

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



LÊ ANH THI

**PEROVSKITE $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$):
NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, ĐỘNG HỌC PHONON
VÀ TÍNH CHẤT QUANG**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2025

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

LÊ ANH THI

**PEROVSKITE $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$):
NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, ĐỘNG HỌC PHONON
VÀ TÍNH CHẤT QUANG**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9 44 01 23

**Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ**

Người hướng dẫn 1

Người hướng dẫn 2

TS. Mẫn Minh Tân

TS. Đỗ Thị Anh Thư

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: “***Perovskite $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$): nghiên cứu chế tạo, động học phonon và tính chất quang***” là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn là TS. Mẫn Minh Tân và TS. Đỗ Thị Anh Thư. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày tháng năm 2024

Tác giả luận án

Lê Anh Thi

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên tôi xin chân thành cảm ơn TS. Mẫn Minh Tân và TS. Đỗ Thị Anh Thư đã nhiệt tình hướng dẫn tôi trong suốt quá trình nghiên cứu và hoàn thành luận án này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Khoa học vật liệu, Viện Vật lý - Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam và Đại học Duy Tân đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi làm luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu và Linh kiện điện tử - Viện Khoa học vật liệu, Phòng thí nghiệm Vật lý Chất rắn - Đại học Duy Tân đã tạo điều kiện thuận lợi để tôi thực hiện các thí nghiệm trong suốt quá trình làm nghiên cứu sinh.

Tôi xin cảm ơn kinh phí hỗ trợ từ Quỹ học bổng Vallet, Quỹ NCS xuất sắc và đề tài thuộc Quỹ Nafosted “Tinh thể nano Perovskite Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): Chế tạo, đặc trưng cấu trúc và quá trình động lực học hạt tải” (Mã số 103.02-2019.352).

Tôi xin cảm ơn các cán bộ, giảng viên của Viện Khoa học vật liệu, phòng Đào tạo và các phòng ban chức năng thuộc Học viện Khoa học và Công Nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam đã bổ túc những kiến thức nền tảng và hiện đại, hỗ trợ các thủ tục hành chính, giới thiệu các nguồn học bổng có giá trị. Trân trọng cảm ơn PGS.TS. Ứng Thị Diệu Thúy, TS. Phạm Văn Dương, TS. Hoàng Mạnh Hà, TS. Lê Duy Mạnh, TS. Hồ Trường Giang đã nhiệt tình giúp đỡ tôi về công nghệ thực nghiệm, đo đặc khảo sát mẫu và một số tính toán lý thuyết.

Xin chân thành cảm ơn các anh chị và bạn bè đồng nghiệp tại Viện nghiên cứu và phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân đã hết lòng giúp đỡ và chia sẻ với tôi trong thời gian làm luận án.

Cuối cùng xin dành lời cảm ơn đến gia đình và người thân đã luôn động viên và hỗ trợ tôi trong những lúc khó khăn nhất.

Hà Nội, ngày tháng năm 2025

Tác giả luận án

Lê Anh Thi

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ CÁC KÝ HIỆU	v
DANH MỤC CÁC BẢNG	vii
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	viii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU PEROVSKITE HALOGEN	
KIM LOẠI	4
1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu Perovskite	4
1.2. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu perovskite halogen kim loại	5
1.3. Tính chất quang của vật liệu perovskite kim loại	7
1.3.1. Tính chất quang của vật liệu Perovskite halogen chì	8
1.3.2. Tính chất quang của Perovskite halogen không chì.....	14
1.3.3. Tính chất quang của Perovskite halogen thiếc	23
1.4. Ứng dụng của Perovskite halogen kim loại không chì.....	31
1.4.1. Ứng dụng trong các thiết bị quang điện.....	31
1.4.2. Ứng dụng trong quang xúc tác	33
1.4.3. Một số ứng dụng khác	33
1.5. Kết luận chương 1.....	34
CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ KỸ THUẬT SỬ	
DỤNG	36
2.1. Phương pháp tổng hợp vật liệu.....	36
2.1.1. Hóa chất và điều kiện phản ứng.....	36
2.1.2. Tổng hợp vật liệu Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br$) bằng phương pháp thủy nhiệt.	36
2.1.3. Tổng hợp vật liệu tinh thể perovskite $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).....	37
2.1.4. Lựa chọn nhiệt độ chế tạo	38
2.2. Kỹ thuật phân tích cấu trúc và tính chất của vật liệu.....	46
2.2.1. Kỹ thuật phân tích cấu trúc hình thái.....	46
2.2.2. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng	46
2.2.3. Phân tích cấu trúc tinh thể	47
2.2.4. Phương pháp phổ dao động	47
2.2.5. Các đặc trưng quang phổ.....	48

2.2.6. Thời gian sống huỳnh quang	50
2.3. Phương pháp tính toán	50
2.3.1. Cơ sở lý thuyết phép hàm mật độ (DFT)	50
2.3.2. Mật độ điện tử	51
2.3.3. Mô hình Thomas-Fermi	51
2.3.4. Phương trình Kohn-Sham	51
2.3.5. Năng lượng tương quan-trao đổi	52
2.3.6. Tính toán lý thuyết	52
2.4. Kết luận chương 2	53
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT	
QUANG CỦA TINH THỂ Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	54
3.1. Cấu trúc tinh thể và hình thái học của các tinh thể Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) ...	54
3.1.1. Đặc trưng cấu trúc tinh thể	54
3.1.2. Đặc trưng cấu trúc hình thái	58
3.2. Tính chất phổ dao động của các tinh thể Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	60
3.3. Tính chất điện của các mẫu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	67
3.4. Tính chất quang của tinh thể perovskite Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	72
3.5. Động lực học hạt tải và exciton tự bẫy của tinh thể Cs_2SnBr_6	76
3.6. Kết luận chương 3	81
CHƯƠNG 4. ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA	
CÁC TINH THỂ $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)	83
4.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái học của tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1,$	
2, 3, 4, 5, 6)	83
4.1.1. Cấu trúc tinh thể	83
4.1.2. Đặc trưng hình thái học	92
4.2. Tính chất dao động	94
4.3. Tính chất quang học	97
4.3.1. Phổ hấp thụ	97
4.3.2. Sự điều chỉnh năng lượng vùng cấm	99
4.3.3. Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang	101
4.3.4. Tọa độ màu và thời gian phân rã huỳnh quang	106
4.4. Kết luận chương 4	108
KẾT LUẬN	110
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ	112
TÀI LIỆU THAM KHẢO	113

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ CÁC KÝ HIỆU

1. Các chữ viết tắt		
Viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AC	Acetone	axeton
CB	Conductor band	Vùng dẫn
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage	Ủy ban Quốc tế về Chiếu sáng
DFT	Density Functional theory	Lý thuyết phiếm hàm mật độ
DOS	Density of States	Mật độ trạng thái
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng
EQE	External quantum efficiency	Hiệu suất lượng tử bên ngoài
FWHM	Full Width Half Maximum	Độ bán rộng phổ
GGA	Generalized Gradient Approximation	Gần đúng gradient suy rộng
HRTEM	High-resolution transmission electron microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao
LDA	Local Density Approximation	Phương pháp xấp xỉ mật độ cục bộ
LED	Light emitting diode	Diod phát quang
LFHP	Lead-free halide perovskite	perovskite halogen không chì
LHP	Lead halide perovskite	perovskite halogen chì
LO	Longitudinal optical	Quang dọc
MHP	Metal halide perovskite	perovskite halogen kim loại
NC	Nano crystals	Nano tinh thể
OA	Oleic acid	Axit Oleic
ODE	1-octadecene	Octadecen
PBE	Perdew-Burke- Ernzerhof	Hàm tương quan trao đổi PBE
PCE	Power conversion efficiency	Hiệu suất chuyển đổi
PD	Photodetector	Cảm biến quang
PDOS	Partial density of states	Mật độ trạng thái riêng phần
PeNC	Perovskite nanocrystal	Nano tinh thể Perovskite
PL	Photoluminescence	Huỳnh quang
PLE	Photoluminescence Excitation	Kích thích huỳnh quang
PLQY	Photoluminescence quantum yield	Hiệu suất lượng tử quang huỳnh quang

PSC	Perovskite solar cell	Pin mặt trời perovskite
QD	Quantum dots	Chấm lượng tử
RS	Raman scattering	Tán xạ Raman
SC	Solar cell	Pin mặt trời
SEM	Scanning electronic microscopy	Kính hiển vi điện tử quét
SOC	Spin-Orbit Coupling	Cặp liên kết spin-quỹ đạo
STE	Self-trapped exciton	Exciton tự bẫy
TEM	Transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
VB	Valence band	Vùng hóa trị
XRD	X-ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Tóm tắt các tính chất quang học của một số vật liệu LFHP	21
Bảng 1.2. Ứng dụng của MHP trong PSC.	31
Bảng 1.3. Ứng dụng của MPH trong LEDs.....	32
Bảng 2.1. Các hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).	38
Bảng 2.2. Các đặc trưng vị trí đỉnh phát quang, cường độ phát quang và FWHM của các mẫu được phân tán trong các dung môi khác nhau.	45
Bảng 3.1. Một số thông số về hằng số mạng và độ dài liên kết của các nguyên tử trong cấu trúc của các mẫu tinh thể perovskite Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)	57
Bảng 3.2. Các mode dao động của các mẫu Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) thu được qua phân tích phổ RS và các tính toán lý thuyết.....	64
Bảng 3.3. Năng lượng vùng cấm E_g của các mẫu Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).	73
Bảng 3.4. Giá trị thông số đặc trưng quang học của mẫu Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) ...	74
Bảng 4.1. Thông số đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu S0-S6	87
Bảng 4.2. Hệ số dung sai Goldschmidt	91
Bảng 4.3. Thành phần hóa học của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) thu được từ phổ EDS	94
Bảng 4.4. Tần số các mode dao động tích cực Raman của các tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) (đơn vị cm^{-1}).....	96
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 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)	102
Bảng 4.6. Các tham số đặc trưng phân rã huỳnh quang (thời gian sống và tốc độ phân rã) của các hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).	108

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể perovskite ABX_3 lập phương: (a) ô mạng cơ sở; (b) siêu ô mạng gồm 8 khối bát diện $[BX_6]$	4
Hình 1.2. Cấu trúc tinh thể của perovskite: (a) ABX_3 và (b) A_2BX_6 (các hình cầu màu xanh lá cây, cam và xanh dương tương ứng với các ion X, B, A).....	4
Hình 1.3. Minh họa các cấu trúc perovskit lập phương, tứ giác và trực thoi.....	6
Hình 1.4. Hệ số dung sai của một số tinh thể MHP khác nhau.	6
Hình 1.5. Cấu trúc tinh thể của các perovskite thấp chiều.	7
Hình 1.6. Quá trình phát triển của vật liệu MHP cho ứng dụng quang điện tử.....	8
Hình 1.7. (a) Sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng của các vật liệu Si (bên trái), GaAs (giữa) và MAPbI ₃ (bên phải), (b) Mật độ trạng thái của tinh thể MAPbI ₃ và GaAs, (c) Mật độ trạng thái kết hợp của mẫu MAPbI ₃ và GaAs, (d) Hấp thụ quang của của MAPbI ₃ và GaAs, (e) Hiệu suất cực đại của các vật liệu MAPbI ₃ , CIS, CZTS và GaAs theo độ dày màng.	9
Hình 1.8. Cấu trúc vùng năng lượng của perovskite CsPbX ₃ (X = Cl, Br, I)	10
Hình 1.9. (a) Cấu trúc tinh thể, (b) cấu trúc vùng năng lượng của các tinh thể CsPbI ₃ , Cs ₂ PbI ₄ , Cs ₃ PbI ₅ và Cs ₄ PbI ₆	11
Hình 1.10. Sơ đồ minh họa về sự hình thành cấu trúc điện tử của LHP	12
Hình 1.11. Các tinh thể perovskite với các hình thái học khác nhau, 1D (i) dây nano, 2D (ii) hình tam giác, (iii) hình tứ giác, (iv) hình lục giác, (v) hình bát giác và 3D (vi) hạt cầu micro	12
Hình 1.12. (a) Phương pháp tổng hợp bằng siêu âm CsPbX ₃ , (b) Ảnh chụp các dung dịch keo CsPbX ₃ 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 ₃ và CsPbI ₃ dưới ánh sáng UV, (e) động học phân rã huỳnh quang	13
Hình 1.13. Sơ đồ minh họa các tác động của Pb trong các vật liệu LHP.....	14
Hình 1.14. Bảng tuần hoàn thể hiện các nguyên tố tiềm năng thay thế Pb.....	14
Hình 1.15. Minh họa các phương pháp hiệu quả của sự thay thế Pb	15
Hình 1.16. (a-b) Phổ hấp thụ và PL của CsSnX ₃ , và (CH ₃ NH ₃) ₃ Bi ₂ Br ₉ , (c) các chấm lượng tử (CH ₃ NH ₃) ₃ Bi ₂ (Cl/Br) ₉ dưới ánh sáng UV, (d, e) Phổ PL và phân rã PL của QD Cs ₃ Bi ₂ Br ₉ ở hai trạng thái chưa xử lý và sau khi xử lý bằng dung môi nước, (f) Bản đồ giả màu phổ PL phụ thuộc nhiệt độ của CsCu ₂ I ₃ , (g) Biểu đồ giả màu hấp thụ truyền qua của màng CsCu ₂ I ₃ , (h) Sơ đồ quá trình động lực học STE của CsCu ₂ I ₃	16

Hình 1.17. (a) Phổ hấp thụ của bột $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (Hình nhỏ bên trong: đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm), (b) Cấu trúc vùng năng lượng của $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, (c) PL phân giải theo thời gian tại nhiệt độ phòng của mẫu bột và đơn tinh thể $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, (d) Đường cong J–V của pin mặt trời trên cơ sở NC $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, (e) Ảnh TEM của NC $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, (f) Phổ hấp thụ của NC $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$	19
Hình 1.18. (a) Cấu trúc vùng năng lượng, (b) Minh họa các hàm sóng điện tử tại đáy CB và đỉnh VB, (c) Phổ hấp thụ của NC $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ (Hình nhỏ bên trong: Đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm là 3,2 eV), (d-e) Phổ PL và phổ hấp thụ của NC $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, (f) Cấu trúc vùng năng lượng của $\text{Cs}_2(\text{Ag}_{1-a}\text{Bi}_{1-b})\text{Tl}_x\text{Br}_6$ ($x = 0,06$), (g) Đồ thị Tauc của $\text{Cs}_2\text{Ag}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Br}_6$	20
Hình 1.19. Cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái của các tinh thể: (a) Cs_2SnI_6 ; (b) Cs_2PdBr_6 ; (c) Cs_2TiBr_6	22
Hình 1.20. (a) Phổ hấp thụ và (b) phổ huỳnh quang của các tinh thể CsSnX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ và I)	24
Hình 1.21. (a) Cơ chế phân hủy tuần hoàn của NC CsSnX_3 trong không khí, và (b) NC Cs_2SnX_6 trong môi trường độ ẩm cao.....	25
Hình 1.22. Sơ đồ minh họa mối liên hệ giữa cấu trúc perovskite ABX_3 và cấu trúc perovskite kép A_2BX_6	26
Hình 1.23. Tổng hợp NC Cs_2SnI_6 : (A) minh họa sơ đồ quy trình chế tạo NC perovskite Cs_2SnI_6 và ảnh chụp các mẫu Cs_2SnI_6 dưới ánh sáng UV; (B–F) ảnh TEM của NC Cs_2SnI_6 với các hình dạng khác nhau	27
Hình 1.24. (a-c) Cấu trúc vùng năng lượng của các NC Cs_2SnX_6 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) và (d) Sơ đồ quỹ đạo của Cs_2SnX_6 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$).....	28
Hình 1.25. Bản chất của các exciton/hạt tải điện trong peNC và quá trình quang vật lý trong các thiết bị quang điện tử khác nhau.....	31
Hình 1.26. Cách mạng khoa học kỹ thuật từ các ứng dụng quang điện tử của các NC MHP	34
Hình 2.1. Sơ đồ minh họa quy trình tổng hợp Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) bằng phương pháp thủy nhiệt.....	37
Hình 2.2. Sơ đồ minh họa các bước chế tạo vật liệu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).....	37
Hình 2.3. (a) Phổ PL và (b) cường độ tích phân và FWHM của các mẫu Cs_2SnCl_6 chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau	39
Hình 2.4. (a) Phổ PL và (b) cường độ tích phân và FWHM của các mẫu Cs_2SnBr_6 chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau.....	40

Hình 2.5. Phổ PL của các mẫu Cs_2SnBr_6 chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau:	41
Hình 2.6. (a) Cường độ tích phân và FWHM và (b) độ dịch Stokes của các mẫu tương ứng với các nhiệt độ khác nhau.	42
Hình 2.7. (a) Phổ PL của các mẫu Cs_2SnBr_6 chế tạo ở các thời gian phản ứng khác nhau, (b) Cường độ tích phân và FWHM của các mẫu tương ứng theo nhiệt độ.....	43
Hình 2.8. Phổ PL của các mẫu Cs_2SnBr_6 tái phân tán với các dung môi khác nhau (a) metanol, (b) etanol, (c) DMF, (d) axeton, (e) toluen.	44
Hình 2.9. Hệ hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao JEM 2100.	46
Hình 2.10. Hệ phổ tán xạ năng lượng.....	46
Hình 2.11. Thiết bị đo Raman ExploRa Plus.....	48
Hình 2.12. Máy quang phổ UV-Vis UV2600	49
Hình 2.13. Máy quang phổ PL Fluorolog®-3	49
Hình 2.14. Máy quang phổ huỳnh quang FLS1000	50
Hình 3.1. Minh họa cấu trúc và ô cơ sở của tinh thể Cs_2SnX_6 (X= Cl, Br).	54
Hình 3.2. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Cs_2SnCl_6	55
Hình 3.3. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tinh thể Cs_2SnBr_6	56
Hình 3.4. Ảnh SEM của mẫu Cs_2SnCl_6	58
Hình 3.5. Phổ EDX của mẫu tinh thể Cs_2SnCl_6	59
Hình 3.6. (a) Ảnh SEM, (b-c) Ảnh HRTEM và biến đổi FFT của mẫu Cs_2SnBr_6	59
Hình 3.7. Phổ EDS của mẫu tinh thể Cs_2SnBr_6	60
Hình 3.8. Các dạng dao động điển hình của mạng tinh thể Cs_2SnX_6 : (a) Cs_2SnCl_6 và (b) Cs_2SnBr_6	62
Hình 3.9. Phổ tán sắc phonon và mật độ trạng thái của mẫu tinh thể Cs_2SnCl_6	62
Hình 3.10. Phổ Raman tính toán và thực nghiệm của tinh thể Cs_2SnCl_6	63
Hình 3.11. Đường cong tán sắc phonon của tinh thể Cs_2SnBr_6	65
Hình 3.12. Phổ Raman tính toán và thực nghiệm của tinh thể Cs_2SnBr_6	66
Hình 3.13. (a) Cấu trúc vùng năng lượng, (b,c) mật độ các trạng thái tổng và riêng phần của vật liệu Cs_2SnCl_6	68
Hình 3.14. (a) Cấu trúc vùng năng lượng, (b) mật độ trạng thái của mẫu Cs_2SnBr_6 , (c) trạng thái lai hóa giữa quỹ đạo Sn 5s và quỹ đạo Br 4p đặc trưng đối xứng A_{1g} , và mật độ điện tích một phần của quỹ đạo CB và VB. Màu đỏ tượng trưng cho nồng độ điện tích cao hơn, trong khi màu xanh tượng trưng cho mật độ thấp hơn.	69

Hình 3.15. (a). Di chuyển ra xa nguyên tử Sn, hình dáng của sự chênh lệch mật độ điện tích (b) Phổ dao động minh họa sự chênh lệch điện tích.	70
Hình 3.16. Sự tương tác giữa các quỹ đạo trong tinh thể Cs_2SnX_6 : (a) Cs_2SnCl_6 ; (b) Cs_2SnBr_6	71
Hình 3.17. Phổ phản xạ khuếch tán UV- Vis và đồ thị Tauc để xác định độ năng lượng vùng cấm của các mẫu tinh thể (a) Cs_2SnCl_6 và (b) Cs_2SnBr_6	73
Hình 3.18. Phổ PLE và phổ PL chuẩn hóa của các mẫu: (a) Cs_2SnCl_6 và (b) Cs_2SnBr_6	74
Hình 3.19. Sơ đồ minh họa các mức năng lượng nội tại và cơ chế phát bức xạ STE ở tinh thể Cs_2SnBr_6	77
Hình 3.20. Phổ PL phân giải theo thời gian chuẩn hóa của mẫu Cs_2SnBr_6	79
Hình 3.21. Sơ đồ nguyên lý về sự hình thành exciton tự bẫy.	80
Hình 3.22. Sơ đồ minh họa nguyên lý về sự tách và chiếm giữ các quỹ đạo của Sn gây ra sự biến dạng giả Jahn–Teller của bát diện SnBr_6	81
Hình 4.1. Minh họa cấu trúc tinh thể của tinh thể perovskite $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$	83
Hình 4.2. Hình minh họa cấu trúc tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).	84
Hình 4.3. (a) Giản đồ nhiễu xạ XRD, (b) các đỉnh nhiễu xạ (222) của mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).	85
Hình 4.4. Kết quả phân tích giản đồ XRD,	86
Hình 4.5. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi giá trị hằng số mạng phụ thuộc thành phần x của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).	88
Hình 4.6. Đồ thị biểu diễn mối liên hệ giữa $\beta \cdot \cos\theta$ và $\sin\theta$ của các mẫu S0 đến S6.	89
Hình 4.7. Sự thay đổi ứng suất của mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).	90
Hình 4.8. Ảnh SEM của các tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).	92
Hình 4.9. Ảnh EDS của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).	93
Hình 4.10. Phổ Raman của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).	95
Hình 4.11. Đường làm khớp phổ Raman của mẫu S2 và S3.	96
Hình 4.12. Phổ hấp thụ của hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).	98
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.	99
Hình 4.14. Sự thay đổi năng lượng vùng cấm của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).	100
Hình 4.15. Phổ PL và PLE của các hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).	101

Hình 4.16. Sự thay đổi vị trí đỉnh phát xạ của các hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).	103
Hình 4.17. Sự thay đổi độ dịch Stokes và FWHM của phổ PL.....	104
Hình 4.18. Sơ đồ tọa độ cấu hình FE: exciton tự do; S-STE: exciton tự bẫy spin-singlet; T-STE: exciton tự bẫy spin-triplet; E_{st} : năng lượng bẫy; E_d : năng lượng giải phóng khỏi bẫy; ΔE : sự phân tách năng lượng giữa T-STE và S-STE; Hình nhỏ (góc dưới trái) thể hiện các mức năng lượng và các trạng thái điện tử cho trạng thái cơ bản; hình nhỏ (góc trên trái) thể hiện các mức năng lượng và các trạng thái điện tử cho các trạng thái kích thích (singlet spin và triplet spin).	105
Hình 4.19. Biểu đồ tọa độ màu CIE	106
Hình 4.20. Đường cong phân rã huỳnh quang	107

MỞ ĐẦU

Vật liệu bán dẫn đã đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển của khoa học kỹ thuật, đặc biệt trong các hệ thống năng lượng và thiết bị điện tử. Chúng không chỉ tạo tiền đề cho công nghệ thu nhỏ với hiệu suất cao mà còn góp phần phát triển các mạch điện tử phức tạp, ứng dụng rộng rãi trong thiết bị thông minh như máy tính, điện thoại, tivi, thiết bị gia dụng và hệ thống chiếu sáng [1–3]. Hơn nữa, vật liệu bán dẫn là nền tảng của năng lượng tái tạo, với vai trò quan trọng trong các công nghệ quang điện nhờ khả năng hấp thụ và phát xạ ánh sáng vượt trội [4]. Tuy nhiên, các vật liệu bán dẫn truyền thống vẫn còn tồn tại những hạn chế về hiệu suất, chi phí và tính ổn định. Để giải quyết những thách thức này, perovskite halogen kim loại (MHP) đã nổi lên như một vật liệu quang điện tử đầy hứa hẹn, được quan tâm nhiều hơn từ cộng đồng khoa học.

