

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Умедов Шодруз Турабекович

**СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ ИОДОСТАННАТОВ (IV)**

1.4.15 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова.

- Научный руководитель** – **Григорьева Анастасия Вадимовна**
кандидат химических наук
- Официальные оппоненты** – **Ерёмин Николай Николаевич**
доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета, МГУ имени М.В. Ломоносова
- Козюхин Сергей Александрович**
доктор химических наук, доцент, ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, главный научный сотрудник
- Фролова Любовь Анатольевна**
кандидат химических наук, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, отдел кинетики и катализа, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «28» марта 2025 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, ауд. 446.

E-mail: shodruzumedov@gmail.com (Умедов Ш.Т., соискатель), ea_er@mail.ru (Ерёмина Е.А., учёный секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3293>

Автореферат разослан « 27 » февраля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Е.А. Ерёмина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 пленок на основе иодостаннатов A₂SnI₆. Анализ морфологии и фотолюминесцентных свойств образцов. Создание модельного фотовольтаического устройства на основе составов [Cs_{1-x}A_x]₂SnI₆ (A= Rb, Ag).

Объектами исследования являлись монокристаллы, порошки и толстые пленки на основе состава Cs₂SnI₆. В качестве легирующих катионов выступали Rb⁺, K⁺ и Ag⁺, органические катионы MA⁺ (CH₃NH₃⁺), DMA⁺ (C₂H₈N⁺), TMA⁺ (C₃H₁₀N⁺), TETMA⁺ (C₄H₁₂N⁺), EA⁺ (C₂H₈N⁺), DEA⁺ (C₄H₁₂N⁺), TEA⁺ (C₆H₁₆N⁺), TETEА⁺ (C₈H₂₀N⁺) и катионы трехвалентных металлов Ga³⁺, In³⁺, Sb³⁺. В рамках работы были изучены модельные солнечные элементы на основе составов [Cs_{1-x}A_x]₂SnI₆ (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, TETEА₂SnI₆. 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 $Cs_2Sn_{1-x}Sb_xI_{6-x}$ и уменьшение концентрации дефектов Cs_2SnI_6 с ростом содержания Ga/In в составах $Cs_2Sn_{1-x}[In/Ga]_xI_{6-x}$.
4. Предложен новый подход для получения фазы $CsSnI_3$ из производного Cs_2SnI_6 методом контролируемого восстановления Sn^{4+} до Sn^{2+} металлическим галлием в расплаве при $T = 300^\circ C$.
 5. Экспериментально изучена возможность образования теоретически предсказанных галогенидов в бинарной системе $CsI-MI_3$, где $M = Ga, In, Sb$ в широком диапазоне условий. Уточнена информация об оптических свойствах галогенидов $CsGaI_4$, $CsGa_2I_7$ и $CsInI_4$. Установлено, что иодогаллат цезия $CsGaI_4$, синтезированный в недостатке иодид-аниона, демонстрирует смещению края поглощения и появлению фотолуминесцентных свойств в желтой области спектра.
 6. Предложен и реализован способ формирования толстых плёнок путем термического разложения аэрозоля на горячей поверхности для фазы Cs_2SnI_6 и твердых растворов замещения $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$ 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 фотолуминесцентные свойства при $T=293K$ и $77K$; Результаты работы представляют интерес для получения и улучшения свойств новых

материалов с заданными характеристиками из семейства галогенидов ABX_3 , A_2BX_6 , $A_2B^IVX_6$, $A_3B_2X_9$ ($X = Cl, Br, I$), 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 $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$ с предельной степенью замещения рубидием до 60 ат.% Rb. Значение ширины запрещенной зоны для твердых растворов $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$ ($x = 0 - 0.6$) составляет около 1.23 ± 0.02 эВ. Толстые плёнки иодостаннатов(IV) смешанного состава $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$ 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 , $TETMA_2SnI_6$, EA_2SnI_6 , DEA_2SnI_6 , TEA_2SnI_6 , $TETE_2SnI_6$. 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 $\sim 15\%$. Образования 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), к.х.н. 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 203 страниц машинописного текста, содержит 84 рисунков и 18 таблицы. Список литературы включает 192 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе «**Введение**» обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, перечислены объекты и методы исследования, научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, апробация полученных результатов и личный вклад автора.

Литературный обзор. В этой главе обсуждаются семейства полупроводниковых галогенидов, последние достижения в области их применения и обосновывается выбор объектов исследования. Далее обсуждается кристаллическая структура и зонная структура выбранных объектов, их оптоэлектронные свойства и типы дефектов. Также рассмотрены основные области применения материалов и методы их

получения. Сформулированы актуальные проблемы, на решение которых направлено настоящее исследование.

В главе «**Экспериментальная часть**» приведена информация об использованных в процессе работы исходных реактивах и материалах, синтетические подходы получения недостающих прекурсоров, методики и условия получения объектов исследования, а также методы их исследования (рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ, Мёсбауэровская спектроскопия, фотолюминесцентная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, УФ-Вид-ИК спектроскопия), а также способы определения электрических характеристик модельных фотовольтаических устройств.

В главе «**Обсуждение полученных результатов**», которая состоит из 4 основных разделов, приведены основные результаты исследования, их анализ и сопоставление с литературными данными.

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

В рамках работы исследовалась возможность встраивания катионов Rb⁺, Ag⁺ и K⁺ в позиции Cs⁺ в структуре Cs₂SnI₆. Показано, что при ампульном синтезе составов [Cs_{1-x}A_x]₂SnI₆ только Rb⁺ замещает Cs⁺ (рис. 1-а), образуя твердые растворы замещения с растущим значением оптической ширины запрещенной зоны (E_g) в диапазоне значений 1.22 - 1.33 эВ и уменьшающимся параметром элементарной ячейки *a* от 11.641(8) до 11.561(9) Å. Составы, замещенные K⁺ и Ag⁺, были синтезированы гетерофазным ампульным синтезом в интервале температур 300°C-500°C и времени отжига 12 ч – 174 ч, однако образования однофазных образцов не наблюдали. Индицирование и расчет параметров элементарной ячейки методом Ле Бейля показало (рис. 1-б), что рубидий замещает цезий с сохранением структуры вплоть до 60%. При 70-80 ат.% цезия, по данным

РФА, наблюдается образование трехфазных продуктов, включающих простые иодиды.

