, что взаимодействие в условиях ампульного синтеза приводит к образованию фаз $\text{B-}\gamma\text{-CsSnI}_3$ и $\text{Y-}\beta\text{-CsSnI}_3$.

Показано, что ампульный синтез в диапазоне температур $300\text{ – }620^\circ\text{C}$, времени отжига $24\text{ – }96$ ч, не приводит к образованию фаз Cs_3MI_6 , Cs_2MI_5 ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}$), CsSbI_4 , $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Ga}_2\text{I}_9$, предсказанных теоретически, что может быть связано с их термодинамической

нестабильностью в условиях синтеза. Синтез в недостатке элементарного иода приводит к изменениям оптических свойств фазы CsGaI_4 (смещение края поглощения от 3.0 эВ до 2.2 эВ), появлению новых дефектных уровней, инициирующих фотолюминесценцию в желтом диапазоне спектра.

Разработана методика синтеза гибридных иодостаннатов(IV) ампульным и растворным способами. Впервые осуществлен растворный синтез монокристаллов новых органо-неорганических иодостаннатов(IV) следующих составов DMA_2SnI_6 , TMA_2SnI_6 , TETMASnI_5 , EA_2SnI_6 , DEA_2SnI_6 , TEA_2SnI_6 и $\text{TETEA}_2\text{SnI}_6$ с использованием спиртов в качестве растворителя. Охарактеризованные новые соединения 4: DMA_2SnI_6 , TMA_2SnI_6 , TETMASnI_5 , DEA_2SnI_6 . Описаны механизмы растворения и равновесия в системах $\text{AI} - \text{SnI}_4$, где AI – это иодиды органических катионов. Впервые показано, что в соединении TETMASnI_5 Sn^{4+} образует координационное число 5 (искаженная тригональная бипирамида). Экспериментально оцененные энергии оптической ширины запрещенной зоны полученных соединений соответствуют диапазону 1.32 – 1.47 эВ. Установлены оптимальные условия получения тонких сплошных плёнок на основе данных иодостаннатов с учётом температуры и времени высушивания плёнок, природы растворителя, а также концентрации и температуры растворителя, которые в совокупности влияют на микроструктуру-дефектность и свойства плёнок.

Экспериментально показана возможность формирования толстых плёнок иодостаннатов(IV) $[\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x]_2\text{SnI}_6$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Ag}$) методом термического разложения аэрозоля на горячих субстратах. Показано существование твердых растворов замещения $(\text{Cs}_{1-x}[\text{Rb}/\text{Ag}]_x)_2\text{SnI}_6$ со степенями замещения до 70% для Rb и 30 % для Ag. Показано, что замещение приводит к большей сплошности пленок, средний размер кристаллитов увеличивается с 0.8 мкм до 5 мкм. Показано улучшение электрических характеристик модельных фотовольтаических устройств с замещенными по катиону A составами $(\text{Cs}_{1-x}[\text{Rb}/\text{Ag}]_x)_2\text{SnI}_6$ в роли светопоглощающего слоя. Достигнуто КПД устройств 0.65%.

Выводы

- 1) Твердофазным и расплавным ампульным синтезом в диапазоне температур $T=250-450^\circ\text{C}$ получены твердые растворы замещения общего состава $[\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SnI}_6$ (степень замещения Cs^+ на Rb^+ от 0 до 60%) с изменяющейся шириной запрещенной зоны в диапазоне 1.20 – 1.24 эВ.
- 2) Синтез поликристаллических образцов общего состава $[\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_x]_2\text{SnI}_6$ ($x=0-0.3$) методом термического разложения аэрозоля на горячей поверхности демонстрирует

рост размера зерна фазы от ~ 0.5 мкм до ~ 10 мкм с увеличением степени замещения, что можно объяснить более низкими температурами солидуса тройной системы.

- 3) Полное замещение Cs^+ в Cs_2SnI_6 на органические катионы, такие как MA^+ , DMA^+ , TMA^+ , TETMA^+ , EA^+ , DEA^+ , TEA^+ , TETEA^+ , при твердофазном синтезе в диапазоне температур $100\text{--}150^\circ\text{C}$ приводит к образованию органо-неорганических соединений, обладающих достаточно высокой растворимостью в низкомолекулярных спиртах (метанол, этанол и изопропанол), и могут быть перекристаллизованы из них. Все полученные соединения характеризуются значениями ширины запрещенной зоны в диапазоне $1.3\text{--}1.5$ эВ.
- 4) Показана возможность гетеровалентного замещения Sn^{4+} в иодостаннате цезия Cs_2SnI_6 на Ga^{3+} , In^{3+} и на Sb^{3+} в условиях твердофазного и расплавленного ампульного синтеза в диапазоне температур $300\text{--}650^\circ\text{C}$ и временах отжига $12\text{--}96$ ч.
- 5) Гетеровалентное замещение Sn^{4+} в Cs_2SnI_6 на Ga^{3+} и In^{3+} приводит к увеличению характерного размера зерен от единиц мкм до ~ 30 мкм и уменьшению поглощения в красной и ближней ИК-области спектра.
- 6) По данным рентгенофазового анализа и Мёсбауэровской спектроскопии можно сделать вывод, что добавление металлического галлия в Cs_2SnI_6 восстанавливает Sn^{4+} до Sn^{2+} и приводит к выделению фазы $\text{B-}\beta\text{-CsSnI}_3$. Показано, что с увеличением содержания металлического галлия в исходной шихте до 9% наблюдается увеличение содержания фазы $\text{B-}\beta\text{-CsSnI}_3$ в продукте синтеза. Твердых растворов в системе $\text{Cs}_2\text{SnI}_6\text{-CsSnI}_3$ не образуется.
- 7) В случае замещения Sn^{4+} в Cs_2SnI_6 на Sb^{3+} диапазон твердых растворов $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_{6-x}$ существует при $x=0\text{--}0.07$, наблюдается микроструктурный эффект текстуры, вызванный изменением призматической морфологии зерна на (111)-ориентированную. Прослеживается появление нового максимума в ИК области спектров поглощения ($\lambda = 1150$ нм), что можно связать с увеличением дефектности материала.
- 8) Показано, что ампульный синтез теоретически предсказанных соединений CsSbI_4 , Cs_2MI_5 ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}$), Cs_3MI_6 ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}$), $\text{Cs}_3\text{M}_2\text{I}_9$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}$) в условиях $T = 250\text{--}620^\circ\text{C}$, времени синтеза $12\text{--}336$ ч не приводит к их образованию.
- 9) Показано, что метод термического разложения аэрозоля на горячих субстратах применим для формирования однофазных плёнок (толщиной ~ 1 мкм) неорганических галогеностаннатов (IV) (в частности, $[\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x]_2\text{SnI}_6$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Ag}$)). Достигнуто КПД устройств 0.65%.

6. Список литературы:

1. Kojima A. et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. 131. 6050-6051.
2. Stranks S. D. et al. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices // *Nat. Nanotechnol.* 2015. 10. 391–402.
3. Manser J. S. et al. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites // *Chem. Rev.* 2016. 116. 12956.
4. Kieslich G. et al. Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: new tricks for an old dog // *Chem. Sci.* 2014. 5. 4712–4715.
5. Stoumpos C. C. et al. The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors // *Acc. Chem. Res.* 2015. 48. 2791–2802.
6. Stoumpos C. C. et al. Structure–Band Gap Relationships in Hexagonal Polytypes and Low-Dimensional Structures of Hybrid Tin Iodide Perovskites // *Inorganic Chemistry*. 2016. 56 (1). 56–73.
7. Wan-Jian Y. et al. Halide Perovskite Materials for Solar Cells: A Theoretical Review // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. 3(17). 8926–8942.
8. Faruk S. et al. Advancement on Lead-Free Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: A Review // *Materials*. 2018. 11(6). 1008.
9. Gregor K. et al. An extended Tolerance Factor approach for organic–inorganic perovskites // *Chemical Science*. 2015. 6. 3430-3433.
10. Anna A. et al. Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites: Interplay of Spin–Orbit Coupling and Octahedra Tilting // *Nano Letters*. 2014. 14. 3608–3616.
11. Radi A. et al. Modeling of Lead Halide Perovskites for Photovoltaic Applications // *J. Phys. Chem. C*. 2014. 118 (49). pp 28344–28349.
12. Takeo O. et al. Crystal Structures of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells // *Solar Cells - New Approaches and Reviews*. 2015.
13. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>.
14. Stranks S. D. et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber // *Science*. 2013. 342. 341–344.
15. Green M. A. et al. The emergence of perovskite solar cells // *Nat. Photonics*. 2014. 8. 506–514.
16. Stoumpos C. C. et al. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties // *Inorg. Chem.* 2013. 52. 9019–9038.

17. Yin W. -J. et al. Unusual defect physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber // *Appl. Phys. Lett.* 2014. 104. 063903.
18. Yin W. -J. et al. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance // *Adv. Mater.* 2014. 26. 4653–4658.
19. Yamada Y. et al. Near-band-edge optical responses of solution-processed organic-inorganic hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ on mesoporous TiO_2 electrodes // *Appl. Phys. Express.* 2014. 7. 032302.
20. Walsh A. Principles of chemical bonding and band gap engineering in hybrid organic-inorganic halide perovskites // *J. Phys. Chem. C.* 2015. 119. 5755–5760.
21. Du M. H. Efficient carrier transport in halide perovskites: theoretical perspectives // *J. Mater. Chem. A.* 2014. 2. 9091–9098.
22. Seongrok S. et al. Perovskite Solar Cells with Inorganic Electron- and Hole Transport Layers Exhibiting Long-Term ($\approx 500\text{h}$) Stability at 85°C under Continuous 1 Sun Illumination in Ambient Air // *Adv. Mater.* 2018. 1801010.
23. Woon S. Y. et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells // *Science.* 2017. 356. 1376–1379.
24. Park J. et al. Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides // *Nature.* 2023. 616. 724–730.
25. Ming L. et al. Nanostructured Sensors for Detection of Heavy Metals: A Review // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2013. 1 (7). 713-723.
26. Flora G. et al. Toxicity of lead: a review with recent updates // *Interdisciplinary Toxicology.* 2012. 5(2). 47-58.
27. Giustino F. et al. Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells // *ACS Energy Letters.* 2016. 1(6). 1233–1240.
28. Scientific Opinion on Lead in Food. *EFSA Journal.* 2010. 8(4). 1570. doi:10.2903/j.efsa.2010.1570.
29. Huang W. et al. Evolution of Chemical Composition, Morphology, and Photovoltaic Efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite under Ambient Conditions // *Chemistry of Materials.* 2015. 28(1). 303–311.
30. Babayigit A. et al. Toxicity of organometal halide perovskite solar cells // *Nature Materials.* 2016. 15(3). 247–251.
31. Zhang J. et al. Energy barrier at the N719-dye/ CsSnI_3 interface for photogenerated holes in dye-sensitized solar cells // *Scientific Reports.* 2014. 4(1). 6954.

32. Kumar M. H. et al. Lead-Free Halide Perovskite Solar Cells with High Photocurrents Realized Through Vacancy Modulation // *Adv. Mater.* 2014. 26(41). 7122-7127.
33. Chung In et al. CsSnI₃: Semiconductor or Metal? High Electrical Conductivity and Strong Near-Infrared Photoluminescence from a Single Material. High Hole Mobility and Phase-Transitions // *Journal of the American Chemical Society.* 2012. 134(20). 8579–8587.
34. Chen Z. et al. Schottky solar cells based on CsSnI₃ thin-films // *Applied Physics Letters.* 2012. 101(9). 093901.
35. Kumar M. H. et al. Lead-Free Halide Perovskite Solar Cells with High Photocurrents Realized Through Vacancy Modulation // *Advanced Materials.* 2014. 26(41). 7122–7127.
36. Rajendra K. G. et al. Interplay between Iodide and Tin Vacancies in CsSnI₃ Perovskite Solar Cells // *The Journal of Physical Chemistry C.* 2017. 121(30). 16447–16453.
37. Da Silva et al. Phase stability and transformations in the halide perovskite CsSnI₃ // *Physical Review B.* 2015. 91(14). 144107.
38. Ling-yi H. et al. Electronic band structure, phonons, and exciton binding energies of halide perovskites CsSnCl₃, CsSnBr₃, and CsSnI₃ // *Physical Review B.* 2013. 88(16). 165203.
39. Wang Y. et al. Convenient Preparation of CsSnI₃ Quantum Dots, Excellent Stability, and the Highest Performance of Lead-Free Inorganic Perovskite Solar Cells So Far // *J. of Mat. Chem. A.* 2019. 7. 7683-7690.
40. Yao Cai et al. Computational Study of Halide Perovskite-Derived A₂BX₆ Inorganic Compounds: Chemical Trends in Electronic Structure and Structural Stability // *Chemistry of Materials.* 2017. 29(18). 7740–7749.
41. Bhamu K. C. et al. Revealing optoelectronic and transport properties of potential perovskites Cs₂PdX₆ (X = Cl, Br): A probe from density functional theory // *Solar Energy.* 2018. 162. 336–343.
42. Wang G. et al. Electronic structure and optical properties of Cs₂AX₂'X₄ (A=Ge,Sn,Pb; X',X=Cl,Br,I) // *AIP Advances.* 2015. 5(12). 127224.
43. Marina R. F. et al. Band Gaps of the Lead-Free Halide Double Perovskites Cs₂BiAgCl₆ and Cs₂BiAgBr₆ from Theory and Experiment // *The J. of Phys. Chem. Letters.* 2016. 7(13). 2579–2585.
44. McClure E. T. et al. Cs₂AgBiX₆ (X = Br, Cl): New Visible Light Absorbing, Lead-Free Halide Perovskite Semiconductors // *Chemistry of Materials.* 2016. 28(5). 1348–1354.

45. Slavney A. H. et al. Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications // *Journal of the American Chemical Society*. 2016. 138(7). 2138–2141.
46. Volonakis G. et al. $\text{Cs}_2\text{InAgCl}_6$: A New Lead-Free Halide Double Perovskite with Direct Band Gap // *The J. of Phys. Chem. Letters*. 2017. 8(4). 772–778.
47. Zhao X. -G. et al. Design of Lead-Free Inorganic Halide Perovskites for Solar Cells via Cation-Transmutation // *Journal of the American Chemical Society*. 2017. 139(7). 2630–2638.
48. Zhao X. -G. et al. Cu–In Halide Perovskite Solar Absorbers // *Journal of the American Chemical Society*. 2017. 139(19). 6718–6725.
49. Zhang P. et al. Manipulation of cation combinations and configurations of halide double perovskites for solar cell absorbers // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. 6(4). 1809–1815.
50. Bounos G. et al. Defect Perovskites Under Pressure: Structural Evolution of Cs_2SnX_6 (X = Cl, Br, I) // *The J. of Phys. Chem.*. 2018. 122(42). 24004–24013.
51. Huang. H. -M. et al. First-principles investigations on the mechanical, thermal, electronic, and optical properties of the defect perovskites Cs_2SnX_6 (X = Cl, Br, I) // *Chinese Physics B*. 2017. 26(9). 096301.
52. Gustavo M. D. et al. Changes in charge density vs changes in formal oxidation states: The case of Sn halide perovskites and their ordered vacancy analogues // *Phys. Rev. Materials*. 2017. 1. 025401.
53. Qiu X. et al. From unstable CsSnI_3 to air-stable Cs_2SnI_6 : A lead-free perovskite solar cell light absorber with bandgap of 1.48 eV and high absorption coefficient // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. 159. 227-234.
54. Maughan A. E. et al. Anharmonicity and Octahedral Tilting in Hybrid Vacancy-Ordered Double Perovskites // *Chemistry of Materials*. 2017. 30(2). 472–483.
55. Chang Y. H. R. et al. Frequency dependent linear and nonlinear optical properties of compositionally tuned inorganic CsSnX (X = Br, I) composites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. 779. 497-504.
56. Werker W. Die Krystallstruktur des Rb_2SnI_6 und Cs_2SnI_6 // *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas*. 1939. 58(3). 257–258.
57. Maughan A. E. et al. Defect Tolerance to Intolerance in the Vacancy-Ordered Double Perovskite Semiconductors Cs_2SnI_6 and Cs_2TeI_6 // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. 138. 8453–8464.

58. Xiao Z. et al. Ligand-Hole in [SnI₆] Unit and Origin of Band Gap in Photovoltaic Perovskite Variant Cs₂SnI₆ // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2015. 88(9). 1250–1255.
59. Rasukkannu M. et al. A first-principle study of the electronic, mechanical and optical properties of inorganic perovskite Cs₂SnI₆ for intermediate-band solar cells // *Materials Letters*. 2018. 218. 233–236.
60. Qiu X. et al. Lead-free mesoscopic Cs₂SnI₆ perovskite solar cells using different nanostructured ZnO nanorods as electron transport layers // *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. 2016. 10(8). 587–591.
61. Kapil G. et al. Investigation of Interfacial Charge Transfer in Solution Processed Cs₂SnI₆ Thin Films // *The J. of Phys. Chem. C*. 2017. 121(24). 13092–13100.
62. Ke J. C. -R. et al. Ambient-air-stable inorganic Cs₂SnI₆ double perovskite thin films via aerosol-assisted chemical vapour deposition // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. 6(24). 11205–11214.
63. Guo F. et al. A two-step dry process for Cs₂SnI₆ perovskite thin film // *Materials Research Letters*. 2017. 5(8). 540–546.
64. Saporov B. et al. Thin-Film Deposition and Characterization of a Sn-Deficient Perovskite Derivative Cs₂SnI₆ // *Chemistry of Materials*. 2016. 28(7). 2315–2322.
65. Kaltzoglou A. et al. Stress Tests on Dye-sensitized Solar Cells with the Cs₂SnI₆ Defect Perovskite as Hole-transporting Material // *Energy Procedia*. 2016. 102. 49–55.
66. Dimesso L. et al. Properties of cesium tin iodide (Cs-Sn-I) systems after annealing under different atmospheres // *Materials Chemistry and Physics*. 2017. 197. 27–35.
67. Dolzhanov D. S. et al. Ligand-Free, Quantum-Confined Cs₂SnI₆ Perovskite Nanocrystals // *Chemistry of Materials*. 2017. 29(18). 7901–7907.
68. Xu P. et al. Influence of Defects and Synthesis Conditions on the Photovoltaic Performance of Perovskite Semiconductor CsSnI₃ // *Chemistry of Materials*. 2014. 26(20). 6068–6072.
69. Togo A. et al. First-principles calculations of native defects in tin monoxide // *Physical Review B*. 2006. 74(19). 195128.
70. Ran F. Y. et al. SnS thin films prepared by H₂S-free process and its p-type thin film transistor // *AIP Advances*. 2016. 6(1). 015112.
71. Lee B. et al. Air-Stable Molecular Semiconducting Iodosalts for Solar Cell Applications: Cs₂SnI₆ as a Hole Conductor // *J. of the American Chemical Society*. 2014. 136(43). 15379–15385.

72. Xiao Z. et al. Intrinsic defects in a photovoltaic perovskite variant Cs_2SnI_6 // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. 17(29). 18900–18903.
73. Abhijeet J. K. et al. Vacancy ordered Cs_2SnX_6 (X = Cl, Br, I) double perovskites as an absorber and antiferromagnetic NiO with GO as a hole transport layer for highly efficient heterojunction solar cell application // *Solar Energy*. 2022. 247. 330-345.
74. Shivam P. et al. Investigation of Defects in Cs_2SnI_6 -Based Double Perovskite Solar Cells Via SCAPS-1D // *Advanced Theory and Simulations*. 2022. 5. 2200207.
75. Asha C. et al. Analysis of eco-friendly tin-halide Cs_2SnI_6 -based perovskite solar cell with all-inorganic charge selective layers // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022. 33. 1670–1685.
76. Santosh B. et al. Theoretical investigations of all inorganic Cs_2SnI_6 double perovskite solar cells for efficiency $\sim 30\%$ // *Solar Energy*. 2023. 256. 76-87.
77. Franco J. A. S. et al. Solar cell using spray casted Cs_2SnI_6 perovskite thin films on chemical bath deposited CdS yielding high open circuit voltage // *Solar Energy*. 2020. 207. 486–495.
78. Ullah S. et al. Fabrication and characterization of Cs_2SnI_6 perovskite films using SnI_2 and I_2 powders as reactants // *J. Mater. Sci.: Mater Electron*. 2022. 33. 2257.
79. Mokurla K. et al. Impact of CsI concentration, relative humidity, and annealing temperature on lead-free Cs_2SnI_6 perovskites: Toward visible light photodetectors application // *Materials Letters*. 2020. 269. 127675.
80. Xiao H. et al. Lead-Free Double Perovskite Cs_2SnX_6 : Facile Solution Synthesis and Excellent Stability // *Nano Micro Small*. 2019. 1901650.
81. Ao Liu et al. Modulation of vacancy-ordered double perovskite Cs_2SnI_6 for air-stable thin-film transistors // *Cell Reports Physical Science*. 2022. 3. 100812.
82. Mokurla K. et al. Physically Detachable and Operationally Stable Cs_2SnI_6 Photodetector Arrays Integrated with μ -LEDs for Broadband Flexible Optical Systems // *Advanced Materials*. 2022. 34. 2109673.
83. Zinnia M. et al. Piezo-phototronic effect in highly stable lead-free double perovskite Cs_2SnI_6 -PVDF nanocomposite: Possibility for strain modulated optical sensor // *Nano Energy*. 2022. 100. 107451.
84. Xu-Dong W. et al. In Situ Construction of a Cs_2SnI_6 Perovskite Nanocrystal/ SnS_2 Nanosheet Heterojunction with Boosted Interfacial Charge Transfer // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. 141. 13434–13441.

85. Zhou P. et al. Single-atom Pt-I₃ sites on all-inorganic Cs₂SnI₆ perovskite for efficient photocatalytic hydrogen production // *Nature Communications*. 2021. 12(1).
86. Fatemeh Y. et al. Cs₂SnI₆ perovskites nanostructures as excellent photocatalytic degradation of organic dye pollutants in water under visible light: Synthesis and characterization // *Arabian Journal of Chemistry*. 2023. 16. 104904.
87. Un-Gi J. et al. Twofold rattling mode-induced ultralow thermal conductivity in vacancy-ordered double perovskite Cs₂SnI₆ // *Chem. Commun*. 2022. 58. 4223-4226.
88. Animesh B. et al. Intrinsically Low Thermal Conductivity in the n-Type Vacancy-Ordered Double Perovskite Cs₂SnI₆: Octahedral Rotation and Anharmonic Rattling // *Chemistry of Materials*. 2022. 34 (7). 3301-3310.
89. Suárez I. et al. Ecofriendly Perovskites with Giant Self-Defocusing Optical Response // *Adv. Optical Mater*. 2023. 11. 2202120.
90. Pham T. H. et al. Growth and NO₂ sensing properties of Cs₂SnI₆ thin film // *Materials Research Bulletin*. 2022. 147. 111628.
91. Suazo F. J. A. et al. Single step deposition of Cs₂SnI_xCl_{6-x} thin films with uniform morphology, composition and high air stability // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2020. 115. 105115.
92. Fanglin C. et al. First principles prediction of the carrier mobilities and optical properties of strained lead-free perovskite Cs₂SnX₆(X=Cl, Br) // *Solid State Communications*. 2022. 353. 114868.
93. Xingming Y. et al. Composition effects on structure and optical properties in double perovskite derivatives semiconductors Cs₂SnI_{6-x}Br_x (x = 0–6) // *APL Mater*. 2020. 8. 021102.
94. Wu J. et al. The optoelectronic properties improvement of double perovskites Cs₂SnI₆ by anionic doping (F⁻) // *Sci. Rep*. 2022. 12. 935.
95. Maughan A. E. et al. Defect Tolerance to Intolerance in the Vacancy-Ordered Double Perovskite Semiconductors Cs₂SnI₆ and Cs₂TeI₆ // *J. Am. Chem. Soc*. 2016. 138. 27. 8453–8464.
96. Zhang J. et al. Effect of Li⁺ Doping on Photoelectric Properties of Double Perovskite Cs₂SnI₆: First Principles Calculation and Experimental Investigation // *Nanomaterials*. 2022. 12. 2279.
97. Funabiki F. et al. Optical and Electrical Properties of Perovskite Variant (CH₃NH₃)₂SnI₆ // *J. Phys. Chem. C* 2018. 122. 10749–10754.