MHP có cấu trúc ABX_3 , trong đó X là halogen (Cl^- , Br^- , I^-); A là cation hóa trị 1 như Cs^+ , Rb^+ , hoặc các cation hữu cơ như $CH_3NH_3^+$ (MA^+) và $CH(NH_2)_2^+$ (FA^+); B là cation kim loại hóa trị 2 [5,6]. MHP sở hữu những đặc tính nổi bật như độ linh động hạt tải cao, thời gian sống dài và khối lượng hiệu dụng nhỏ và khả năng hấp thụ ánh sáng cao và phát xạ hẹp [7]. Đặc biệt, năng lượng vùng cấm của MHP có thể điều chỉnh dễ dàng thông qua thay đổi thành phần cấu trúc làm cho chúng thành vật liệu đa chức năng và có thể ứng dụng rộng rãi trong thực tiễn [8].

Một ưu điểm khác của vật liệu MHP là khả năng tổng hợp dễ dàng, giá thành thấp và tiềm năng phát triển ở quy mô công nghiệp. Nghiên cứu về vật liệu MHP khởi đầu từ những năm 1800, nhưng chỉ thực sự bùng nổ từ những năm 1990 [9]. Thành công đáng chú ý là ứng dụng MHP trong pin mặt trời perovskite (PSC) với hiệu suất tăng từ 4% lên hơn 25% chỉ sau vài thập kỷ nghiên cứu [10,11]. Hiện nay, các nghiên cứu tập trung vào các vật liệu MHP chứa chì (LHP) như $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br, I$) nhờ tính chất quang vượt trội. Tuy nhiên, các vật liệu LHP gặp thách thức lớn về độ ổn định và độc tính cao của chì (Pb), ảnh hưởng đến sức khỏe và môi trường [12,13]. Đây là vấn đề cấp thiết cần giải quyết để đưa MHP vào ứng dụng thực tiễn.

Trong những năm gần đây, các vật liệu MHP không chứa Pb trên cơ sở thiếc (Sn), germani (Ge), bismut (Bi), antimon (Sb), titan (Ti) đã được nghiên cứu, trong đó MHP chứa Sn (THP) như $CsSnX_3$, $MASnI_3$ nổi bật nhờ tính chất quang điện gần tương tự LHP nhưng ổn định hơn [14,15]. Tuy nhiên, vật liệu THP cũng gặp hạn chế lớn do ion Sn^{2+} dễ bị oxy hóa thành ion Sn^{4+} , làm giảm hiệu suất lượng tử huỳnh quang (PLQY) và độ ổn định [16]. Các hệ vật liệu THP kép lại có cấu trúc A_2SnX_6 (Sn ở trạng thái +4) đã chứng minh độ ổn định vượt trội, với tính chất phụ

thuộc vào các halogen trong cấu trúc [15,17]. Đáng chú ý, THP kép thể hiện sự hình thành trạng thái exciton tự bẫy (STE), dẫn đến dải phát xạ rộng và dịch Stokes lớn. Tuy nhiên, cơ chế hình thành STE chưa được làm rõ, đòi hỏi nghiên cứu sâu hơn để tối ưu hóa PLQY và mở rộng tiềm năng ứng dụng [18,19].

Từ những vấn đề đã nêu ra cho thấy các nghiên cứu tính chất quang của vật liệu perovskite Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) vẫn mang tính thời sự, nên chúng tôi lựa chọn **“Perovskite $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$): nghiên cứu chế tạo, động học phonon và tính chất quang”** làm đề tài nghiên cứu cho luận án.

Mục tiêu của luận án

Chế tạo được các tinh thể kép thay thế các halogen với các tỉ lệ khác nhau $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$);

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 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$);

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

Nội dung của luận án

Chế tạo các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) theo thiết kế;

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

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

Ảnh hưởng của các gốc halogen lên đặc trưng quang của các cấu trúc tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$);

Phương pháp nghiên cứu của luận án

Các nội dung nghiên cứu chính trong luận án sẽ được thực hiện bằng phương pháp thực nghiệm, kết hợp với việc khai thác các thông tin lý thuyết từ các nghiên cứu gần đây.

Hình dạng, cấu trúc tinh thể, tính chất quang và tính chất dao động của các mẫu sẽ được khảo sát bằng các kỹ thuật như TEM, HR-TEM, XRD, hấp thụ quang, huỳnh quang (PL), PL phân giải theo thời gian, và tán xạ Raman.

Tính toán lý thuyết dựa trên cấu hình thực nghiệm của các mẫu tinh thể. Kết quả tính toán cung cấp thông tin về sự ổn định, tính chất hóa học, cấu trúc, và quá trình động học chuyển dời quang.

Các kết quả lý thuyết gần đây là cơ sở để phân tích, giải thích các hiện tượng thu được trong các thí nghiệm thực nghiệm.

Ý nghĩa khoa học của luận án

Luận án này tập trung vào việc chế tạo thành công các tinh thể perovskite $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) bằng phương pháp hóa học. Kết quả luận án có ý nghĩa quan trọng trong nghiên cứu về các tinh thể perovskite kép không Pb, mở ra hướng đi mới cho các vật liệu này, điều này là tất yếu trong bối cảnh yêu cầu cao về sự an toàn cho con người và môi trường.

Nghiên cứu này còn cung cấp sự hiểu biết sâu sắc về các đặc trưng của perovskite kép trên cơ sở Sn, mở rộng khả năng ứng dụng trong thực tiễn như PSC, LED, cảm biến quang học và laze.

Bên cạnh đó, kết quả luận án cũng góp phần bổ sung nền tảng cho các nghiên cứu thực nghiệm chế tạo tinh thể perovskite không Pb trên cơ sở các nguyên tố khác và có thể được thực hiện trong nước.

Cuối cùng, luận án này sẽ góp phần xây dựng một hệ thống kiến thức đầy đủ hơn về các vật liệu perovskite nói chung và các vật liệu perovskite không chứa Pb nói riêng.

Những đóng góp mới của luận án

Đã chế tạo thành công hệ vật liệu perovskite kép $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 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 cấm của các tinh thể này là bằng 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 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) đã được xác định thực nghiệm từ phổ hấp thụ.

Đã xác định cơ chế phát quang exciton tự hủy 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.

Bố cục của luận án

Ngoài phần mở đầu, kết luận và tài liệu tham khảo, luận án được chia thành 4 chương:

Chương 1: Tổng quan về vật liệu perovskite halogen kim loại.

Chương 2: Thực nghiệm.

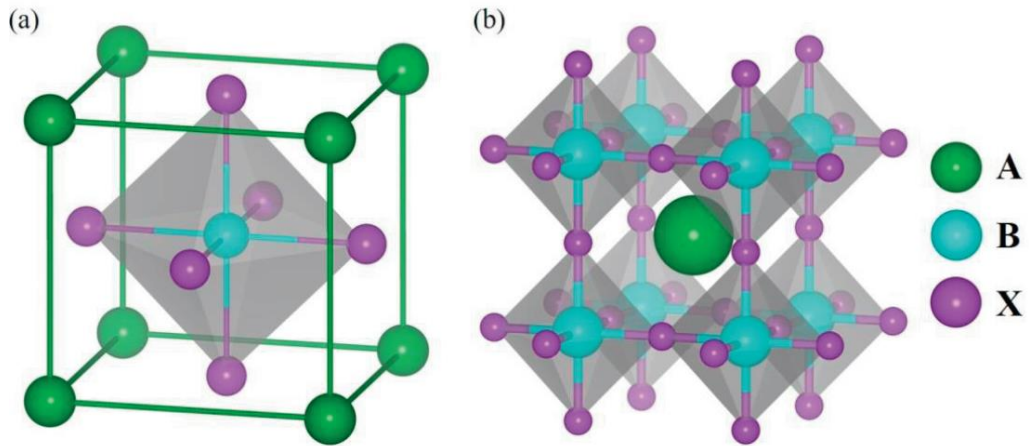
Chương 3: Kết quả chế tạo và tính chất quang của các tinh thể Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)

Chương 4: Đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của các tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU PEROVSKITE HALOGEN KIM LOẠI

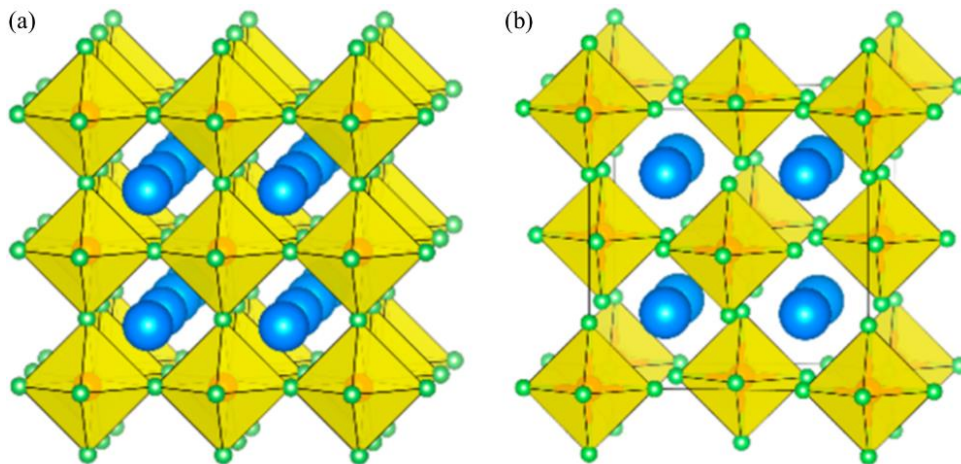
1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu Perovskite

Cấu trúc perovskite được phát hiện đầu tiên vào năm 1839 bởi Gustav Rose qua nghiên cứu khoáng vật canxi titanat CaTiO_3 . Thuật ngữ “**perovskite**” được đặt theo tên nhà khoáng vật học Lev A. Perovski [20]. Cấu trúc tinh thể perovskite ABX_3 được minh họa ở Hình 1.1 (a), cation A nằm ở các đỉnh của ô mạng lập phương, cation B ở vị trí tâm khối, và các anion X chiếm đóng ở các vị trí tâm mặt.



Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể perovskite ABX_3 lập phương: (a) ô mạng cơ sở; (b) siêu ô mạng gồm 8 khối bát diện $[\text{BX}_6]$ [21].

Hình 1.1 (b) trình bày siêu ô mạng gồm 8 khối bát diện $[\text{BX}_6]$. Cấu trúc perovskite lý tưởng được hình thành từ mạng ba chiều của các khối bát diện này với các cation ở vị trí B nằm trong các khoảng giữa. Tùy theo số oxy hóa của cation, các loại perovskite có thể hình thành như $\text{A}^+\text{B}^{5+}\text{X}_3^{2-}$; $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{X}_3^{2-}$ và $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{X}_3^{2-}$ [21].



Hình 1.2. Cấu trúc tinh thể của perovskite: (a) ABX_3 và (b) A_2BX_6 (các hình cầu màu xanh lá cây, cam và xanh dương tương ứng với các ion X, B, A) [22].

Ngoài ra, một biến thể cấu trúc perovskite kép tương tự như cấu trúc perovskite đơn, nhưng điểm khác biệt là có hai cation kim loại khác nhau được sắp xếp có trật tự ở vị trí B, với công thức hóa học chung là $A_2BB'X_6$, hoặc một nửa số cation B trong cấu trúc ABX_3 bị khuyết, dẫn đến việc các cation B còn lại sắp xếp lại theo công thức $A_2B^{IV}X_6$ (Hình 1.2). Do các khối bát diện $[BX_6]^{2-}$ tách biệt và thiếu cấu hình điện tử s^2p^0 , vùng hóa trị (VB) của các tinh thể A_2BX_6 chủ yếu được tạo thành từ các orbital p của halogen [22].

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

Hợp chất perovskite halogen kim loại (MHP) có cấu trúc ABX_3 , trong đó A là kim loại (Xesi (Cs^+) và Rubidi (Rb^+)) hoặc phân tử hữu cơ ($(CH_3NH_3^+, MA^+)$, $(CH(NH_2)^+, FA^+)$) hóa trị một; B là các cation kim loại hóa trị 2 như chì (Pb^{2+}), thiếc (Sn^{2+}), gecmani (Ge^{2+}), đồng (Cu^{2+}), bismut (Bi^{3+}), antimon (Sb^{3+}), titan (Ti^{4+}), palladium (Pd^{4+}), và X là các anion halogen như clorua (Cl^-), bromua (Br^-), iodua (I^-) [23–25]. Một cấu trúc tinh thể MHP phải thỏa mãn các điều kiện: (i) tính hợp thức theo công thức hóa học ABX_3 ; (ii) vị trí B được phối trí với 6 anion tạo thành các khối bát diện BX_6 ; (iii) các khối bát diện BX_6 liên kết với nhau một cách đồng [26]. Về mặt lý thuyết, cấu trúc perovskite có thể thỏa mãn tính hợp thức theo công thức hóa học, nhưng không phải tất cả đều ổn định về mặt tinh thể học. Sự ổn định tinh thể trong cấu trúc có thể được dự đoán thông qua hai hệ số đặc trưng đó là dung sai Goldschmidt t và số bát diện μ được xác định qua các hệ thức (1.1) và (1.2) [27]:

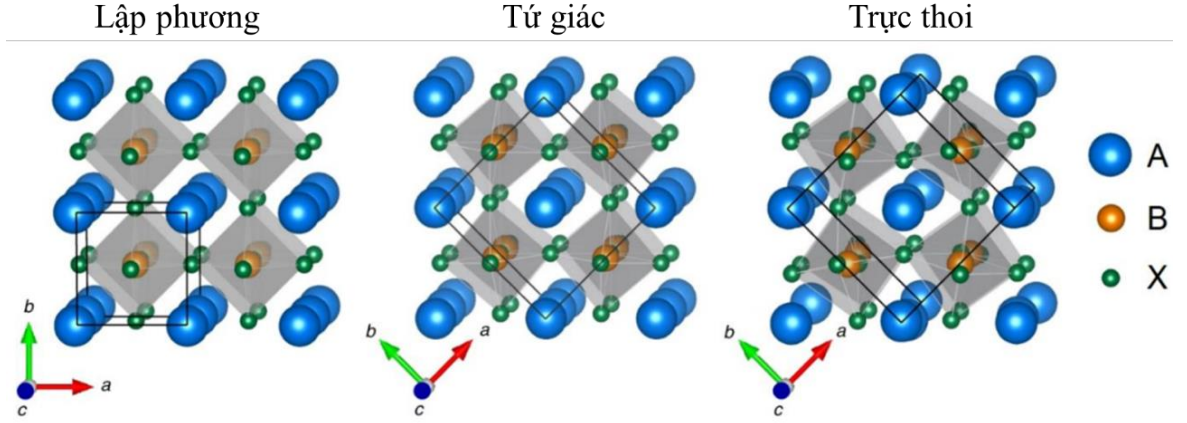
$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1.1)$$

$$\mu = \frac{r_A}{r_X}, \quad (1.2)$$

trong đó, r_A , r_B và r_X lần lượt là các bán kính ion của các nguyên tố A, B và X.

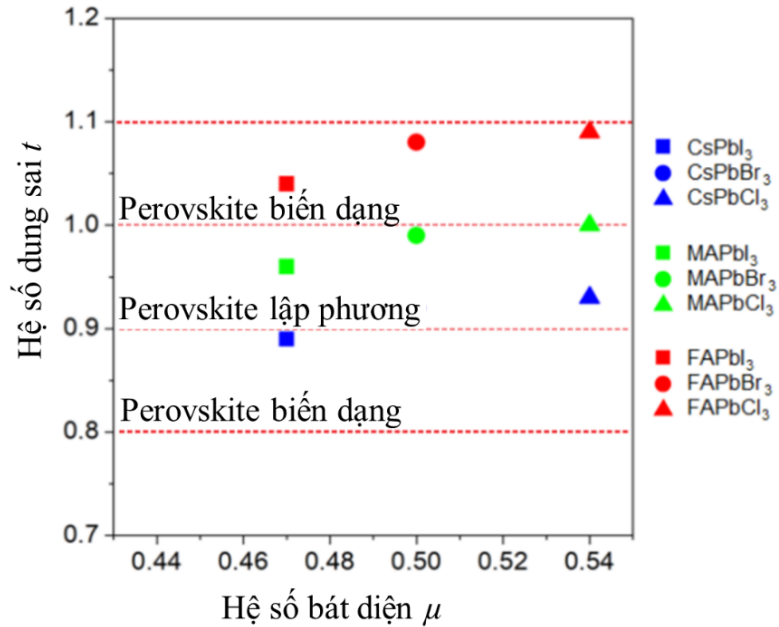
Hệ số dung sai Goldschmidt t định lượng sự phù hợp giữa các bán kính ion để cấu trúc mạng perovskite ổn định. Dựa trên giả thuyết “*giả thuyết không dao động*”, Victor M. Goldschmidt đã đưa ra lý thuyết mô tả cấu trúc perovskite được sắp xếp bởi các nguyên tử sao cho số anion đạt được tối đa khi liên kết với mỗi cation [27]. Tinh thể perovskite với cấu trúc lập phương lý tưởng có hệ số dung sai bằng 1. Khi $t > 1$, tinh thể thường có cấu trúc tứ giác hoặc lục giác, với $t < 1$ thì các tinh thể có cấu trúc trục thoi hoặc không còn duy trì cấu trúc perovskite, như được minh họa ở Hình 1.3 [28]. Sự thay đổi cấu trúc tinh thể này thường chịu ảnh hưởng từ các yếu tố khác nhau như bán kính ion, tương tác tĩnh điện, thành phần hóa học, hay hiệu ứng Jahn–Teller [29]. Tính không hợp thức hóa học trong công thức ABX_3 có thể dẫn đến sự thiếu hoặc thừa các nguyên tố sẽ làm biến đổi cấu trúc tinh

thể. Hiệu ứng Jahn–Teller thường xuất hiện ở các tinh thể có ion hoạt động tại vị trí B, làm thay đổi độ dài các liên kết trong khối bát diện, dẫn đến sự biến dạng cấu trúc tinh thể [30]. Kết quả là các cấu trúc perovskite có thể hình thành nhiều pha tinh thể khác nhau (Hình 1.3).



Hình 1.3. Minh họa các cấu trúc perovskit lập phương, tứ giác và trực thoi [30].

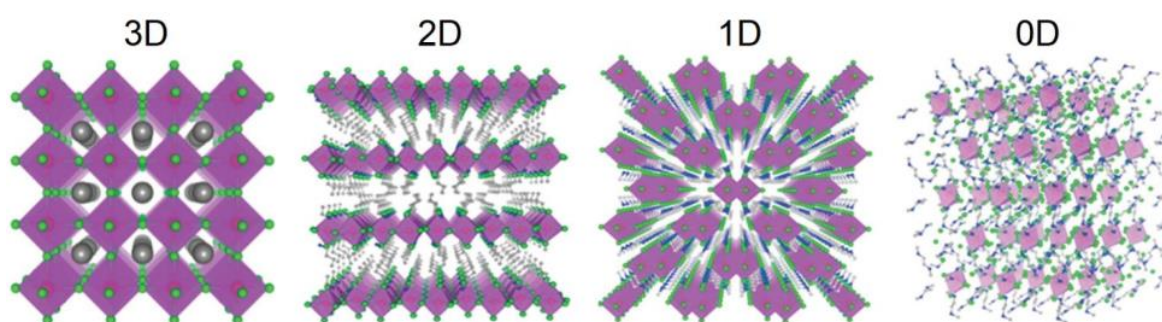
Về mặt thực nghiệm, các hệ số dung sai t và hệ số bát diện μ của các cấu trúc tinh thể perovskite với pha lập phương ổn định nằm trong khoảng $0,75 < t < 1,0$ và $0,45 < \mu < 0,90$. Trong khi đó, đối với các hợp chất MHP, hệ số dung sai có giá trị lớn hơn, dao động trong khoảng $0,8 < t < 1,1$ như được thể hiện ở Hình 1.4 [28].



Hình 1.4. Hệ số dung sai của một số tinh thể MHP khác nhau [28].

Khi hệ số dung sai t nằm ngoài khoảng ổn định hoặc các ion cấu thành có số oxi hóa không phù hợp với các điều kiện hóa trị của hợp thức ABX_3 , cấu trúc tinh thể mới sẽ được hình thành từ sự sắp xếp lại của ô mạng cơ sở gồm các khối bát diện $[BX_6]^{n-}$ liên kết qua các góc, cạnh hoặc mặt, trong khi các cation A được xếp

xung quanh và giữ khoảng cách với các khối vô cơ. Mặt khác, dựa trên kiểu liên kết giữa khối bát diện, các cấu trúc này có thể được phân loại thành tinh thể perovskite không chiều (0D), một chiều (1D), hai chiều (2D), và ba chiều (3D) như được minh họa ở Hình 1.5 [31]. Trong cấu trúc 3D, các khối bát diện được liên kết với tất cả các hướng, tạo ra một mạng liên tục của các liên kết ion halogen và kim loại, và giữa các khoảng trống trong mạng này là vị trí định xứ của các cation A. Đối với tinh thể 2D, các ô mạng đơn vị được tạo thành từ các lớp bát diện phẳng hoặc xếp chồng lên nhau. Trong tinh thể 1D, các ô mạng đơn vị được cấu trúc từ các chuỗi khối bát diện, có thể thẳng hoặc dích dắc. Đối với tinh thể 0D, các khối bát diện bị cô lập hoàn toàn hoặc kết nối trong các cụm nhỏ.



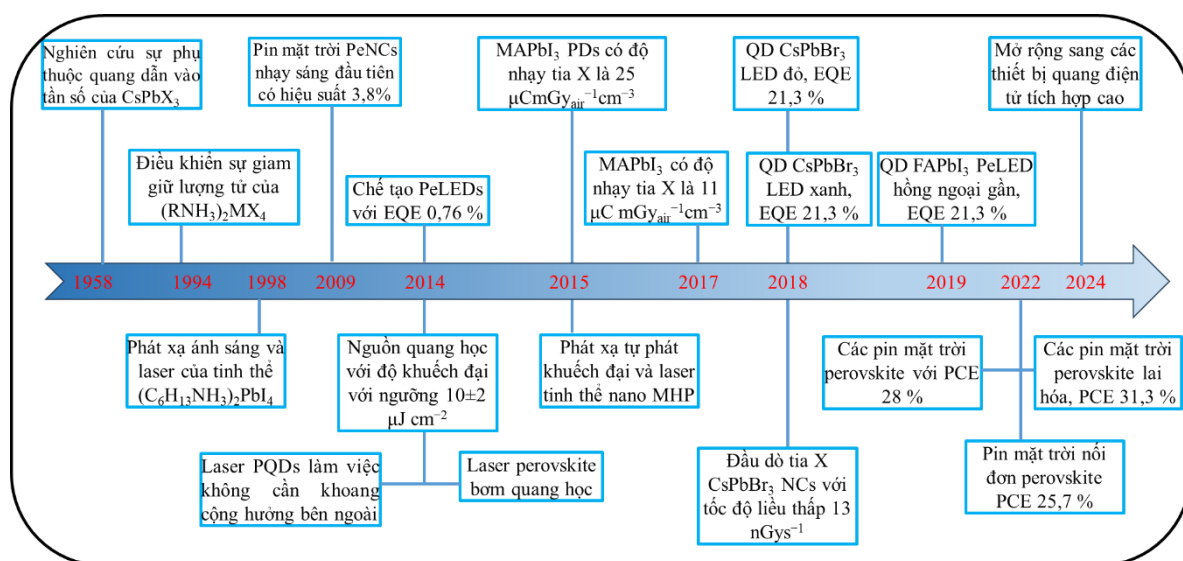
Hình 1.5. Cấu trúc tinh thể của các perovskite thấp chiều [31].