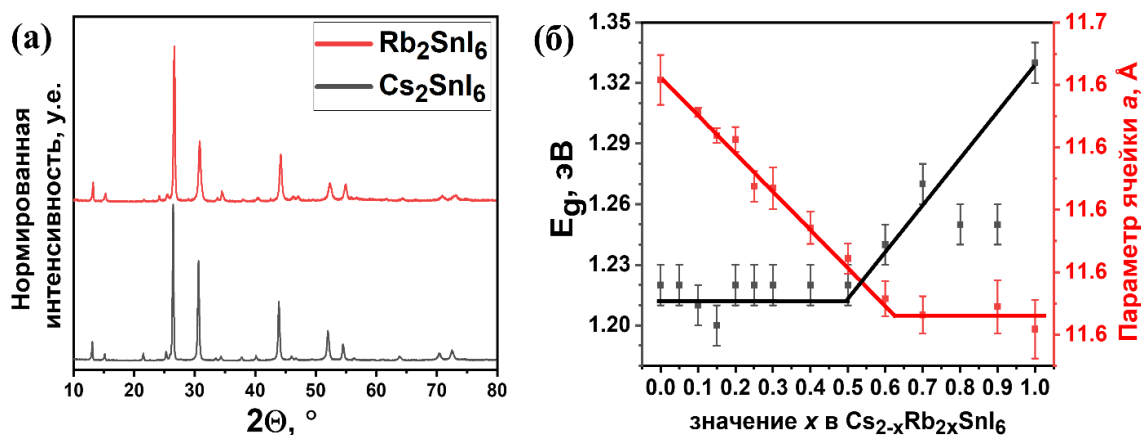


Рисунок 1. (а) Дифрактограммы соединений Cs_2SnI_6 и Rb_2SnI_6 . (б) Изменение параметра ячейки и оптической E_g в зависимости от x в образцах общего состава $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$ ($x = 0 - 1$).

Спектры оптического поглощения полученных твердых растворов и рассчитанная по графику Тауца энергия оптической E_g представлены на рис. 2. В спектрах поглощения наблюдается небольшое увеличение интенсивности поглощения в области «хвоста» спектров по мере увеличения Rb в составе. Это может говорить о появлении локализованных уровней в электронной структуре Cs_2SnI_6 , а также связанных с примесной дефектностью - вакансиями в анионной подрешетке V_I ($0/+1$) и междоузельными атомами Sn_i ($+2/+1$ или $0/+1$), возможность образования которых обсуждена в разделе 2.3.1.3. литературного обзора.

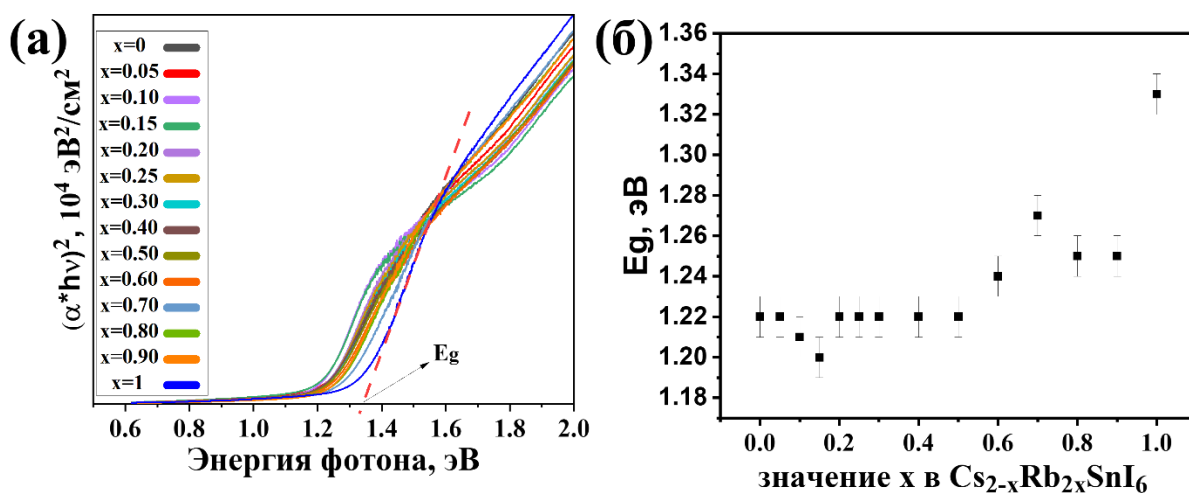


Рисунок 2. Спектры оптического поглощения (а) и расчет энергии оптической запрещенной зоны (б) твердых растворов $[Cs_{1-x}Rb_x]_2SnI_6$ ($x=0-1$).

Смещение края поглощения в спектрах 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, уменьшая длину связи A – I. Изменение величины оптической E_g (рис. 2) в зависимости от степени замещения x происходит нелинейным образом. Такое нелинейное изменение E_g в зависимости от состава можно объяснить погрешностью метода или локальными искажениями в структуре Cs_2SnI_6 («*bowing effect*»), что характерно для различных групп полупроводников, как классических, так и галогенидных. По литературным данным, локальные структурные релаксации и искажения (вращения и наклоны октаэдров $[BX_3]^-$) в случае галогенидов являются основной причиной нелинейного изменения E_g .

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

Составы в системе CsI-SnI₄-GaI₃

В рамках работы, были получены 3 серии образцов ($Cs_2Sn_{1-x}Ga_xI_{6-x}$ твердые растворы – TP, $Cs_2Sn^{4+}_{1-x}Sn^{2+}_{3x}Ga^{3+}_{2x}I_{6-8x}$ восстановленные составы - BC и $Cs_{2-x}Sn_{1-x}Ga_xI_{6-2x}$ равновесные составы - PC).

Составы $Cs_{2-x}Sn_{1-x}Ga_xI_{6-2x}$ (PC) и $Cs_2Sn_{1-x}Ga_xI_{6-x}$ (TP)

Предполагалось образование TP замещения на краях разрезов, то есть вблизи составов Cs_2SnI_6 , Cs_2GaI_5 и $CsGaI_4$. Октаэдрические позиции Sn^{4+} в структуре Cs_2SnI_6 являются наиболее предпочтительными для гетеровалентного замещения на катион Ga^{3+} , так как Sn^{4+} слегка больше, чем Ga^{3+} , однако экспериментально этого не наблюдали, что может быть связано с разностью в структурах соединений и предпочтением галлия к тетраэдрическому окружению.

