BỘ GIÁO DỤCVIỆN HÀN LÂM KHOA HỌCVÀ ĐÀO TẠOVÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

# HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Lê Anh Thi

# PEROVSKITE $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$ (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6): NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, ĐỘNG HỌC PHONON VÀ TÍNH CHẤT OUANG

# TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật liệu điện tử Mã số: 9 44 01 23

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

- Người hướng dẫn: TS. Mẫn Minh Tân, Trường Đại học Tôn Đức Thắng
- Người hướng dẫn: TS Đỗ Thị Anh Thư, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Phản biện 1:
Phản biện 2:
Phản biện 3:

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ...... giờ ......, ngày ...... tháng ....... năm ......

Có thể tìm hiểu luận án tại: 1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ 2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

#### MỞ ĐẦU

#### 1. Tính cấp thiết của luận án

Chất bán dẫn perovskite halogen kim loại (MHP) đang được nghiên cứu rộng rãi nhờ đặc tính quang điện vượt trội, nhưng các MHP chứa chỉ gây nên những lo ngại về độc tính và độ ổn định đối với các thiết bị ứng dụng. Việc thay thế chỉ bằng các kim loại an toàn hơn như thiếc mang lại thách thức về hiệu suất quang học nhờ sự dễ dàng oxy hóa của ion  $\text{Sn}^{2+}$  lên  $\text{Sn}^{4+}$ . Nghiên cứu các tinh thể  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  (X = Cl, Br) với khả năng duy trì tính chất quang học và phát xạ dải rộng nhờ các trạng thái exciton tự bẫy, sẽ giải quyết được các vấn đề ổn định và độc tính, đồng thời mở ra những tiềm năng ứng dụng mới trong công nghệ quang điện. Chính vì vậy, nghiên cứu về vật liệu perovskite  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  (X = Cl, Br) có ý nghĩa quan trọng và cấp thiết trong việc phát triển các vật liệu quang điện mới.

#### 2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Chế tạo được các tinh thể kép thay thế các halogen với các tỉ lệ khác nhau  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6);

Làm rõ sự ảnh hưởng của các gốc halogen đến năng lượng vùng cấm, tính chất quang và dao động mạng tinh thể của tinh thể kép  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6);

Làm sáng tỏ cơ chế chuyển dời quang học và sự hình thành trạng thái exciton tự bẫy trong tinh thể  $Cs_2SnBr_6$ 

#### 3. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

Chế tạo các mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) theo thiết kế;

Tính toán lý thuyết, phân tích các tính chất dao động, tính chất điện của các tinh thể  $Cs_2SnX_6$  (X = Cl, Br);

Phân tích đặc trưng cấu trúc, quá trình chuyển dời quang học của các mẫu  $Cs_2SnX_6$  (X = Cl, Br);

Ånh hưởng của các gốc halogen lên đặc trưng quang của các cấu trúc tinh thể  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6);

# CHƯỜNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU PEROVSKITE HALOGEN KIM LOẠI

#### 1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu Perovskite

Cấu trúc perovskite có công thức ABX<sub>3</sub>, cation A nằm ở các đỉnh của ô mạng lập phương, cation B ở tâm khối, và anion X ở tâm mặt (Hình 1.1).



Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể perovskite ABX<sub>3</sub>: (a) cấu trúc tinh thể trong ô mạng cơ sở; (b) siêu ô mạng gồm 8 khối bát diện BX<sub>6</sub> ở các đỉnh.

# 1.2. Đặc trưng cấu trúc tinh thể của vật liệu perovskite halogen kim loại

Tinh thể perovskite halogen kim loại (MHP) có cấu trúc tương tự perovskite oxit ABX<sub>3</sub>, trong đó vị trí A thường là các ion kim loại hóa trị I (cesium, rubidium), hoặc các phân tử hữu cơ (methylammonium và formamidinium. Vị trí B là các cation kim loại hóa trị II (chì, thiếc, gecmani, bismuth, antimon), và vị trí X là các anion halogen (clorua, bromua, iotua).

1.3. Tính chất quang của vật liệu perovskite kim loại 1.3.1. Tính chất quang của vật liệu Perovskite halogen chì



Hình 1.2. a) Phương pháp siêu âm tổng hợp CsPbX<sub>3</sub>, b) Ảnh chụp các dung dịch keo CsPbX<sub>3</sub> dưới ánh sáng mặt trời (trên) và ánh sáng UV
367 nm (dưới), c) Phổ UV/Vis và PL và PLQY, d) các mẫu CsPbBr<sub>3</sub> và CsPbI<sub>3</sub> dưới ánh sáng UV, e) động học phân rã huỳnh quang.

Các vật liệu perovskite halogen chứa chì (LHP) với công thức APbX<sub>3</sub> có hiệu suất cao nhờ vào tính chất quang điện vượt trội như hệ số hấp thụ ánh sáng lớn, độ linh động điện tử và lỗ trống cao, thời gian sống dài, độ dài khuếch tán hạt tải lớn, mật độ bẫy hạt tải thấp, năng lượng liên kết exciton nhỏ và năng lượng Urbach thấp. Những tính chất này giúp tăng cường hiệu suất và ổn định của các thiết bị quang điện (Hình 1.17). Tuy nhiên, sự có mặt của Pb trong các vật liệu LHP có những tác động đối với con người và môi trường (Hình 1.18).



Hình 1.3. Sơ đồ minh họa những tác động của Pb trong các vật liệu LHP.1.3.2. Tính chất quang của Perovskite halogen không chì



Hình 1.4. (a-b) Phổ hấp thụ và PL của CsSnX<sub>3</sub>, và (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>, (c) các QD (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(Cl/Br)<sub>9</sub> dưới ánh sáng UV, (d) Phổ PL của QD Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>

có và không có xử lý bằng nước, (e) Phân rã PL theo thời gian của QD Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> có và không có xử lý bằng nước, (f) Bản đồ giả màu phổ PL phụ thuộc nhiệt độ của CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, (g) Biểu đồ giả màu hấp thụ truyền qua của màng

CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, (h) Sơ đồ quá trình động lực học STE của CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>.