98. Peng Xu et al. First-principles investigation on the photovoltaic properties of lead-free earth abundant $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_6$ perovskite // *Journal of Applied Physics*. 2021. 129. 125701.
99. Maughan A. E. et al. Anharmonicity and Octahedral Tilting in Hybrid Vacancy-Ordered Double Perovskites // *Chem. Mater.* 2018. 30. 472–483.
100. Tudor Lucian Timofte Köln. den 04 November 2008. <http://kups.ub.uni-koeln.de/id/eprint/2774>.
101. D. Mascherpa-Corral and A. Potier // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38. 211 (1976).
102. D. Mascherpa-Corral at A. Potier. L'ion Lineaire Heptaïododigallate Dans Les Cristaux RbGa_2I_7 ET CsGa_2I_7 // *J. inorg. Nucl. Chem.* 1976. 38. 211-213.
103. Burnus R. et al. Synthese und Kristallstrukturen der Alkali-Tetraiodoindate(III). AlnI_4 (A = Li. K. Rb. Cs) // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 1991. 602(1). 31–37.
104. Timofte T. et al. A Systematic Study on the Crystal Structures of TIMX_4 (M = Al. Ga; X = Cl. Br. I) // *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 2009. 635(6-7). 840–847.
105. Winfried F. Charge Distribution and Structures of Halogenogallates and Halogenoaluminates of the Type $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{X}_4$, $\text{M}^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{X}_7$, and $\text{C}_6\text{H}_6^*\text{CuAlCl}_4$. An NQR Investigation (^{35}Cl , ^{79}Br , ^{127}I , ^{63}Cu , ^{69}Ga) // *Z. Naturforsch.* 1980. 35 b. 170-181.
106. <https://www.topologicalquantumchemistry.com/#/detail/36602>.
107. Bagautdinov B. S. et al. X-ray study of phase transitions in $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ crystal // *Solid State Communications*. 1999. 111(7). 361–366.
108. Novikova M. S. et al. Structure and phase transitions in trigonal $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ crystals // *Crystallography Reports*. 2001. 46. 26-29.
109. David B. M. Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001. 1-12.
110. Chabot B. et al. $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ and $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ with the hexagonal $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ structure type // *Acta Crystallographica Section B* 1978. 34. 645-648.
111. Liu Y. -L. et al. Theoretical insight into the optoelectronic properties of lead-free perovskite derivatives of $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ (X = Cl. Br. I) // *Journal of Materials Science*. 2019. 6.
112. McCall K. M. et al. α -Particle Detection and Charge Transport Characteristics in the $\text{A}_3\text{M}_2\text{I}_9$ Defect Perovskites (A = Cs. Rb; M = Bi. Sb) // *ACS Photonics*. 2018. 5 (9). 3748–3762.

113. Correa-Baena J.-P. et al. A-Site Cation in Inorganic $A_3Sb_2I_9$ Perovskite Influences Structural Dimensionality, Exciton Binding Energy, and Solar Cell Performance // *Chemistry of Materials*. 2018. 30(11). 3734–3742.
114. Saparov B. et al. Thin-Film Preparation and Characterization of $Cs_3Sb_2I_9$: A Lead-Free Layered Perovskite Semiconductor // *Chemistry of Materials*. 2015. 27(16). 5622–5632.
115. Wen-hui G. et al. 2D Graphene-Like Pb-Free Perovskite Semiconductor $CsSb(Br_{1-x}I_x)_4$ with Quasi-linear Electronic Dispersion and Direct Bandgap Close to Germanium // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022. 14. 15. 17319–17329.
116. Huanhuan Li et al. Theoretical Insights into Photovoltaic Application of a Novel Family of Perovskite-Inspired Pb-Free Metal Halide Materials // *Physica Status Solidi RRL*. 2023. 2300123.
117. Abfalterer, Anna. (2018). Synthesis and Characterization of Novel Layered Materials. Retrieved from the University of Minnesota Digital Conservancy. <https://hdl.handle.net/11299/241691>.
118. Wen-hui G. et al. Two-Dimensional 111-Type In-Based Halide Perovskite $Cs_3In_2X_9$ ($X=Cl, Br, I$) with Optimal Band Gap for Photovoltaics and Defect-Insensitive Blue Emission // *Phys. Rev. Applied*. 2020. 13. 024031.
119. Ankit J. et al. High-Throughput Screening of Lead-Free Perovskite-like Materials for Optoelectronic Applications // *J. Phys. Chem. C* 2017. 121. 13. 7183–7187.
120. Hussain A. et al. Structural, Electronic, and Optical Properties of Ga-Based Lead-Free Mixed-Halide Perovskites $Cs_3GaI_{6-x}Br_x$ ($0 \leq x \leq 6$) for Solar Cell Applications: A DFT Study // *Physica B: Condensed Matter*. 2022. 640. 414085.
121. Zhang F. et al. Room-temperature synthesis of blue-emissive zero-dimensional cesium indium halide quantum dots for temperature-stable down-conversion white light-emitting diodes with a half-lifetime of 186 h // *Mater. Horiz.* 2021. 8. 3432-3442.
122. Zhang F. et al. Stable zero-dimensional cesium indium bromide hollow nanocrystals emitting blue light from self-trapped excitons // *Nanotoday*. 2021. 38. 101153.
123. Swathi I. et al. Halide double perovskite-based efficient mechanical energy harvester and storage devices for self-charging power unit // *Nano Energy*. 2023. 107. 108148.
124. Funabiki F. et al. Optical and Electrical Properties of Perovskite Variant $(CH_3NH_3)_2SnI_6$ // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018. 122(20). 10749-10754.
125. Tengling Ye et al. Multifunctional Electronic Skin Based on Perovskite Intermediate Gels // *Adv. Electron. Mater.* 2020. 6. 1901291.

126. Keith B. D. et al. A variable-temperature ^{79}Br nuclear quadrupole resonance and X-ray crystallographic investigation of dimethylammonium hexabromostannate (IV). $[\text{NH}_2\text{Me}_2]_2[\text{SnBr}_6]$ // Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. 1091-1094.
127. Katada M. et al. Mossbauer Spectroscopic Studies of $(\text{MeNH}_2)_2\text{SnX}_6$ // Zeitschrift für Naturforschung A. 2002. 57(6-7). 607-612.
128. Akram M. et al. Synthesis, structural characterization and spectroscopic studies of bis tetramethylammonium hexabromostannate $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SnBr}_6$ // Journal of Alloys and Compounds. 2019. 772. 546-556.
129. Piepho S. B. et al. The electronic absorption and magnetic circular dichroism spectra of IrBr_6^{2-} in several host crystals // Molecular Physics. 1970. 19(6). 781-802.
130. Tsutomu O. et al. Molecular motion and phase transition in diethylammonium hexahalogenostannate (IV) complexes $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{SnX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}$ and Br) studied by means of ^{35}Cl and ^{81}Br NQR and ^2H NMR // Journal of Molecular Structure. 1995. 345. 181-188.
131. Wharf I. et al. Vibrational frequencies and intramolecular forces in anionic tin-halogen complexes and related species // Inorg. Chem. 1969. 8. 4. 914-925.
132. Hanbyeol Cho et al. Structural, optical, and electrical properties of tin iodide-based vacancy-ordered-double perovskites synthesized via mechanochemical reaction // Ceramics International. 2022. 48(3). 3368-3373.
133. Xiao N. et al. One-step solution synthesis and stability study of inorganic perovskite semiconductor Cs_2SnI_6 // Solar Energy. 2020. 204. 429-439.
134. Weiguang Z. et al. Kinetically Controlled Growth of Sub-Millimeter 2D Cs_2SnI_6 Nanosheets at the Liquid-Liquid Interface // Small. 2021. 17(4). 2006279.
135. Julian A. V. et al. Halide Perovskites Breathe Too: The Iodide-Iodine Equilibrium and Self-Doping in Cs_2SnI_6 // ACS Cent. Sci. 2024. 10. 4. 907-919.
136. Byunghong L. et al. Solution processing of air-stable molecular semiconducting iodosalts, $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$, for potential solar cell applications // Sustainable Energy Fuels. 2017. 1. 710-724.
137. Phung D. H. et al. Synthesis of Cs_2SnI_6 perovskite thin film by low-pressure chemical vapor deposition method // Thin Solid Films. 2021. 732. 138799.
138. Maughan A. E. et al. Tolerance Factor and Cooperative Tilting Effects in Vacancy-Ordered Double Perovskite Halides // Chem. Mater. 2018. 30. 11. 3909-3919.
139. Su-Huai W. et al. Band gaps and spin-orbit splitting of ordered and disordered $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys // Phys. Rev. B. 1989. 39. 3279.

140. Shan W. et al. Band Anticrossing in GaInNAs Alloys // *Phys. Rev. Lett.* 1999. 82. 1221.
141. Wu J. et al. Origin of the large band-gap bowing in highly mismatched semiconductor alloys // *Phys. Rev. B.* 2003. 67. 035207.
142. Adharsh R. et al. On understanding bandgap bowing and optoelectronic quality in Pb–Sn alloy hybrid perovskites // *J. Mater. Chem. A.* 2019. 7. 16285-16293.
143. Salma K. et al. Bowing of transport gap in hybrid halide perovskite alloys ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$): Which band is responsible? // *Appl. Phys. Lett.* 2020. 116. 012104.
144. Yujin N. et al. Negligible Bowing Effect of Bandgap and Lattice Constant in a Variety of Compositions using Large Tilt Distortion in a Cesium–Lead Mixed-Halide System // *Advanced Optical Materials.* 2023. 11. 21. 2300682.
145. Soumyo C. et al. Bandgap bowing in a zero-dimensional hybrid halide perovskite derivative: spin–orbit coupling versus lattice strain // *J. Mater. Chem. A.* 2020. 8. 4416-4427.
146. Gustavo M. D. et al. Formation and Composition-Dependent Properties of Alloys of Cubic Halide Perovskites // *Chem. Mater.* 2019. 31. 7. 2497–2506.
147. Alexey Y. G. et al. Measure is Treasure: Proper Iodine Vapor Treatment as a New Method of Morphology Improvement of Lead-Halide Perovskite Films // *Chem. Mater.* 2020. 32. 21. 9140–9146.
148. Ya Xu. Elegant Molecular Iodine/Antisolvent Solution Engineering To Tune the Fermi Level of Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. 2. 8. 5753–5758.
149. Jiaxiao Y. et al. Excessive Iodine Enabled Ultrathin Inorganic Perovskite Growth at the Liquid–Air Interface // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. 62. e202218546.
150. Daniele M. et al. Modeling the Interaction of Molecular Iodine with MAPbI_3 : A Probe of Lead-Halide Perovskites Defect Chemistry // *ACS Energy Lett.* 2018. 3. 2. 447–451.
151. Jun Xie et al. Enabling robust broad-spectrum photodetection with ultra-high responsivity through vapor growth of 2D all-inorganic lead-free Cs_2SnI_6 perovskites // *Optical Materials.* 2024. 153. 115561.
152. Belessiotis G. V. et al. Temperature dependence of the vibrational and emission spectra in the 0D vacancy-ordered Cs_2SnI_6 perovskite // *Materials Today: Proceedings.* 2022. 67. 7. 971–974.

153. Gurpreet K. et al. Mapping the Real-Time Vibrational Infrastructure of Cs₂SnI₆ Nanocrystals through Coherent Phonon Dynamics // ACS Photonics. 2022. 9. 8. 2756–2766.
154. Adams C. J. and Downs A. J. Features of the co-ordination chemistry of B-metals. Part I. Antimony(III) fluoride complexes // J. Chem. Soc. A. 1971. 1534-1542.
155. Ahlijah G. Y. and Goldstein M. The far-infrared and Raman spectra of the tetra-alkylammonium salts of mixed tetrahalogeno-complexes of arsenic(III), antimony(III), and bismuth(III), [R₄N][MX₃Y] // J. Chem. Soc. A, 1970, 2590-2594.
156. Kazuo Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 2009. 6. 192-244.
157. Kyle M. McCall et al. Strong Electron–Phonon Coupling and Self-Trapped Excitons in the Defect Halide Perovskites A₃M₂I₉ (A = Cs, Rb; M = Bi, Sb) // Chem. Mater. 2017. 29. 4129–4145.
158. Lianwei Wu et al. High-Pressure Band-Gap Engineering and Metallization in the Perovskite Derivative Cs₃Sb₂I₉ // ChemSusChem. 2019. 12. 3971–3976.
159. Yuyu Jing et al. Sb³⁺ Doping-Induced Triplet Self-Trapped Excitons Emission in Lead-Free Cs₂SnCl₆ Nanocrystals // J. Phys. Chem. Lett. 2019. 10. 23. 7439–7444.
160. Anping Yan et al. Tuning the optical properties of Cs₂SnCl₆:Bi and Cs₂SnCl₆:Sb lead-free perovskites via post-annealing for white LEDs // Journal of Alloys and Compounds. 2020. 822. 153528.
161. Jinghui Li et al. Antimony doped Cs₂SnCl₆ with bright and stable emission // Frontiers of Optoelectronics. 2019. 12(4). 352–364.
162. Hongjun Lin et al. Excitation-Wavelength-Dependent Emission Behavior in (NH₄)₂SnCl₆ via Sb³⁺ Dopant // J. Phys. Chem. Lett. 2023. 14. 1460–1469.
163. Yitong Lin et al. White light emission in 0D halide perovskite [(CH₃)₃S]₂SnCl₆·H₂O crystals through variation of doping ns² ions // Frontiers of Optoelectronics. 2024. 17. 6.
164. Yu Zhong et al. Multi-Mode Photoluminescence Regulation in a Zero-Dimensional Organic–Inorganic Hybrid Metal Halide Perovskite–[(CH₃)₄N]₂SnCl₆ // Inorg. Chem. 2023. 62. 14422–14430.
165. Fedorov P. P. et al. Single-crystalline InI—Material for infrared optics // Doklady Physics. 2016. 61. 261–265.
166. Nakamura K. et al. Dynamical aspects of edge luminescence in orthorhombic InI // Journal of Luminescence. 1987. 38. 269–271.

167. Abdulsalam A. S. Space-Confined Growth of 2D InI Showing High Sensitivity in Photodetection // *Adv. Electron. Mater.* 2020. 6. 2000284.
168. Колотилин В. В., Штанько В. И. Собственные дырочные центры окраски в облученных монокристаллах CsI // *Физика твердого тела.* 1984. 26. 1. 236–238.
169. Gridin S. et al. Scintillation properties of CsI:In single crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* 2014. 761. 13–18.
170. Prettl W., Siep E. Low lying resonant band modes in CsBr and CsI crystals doped with In^+ and Tl^+ // *Phys. Stat. Sol. b.* 1971. 44. 759.
171. Sivasankar V. S. et al. Luminescence and decay times of CsI:In⁺ // *Journal of Luminescence.* 1985. 33. 4. 409–426.
172. Koji Y. et al. Reconstructive Phase Transformation and Kinetics of Cs₃Sb₂I₉ by Means of Rietveld Analysis of X-Ray Diffraction and ¹²⁷I NQR // *Journal of Solid State Chemistry.* 1997. 134. 2. 319–325.
173. Trupthi D. C. Degradation Studies of Cs₃Sb₂I₉: A Lead-Free Perovskite // *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. 3. 1. 47–55.
174. Bagautdinov B. Sh. et al. X-ray study of phase transitions in Cs₃Sb₂I₉ crystal // *Solid State Communications.* 1999. 111. 361–366.
175. Zhengxun Lai et al. Direct drop-casting synthesis of all-inorganic lead and lead-free halide perovskite microcrystals for high-performance photodetectors // *Nano Res.* 2022. 15. 4. 3621–3627.
176. Anupriya S. et al. Photovoltaic Performance of Vapor-Assisted Solution-Processed Layer Polymorph of Cs₃Sb₂I₉ // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018. 10. 2566–2573.
177. Jianjun Mei et al. Two-Dimensional Antimony-Based Perovskite-Inspired Materials for High-Performance Self-Powered Photodetectors // *Adv. Funct. Mater.* 2021. 31. 2106295.
178. Andrei S. T. et al. New Pigeonholing Approach for Selection of Solvents Relevant to Lead Halide Perovskite Processing // *J. Phys. Chem. C.* 2020. 124. 11117–11123.
179. Hansen C. M. HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS, A User's Handbook, 2nd ed. CRC Press. 2007.
180. Spencer J. N. et al. Hydrogen Bonding by Alcohols and Amines // *J. Solution Chem.* 1985. 14. 805–814.
181. Toshio Tanaka. Far infrared spectra and stereochemistry of dimethylsulfoxide complexes of tin(IV) // *Inorganica Chimica Acta.* 1967. 1. 217–221.

182. David V. A. et al. Structure of hypercoordinated monoorganodihalostannanes in solutions and in the solid state: the halogen effect // *Inorganica Chimica Acta*. 2015. 432. 142-148.
183. Dr. David Tudela et al. Mixed Halide Tin(IV) Complexes with NN-dimethylformamide and dimethylsulfoxide // *Z. Anorg. Allg. Chem.*. 1986. 532. 1. 215-224.
184. Fátima Gómez-Alcocer et al. Neutral Hexacoordinate Tin(IV) Halide Complexes with 4,4'-Dimethy-2,2'-bipyridine // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2020. 646. 1274–1280.
185. Maughan A. E. et al. Anharmonicity and Octahedral Tilting in Hybrid Vacancy-Ordered Double Perovskites // *Chemistry of Materials*. 2018. 30 (2). 472–483.
186. Peng X. et al. First-principles investigation on the photovoltaic properties of lead-free earth abundant $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_6$ perovskite // *J. Appl. Phys.* 2021. 129. 125701.
187. Dahm F. S. et al. Vibrational Frequencies and Intramolecular Forces in Anionic Tin-Halogen Complexes and Related Species // *Inorganic Chemistry*. 1969. 8 (4). 914–925.
188. Weyer L.G. and Lo S.-C. Spectra–Structure Correlations in the Near-infrared // *Handbook of vibrational spectroscopy*. Online. 2006. John Wiley & Sons Ltd. DOI: 10.1002/9780470027325.s4102.
189. Weyer L.G. Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances // *Applied Spectroscopy Reviews*. 1985. 21 (1-2). 1-43.
190. Kermit B. W. Near-Infrared Spectrophotometry // *Applied Spectroscopy Reviews*. 1968. 2(1). 1-67.
191. Jerome J. Workman JR. Interpretive Spectroscopy for Near Infrared // *Applied Spectroscopy Reviews*. 1996. 31(3). 251-320.
192. Guide for Infrared Spectroscopy: <https://www.ccmr.cornell.edu/wp-content/uploads/sites/2/2015/11/GuideforInfraredspectroscopy.pdf>

7. Приложения

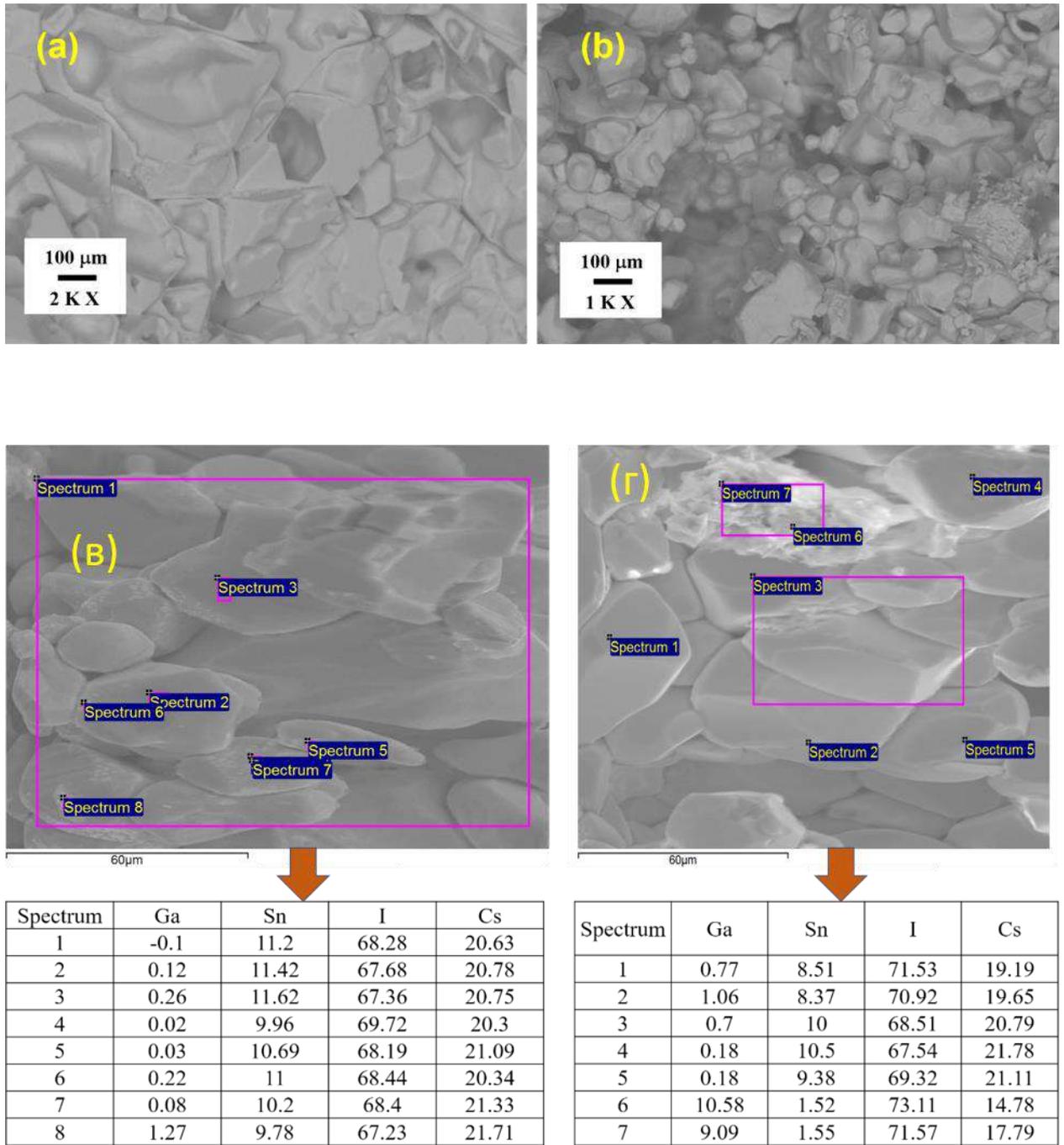


Рисунок Д1. Химический контраст (а) поверхности (б) скола состава $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{I}_{6-x}$ ($x=0.05$) и элементный состав (в) и (г) соответственно.