На рис. 3 мы видим, что при повышении содержания галлия в составе

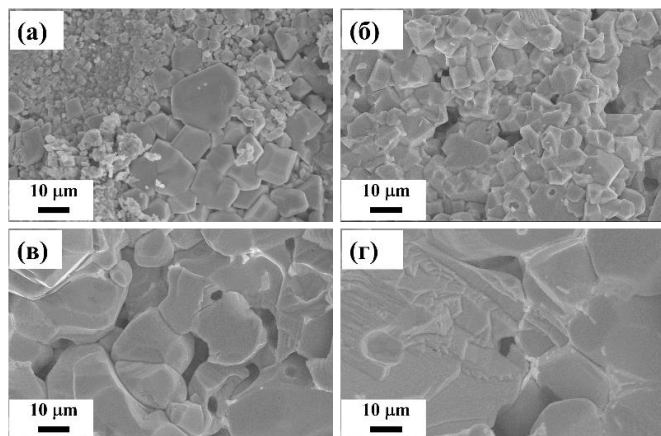


Рисунок 3. Микроструктура образцов $Cs_2Sn_{1-x}Ga_xI_{6-x}$ (где а $x=0$, б $x=0.01$, в $x=0.03$, г $x=0.05$) полученные при $300^\circ C$ и временем отжига 96 ч.

характерный размер зерен увеличивается от 5 - 10 мкм до ~30 мкм. Это может быть связано с тем, что примесная фаза $CsGaI_4$ имеет низкую $T_{пл}$ и ведет себя как флюс (находясь на границах зерен) по отношению к фазе Cs_2SnI_6 , которая в условиях синтеза кристаллизуется из расплава в присутствии

иодогаллатов. Как видно из рис. 4-а-б, химического контраста не наблюдается, однако по карте распределения элементов можно наблюдать содержание галлия на фоне отдельных кристаллических зерен Cs_2SnI_6 .

Стоит отметить, что согласно элементному анализу, галлий распределяется по объему образца не вполне равномерно и в более мелких кристаллитах (которые находятся между крупными зернами) содержится в большем количестве. Это соответствует вышесказанному предположению о росте зерен Cs_2SnI_6 в расплаве $CsGaI_4$.

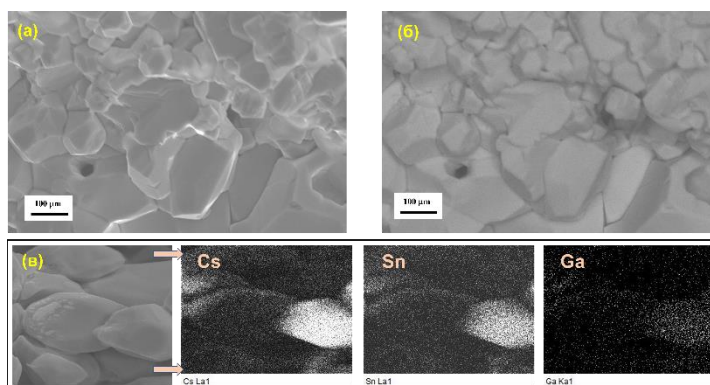


Рисунок 4. (а) Микроструктура, (б) химический контраст (обратно отраженные электроны) и (в) карта распределения элементов образца $Cs_2Sn_{1-x}Ga_xI_{6-x}$ ($x=0.03$).

Были проанализированы спектры оптического поглощения образцов ТР в диапазоне длин волн 400–2000 нм (рис. 5-а). С ростом концентрации галлия в составе видимого изменения края поглощения материала не происходит. Оценочные значения энергии оптической запрещенной зоны образцов находятся в диапазоне 1.23–1.22 эВ (рис. 5-б). 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), а именно из $I 5p$ орбиталей на гибридованные $I 5p - Sn 5s$ орбитали. Уменьшение интенсивности поглощения в области «хвоста» спектров по мере увеличения процентного содержания галлия свидетельствует об уменьшении энергии Урбаха (E_U), что говорит о понижении степени структурного разупорядочения и локализованных электронных состояний вблизи валентной зоны и зоны проводимости, ответственных за «размытие» края поглощения.

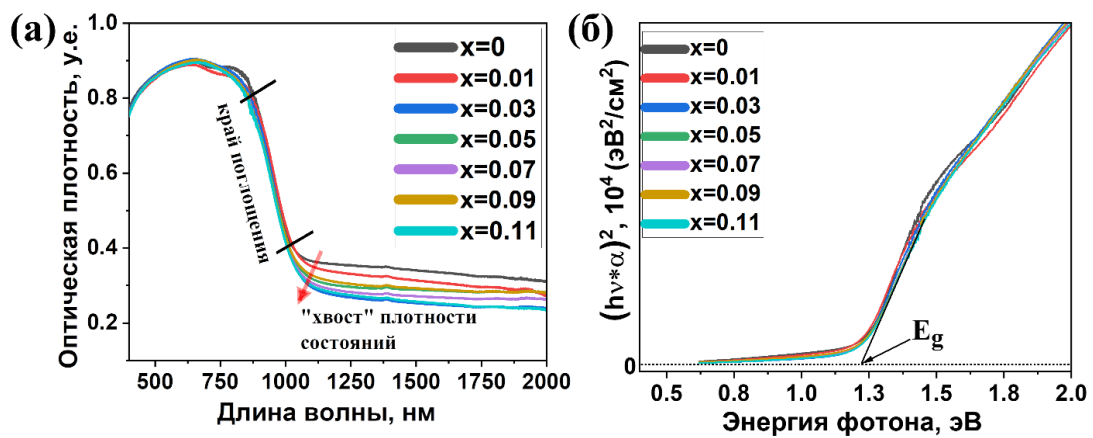


Рисунок 5. Спектры оптического поглощения (а) и график Тауца (б) для составов $Cs_2Sn_{1-x}Ga_xI_{6-x}$ ($x=0 - 0.11$).

Таблица 1. Энергия оптической E_g и энергия Урбаха (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

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

Как в случае с TP составы $\text{Cs}_2\text{Sn}^{4+}_{1-x}\text{Sn}^{2+}_{3x}\text{Ga}^{3+}_{2x}\text{I}_{6-8x}$ подразумевают частичное замещение Sn^{4+} , но также и его частичное восстановление до $2+$ металлическим галлием. По наличию фазы CsSnI_3 в составе BC,

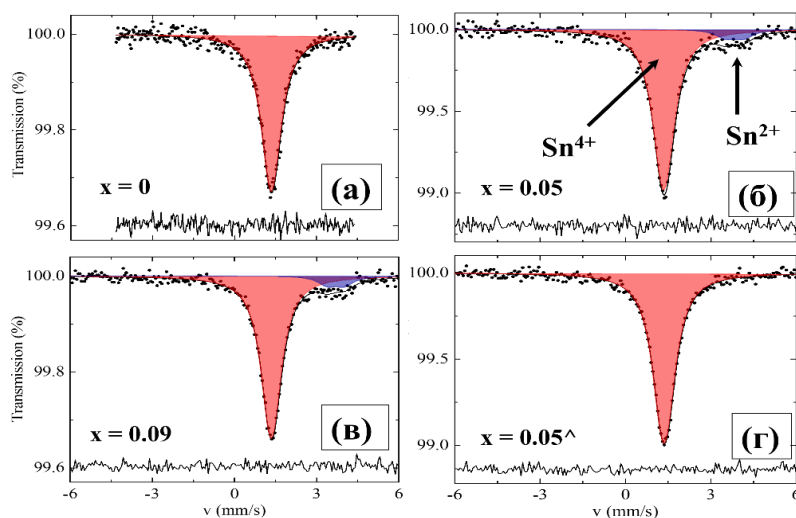


Рисунок 6. (а-с) Мёссбауэровские спектры образцов BC ($x=0-0.09$). (d) спектр образца с $x=0.05$ из серии TP, для сравнения.