Các vật liệu perovskite không chỉ (LFHP) kép đang thu hút sự chú ý nhờ tính ổn định và an toàn cao hơn so với các vật liệu LHP. Việc thay thế ion chỉ hóa trị hai bằng cặp cation hóa trị ba và một, đã tạo ra cấu trúc perovskite kép, với số ô mạng đơn vị gấp đôi so với LHP APbX<sub>3</sub>. Các tinh thể LFHP như  $A_2SnI_6$  (A = Cs, MA), Cs<sub>2</sub>PdBr<sub>6</sub> và Cs<sub>2</sub>TiBr<sub>6</sub> đang được nghiên cứu trong lĩnh vực quang điện nhờ vào tính chất quang đặc biệt, hứa hẹn có thể thay thế LHP trong các ứng dụng quang điện.

#### 1.2.3. Tính chất quang của Perovskite halogen thiếc

Perovskite halogen thiếc (THP) là một lựa chọn tiềm năng thay thế perovskite chứa chì (LHP) nhờ thiếc (Sn) có cấu hình electron và bán kính ion tương tự chì, giúp các nano tinh thể (NC) THP duy trì tính chất quang điện tương tự LHP. Một ưu điểm quan trọng khác là Sn có thể phân hủy thành SnO<sub>2</sub> không độc hại khi tiếp xúc với nước và không khí, đáp ứng xu hướng phát triển vật liệu thân thiện với môi trường (Hình 1.25).



*Hình 1.5.* (a) Cơ chế suy giảm tuần hoàn của NC CsSnI<sub>3</sub> trong không khí, (b) Cơ chế suy giảm tuần hoàn của NC Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> trong môi trường độ ẩm cao.

Về quang học và điện tử, NC THP có hệ số hấp thụ cao, thời gian sống dài và độ linh động hạt tải tốt. Đặc biệt, vì Sn có độ âm điện cao hơn Pb, THP thường có vùng cấm hẹp, khoảng 1,2 eV [122]. Tương tác điện tử-phonon không chỉ tăng khả năng biến dạng của mạng tinh thể mà còn tạo ra các trạng thái kích thích tạm thời (STE), phát ra ánh sáng với dải phổ rộng và dịch chuyển Stokes lớn khi tái hợp. Hiểu rõ quá trình hình thành và phát triển STE là rất quan trọng để tối ưu hóa hiệu suất các thiết bị dựa trên NC Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>, mở ra tiềm năng ứng dụng trong thiết bị phát quang, cảm biến và năng lượng mặt trời.



#### 1.4. Ứng dụng của perovskite halogen kim loại không chì

*Hình 1.6.* Bản chất của các exciton/hạt tải điện trong vật liệu PeNC và quá trình quang vật lý trong các thiết bị quang điện tử khác nhau.



*Hình 1.7.* Cách mạng khoa học kỹ thuật từ các ứng dụng quang điện tử của các PeNC MHP.

# CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ KỸ THUẬT SỬ DỤNG

#### 2.1. Phương pháp tổng hợp vật liệu

2.1.1. Hóa chất và điều kiện phản ứng

2.1.2. Tổng hợp vật liệu Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub> (X =Cl, Br) bằng phương pháp thủy nhiệt Phương pháp thủy nhiệt đã được sử dụng để tổng hợp các NC Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub> (X= Cl, Br) với quy trình được minh hoa ở Hình 2.1



Hình 2.1. Sơ đồ minh hoạ quy trình tổng hợp  $Cs_2SnX_6$  (X= Cl, Br).

2.1.3. Tổng hợp vật liệu tinh thể perovskite  $C_{s_2}SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)

Chế tạo các tinh thể  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) có tỉ lệ thành phần halogen thay đổi được thực hiện bằng cách bơm nhanh hỗn hợp dung dịch tiền chất  $SnX_4$  (X = Cl, Br) với các giá trị x khác nhau vào dung dịch chứa  $Cs^+$  ở nhiệt độ 140 °C như được minh họa bằng sơ đồ ở Hình 2.2.



**Hình 2.2.** Quy trình chế tạo các mẫu  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6).

2.1.4. Lựa chọn nhiệt độ chế tạo

2.2. Kỹ thuật phân tích cấu trúc và tính chất của vật liệu

2.2.1. Kỹ thuật phân tích cấu trúc hình thái

2.2.2. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng

2.2.3. Phân tích cấu trúc tinh thể

2.2.4. Phương pháp phổ dao động

2.2.5. Các đặc trưng quang phổ

2.2.6. Thời gian sống huỳnh quang

2.3. Phương pháp tính toán

# CHƯỜNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CẦU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA TINH THỂ Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub> (X = Cl, Br)

# 3.1. Cấu trúc tinh thể và hình thái học của tinh thể $Cs_2SnX_6$ (X = Br, Cl) 3.1.1. Đặc trưng về cấu trúc tinh thể

Cấu trúc tinh thể của  $Cs_2SnX_6$  là một dạng đặc biệt của perovskite kép ( $A_2B'B''X_6$ ), trong đó vị trí B trong mạng perovskite lập phương  $ABX_3$  bị khuyết một nửa khối bát diện [ $BX_6$ ] xen kẽ. Ô đơn vị chứa tám cation  $Cs^+$  và bốn anion [ $SnX_6$ ]<sup>2–</sup> ở các góc và tâm mặt như minh họa ở Hình 3.1.



Hình 3.1. Minh họa cấu trúc và ô cơ sở của tinh thể  $Cs_2SnX_6$  (X= Cl, Br).