1.3. Tính chất quang của vật liệu perovskite kim loại

Các vật liệu MHP đã nổi lên trong lĩnh vực quang điện tử hơn một thập kỷ qua. Các công nghệ quang điện tử tiên tiến dựa trên MHP, như pin mặt trời perovskite (PSC), diode phát quang (LED), cảm biến quang (PD) và laser, với hiệu quả đáng chú ý, là nhờ vào các tính chất quang điện hấp dẫn của chúng [32]. Nổi bật nhất là các vật liệu perovskite đơn ABX_3 với các thành phần như $A = HC(NH_2)_2^+$ (FA), $CH_3NH_3^+$ (MA), Cs^+ ; $B = Pb^{2+}$, Sn^{2+} ; $X = I^-$, Cl^- , Br^- , chúng sở hữu những ưu điểm như dễ chế tạo, chi phí thấp, khả năng điều chỉnh linh hoạt các tính chất quang phù hợp cho nhiều ứng dụng quang điện với hiệu suất cao và quy mô công nghiệp.

Vật liệu MPH bắt đầu được nghiên cứu cho các ứng dụng quang điện vào những năm 1950, với các tinh thể màu $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br$) thể hiện các đặc trưng quang dẫn phụ thuộc tần số, bước đầu chứng minh tính chất đặc biệt của nó [33]. Đến đầu những năm 1990, nhóm nghiên cứu của Mitzi đã khảo sát các MHP trên cơ sở Sn với các lớp cấu trúc giống giam giữ lượng tử khi có mặt các cation alkylammoni, thể hiện các đặc trưng giam giữ exciton rõ ràng và cho thấy tiềm năng ứng dụng cho LED và bóng bán dẫn [34].

Những quan sát đầu tiên về sự phát quang và laze với các tinh thể $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ cũng được báo cáo [35]. Tiếp đó, với sự ra đời của PSC đầu tiên với hiệu suất chuyển đổi năng lượng (PCE) là 3,8% [36] đã tạo tiền đề cho “con số *perovskite*” với trọng tâm nghiên cứu ứng dụng PSC và thành công trong việc cải thiện PCE [37]. Sự đột phá này đã tạo bước ngoặt thúc đẩy các nhà khoa học tiếp tục khảo sát và tìm kiếm các tính chất quang điện mới của các vật liệu MHP, như khả năng thay đổi năng lượng vùng cấm, độ dài khuếch tán hạt tải, hấp thụ ánh sáng mạnh, mật độ sai hỏng thấp và một số đặc trưng khác [38].



Hình 1.6. Quá trình phát triển của vật liệu MHP cho ứng dụng quang điện tử [39].

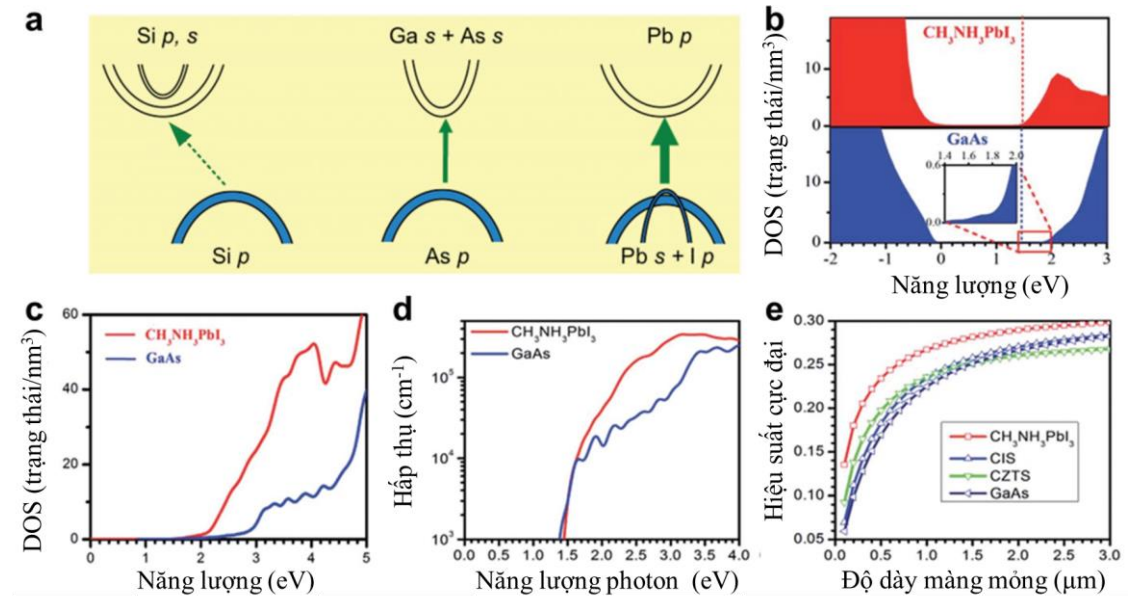
Sự phát triển của vật liệu MHP đã chứng minh những bước tiến bộ đáng kể được tóm tắt qua các mốc thời gian như được thể hiện ở Hình 1.6. Kết quả cho thấy các MHP đã chứng tỏ tính hiệu quả cho các ứng dụng như các LED màu xanh lá cây, đỏ và hồng ngoại với các hiệu suất lượng tử ngoài (EQE) đạt tới 20,3%, 21,3% và 21,6% [40,41]; đầu dò tia X với nano tinh thể (NC) CsPbBr_3 đã được thực hiện với tốc độ liều thấp là 13 nGys^{-1} [42]; PCE đã được chứng nhận trong PSC đã lên đến 31,3% [43]. Điều này đã chứng minh rằng các tính chất quang điện của những vật liệu MHP đã tạo ra được nhiều định hướng mới cho cộng đồng khoa học có thể khai thác.

1.3.1. Tính chất quang của vật liệu Perovskite halogen chì

Các vật liệu LHP có công thức APbX_3 đã được tập trung nghiên cứu nhiều trong những năm qua. Các ứng dụng của vật liệu này trong nhiều thiết bị quang điện, nhờ vào tính chất quang dễ điều khiển, hiệu suất lượng tử (PLQY) cao. Các tính chất quang nổi trội của chúng như hệ số hấp thụ ánh sáng cao khoảng 10^5 cm^{-1} , độ linh động hạt tải cao, thời gian sống dài đến $1 \mu\text{s}$, độ dài khuếch tán hạt tải lên đến $1 \mu\text{m}$, mật độ bẫy hạt tải thấp (10^{15} – 10^{16} cm^{-3}), năng lượng liên kết exciton nhỏ,

và năng lượng Urbach thấp khoảng 12,6 meV [44,45]. Những đặc tính này là do sự kết hợp của các yếu tố như tính đối xứng trong cấu trúc (điển hình các vật liệu này thuộc nhóm đối xứng O_h), sự đa dạng số chiều điện tử, các cấu hình điện tử đặc biệt của Pb với các cặp điện tử Pb 6s và Pb 6p không tham gia hoạt động, sự liên kết mạnh giữa spin và quỹ đạo (SOC), sự sắp xếp các cation phân cực, và bản chất hóa học của các halogen khác nhau.

Hệ số hấp thụ ánh sáng cao có ý nghĩa quan trọng, đặc biệt đối với các ứng dụng quang điện như PSC và LED. Các vật liệu perovskite $APbX_3$ có giá trị hệ số hấp thụ ánh sáng cực lớn [46], giúp cho các linh kiện PSC trên cơ sở LHP đạt hiệu suất tối ưu với lớp hấp thụ chỉ khoảng 500 nm, mỏng hơn rất nhiều so với các lớp hấp thụ trong các công nghệ quang điện khác như GaAs, $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS), và CdTe [47]. Hình 1.7 (a) thể hiện khả năng hấp thụ ánh sáng của các vật liệu quang thể hệ đầu tiên (Si), thể hệ thứ hai (GaAs), và perovskite ($MAPbI_3$) thông qua sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng [48].

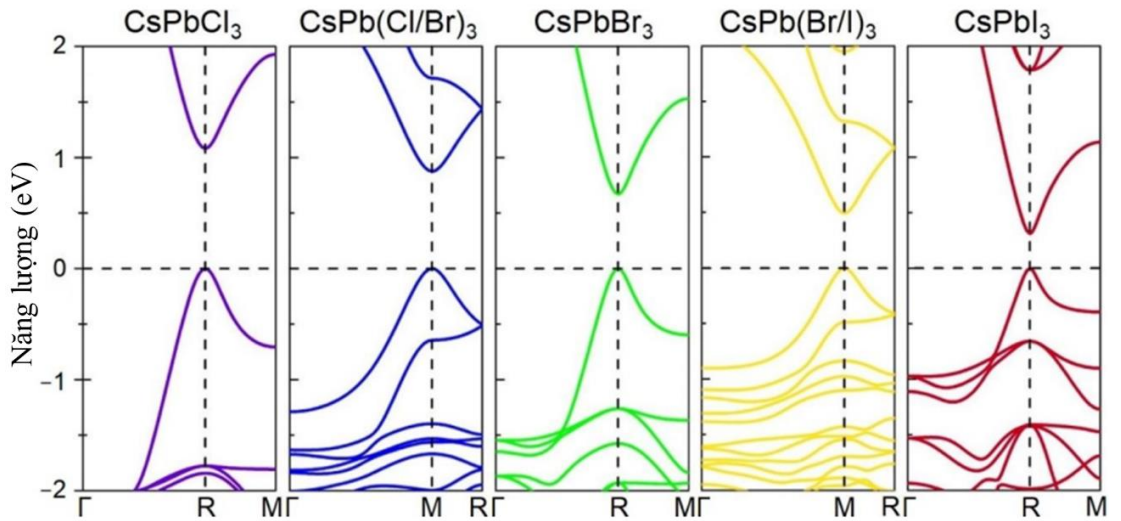


Hình 1.7. (a) Sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng của các vật liệu Si (bên trái), GaAs (giữa) và $MAPbI_3$ (bên phải) [48], (b) Mật độ trạng thái của tinh thể $MAPbI_3$ và GaAs, (c) Mật độ trạng thái kết hợp của mẫu $MAPbI_3$ và GaAs, (d) Hấp thụ quang của của $MAPbI_3$ và GaAs, (e) Hiệu suất cực đại của các vật liệu $MAPbI_3$, CIS, CZTS và GaAs theo độ dày màng [49].

Sự hấp thụ ánh sáng chủ yếu được xác định bởi hai yếu tố là xác suất chuyển dời điện tử giữa các mức năng lượng và mật độ trạng thái tổng, yếu tố này xác định sự chồng lấp của các mức năng lượng giữa vùng hóa trị và vùng dẫn cho phép xảy ra các chuyển dời điện tử [50]. Đối với hệ vật liệu Si, sự hấp thụ ánh sáng thấp là do các chuyển dời bị cấm giữa bờ vùng, do bản chất là vùng cấm nghiêng [49]. Trong

khi đó, các chất như GaAs và LHP (MAPbI_3 , $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$) có vùng cấm thẳng, cho phép giữa các chuyển dời điện tử dễ dàng hơn giữa các bờ vùng. Đáy vùng dẫn (CB) trong GaAs chủ yếu được hình thành từ các quỹ đạo Ga 4s, trong khi đó đáy CB của MAPbI_3 chủ yếu được đóng góp từ các quỹ đạo Pb 6p, có sự phân tán thấp hơn so với các obitan s (Hình 1.7 (b)). Điều này giúp cho các mẫu MAPbI_3 có mật độ trạng thái tổng (JDOS) cao hơn đáng kể, làm cho nó hấp thụ ánh sáng mạnh hơn so với GaAs (Hình 1.7 (c,d)). Kết quả từ các ứng dụng PSC cho thấy PCE tối đa của MAPbI_3 theo tính toán lý thuyết, vượt trội hơn so với GaAs, CIS và CZTS ở bất kỳ độ dày lớp hấp thụ nào trong khoảng 3 μm (Hình 1.7 (e)) [50].

Một đặc tính quan trọng của các tinh thể LHP là khối lượng hiệu dụng thấp của hạt tải, giúp tăng độ linh động, kéo dài độ dài khuếch tán và giảm tái hợp không phát xạ. Mặc dù các bờ vùng năng lượng từ obitan p thường có khối lượng hiệu dụng lớn, nhưng trong tinh thể APbX_3 , khối lượng hiệu dụng lại nhỏ nhờ hiệu ứng liên kết spin-quỹ đạo (SOC) mạnh [43]. Các nano tinh thể perovskite halide chì (NC LHP) có vùng cấm thẳng, nhưng đáy CB và đỉnh VB không nằm ở điểm Γ như nhiều chất bán dẫn thông thường, mà định xứ tại biên vùng Brillouin, như được minh họa ở Hình 1.8 [31]. Do Pb và halogen (đặc biệt là I) là các nguyên tố nặng, hiệu ứng SOC trong các NC LHP này rất mạnh, làm ảnh hưởng đến cấu trúc vùng năng lượng của chúng. Với đặc tính điện tử loại p , các tương tác SOC là chủ yếu và ảnh hưởng mạnh đến CB, gây ra sự phân tách CB thành hai trạng thái riêng biệt với momen động lượng toàn phần J khác nhau, $3/2$ cho vùng trên và $1/2$ cho vùng dưới [51].

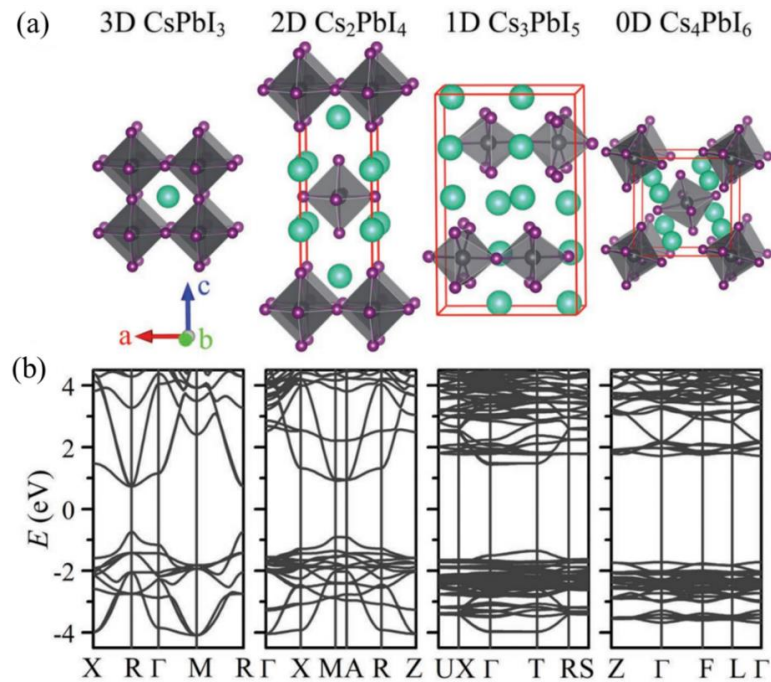


Hình 1.8. Cấu trúc vùng năng lượng của perovskite CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [31].

Hiện tượng này tương tự sự lượng tử hóa năng lượng trong các hợp chất bán dẫn truyền thống, nhưng ở các NC LHP, đáy CB có cấu trúc đảo ngược so với bán dẫn thông thường. Sự tách các tương tác SOC làm hạ thấp đáy CB, giảm độ rộng

vùng cấm xuống khoảng 1 eV, đồng thời tăng cường sự phân tán năng lượng trong không gian vectơ $\mathbf{k}$, làm cho đáy CB và đỉnh VB dịch chuyển khỏi điểm ban đầu của vùng Brillouin [52]. Đỉnh VB, chủ yếu hình thành từ các obitan p của ion halogen X, bị ảnh hưởng mạnh bởi sự thay đổi halogen (Cl sang I), làm giảm độ rộng vùng cấm do giảm độ âm điện và tăng độ dài liên kết [53]. Khi khoảng cách giữa B và X tăng, đáy CB hạ thấp vì các điện tử bị giam giữ ít hơn, trong khi đỉnh VB nâng lên do mức p của halogen tăng. Sự giảm độ rộng vùng cấm chủ yếu do đỉnh VB dịch chuyển lên, thay vì đáy CB dịch chuyển xuống, nhờ sự giam giữ điện tử và sự lai hóa yếu giữa obitan s của B và p của X.

Ngoài ra, sự đa chiều của các trạng thái điện tử là một yếu tố quan trọng quyết định các tính chất quang điện tử của chất bán dẫn [54]. Đặc trưng này mô tả mức độ định xứ của các điện tử và sự tương tác với nhau khi chúng di chuyển trong không gian bị giam giữ ở các chiều khác nhau, và các trạng thái năng lượng tương ứng. Mức độ liên kết và sự xen phủ của các obitan điện tử quyết định sự đa chiều này. Các vật liệu nano tinh thể perovskite (PeNC) thường thể hiện khả năng kiểm soát và điều chỉnh sự đa chiều điện tử hiệu quả hơn so với các nano tinh thể có cấu trúc thông thường khác [55].

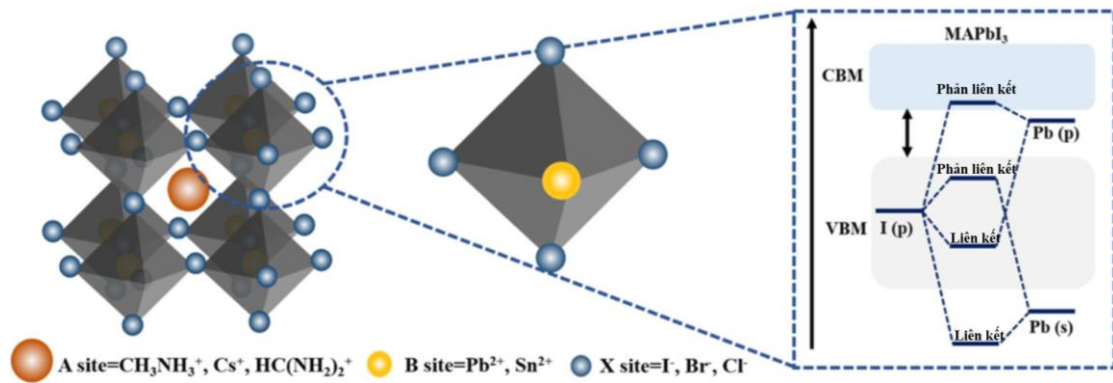


Hình 1.9. (a) Cấu trúc tinh thể, (b) cấu trúc vùng năng lượng của các tinh thể CsPbI₃, Cs₂PbI₄, Cs₃PbI₅ và Cs₄PbI₆ [56].

Các tính chất quang điện của vật liệu được phân tích dựa trên cấu trúc đa chiều của chúng, bởi vì có mối liên hệ chặt chẽ giữa cấu trúc đa chiều và sự đa chiều của các trạng thái điện tử [57]. Khi cấu trúc của vật liệu bị giảm số chiều thì độ linh động và khả năng tương tác giữa các điện tử cũng giảm theo. Điều này dẫn

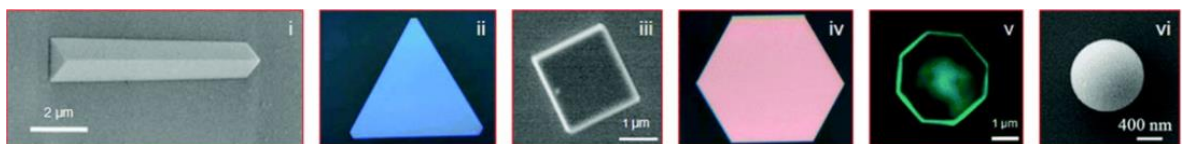
đến sự thay đổi của các tính chất quang học và điện tử, như sự hấp thụ ánh sáng, sự phát quang và độ dẫn điện. Hình 1.9 (a) cho thấy các vật liệu CsPbI_3 , Cs_2PbI_4 , Cs_3PbI_5 và Cs_4PbI_6 có số chiều cấu trúc khác nhau tương ứng là 3D, 2D, 1D và 0D. Kết quả tính toán cho thấy giá trị năng lượng vùng cấm tăng lên khi số chiều giảm lần lượt là 1,48 eV, 1,90 eV, 2,80 eV và 3,44 eV tương ứng với cấu trúc 3D, 2D, 1D và 0D (Hình 1.9 (b)) [56].

Trong cấu trúc vùng năng lượng của các vật liệu LHP, cả CB và VB đều được hình thành từ tương tác phản liên kết σ^* giữa abitan của Pb và halogen như được trình bày ở Hình 1.10 [43]. Cấu hình điện tử của ion Pb^{2+} ($6s^26p^0$) và X^{-1} (np^6) quyết định đến sự hình thành CB từ xen phủ giữa quỹ đạo Pb $6p$ và X np , trong khi VB là sự đóng góp của xen phủ giữa quỹ đạo Pb $6s$ và X np [53]. Kết quả là CB có đặc tính p mạnh và VB có đặc tính s. Cation A chỉ ảnh hưởng gián tiếp đến cấu trúc vùng năng lượng thông qua biến dạng mạng tinh thể, không trực tiếp tham gia hình thành vùng năng lượng [58].



Hình 1.10. Sơ đồ minh họa về sự hình thành cấu trúc điện tử của LHP [43].

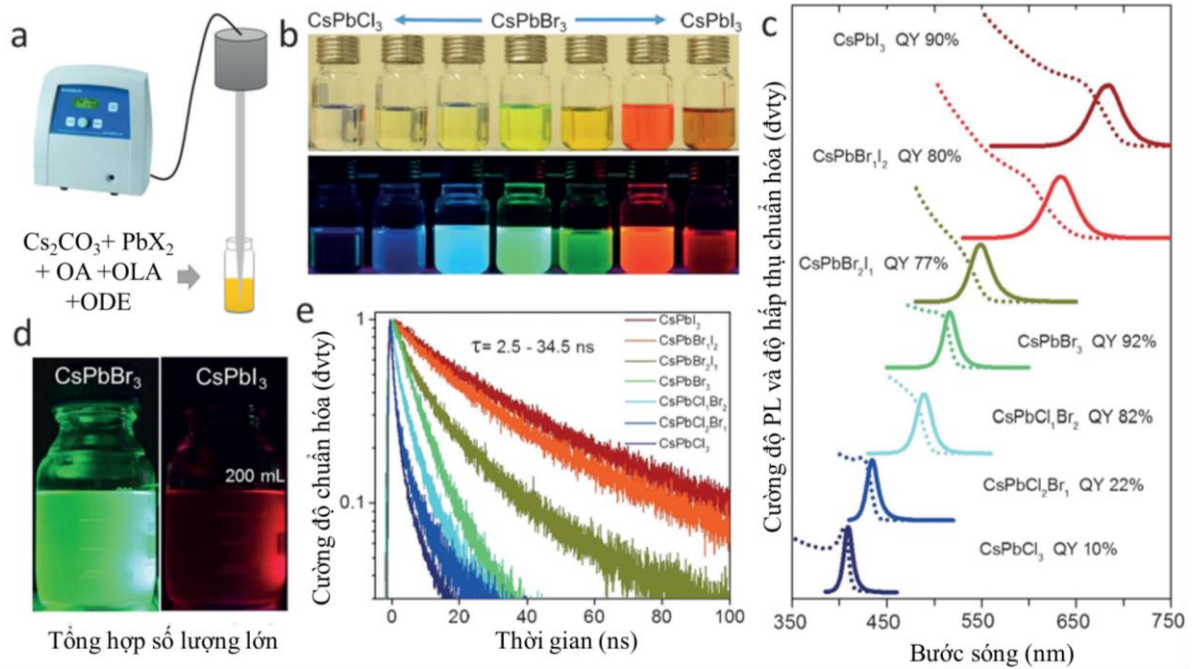
Hơn nữa các vật liệu LHP đã cho thấy các tính chất quang với hiệu suất PL QY cao trong các cấu trúc nano do hiệu ứng giam giữ lượng tử và mật độ sai hỏng thấp. Năng lượng vùng cấm và các tính chất quang có thể được điều chỉnh tùy thuộc vào kích thước và hình dạng của các cấu trúc nano perovskite khác nhau (Hình 1.11) [59].