можно говорить об успешном частичном восстановлении галлием Sn^{4+} до Sn^{2+} . Для подтверждения этого, методом Мёссбауэровской спектроскопии ^{119}Sn проанализировали степень окисления и локальное окружение атомов олова в обеих сериях образцов (TP и BC). В Мёссбауэровских спектрах (рис. 6) серии BC ($x = 0.05$ и 0.09) отмечено наличие основного резонансного синглета, характерного для Sn^{4+} (изомерный сдвиг $\delta=1.36$ мм/с, квадрупольное расщепление $v=0.15$ мм/с) и наблюдается один слабый дублет, соответствующий Sn^{2+} (изомерный сдвиг $\delta = 3.84$ мм/с и $\delta = 3.72$ мм/с для $x = 0.05$ и $x = 0.09$ соответственно). Для сравнения, присутствия ионов Sn^{2+} в образцах серии TP не обнаружено. Для серии BC данные Мёссбауэровской спектроскопии согласуются с результатами рентгенофазового анализа. Кроме того, экспериментальные значения сверхтонких параметров соответствуют ранее опубликованным данным для трех представленных отдельных фаз: Cs_2SnI_6 , $\text{Y-}\beta\text{-CsSnI}_3$ и $\text{B-}\gamma\text{-CsSnI}_3$. Присутствие Sn^{2+} в кислородном окружении не было обнаружено.

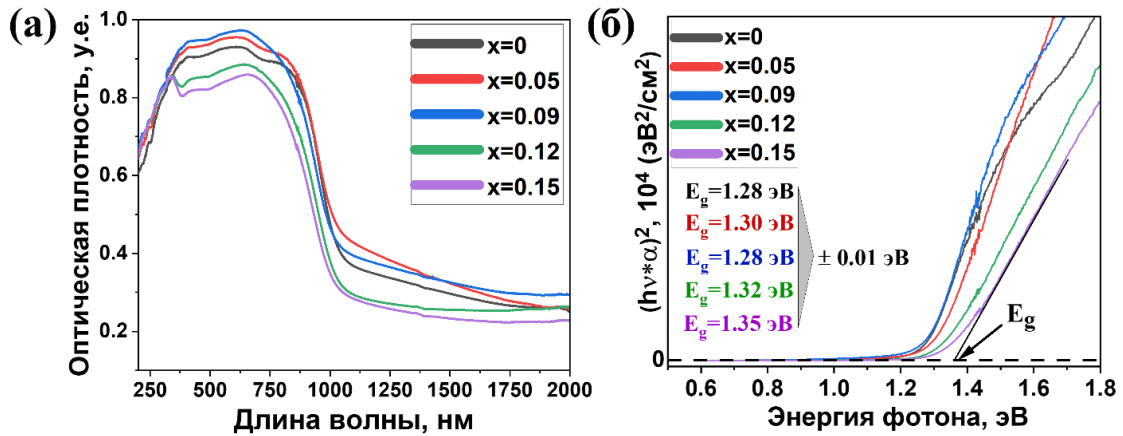


Рисунок 7. Спектры оптического поглощения (а) и график Тауца (б) для составов ВС ($x=0 - 0.15$).

В отличие от спектров поглощения 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 CsSnI_3 , которая имеет большее значение E_g по сравнению с Cs_2SnI_6 .

Составы в системе CsI-SnI₄-InI₃

В системе с индием также как и в случае системы с галлием исследовали две серии образцов, а именно $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_{6-x}$ (ТР) и $\text{Cs}_{2-x}\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_{6-2x}$ (РС), проанализированы фазовый состав, микроструктура и оптические свойства.

В $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_{6-x}$ параметры элементарной ячейки 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 In^{3+} ожидалось увеличение параметров ячейки, поскольку у In^{3+} в октаэдрическом окружении ионный радиус (0.80 Å) больше, чем у Sn^{4+} (0.69 Å). Однако мы наблюдаем обратную ситуацию. Мы предполагаем, что при замещении In^{3+} будет находиться в искажённом октаэдрическом окружении и характеризоваться меньшим ионным радиусом (так для тетраэдрического

окружения расчетный ионный радиус In^{3+} (0.62 Å) меньше, чем у олова, что объясняет уменьшение параметра элементарной ячейки. Кроме того, может играть роль дефектность в анионной подрешетке.

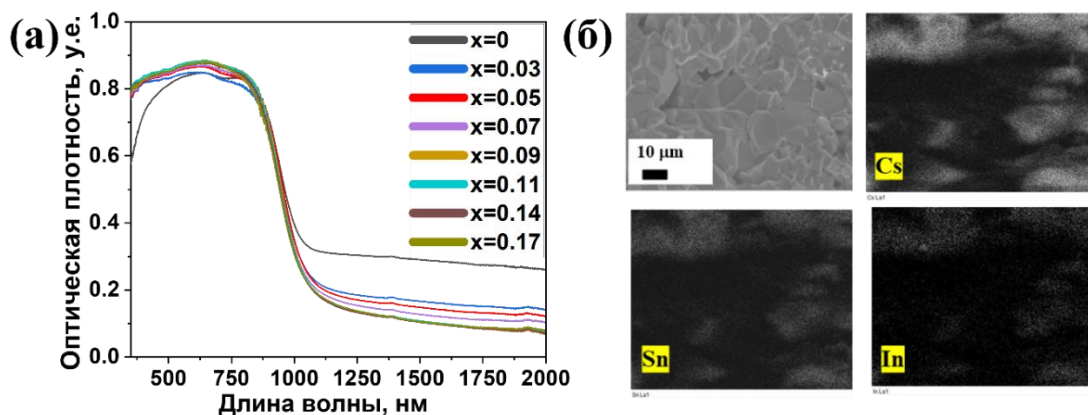


Рисунок 8. (а) Спектры оптического поглощения $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_{6-x}$ ($x=0-0.17$). (б) Микрофотография и карты распределения элементов по объему образца $x=0.07$.