Kết quả khảo sát XRD của các tinh thể  $Cs_2SnX_6$  (X = Cl, Br) được trình bày ở Hình 3.2 và 3.3 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ thể hiện rõ ràng, chứng minh rằng cả hai mẫu đều có cấu trúc lập phương thuộc nhóm không gian Fm3m, phù hợp với thẻ tham chiếu ICSD# 07-0197. Mẫu  $Cs_2SnCl_6$  (Hình 3.2) với các đỉnh nhiễu xạ ở các góc 13.5°, 23.6°, 29.7°, 33.4°, 36.6°, 41.2°, 43.7°, 47.8°, 50.1°, 53.9°, 56.7° và 59.4°, tương ứng với các chỉ số Miller (111), (220), (331), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (533), (620) và (622).

Tinh thể Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> (Hình 3.3) có các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các mặt tinh thể (111), (220), (222), (400), (422), (440), (622), và (444) ở các góc nhiễu xạ lần lượt là 14.3°, 23.4°, 28.6°, 33.1°, 40.9°, 47.5°, 56.4° và 59.3°. Hằng số mạng tinh thể của các mẫu Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub> (X = Cl, Br) lần lượt là 10,3 Å (Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>) và 10,7 Å (Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>). Bảng 3.1 so sánh các giá trị hằng số mạng thu được trong nghiên cứu này với các kết quả đã công bố, từ đó khẳng định tính đúng đắn và độ tin cậy của quá trình phân tích XRD.







Hình 3.3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>.

**Bảng 3.1.** Một số thông số về hằng số mạng và độ dài liên kết các nguyên tử trong cấu trúc của các mẫu tinh thể perovskite  $Cs_2SnX_6$  (X = Cl, Br).

Mẫu	Hằng số mạng	dcs-cs (Å)	d <sub>Sn-Sn</sub> (Å)	dCs-Sn (Å)	dcs-x (Å)	d <sub>Sn-X</sub> (Å)	dx-x (Å)	<i>d</i> <sub>Sn-X</sub> CsSnX <sub>3</sub> (Å) [83]
Cs2SnCl6	10,3; 10,39 <sup>a</sup> ; 10,39 <sup>b</sup> ; 10,38 <sup>c</sup>	10,3	4,46	3,48	3,41	3,41; 2,48 <sup>e</sup>	4,82	2,75
Cs <sub>2</sub> SnBr <sub>6</sub>	10,7; 10,74 <sup>b</sup> ; 10,83 <sup>c</sup> ; 10,86 <sup>d</sup>	10,7	4,66	3,68	3,54	3,54; 2,61°	5,01	2,94
<sup>a</sup> [161], <sup>b</sup> [7]	*[161], <sup>b</sup> [7], <sup>c</sup> [83] <sup>d</sup> [162]; <sup>c</sup> [83]							

#### 3.1.2. Đặc trưng cấu trúc hình thái

m Ånh SEM của mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> (Hình 3.4) cho thấy các hạt có hình dạng bát diện với kích thước trung bình khoảng 1,5 µm. Sự phân bố các nguyên tố trong tinh thể Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> được phân tích bằng phổ EDX (Hình 3.5).









Ånh SEM của mẫu  $Cs_2SnBr_6$  (Hình 3.6 (a)) cho thấy mẫu có hình dạng bát diện với kích thước hạt trung bình khoảng 3 µm. Hình ảnh HRTEM và FFT của mẫu (Hình 3.6 (b) và (c)) cho thấy mặt mạng (222) với khoảng cách

d = 0,33 nm. Kết quả phân tích phổ EDS (Hình 3.7) của mẫu Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> với thành phần nguyên tố: 19,79% Cs, 11,30% Sn và 68,92% Br.



Hình 3.6. (a) Ảnh SEM, (b-c) Ảnh HRTEM và biến đổi FFT của mẫu Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>.



Hình 3.7. Phổ EDS của tinh thể Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>.

#### 3.2. Tính chất phổ dao động của các tinh thể $Cs_2SnX_6$ (X = Cl, Br)

Áp dụng nguyên lý đầu tiên để tính toán sự tán sắc phonon theo hướng đối xứng trong tinh thể  $Cs_2SnX_6$ .



Hình 3.8. Các chế độ dao động của tinh thể (a)  $Cs_2SnCl_6$ ; (b)  $Cs_2SnBr_6$ .

Ô cơ sở của  $Cs_2SnCl_6$  chứa 58 nguyên tử và 10 chế độ phonon của nó tại tâm vùng Brillouin được phân loại dựa trên đối xứng nhóm O<sub>h</sub> là A<sub>1g</sub> + E<sub>g</sub>+ T<sub>1g</sub>+ 2T<sub>2g</sub>+ 4T<sub>1u</sub> + T<sub>2u</sub> (Hình 3.8).









Kết quả tính toán sự tán sắc phonon và phonon DOS của tinh thể  $Cs_2SnCl_6$  được trình bày trong Hình 3.9. Các đặc trưng dao động của mẫu  $Cs_2SnCl_6$  (Hình 3.10), cho thấy các mode dao động với với các đối xứng  $A_{1g}$ ,

 $E_g$ , và hai mode dao động  $T_{2g}$  ( $T_{2g}^1$  và  $T_{2g}^2$ ).Các đỉnh Raman thu được từ thực nghiệm được làm khớp bằng ba hàm Lorentzian, cho thấy sự lệch nhỏ khoảng 5 cm<sup>-1</sup> so với lý thuyết.

Đối với mẫu Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>, sự tán sắc phonon phức tạp hơn so với Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> như thể hiện trong Hình 3.11. Điều này cho thấy sự phân bố định xứ rõ rệt của các mode phonon, đặc biệt trong vùng tần số thấp dưới 45 cm<sup>-1</sup>, chủ yếu liên quan đến các dao động từ các nguyên tử Cs.





Hình 3.11. Đường cong tán sắc phonon của tinh thể Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>.