Hình 1.11. Các tinh thể perovskite với các hình thái học khác nhau, 1D (i) dây nano, 2D (ii) hình tam giác, (iii) hình tứ giác, (iv) hình lục giác, (v) hình bát giác và 3D (vi) hạt cầu micro [59].

Đặc biệt khả năng điều khiển tính chất quang từ vùng nhìn thấy đến vùng hồng ngoại gần bằng cách thay đổi thành phần halogen khác nhau như được thể

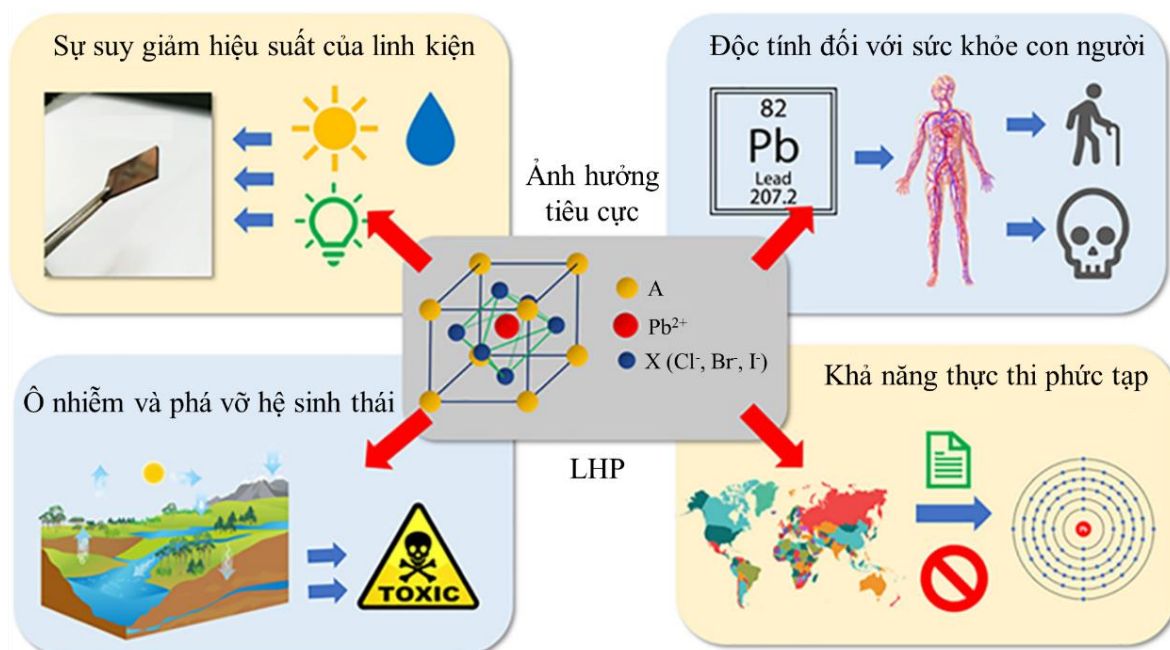
hiện ở Hình 1.12 [59]. Tính linh hoạt của các đặc tính quang học theo thành phần này là một trong những lợi thế quan trọng nhất của MHP so với các vật liệu bán dẫn khác cho các ứng dụng thực tế khác nhau. Sự đột phá trong PSC LHP bắt đầu vào năm 2012 và LED vào năm 2014 đã thúc đẩy làn sóng nghiên cứu mạnh kéo dài đến nay. PCE của SC trên cơ sở LHP tăng từ 3,8% lên hơn 26% [39], EQE của các LED đỏ, xanh lá cây và xanh dương đã tăng lên lần lượt 25,8%, 30,8% và 18% [60].



Hình 1.12. (a) Phương pháp tổng hợp bằng siêu âm CsPbX₃, (b) Ảnh chụp các dung dịch keo CsPbX₃ dưới ánh sáng mặt trời (trên) và ánh sáng UV 367 nm (dưới), (c) Phổ UV/Vis và PL và PLQY, (d) các mẫu CsPbBr₃ và CsPbI₃ dưới ánh sáng UV, (e) động học phân rã huỳnh quang [61].

Tuy nhiên, các vật liệu LHP vẫn phải đối mặt với những thách thức lớn như được minh họa trong Hình 1.13: (i) Các linh kiện sử dụng vật liệu LHP rất nhạy với độ ẩm, nhiệt độ và ánh sáng, dẫn đến sự phân hủy nhanh chóng của vật liệu, làm thay đổi các thông số hoạt động và giảm hiệu suất linh kiện theo thời gian; (ii) Sự rò rỉ Pb từ các linh kiện tác động lớn đến môi trường và hệ sinh thái; (iii) Pb là một chất độc có thể gây hại đến cơ thể sống, gây những tổn thương dài hạn, thậm chí có thể gây tử vong; (iv) Các quy định chặt chẽ về an toàn và mức độ được sử dụng Pb ở một số quốc gia, nên khả năng mở rộng và phát triển ứng dụng các công nghệ liên quan đến vật liệu chứa Pb ra thị trường hạn chế [62]. Vì lý do này, nhiều nhà khoa học vẫn phải nỗ lực nghiên cứu tìm kiếm các vật liệu mới có thể thay thế được vật liệu LHP mà vẫn giữ được các đặc tính quang điện ưu việt. Tuy nhiên, đã có những kết quả nghiên cứu đáng chú ý về các tính chất quang học và điện học của

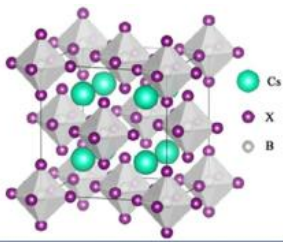
vật liệu thay thế, nhưng PLQY và hiệu suất của các linh kiện PSC, LED dựa trên vật liệu LFHP vẫn chưa thể sánh được với các linh kiện sử dụng LHP [43].



Hình 1.13. Sơ đồ minh họa các tác động của Pb trong các vật liệu LHP [63].

1.3.2. Tính chất quang của Perovskite halogen không chì

Gần đây cùng với sự phát triển của các nghiên cứu vật liệu LHP, thì những nghiên cứu về vật liệu perovskite không Pb (LFHP) cũng đã được quan tâm. Các kết quả báo cáo cho thấy nhiều tiến bộ đáng kể và mở ra tiềm năng ứng dụng lớn, tuy nhiên, các vật liệu LFHP cho thấy PLQY thấp và độ ổn định chưa cao, đây là những khó khăn của hệ vật liệu này.

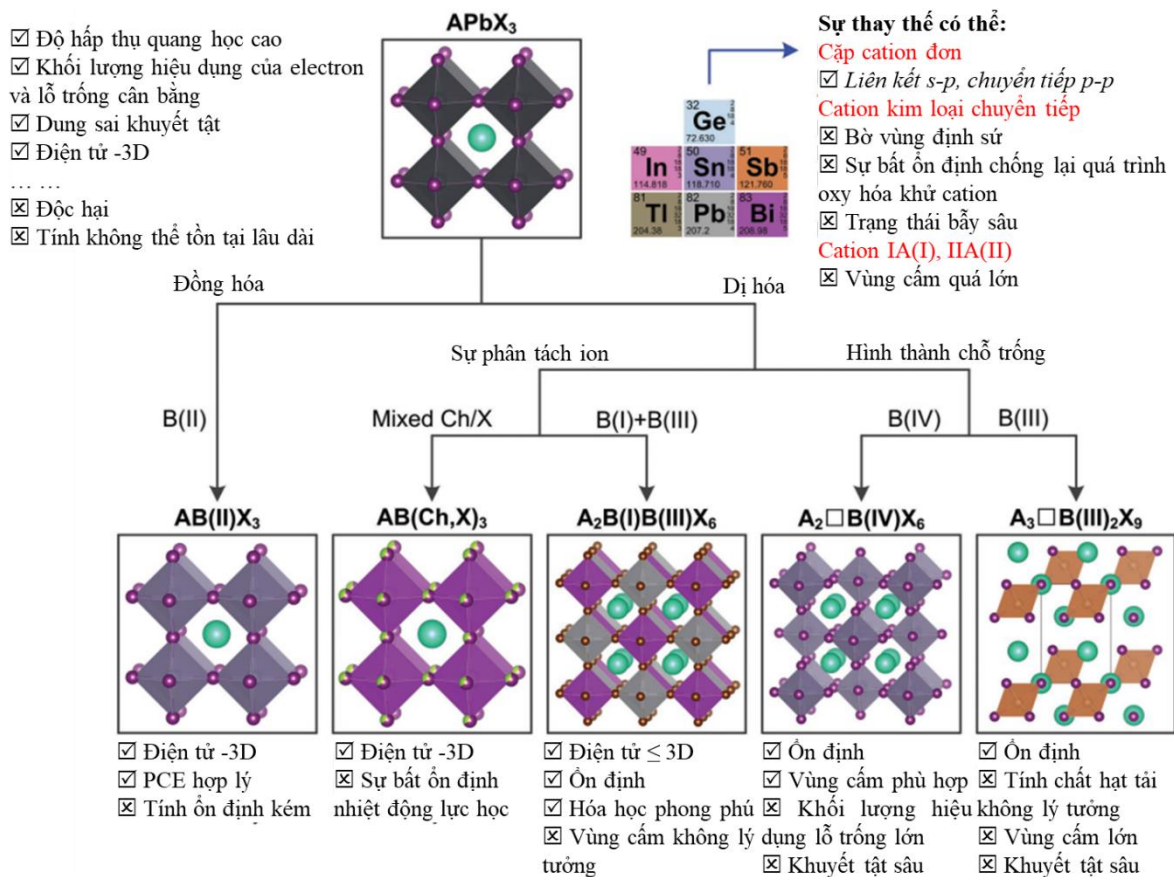


1 H																	2 He	
3 Li	4 Be																	10 Ne
11 Na	12 Mg																	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57-71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
Lanthanides		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			

Hình 1.14. Bảng tuần hoàn thể hiện các nguyên tố tiềm năng thay thế Pb [39].

Các nguyên tố hóa học có thể thay thế Pb đã được khảo sát, và có tín hiệu đáng kể về độ hiệu quả, độ ổn định như thể hiện ở Hình 1.14. Việc thay thế ion Pb

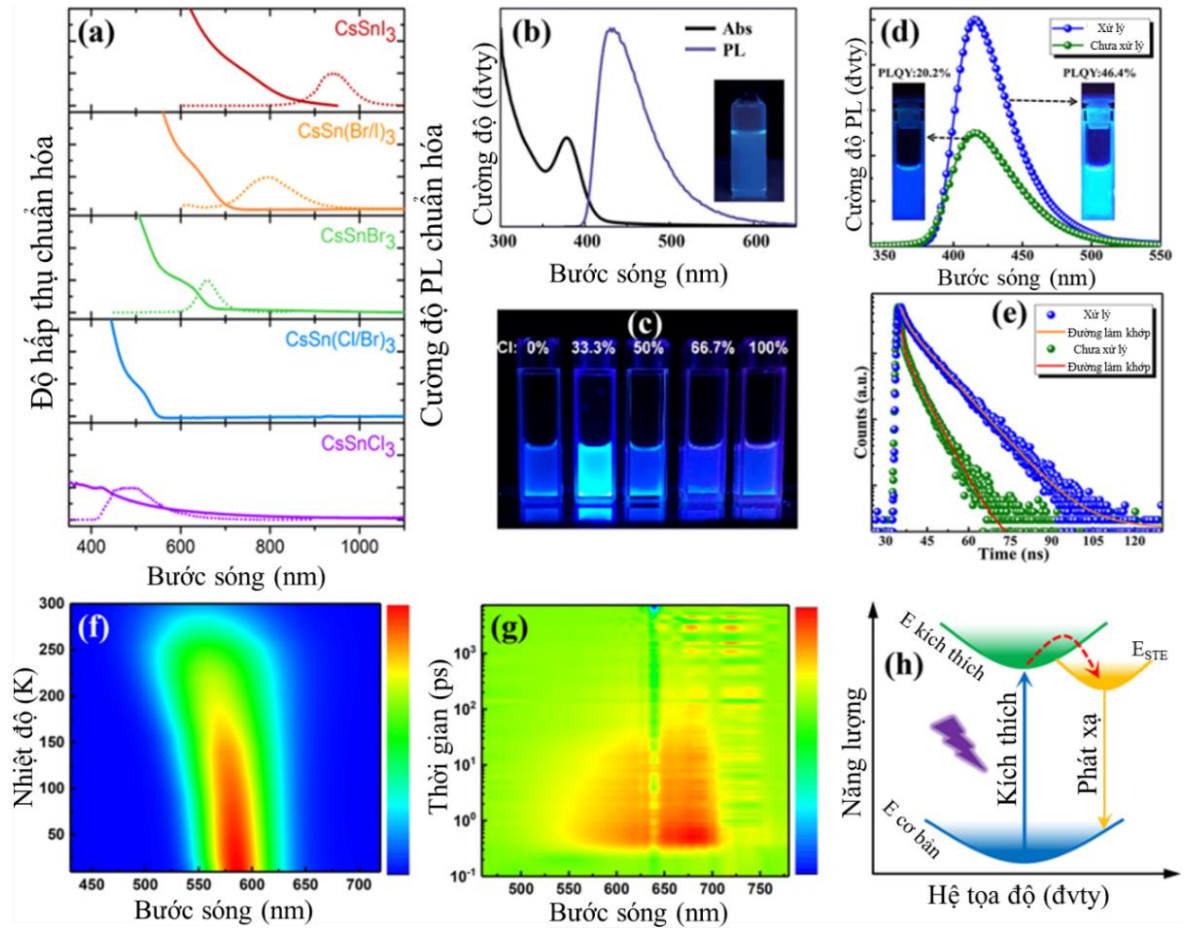
bằng các cation đồng hóa trị và dị hóa trị với cấu hình điện tử tương tự và khác nhau cũng đã được thực hiện [62]. Trong đó, Sn và Ge là hai lựa chọn đáng chú ý vì chúng cùng thuộc nhóm IV trong bảng tuần hoàn. Tuy nhiên, các báo cáo cho thấy Sn và Ge có độ ổn định kém và khó duy trì ổn định cấu trúc perovskite do sự bất ổn định nhiệt động học ở trạng thái hóa trị hai. Điều này là do các trạng thái oxy hóa +2 của Sn và Ge không ổn định bằng trạng thái oxy hóa +4, dẫn đến độ ổn định quang giảm đi [62]. Bên cạnh Sn và Ge, một số kim loại khác như Pd, Hg, Cd, Ca, Be, Ni, Pt, Ba, Co, Fe, Mn, Zn và Sr, với trạng thái oxy hóa hóa trị hai ổn định, cũng đã được đề xuất là các nguyên tố thay thế tiềm năng cho Pb, như minh họa ở Hình 1.15. Tuy nhiên, vẫn có các ion kim loại độc tính cao như cadmi (Cd) và thủy ngân (Hg), hơn nữa, một số nguyên tố khác như Be, Ca, Ba, và Sr lại có độ rộng vùng cấm, sẽ không phù hợp cho các ứng dụng quang điện [62,64].



Hình 1.15. Minh họa các phương pháp hiệu quả của sự thay thế Pb [54].

Hai nhóm nguyên tố chính được nghiên cứu thay thế Pb trong perovskite là: (i) các nguyên tố đồng hóa trị như Sn và Ge, và (ii) các nguyên tố dị hóa trị như Bi và Sb. Phương pháp thay thế dị hóa trị được chia thành hai nhóm chính có thể duy trì được sự trung hòa điện tích: sự phân tách ion và sự hình thành vị trí khuyết thiếu.

Cơ chế phân tách ion có thể tiếp tục được chia thành các hợp chất anion hỗn hợp với công thức $AB(Ch,X)_3$, trong đó Ch là nguyên tố chalcogen và X là nguyên tố halogen, và các hợp chất cation hỗn hợp có công thức $A_2B(I)B(III)X_6$, thường được gọi là perovskite kép. Đối với cơ chế hình thành khuyết thiếu, các hợp chất B(III) có công thức $A_3\square B(III)X_9$ và B(IV) có công thức $A_2\square B(IV)X_6$ (trong đó $\square$ biểu thị chỗ khuyết thiếu) cũng đã được nghiên cứu [54]. Kết quả từ việc thay thế dị hóa trị của Pb trong công thức có thể hình thành các cấu trúc perovskite phân lớp với nhiều dạng cấu trúc như 3D, 2D, 1D và 0D. Bên cạnh đó, Pb cũng có thể được thay thế bởi các cation kim loại hóa trị bốn (B^{4+}) như Sn^{4+} và Pd^{4+} , tạo nên cấu trúc perovskite kép kiểu $A_2\square BX_6$ [65].



Hình 1.16. (a-b) Phổ hấp thụ và PL của $CsSnX_3$ [66], và $(CH_3NH_3)_3Bi_2Br_9$ [67], (c) các chấm lượng tử $(CH_3NH_3)_3Bi_2(Cl/Br)_9$ dưới ánh sáng UV [68], (d, e) Phổ PL và phân rã PL của QD $Cs_3Bi_2Br_9$ ở hai trạng thái chưa xử lý và sau khi xử lý bằng dung môi nước [69], (f) Bản đồ giả màu phổ PL phụ thuộc nhiệt độ của $CsCu_2I_3$, (g) Biểu đồ giả màu hấp thụ truyền qua của màng $CsCu_2I_3$, (h) Sơ đồ quá trình động lực học STE của $CsCu_2I_3$ [70].

Bên cạnh đó, các cation kim loại hóa trị ba (Bi^{3+} , Sb^{3+}) cũng có thể thay thế ba ion Pb để tạo thành hợp chất perovskite kép kiểu $A_3B_2X_9$ (Hình 1.16) [71]. Việc

hiều rõ hơn về cơ chế phát xạ của các NC LFHP và các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất của chúng là điều cần thiết để phát triển các ứng dụng trong thực tiễn. Điều thú vị là các NC LFHP thể hiện nhiều tính chất quang học độc đáo so với các hợp chất tương tự LHP [5]. Các kết quả nghiên cứu NC CsSnX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}, \text{I}, \text{Br}_{0,5}\text{I}_{0,5}$) cho thấy khả năng điều chỉnh bước sóng phát xạ trong khoảng từ 442 nm đến vùng gần hồng ngoại thông qua việc thay đổi thành phần halogen (Hình 1.16 (a)) [66]. Đáng chú ý, sự dịch chuyển đỏ trong phổ phát xạ của NC CsSnX_3 lớn hơn so với LHP, điều này được lý giải là do độ âm điện cao hơn của ion Sn tại vị trí B trong cấu trúc PeNC. Tuy nhiên, PLQY cao nhất trong các NC này thấp hơn 1,0%, là do các sai hỏng nội tại và quá trình oxy hóa từ Sn(II) thành Sn(IV) [66]. Wang và cộng sự đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp PeNC Cs_2SnI_6 bằng cách sử dụng cation Sn^{4+} . Kết quả cho thấy vật liệu thu được có độ ổn định quang học được cải thiện, tuy nhiên, PLQY vẫn thấp chưa đáp ứng các yêu cầu về hiệu suất của thiết bị phát sáng [72].

Sự pha tạp Bi(III) vào tinh thể khối Cs_2SnCl_6 đã được Tan và cộng sự sử dụng để cải thiện PLQY, thu được kết quả phát xạ màu xanh lam với PLQY lên đến 78,9% và độ bán rộng phổ (FWHM) PL là 66 nm [73]. Cơ chế PL có thể liên quan đến phức sai hỏng $[\text{Bi}_{\text{Sn}} + \text{V}_{\text{Cl}}]$ thu được qua các tính toán lý thuyết. Các phức sai hỏng $[\text{Bi}_{\text{Sn}} + \text{V}_{\text{Cl}}]$ tạo thành các cấu trúc đỉnh hình chóp $[\text{BiCl}_5]^{2-}$, được đề xuất là các tâm phát xạ. Tâm $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ bị giam giữ mạnh trong ma trận vùng cấm rộng của tinh thể Cs_2SnCl_6 giúp định xứ các exciton và tăng cường các tái hợp bức xạ, do đó cải thiện PLQY cao hơn của PeNC Cs_2SnCl_6 pha tạp Bi. Các ion Bi(III) và Sb(III) cũng đã được quan tâm do độc tính thấp và cấu hình điện tử ns^2 tương tự với Pb [67]. Tính hợp thức của PeNC trên cơ sở Bi và Sb khác với cấu trúc LHP, có công thức đặc trưng $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ hoặc $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$. Leng và cộng sự đã báo cáo về chấm lượng tử (QD) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ phát xạ màu xanh lam với đỉnh phát xạ ở 423 nm (Hình 1.16 (b)) có PLQY thấp khoảng 12% [67]. Lý do chính cho PLQY thấp là do các sai hỏng gây ra bởi các liên kết treo trên bề mặt QD, và các tâm tái hợp không phát xạ [68].