Общие тенденции в изменении микроструктуры и элементного состава примерно схожи с составами с галлием. До 11 % замещения наблюдается равномерное распределение индия по составу образцов. При $x = 0.14$ на картах распределения элементов по данным PCMA 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, что можно объяснить более высокими температурами кристаллизации расплава.

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 $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_{6-x}$ происходит увеличение E_g (11.62 – 11.64 эВ), хотя значимого смещения края поглощения не наблюдается. Интенсивность поглощения в области «хвоста» спектра намного ниже, чем у галлий-содержащих образцов, что говорит о значительном снижении степени структурного разупорядочения.

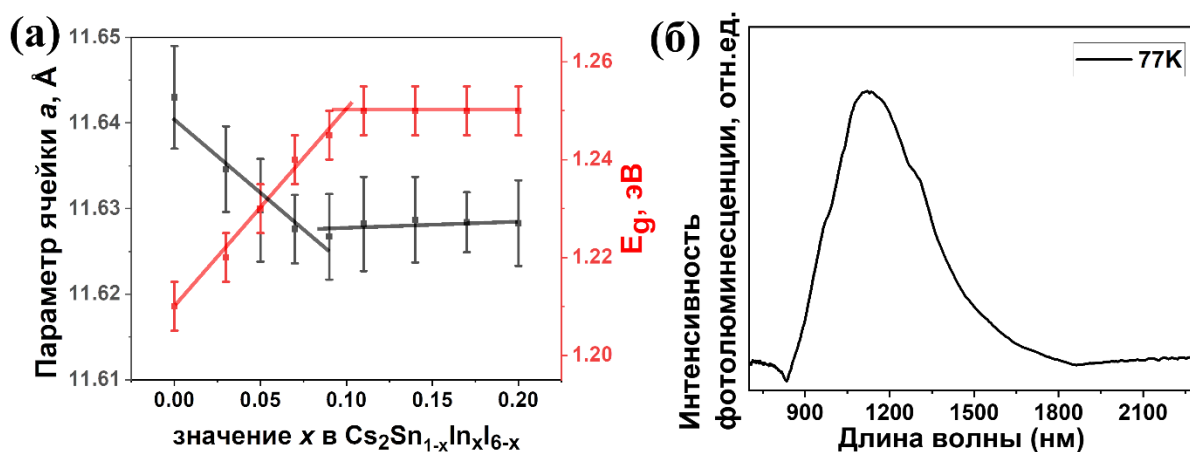


Рисунок 9. (а) Изменение параметра ячейки и оптической E_g от x в $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_{6-x}$ ($x=0-0.2$). (б) Спектр фотолюминесценции CsInI_4 . $\lambda_{ex}=365$ нм.

Таблица 2. Энергия оптической E_g и E_U для $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_{6-x}$ ($x=0 - 0.11$).

x	0	0.03	0.05	0.07	0.09	0.11	0.14	0.17	0.20
E_g	1.22	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

Составы в системе $\text{CsI-SnI}_4\text{-SbI}_3$

В этой системе рассмотрены 4 серии образцов – $\text{Cs}_{2+x}\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_6$ (CS1), $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_{6-x}$ (CS2), $\text{Cs}_{2+x}\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_{2x}\text{I}_{6+3x}$ (CS3), $\text{Cs}_{2-x}\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_{6-2x}$ (CS4), изучены их фазовый состав, микроструктура, а также оптические свойства. По результатам РФА образцы состоят из основной фазы Cs_2SnI_6 и содержат примеси прекурсоров. Наибольший интерес вызывают составы на разрезе $\text{Cs}_2\text{SnI}_6 - \text{Cs}_3\text{SbI}_6$ (далее CS1), так как фаза Cs_3SbI_6 по теоретическим расчетам является кубической и в этом разрезе ожидалось образование твердых растворов замещения.

Для образцов серии CS1 характерен ступенчатый рост и увеличение площади (111)-граней, что особенно выражено для образцов с $x = 0.04 - 0.1$.

Для образцов $x = 0$ (фаза Cs_2SnI_6) развития граней (111) не характерно в широком диапазоне температур синтеза (300 – 650°C).

Эффект текстурирования, наблюдаемый для составов $x > 0.04$, может иметь разные причины. Он может быть связан с искажением элементарной ячейки Cs_2SnI_6 , ожидаемым в результате образования твердого раствора замещения. Достаточно резкое изменение морфологии образцов CS1 в диапазоне составов $x = 0.02$ и 0.04 , может соответствовать границе существования твердого раствора или изменению типа доминирующих дефектов в структуре Cs_2SnI_6 .

Спектры
оптического
поглощения
в
диапазоне
длин
волн 350 – 2000 нм
для фазы Cs_2SnI_6 и
замещенных
составов
представлены на рис.

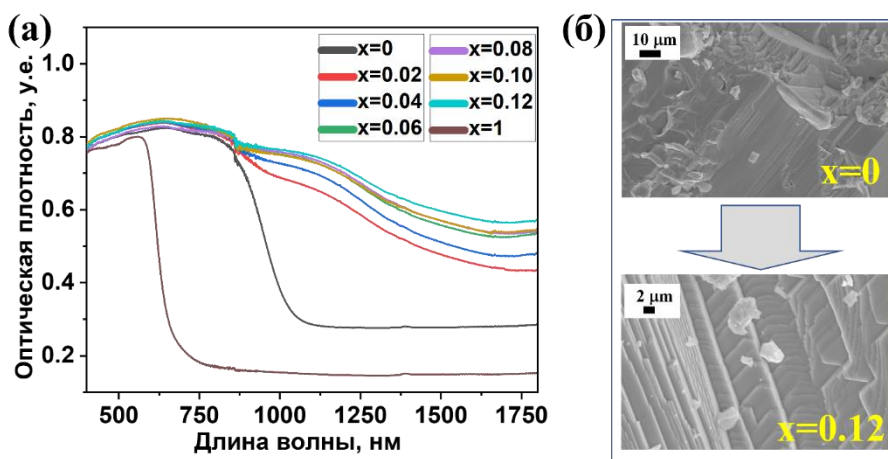


Рисунок 10. Спектры оптического поглощения (а) и микроструктура составов $\text{Cs}_{2+x}\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_6$ ($x=0-1$).

10-а. Все спектры поглощения образцов имеют аналогичную тенденцию изменения по сравнению со спектром поглощения фазы Cs_2SnI_6 . Это изменение представляет собой появление двух (~ 0.65 эВ и ~ 1.05 эВ) новых максимумов или плеч в спектрах поглощения.

Соответствующие новые пики, наблюдаемые в спектрах оптического поглощения в ИК-области, следует сравнить с энергией теоретических собственных дефектов в фазе Cs_2SnI_6 , которые рассмотрены в разделе 1.3.1.3. диссертации. По этим данным, переходы в диапазоне энергий 0.6–1.05 эВ могут быть связаны 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).