**Hình 3.12.** Phổ Raman tính toán và thực nghiệm của tinh thể Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>.

Phân tích phonon của Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> cho thấy mode T<sub>1u</sub> (208 cm<sup>-1</sup>) phản ánh đối xứng kéo giãn Sn-Br, và uốn Br-Sn-Br (116 cm<sup>-1</sup>). Dao động 44,8 cm<sup>-1</sup> liên quan đến [SnBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> và Cs<sup>+</sup>, trong khi các chế độ T<sup>2</sup><sub>2g</sub> (42,2 cm<sup>-1</sup>) và T<sup>1</sup><sub>2g</sub> (102,2 cm<sup>-1</sup>) lần lượt liên quan đến Cs<sup>+</sup> và uốn Br-Sn-Br. Các mode Eg và A<sub>1g</sub> lần lượt là 141,8 cm<sup>-1</sup> và 185,3 cm<sup>-1</sup>.

#### 3.3. Tính chất điện của các mẫu $Cs_2SnX_6$ (X = Cl, Br)

Cấu trúc vùng năng lượng của tinh thể  $Cs_2SnCl_6$  (Hình 3.14(a)) thể hiện vùng cấm thẳng (3,56 eV) tại điểm  $\Gamma$ . Quỹ đạo  $T_{1g}$  của  $Cl^-$  ở đỉnh VB và quỹ đạo  $A_{1g}$  từ sự xen phủ Sn-Cl ở đáy CB. DOS cho thấy đỉnh VB do quỹ đạo Cl (2*p*<sup>6</sup>) và Cs (6*s*<sup>1</sup>) đóng góp, trong khi đáy CB là Cl (2*p*<sup>6</sup>), Cs (6*s*<sup>1</sup>) và Sn (5*s*<sup>2</sup>, 5*p*<sup>2</sup>) (Hình 3.16(a)), nhấn mạnh vai trò của ion Cl trong đỉnh VB.

Cấu trúc vùng năng lượng và DOS của mẫu Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> (Hình 3.15) cho thấy vùng cấm trực tiếp (2,93 eV) tại điểm  $\Gamma$ , với đáy CB từ quỹ đạo Sn 5*s* và Br 4*p*, và đỉnh VB từ quỹ đạo Br 4*p* (T<sub>1g</sub>). Sự lai hóa giữa Sn 5*s* và Br 4*p* tạo đặc trưng A<sub>1g</sub> (Hình 3.16(b)).



Hình 3.13. (a) Cấu trúc vùng năng lượng,
(b,c) mật độ các trạng thái (DOS) tổng và riêng phần của mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>.



Hình 3.14. (a) Cấu trúc vùng, (b) mật độ trạng thái của mẫu Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>, (c) trạng thái lai hóa giữa quỹ đạo Sn 5*s* và Br 4*p* đặc trưng  $A_{1g}$ , và mật độ điện tích một phần của quỹ đạo CB và VB.

Tinh thể  $Cs_2SnBr_6$  có vùng cấm hẹp hơn  $Cs_2SnBr_6$  (cỡ 0,63 eV) là do tương tác yếu hơn giữa  $Sn^{4+}$  và Br<sup>-</sup>. Hình 3.17 thể hiện vị trí nguyên tử và phân bố điện tích, thể hiện tương tác không đồng đều trong mạng tinh thể.



Hình 3.15. Sự tương tác giữa các quỹ đạo Sn và X trong tinh thể: (a) Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>; (b) Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>.



Hình 3.16. (a). Hình dáng của sự chênhlệch mật độ điện tích, (b) Phổ dao độngthể hiện sự chênh lệch điện tích.

#### 3.4. Tính chất quang của tinh thể perovskite $Cs_2SnX_6$ (X = Cl, Br)

Phổ hấp thụ của các mẫu Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub> (X = Cl, Br) (Hình 3.18) không thể hiện được đỉnh hấp thụ exciton rõ ràng. Phương pháp Tauc được sử dụng để xác định  $E_g$  được thể hiện ở Hình 3.17 (a) đối với mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>, và hình nhỏ bên trong Hình 3.17 (b) với mẫu Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>. Kết quả độ rộng vùng cấm  $E_g$  của

11

các mẫu  $Cs_2SnX_6$  (X = Cl, Br) từ Bảng 3.3 cho thấy có sự khác biệt nhỏ giữa giá trị thực nghiệm và lý thuyết, và xu hướng độ rộng vùng cấm giảm khi thay thế Cl bằng Br.



**Hình 3.17.** Phổ phản xạ khuếch tán UV- Vis và đồ thị Tauc để xác định khe vùng năng lượng của các mẫu tinh thể (a)  $Cs_2SnCl_6$  và (b)  $Cs_2SnBr_6$ . **Bảng 3.3.** Năng lượng vùng cấm  $E_a$  của các mẫu  $Cs_2SnX_6$  (X =Cl, Br).

Mẫu	$E_g$ thực nghiệm	$E_g$ lý thuyết	$E_g$ tham khảo	Kích thước
	(eV)	(eV)	(eV)	μm
			3,18 [17];	1.8 [17];
Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub>	3,55	3,56	3,88 [15];	5.0 [15];
			3,9 [89]	4,0 [89].
			2.7 [20].	2.0 [17];
Cs <sub>2</sub> SnBr <sub>6</sub>	2,88	2.93	2,7 [89];	1-2,0 [77];
			2,9 [//].	5,1 [89].

Các phổ PLE và PL chuẩn hóa của các NC  $Cs_2SnX_6$  (X = Cl, Br) được trình bày ở Hình 3.18 (a-b). Các thông số vị trí đỉnh cực đại, FWHM, và độ dịch Stokes của các mẫu  $Cs_2SnX_6$  (X =Cl, Br) được cho ở Bảng 3.4.