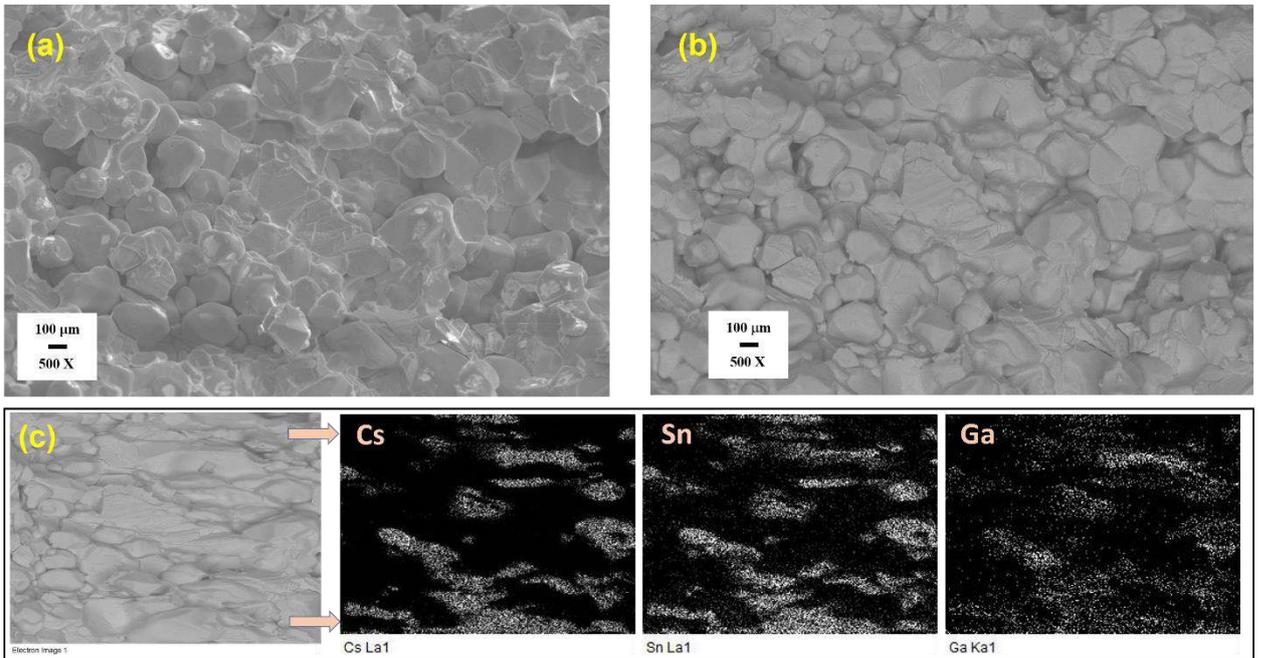
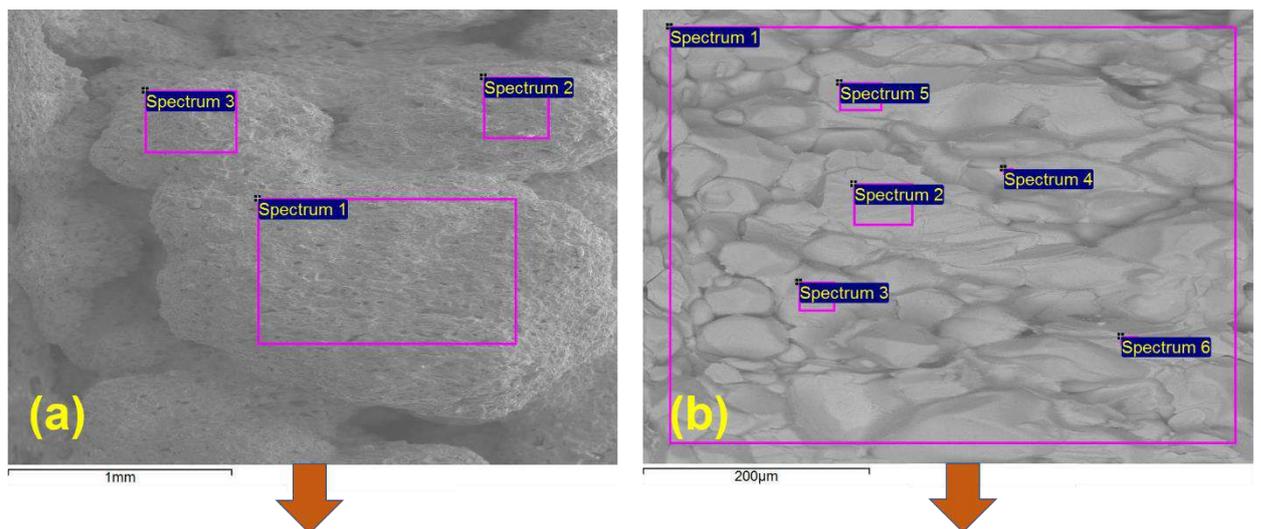


Рисунок Д2. Микроструктура (а), (b) химический контраст и (c) карта распределения элементов состава $Cs_2Sn_{1-x}Ga_xI_{6-x}$ ($x=0.11$).



Spectrum	1	2	3
Ga	0,3	1,13	0,89
Sn	10,62	10,44	10,72
I	69,16	67,94	68,09
Cs	19,92	20,5	20,3

Spectrum	Ga	Sn	I	Cs
1	4,87	7,84	67,68	19,61
2	0,96	10,32	69,06	19,65
3	8,35	5,6	67,57	18,48
5	1,05	9,87	69,85	19,23
6	0,32	10,67	68,99	20,03

Рисунок Д3. РСМА (а) поверхности и (b) скола состава $Cs_2Sn_{1-x}Ga_xI_{6-x}$ ($x=0.11$).

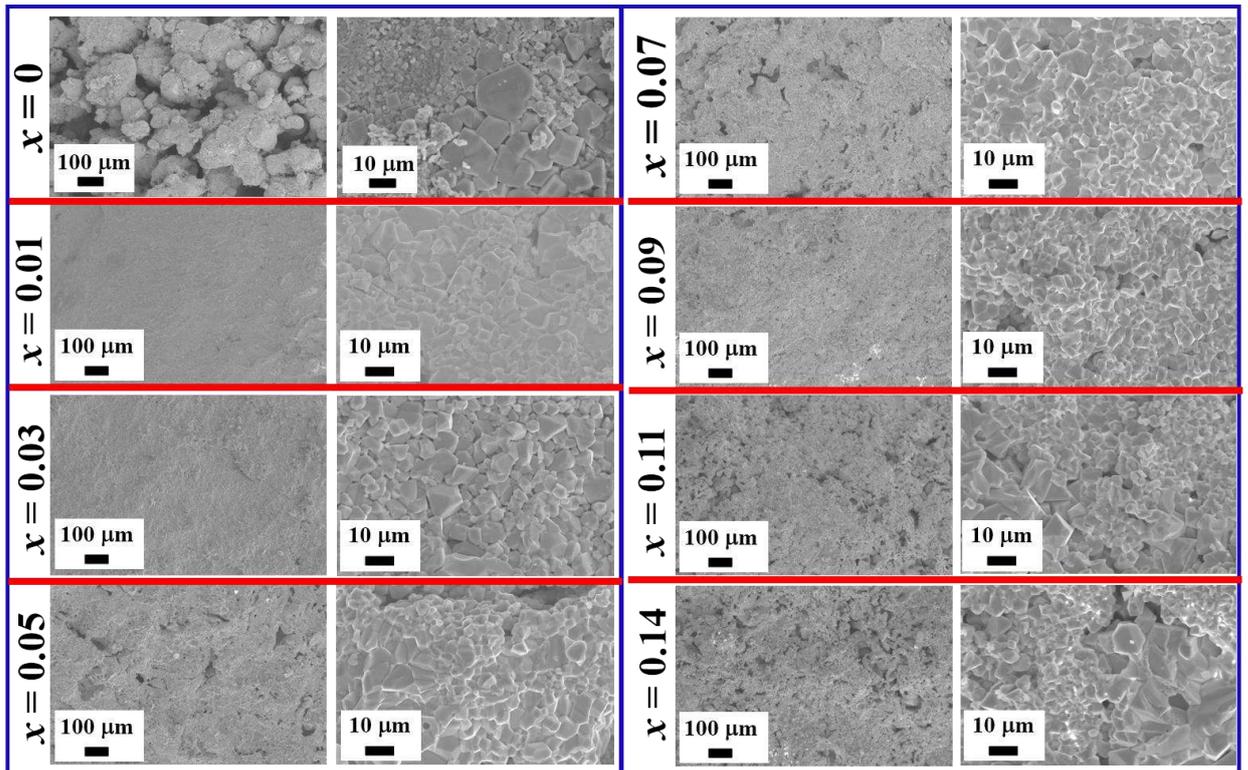


Рисунок Д4. Микроструктура образцов $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_{6-x}$ ($x=0-0.14$).

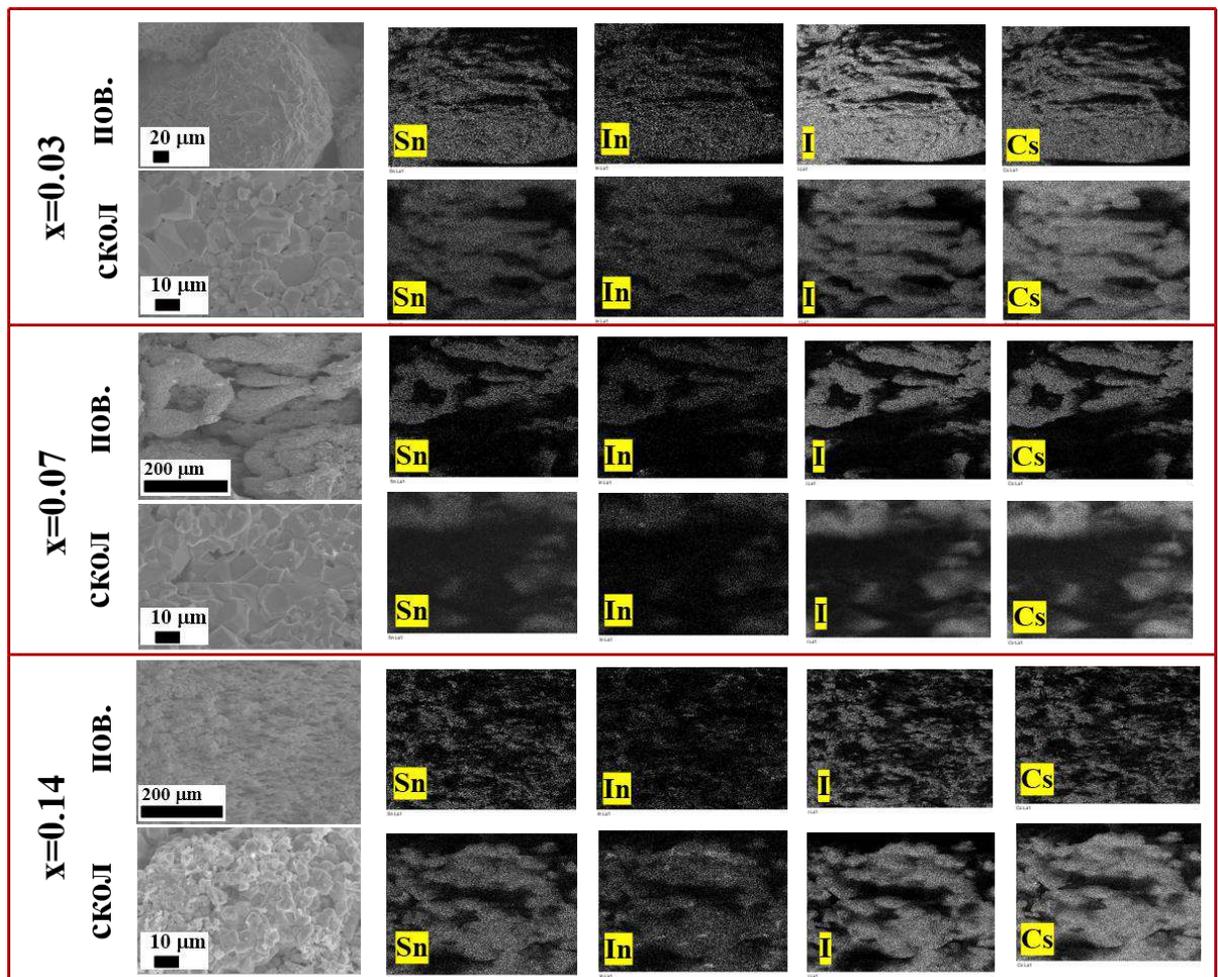


Рисунок Д5. Распределение элементов на поверхности и в объеме образцов $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_6$ ($x=0-0.14$).

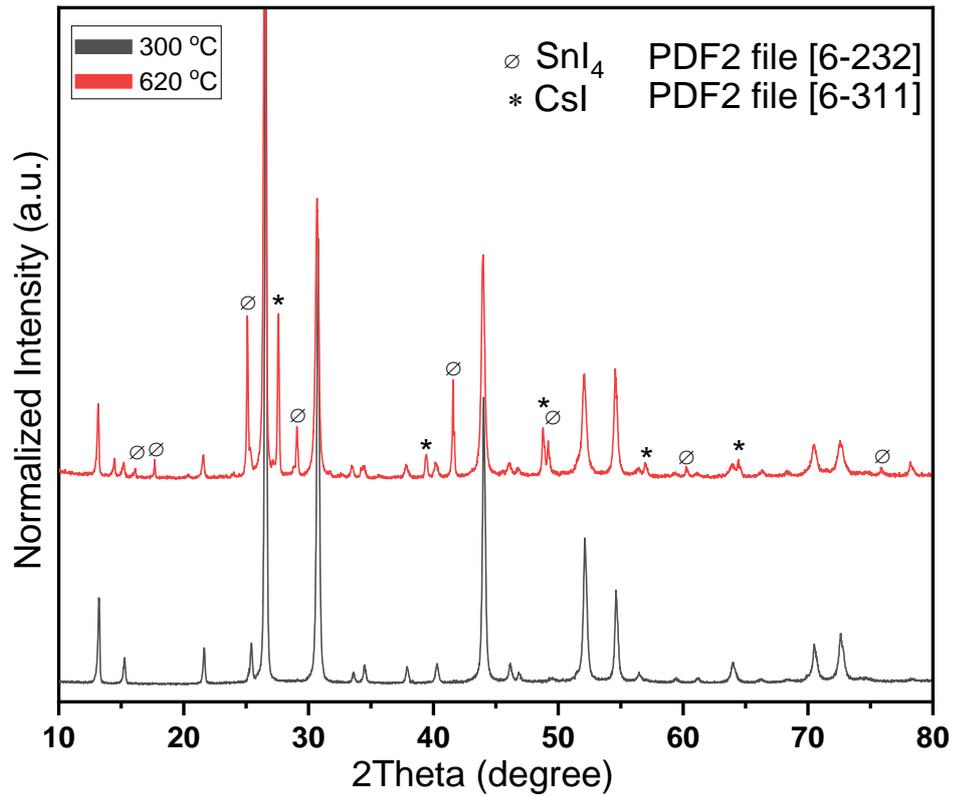


Рисунок Д6. Сравнение дифрактограмм Cs_2SnI_6 при разных T отжига.

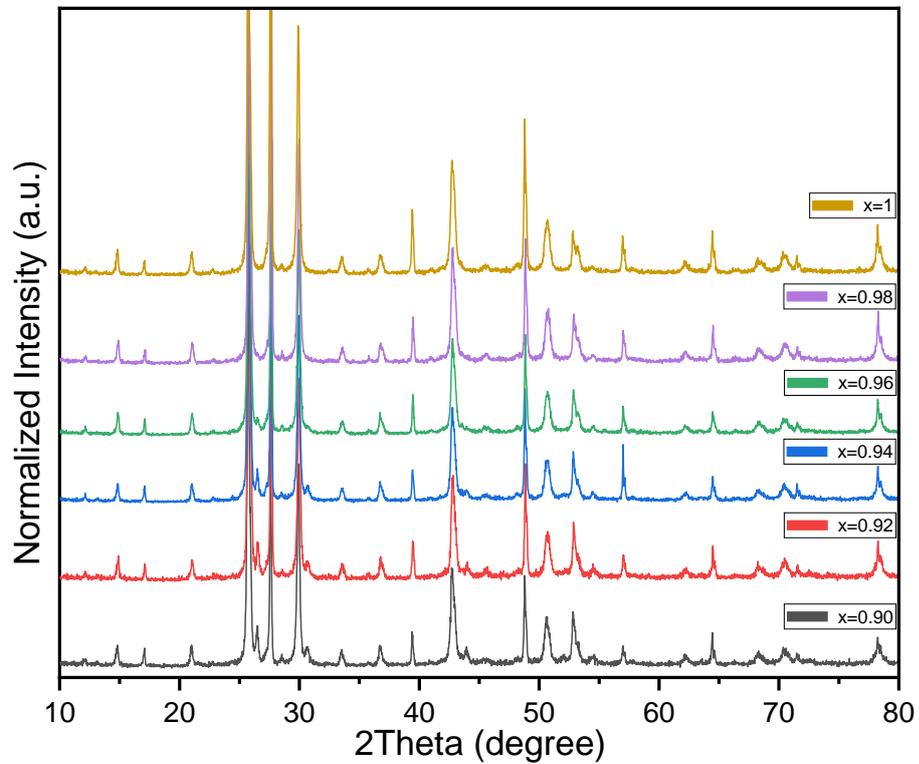


Рисунок Д7. РФА составов $\text{Cs}_{2+x}\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_6$ ($x=0.9-1$).

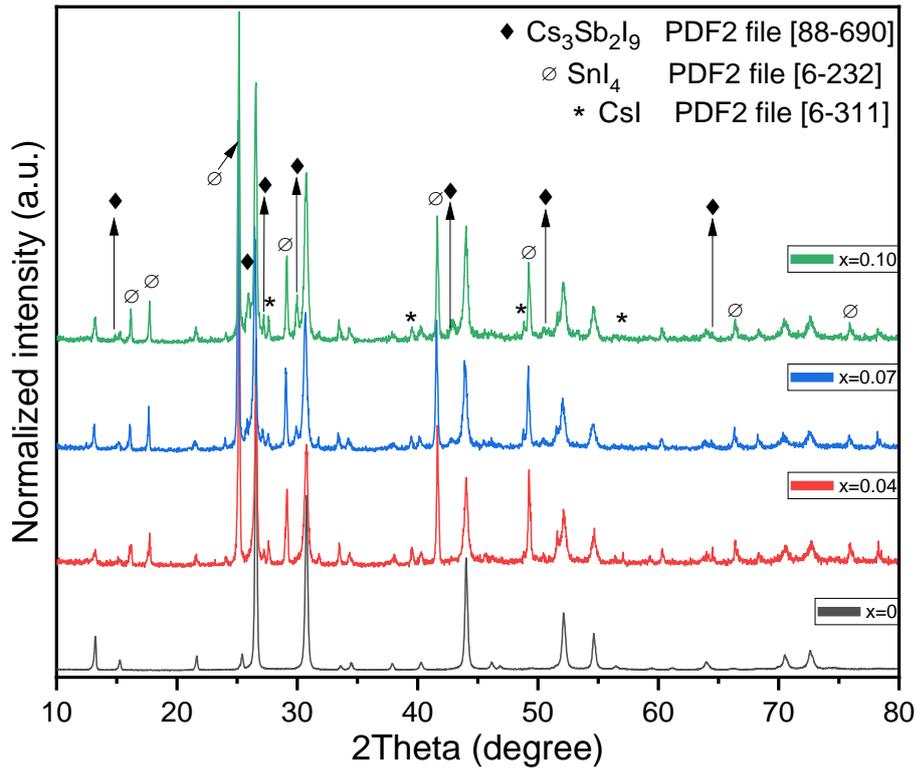


Рисунок Д8. РФА составов $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_{6-x}$ ($x=0 - 0.1$) полученные при 300°C .

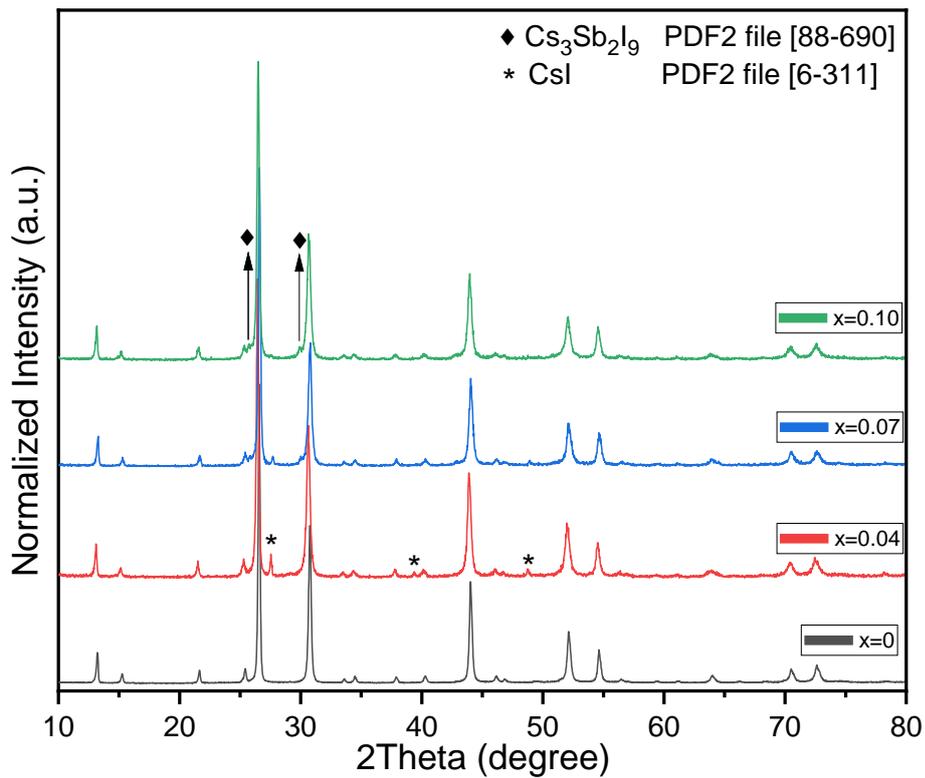


Рисунок Д9. РФА составов $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_{6-x}$ ($x=0 - 0.1$) полученные при 620°C .