Стоит отметить, что в литературе, для близких к Cs_2SnI_6 составов, например, легированных Sb^{3+} Cs_2SnCl_6 , соединений $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{SnCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SnCl}_6$, как экспериментально, так и теоретически с помощью квантово-химических расчетов доказана

возможность встраивания Sb^{3+} в позиции Sn^{4+} . Квантово-химические расчеты показывают, что в этих составах при легировании сурьмой CBM, который образуется из гибризованных орбиталей $Sn\ 5s - Cl\ 3p$, остается неизменным, в то время как VBM, который до легирования включал только орбитали $Cl\ 3p$, существенно изменяется и образован из гибризованных $Sb\ 5s - Cl\ 3p$ орбиталей, что приводит к значимому энергетическому сдвигу наивысшего занятого энергетического уровня. Образование новых энергетических состояний в запрещенной зоне, соответственно, сопровождается новым электронным переходом, который, наиболее вероятно, наблюдается в виде нового максимума поглощения и в спектрах $Cs_{2+x}Sn_{1-x}Sb_xI_6$ ($x = 0.04 - 0.12$).

Полное замещение Cs в Cs_2SnI_6 органическими катионами

В этом разделе представлены результаты исследования условий растворения, кристаллизации и фазообразования в системе $AI - SnI_4$, где A – это органический катион.

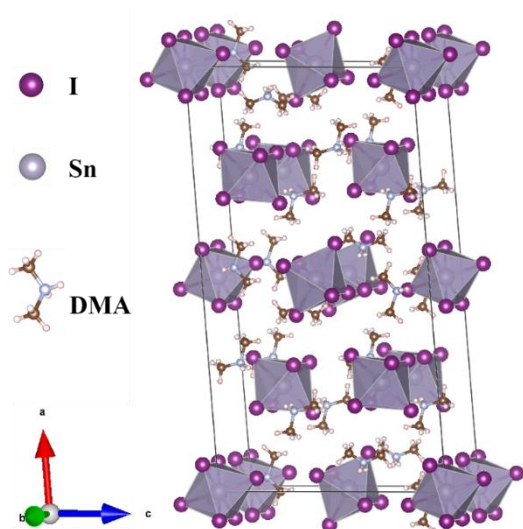


Рисунок 11. Кристаллическая структура DMA_2SnI_6

Для решения структур новых фаз, образцы были получены в монокристаллическом виде путем медленного охлаждения насыщенного раствора исходных прекурсоров. Показано, что соединение DMA_2SnI_6 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/m$ и параметрами элементарной ячейки (рис.11) $a=29.470(12)\text{\AA}$, $b=8.258(3)\text{\AA}$, $c=16.375(7)\text{\AA}$, $\beta=94.125(10)^\circ$. В структуре

DMA_2SnI_6 имеется три кристаллографически независимых положений атомов Sn, 8 независимых положений атомов I, 4 независимых положений N, 8 независимых положений C и 32 независимых положений H. Все 3 иона Sn^{4+}

находятся в искаженном октаэдрическом окружении из ионов $I^- [SnI_6]^{2-}$. Все атомы углерода, азота и водорода принадлежат катиону диметиламмония $[(CH_3)_2NH_2]^+$. Октаэдры $[SnI_6]^{2-}$ изолированы друг от друга и контактируют через катион диметиламмония, образуя водородные связи с ними, перпендикулярно плоскости bc . Таким образом, формируется слой из молекул диметиламмония и октаэдров $[SnI_6]^{2-}$ связанных между собой вероятно водородными связями ($-N-H \cdots I$), а слои между собой соединены Ван-дер-Ваальсовыми связями.

Соединение $TETMASnI_5$ кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной

группой $R\bar{3}c/mmc$

(194) и параметрами элементарной ячейки

(рис.13) $a=b=$
 $8.625(4) \text{ \AA}$, $c =$
 $13.168(6) \text{ \AA}$. В

структуре

$TETMASnI_5$ имеется

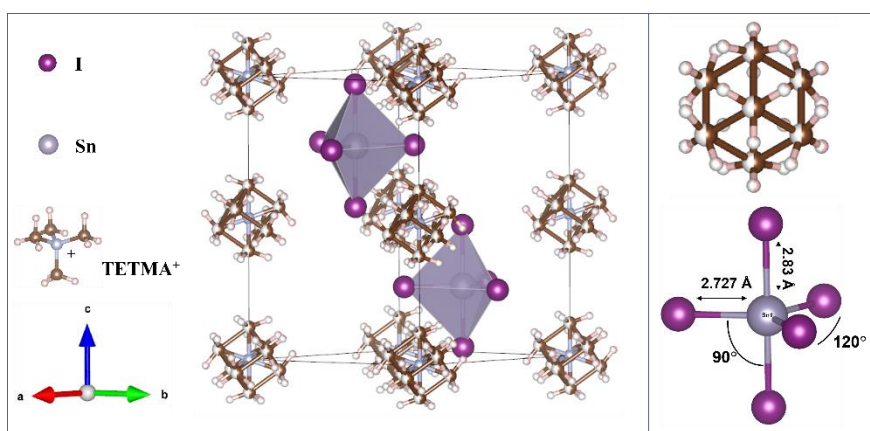


Рисунок 12. Кристаллическая структура $TETMASnI_5$. Катион $TETMA^+$ нарисован в суперпозиции.

1 атом Sn в плоскости скольжения вдоль оси c , 2 независимых положения атомов иода, один атом азота на ребрах ячейки вдоль оси c . Атом Sn находится в окружении атомов иода, 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.

Оптические свойства полученных новых фаз соответствуют ожиданиям. Оцененные величины оптической E_g (таб. 3) оптимальны для дальнейшего изучения и использования этих составов в оптоэлектронных приложениях в видимом диапазоне электромагнитного излучения.

В спектрах поглощения (рис.13-а) максимумы в видимой области излучения, относятся к электронным переходам с орбиталей I 5p, которые образуют VBM, на гибридизованные Sn 5s – I 5p орбитали, образующие CBM. Малоинтенсивные максимумы в диапазоне 1150 (4ν) - 1300 (3ν) – 1700 (2ν) нм относятся к третьему, второму и первому обертонам -C-H и -N-H, соответственно.

По мере увеличения размера органического катиона наблюдается ожидаемое увеличение значения оптической E_g , что можно объяснить размещением в пространстве октаэдров $[\text{SnI}_6]^{2-}$ более крупного катиона A^+ и увеличением длины межоктаэдрических связей I – I (иод-иод), приводящим к отдалению зоны проводимости от валентной зоны согласно зонной модели.