<b>bang 5.4.</b> Gia trị thông số đặc trung quang của các mau $Cs_2ShA$
---

Mẫu	· λ <sub>PLE</sub> (nm)	λ <sub>PL</sub> (nm)	Độ dịch Stokes (nm)	FWHM (nm)	Hệ số Huang-Rhys <i>S</i>
Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub>	336	450	114	63	8,96
$Cs_2SnBr_6$	428	522	91	120	22,3

Kết quả phân tích phổ huỳnh quang được liệt kê trong Bảng 3.4, từ đây có thể thấy giá trị vị trí đỉnh cực đại của phổ PLE của mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> nằm ở bước sóng 336 nm, trong khi đối với mẫu Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>, vị trí đỉnh PLE dịch về bước sóng dài hơn 428 nm. Vị trí đỉnh PL cũng có sự dịch từ 450 nm (Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>) lên 522 nm (Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>).



Hình 3.18. Phổ PLE và phổ PL chuẩn hóa của các mẫu: (a) Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> và (b) Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>.

Hệ số *s* được xác định thông qua mối liên hệ giữa năng lượng dịch Stokes và tần số phonon LO theo công thức gần đúng (3.1):  $E_{stokes} = 2S\hbar\omega_{LO}$ , trong đó *S* là hệ số Huang-Rhys, đặc trưng cho mức độ tương tác giữa điện tử và phonon;  $\hbar\omega_{LO}$  là năng lượng của mode phonon quang dọc. Các giá trị hệ số Huang-Rhys của các mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> và Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> xác định được được liệt kê ở Bảng 3.4. Kết quả cho thấy hệ số Huang-Rhys của tinh thể Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> lớn hơn so với tinh thể Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>, điều này chỉ ra rằng tương tác giữa điện tử - phonon trong tinh thể Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> mạnh hơn so với ở Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>. Sự mở rộng của phổ phát xạ và độ dịch Stokes lớn đối với mẫu Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> là do sự đóng góp của các trạng thái STE do tương tác mạnh giữa điện tử và phonon trong tinh thể.

#### 3.5. Động lực học hạt tải và exciton tự bẫy của tinh thể Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>

Sự khác biệt năng lượng giữa trạng thái kích thích và trạng thái cơ bản của các cấu hình STE và exciton tự do được xác định bởi năng lượng tự bẫy  $E_{\text{STE}}$  và năng lượng biến dạng mạng  $E_d$ . Trong đó  $E_g = 2,88$  eV là năng lượng vùng cấm;  $E_b$  là năng lượng liên kết exciton, có giá trị ước tính khoảng 320 meV cho tinh thể Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>;  $E_{\text{STE}}$  là năng lượng tự bẫy;  $E_d$  là năng lượng biến dạng. Đáng chú ý, cả năng lượng biến dạng  $E_d$  và năng lượng liên kết  $E_b$  đều có thể bị ảnh hưởng bởi sự sắp xếp của các cation trong cấu trúc mạng thấp chiều.

Năng lượng tự bẩy  $E_{\text{STE}}$  và năng lượng biến dạng mạng, biểu thị sự chênh lệch năng lượng giữa trạng thái kích thích và trạng thái cơ bản trong

13

các cấu hình tự bẫy và tự do, được xác định từ các sơ đồ tọa độ cấu hình và ước tính các hệ số Huang–Rhys (s) của các mẫu này như được trình bày ở Hình 3.19.





Hình 3.19. Sơ đồ minh họa trạngHình 3.20. Phổ PL phân giải theo thờithái năng lượng nội tại khác nhau.gian chuẩn hóa của mẫu  $Cs_2SnBr_6$ .

Các trạng thái STE được thể hiện qua phổ phân rã huỳnh quang ở nhiệt độ phòng (Hình 3.20). Thời gian phân rã dài hơn tương ứng với năng lượng phát xạ thấp hơn, cho thấy sự tương tác mạnh giữa điện tử và phonon. Phổ PL phân rã theo hàm số mũ, chỉ ra tính chất phân rã của ánh sáng phát xạ. Đường cong PL suy giảm theo thời gian được làm khớp khá tốt với hàm mũ. Các giá trị thời gian sống được làm khớp theo phương trình (3.8) cho các đỉnh phát xạ lần lượt là:  $\tau_{475} = 0,61$  ns,  $\tau_{522} = 0,96$  ns và  $\tau_{600} = 1,17$  ns. Điều này cho thấy sự hình thành các trạng thái STE trong mẫu Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> liên quan đến tương tác giữa điện tử và phonon.

Hệ số Huang–Rhys của mẫu Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> là S = 22,3, chỉ ra sự tương tác mạnh giữa điện tử và phonon, chủ yếu qua dao động của Sn–Br. Tương tác này giữ lại lỗ trống trong bát diện [SnBr<sub>6</sub>], làm thay đổi cấu hình điện tử của Sn<sup>4+</sup> và gây tách mức năng lượng do hiệu ứng giả Jahn–Teller, dẫn đến biến dạng đối xứng bát diện, ảnh hưởng đến tương tác với ánh sáng.

# CHƯƠNG 4. ĐẶC TRƯNG CẦU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC TINH THỂ C $_{2}$ SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)

# 4.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái học của tinh thể $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$ (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)

4.1.1. Cấu trúc tinh thể

Hình 4.1 minh họa cấu trúc tinh thể của  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) khi các halogen Cl được thay thế bởi Br.



Hình 4.1. Minh họa cấu trúc tinh thể của tinh thể perovskite

 $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$ .

Hình 4.2. Hình minh họa cấu trúc tinh thể  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6).

Tinh thể Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) có thể xảy ra một cách có trật tự theo hai trường hợp đối xứng và bất đối xứng (Hình 4.2).



*Hình 4.3.* (a) Giản đồ nhiễu xạ XRD, (b) các đỉnh nhiễu xạ (222) của mẫu  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6).