Giải pháp thụ động hóa bề mặt bằng cách sử dụng các ligand chứa anion Cl^- để định xứ trên bề mặt của các QD $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ nhằm hạn chế các sai hỏng này đã cải thiện PLQY đáng kể lên 54,1% (Hình 1.16 (c)) [68]. Một đề xuất khác cải thiện PLQY trong cấu trúc này là sử dụng nanocomposite $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9/\text{BiOBr}$, giúp làm tăng đáng kể PLQY lên 130% [69]. Nhờ sự thụ động hóa của BiOBr, các QD $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ cho thấy sự giảm thiểu các khuyết tật bề mặt với phát xạ màu xanh lam ở bước sóng 410 nm và PLQY đạt 46,4% (Hình 1.16 (d)). Các kết quả PL phân

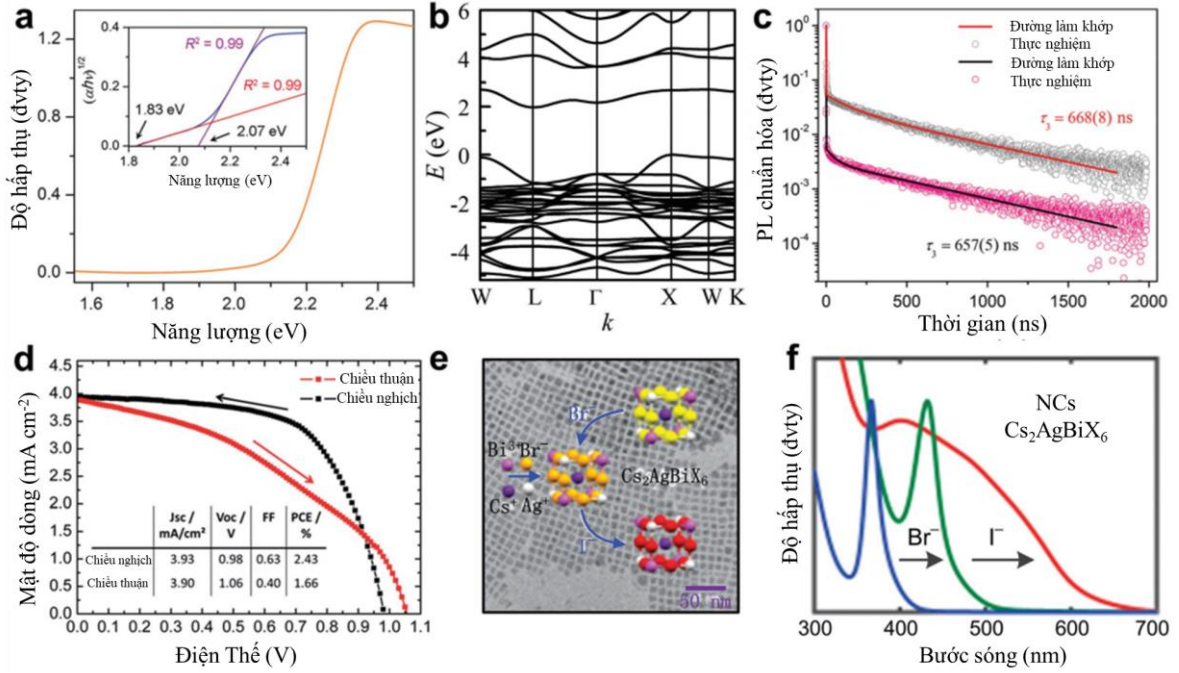
giải thời gian cho thấy rằng các kênh tái hợp không phát xạ đã được hạn chế hiệu quả nhờ quá trình thụ động hóa bề mặt (Hình 1.16(e)). Ngoài ra, các QD $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ được chế tạo bằng phương pháp tái kết tủa ở nhiệt độ phòng cho kết quả ánh sáng màu xanh lam với PLQY cao lên tới 46% [74]. Do đó, việc kiểm soát tốt các trạng thái bẫy ở bề mặt là điều cần thiết để cải thiện PLQY của các NC LFHP. Tuy nhiên, các NC trên cơ sở Bi(III) và Sb(III) gặp phải vấn đề khả năng điều khiển tính chất quang kém, nên hạn chế cho việc sử dụng trong các linh kiện quang điện.

Gần đây, các PeNC kép đã được phát hiện thông qua việc thay thế dị hóa trị một cặp ion Pb bằng hai cation ít độc hại hơn đã thu hút sự chú ý như một hướng đi thay thế đầy hứa hẹn cho NC LHP [73]. Các nguyên tố có hóa trị không đổi thường là ứng viên phù hợp nhất, đảm bảo độ ổn định vật liệu. $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ là perovskite đầu tiên được nghiên cứu dựa trên PeNC kép, chứng tỏ tiềm năng thay thế cho các NC LHP. Manna và cộng sự đã báo cáo hệ $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ [75], cho thời gian tái hợp hạt tải dài, độ ổn định cao và phát xạ với dải phổ rộng. Tang và các cộng sự chỉ ra sự phát xạ dải rộng của $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ liên quan đến các trạng thái STE do biến dạng Jahn–Teller của khối tứ diện $[\text{AgCl}_6]^{2-}$ ở trạng thái kích thích [76]. Sự hình thành trạng thái STE được quan sát thấy phổ biến trong tinh thể halogen và phân tử hữu cơ. Tương tác mạnh mẽ giữa điện tử và phonon gây ra sự kích thích điện tử và lỗ trống, sự ổn định năng lượng của trạng thái STE làm cho quá trình bẫy điện tử và lỗ trống xảy ra rất nhanh chóng [77]. Sự dịch chuyển Stokes được xác định bởi chênh lệch năng lượng giữa trạng thái STE và trạng thái kích thích. PLQY thấp của $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ là do tính chắn lẻ của trạng thái STE, làm cho chuyển tiếp bức xạ từ trạng thái này về trạng thái cơ bản bị cấm hoặc suy yếu theo quy tắc lựa chọn (chỉ cho phép chuyển giữa trạng thái chắn và trạng thái lẻ). Sự chồng chập kém giữa hàm sóng điện tử và lỗ trống cũng góp phần giảm PLQY [77].

Các NC LFHP kép khác như $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$), trong đó $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ được nghiên cứu nhiều nhất do độ rộng vùng cấm tương đối nhỏ (khoảng 2,05–2,3 eV) (Hình 1.17 (a)) [54]. Pha tạp Na vào $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ đã được đề xuất để phá vỡ sự chuyển tiếp bị cấm, dẫn đến phát xạ ánh sáng trắng qua tái hợp bức xạ của STE. Trong khi ion Bi giúp thụ động hóa các sai hỏng, đạt được PLQY cao nhất ($86 \pm 5\%$) cho vật liệu phát xạ trắng đơn thành phần $\text{Cs}_2(\text{Ag}_{0,6}\text{Na}_{0,4})\text{InCl}_6:\text{Bi}^{3+}$ [68].

Bản chất vùng cấm của $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ là gián tiếp, với đỉnh VB ở điểm X và đáy CB ở điểm L (Hình 1.17 (b)), đỉnh VB chủ yếu xuất phát từ các trạng thái không liên kết - liên kết Ag 4d–Br 5p, trong khi đáy CB từ các trạng thái liên kết – không liên kết Bi 6p–Br 4p. Cấu trúc vùng năng lượng này là do không phù hợp về momen góc của các quỹ đạo nguyên tử Ag và Bi [78]. Một điều thú vị là thời gian

sống hạt tải của đơn tinh thể $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ được báo cáo là tới 668 ns (Hình 1.17 (c)) và thậm chí 1 μs [79].



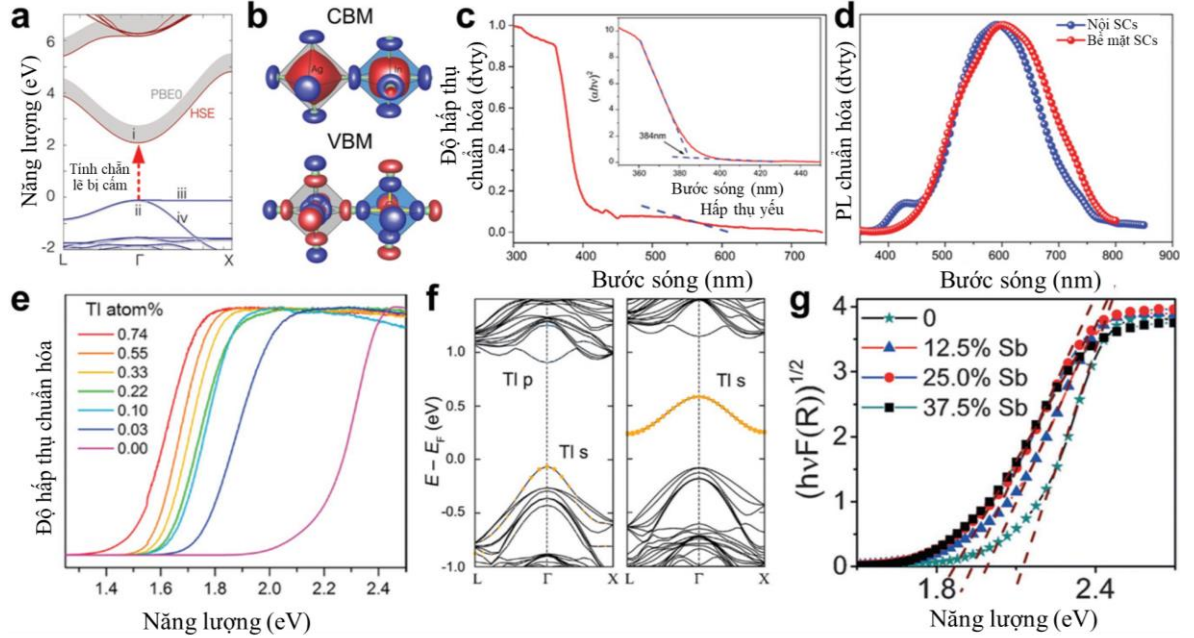
Hình 1.17. (a) Phổ hấp thụ của bột $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (Hình nhỏ bên trong: đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm), (b) Cấu trúc vùng năng lượng của $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, (c) PL phân giải theo thời gian tại nhiệt độ phòng của mẫu bột và đơn tinh thể $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, (d) Đường cong J-V của pin mặt trời trên cơ sở NC $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, (e) Ảnh TEM của NC $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, (f) Phổ hấp thụ của NC $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ [54].

Greul và cộng sự đã tổng hợp màng $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ứng dụng chế tạo PSC cho kết quả PCE khoảng 2,5% với điện áp hở mạch V_{oc} là 1,06 eV, dòng ngắn mạch J_{sc} là 3,93 mA cm^{-2} , và hệ số lấp đầy F_F là 0,63 (Hình 1.17 (d)). NC $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ có thể được chế tạo bằng phản ứng pha rắn hoặc xử lý dung dịch, nhưng $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ lại khó chế tạo bằng các phương pháp thông thường. Gần đây NC $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ có thể được tổng hợp thông qua hình thức trao đổi anion (Hình 1.17 (e,f)) với năng lượng vùng cấm khoảng 1,75 eV. Tuy nhiên, do tính không ổn định nhiệt, NC $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ bị phân hủy thành sản phẩm chứa pha $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [80]. Độ rộng vùng cấm của NC $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ lớn không phù hợp với nhiều ứng dụng đặc biệt đối với PSC. Do vậy, cần phải tìm cách chuyển đổi vùng cấm của các NC này thành vùng cấm trực tiếp và giảm độ rộng vùng cấm để cải thiện hiệu suất.

Các nghiên cứu lý thuyết cho thấy việc thay thế Bi(III) bằng In(III) có thể tạo ra các hợp chất NC có vùng cấm thẳng [81]. Feliciano và cộng sự đã báo cáo NC $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ cho thấy đặc trưng vùng cấm thẳng tại điểm Γ (Hình 1.18 (a)). Đáy CB gồm In 5s, Ag 5s, và quỹ đạo Cl 3p, trong khi đỉnh VB xuất phát từ các trạng thái

liên kết và không liên kết của Ag 4d và quỹ đạo Cl 3p (Hình 1.18 (b)). Phổ hấp thụ cho thấy bờ vùng hấp thụ yếu ở khoảng 2,08 eV và vùng hấp thụ mạnh hơn ở 3,2 eV (Hình 1.18 (c)). Phổ PL cho thấy đỉnh phát xạ ở 2,0 eV (Hình 1.18 (d)), gần với vùng hấp thụ yếu ứng với năng lượng vùng cấm tại điểm Γ . Tuy nhiên, độ rộng vùng cấm lớn và các chuyển tiếp bị cấm của $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ không phù hợp cho ứng dụng quang điện [82]. Việc pha tạp một số ion đất hiếm cũng là chiến lược hiệu quả để cải thiện PLQY của PeNC [83]. Nag và cộng sự quan sát thấy việc pha đồng thời Bi^{3+} và Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Er}$ và Yb) vào $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ không chỉ tăng cường phát xạ ánh sáng ở vùng khả kiến mà còn đạt được phát xạ tập ở vùng hồng ngoại gần [84].

PeNC kép $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ pha tạp Mn cũng cho thấy sự cải thiện PL, nhờ sự khử kích thích của điện tử Mn từ trạng thái $4T_1$ xuống $6A_1$ [85]. Hợp chất halogen đồng $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ thể hiện phát xạ màu xanh lam mạnh ở 445 nm với dịch chuyển Stokes lớn (155 nm) và PLQY cao (lên đến 90% cho tinh thể đơn và 60% cho màng mỏng) [86]. Cấu trúc điện tử 0D độc đáo, với các vị trí tích cực quang $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ được tách biệt bởi ion Cs^+ , dẫn đến giam giữ exciton và năng lượng liên kết exciton lớn (492 meV), tạo ra sự tái hợp bức xạ mạnh và PLQY cao. Phát xạ dải rộng và dịch chuyển Stokes lớn được giải thích bởi sự sắp xếp lại cấu trúc ở trạng thái kích thích do biến dạng Jahn-Teller của vị trí Cu của tứ diện [87].



Hình 1.18. (a) Cấu trúc vùng năng lượng, (b) Minh họa các hàm sóng điện tử tại đáy CB và đỉnh VB, (c) Phổ hấp thụ của NC $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ (Hình nhỏ bên trong: Đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm là 3,2 eV), (d-e) Phổ PL và phổ hấp thụ của NC $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, (f) Cấu trúc vùng năng lượng của $\text{Cs}_2(\text{Ag}_{1-a}\text{Bi}_{1-b})\text{Tl}_x\text{Br}_6$ ($x = 0,06$), (g) Đồ thị Tauc của $\text{Cs}_2\text{Ag}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Br}_6$ [54,78–80].

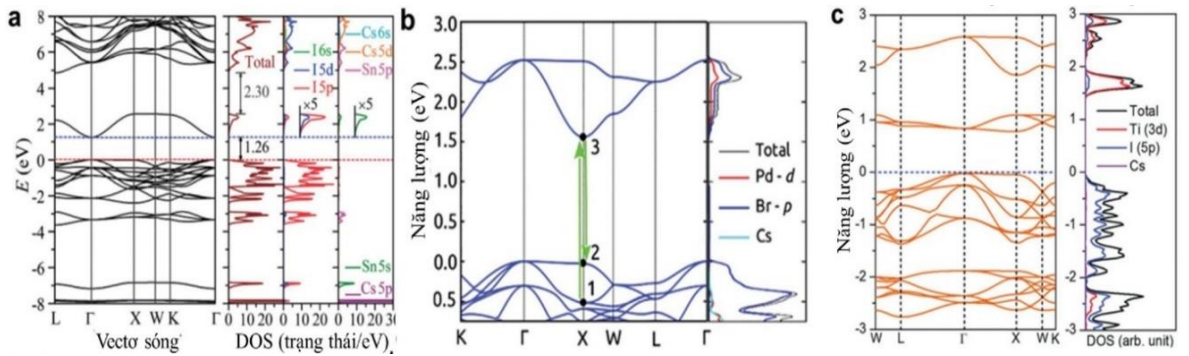
Ngoài ra, $\text{PeNC CsCu}_2\text{I}_3$, với cấu trúc ruy băng 1D, có các ruy băng $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ được bao quanh bởi ion Cs^+ , cũng thể hiện đặc tính STE. Cơ chế STE được xác nhận bởi phổ kích thích PL, PL phụ thuộc công suất kích thích và thời gian sống PL khi bị kích thích bằng ánh sáng, điện tử được đưa lên trạng thái kích thích. Sau đó, điện tử này nhanh chóng chuyển xuống các trạng thái STE có năng lượng thấp hơn thông qua một quá trình tái sắp xếp cấu trúc. Sự tái hợp của điện tử bị bẫy trong STE với lỗ trống dẫn đến phát xạ dải rộng, đặc trưng bởi dịch chuyển Stokes lớn [87]. Bảng 1.1 tóm tắt các tính chất quang học của các vật liệu LFHP.

Bảng 1.1. Tóm tắt các tính chất quang học của một số vật liệu LFHP [73].

Vật liệu	Mẫu	Đỉnh hấp thụ (nm)	PL (nm)	PLQY (%)	FWHM (nm)	Độ dịch Stokes (nm)
CsSnBr_3	NC	610,0	660,0	<1	50,0	50,0
Cs_2SnI_6	NC	590,0	620,0	<1	49,0	30,0
$\text{Cs}_2\text{SnI}_6\text{:Bi}$	Bột	375,0	455,0	78,9	66,0	106
$(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_6$	Bột	355,0	570,0	95,0	105,0	215
$(\text{Cs}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_3\text{I}_3$	Bột	395,0	582,0	85,0	126,0	187
$(\text{OCTAm})_2\text{SnBr}_4$	Tấm	313,0	620,0	88,0	140,0	307
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	QDs	376,0	423,0	12,0	62,0	47,0
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	QDs	396,0	410,0	19,4	48,0	15,0
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2(\text{Cl/Br})_9$	QDs	388,0	422,0	54,0	41,0	34,0
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	QDs	375,0	411,0	46,4	48,0	36,0
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	QDs	375,0	410,0	46,0	41,0	35,0
$\text{Cs}_2\text{AgInCl}_9$	NCs	290,0	445,0	1,60	200	210
$\text{Cs}_2(\text{Ag}_{0,6}\text{Na}_{0,4})\text{InCl}_6$ pha tạp Bi^{3+}	Bột	290,0	445,0	86,0	170	190
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$	Màng	328,0	568,0	87,0	70,0	155
CsCu_2I_3		232,0	548,0	20,6	100	225

Các LFHP kép đang nhận được sự quan tâm lớn nhờ khả năng ổn định và an toàn cao hơn so với LHP. Việc thay thế các ion Pb hóa trị hai bằng các cation dị hóa trị, như sự kết hợp giữa một cation hóa trị ba và một cation hóa trị một, đã hình thành các cấu trúc perovskite kép. Trong số các NC LFHP A_2BX_6 , A_2SnI_6 ($A = Cs, MA$), Cs_2PdBr_6 , và Cs_2TiBr_6 đã được nghiên cứu cho các ứng dụng quang điện [54]. Các tính chất quang điện của những hợp chất này cũng đã thể hiện được sự khác biệt rõ rệt so với các NC LHP ABX_3 ($B = Pb, Sn$ và Ge), do khối bát diện $[BX_6]$ bị cô lập trong cấu trúc tinh thể A_2BX_6 .

Hình 1.19 (a–c) chỉ ra rằng đỉnh VB của các NC A_2BX_6 bao gồm các obitan p không liên kết của các nguyên tố halogen (X), thay vì các trạng thái phản liên kết $s-p$ của cation như trong NC LHP ABX_3 [54]. Điều này làm cho khối lượng hiệu dụng của lỗ trống (m_h) của các hợp chất này khá lớn, đặc biệt dọc theo hướng $\Gamma-X$. Đáy CB bắt nguồn từ các trạng thái phản liên kết của cation s hoặc d kết hợp với obitan p của nguyên tố halogen X. Mặc dù các khối tứ diện $[BX_6]$ bị cô lập, đáy CB vẫn tương đối phân tán nhờ sự tái phân bố điện tích của các cation B [54,88]. Các hợp chất A_2BX_6 được phân loại là bán dẫn loại n , tuy có những điểm tương đồng về cấu trúc, nhưng các tính chất quang điện tử của chúng vẫn có sự khác biệt rõ ràng. Chẳng hạn như NC Cs_2SnI_6 , vùng cấm của nó là vùng cấm trực tiếp và nằm tại điểm Γ [89].



Hình 1.19. Cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái của các tinh thể: (a) Cs_2SnI_6 ; (b) Cs_2PdBr_6 ; (c) Cs_2TiBr_6 [54].

Các vật liệu LFHP cũng như các LFHP pha tạp, hoặc thay thế các halogen khác nhau có tiềm năng thay thế các vật liệu LHP đều có những hạn chế và ưu điểm trong các tính chất quang và khả năng ứng dụng của chúng. Nhiều nghiên cứu thực nghiệm sử dụng các phương pháp tổng hợp khác nhau nhằm nâng cao chất lượng tinh thể, cải thiện độ ổn định và PLQY của các vật liệu LFHP đã được thực hiện, như được trình bày ở Bảng 1.1. Việc pha tạp cũng thu được PLQY rất cao nhưng những nghiên cứu một cách hệ thống về cấu trúc liên quan đến sự pha tạp như vị trí tinh thể hoặc sự phân bố tạp trong tinh thể vẫn chưa được rõ ràng. Pha tạp vào các

NC LFHP vẫn cho thấy PLQY rất thấp hơn so với việc pha tạp vào vật liệu khối của chúng.

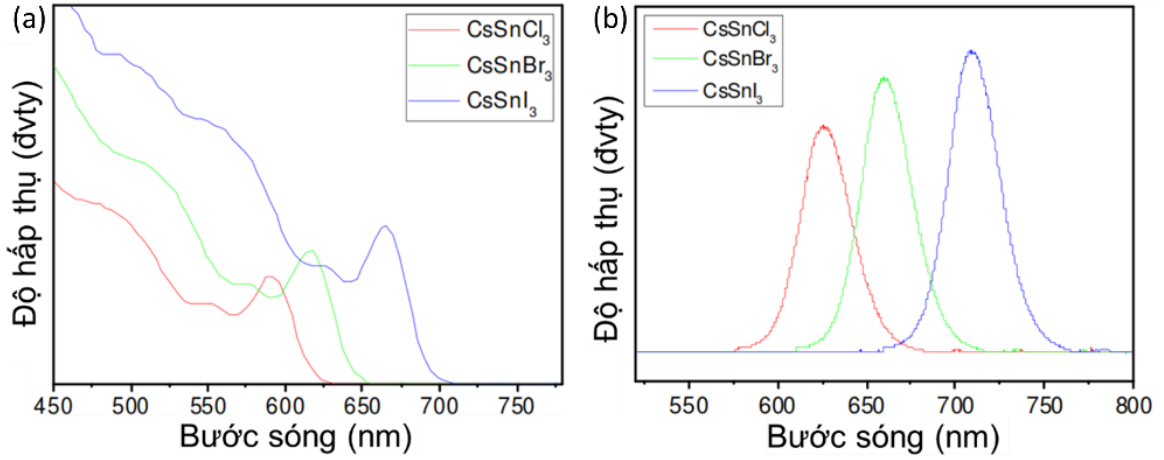
Hơn nữa, việc chế tạo các PeNC trong các dung môi ligand hữu cơ cũng cho được hiệu quả đặc trưng quang thú vị nhưng những ligand này với chuỗi cấu trúc phân tử dài gây nhiều sai hỏng bề mặt của các NC làm giảm hiệu suất. Một vấn đề quan trọng nhất là độ ổn định của các NC đặc biệt quan trọng cho các ứng dụng. Mặc dù đã có nhiều phương án phát triển các lớp bảo vệ thích hợp để ổn định các PeNC nhưng lại làm giảm các quá trình truyền tải hạt tải dẫn đến hiệu suất của các linh kiện kém hiệu quả. Do đó, các vật liệu trên cơ sở LFHP vẫn gặp phải những khó khăn nhất định để lựa chọn được các nguyên tố phù hợp để thay Pb và đây cũng đang là một trong những vấn đề cần giải quyết và là thách thức lớn.

1.3.3. Tính chất quang của Perovskite halogen thiếc

Perovskite halogen Sn (THP) là một lựa chọn tiềm năng thay thế cho các vật liệu LHP. Sn có cấu hình điện tử np^2ns^2 và bán kính ion gần giống với Pb (Sn^{2+} : 1,18 Å, Pb^{2+} : 1,19 Å) [90]. Điều này sẽ giúp các NC THP duy trì được các tính chất quang điện tương tự như NC LHP [16,91]. Một lợi thế khác nữa là Sn có thể phân hủy thành SnO_2 không độc hại khi tiếp xúc với nước và không khí, điều này phù hợp với xu hướng phát triển vật liệu thân thiện với môi trường. Về tính chất quang học và điện tử, các nghiên cứu cho thấy NC THP có hệ số hấp thụ cao, thời gian sống dài và độ linh động hạt tải tốt. Do Sn có độ âm điện cao hơn Pb, các hợp chất THP thường có vùng cấm hẹp hơn, với giá trị thấp khoảng 1,2 eV.