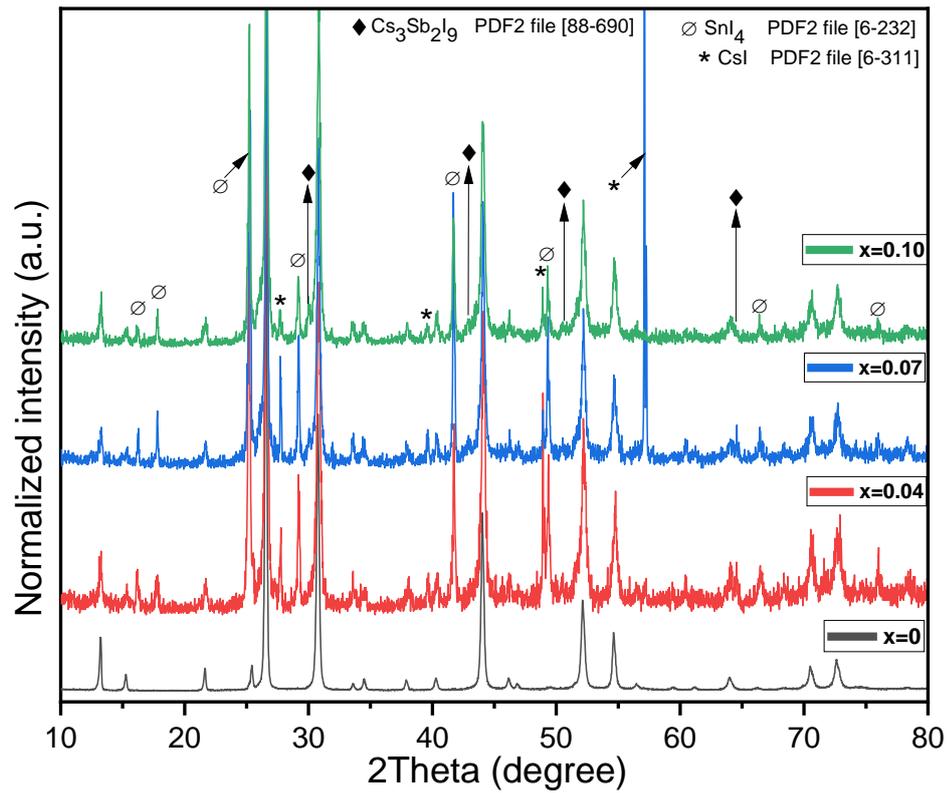


Рисунок Д10. РФА составов $\text{Cs}_{2+x}\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_{2x}\text{I}_{6+3x}$ ($x=0 - 0.1$) полученные при 300°C .

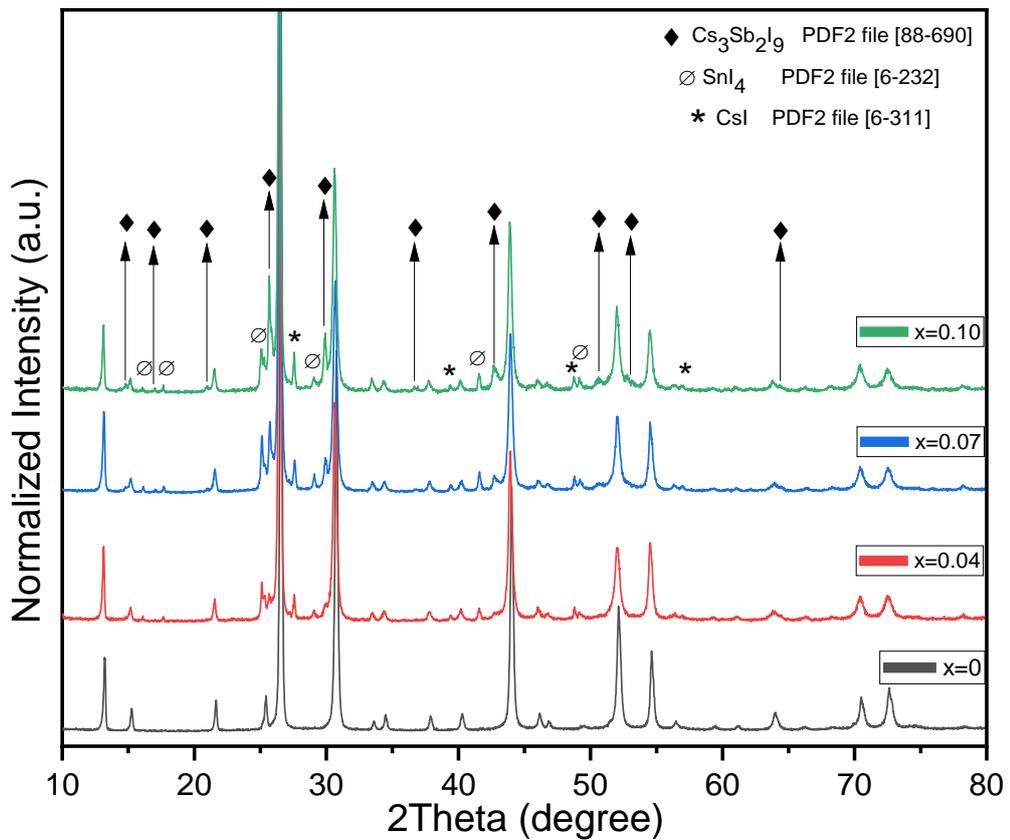


Рисунок Д11. РФА составов $\text{Cs}_{2+x}\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_{2x}\text{I}_{6+3x}$ ($x=0 - 0.1$) полученные при 620°C .

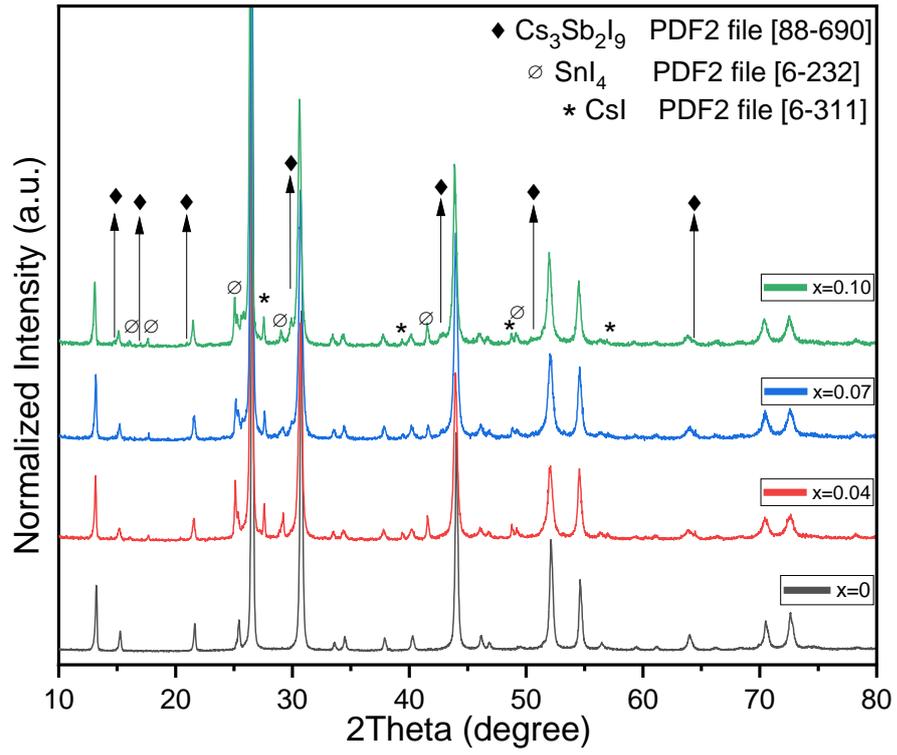


Рисунок Д12. РФА составов $\text{Cs}_{2-x}\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_{6-2x}$ ($x=0 - 0.1$) полученные при 620°C .

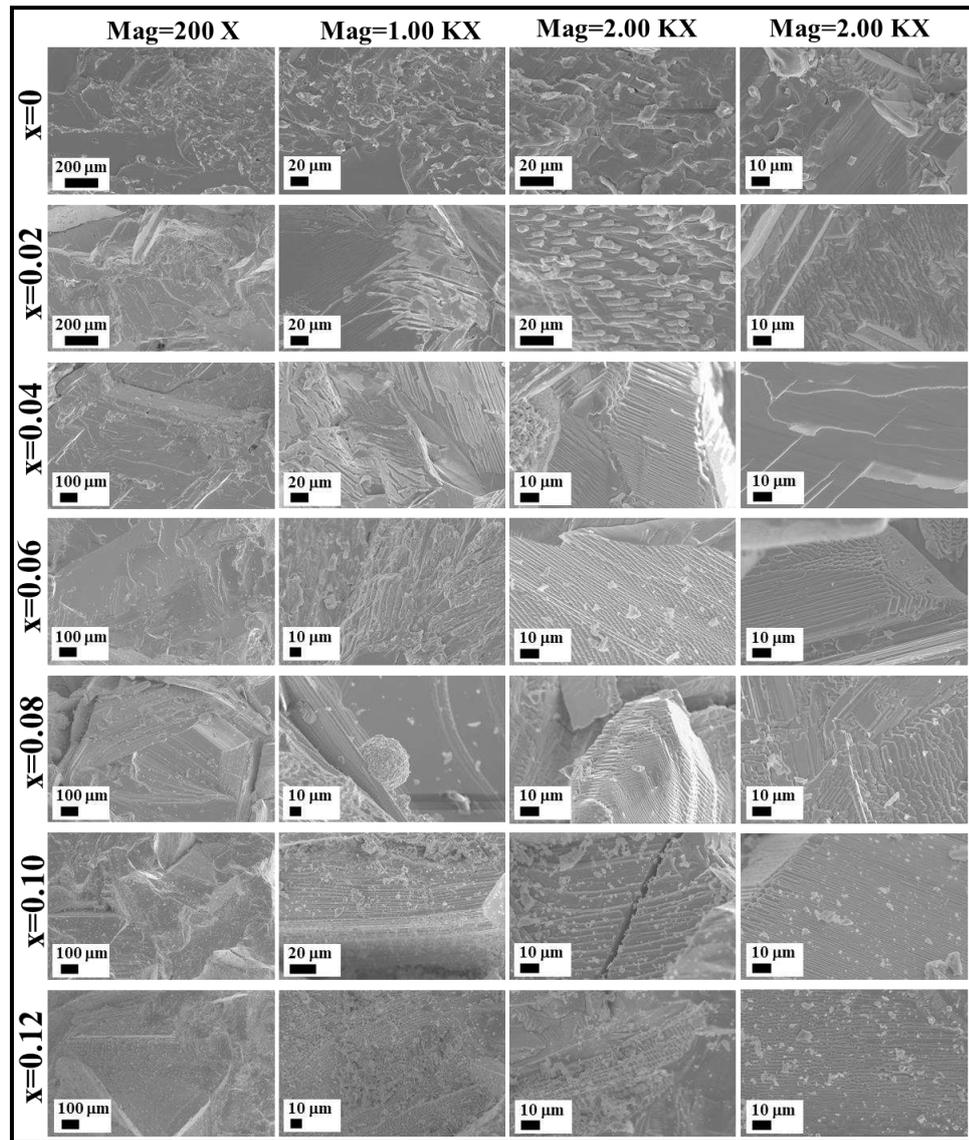


Рисунок Д13. Микроструктура составов $Cs_{2+x}Sn_{1-x}Sb_xI_6$ ($x=0 - 0.12$) полученные при $620^\circ C$

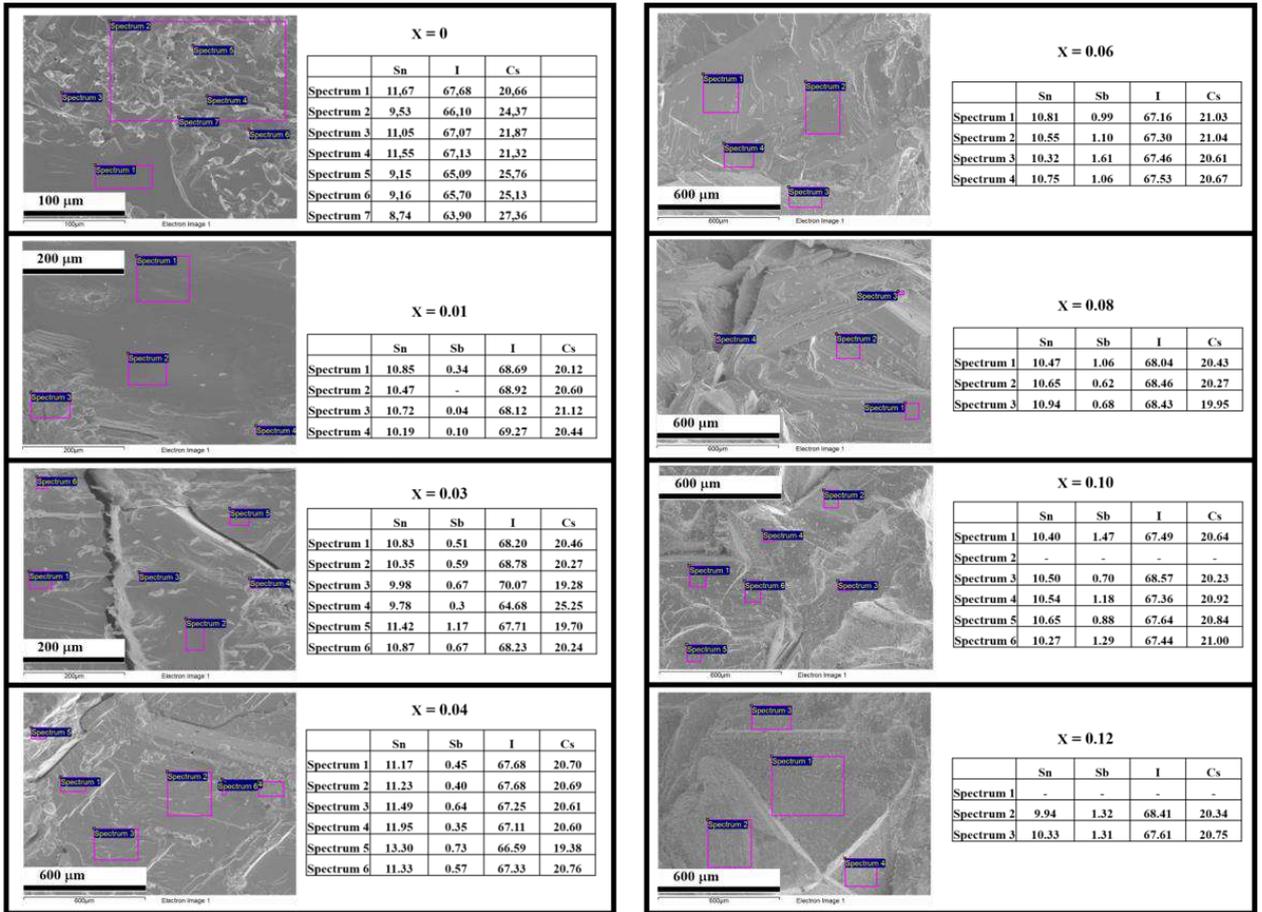


Рисунок Д14. РСМА составов $Cs_{2+x}Sn_{1-x}Sb_xI_6$ ($x=0 - 0.12$) полученные при $620^\circ C$.

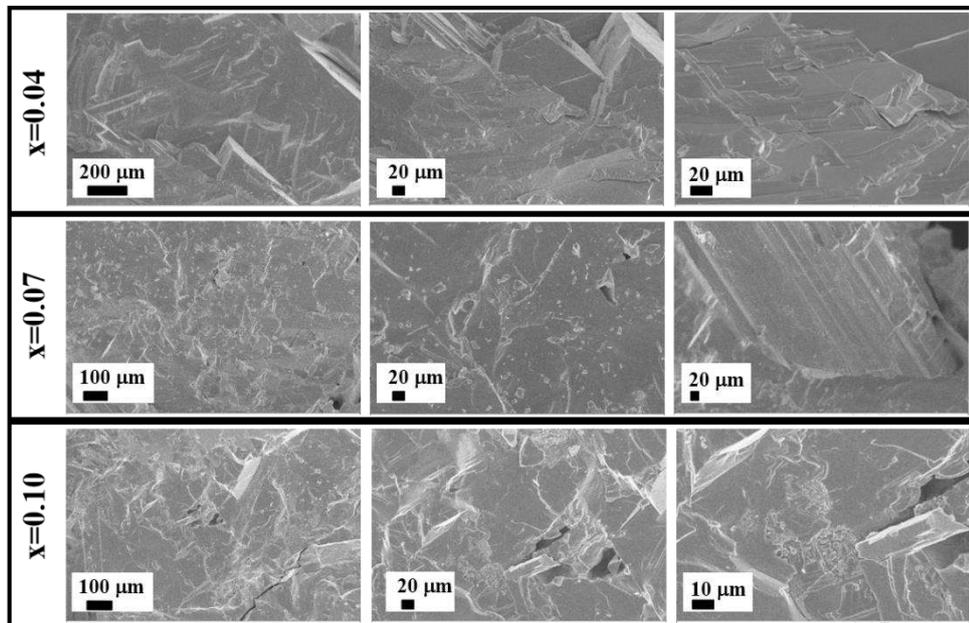


Рисунок Д15. Микроструктура составов $Cs_2Sn_{1-x}Sb_xI_{6-x}$ ($x=0-1$) полученные при $620^\circ C$.

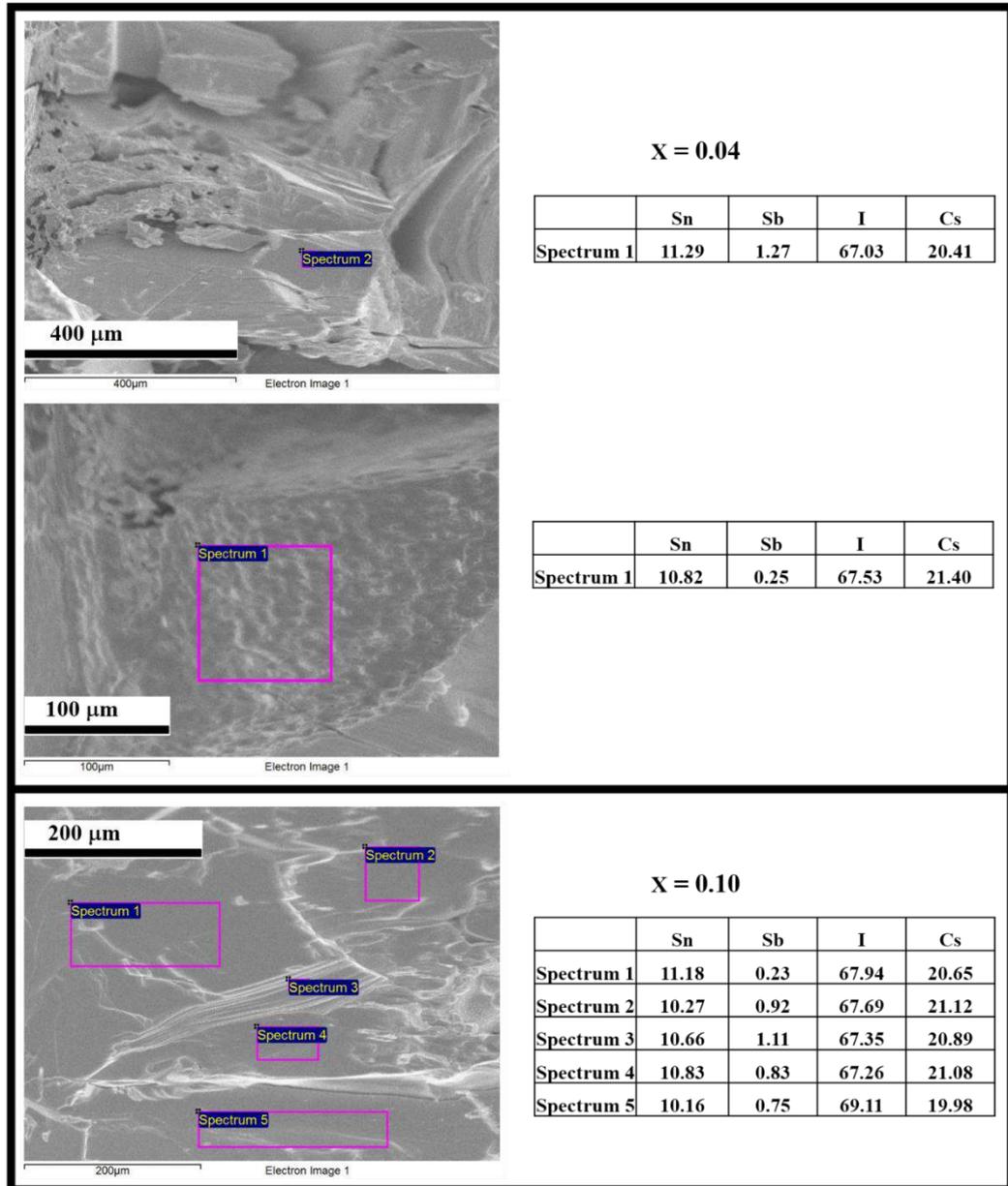


Рисунок Д16. PCMA составов $Cs_2Sn_{1-x}Sb_xI_{6-x}$ ($x=0-1$) полученные при $620^\circ C$.