Kết quả phân tích XRD cho thấy tất cả các mẫu  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  đều có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở các góc 20 sau: 14,3°, 23,4°, 27,4°, 28,7°, 33,2° và 47,6°, tương ứng với các mặt (111), (220), (311), (222), (400) và (440). Các vị trí góc nhiễu xạ này phù hợp với các pha tinh thể của mẫu đầu và cuối, tức là  $Cs_2SnCl_6$  (mẫu S0) và  $Cs_2SnBr_6$  (mẫu S6). Mẫu tổng hợp đơn pha và kết tinh trong nhóm không gian lập phương Fm-3m là cấu trúc tinh thể đặc trưng của perovskite kép. Độ dài liên kết của các cặp nguyên tử như Sn-X,

Sn-Sn và Cs-Cs được xác định dựa trên mối liên hệ với hằng số mạng tinh thể được trình bày ở Hình 4.5 và Bảng 4.1.

Mẫu	Thể tích ô mạng (Å <sup>3</sup> )	Độ dài liên kết Sn–X (Å)	Độ dài liên kết Cs–X (Å)	Độ dài liên kết Sn–Sn (Å)
S0	1143,79	5,22	3,69	7,39
S1	1164,98	5,26	3,71	7,43
S2	1168,03	5,26	3,72	7,44
S3	1190,16	5,3	3,75	7,49
S4	1224,43	5,35	3,78	7,56
S5	1243,94	5,38	3,80	7,60
S6	1259,71	5,4	3,81	7,63

Bảng 4.1. Thông số đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu S0-S6.

Các giá trị thông số đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong Bảng 4.1 cho thấy thể tích ô mạng tăng từ mẫu S0 đến S6. Hằng số mạng tinh thể phụ thuộc gần như tuyến tính vào thành phần x (Hình 4.5). Ứng suất  $\sigma$  xác định từ độ dốc của đường thẳng biểu thị sự phụ thuộc của  $\beta$  vào  $\theta$  (Hình 4.6). Sự thay đổi ứng suất theo thành phần x được thể hiện ở Hình 4.7.



Hình 4.5. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi giá trị

hằng số mạng phụ thuộc thành phần x của các mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6).



Hình 4.6. Đồ thị biểu diễn mối liên hệ giữa  $\beta * \cos\theta$  và sin $\theta$  của các mẫu S0 đến S6.



Hình 4.7. Sự thay đổi ứng suất của mẫu  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6).$ 

#### 4.1.2. Đặc trưng hình thái học

Ånh SEM của các mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) (Hình 4.8) cho thấy các mẫu có hình dạng bát diện với kích thước trung bình cỡ 1.8 μm. Việc thay thế ion Cl<sup>-</sup> bằng Br<sup>-</sup> không làm thay đổi hình dạng hay kích thước mẫu. Kết quả phổ EDS của các mẫu từ S0 đến S6 (Hình 4.9) khẳng định sự thành công của quá trình pha tạp và sự thay thế giữa các ion với tỷ lệ thay thế Cl<sup>-</sup> bằng Br<sup>-</sup> được trình bày trong Bảng 4.3.



Hình 4.8. Ảnh SEM của các tinh thể  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6).



Hình 4.9. Ảnh EDS của các mẫu  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6). Bảng 4.3. Thành phần hóa học của mẫu  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6).

NC	Cs	Sn	Cl	Br	x
S0	25,62	13,52	60,86	0	0
<b>S</b> 1	19,2	10,05	60,93	9,82	0,83
S2	14,1	7,2	62,4	16,3	1,24
S3	27,6	16,1	31,34	24,96	2,66
S4	23,14	13,08	24,94	38,84	3,65
S5	13,1	7,3	24,8	54,8	4,1
S6	18,8	10,6	0	70,6	6

#### 4.2. Tính chất dao động

Phổ RS của các mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) được trình bày trong Hình 4.10, các vị trí đỉnh dao động xác định qua làm khớp phổ bằng hàm Lorentz được cho ở Bảng 4.4. Đặc biệt, trong các mẫu S1, S2, S3, có sự xuất hiện thêm một số đỉnh RS mới ở số sóng khoảng 271,9 cm<sup>-1</sup>, 263,6 cm<sup>-1</sup> và 252,5 cm<sup>-1</sup>, gần với đỉnh có cường độ mạnh nhất của mode dao động v(A1g) (Hình 4.11).



**Hình 4.10.** Phổ Raman của các mẫu  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6).



Hình 4.11. Đường làm khớp phổ Raman của mẫu S2 và S3

Bảng 4.4. Tần số các mode dao động tích cực Raman của các tinh thể

							Mode	
<b>S0</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S</b> 3	<b>S4</b>	<b>S</b> 5	<b>S6</b>	dao	Kiểu dao động
							động	
		100,4	106,1					
166,6	165	160	150	103,7	104,5	95,61	$\delta(T_{2g})$	Dao động uốn của liên kết bất đối xứng X-Sn-X
230,4	231,2	196,8	195,2	134	135	144	v(Eg)	Dao động kéo giãn của liên kết bất đối xứng Sn-X
	272	263,6	252,4					
306,8	305,7	303,1	291,1	180,5	181	193,4	v(Eg)	Dao động kéo giãn của liên kết bất đối xứng Sn-X

	( 0	1 0	2 4		11	•	-1\
$S_2$ SnCl <sub>6-x</sub> Br <sub>x</sub>	(x = 0,	1, 2	, 3, 4,	5, 6)	(đơn	vị cm	<sup>-</sup> ).

# 4.3. Tính chất quang học 4.3.1. Phổ hấp thụ

Phổ hấp thụ UV-vis của các mẫu  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) được trình bày ở Hình 4.12. Kết quả này cho thấy khi hàm lượng Br tăng, bờ vùng hấp thụ dịch dần về phía bước sóng dài, đồng nghĩa năng lượng vùng cấm của vật liệu giảm dần. Cụ thể, khi Br được thay thế cho Cl năng lượng vùng cấm giảm từ 3,55 eV đối với mẫu S0 (Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>) xuống còn 3,32 eV đối với mẫu S6 (Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>).