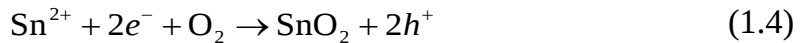
Các NC THP đầu tiên là $CsSnX_3$ ($X = Cl, Br, I$) được Marcus L. Böhm và các cộng sự báo cáo vào năm 2016 [68]. Họ chứng minh được sự phát quang từ các tinh thể PeNC THP xảy ra trong khoảng thời gian từ pico đến nano giây thông qua hai quá trình suy giảm phát xạ được gán cho phát xạ từ tái hợp vùng vùng và sự tái hợp phát xạ tại các vị trí bẫy nông. Chen và các cộng sự khảo sát tính chất quang của các chấm lượng tử perovskite $CsSnX_3$ cho thấy sự dịch đỏ liên tục sang bước sóng dài hơn của đỉnh hấp thụ và phát xạ do sự giam giữ của halogen thể hiện ở Hình 1.20 (a, b) [93]. Wang và các cộng sự đã chế tạo các PeNC THP với các hình dạng khác nhau cũng thu được nhiều đặc trưng thú vị có thể thay đổi theo hình dạng [72] nhưng PLQY thấp dưới 0,15% và độ ổn định hóa học kém. Sự phát xạ của các NC $CsSnX_3$ với các tỉ lệ khác nhau của các ion halogen cho thấy ánh sáng phát xạ có thể thay đổi từ màu xanh lam đến gần hồng ngoại như được trình bày trong Hình 1.16 (a) đã được trình bày ở trên. Thời gian sống phát quang của $CsSnX_3$ dao động từ pico giây đến nano giây. Nhưng PLQY của $CsSnX_3$ này vẫn còn rất thấp, và các đặc tính quang học kém đã cản trở sự phát triển chúng. Tiếp theo đó các nghiên cứu

của Wang và cộng sự đã điều chỉnh động học phát triển của các tinh thể CsSnX_3 , thu được các NC CsSnX_3 chất lượng với PLQY đạt 12%, là giá trị cao nhất từng được báo cáo [39].



Hình 1.20. (a) Phổ hấp thụ và (b) phổ huỳnh quang của các tinh thể CsSnX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ và I) [93].

Mặc dù các NC THP CsSnX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) được đánh giá cao về tiềm năng thay thế các vật liệu NC LHP, tuy nhiên các NC này vẫn phải đối mặt với độ ổn định kém giống với trường hợp của các NC LHP. Sự ổn định của vật liệu vẫn luôn là một yếu tố quan trọng quyết định đến hiệu suất và tuổi thọ của các linh kiện quang điện. Tuy nhiên, nếu so sánh với các NC LFHP khác thì các hệ vật liệu trên cơ sở Sn (CsSnX_3) vẫn thể hiện được tính năng ổn định tốt hơn nhờ vào sự liên kết mạnh giữa Cs^+ và các anion halogen, với nhiệt độ nóng chảy lên tới 451 °C, cao hơn đáng kể so với một số perovskite khác như MASnX_3 (khoảng 200 °C) [94]. Nhưng nhược điểm lớn nhất của các NC THP là Sn^{2+} dễ bị oxy hóa thành Sn^{4+} ở điều kiện môi trường, làm thay đổi cấu hình điện tử và làm yếu đi các liên kết trong cấu trúc tinh thể. Sự oxy hóa này dẫn đến việc Sn-X dễ bị phá vỡ do năng lượng cao của obitan Sn-5s [54]. Trong điều kiện môi trường, Sn^{2+} dễ bị oxy hóa nhanh chóng thành Sn^{4+} , như được mô tả qua các phương trình sau:

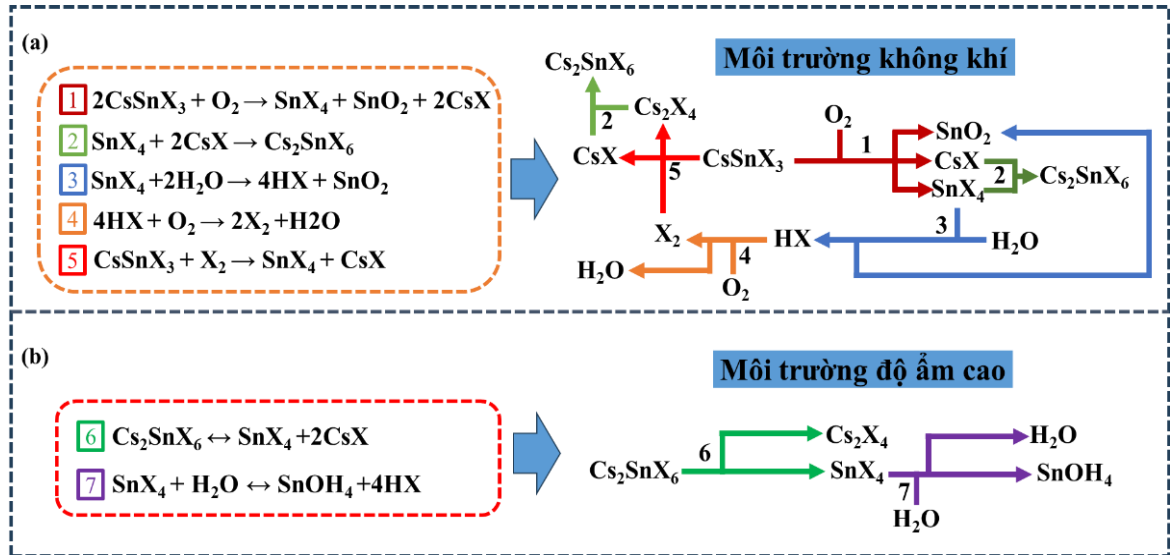


Hiện tượng oxy hóa này có thể được giải thích từ quan điểm nhiệt động lực học. Thế oxy hóa khử của phản ứng (1.4) rất thấp (0,15 V), điều này cho thấy trạng thái Sn^{4+} ổn định hơn trong nhiều điều kiện và Sn^{2+} dễ chuyển sang Sn^{4+} [95], trong khi đó ở các NC LHP, thế oxy hóa khử của Pb^{2+} thành Pb^{4+} là 1,67 V, cao hơn rất nhiều so với vật liệu THP. Do đó, LHP ổn định hơn ở trạng thái Pb^{2+} và không bị oxy hóa so với THP với Sn ở trạng thái hóa trị +2. Quá trình oxy hóa này gây ra sự

hình thành các sai hỏng tinh thể, làm ảnh hưởng đến độ ổn định cấu trúc và tạo ra các trạng thái bẫy điện tử, làm giảm chất lượng phát xạ.

Trong trường hợp NC THP, sự oxy hóa xảy ra nhanh hơn do tỷ lệ bề mặt/thể tích lớn, thúc đẩy phản ứng mạnh hơn [95]. Hơn nữa, mật độ sai hỏng cao ảnh hưởng nghiêm trọng đến khả năng phát xạ của vật liệu. Đặc biệt, ở các NC THP Cs_2SnX_6 sau khi bị oxy hóa, sự thiếu hụt vị trí Sn tạo ra các trạng thái bẫy điện tử sâu. Do năng lượng hình thành khuyết tật thấp, nồng độ các sai hỏng này rất cao, dẫn đến việc PLQY giảm mạnh vì có quá nhiều tâm tái hợp không phát xạ [16].

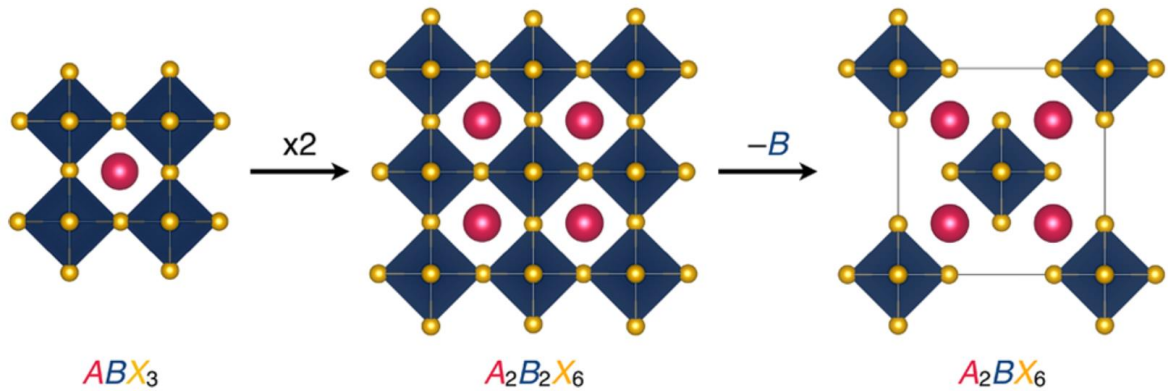
Hình 1.21 (a) mô tả cơ chế phân hủy của NC CsSnX_3 , trong đó SnX_4 được tạo ra từ quá trình oxy hóa và tiếp tục phân hủy thành Sn(OH)_4 và axit HX khi tiếp xúc với nước, làm giảm tính ổn định của vật liệu [96]. Mặc dù vậy, quá trình phân hủy này cũng dẫn đến sự hình thành NC Cs_2SnX_6 , một cấu trúc có tính ổn định cao hơn nhờ trạng thái oxy hóa Sn^{4+} và liên kết Sn–X mạnh hơn như được minh họa ở Hình 1.21. Tuy nhiên, sự biến đổi cấu trúc này có thể tạo ra các cấu trúc 3D, 2D, 1D, hoặc 0D, trong đó các cấu trúc 2D dễ bị thấm nước, làm tăng tốc độ phân hủy khi độ ẩm vượt quá 80% [96]. Các nghiên cứu cho thấy NC Cs_2SnX_6 có thể chịu được nhiệt độ dưới 270 °C, nhưng phân hủy hoàn toàn ở nhiệt độ trên 400 °C, và ổn định hơn so với NC CsSnX_3 [96]. Tính ổn định của NC perovskite trên cơ sở Sn mở ra nhiều triển vọng trong các ứng dụng linh kiện quang điện, nhưng vẫn cần tiếp tục nghiên cứu để cải thiện tính ổn định của chúng.



Hình 1.21. (a) Cơ chế phân hủy tuần hoàn của NC CsSnX_3 trong không khí, và (b) NC Cs_2SnX_6 trong môi trường độ ẩm cao [94].

Hình 1.21 (b) cho thấy rằng việc khắc phục vấn đề oxy hóa trong các NC THP là vô cùng cần thiết nhằm đảm bảo tính ổn định của vật liệu. Một giải pháp được đề xuất gần đây là sử dụng Sn(IV) thay vì Sn(II) để chế tạo các THP kép. Điều

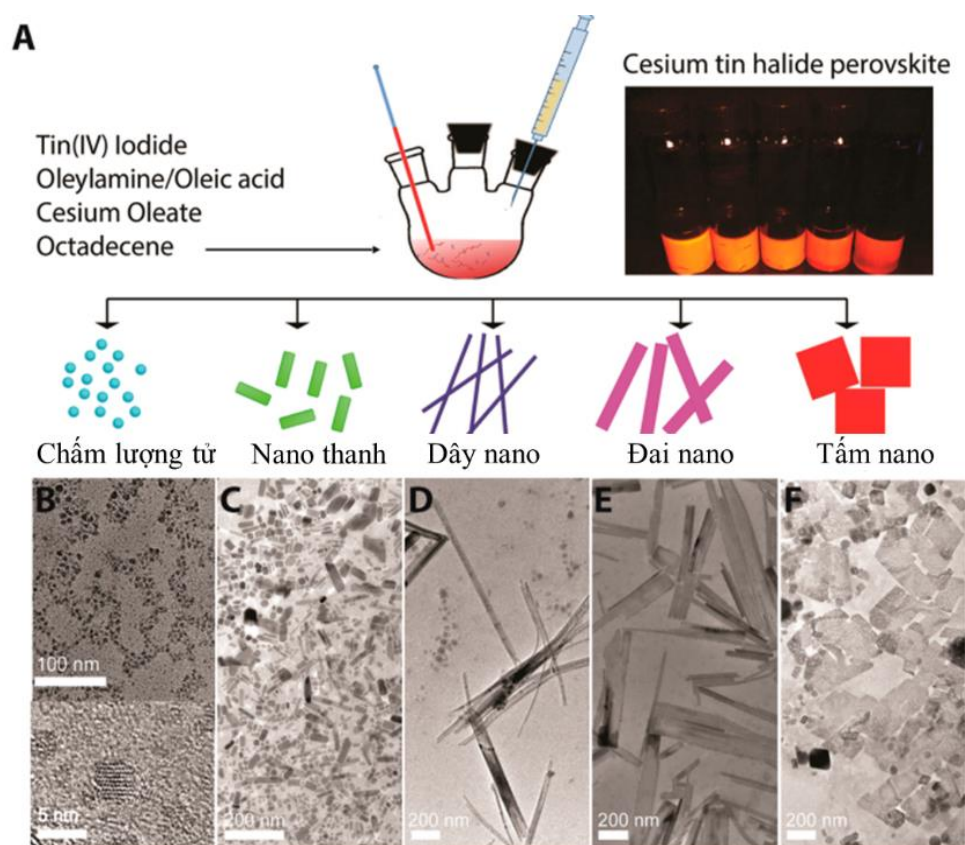
này không chỉ giữ cho tinh thể duy trì sự trung hòa điện tích, mà còn hình thành nên cấu trúc perovskite kép khuyết thiếu vị trí B với công thức A_2SnX_6 như thể hiện ở Hình 1.22. Các hợp chất A_2SnX_6 , nhờ vào độ dài liên kết giữa các nguyên tố dài hơn và liên kết mạnh hơn so với các hợp chất ABX_3 , đã cho thấy độ ổn định tự nhiên cao hơn [22].



Hình 1.22. Sơ đồ minh họa mối liên hệ giữa cấu trúc perovskite ABX_3 và cấu trúc perovskite kép A_2BX_6 [81].

Các giải pháp công nghệ cũng đã được thực hiện bằng cách chế tạo trực tiếp các NC Cs_2SnX_6 từ $Sn(IV)$, nhằm đánh giá độ ổn định trạng thái Sn^{4+} trong các hệ vật liệu này [89]. Kết quả nghiên cứu thực nghiệm của Karmakar và cộng sự đã phát hiện khe vùng năng lượng của Cs_2SnX_6 ($X = I, Br, Cl$) tăng lên khi thay đổi các anion halogen với bán kính giảm, Cs_2SnI_6 (1.35 eV) < Cs_2SnBr_6 (3.23 eV) < Cs_2SnCl_6 (4.89 eV) [97]. Do các NC Cs_2SnBr_6 và Cs_2SnCl_6 có vùng cấm lớn, điều này hạn chế khả năng ứng dụng của chúng. Vì vậy, nghiên cứu chủ yếu tập trung vào Cs_2SnI_6 , loại NC này phù hợp hơn cho các ứng dụng trong PSC nhờ có độ rộng vùng cấm thấp. Một điểm thú vị là năng lượng vùng cấm của Cs_2SnI_6 không phải lúc nào cũng cố định. Các phương pháp chế tạo khác nhau có thể dẫn đến các năng lượng vùng cấm khác nhau, dao động từ 1,30 eV đến 1,60 eV tùy thuộc vào nồng độ CsI [98].

Wang và cộng sự đã tổng hợp các NC Cs_2SnI_6 với nhiều hình dạng khác nhau, như thể hiện ở Hình 1.23 [98]. Các NC này được tổng hợp và bảo quản trong điều kiện môi trường trong một tuần mà không bị suy giảm tính chất quang học. Kết quả này cho thấy sự cải thiện rõ rệt về độ ổn định hóa học của các NC trên cơ sở $Sn(IV)$ so với $Sn(II)$. Tuy nhiên, PLQY của các NC này vẫn rất thấp, dưới 1%. Điều này hoàn toàn trái ngược với dự đoán lý thuyết về vật liệu Cs_2SnI_6 ở dạng khối [99], cho thấy rằng quá trình phát xạ của các mẫu Cs_2SnI_6 phụ thuộc vào các yếu tố vẫn chưa được làm rõ. Mặt khác các nanoplatelet Cs_2SnI_6 hai lớp lại cho thấy dải phát xạ với độ bán rộng phổ PL là 70 nm ở bước sóng 742 nm và PLQY đạt 16% [97].

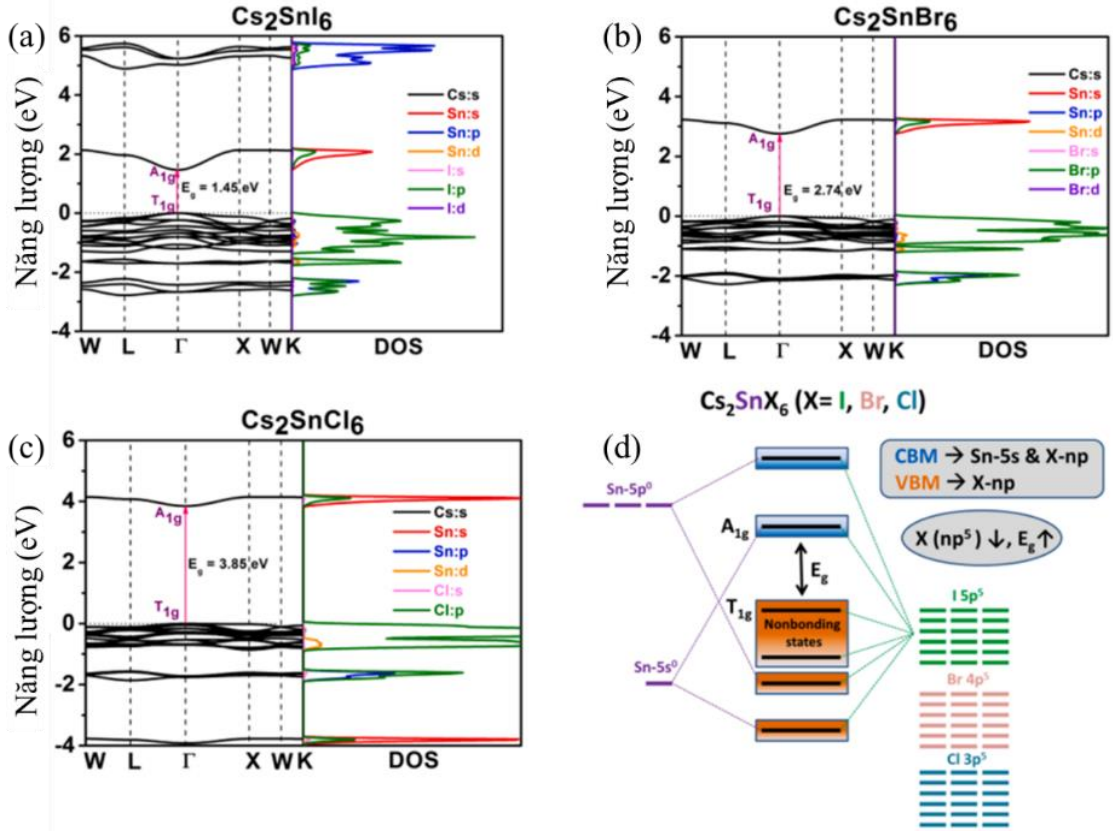


Hình 1.23. Tổng hợp NC Cs_2SnI_6 : (A) minh họa sơ đồ quy trình chế tạo NC perovskite Cs_2SnI_6 và ảnh chụp các mẫu Cs_2SnI_6 dưới ánh sáng UV; (B–F) ảnh TEM của NC Cs_2SnI_6 với các hình dạng khác nhau [98].

Các tính toán lý thuyết của Tahiri và các cộng sự đã xác nhận sự phù hợp với các kết quả thực nghiệm, như được minh họa trong Hình 1.24 [11]. Cấu trúc vùng năng lượng của các NC Cs_2SnX_6 (với $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) được trình bày trong Hình 1.24 (a-c). Tất cả ba vật liệu đều có đỉnh VB và đáy CB nằm tại điểm Γ , tạo nên một vùng cấm thẳng. Trong cấu trúc này, cực tiểu CB phân tán năng lượng hơn so với cực đại của VB, điều này được giải thích bởi sự chồng chéo mạnh giữa các obitan của Sn và X. Khi thay đổi anion X từ Cl sang I, các liên kết cộng hóa trị trở nên yếu hơn, dẫn đến việc vùng năng lượng trở nên phân tán hơn.

Sự khác biệt về giá trị năng lượng vùng cấm được cho là do sự tồn tại của các khuyết tật nội tại, điều này có thể ảnh hưởng đến các đặc tính quang học và điện của vật liệu. Hơn nữa, đỉnh VB chủ yếu bao gồm các obitan $\text{X-}n\text{p}$ không liên kết, trong khi đáy CB được hình thành từ sự kết hợp của các obitan phản liên kết $\text{Sn-}5\text{s}$ và $\text{X-}n\text{p}$. Sự lai hóa giữa các orbital này được mô tả trong Hình 1.24 (d). Đặc biệt, trong cấu trúc của các NC Cs_2SnI_6 , đỉnh VB không chỉ được hình thành từ các trạng thái phản liên kết của I-I, mà còn có sự đóng góp quan trọng từ các trạng thái không liên kết với Sn. Sự tương thích giữa các obitan X-p và Sn-s tạo ra một vùng cấm trực tiếp [11]. Đặc điểm này được thể hiện rõ trong phổ DOS từng phần, tại đó đỉnh

đầu tiên phía trên vùng cấm là kết quả của sự lai hóa giữa Sn-5s và I-5p, trong khi đỉnh đầu tiên phía dưới xuất hiện do sự đóng góp của I-5p, tạo ra độ rộng vùng cấm hẹp [11].



Hình 1.24. (a-c) Cấu trúc vùng năng lượng của các NC Cs₂SnX₆ (X = I, Br, Cl) và (d) Sơ đồ quỹ đạo của Cs₂SnX₆ (X = I, Br, Cl) [100].

Các kết quả tính toán cũng đã xác định được khối lượng hiệu dụng của các điện tử và lỗ trống (nặng/nhẹ) tại đáy CB và đỉnh VB tương ứng trong vùng Γ . Các NC Cs₂SnI₆ có bán kính Bohr của exciton lớn nhất trong ba vật liệu halogen, cho thấy chúng có khả năng hấp thụ ánh sáng rộng hơn và dễ dàng điều chỉnh tính chất quang học. Khả năng di chuyển của các hạt tải điện phụ thuộc vào khối lượng hiệu dụng của chúng. Do vùng cấm năng lượng trong các perovskite này có cấu trúc đảo ngược, khối lượng nhẹ của các điện tử và lỗ trống ảnh hưởng lớn đến khả năng di chuyển của hạt tải. Vì vậy, trong ba vật liệu halogen, các NC Cs₂SnI₆ dự kiến sẽ có hiệu suất quang điện cao hơn. Khối lượng hiệu dụng điện tử của Cs₂SnI₆ thấp, do năng lượng tương tác cao giữa các trạng thái lai hóa giữa các điện tử của X⁻ và Sn⁴⁺ trong các khối bát diện lân cận của tinh thể [100].

NC Cs₂SnI₆ thường có hệ số dung sai gần bằng 1, sự tương tác điện tử-phonon trong vật liệu này là tương đối yếu, dẫn đến độ linh động hạt tải cao. Khối lượng hiệu dụng điện tử của NC Cs₂SnI₆ dao động từ 0,25 đến 2,75 m_0 , độ linh động lỗ trống đạt 42 cm²/V.s [81]. Hình 1.24 (b, c) các NC Cs₂SnBr₆ và Cs₂SnCl₆ cho

thấy cực đại VB tương đối phẳng dọc theo hướng $\Gamma-X$, điều này chỉ ra rằng độ linh động lỗ trống thấp hơn độ linh động điện tử trong NC Cs_2SnI_6 . Sự thay đổi halogen tại vị trí X trong NC Cs_2SnX_6 ảnh hưởng đến sự chồng chéo obitan. Chẳng hạn, việc thay thế Br bằng I có thể tăng cường sự chồng chéo này, từ đó giảm khối lượng hiệu dụng của lỗ trống và tăng độ linh động lỗ trống [101]. Trong khi đó, các NC Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) có vùng cấm lớn hơn, cho phép hấp thụ ánh sáng trong quang phổ nhìn thấy. Mặc dù vậy, dải vùng cấm trung gian này cũng phù hợp với các linh kiện yêu cầu cả hấp thụ và phát xạ ánh sáng. Sự dịch chuyển về phía bước sóng dài hơn còn mở ra khả năng ứng dụng trong cảm biến hồng ngoại và linh kiện điện tử chiếu sáng [19]. Mặc dù các NC Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) vẫn có tiềm năng trong PSC và LED, nhưng PLQY và khả năng hấp thụ của chúng còn hạn chế so với NC Cs_2SnI_6 , do đó nghiên cứu về các vật liệu này vẫn chưa được chú trọng nhiều.