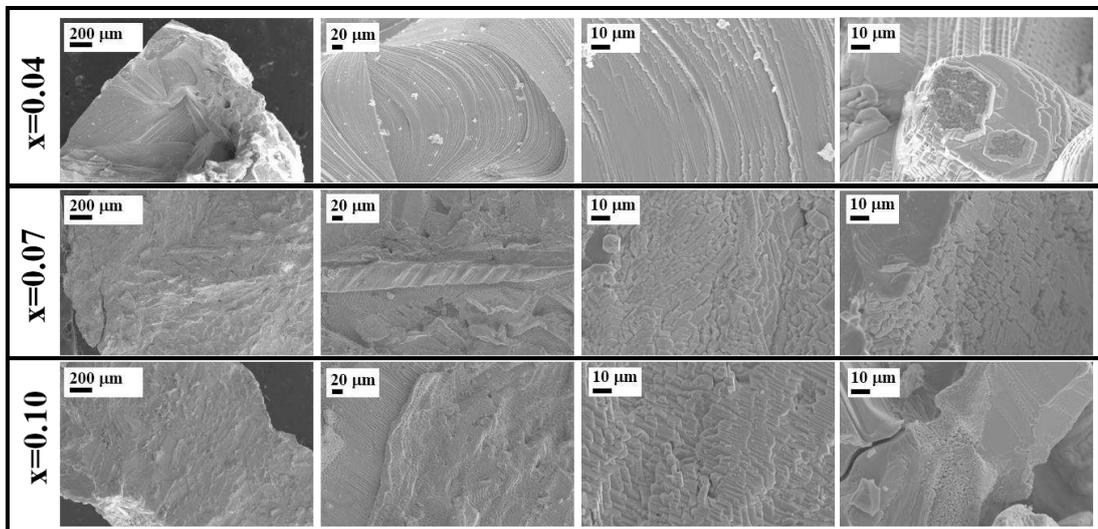
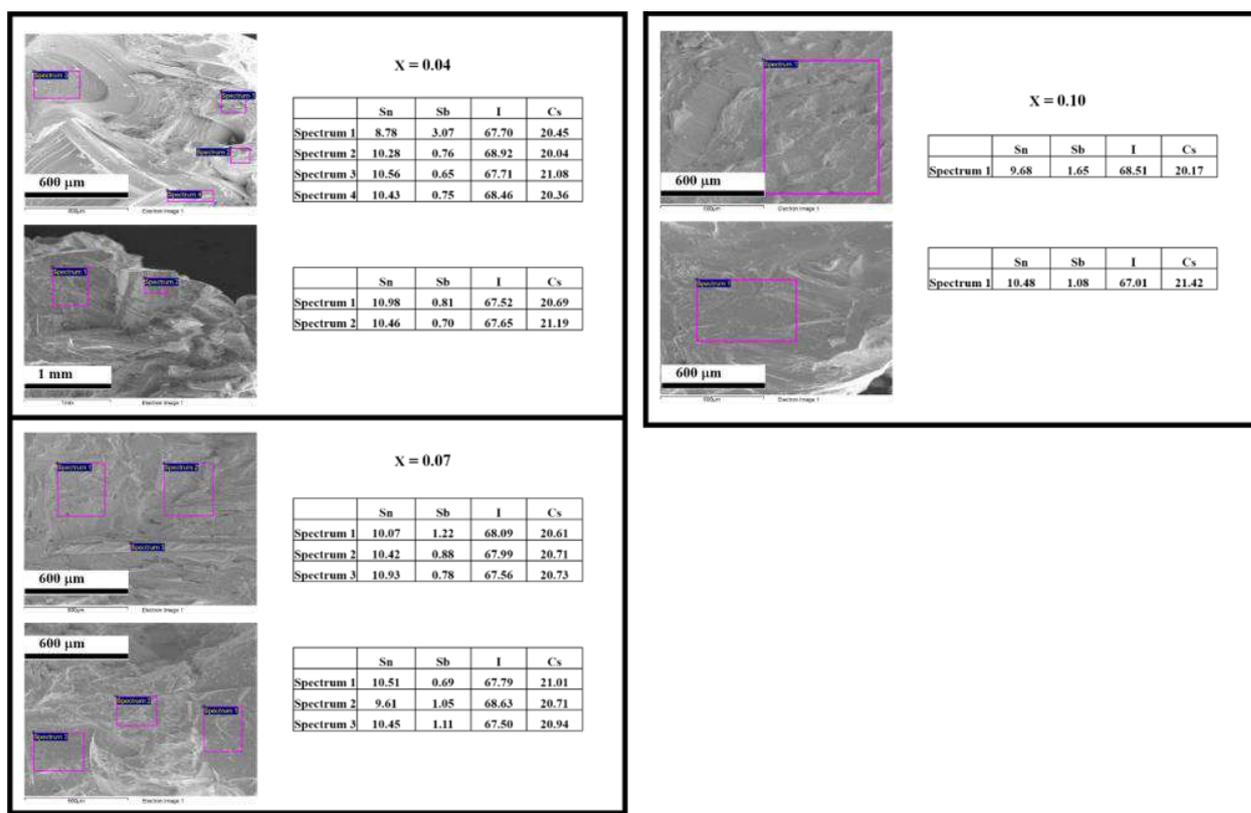
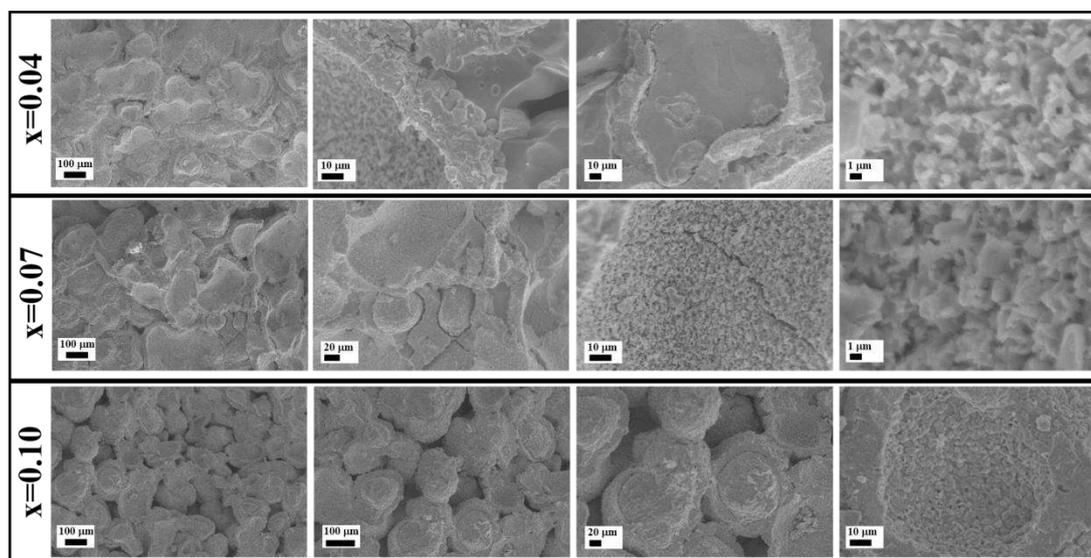
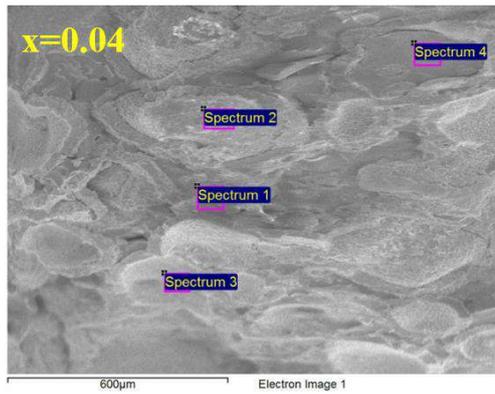
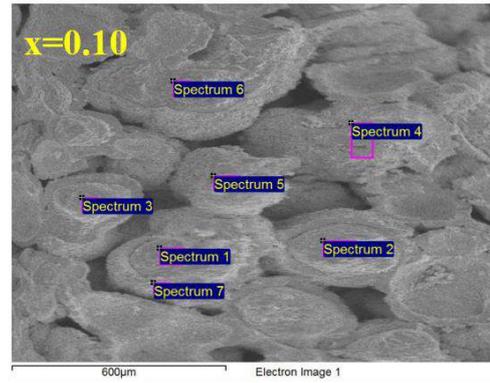


Рисунок Д17. Микроструктура составов $Cs_{2+x}Sn_{1-x}Sb_{2x}I_{6+3x}$ ($x=0-1$) полученные при $620^{\circ}C$.Рисунок Д18. PCMA составов $Cs_{2+x}Sn_{1-x}Sb_{2x}I_{6+3x}$ ($x=0-1$) полученные при $620^{\circ}C$.Рисунок Д19. Микроструктура составов $Cs_2Sn_{1-x}Sb_xI_{6-x}$ ($x=0-0.1$) полученные при $300^{\circ}C$.



	Sn	Sb	I	Cs
Spectrum 1	19.83	0.3	77.67	2.21
Spectrum 2	4.4	0.81	59.07	35.71
Spectrum 3	8.73	4.1	67.02	20.16
Spectrum 4	1.79	0.4	56	41.81



	Sn	Sb	I	Cs
Spectrum 1	1.41	-	53.73	44.86
Spectrum 2	1.41	-	55.33	43.26
Spectrum 3	1.95	0.36	55.53	42.16
Spectrum 5	11	0.93	67.97	20.1
Spectrum 6	1.67	-	54.03	44.3
Spectrum 7	6.88	0.69	63.62	28.81

Рисунок Д20. PCMA составов $Cs_2Sn_{1-x}Sb_xI_{6-x}$ ($x=0-0.1$) полученные при $300^\circ C$.

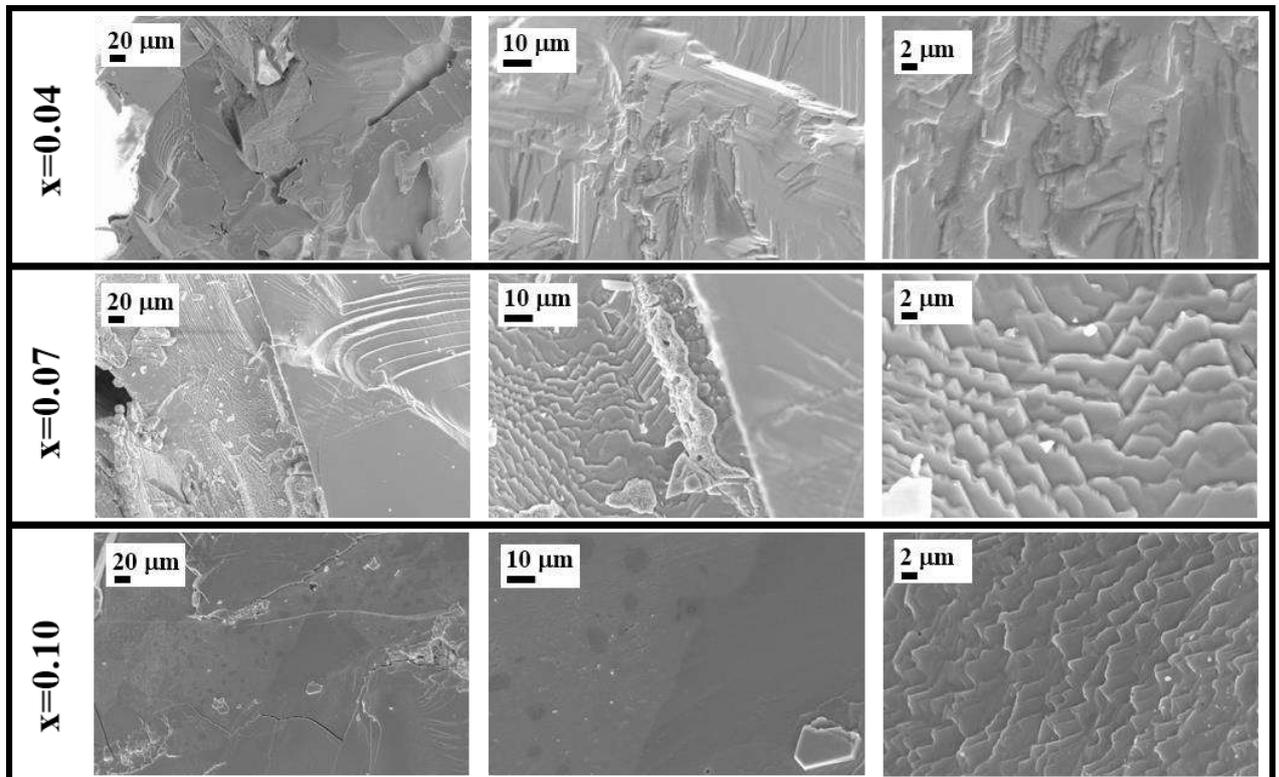


Рисунок Д21. Микроструктура составов $Cs_{2-x}Sn_{1-x}Sb_xI_{6-2x}$ ($x=0-0.1$) полученные при $620^\circ C$.

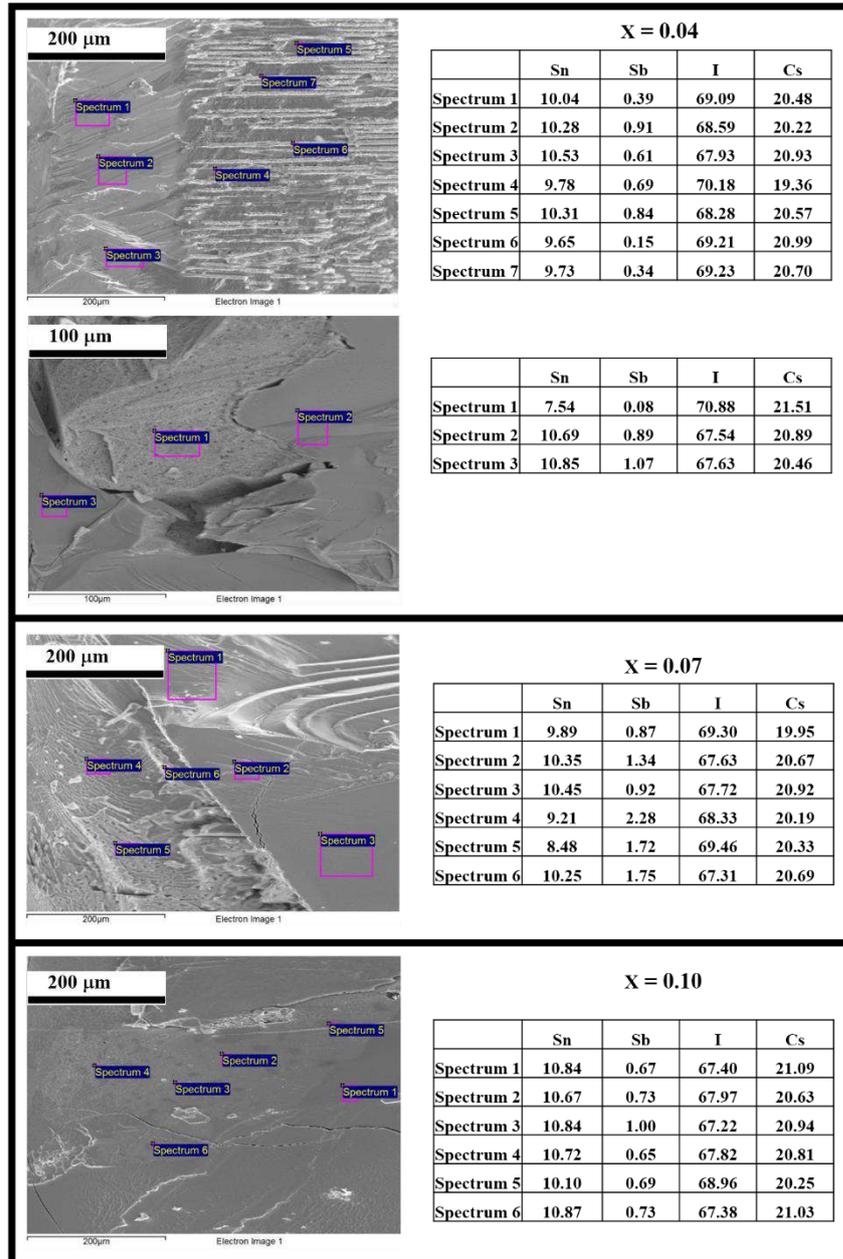


Рисунок Д22. РСМА составов $\text{Cs}_{2-x}\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_{6-2x}$ ($x=0-0.1$) полученные при 620°C .

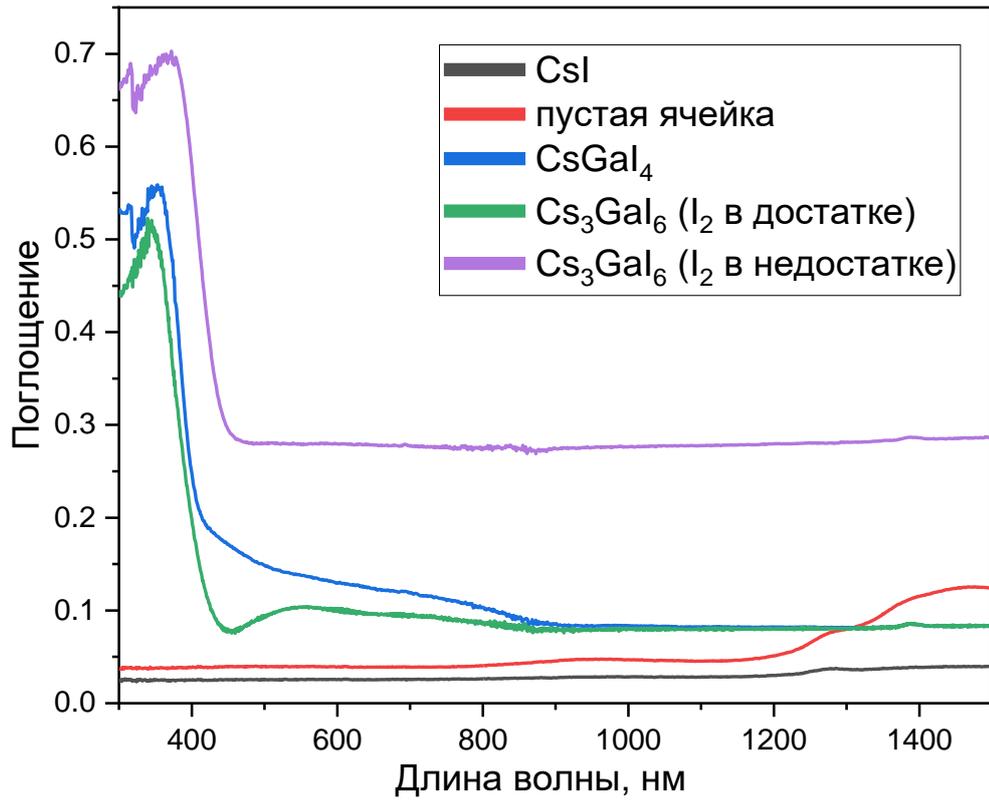


Рисунок Д23. Сравнение спектров поглощения Cs₃GaI₆ с CsGaI₄, CsI и фона (спектр пустой ячейки).

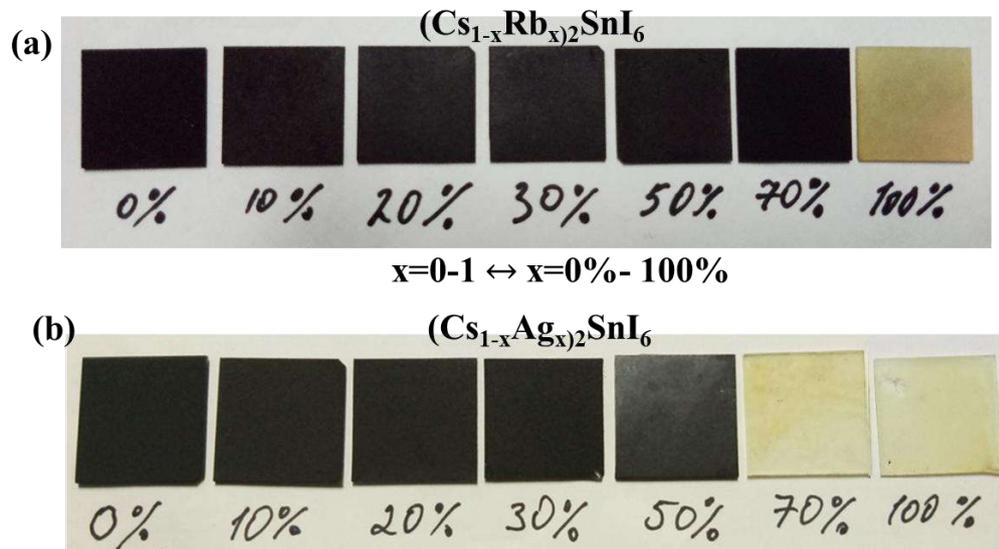


Рисунок Д24. Оптические фотографии пленок нанесенные на стекле.

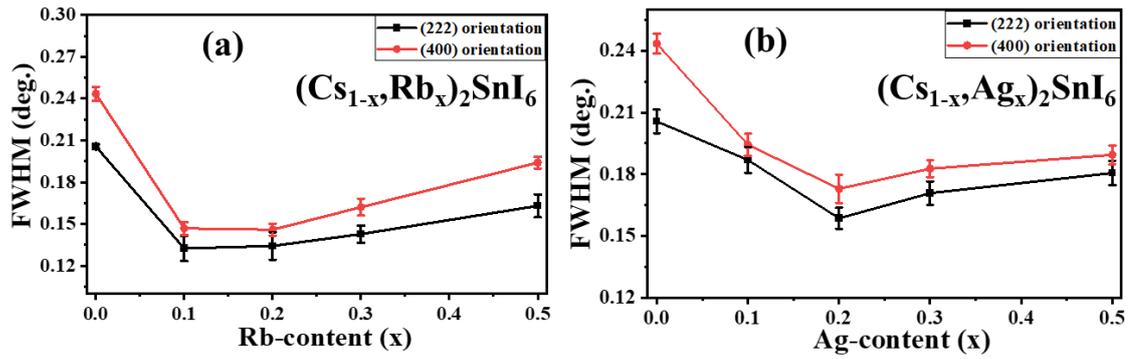


Рисунок Д25. Полуширина на полувысоте интенсивного рефлекса (2 2 2) пленок $(\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{SnI}_6$.

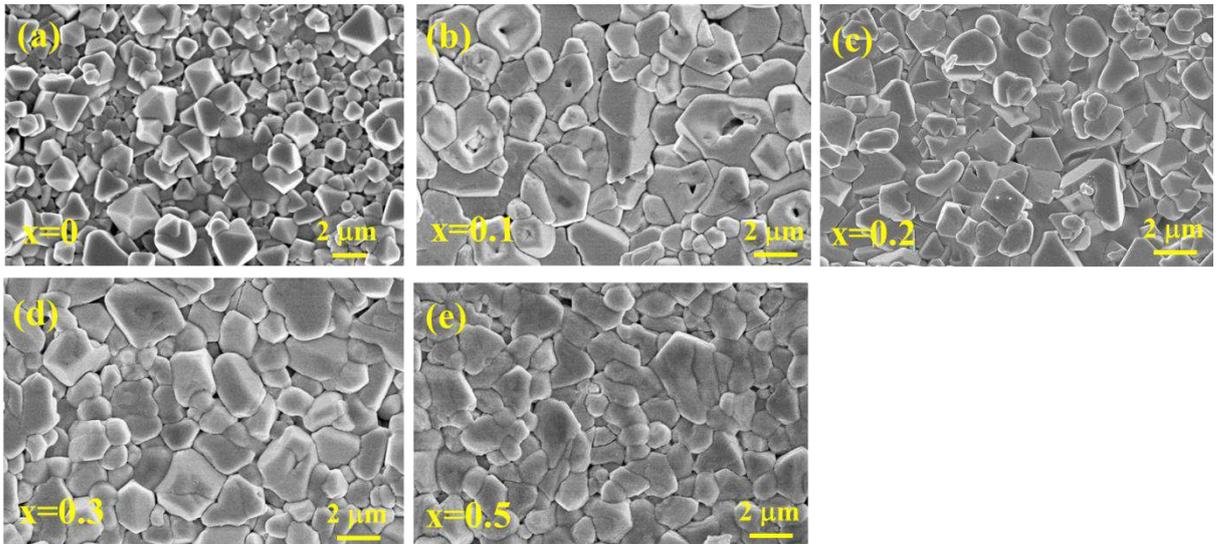


Рисунок Д26. СЭМ-изображения составов $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{SnI}_6$ для $x = 0-0.5$.