**Hình 4.12.** Phổ hấp thụ của hệ mẫu  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6). **4.3.2.** Sự điều chỉnh năng lượng vùng cấm

Năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) của các mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) được xác định từ phổ UV-vis bằng phương pháp đồ thị Tauc, kết quả thu được trình bày trong Hình 4.13. Năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) của các mẫu có xu hướng thay đổi không tuyến tính khi hàm lượng Br tăng lên. Sự biến thiên này được mô tả thông qua hệ tham số uốn cong vùng b (b = -0,12).



3.60 Thực nghiêm Đường làm khôp theo định luật Vegard 3.55 0 3.50 0 1.2 3.40 0 1.2 3.45 6

Hình 4.14. Sự thay đổi năng lượng vùng cấm của các mẫu  $Cs_2SnCl_{6-}$  $_xBr_x (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6).$ 

Hình 4.13. Phổ hấp thụ và đồ thị Tauc của các mẫu (a). S0, (b). S1, (c). S2, (d). S3, (e). S4, (f). S5, (g). S6.

#### 4.3.3. Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang

Các phổ PL và PLE đo ở bước sóng kích thích 390 nm và 500 nm (Hình 4.15) cho thấy sự dịch chuyển rõ rệt của đỉnh phát xạ và đỉnh kích thích khi hàm lượng Br tăng, chỉ ra sự thay đổi trong cấu trúc điện tử của vật liệu. Các giá trị đỉnh, FWHM và độ dịch Stokes được trình bày trong Bảng 4.5.



20

Hình 4.15. Phổ PL, PLE của các hệ mẫu  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6).



Hình 4.16. Sự thay đổi vị trí đỉnh phát xạ của các hệ mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-</sub>

 $_{x}$ Br<sub>x</sub> (x = 0 - 6).



Hình 4.17. Sự thay đổi độ dịch Stokes và FWHM của phổ PL của các hệ mẫu  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0-6).

Hình 4.17 thể hiện xu hướng thay đổi FWHM và độ dịch Stokes theo hàm lượng Br. Kết quả cho thấy FWHM tăng dần từ 50,9 nm (x = 0) lên 115,7 nm (x = 6), phản ánh sự mở rộng phổ phát xạ khi hàm lượng Br tăng. Đồng thời, độ dịch Stokes giảm từ 111,9 nm (x = 0) xuống 72 nm (x = 6), cho thấy sự thay đổi trong cơ chế truyền năng lượng và cấu trúc điện tử khi thành phần halogen thay đổi.

*Bảng 4.5.* Thông số đặc trưng vị trí đỉnh cực đại PL, PLE, FWHM và độ dịch Stokes từ phổ PL và PLE của các mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4,

				5,0	<i>.</i> ,			
Thành	λρ	L	λı	PLE	FWI	HM	Độ dịch	ı Stokes
phần x	nm	eV	nm	eV	nm	eV	nm	eV
0	424,7	2,91	312,7	3,95	50,9	0,38	111,9	1,04
1	442,1	2,79	374,2	3,29	97,2	0,60	67,9	0,51
2	444,6	2,77	375,9	3,28	94,1	0,58	68,7	0,51
3	473,7	2,61	385,6	3,19	109,4	0,62	88,0	0,59
4	474,4	2,60	388,1	3,17	124,6	0,70	86,2	0,58
5	480,0	2,57	398,1	3,09	98,1	0,59	81,9	0,53
6	480,4	2,56	407,9	3,02	115,7	0,69	72,4	0,46

5, 6).

#### 4.3.4. Tọa độ màu và thời gian phân rã huỳnh quang

Sự thay đổi màu phát quang của các mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) được thể hiện qua sự dịch chuyển tọa độ màu CIE. Sự thay đổi này phản ánh tác động của sự thay thế Cl bằng Br trong mạng tinh thể, như được minh họa trong Hình 4.17.

21

Phổ huỳnh quang phân giải thời gian của các mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) được trình bày ở Hình 4.18. Kết quả từ Bảng 4.6 cho thấy thời gian sống trung bình của các mẫu dao động từ 1,78 ns đến 2,82 ns, với mẫu S3 có thời gian sống trung bình cao nhất (2,82 ns), phản ánh khả năng phát quang ổn định và kéo dài hơn. Mẫu S3 có hệ số phân rã 3,54 ns<sup>-1</sup> và thời gian sống trung bình 2,82 ns, cho thấy khả năng phát quang kéo dài và ổn định quang học tốt.





**Hình 4.19.** Giản đồ tọa đồ màu CIE của các hệ mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6).

Hình 4.20. Đường cong phân rã huỳnh quang của các mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>.

 $_{x}$ Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6).

Bảng 4.6.	Các tha	am số đặ	c trưng	phân rã	huỳnh	quang	(thời	gian	sống	và
tốc đô p	) hân rã)	) của các	hê mẫu	Cs <sub>2</sub> SnC	$Cl_{6-x}Br_x$	(x = 0,	1, 2,	3, 4,	5, 6).	

τ1 (ns)	τ <sub>2</sub> (ns)	$ au_{tb}$ (ns)	<i>k</i> (ns <sup>-1</sup> )					
0,89	3,30	2,53	395,25					
0,81	2,59	1,89	530,92					
0,76	2,56	1,78	563,06					
2,22	3,48	2,83	353,44					
0,78	2,51	1,81	550,02					
0,77	3,22	2,59	386,30					
1,08	3,53	2,58	387,2					
	<ul> <li>τ<sub>1</sub> (ns)</li> <li>0,89</li> <li>0,81</li> <li>0,76</li> <li>2,22</li> <li>0,78</li> <li>0,77</li> <li>1,08</li> </ul>	$\tau_1$ (ns) $\tau_2$ (ns)0,893,300,812,590,762,562,223,480,782,510,773,221,083,53	$\tau_1$ (ns) $\tau_2$ (ns) $\tau_{tb}$ (ns)0,893,302,530,812,591,890,762,561,782,223,482,830,782,511,810,773,222,591,083,532,58					

### KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

#### Kết luận

Luận án "*Pervoskite Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6): nghiên cứu chế tạo, động học phonon và tính chất quang*" được thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Một phần kết quả của nội dung luận án đã được công bố: 02 bài trên Tạp chí SCIE (ISI uy tín); 01 bài trên Tạp chí quốc gia uy tín trong danh mục tính điểm của HĐGSNN và 01 Hội nghị quốc gia.