Gần đây, báo cáo nghiên cứu các vật liệu Cs_2SnCl_6 cho thấy rằng ở dạng khối, vật liệu này không phát quang, trong khi ở dạng NC, nó phát xạ ánh sáng xanh ở bước sóng 438 nm với PLQY đạt 4,37% [102]. Để nâng cao PLQY, các NC Cs_2SnCl_6 đã được cải tiến công nghệ chế tạo bằng cách pha tạp các hợp chất hoặc nguyên tố khác. Điều thú vị là việc pha tạp cho các NC Cs_2SnCl_6 không đạt hiệu quả như pha tạp cho các vật liệu Cs_2SnCl_6 khối. Các tinh thể Cs_2SnCl_6 ở dạng khối không phát quang khi pha tạp Te^{4+} , Bi^{3+} và Sb^{3+} , nhưng lại cho ra kết quả phát xạ mạnh tại các bước sóng 573 nm, 455 nm và 602 nm, với PLQY lên tới 80% đối với mẫu pha tạp Bi [103]. Adhikari và cộng sự gần đây đã báo cáo rằng các NC Cs_2SnCl_6 pha tạp Te và Bi chỉ đạt PLQY từ 26–28%, trong khi pha tạp Sb chỉ đạt 8% [104]. Trong khi đó, đối với các vật liệu Cs_2SnBr_6 đang được coi là vật liệu LFHP triển vọng với tính ổn định tốt trong các điều kiện môi trường khác nhau.

Mạng tinh thể của các NC này thể hiện tính chất không tuần hoàn, một phần do các tương tác phonon-phonon, điện tử - phonon mạnh. Các tương tác này có thể dẫn đến sự hình thành các sai hỏng mạng tinh thể làm giảm tính tuần hoàn của mạng tinh thể, làm tăng sự tích tụ ứng suất cục bộ kéo theo sự biến dạng tinh thể. Sự không tuần hoàn của mạng tinh thể còn dẫn đến sự hình thành các trạng thái STE, làm mở rộng dải phát xạ mang lại khả năng tạo ra ánh sáng ở các bước sóng khác nhau, đồng thời gây ra sự dịch chuyển Stokes lớn, làm cho ánh sáng phát ra có thể nằm ở vùng quang phổ phù hợp cho nhiều ứng dụng công nghệ quang điện. Do đó, việc hiểu rõ các cơ chế hình thành các trạng thái STE trong các tinh thể này là rất cần thiết để từ đó có thể tối ưu hóa và phát triển các linh kiện với hiệu suất cao hơn.

Nhiều cơ sở nghiên cứu trong nước như Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Đại học Quốc gia Hà Nội, và Đại học Bách khoa Hà Nội đã thực hiện các nghiên cứu về vật liệu bán dẫn. Các hướng nghiên cứu chính tập trung vào việc chế tạo các hệ chấm lượng tử loại I và loại II (ví dụ: CdTeSe/ZnSe, CdTeSe/ZnTe, và CdSe Nanotetrapods) [105,106]. Các chuyển dời quang học trong các chấm lượng tử phân cực CdSe, CdSe/ZnSe và CdSe/CdS/ZnS phân tán trong các dung môi cũng đã được báo cáo [107]. Bên cạnh đó, các chấm lượng tử không chứa cadimi (Cd) dựa trên CuInS₂/ZnS [108], In(Zn)P/ZnS [109] với cấu trúc dị chất cũng được nghiên cứu. Một hướng nghiên cứu khác là chế tạo vật liệu perovskite cơ kim halogen thấp chiều, sử dụng các cation hữu cơ khác nhau như MA_xFA_{1-x}PbI₃, GAPbI₃, GA₂PbI₄, GAPbBr₃, GA₂PbBr₄, nhằm ứng dụng cho pin năng lượng mặt trời do nhóm nghiên cứu của PGS. TS. Nguyễn Trần Thuật tại Đại học Quốc gia Hà Nội đã được thực hiện [110–112].

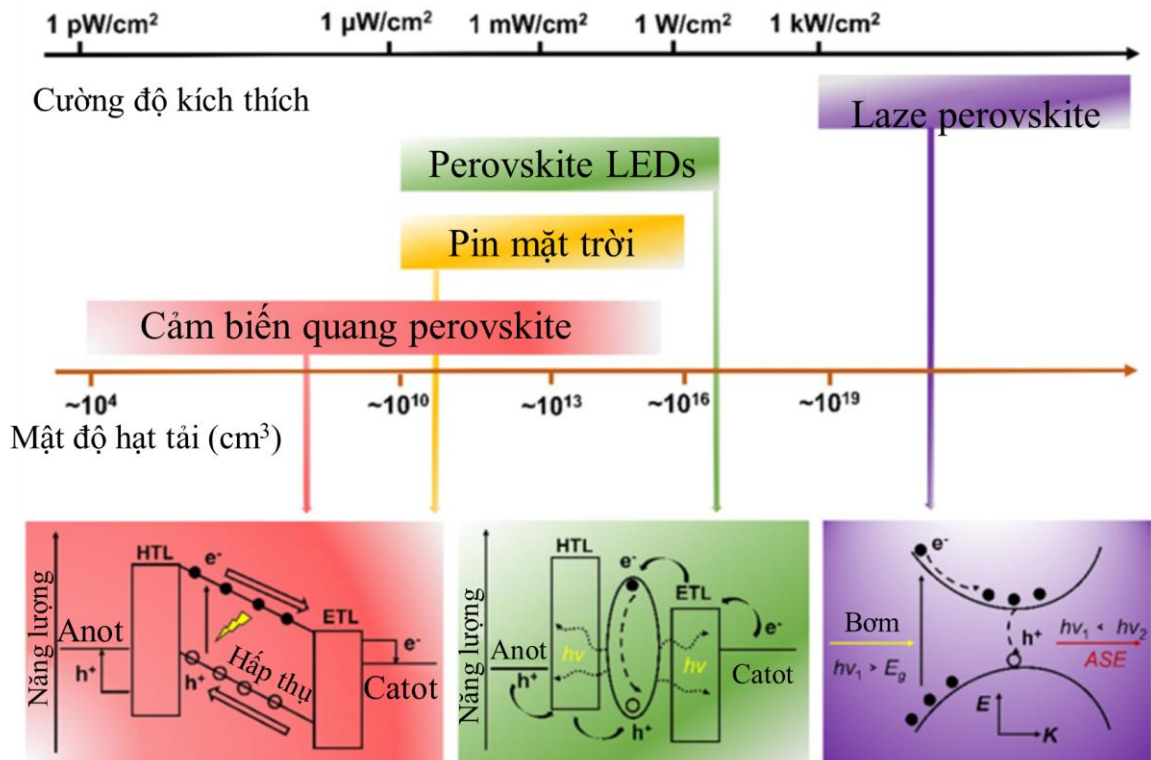
Nghiên cứu của nhóm TS. Lê Văn Quỳnh đã sử dụng mạng lưới TiO₂ để tăng cường phát xạ ánh sáng và định hướng phát xạ của màng nano tinh thể CsPbBr₃. Kết quả đo phát quang cho thấy cường độ phát xạ tăng gấp 10 lần nhờ tương tác giữa cộng hưởng Bloch của mạng lưới và phát xạ từ các NC perovskite, mở ra hướng tối ưu hóa hiệu suất thiết bị phát sáng [113]. Nhóm TS. Đào Quang Duy ở Đại Học Quốc Gia Hà Nội đã phát triển thành công vật liệu phthalocyanine-tetrabenzoporphyrin, phù hợp làm lớp chuyển tiếp lỗ trống trong pin mặt trời perovskite [114]. Các nghiên cứu trên đã đạt được nhiều thành tựu trong việc chế tạo và cải tiến vật liệu perovskite cơ kim halogen.

Những kết quả này không chỉ góp phần nâng cao hiệu suất pin mặt trời mà còn mở ra tiềm năng ứng dụng trong quang điện tử và các lĩnh vực liên quan. Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu về vật liệu perovskite trên chủ yếu tập trung cho các đối tượng trên cơ sở chứa Pb. Các hệ vật liệu perovskite không chì cũng đã được chế tạo dưới dạng màng mỏng trên các đế khác nhau (thủy tinh, thủy tinh dẫn điện trong suốt, các đế dẫn....) nhằm phục vụ cho việc chế tạo các linh kiện chuyển hóa năng lượng như pin mặt trời PSCs, cho quang xúc tác và linh kiện quang điện hóa của nhóm PGS. TS Phạm Duy Long ở Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam [115,116]. Đối với các hệ vật liệu perovskite kép Pervoskite Cs₂SnCl_{6-x}Br_x ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) chưa có nhóm nghiên cứu nào khác tại trong nước tập trung khảo sát.

1.4. Ứng dụng của Perovskite halogen kim loại không chì

1.4.1. Ứng dụng trong các thiết bị quang điện

Các tính chất quang điện độc đáo của các NC LFHP, đã bắt đầu được mở rộng cho các nghiên cứu ứng dụng trong nhiều thiết bị quang điện. Trong các thiết bị này, các NC LFHP đóng vai trò là vật liệu hấp thụ ánh sáng hoặc phát sáng, như minh họa ở Hình 1.25. Các thiết bị hấp thụ ánh sáng, như PSC và PD, chuyển đổi photon thành các hạt tải điện tự do trong LFHP (ô vuông màu đỏ trong Hình 1.25).



Hình 1.25. Bản chất của các exciton/hạt tải điện trong peNC và quá trình quang vật lý trong các thiết bị quang điện tử khác nhau [43].

Khác với cấu trúc xen giữa của PSC, PD có thể được phân loại thành hai loại: cấu trúc dọc và cấu trúc ngang. PD cấu trúc dọc (ví dụ: điốt quang) có cấu hình tương tự như thiết bị quang điện, trong khi PD cấu trúc ngang (ví dụ: tranzito và quang dẫn) bao gồm cấu trúc kim loại-bán dẫn-kim loại và bóng bán dẫn hiệu ứng trường, thể hiện chức năng phát hiện ánh sáng và khuếch đại tín hiệu đồng thời [43]. Đối với các thiết bị phát sáng, như LED perovskite, chúng thường chuyển đổi các hạt tải điện được tiêm vào thành lớp phát quang dưới điện áp thuận, nơi chúng tái hợp bức xạ và phát ra ánh sáng theo mọi hướng (ô vuông màu xanh trong Hình 1.25). Các laze hoạt động dựa trên quá trình khuếch đại ánh sáng bằng phát xạ kích thích (ô vuông màu tím trong Hình 1.25) [43].

Mặc dù các NC LFHP đã đạt được nhiều tiến bộ và trở thành vật liệu hấp dẫn cho các ứng dụng quang điện thể hệ tiếp theo, những vẫn còn một số thách thức cần

giải quyết. Bảng 1.2 và 1.3 trình bày kết quả so sánh hiệu suất ứng dụng của PSC và LED sử dụng LFHP và LHP trong những năm gần đây. Kết quả nghiên cứu cho thấy các tế bào năng lượng mặt trời lai LFHP có tiềm năng đạt PCE trên 30%, một mức hiệu suất đáng kể đối với các vật liệu quang điện thể hệ mới [117]. Bên cạnh đó, chỉ số EQE trong các LED cũng vượt 8%, cho thấy LFHP không chỉ có tiềm năng trong ứng dụng quang điện mà còn mở ra triển vọng cho các thiết bị quang tử khác.

Bảng 1.2. Ứng dụng của MHP trong PSC [32,39,92,117,118].

LFHP	PCE/ %	LHP	PCE/ %
Cs ₂ AgBiBr ₆	0,46	CsPbI ₃	11,2
Cs ₂ AgBi _{0,6} Sb _{0,4} Br ₆	0,09	CsPbI ₂ Br	12,2
Cs ₃ Fe ₂ Cl ₉	0,6	CsPbBr ₃	5,42
Cs ₃ Bi ₂ I ₉	1,09	FAPbI ₃	8,83
CsBi ₃ I ₁₀	0,8	Cs _{0,75} FA _{0,25} PbI ₃	10,93
MA ₃ Bi ₂ I ₉	0,39	CsPbI ₃ /FAPbI ₃	15,01
(CH ₃ NH ₃) ₃ Bi ₂ I ₉	8	Cs _{0,25} FA _{0,75} PbI ₃ /CsPbI ₃	15,52
Cs ₂ TiX ₆ (X = Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻)	30,06	Cs _{1-x} FA _x PbI ₃	16,6
Ag ₂ BiI ₅	2,1	FAPbI ₃	23,64
Cs ₃ Bi ₂ I ₉	1,09		
Cs ₂ AgBiBr ₆	1,91		
Cs ₂ SnI ₆	0,96		
CsSnI ₃ +SnF ₂	2,02		
CsSnI ₃	0,9		
CsSnGeI ₃	30		
CsSnI ₃ +SnCl ₂	3,56		
CsSnI ₃ +SnBr ₂	4,3		
CsSnI ₃ +SnF ₂ -piperazine	3,83		
CsSnI ₃ films	37		
CsSnI ₃ +CBZ	11,21		
CsSnI ₃ +PTM	10,1		
CsSnI _{3-x} Br _x +DMKO	11,2		

Cấu trúc LFHP kép cho thấy độ ổn định vượt trội và tính linh hoạt về thành phần kim loại và halogen. Mặc dù vậy, hiệu suất của các ứng dụng này vẫn còn hạn chế do khả năng thu nhận ánh sáng kém và vùng cấm nghiêng chiếm ưu thế, một đặc điểm vùng năng lượng gây cản trở việc hấp thụ và phát xạ ánh sáng hiệu quả. Để vượt qua những hạn chế này, có thể cần tối ưu hóa cấu trúc thiết bị hoặc sử dụng các lớp trung gian có khả năng cải thiện thu nhận ánh sáng.

Bảng 1.3. Ứng dụng của MPH trong LEDs [32,39,118,119].

LFHP	EQE/ %	LHP	EQE/ %
Cs ₂ AgBiBr ₆	1,91	CsPbI ₃	0,12
Cs ₂ SnI ₆	0,96	MAPbBr ₃	8,53
Cs ₂ AgIn _{0,9} Bi _{0,1} Cl ₆	0,08	MAPbX ₃	1,06
Cs ₂ AgIn _x Bi _{1-x} Cl ₆	0,01	CsPbX ₃	7,25
MASn(Br _x I _{1-x}) ₃	0,007-0,72	CsPbBr _x Cl _{3-x}	3,0
FASnI ₃	1,5	CsPb _{0,67} Sn _{0,33} Br ₃	4,13
CsSnI ₃	0,007	PEABr:CsPbBr ₃	1,97
CsSnBr ₃	0	OPA-CsPbBr ₃	6,5
CsSn(Br _x I _{1-x}) ₃	0,002 – 0,013	CsPbBr ₃	15,17
PEA ₂ SnI ₄	0,3	FAPbBr ₃	13,4
TEA ₂ SnI	0,62		
(OAm) ₂ SnBr ₄	0,1		
Ag ₂ BiI ₅	2,1		
Cs ₃ Bi ₂ I ₉	1,09		
FA _{0,9} Cs _{0,1} SnI ₃	8,3		

1.4.2. Ứng dụng trong quang xúc tác

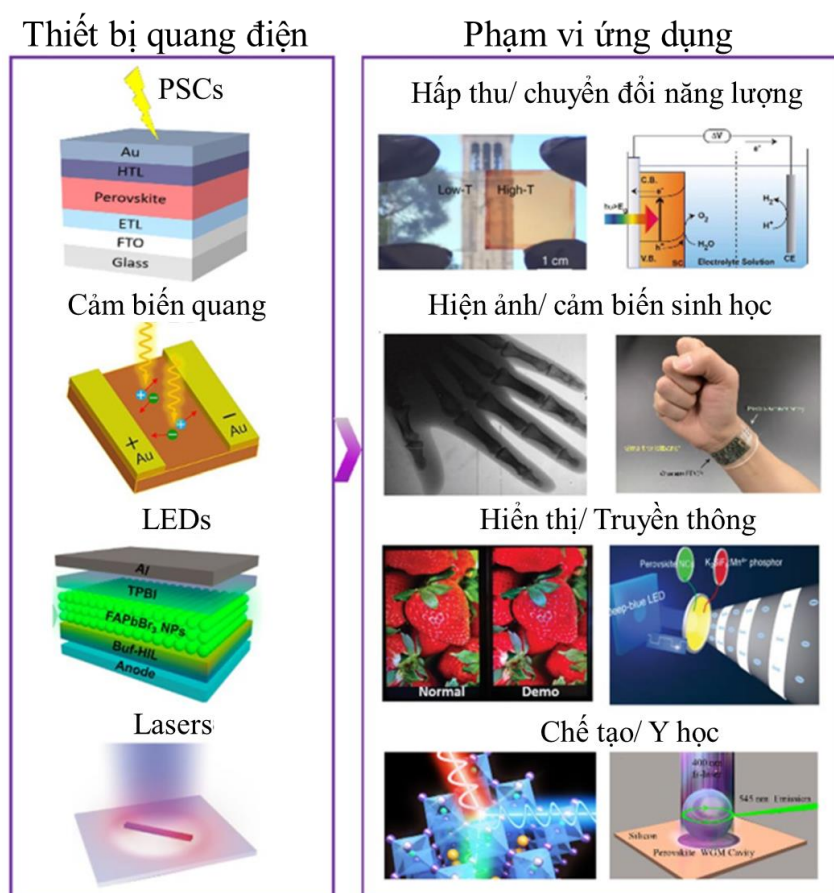
Các LFHP kép có tiềm năng lớn trong các ứng dụng quang xúc tác nhờ vào độ ổn định cao, khả năng chịu ẩm, nhiệt độ và ánh sáng tốt hơn, cũng như độ khuếch tán dài của hạt tải điện và vị trí thích hợp của dải dẫn điện. Chính vì vậy, chúng đang được nghiên cứu cho các ứng dụng như khử CO₂, loại bỏ NO, sản xuất H₂, phân hủy phẩm màu và làm xúc tác quang trong tổng hợp hữu cơ [119]. Tuy nhiên, năng lượng liên kết exciton lớn của các LFHP kép có thể gây khó khăn cho việc tách điện tích, dẫn đến hạn chế hiệu suất trong các phản ứng quang xúc tác.

1.4.3. Một số ứng dụng khác

Mặc dù nghiên cứu về ứng dụng của LFHP kép vẫn đang ở giai đoạn đầu, nhưng đã có sự đa dạng trong các lĩnh vực mà những vật liệu này đang được áp dụng nhờ vào những tính chất quang điện tiềm năng của chúng. Gần đây, Zhang và các cộng sự đã phát hiện hiện tượng đổi màu theo ánh sáng và phát quang dư sau trong một số tinh thể đơn perovskite được pha tạp với perovskite kép.

Những hiện tượng này có thể mở ra hướng ứng dụng mới cho các vật liệu này, chẳng hạn như trong lưu trữ quang, mã hóa an ninh và gán nhãn sinh học. Để mở rộng khám phá các ứng dụng tiềm năng mới của perovskite kép và đạt được kết quả khả quan, cần thực hiện nhiều khảo sát sâu sắc và hệ thống hơn nhằm hiểu rõ hơn về các tính chất của những vật liệu này. Điều này sẽ giúp phát triển và cải thiện

các đặc trưng về hiệu suất, tính linh hoạt, khả năng điều chỉnh và tính đa chức năng của vật liệu NC LFHP. Với những ưu điểm này, các NC LFHP được kỳ vọng sẽ góp phần vào các công nghệ cách mạng tiên tiến, mang lại lợi ích cho nhân loại, như hệ thống tích hợp chức năng, hệ thống hiển thị thông tin, hệ thống truyền thông điện tử và hệ thống y tế và sức khỏe, như được minh họa ở Hình 1.26.



Hình 1.26. Cách mạng khoa học kỹ thuật từ các ứng dụng quang điện tử của các NC MHP [43].

1.5. Kết luận chương 1

Chương này đã trình bày tổng quan về các vật liệu MHP, đặc biệt nhấn mạnh vào tiềm năng của chúng trong các ứng dụng quang điện. Các vật liệu MHP có khả năng điều chỉnh tính chất quang và PLQY khá tốt, hứa hẹn ứng dụng trong các linh kiện như PSC, màn hình, chiếu sáng và cảm biến.

Các NC LHP APbX₃ thể hiện hiệu suất vượt trội, với PLQY trên 90% và hiệu suất thiết bị cao (PCE trên 30% cho PSC và EQE trên 15% cho PeLED). Tuy nhiên, độc tính và độ ổn định kém vẫn là thách thức lớn cần giải quyết. Các vật liệu không chì đã được đề xuất, nhưng độ ổn định của chúng vẫn chưa đáp ứng được yêu cầu.

Các NC THP được xem là một giải pháp thay thế tiềm năng, do tính chất tương tự LHP. Tuy nhiên, PLQY và độ ổn định của chúng vẫn còn thấp do sự oxy hóa Sn^{2+} , gây ra các sai hỏng và trạng thái bẫy không phát xạ.

Việc chế tạo trực tiếp các NC Cs_2SnX_6 từ Sn^{4+} đã được nghiên cứu. Đặc biệt, các NC Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) có vùng cấm rộng, phù hợp cho các ứng dụng cảm biến hồng ngoại và chiếu sáng. Tuy nhiên, PLQY và độ ổn định của chúng còn thấp so với NC Cs_2SnI_6 , nên chưa được nghiên cứu sâu.

Những vấn đề đã phân tích trong chương này đã làm rõ các thách thức và cơ hội trong nghiên cứu về vật liệu MHP nói chung và các vật liệu THP nói riêng. Trong các chương tiếp theo, các kết quả nghiên cứu, phân tích và thảo luận chi tiết sẽ được trình bày để làm sáng tỏ thêm các vấn đề còn tồn tại và đóng góp vào sự phát triển của lĩnh vực này.

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

Chương 2 giới thiệu phương pháp tổng hợp vật liệu, phương pháp tính toán và các kỹ thuật phân tích cấu trúc và tính chất vật lý đặc trưng của vật liệu tinh thể Perovskite $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

2.1. Phương pháp tổng hợp vật liệu

2.1.1. Hóa chất và điều kiện phản ứng

Các tiền chất được sử dụng bao gồm: xesi cacbonat (Cs_2CO_3 , 99,99%), xesi clorua (CsCl , 99,99%), xesi bromua (CsBr , 99,99%), thiếc clorua (SnCl_4 , 99,99%), thiếc bromua (SnBr_4 , 99,99%), Octadexen-1 (ODE, 90%), axit oleic (OA 90%) axeton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 70%), N,N-dimetylformamit ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ - DMF, 99,8%), axit clohidric (HCl , $\geq 67\%$), axit bromic (HBr , $\geq 67\%$) và dung môi isopropanol.