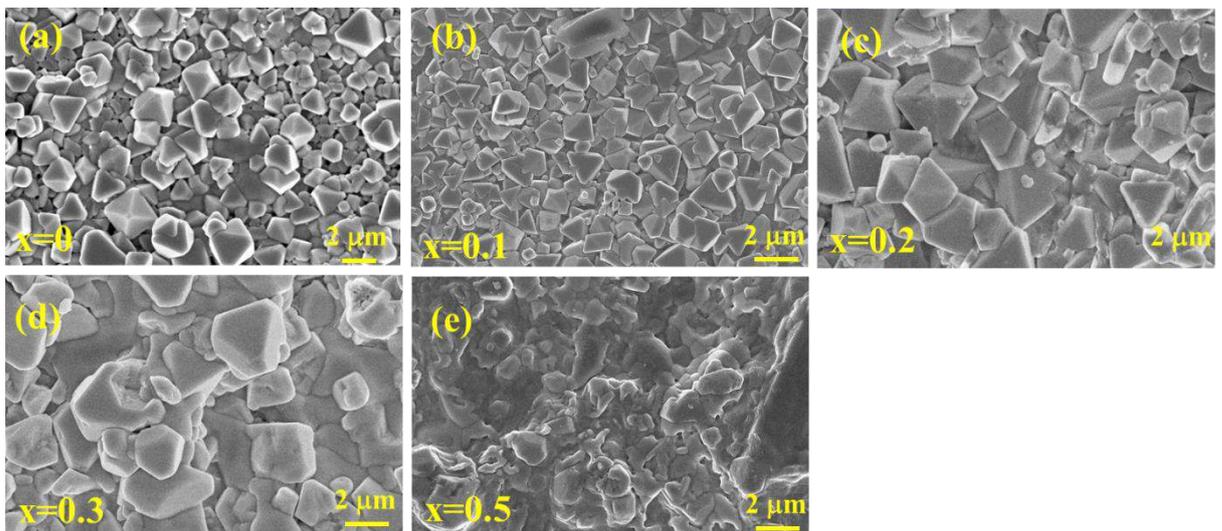


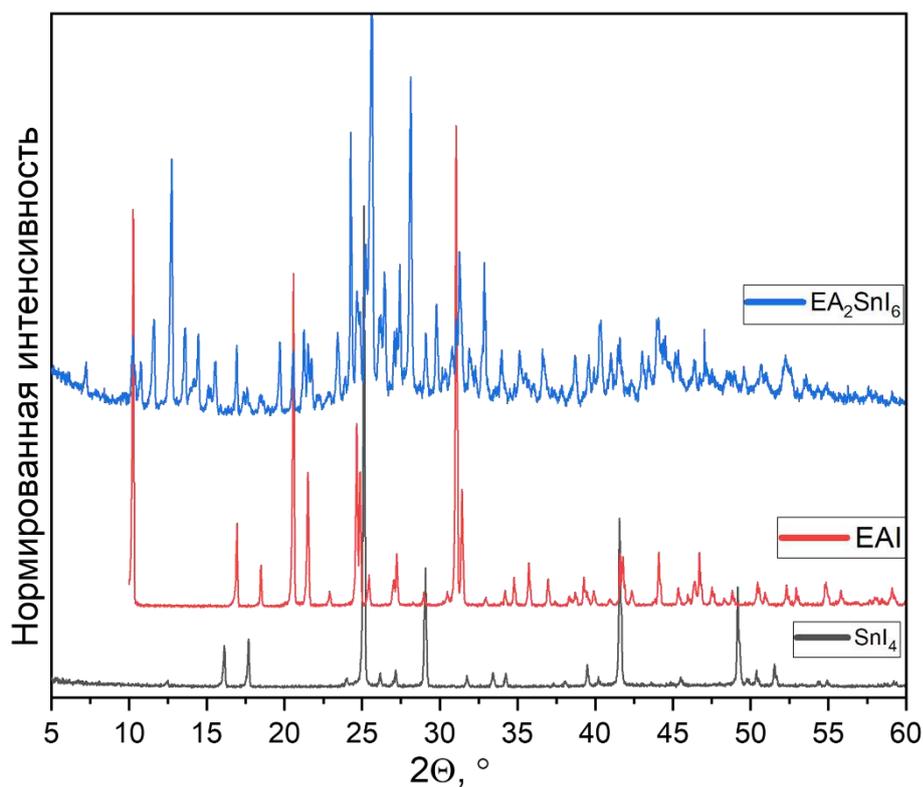
Рисунок Д27. СЭМ-изображения пленок $(\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{SnI}_6$ для $x = 0-0.5$.

Таблица Д1. Результаты РСМА для составов замещенных Rb.

$(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{SnI}_6$	Cs	Rb	Sn	I	Composition Ratio		
	Atomic wt. (%)	Atomic wt. (%)	Atomic wt. (%)	Atomic wt. (%)	Rb/(Cs+Rb)	I/(Cs+Rb+Sn) (~2)	(Cs+Rb)/Sn (~2)
0	22.91	0	11.92	65.17	0	1.93	1.92
0.1	19.91	2.15	11.13	66.82	0.09	2.01	1.98
0.2	16.68	2.13	10.83	59.53	0.17	2.00	1.87
0.3	15.01	8.58	10.88	65.54	0.36	1.90	2.14
0.5	11.86	15.33	10.37	62.45	0.56	1.66	2.62
0.7	7.13	29.14	5.87	57.86	0.79	1.37	6.17
1	0	43.83	1.57	54.61	1	1.20	27.91

Таблица Д2. Результаты РСМА для составов замещенных Ag.

$(\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{SnI}_6$	Cs	Ag	Sn	I	Composition Ratio		
	Atomic wt. (%)	Atomic wt. (%)	Atomic wt. (%)	Atomic wt. (%)	Ag/(Cs+Ag)	I/(Cs+Ag+Sn) (~2)	(Cs+Ag)/Sn (~2)
0	22.91	0	11.92	65.17	0	1.87	1.92
0.1	19.32	1.13	11.61	67.94	0.05	2.11	1.76
0.2	18.84	2.95	9.89	68.33	0.13	2.15	2.19
0.3	19.62	2.82	10.73	66.85	0.12	2.01	2.08
0.5	13.92	3.27	11.24	56.23	0.19	1.97	1.53
0.7	3.86	26.26	2.38	67.51	0.87	2.07	12.65
1	0	40.35	1.58	56.61	1	1.31	25.6

Рисунок Д28. Сравнение дифрактограмм фазы EA_2SnI_6 с SnI_4 и EAI .

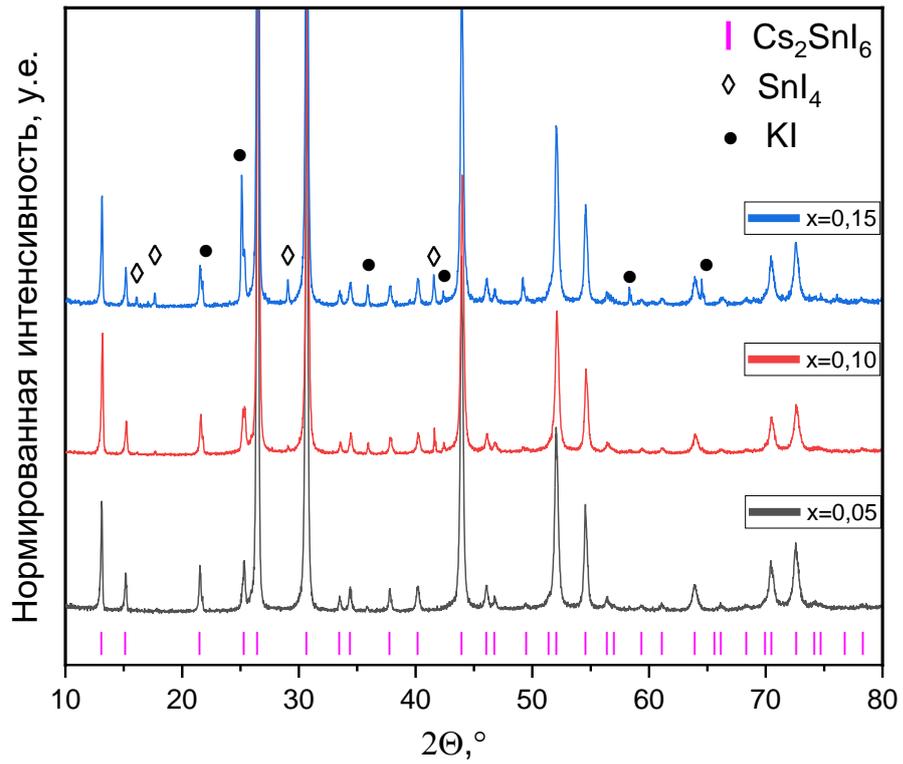


Рисунок Д29. Дифрактограммы составов замещенных калием.

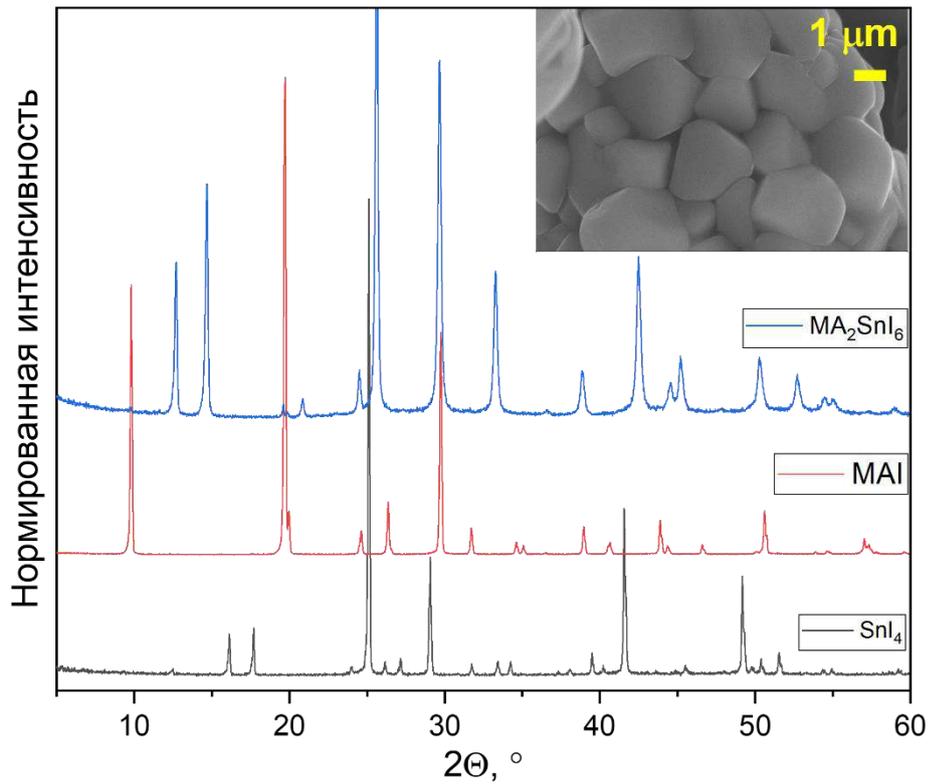


Рисунок Д30. Сравнение дифрактограмм прекурсоров SnI_4 и MAI с MA_2SnI_6 полученного твердофазным методом. Вставка микрофотография кристаллитов MA_2SnI_6 .

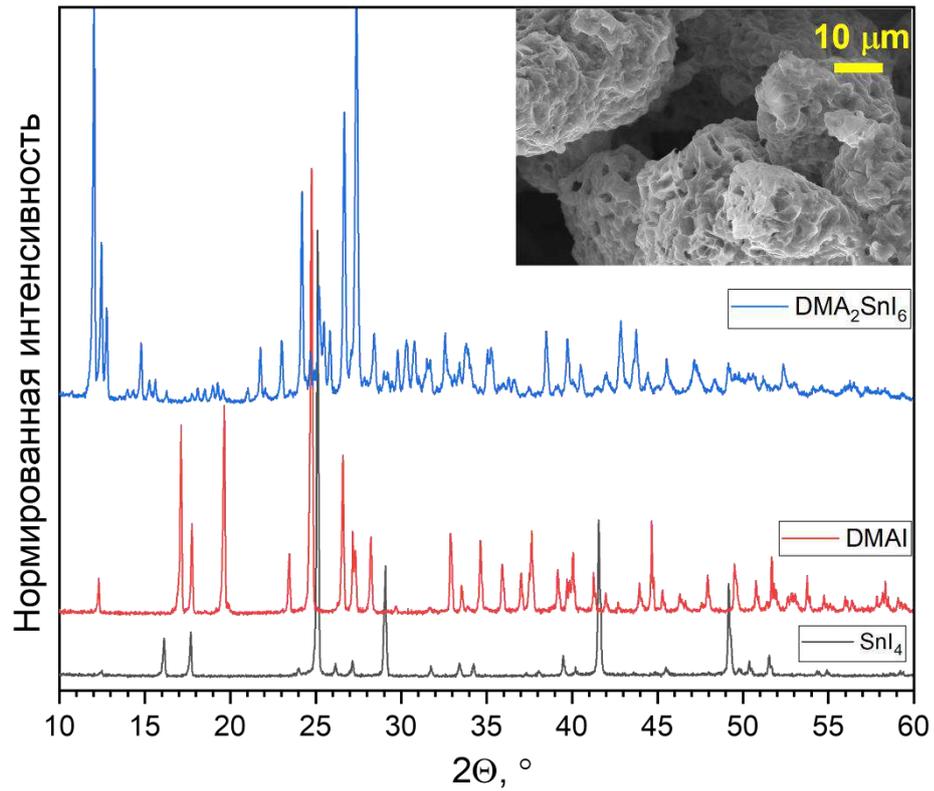


Рисунок Д31. Сравнение дифрактограмм прекурсоров SnI_4 и DMAI с DMA_2SnI_6 полученного твердофазным методом. Вставка микрофотография кристаллитов DMA_2SnI_6 .

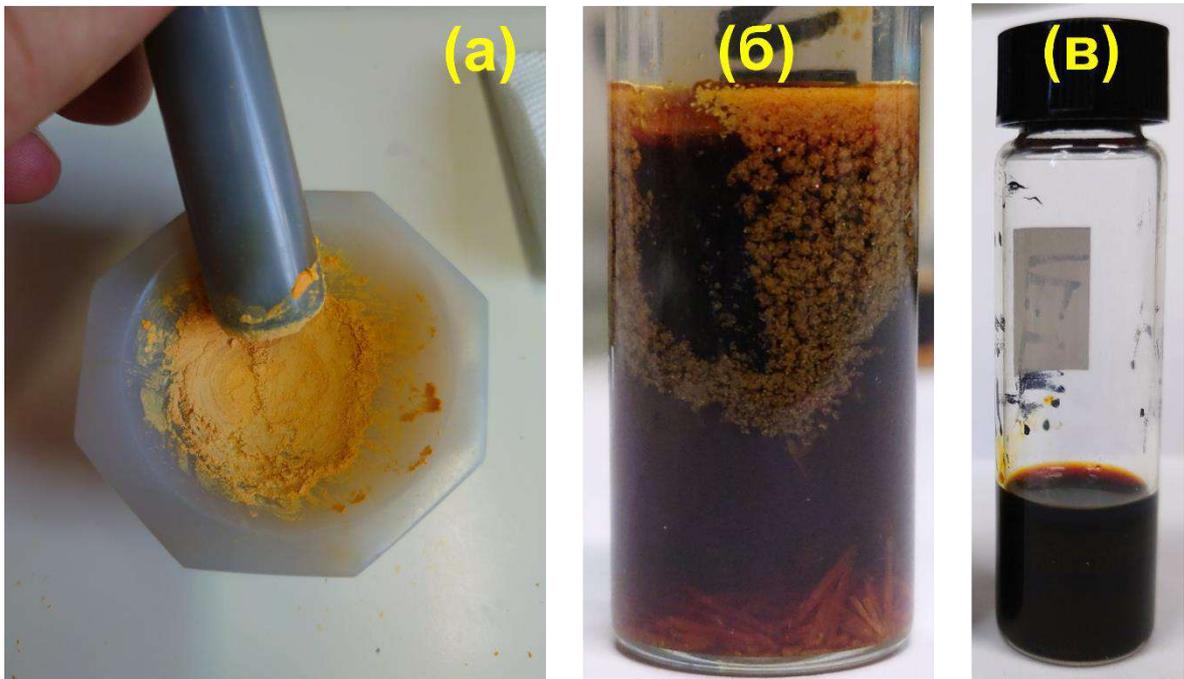


Рисунок Д32. (а) 6 часов перетертый $\text{TETMA}:\text{SnI}_4$ (2:1), (б) смесь $\text{TETMA}:\text{SnI}_4$ (1:1) в метаноле после нагрева до 120°C , (в) смесь $\text{TETMA}:\text{SnI}_4$ (1:1.1) в метаноле после нагрева до 100°C .

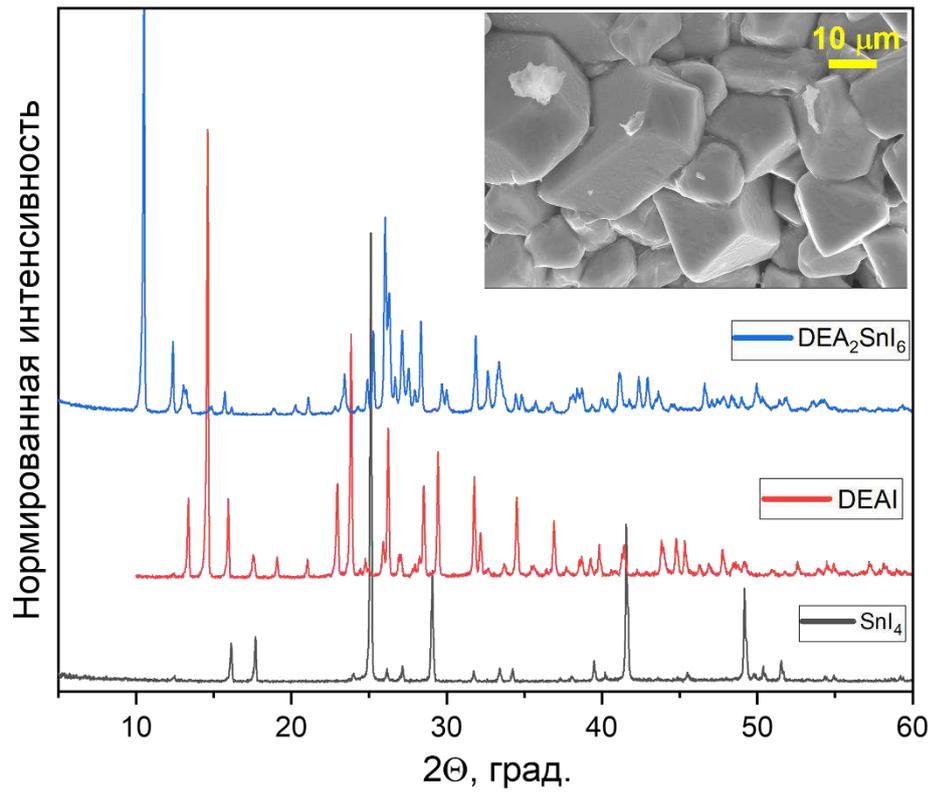


Рисунок Д33. Сравнение рентгенограммы DEA_2SnI_6 полученного твердофазным методом с рентгенограммами прекурсоров. Вставка, микроструктура DEA_2SnI_6 полученного этим же методом.

Таблица Д3. Кристаллографические данные и параметры уточнение структуры для DMA₂SnI₆.

Identification code	lcc473_(DMAH)2SnI6_300K_short
Empirical formula	C ₄ H ₁₆ I ₆ N ₂ Sn
Formula weight	972.28
Temperature/K	297(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/m
a/Å	29.470(12)
b/Å	8.258(3)
c/Å	16.375(7)
α/°	90
β/°	94.125(10)
γ/°	90
Volume/Å ³	3975(3)
Z	8
ρ _{calc} /g/cm ³	3.250
μ/mm ⁻¹	10.584
F(000)	3376.0
Crystal size/mm ³	? × ? × ?
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	2.772 to 54
Index ranges	-37 ≤ h ≤ 37, -10 ≤ k ≤ 10, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	23482
Independent reflections	4660 [R _{int} = 0.0647, R _{sigma} = 0.0493]
Data/restraints/parameters	4660/0/132
Goodness-of-fit on F ²	1.036
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0539, wR ₂ = 0.1529
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0738, wR ₂ = 0.1667
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.89/-2.18

Таблица Д4. Атомные координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные параметры изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для DMA_2SnI_6 .

Atom	x	y	z	U(eq)
Sn1	2577.2 (3)	0	7542.7 (7)	42.8 (3)
Sn2	5000	0	5000	32.8 (3)
Sn3	5000	5000	10000	37.8 (3)
I1	1917.1 (4)	0	8741.0 (8)	63.2 (3)
I2	2055.7 (3)	2459.3 (8)	6645.5 (6)	54.7 (2)
I3	3070.3 (3)	2477.5 (9)	8421.6 (6)	59.5 (3)
I4	3209.6 (4)	0	6308.8 (8)	63.2 (3)
I5	4153.9 (4)	0	4022.3 (8)	64.6 (4)
I6	4653.9 (3)	2448.5 (9)	6015.0 (5)	56.9 (2)
I7	5659.8 (3)	7417.7 (11)	9730.5 (7)	71.1 (3)
I8	4689.2 (5)	5000	8299.3 (7)	62.1 (3)
N1	3105 (5)	5000	6404 (10)	74 (5)
N2	1969 (5)	5000	8599 (10)	71 (4)
N3	4309 (14)	5000	3530 (20)	214 (17)
N4	4728 (7)	0	8543 (13)	112 (8)
C1	2970 (12)	5000	5508 (15)	136 (13)
C2	3584 (7)	5000	6648 (15)	85 (6)
C3	2084 (11)	5000	9457 (13)	121 (11)
C4	1491 (6)	5000	8320 (13)	69 (5)
C5	4096 (11)	5000	4140 (19)	135 (12)
C6	4139 (12)	5000	2730 (20)	143 (12)
C7	4231 (8)	0	8161 (16)	94 (7)
C8	5066 (7)	0	7999 (13)	75 (6)

Таблица Д5. Параметры анизотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для DMA_2SnI_6 . Показатель коэффициента анизотропного смещения имеет вид: $-2p^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	43.0 (5)	30.1 (5)	55.2 (7)	0	3.9 (5)	0
Sn2	38.0 (7)	25.7 (6)	33.9 (7)	0	-3.2 (5)	0
Sn3	45.9 (8)	32.7 (7)	35.3 (7)	0	5.9 (6)	0
I1	56.0 (7)	72.7 (8)	62.7 (8)	0	17.4 (6)	0
I2	59.4 (5)	38.4 (4)	65.2 (5)	4.7 (3)	-3.9 (4)	8.8 (3)
I3	64.9 (5)	43.3 (4)	69.1 (6)	-7.2 (3)	-3.7 (4)	-11.8 (3)
I4	59.1 (7)	65.0 (7)	68.1 (8)	0	22.5 (6)	0
I5	49.0 (6)	65.1 (7)	75.6 (8)	0	-24.6 (6)	0
I6	74.9 (6)	42.6 (4)	53.9 (5)	-8.5 (3)	10.0 (4)	15.4 (3)
I7	73.8 (6)	66.7 (6)	73.2 (6)	11.6 (4)	8.1 (5)	-29.2 (4)
I8	75.8 (8)	72.7 (8)	36.6 (6)	0	-4.5 (5)	0
N1	54 (9)	94 (13)	76 (12)	0	12 (8)	0
N2	65 (10)	78 (11)	70 (11)	0	2 (8)	0
N4	95 (15)	150 (20)	84 (14)	0	-43 (12)	0
C1	210 (40)	160 (30)	53 (15)	0	49 (19)	0
C2	68 (13)	82 (15)	105 (18)	0	9 (13)	0
C3	180 (30)	150 (30)	34 (11)	0	1 (15)	0
C4	47 (10)	88 (14)	73 (13)	0	12 (9)	0

Таблица Д6. Длина связей в DMA_2SnI_6 .