Таблица 3. Энергии E_g и E_U новых органо-неорганических иодостаннатов

соединение	Cs_2SnI_6	MA_2SnI_6	DMA_2SnI_6	TMA_2SnI_6	$\text{TETMA}_2\text{SnI}_5$
хим.формула	Cs_2SnI_6	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_6$	$(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})_2\text{SnI}_6$	$(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N})_2\text{SnI}_6$	$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})\text{SnI}_5$
E_g , эВ	1.23	1.32	1.35	1.45	1.45
E_U , мэВ	215	140	122	198	173
соединение	Cs_2SnI_6	EA_2SnI_6	DEA_2SnI_6	TEA_2SnI_6	$\text{TETEA}_2\text{SnI}_5$
хим.формула	Cs_2SnI_6	$(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})_2\text{SnI}_6$	$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2\text{SnI}_6$	$(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N})_2\text{SnI}_6$	$(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{SnI}_6$
E_g , эВ	1.23	1.33	1.43	1.40	1.47
E_U , мэВ	215	146	135	170	166

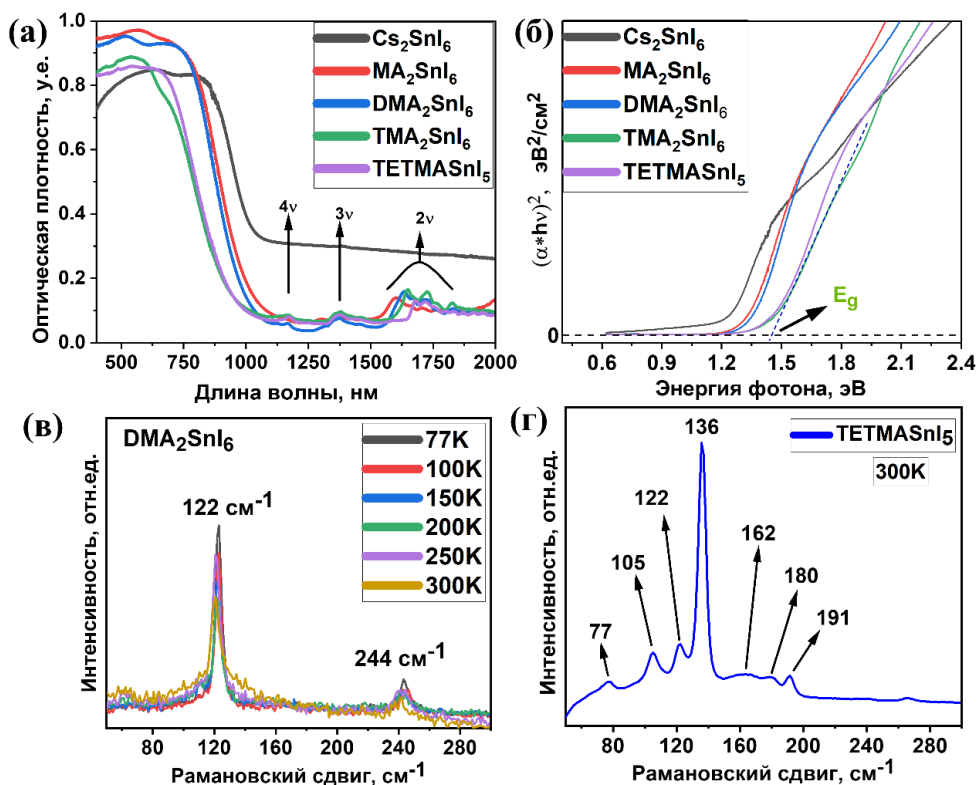


Рисунок 13. (а) Сравнение спектров оптического поглощения составов с катионами Cs⁺, MA⁺, DMA⁺, TMA⁺, и TETMA⁺. (б) Расчет ширины оптической E_g по графику Тауца. (в) Рамановские спектры DMA₂SnI₆ при температурах 77 – 300K и (г) Рамановский спектр TETMASnI₅ при 300K.

Модельные солнечные элементы на основе составов [Cs_{1-x}A_x]₂SnI₆ замещенных Rb⁺ и Ag⁺

В рамках исследований, были изготовлены модельные солнечные элементы (СЭ) с использованием не замещенных и легированных пленок Cs₂SnI₆ в инвертированной планарной архитектуре, как показано на рис. 14-а-в. На рис. 14-г показаны вольтамперные характеристики (ВАХ) соответствующих устройств. Суммарные показатели СЭ приведены в таблице 4. Несмотря на относительно низкий КПД, устройства с замещенными составами Cs_{1.6}Rb_{0.4}SnI₆ и Cs_{1.6}Ag_{0.4}SnI₆ в качестве светопоглощающего слоя продемонстрировали улучшение параметров с повышенными напряжением холостого хода (V_{OC}), ток короткого замыкания (J_{SC}) и коэффициент заполнения (FF). Это улучшение объясняется оптимизацией морфологии (увеличение размера зерна и сплошности пленок) легированных пленок.