Đã chế tạo thành công các hệ vật liệu perovskite kép  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) kích thước vùng µm có chất lượng tinh thể tốt.

Đã tính toán sự tán sắc và mật độ trạng thái phonon và đo thực nghiệm phổ tán xạ Raman của vật liệu chế tạo được.

Đã tính toán cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái điện tử của MHP kép Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> và Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>, xác định được vùng cám của các tinh thể này là thẳng với độ rộng tương ứng là 3,56 eV và 2,93 eV. Các kết quả thu được rất gần với vùng cấm tương ứng của vật liệu, xác định từ phổ hấp thụ. Vùng cấm của vật liệu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) đã được xác định thực nghiệm từ phổ hấp thụ.

Đã xác định cơ chế phát quang exciton tự bẫy STE trong tinh thể  $Cs_2SnBr_6$  với sự tương tác mạnh giữa điện tử và phonon trong tinh thể, làm mở rộng phổ huỳnh quang và độ dịch Stokes lớn.

Các kết quả RS của tinh thể  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) đều thể hiện được ba mode dao động đặc trưng:  $\delta(T_{2g})$ ,  $\nu(E_g)$  và  $\nu(A_{1g})$ . Khi x tăng từ 1 đến 3, xuất hiện đỉnh RS mới ở 271,9 cm<sup>-1</sup>, 263,6 cm<sup>-1</sup> và 252,5 cm<sup>-1</sup>, gần với đỉnh  $\nu(A_{1g})$ . Ngoài ra, một đỉnh khác ở khoảng 100,4 cm<sup>-1</sup> cũng xuất hiện. Các mode RS này có thể liên quan đến sự sắp xếp dải ngắn của anion Cl<sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>.

Sự uốn cong vùng cấm năng lượng của các mẫu Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) thay thế halogen có hệ số uốn cong vùng là b = -0,12. Chứng tỏ sự giảm nhanh của năng lượng khe vùng khi hàm lượng Br tăng lên, phản

ánh được sự ảnh hưởng mạnh của việc thay thế Cl bằng Br trong hệ cấu trúc tinh thể.

### Kiến nghị

1. Tiếp tục nghiên cứu thử nghiệm chế tạo các mẫu  $Cs_2SnX_6$  (X = Cl, Br) pha tạp các kim loại khác như Sb, Bi nhằm khảo sát tính chất quang và tăng cường cải thiện PLQY của các tinh thể này.

2. Tối ưu hóa cấu trúc perovskite pha tạp  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  mở rộng các tỷ lệ Cl/Br khác để lựa chọn tỷ lệ tối ưu cho tính chất quang tốt nhất.

3. Thử nghiệm chế tạo các linh kiện quang điện trên các cơ sở THP. NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

Đã chế tạo thành công hệ vật liệu perovskite kép  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) kích thước vùng µm có chất lượng tinh thể tốt.

Đã tính toán sự tán sắc và mật độ trạng thái phonon và đo thực nghiệm phổ tán xạ Raman của vật liệu chế tạo được.

Đã tính toán cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái điện tử của MHP kép  $Cs_2SnCl_6$  và  $Cs_2SnBr_6$ , xác định được vùng cám của các tinh thể này là thẳng với độ rộng tương ứng là 3,56 eV và 2,93 eV. Các kết quả thu được rất gần với vùng cấm tương ứng của vật liệu, xác định từ phổ hấp thụ. Vùng cấm của vật liệu  $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$  (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) đã được xác định thực nghiệm từ phổ hấp thụ.

Đã xác định cơ chế phát quang exciton tự bẫy STE trong tinh thể  $Cs_2SnBr_6$  với sự tương tác mạnh giữa điện tử và phonon trong tinh thể, làm mở rộng phổ huỳnh quang và độ dịch Stokes lớn.

# DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

1. Anh Thi Le, Thanh Binh Dinh, T. Anh Thu Do, Truong Giang Ho, Duy Manh Le, Minh Tan Man, Lattice dynamics of double perovskite Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> from first principles and experimental studies, *Materials Letters*, 309, 131386, (2022). https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131386 (ISI Uy tín).

2. Manh Ha Hoang, Duy Manh Le, Anh Thi Le, Quoc Khanh Nguyen, T Anh Thu Do, Truong Giang Ho and Minh Tan Man, Lattice dynamics and self-trapped excitons in the Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> double perovskites, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 36 (28), 285901, (2024). <u>https://doi.org/10.1088/1361-648X/ad3ac4</u>. (ISI Uy tín)

3. Lê Anh Thi, Lê Duy Mạnh, Đỗ Thị Anh Thư, Hồ Trường Giang, Mẫn Minh Tân, Các đặc trưng cấu trúc, hình thái và phổ Raman của tinh thể perovskite kép Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>, *Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam*, 10 (1), 108-111, (2021). <u>https://doi.org/10.51316/jca.2021.101</u>. (Tạp chí quốc gia có uy tín)

4. Lê Anh Thi, Lê Duy Mạnh, Đinh Thanh Bình, Đỗ Thị Anh Thư, Hồ Trường Giang, Hoàng Mạnh Hà, Mẫn Minh Tân, Tương tác Điện tử Phonon và Exciton tự bẫy trong Tinh thể Perovskite kép Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub>, *Kỷ yếu Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn quốc*, 197-202, (2023).