Atom	Atom	Length/ \AA	Atom	Atom	Length/ \AA
Sn1	I1	2.8609 (18)	Sn3	I7 ⁵	2.8434 (11)
Sn1	I2 ¹	2.8843 (13)	Sn3	I7 ⁶	2.8434 (11)
Sn1	I2	2.8844 (13)	Sn3	I7	2.8433 (11)
Sn1	I3 ¹	2.8404 (13)	Sn3	I8 ⁴	2.8684 (16)
Sn1	I3	2.8404 (13)	Sn3	I8	2.8684 (16)
Sn1	I4	2.8456 (17)	N1	C1	1.49 (3)
Sn2	I5 ²	2.8646 (14)	N1	C2	1.44 (2)
Sn2	I5	2.8646 (14)	N2	C3	1.42 (2)
Sn2	I6	2.8522 (10)	N2	C4	1.45 (2)
Sn2	I6 ³	2.8521 (10)	N3	C5	1.22 (4)
Sn2	I6 ²	2.8521 (10)	N3	C6	1.37 (4)
Sn2	I6 ¹	2.8521 (10)	N4	C7	1.55 (3)
Sn3	I7 ⁴	2.8434 (11)	N4	C8	1.38 (3)

¹+X,-Y,+Z; ²1-X,-Y,1-Z; ³1-X,+Y,1-Z; ⁴1-X,1-Y,2-Z; ⁵1-X,+Y,2-Z; ⁶+X,1-Y,+Z

Таблица Д7. Углы связей в DMA_2SnI_6 .

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
I1	Sn1	I2	89.18 (4)	I6 ¹	Sn2	I6 ³	180.0
I1	Sn1	I2 ¹	89.18 (4)	I6 ²	Sn2	I6 ¹	89.71 (5)
I2 ¹	Sn1	I2	89.51 (5)	I6 ¹	Sn2	I6	90.29 (4)
I3 ¹	Sn1	I1	90.05 (4)	I6 ³	Sn2	I6	89.71 (4)
I3	Sn1	I1	90.05 (4)	I6 ²	Sn2	I6 ³	90.29 (5)
I3 ¹	Sn1	I2	178.47 (4)	I7	Sn3	I7 ⁴	89.20 (5)
I3 ¹	Sn1	I2 ¹	89.16 (4)	I7	Sn3	I7 ⁵	90.80 (5)
I3	Sn1	I2 ¹	178.47 (4)	I7 ⁴	Sn3	I7 ⁵	180.0
I3	Sn1	I2	89.16 (4)	I7 ⁶	Sn3	I7 ⁴	90.80 (5)
I3 ¹	Sn1	I3	92.15 (6)	I7	Sn3	I7 ⁶	180.00 (3)
I3 ¹	Sn1	I4	91.29 (4)	I7 ⁶	Sn3	I7 ⁵	89.20 (5)
I3	Sn1	I4	91.29 (4)	I7 ⁶	Sn3	I8 ⁶	91.34 (3)
I4	Sn1	I1	178.08 (6)	I7 ⁶	Sn3	I8	88.66 (3)
I4	Sn1	I2	89.46 (4)	I7 ⁵	Sn3	I8	88.66 (3)
I4	Sn1	I2 ¹	89.46 (4)	I7 ⁴	Sn3	I8 ⁶	88.66 (3)
I5	Sn2	I5 ²	180.0	I7 ⁴	Sn3	I8	91.34 (3)
I6 ¹	Sn2	I5 ²	90.44 (4)	I7 ⁵	Sn3	I8 ⁶	91.34 (3)
I6	Sn2	I5 ²	90.45 (3)	I7	Sn3	I8	91.34 (3)
I6 ¹	Sn2	I5	89.56 (4)	I7	Sn3	I8 ⁶	88.66 (3)
I6 ³	Sn2	I5 ²	89.56 (4)	I8 ⁶	Sn3	I8	180.0
I6 ³	Sn2	I5	90.44 (4)	C2	N1	C1	117.4 (19)
I6 ²	Sn2	I5 ²	89.56 (3)	C4	N2	C3	117.9 (19)
I6 ²	Sn2	I5	90.44 (4)	C6	N3	C5	128 (4)
I6	Sn2	I5	89.56 (3)	C8	N4	C7	116 (2)
I6 ²	Sn2	I6	180.00 (3)				

¹+X,-Y,+Z; ²1-X,-Y,1-Z; ³1-X,+Y,1-Z; ⁴+X,1-Y,+Z; ⁵1-X,+Y,2-Z; ⁶1-X,1-Y,2-Z

Таблица Д8. Координаты атомов водорода ($\text{\AA} \times 10^4$) и параметры изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для DMA_2SnI_6 .

Atom	x	y	z	U(eq)
H1D	2981.74	5867.59	6622.68	89
H1E	2981.74	4132.41	6622.68	89
H2D	2097.08	5867.3	8388.48	85
H2E	2097.08	4132.7	8388.48	85
H3D	4490.39	5860.82	3579.06	257
H3E	4490.39	4139.18	3579.06	257
H4D	4766.08	868.33	8862.37	135
H4E	4766.08	-868.33	8862.37	135
H1A	2643.73	5000	5424.47	204
H1B	3088.92	5949.22	5261.15	204
H1C	3088.92	4050.78	5261.15	204
H2A	3626.35	5000	7234.96	127
H2B	3722.22	4050.78	6436.32	127
H2C	3722.22	5949.22	6436.32	127
H3A	2408.44	5000	9557.98	181
H3B	1959.62	5949.22	9695.72	181
H3C	1959.62	4050.78	9695.72	181
H4A	1460.81	5000	7732.1	104
H4B	1347.52	4050.78	8521.21	104
H4C	1347.52	5949.22	8521.21	104
H5A	4303.8	5000	4618.59	203
H5B	3907.54	5949.22	4141.31	203
H5C	3907.54	4050.78	4141.31	203
H6A	4386.06	5000	2377.32	215
H6B	3956.01	4050.78	2624.16	215
H6C	3956.01	5949.22	2624.16	215
H7A	4024.86	0	8590.01	142
H7B	4179.47	949.22	7828.75	142
H7C	4179.47	-949.22	7828.75	142
H8A	5358.85	0	8297.59	113
H8B	5037.59	-949.22	7660.29	113
H8C	5037.59	949.22	7660.29	113

Таблица Д9. Заселенность атомов в DMA_2SnI_6 .

Atom	Occupancy	Atom	Occupancy	Atom	Occupancy
H1D	0.5	H1E	0.5	H2D	0.5
H2E	0.5	H3D	0.5	H3E	0.5
H4D	0.5	H4E	0.5	H1B	0.5
H1C	0.5	H2B	0.5	H2C	0.5
H3B	0.5	H3C	0.5	H4B	0.5
H4C	0.5	H5B	0.5	H5C	0.5
H6B	0.5	H6C	0.5	H7B	0.5
H7C	0.5	H8B	0.5	H8C	0.5

Таблица Д10. Кристаллографические данные и параметры уточнение структуры для TMA₂SnI₆.

Identification code	tma115_(TMAH)2(SnI6)_300K_final
Empirical formula	C ₆ H ₂₀ N ₂ SnI ₆
Formula weight	1000.33
Temperature/K	297(2)
Crystal system	cubic
Space group	Pa-3
a/Å	13.1908(2)
b/Å	13.1908(2)
c/Å	13.1908(2)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volume/Å ³	2295.16(10)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	2.895
μ/mm ⁻¹	9.169
F(000)	1752.0
Crystal size/mm ³	0.264 × 0.199 × 0.062
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.35 to 57.918
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	16361
Independent reflections	1018 [R _{int} = 0.0506, R _{sigma} = 0.0228]
Data/restraints/parameters	1018/0/26
Goodness-of-fit on F ²	1.113
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0241, wR ₂ = 0.0432
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0400, wR ₂ = 0.0467
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.43/-0.59

Таблица Д11. Атомные координаты (×10⁴) и эквивалентные параметры изотропного смещения (Å²×10³) для TMA₂SnI₆.

Atom	x	y	z	U(eq)
Sn1	5000	10000	5000	44.87 (16)
I1	2870.1 (2)	9683.3 (2)	4729.3 (2)	55.71 (12)
N1	2923 (2)	7923 (2)	7077 (2)	59.0 (14)
C1	2816 (4)	6926 (3)	6556 (4)	85.1 (14)

Таблица Д12. Параметры анизотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для TMA_2SnI_6 . Показатель коэффициента анизотропного смещения имеет вид: $-2p^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	44.87 (16)	44.87 (16)	44.87 (16)	3.67 (14)	3.67 (14)	-3.67 (14)
I1	44.45 (15)	59.36 (18)	63.30 (19)	-0.77 (11)	0.89 (11)	-3.76 (10)
N1	59.0 (14)	59.0 (14)	59.0 (14)	6.4 (15)	6.4 (15)	-6.4 (15)
C1	73 (3)	74 (3)	108 (4)	-24 (3)	9 (3)	-18 (2)

Таблица Д13. Длина связей в TMA_2SnI_6 .

Atom Atom	Length/ \AA	Atom Atom	Length/ \AA
Sn1 I1	2.8627 (2)	Sn1 I1 ⁵	2.8627 (2)
Sn1 I1 ¹	2.8627 (2)	N1 C1 ⁵	1.490 (4)
Sn1 I1 ²	2.8627 (2)	N1 C1	1.490 (4)
Sn1 I1 ³	2.8627 (2)	N1 C1 ²	1.490 (4)
Sn1 I1 ⁴	2.8627 (2)		

¹ $z, 3/2-x, -1/2+y$; ² $-1/2+y, 3/2-z, 1-x$; ³ $1-x, 2-y, 1-z$; ⁴ $3/2-y, 1/2+z, +x$; ⁵ $1-z, 1/2+x, 3/2-y$

Таблица Д14. Углы связей в TMA_2SnI_6 .

Atom Atom Atom	Angle/ $^\circ$	Atom Atom Atom	Angle/ $^\circ$
I1 Sn1 I1 ¹	180.0	I1 ¹ Sn1 I1 ²	90.148 (7)
I1 ² Sn1 I1 ³	89.852 (7)	I1 ⁵ Sn1 I1 ⁴	89.852 (7)
I1 ² Sn1 I1 ⁴	90.148 (7)	I1 ⁵ Sn1 I1 ²	180.0
I1 Sn1 I1 ⁵	90.148 (7)	I1 ³ Sn1 I1 ⁴	180.0
I1 ¹ Sn1 I1 ⁴	89.852 (7)	I1 Sn1 I1 ³	89.853 (7)
I1 ¹ Sn1 I1 ⁵	89.852 (7)	I1 ⁵ Sn1 I1 ³	90.148 (7)
I1 ¹ Sn1 I1 ³	90.148 (7)	C1 ³ N1 C1 ²	111.5 (3)
I1 Sn1 I1 ²	89.852 (7)	C1 ² N1 C1	111.5 (3)
I1 Sn1 I1 ⁴	90.147 (7)	C1 ³ N1 C1	111.5 (3)

¹ $1-x, 2-y, 1-z$; ² $-1/2+y, 3/2-z, 1-x$; ³ $1-z, 1/2+x, 3/2-y$; ⁴ $+z, 3/2-x, -1/2+y$; ⁵ $3/2-y, 1/2+z, +x$

Таблица Д15. Координаты атомов водорода ($\text{\AA} \times 10^4$) и параметры изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для TMA_2SnI_6 .

Atom	x	y	z	U(eq)
H1D	3352.21	8352.19	6647.78	71
H1A	3472	6622.76	6475.43	128
H1B	2512.05	7025.77	5902.26	128
H1C	2393.21	6488.56	6955.69	128

Таблица Д16. Кристаллографические данные и параметры уточнение структуры для TETMASnI₅.

Identification code	lcc531-pdf82_[TETMA][SnI5]_P63mmc_300K_final
Empirical formula	C ₄ H ₁₂ I ₅ NSn
Formula weight	827.34
Temperature/K	300(2)
Crystal system	hexagonal
Space group	P6 ₃ /mmc
a/Å	8.625(4)
b/Å	8.625(4)
c/Å	13.168(6)
α/°	90
β/°	90
γ/°	120
Volume/Å ³	848.2(8)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	3.239
μ/mm ⁻¹	10.571
F(000)	716.0
Crystal size/mm ³	0.091 × 0.044 × 0.032
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.454 to 51.9
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 8, -15 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	2654
Independent reflections	352 [R _{int} = 0.2405, R _{sigma} = 0.1208]
Data/restraints/parameters	352/15/16
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0575, wR ₂ = 0.1254
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1471, wR ₂ = 0.1603
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.19/-0.85

Таблица Д17. Координаты атомов (×10⁴) и эквивалентные параметры изотропного смещения (Å²×10³) для TETMASnI₅.

Atom	x	y	z	U(eq)
I1	3333.33	6666.67	351 (3)	94.9 (14)
I3	-317 (4)	4841.3 (18)	2500	119.3 (17)
Sn1	3333.33	6666.67	2500	54.2 (13)
N1	0	0	0	160 (30)
C1	-950 (20)	-1900 (40)	-380 (50)	230 (40)
C2	0	0	1153 (15)	230 (40)

Таблица Д18. Параметры анизотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для ТЕТМАСnI₅. Показатель коэффициента анизотропного смещения имеет вид: $-2p^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12}]$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
II	113 (2)	113 (2)	58 (2)	0	0	56.6 (10)
I3	48.7 (18)	160 (3)	112 (3)	0	0	24.4 (9)
Sn1	49.8 (17)	49.8 (17)	63 (3)	0	0	24.9 (8)
N1	170 (40)	170 (40)	150 (50)	0	0	80 (20)

Таблица Д19. Длина связей в ТЕТМАСnI₅.

Atom	Atom	Length/\AA	Atom	Atom	Length/\AA
II	Sn1	2.830 (4)	N1	C1 ⁵	1.51 (2)
I3	Sn1	2.727 (3)	N1	C2 ³	1.52 (2)
N1	C1 ¹	1.51 (2)	N1	C2	1.52 (2)
N1	C1	1.51 (2)	C1	C1 ⁴	1.74 (5)
N1	C1 ²	1.51 (2)	C1	C1 ¹	1.74 (5)
N1	C1 ³	1.51 (2)	C1	C2 ³	1.74 (6)
N1	C1 ⁴	1.51 (2)			

¹-Y+X,+X,-Z; ²+Y-X,-X,+Z; ³-X,-Y,-Z; ⁴+Y,-X+Y,-Z; ⁵-Y,+X-Y,+Z

Таблица Д20. Углы связей в ТЕТМАСnI₅.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
II ¹	Sn1	II	180.0	C1 ⁷	N1	C2 ⁷	110 (3)
I3 ¹	Sn1	II ¹	90.0	C1 ⁵	N1	C2	70 (3)
I3 ¹	Sn1	II	90.0	C1 ⁶	N1	C2	70 (3)
I3	Sn1	II	90.0	C1 ⁶	N1	C2 ⁷	110 (3)
I3	Sn1	II ¹	90.0	C1	N1	C2	110 (3)
I3 ²	Sn1	II ¹	90.0	C1 ³	N1	C2 ⁷	70 (3)
I3 ²	Sn1	II	90.0	C1 ³	N1	C2	110 (3)
I3 ¹	Sn1	I3 ²	120.0	C1 ⁵	N1	C2 ⁷	110 (3)
I3 ¹	Sn1	I3	120.0	C1 ⁴	N1	C2	110 (3)
I3	Sn1	I3 ²	120.0	C1 ⁴	N1	C2 ⁷	70 (3)
C1 ³	N1	C1 ⁴	109 (3)	C1	N1	C2 ⁷	70 (3)
C1 ³	N1	C1 ⁵	71 (3)	C1 ⁷	N1	C2	70 (3)
C1 ⁶	N1	C1 ⁴	71 (3)	C2 ⁷	N1	C2	180.0
C1 ⁶	N1	C1 ⁵	109 (3)	N1	C1	C1 ⁶	54.6 (13)
C1 ⁶	N1	C1	71 (3)	N1	C1	C1 ⁵	54.6 (13)
C1 ⁷	N1	C1 ⁴	71 (3)	N1	C1	C2 ⁷	55.2 (15)
C1 ⁵	N1	C1	71 (3)	C1 ⁶	C1	C1 ⁵	90 (5)
C1 ⁶	N1	C1 ³	180 (3)	C1 ⁵	C1	C2 ⁷	90.4 (19)
C1 ⁷	N1	C1	180.0	C1 ⁶	C1	C2 ⁷	90.4 (19)
C1 ⁷	N1	C1 ⁵	109 (3)	N1	C2	C1 ⁵	54.5 (15)
C1 ³	N1	C1	109 (3)	N1	C2	C1 ⁷	54.5 (14)
C1 ⁷	N1	C1 ⁶	109 (3)	N1	C2	C1 ⁶	54.5 (15)
C1 ⁴	N1	C1	109 (3)	C1 ⁵	C2	C1 ⁷	90 (2)
C1 ⁷	N1	C1 ³	71 (3)	C1 ⁶	C2	C1 ⁷	90 (2)
C1 ⁵	N1	C1 ⁴	180 (3)	C1 ⁶	C2	C1 ⁵	90 (2)

¹+Y-X,1-X,1/2-Z; ²1-Y,1+X-Y,+Z; ³-Y,+X-Y,+Z; ⁴+Y-X,-X,+Z; ⁵-Y+X,+X,-Z; ⁶+Y,-X+Y,-Z; ⁷-X,-Y,-Z

Таблица Д21. Координаты атомов водорода ($\text{\AA} \times 10^4$) и параметры изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для ТЕТМАСnI₅.

Atom	x	y	z	U(eq)
H1A	-141.22	-2095.81	-792.39	350
H1B	-1350.16	-2708.96	180.8	350
H1C	-1960.36	-2098.72	-787.77	350
H2A	-605.89	-1211.8	1396.09	350
H2B	1211.8	605.91	1396.09	350
H2C	-605.91	605.89	1396.09	350

Таблица Д22. Кристаллографические данные и параметры уточнение структуры для DEA₂SnI₆ при 300К.

Identification code	lcc477_(DEAH)2[SnI6]_300K_final_short
Empirical formula	C ₈ H ₂₄ I ₆ N ₂ Sn
Formula weight	1028.38
Temperature/K	300(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/ \AA	8.511(4)
b/ \AA	13.140(5)
c/ \AA	10.944(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90.424(7)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ \AA^3	1223.9(9)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	2.791
μ/mm^{-1}	8.601
F(000)	908.0
Crystal size/ mm^3	0.178 × 0.152 × 0.084
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	3.722 to 55.996
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	13804
Independent reflections	2958 [$R_{\text{int}} = 0.0692$, $R_{\text{sigma}} = 0.0527$]
Data/restraints/parameters	2958/44/128
Goodness-of-fit on F ²	1.074
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0442$, $wR_2 = 0.0984$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0640$, $wR_2 = 0.1062$
Largest diff. peak/hole / e \AA^{-3}	1.42/-2.05

Таблица Д23. Атомные координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные параметры изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для DEA_2SnI_6 при 300К.

Atom	x	y	z	U(eq)
Sn1	5000	5000	0	44.0 (2)
I1	7609.9 (8)	5853.9 (6)	1291.3 (8)	56.5 (2)
I2	2859.9 (9)	5947.0 (6)	1632.4 (9)	59.6 (2)
I3	5114.0 (10)	3228.9 (6)	1551.9 (8)	60.8 (2)
N1	5656 (18)	7558 (12)	3376 (16)	74 (5)
N1A	5490 (70)	8010 (50)	2810 (50)	81 (16)
C1	4780 (20)	8477 (13)	3010 (20)	90 (9)
C1A	4810 (70)	8720 (60)	1950 (80)	72 (18)
C2	5320 (30)	8830 (20)	1750 (20)	88 (9)
C2A	5880 (90)	8910 (60)	870 (60)	120 (30)
C3	5210 (30)	7100 (20)	4530 (20)	94 (8)
C3A	4710 (70)	7820 (50)	3950 (50)	85 (17)
C4	6140 (30)	6157 (17)	4810 (20)	123 (10)
C4A	5450 (180)	6920 (110)	4610 (100)	120 (15)

Таблица Д24. Параметры анизотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для DEA_2SnI_6 при 300К. Показатель коэффициента анизотропного смещения имеет вид: $-2p^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12}]$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sn1	39.8 (5)	44.8 (5)	47.4 (6)	-1.1 (4)	-1.0 (5)	0.7 (4)
I1	45.4 (3)	63.1 (5)	61.0 (5)	-6.7 (4)	-5.5 (4)	-4.4 (3)
I2	50.1 (4)	60.6 (5)	68.3 (6)	-14.6 (4)	10.0 (4)	-0.8 (3)
I3	55.1 (4)	59.9 (4)	67.5 (5)	16.2 (4)	0.7 (5)	2.2 (4)
N1	59 (7)	90 (14)	73 (14)	-28 (10)	8 (9)	-13 (8)
N1A	80 (30)	100 (40)	60 (30)	-20 (30)	20 (30)	0 (30)
C1	62 (10)	71 (13)	140 (20)	-46 (15)	32 (15)	-5 (10)
C1A	30 (30)	40 (30)	140 (40)	-20 (30)	-10 (30)	-10 (20)
C2	75 (17)	80 (17)	110 (20)	-33 (15)	-29 (16)	6 (15)
C2A	140 (60)	130 (50)	90 (60)	-20 (50)	-70 (50)	40 (50)
C3	72 (15)	120 (20)	100 (20)	-40 (15)	8 (14)	-18 (15)
C3A	70 (30)	110 (40)	80 (40)	-60 (30)	10 (30)	20 (30)
C4	120 (20)	170 (30)	86 (19)	-15 (18)	32 (16)	32 (17)
C4A	110 (30)	170 (30)	80 (30)	-20 (30)	30 (30)	30 (30)

Таблица Д25. Длина связей в DEA_2SnI_6 при 300К.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Sn1	I1 ¹	2.8536(11)	N1	C3	1.451(17)
Sn1	I1	2.8537(11)	N1A	C1A	1.44(2)
Sn1	I2	2.8471(11)	N1A	C3A	1.44(2)
Sn1	I2 ¹	2.8471(11)	C1	C2	1.526(17)
Sn1	I3	2.8824(12)	C1A	C2A	1.52(2)
Sn1	I3 ¹	2.8824(12)	C3	C4	1.507(17)
N1	C1	1.475(16)	C3A	C4A	1.52(2)

¹_{1-X,1-Y,Z}Таблица Д26. Углы связей в DEA_2SnI_6 при 300К.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
I1 ¹	Sn1	I1	180.00(4)	I2 ¹	Sn1	I3 ¹	90.11(3)
I1	Sn1	I3 ¹	89.83(3)	I2	Sn1	I3 ¹	89.88(4)
I1 ¹	Sn1	I3 ¹	90.17(3)	I2	Sn1	I3	90.12(4)
I1 ¹	Sn1	I3	89.83(3)	I3 ¹	Sn1	I3	180.000(17)
I1	Sn1	I3	90.17(3)	C3	N1	C1	115.9(15)
I2 ¹	Sn1	I1	89.05(4)	C1A	N1A	C3A	119(3)
I2	Sn1	I1 ¹	89.05(4)	N1	C1	C2	109.4(16)
I2 ¹	Sn1	I1 ¹	90.95(4)	N1A	C1A	C2A	112(3)
I2	Sn1	I1	90.95(4)	N1	C3	C4	112.2(18)
I2	Sn1	I2 ¹	180.0	N1A	C3A	C4A	111(3)
I2 ¹	Sn1	I3	89.89(3)				

¹_{1-X,1-Y,Z}

Таблица Д27. Координаты атомов водорода ($\text{\AA} \times 10^4$) и параметры изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для DEA_2SnI_6 при 300К.