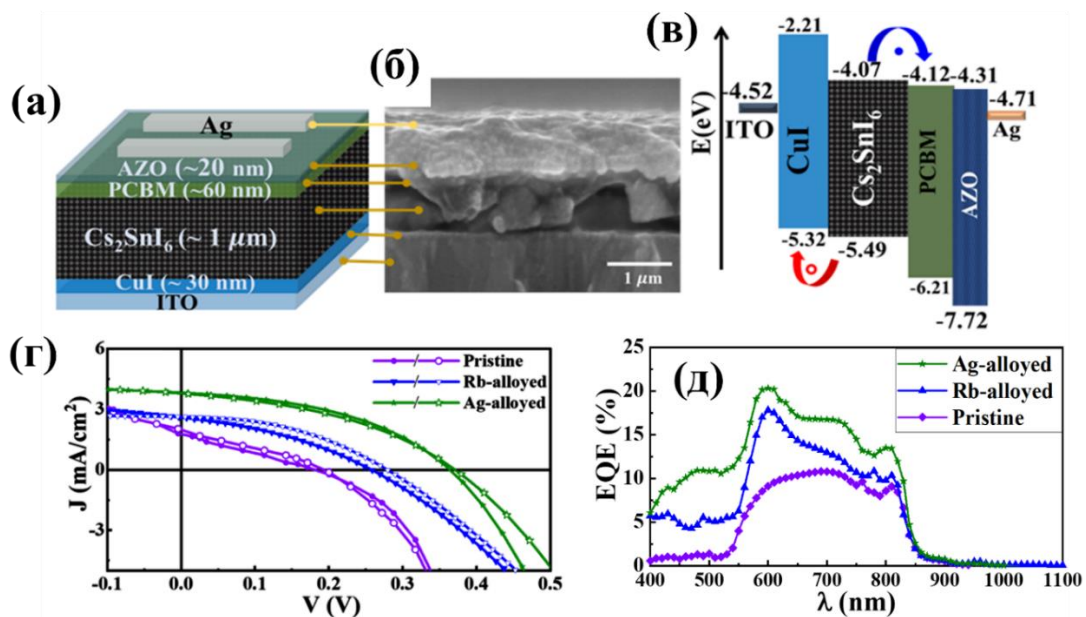


Рисунок 14. (а) Архитектура модельного СЭ, (б) микрофотография поперечного сечения СЭ. (в) схема энергетической зонной диаграммы СЭ. (г) ВАХ характеристики СЭ на основе пленок $[Cs_{1-x}A_x]_2SnI_6$, т.е. незамещенного ($x = 0$), и замещенного Rb (Rb-20%) и Ag (Ag -20%) и (д) EQE СЭ на основе замещенного Cs_2SnI_6 . Заполненные и незаполненные символы на кривых J-V обозначают прямое и обратное направление сканирования.

Таблица. 4. Результаты ВАХ модельных СЭ.

Поглощающий слой	Параметры СЭ			
	V_{oc} (V)	J_{sc} (mAcm ⁻²)	FF	PCE (%)
Чистая фаза	0.191 ± 0.051	2.12 ± 0.025	0.25 ± 0.021	0.103 ± 0.032
Rb-замещенный	0.346 ± 0.020	2.679 ± 0.025	0.347 ± 0.022	0.258 ± 0.018
Ag-замещенный	0.378 ± 0.032	3.821 ± 0.015	0.456 ± 0.015	0.659 ± 0.022

Для оценки количества фотогенерированных носителей заряда измерены спектральные отклики, то есть внешняя квантовая эффективность (EQE) устройств (рис. 17-д). Низкие результаты EQE соответствуют значениям J_{sc} . Кривые EQE демонстрируют резкий край зоны при $\sim 1.47 \pm 0.02$ эВ. Это хорошо согласуется с величинами ширины запрещенной зоны исходных и легированных составов, полученных из данных фотолюминесцентной спектроскопии.

Заключение

Исследована возможность частичного или полного замещения Cs в Cs_2SnI_6 : $[\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x]_2\text{SnI}_6$, где $\text{A}=\text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+$, $x=0-1$. Показано существование твердых растворов замещения при x от 0 до ~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.

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 – 620°C, времени отжига 24 – 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 , появлению фотолюминесценции в желтой области 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 ,

TEA₂SnI₆ и TETEА₂SnI₆ с использованием спиртов в качестве растворителя. Охарактеризованные новые соединения 6: DMA₂SnI₆, TMA₂SnI₆, TETMASnI₅, DEA₂SnI₆, TEA₂SnI₆, TETEА₂SnI₆. Описаны механизмы растворения и равновесия в системах AI – SnI₄, где AI – это иодиды органических катионов. Впервые показано, что в соединении TETMASnI₅ Sn⁴⁺ образует координационное число 5 (искаженная тригональная бипирамида). Экспериментально оцененные E_g 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 и свойства плёнок.

Экспериментально показана возможность формирования толстых плёнок иодостаннатов(IV) [Cs_{1-x}A_x]₂SnI₆ (A = Rb, Ag) методом термического разложения аэрозоля на горячих субстратах. Показано существование твердых растворов замещения (Cs_{1-x}[Rb/Ag]_x)₂SnI₆ 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 А составами (Cs_{1-x}[Rb/Ag]_x)₂SnI₆ в роли светопоглощающего слоя. Достигнуто КПД устройств 0.65%.

Выводы

- 1) Твердофазным и расплавным ампульным синтезом в диапазоне температур T=250-450°C получены твердые растворы замещения общего состава [Cs_{1-x}Rb_x]₂SnI₆ (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 [Cs_{1-x}Ag_x]₂SnI₆ (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 $1.3 - 1.5$ 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 апмультного синтеза в диапазоне температур $300 - 650^\circ\text{C}$ и временах отжига $12 - 96$ 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 $\text{V-}\beta\text{-CsSnI}_3$. Показано, что с увеличением содержания металлического галлия в исходной шихте до 9% наблюдается увеличение содержания фазы $\text{V-}\beta\text{-CsSnI}_3$ 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 - 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%.

Результаты исследования изложены в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и WoS, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. **Umedov S.T.**, Grigorieva A.V., Sobolev A.V., Knotko A.V., Lepnev L.S., Kolesnikov E.A., Charkin D.O., Shevelkov A.V. Controlled Reduction of Sn^{4+} in the Complex Iodide Cs_2SnI_6 with Metallic Gallium. // *Nanomaterials*, 2023, V. 13, I. 3, N 427, P. 1-12 (JIF = 4.4 (WoS)). Объем 1.386 п.л. Доля участия = 60%).
2. **Umedov S.T.**, Khadka D.B., Yanagida M., Grigorieva A., Shirai Y. A-site tailoring in the vacancy-ordered double perovskite semiconductor Cs_2SnI_6 for photovoltaic application. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, V. 230, N 111180, P. 1-8 (JIF = 6.3 (WoS)). Объем 0.924 п.л. Доля участия = 70%).
3. **Umedov S.T.**, Grigorieva A.V., Lepnev L.S., Knotko A.V., Nakabayashi K., Ohkoshi S., Shevelkov A.V. Indium doping of lead-free perovskite Cs_2SnI_6 . // *Frontiers in Chemistry*, 2020, V. 8, N 564, P. 1-8 (JIF = 3.8 (WoS)). Объем 0.924 п.л. Доля участия = 60%).

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю глубокую признательность за помощь в проведении экспериментов д.х.н., проф. Кнотько Александру Валерьевичу (СЭМ и РФА), к.х.н. Филипповой Татьяне Викторовне (РФА), к.х.н. Шестимеровой Татьяне Алексеевне (РФА), к.х.н. Цымбаренко Дмитрию Михайловичу (РСА), к.х.н. Елисееву Андрею Анатольевичу (спектроскопия КР), Латипову Егору Викторовичу (спектроскопия КР), также за помощь в сборке и анализ СЭ д-ру Dhruva B. Khadka (NIMS, Japan).

Особую благодарность выражаю своему научному руководителю к.х.н. Григорьевой А. В. за полученный бесценный опыт и активную поддержку во всех этапах жизненной пути во время обучения в МГУ и дальнейшей диссертационной работы.

Выражаю слова благодарности сотрудникам кафедры наноматериалов за ценные замечания в ходе выполнения работы. Искреннюю благодарность выражаю своим родным и близким за моральную поддержку и веру в меня!