Atom	x	y	z	U(eq)
H1A	5535.67	7091.87	2791.94	89
H1B	6672.24	7714.26	3413.83	89
H1AA	6461.36	8221.55	2978.99	97
H1AB	5584.98	7413.73	2422.56	97
H1C	4954.43	9014	3604.46	108
H1D	3660.85	8329.43	2984.34	108
H1AC	4609.08	9359.79	2368.65	86
H1AD	3809.51	8457.51	1660.86	86
H2A	4865.1	9475.43	1566.21	131
H2B	5002.96	8337.78	1149.2	131
H2C	6448.58	8884.57	1755.12	131
H2AA	5382.69	9389.94	324.5	177
H2AB	6857.8	9186.31	1155.33	177
H2AC	6058.79	8284.66	448.03	177
H3A	4101.03	6935.55	4505.48	113
H3B	5372.71	7596.14	5181.09	113
H3AA	3610.19	7680.03	3799.34	102
H3AB	4788.9	8417.71	4464.6	102
H4A	6149.55	6039.73	5679.55	184
H4B	7202.37	6241.54	4535.48	184
H4C	5672.18	5585.05	4405.6	184
H4AA	4920.57	6803.08	5367.56	180
H4AB	5366.26	6320.35	4106.9	180
H4AC	6543.14	7056.88	4771.13	180

Таблица Д28. Заселенность атомов в DEA_2SnI_6 при 300К.

Atom	Occupancy	Atom	Occupancy	Atom	Occupancy
N1	0.78 (2)	H1A	0.78 (2)	H1B	0.78 (2)
N1A	0.22 (2)	H1AA	0.22 (2)	H1AB	0.22 (2)
C1	0.78 (2)	H1C	0.78 (2)	H1D	0.78 (2)
C1A	0.22 (2)	H1AC	0.22 (2)	H1AD	0.22 (2)
C2	0.78 (2)	H2A	0.78 (2)	H2B	0.78 (2)
H2C	0.78 (2)	C2A	0.22 (2)	H2AA	0.22 (2)
H2AB	0.22 (2)	H2AC	0.22 (2)	C3	0.78 (2)
H3A	0.78 (2)	H3B	0.78 (2)	C3A	0.22 (2)
H3AA	0.22 (2)	H3AB	0.22 (2)	C4	0.78 (2)
H4A	0.78 (2)	H4B	0.78 (2)	H4C	0.78 (2)
C4A	0.22 (2)	H4AA	0.22 (2)	H4AB	0.22 (2)
H4AC	0.22 (2)				

Таблица Д29. Кристаллографические данные и параметры уточнение структуры для DEA₂SnI₆ при 100К.

Identification code	lcc477_(DEAH)2[SnI6]_100K_short
Empirical formula	C ₈ H ₂₄ I ₆ N ₂ Sn
Formula weight	1028.38
Temperature/K	100(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	8.5019(7)
b/Å	12.7997(10)
c/Å	10.7310(9)
α/°	90
β/°	90.245(3)
γ/°	90
Volume/Å ³	1167.76(16)
Z	2
ρ _{calc} /g/cm ³	2.925
μ/mm ⁻¹	9.015
F(000)	908.0
Crystal size/mm ³	0.178 × 0.152 × 0.084
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	3.182 to 59.552
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	21950
Independent reflections	3301 [R _{int} = 0.0676, R _{sigma} = 0.0395]
Data/restraints/parameters	3301/0/82
Goodness-of-fit on F ²	1.098
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0314, wR ₂ = 0.0631
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0355, wR ₂ = 0.0649
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.77/-1.97

Таблица Д30. Атомные координаты (×10⁴) и эквивалентные параметры изотропного смещения (Å²×10³) для DEA₂SnI₆ при 100К.

Atom	x	y	z	U(eq)
Sn1	5000	5000	0	13.62 (12)
I1	7627.3 (5)	5872.0 (3)	1257.5 (4)	17.35 (10)
I2	2909.3 (5)	5953.8 (3)	1714.8 (5)	17.75 (10)
I3	5150.6 (5)	3184.4 (3)	1566.4 (5)	18.4 (1)
N1	5669 (7)	7544 (5)	3413 (6)	25.0 (14)
C1	4742 (9)	8472 (6)	3039 (8)	27.7 (17)
C2	5237 (10)	8822 (6)	1750 (8)	28.0 (16)
C3	5273 (10)	7066 (6)	4623 (7)	28.0 (17)
C4	6321 (11)	6140 (7)	4894 (9)	37 (2)

Таблица Д31. Параметры анизотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для DEA_2SnI_6 при 100К. Показатель коэффициента анизотропного смещения имеет вид: $-2p^2[h^2a^*2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	12.3 (3)	14.4 (3)	14.2 (3)	-0.3 (2)	0.9 (3)	0.0 (2)
I1	14.36 (18)	20.1 (2)	17.5 (2)	-2.16 (16)	-0.31 (19)	-1.01 (15)
I2	14.85 (19)	19.2 (2)	19.2 (2)	-4.42 (17)	3.15 (19)	-0.24 (15)
I3	16.53 (18)	18.77 (18)	19.9 (2)	4.48 (17)	1.18 (19)	1.46 (17)
N1	18 (3)	32 (3)	25 (3)	-9 (3)	-1 (3)	-7 (2)
C1	18 (3)	30 (4)	35 (5)	-8 (3)	4 (3)	4 (3)
C2	28 (4)	26 (3)	30 (4)	3 (3)	-4 (4)	4 (3)
C3	28 (4)	33 (4)	23 (4)	-8 (3)	1 (3)	-5 (3)
C4	34 (4)	45 (5)	33 (5)	-3 (4)	12 (4)	-3 (4)

Таблица Д32. Длина связей в DEA_2SnI_6 при 100К.

Atom Atom	Length/ \AA	Atom Atom	Length/ \AA
Sn1 I1 ¹	2.8337 (4)	Sn1 I3 ¹	2.8706 (5)
Sn1 I1	2.8337 (5)	N1 C1	1.481 (10)
Sn1 I2 ¹	2.8398 (5)	N1 C3	1.476 (10)
Sn1 I2	2.8398 (5)	C1 C2	1.516 (11)
Sn1 I3	2.8706 (5)	C3 C4	1.510 (12)

¹_{1-X,1-Y,Z}

Таблица Д33. Углы связей в DEA_2SnI_6 при 100К.

Atom Atom Atom	Angle/ $^\circ$	Atom Atom Atom	Angle/ $^\circ$
I1 ¹ Sn1 I1	180.0	I2 Sn1 I2 ¹	179.999 (15)
I1 Sn1 I2	90.939 (15)	I2 ¹ Sn1 I3 ¹	89.717 (14)
I1 Sn1 I2 ¹	89.061 (14)	I2 ¹ Sn1 I3	90.282 (14)
I1 ¹ Sn1 I2	89.062 (15)	I2 Sn1 I3	89.717 (14)
I1 ¹ Sn1 I2 ¹	90.939 (14)	I2 Sn1 I3 ¹	90.283 (14)
I1 Sn1 I3 ¹	89.604 (13)	I3 ¹ Sn1 I3	180.0
I1 Sn1 I3	90.396 (13)	C3 N1 C1	116.6 (6)
I1 ¹ Sn1 I3	89.603 (13)	N1 C1 C2	109.6 (6)
I1 ¹ Sn1 I3 ¹	90.396 (14)	N1 C3 C4	111.0 (7)

¹_{1-X,1-Y,Z}

Таблица Д34. Координаты атомов водорода ($\text{\AA} \times 10^4$) и параметры изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для DEA_2SnI_6 при 100К.

Atom	x	y	z	U(eq)
H1A	5554.1	7048.11	2811.45	30
H1B	6702.77	7727.87	3432.45	30
H1C	4916.67	9044.64	3643.67	33
H1D	3607.16	8297.73	3035.51	33
H2A	4633.52	9442.21	1508.2	42
H2B	5037.71	8258.74	1150.65	42
H2C	6361.83	8990.49	1756.54	42
H3A	4160.56	6836.88	4611.48	34
H3B	5396.79	7592.04	5293.04	34
H4A	6129.86	5892.34	5744.3	56
H4B	7424.66	6349.47	4813.59	56
H4C	6088.5	5578.72	4300.89	56

Таблица Д35. Кристаллографические данные и параметры уточнение структуры для TEA_2SnI_6 при 100К.

Identification code	lcc511_[TEA]2[SnI6]
Empirical formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{SnI}_6$
Formula weight	1084.48
Temperature/K	100(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/ \AA	14.1961(3)
b/ \AA	11.5229(3)
c/ \AA	16.7193(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	104.0785(8)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ \AA^3	2652.80(11)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	2.715
μ/mm^{-1}	7.944
F(000)	1944.0
Crystal size/ mm^3	$0.269 \times 0.186 \times 0.094$
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	4.61 to 59.986
Index ranges	$-19 \leq h \leq 19, -16 \leq k \leq 13, -23 \leq l \leq 22$
Reflections collected	13996
Independent reflections	3869 [$R_{\text{int}} = 0.0292, R_{\text{sigma}} = 0.0285$]
Data/restraints/parameters	3869/0/101
Goodness-of-fit on F^2	1.081
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0179, wR_2 = 0.0368$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0213, wR_2 = 0.0376$
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	0.63/-0.59

Таблица Д36. Атомные координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные параметры изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для TEA_2SnI_6 при 100К.

Atom	x	y	z	U(eq)
I3	8652.6(2)	9536.5(2)	5307.5(2)	13.61(4)
I2	6207.9(2)	8611.4(2)	3616.5(2)	13.25(4)
Sn1	7500	7500	5000	10.32(5)
II	6350.5(2)	8299.0(2)	6069.4(2)	14.83(4)
C4	3720(2)	5317(2)	2843.8(16)	19.6(5)
N1	3037.7(14)	7229.6(17)	3180.6(12)	11.9(4)
C6	3639(2)	8307(2)	4530.0(16)	19.2(5)
C5	3312.2(19)	8386(2)	3596.8(15)	15.2(5)
C2	1311.4(19)	7432(2)	3331.0(16)	18.6(5)
C3	3908.4(18)	6439(2)	3325.3(15)	14.9(5)
C1	2180.8(18)	6653(2)	3406.9(15)	14.4(5)

Таблица Д37. Параметры анизотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для TEA_2SnI_6 при 100К. Показатель коэффициента анизотропного смещения имеет вид: $-2p^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
I3	12.99(8)	13.22(8)	13.61(8)	1.32(5)	1.27(6)	-3.56(5)
I2	12.19(7)	15.20(8)	11.43(8)	2.47(5)	1.07(5)	-1.90(5)
Sn1	10.31(10)	12.66(11)	8.06(10)	0.27(8)	2.37(8)	-2.52(8)
II	13.24(8)	20.42(9)	11.89(8)	-1.30(6)	5.13(6)	-0.63(6)
C4	19.1(13)	20.0(13)	20.1(13)	-3.0(10)	5.5(10)	1.8(10)
N1	11.9(9)	12.5(10)	11.2(9)	1.0(7)	2.3(7)	-0.4(7)
C6	21.6(13)	20.5(13)	14.2(12)	-4.4(10)	2.1(10)	-2.1(10)
C5	16.0(12)	13.2(12)	16.9(12)	-0.9(9)	4.8(9)	-2.0(9)
C2	14.5(12)	24.1(14)	17.6(13)	-2.0(10)	4.5(10)	2.3(10)
C3	10.5(11)	18.6(13)	15.4(12)	1.4(9)	2.6(9)	1.5(9)
C1	14.2(11)	16.5(12)	13.2(12)	1.5(9)	4.9(9)	-3.2(9)

Таблица Д38. Длина связей в TEA_2SnI_6 при 100К.

Atom	Atom	Length/\AA	Atom	Atom	Length/\AA
I3	Sn1	2.83534(16)	N1	C5	1.510(3)
I2	Sn1	2.87946(16)	N1	C3	1.507(3)
Sn1	II ¹	2.85084(17)	N1	C1	1.513(3)
Sn1	II	2.85080(16)	C6	C5	1.518(3)
C4	C3	1.511(3)	C2	C1	1.507(3)

¹_{3/2-X,3/2-Y,1-Z}

Таблица Д39. Углы связей в TEA_2SnI_6 при 100К.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
I3 ¹	Sn1	I3	180.0	I1 ¹	Sn1	I2	89.414(5)
I3 ¹	Sn1	I2 ¹	90.249(5)	I1	Sn1	I2 ¹	89.414(5)
I3	Sn1	I2 ¹	89.750(5)	I1	Sn1	I2	90.586(5)
I3 ¹	Sn1	I2	89.752(5)	I1	Sn1	I1 ¹	180.0
I3	Sn1	I2	90.249(5)	C5	N1	C1	113.93(19)
I3 ¹	Sn1	I1	89.304(5)	C3	N1	C5	110.50(18)
I3 ¹	Sn1	I1 ¹	90.696(5)	C3	N1	C1	111.84(18)
I3	Sn1	I1 ¹	89.304(5)	N1	C5	C6	113.6(2)
I3	Sn1	I1	90.696(5)	N1	C3	C4	113.6(2)
I2	Sn1	I2 ¹	180.0	C2	C1	N1	114.1(2)
I1 ¹	Sn1	I2 ¹	90.586(5)				

¹/₃2-x,₃2-y,₁zТаблица Д40. Координаты атомов водорода ($\text{Å} \times 10^4$) и параметры изотропного смещения ($\text{Å}^2 \times 10^3$) для TEA_2SnI_6 при 100К.

Atom	x	y	z	U(eq)
H4A	4323.37	4867.67	2936.46	29
H4B	3488.95	5490.84	2254.74	29
H4C	3227.08	4865.98	3027.82	29
H1C	2840	7384.03	2574.19	14
H6A	3765.73	9088.55	4762.66	29
H6B	4233.98	7842.77	4685.31	29
H6C	3128.28	7938.95	4744.25	29
H5A	2746.17	8913.99	3447.1	18
H5B	3842.5	8731.39	3384.86	18
H2A	761.01	6976.16	3415.36	28
H2B	1141.66	7781.88	2780.15	28
H2C	1466.07	8046.35	3748.03	28
H3A	4116.15	6254.29	3920.68	18
H3B	4449.13	6854.12	3171.92	18
H1A	1985.36	5968.53	3046.52	17
H1B	2387.6	6370.39	3982.35	17

Таблица Д41. Кристаллографические данные и параметры уточнение структуры для TETA₂SnI₆ при 100К.

Identification code	lcc512_[TETA]2[SnI6]
Empirical formula	C ₁₆ H ₄₁ N ₂ SnI ₆
Formula weight	1141.60
Temperature/K	100(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	18.3727(4)
b/Å	11.4448(2)
c/Å	15.1704(3)
α/°	90
β/°	108.7080(7)
γ/°	90
Volume/Å ³	3021.37(10)
Z	4
ρ _{calc} /g/cm ³	2.510
μ/mm ⁻¹	6.982
F(000)	2076.0
Crystal size/mm ³	0.185 × 0.118 × 0.084
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.26 to 59.996
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 24, -15 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	16065
Independent reflections	4338 [R _{int} = 0.0295, R _{sigma} = 0.0284]
Data/restraints/parameters	4338/0/120
Goodness-of-fit on F ²	1.051
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0207, wR ₂ = 0.0406
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0258, wR ₂ = 0.0418
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.67/-0.64

Таблица Д42. Атомные координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные параметры изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для TEA_2SnI_6 при 100К.

Atom	x	y	z	U(eq)
I3	3696.5 (2)	3787.9 (2)	6314.1 (2)	12.93 (5)
I2	3491.4 (2)	2087.8 (2)	3917.1 (2)	12.82 (5)
Sn1	2500	2500	5000	10.29 (6)
II	1954.5 (2)	4602.5 (2)	3977.8 (2)	13.21 (5)
N1	6114.3 (13)	2402 (2)	5713.0 (17)	12.8 (5)
C7	6843.2 (16)	2331 (3)	6552 (2)	14.5 (6)
C5	5591.8 (16)	3341 (3)	5887 (2)	14.6 (6)
C3	5677.1 (16)	1254 (2)	5563 (2)	13.6 (5)
C8	7350.3 (17)	1277 (3)	6568 (2)	16.6 (6)
C6	5907.5 (18)	4574 (3)	5970 (2)	18.0 (6)
C4	5429.7 (18)	860 (3)	6378 (2)	17.9 (6)
C1	6351.9 (17)	2676 (3)	4865 (2)	15.1 (6)
C2	5706.1 (19)	2768 (3)	3952 (2)	21.9 (7)

Таблица Д43. Параметры анизотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для TEA_2SnI_6 при 100К. Показатель коэффициента анизотропного смещения имеет вид: $-2p^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
I3	11.54 (8)	14.40 (9)	12.55 (9)	-1.41 (7)	3.44 (6)	-1.67 (6)
I2	11.42 (8)	13.74 (9)	14.26 (9)	-0.18 (7)	5.44 (7)	1.32 (6)
Sn1	9.21 (12)	10.20 (13)	11.37 (12)	-0.25 (10)	3.17 (9)	0.61 (9)
II	13.82 (9)	11.45 (9)	13.70 (9)	0.64 (7)	3.50 (7)	1.81 (6)
N1	10.3 (11)	14.5 (12)	14.0 (11)	-1.5 (9)	4.3 (9)	-1.3 (9)
C7	12.5 (13)	16.5 (15)	13.6 (13)	-4.7 (11)	2.7 (10)	0.6 (10)
C5	12.4 (13)	15.8 (14)	15.8 (13)	-2.4 (11)	5.1 (10)	2.5 (10)
C3	13.8 (13)	11.3 (13)	14.5 (13)	-2.9 (11)	2.8 (10)	-1.3 (10)
C8	13.1 (13)	15.3 (14)	19.9 (15)	-1.7 (12)	3.3 (11)	4.5 (11)
C6	21.3 (15)	12.2 (14)	21.4 (15)	0.6 (12)	8.0 (12)	3.2 (11)
C4	17.9 (14)	15.6 (14)	20.5 (15)	0.8 (12)	6.8 (12)	-4.1 (11)
C1	14.8 (13)	15.2 (15)	17.6 (14)	-2.7 (11)	8.3 (11)	-0.1 (10)
C2	22.5 (16)	25.2 (17)	18.2 (15)	2.4 (13)	6.8 (13)	0.6 (13)

Таблица Д44. Длина связей в TEA_2SnI_6 при 100К.

Atom	Atom	Length/\AA	Atom	Atom	Length/\AA
I3	Sn1	2.85801 (18)	N1	C3	1.519 (4)
I2	Sn1	2.85638 (18)	N1	C1	1.517 (4)
Sn1	II ¹	2.86396 (18)	C7	C8	1.519 (4)
Sn1	II	2.86396 (18)	C5	C6	1.516 (4)
N1	C7	1.526 (4)	C3	C4	1.517 (4)
N1	C5	1.519 (4)	C1	C2	1.511 (4)

¹_{1/2-X,1/2-Y,1-Z}

Таблица Д45. Углы связей в TEA₂SnI₆ при 100К.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
I3	Sn1	I3 ¹	180.0	I2	Sn1	I1	90.250 (5)
I3	Sn1	I1	90.095 (5)	I1 ¹	Sn1	I1	180.0
I3 ¹	Sn1	I1	89.906 (5)	C5	N1	C7	109.1 (2)
I3 ¹	Sn1	I1 ¹	90.094 (5)	C3	N1	C7	111.1 (2)
I3	Sn1	I1 ¹	89.905 (5)	C3	N1	C5	107.7 (2)
I2 ¹	Sn1	I3 ¹	89.805 (6)	C1	N1	C7	107.7 (2)
I2	Sn1	I3	89.805 (5)	C1	N1	C5	111.8 (2)
I2	Sn1	I3 ¹	90.196 (5)	C1	N1	C3	109.5 (2)
I2 ¹	Sn1	I3	90.194 (6)	C8	C7	N1	115.2 (2)
I2 ¹	Sn1	I2	180.0	C6	C5	N1	115.3 (2)
I2	Sn1	I1 ¹	89.750 (5)	C4	C3	N1	114.7 (2)
I2 ¹	Sn1	I1	89.751 (5)	C2	C1	N1	115.9 (2)
I2 ¹	Sn1	I1 ¹	90.250 (5)				

¹_{1/2-X,1/2-Y,1-Z}Таблица Д46. Координаты атомов водорода (Å×10⁴) и параметры изотропного смещения (Å²×10³) для TEA₂SnI₆ при 100К.

Atom	x	y	z	U(eq)
H7A	7149.31	3047.63	6569.32	17
H7B	6694.48	2321.09	7124.22	17
H5A	5097.81	3321.34	5372.09	17
H5B	5482.01	3147.21	6468.03	17
H3A	5213.99	1331.25	5008.43	16
H3B	6004.92	638.55	5427.69	16
H8A	7824.14	1340.69	7098.12	25
H8B	7477.55	1248.93	5988.82	25
H8C	7076.18	562.6	6628.37	25
H6A	5553.05	5107.71	6132.94	27
H6B	5963.82	4812.93	5375.26	27
H6C	6409.89	4600.01	6456.94	27
H4A	5223.83	64.26	6265.51	27
H4B	5032.17	1388.68	6448.26	27
H4C	5873.44	872.81	6948.53	27
H1A	6637.5	3424.17	4977.05	18
H1B	6710.95	2060.21	4804	18
H2A	5912.41	3028.64	3464.13	33
H2B	5324.43	3332.45	4013.8	33
H2C	5462.59	2001.49	3785.49	33