Môi trường phản ứng được duy trì trong khí Nitơ (99,999%)

2.1.2. Tổng hợp vật liệu Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) bằng phương pháp thủy nhiệt.

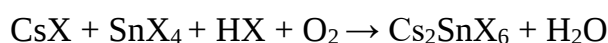
Phương pháp thủy nhiệt được sử dụng nhiều để tổng hợp các đơn tinh thể halogen perovskite kép. Quá trình phản ứng và hình thành các tinh thể diễn ra trong bình phản ứng ở điều kiện áp suất cao và nhiệt độ cao. Quy trình tổng hợp vật liệu Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) được minh họa trong Hình 2.1. Ban đầu cần tạo các dung dịch chứa các thành phần Cs^+ , Sn^{4+} và X^- chi tiết tương ứng với từng loại vật liệu chứa Cl và Br như sau:

+ Cs_2SnCl_6 : 3,0 mmol CsCl + 1,5 mmol SnCl_2 + 5 ml HCl (10 M) + 15 ml DMF

+ Cs_2SnBr_6 : 1,0 mmol CsBr + 0,634 mmol SnBr_4 + 5 ml HBr (10 M) + 15 ml DMF

Từng loại hỗn hợp trên được khuấy tại nhiệt độ 100 °C trong 30 phút, tiếp theo rung siêu âm trong 10 phút. Đổ dung dịch trên vào bình thủy nhiệt và ủ nhiệt tại nhiệt độ 150 °C trong thời gian 2 giờ. Kết thúc phản ứng, thiết bị thủy nhiệt được hạ nhiệt độ tự nhiên về nhiệt độ phòng. Sản phẩm mẫu thu được sau phản ứng có dạng bột, được rửa bằng nước cất hai lần kết hợp quay ly tâm (3 lần), sau đó được sấy ở nhiệt độ 60 °C trong 24 giờ.

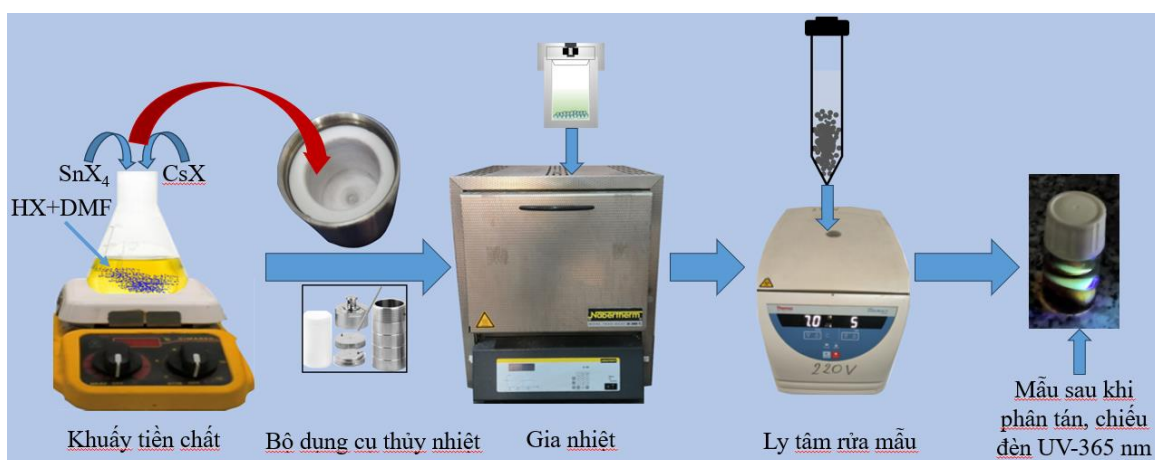
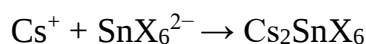
Quá trình phản ứng có thể được mô tả theo phương trình:



Trong quá trình trên, oxy đóng vai trò duy trì trạng thái oxy hóa của Sn^{+4} , nếu có xuất hiện Sn^{2+} do sự khử hoặc không ổn định sẽ dễ dàng bị oxy hóa thành Sn^{4+} dẫn tới cấu trúc perovskite ổn định. Các thành phần SnX_4 có số phối trí 6, cho phép hình thành các phức $[\text{SnX}_6]^{2-}$ có cấu trúc bát diện: $\text{SnX}_4 + 2\text{X}^- \rightarrow [\text{SnX}_6]^{2-}$.

Trong giai đoạn phản ứng này, SnX_4 phản ứng với hai ion halogen bổ sung (X) từ axit HX để hình thành phức SnX_6^{2-} là khối bát diện chính của cấu trúc

perovskite kép. Cuối cùng các ion Cs^+ sẽ kết hợp với phức $[\text{SnX}_6]^{2-}$ tạo thành tinh thể perovskite kép Cs_2SnX_6 :



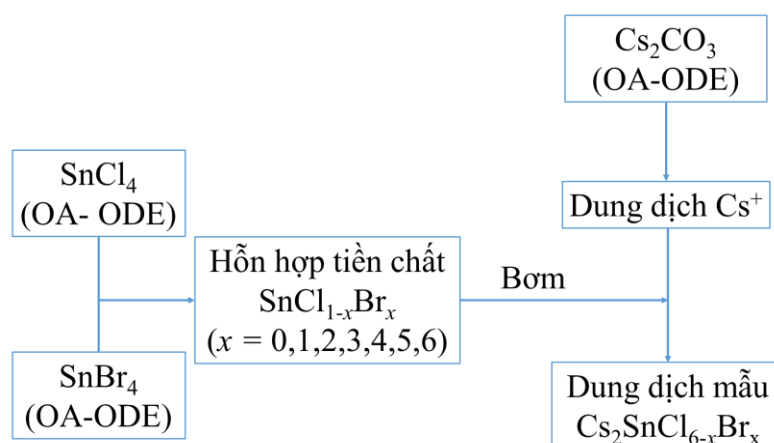
Hình 2.1. Sơ đồ minh họa quy trình tổng hợp Cs_2SnX_6 (X = Cl, Br) bằng phương pháp thủy nhiệt.

2.1.3. Tổng hợp vật liệu tinh thể perovskite $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)

Chuẩn bị các dung dịch chứa các cation Cs^+ , Sn^{4+} và anion X^- .

Dung dịch gồm Cs_2CO_3 (2,5 mmol), 2,5 ml OA và 40 ml ODE được khuấy đều ở nhiệt độ 120 °C trong môi trường khí nitơ đến khi dung dịch hòa tan hoàn.

Dung dịch gồm 1 mmol SnX_4 , 40 ml ODE và 1 ml OA trong một bình cầu ba cổ dung tích 250 ml ở nhiệt độ 100°C đến khi dung dịch hòa tan hoàn toàn.



Hình 2.2. Sơ đồ minh họa các bước chế tạo vật liệu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6).

Chế tạo các tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) có tỉ lệ thành phần halogen thay đổi: Quy trình chế tạo các hệ mẫu này 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.

Sản phẩm vật liệu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ thu được có dạng bột, được rửa sạch bằng quay ly tâm trong dung môi isopropanol, sau đó phân tán trong axeton ở nhiệt độ 50°C trong khoảng thời gian 30 phút. Cuối cùng sấy mẫu ở nhiệt độ 60°C trong 24 giờ. Các mẫu này sẽ được dùng trong các phép đo, phân tích đặc trưng cấu trúc và tính chất quang. Các ký hiệu của hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) được trình bày ở Bảng 2.1.

Bảng 2.1. Các hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

$\text{Cs}_2\text{SnBr}_x\text{Cl}_{6-x}$	Kí hiệu mẫu
$x = 0$	S0
$x = 1$	S1
$x = 2$	S2
$x = 3$	S3
$x = 4$	S4
$x = 5$	S5
$x = 6$	S6

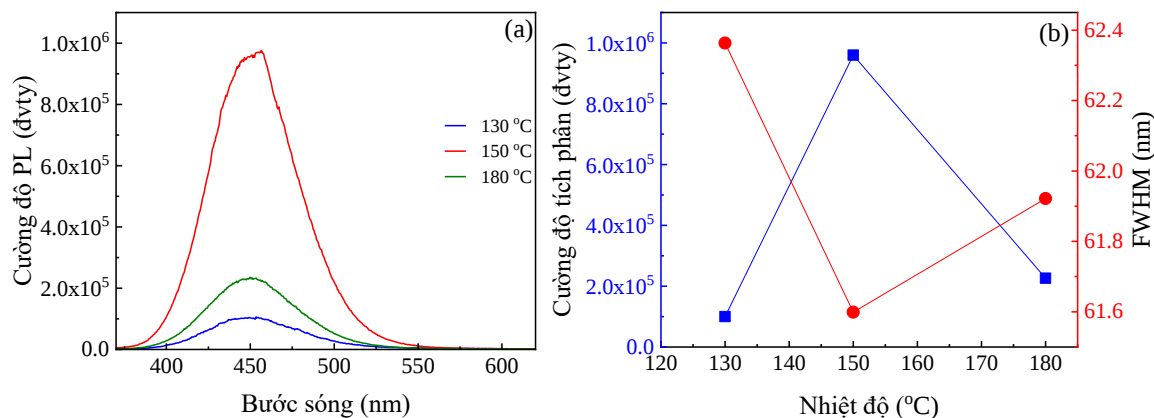
2.1.4. Lựa chọn nhiệt độ chế tạo

Việc lựa chọn các điều kiện chế tạo tối ưu (nhiệt độ, thời gian phản ứng, dung môi phân tán) đóng vai trò then chốt trong việc kiểm soát tính chất quang của các tinh thể Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Trong quy trình này, chúng tôi sử dụng phép đo huỳnh quang (PL) để khảo sát các mẫu Cs_2SnX_6 được tổng hợp ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau và phân tán trong các dung môi khác nhau, từ đó lựa chọn điều kiện tối ưu cho các bước khảo sát đặc tính tiếp theo. Quy trình lựa chọn được trình bày chi tiết dưới đây.

* Phương pháp thủy nhiệt

Trong quy trình này, các mẫu được tổng hợp ở nhiệt độ khác nhau: 130°C , 150°C và 180°C . Phạm vi nhiệt độ này được lựa chọn dựa trên các tài liệu tham khảo từ những nghiên cứu đã công bố trong những năm gần đây [120–122]. Các nhiệt độ này nằm trong khoảng thường được sử dụng để tổng hợp thủy nhiệt vật liệu perovskite halogenua kim loại kiềm, cho thấy tính khả thi của phương pháp. Tuy nhiên, nhiệt độ tối ưu cụ thể cho hệ Cs_2SnX_6 cần được xác định riêng do điều kiện tối ưu có thể thay đổi tùy thuộc vào thành phần và quy trình tổng hợp cụ thể. Các thí nghiệm nghiên cứu đã được thực hiện để xác định phạm vi nhiệt độ thích hợp.

Kết quả khảo sát đối với mẫu Cs_2SnCl_6 được tổng hợp ở ba nhiệt độ khác nhau 130 °C, 150 °C và 180 °C được trình bày ở Hình 2.3 (a). Kết quả so sánh các đặc trưng phát xạ huỳnh quang của mẫu Cs_2SnCl_6 tương ứng với các nhiệt độ trên được thể hiện ở Hình 2.3 (b).



Hình 2.3. (a) Phổ PL và (b) cường độ tích phân và FWHM của các mẫu Cs_2SnCl_6 chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau.

Kết quả quan sát ở hình 2.3 (b) cho thấy có sự ảnh hưởng đáng kể của nhiệt độ đến các thông số phát xạ: cường độ phát xạ PL của mẫu Cs_2SnCl_6 tăng khi nhiệt độ tăng từ 130 °C lên 150 °C, sau đó giảm khi nhiệt độ tăng lên 180 °C. Ở nhiệt độ thấp có thể do một số sai hỏng trong cấu trúc tinh thể tạo ra nhiều tâm tái hợp không bức xạ. Khi nhiệt độ tăng lên, các sai hỏng này giảm hoặc các hạt tải có thể dễ dàng vượt qua các hàng rào thế và tham gia vào quá trình phát xạ.

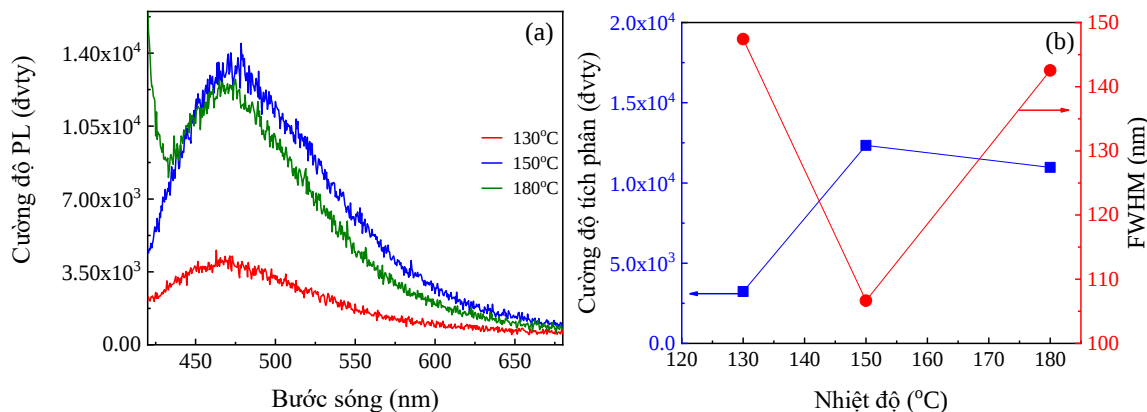
Ngoài ra, nhiệt độ tăng có thể làm tăng độ linh động của các exciton, giúp chúng di chuyển đến các vị trí phát xạ hiệu quả hơn [120,123–125]. Sự giảm cường độ phát xạ ở nhiệt độ 180 °C có thể là do sự gia tăng các quá trình dập tắt nhiệt. Ở nhiệt độ cao hơn, các hạt tải có thể có đủ năng lượng nhiệt để thoát khỏi trạng thái exciton và tái hợp thông qua các kênh không bức xạ [126]. Ngoài ra, nhiệt độ cao có thể gây ra sự mất mát các ion halogen trong cấu trúc perovskite, dẫn đến sự hình thành các khuyết tật và giảm hiệu suất phát quang [81].

Trong khi đó, vị trí đỉnh phát xạ cho thấy sự dịch chuyển nhẹ về phía bước sóng ngắn hơn khi nhiệt độ tăng lên. Tuy nhiên, sự dịch chuyển này là rất nhỏ, cho thấy rằng nhiệt độ không có ảnh hưởng đáng kể đến năng lượng của quá trình phát xạ các kết quả này cũng phù hợp với một số công bố gần đây [121,127]. Sự dịch chuyển này có thể liên quan đến sự thay đổi khoảng cách giữa các nguyên tử hoặc sự thay đổi cấu trúc điện tử của vật liệu do sự giãn nở nhiệt.

Các kết quả phân tích FWHM của phổ PL có giá trị nhỏ nhất với nhiệt độ 150 °C, điều này cho thấy sự phân bố năng lượng của các trạng thái phát xạ trở nên đồng đều hơn, có thể do sự giảm thiểu các khuyết tật hoặc sự tăng cường tương tác

giữa các exciton. FWHM hẹp hơn thường cho thấy chất lượng tinh thể tốt hơn và sự đồng nhất về thành phần [39,89,128,129].

Kết quả khảo sát PL của mẫu Cs_2SnBr_6 (Hình 2.4) cũng cho thấy xu hướng tương tự khi nhiệt độ tăng từ 130 °C lên 180 °C.



Hình 2.4. (a) Phổ PL và (b) cường độ tích phân và FWHM của các mẫu Cs_2SnBr_6 chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau.

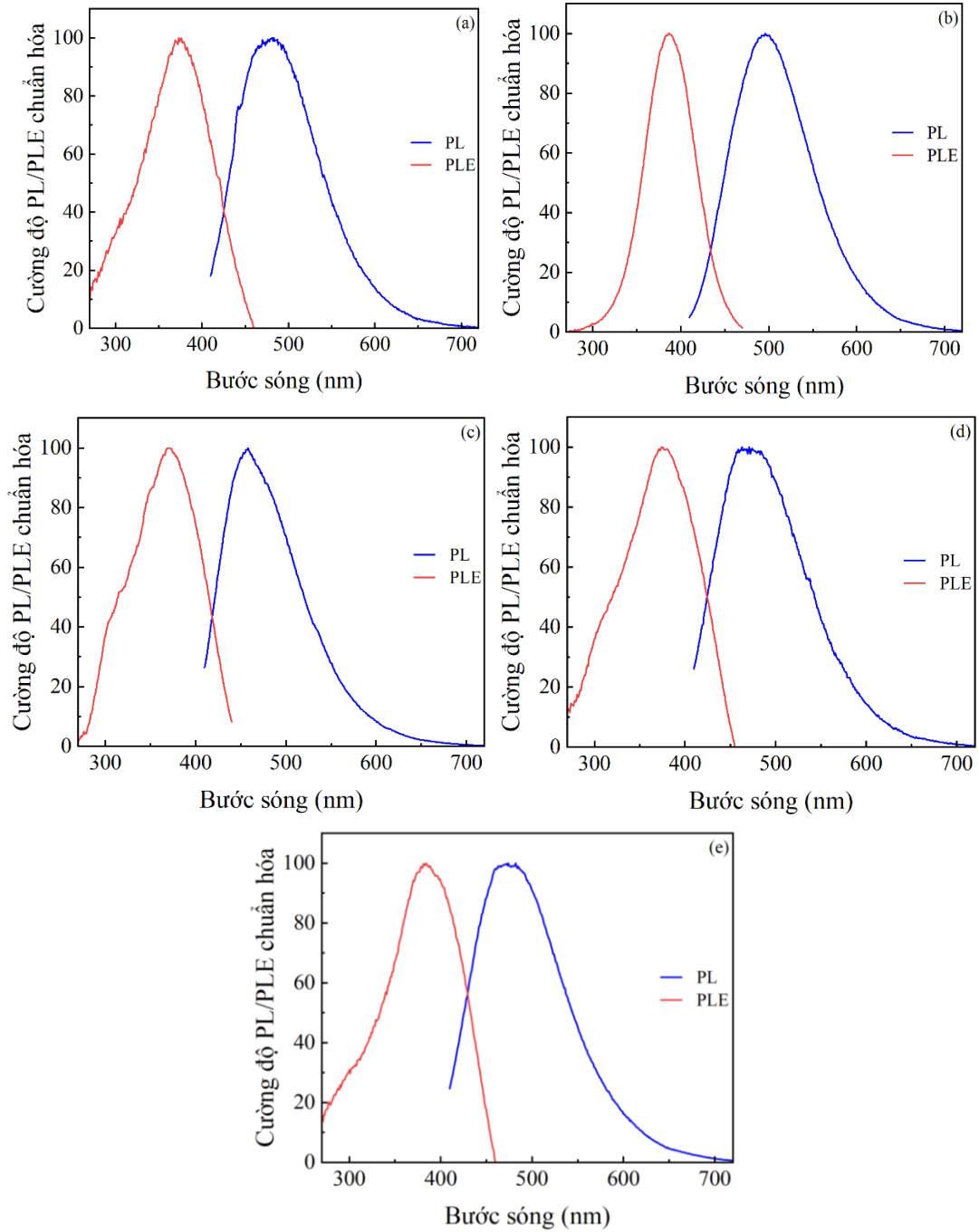
Do đó, dựa trên phân tích các đặc trưng phát xạ huỳnh quang, nhiệt độ chế tạo ở 150 °C được lựa chọn là nhiệt độ tối ưu cho phương pháp thủy nhiệt. Ở nhiệt độ này, các tinh thể Cs_2SnX_6 cho thấy cường độ phát xạ cao và FWHM hẹp, cho thấy sự cân bằng tốt giữa hiệu suất phát quang và độ tinh khiết quang phổ. Các yếu tố như độ kết tinh, số lượng khuyết tật và sự linh động của exciton đều đóng vai trò quan trọng trong việc xác định tính chất phát quang của vật liệu ở các nhiệt độ khác nhau.

* Phương pháp hóa ướt với kỹ thuật bơm nóng

Các tiền chất được sử dụng để tổng hợp các mẫu với mục tiêu tạo ra các tinh thể có kích thước nhỏ, đồng đều và độ tinh khiết cao, từ đó tối ưu hóa các tính chất quang học. Để tổng hợp các hợp chất halogen hỗn hợp $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$, chúng tôi đã chọn phương pháp này để có thể duy trì các điều kiện tổng hợp có thể kiểm soát chính xác hơn tỉ lệ Cl/Br trong mẫu. Việc tối ưu điều kiện tổng hợp các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ được thực hiện dựa trên cơ sở khảo sát chế tạo mẫu Cs_2SnBr_6 theo nhiệt độ và thời gian phản ứng khác nhau với quá trình động học kết tinh của Cs_2SnBr_6 gần tương tự với các mẫu chứa Cl. Năng lượng hoạt hóa kết tinh của Cs_2SnBr_6 và Cs_2SnBr_6 khá tương đồng và tốc độ kết tinh chủ yếu phụ thuộc vào dung môi và gia nhiệt [56,61,121,130].

Chúng tôi đã tiến hành chế tạo các mẫu Cs_2SnBr_6 ở các nhiệt độ khác nhau tương ứng là 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C và 200 °C. Phạm vi này được lựa chọn dựa trên cơ sở tham khảo một số công bố gần đây đối với các vật liệu THP được tổng hợp bằng phương pháp bơm nóng các tiền chất [85,98,130–133]. Các kết

quả khảo sát PL của các mẫu Cs_2SnBr_6 được chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau được thể hiện ở Hình 2.5 (a-e).

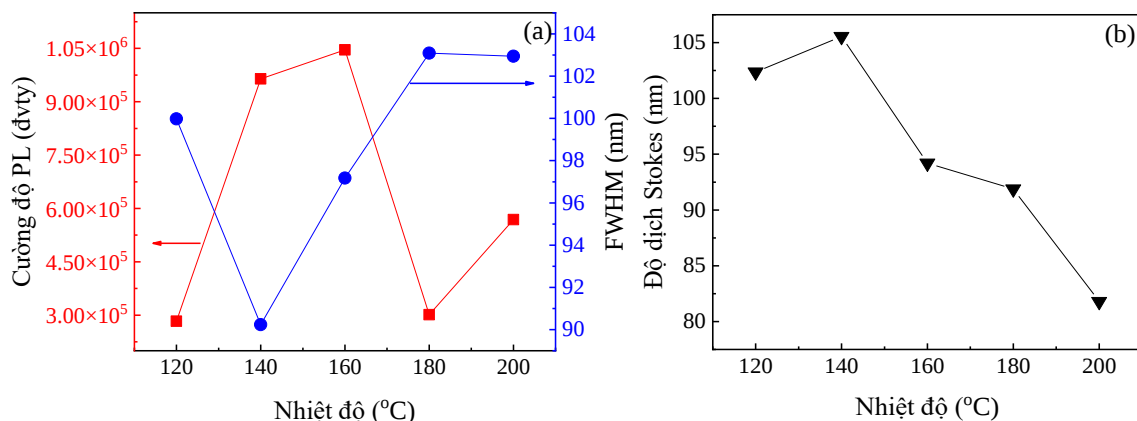


Hình 2.5. Phổ PL của các mẫu Cs_2SnBr_6 chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau:

(a) 120 °C, (b) 140 °C, (c) 160 °C, (d) 180 °C, (e) 200 °C.

Hình 2.6 (a-b) trình bày kết quả khảo sát đặc trưng quang như cường độ phát xạ, FWHM và độ dịch Stokes của các mẫu được chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho thấy mẫu ở nhiệt độ 140 – 160 °C cho thấy cường độ phát xạ cao hơn so với các mẫu còn lại. Kết hợp với độ đồng nhất của phổ phát xạ được thể hiện qua FWHM cho thấy mẫu chế tạo ở nhiệt độ 140 °C được lựa chọn vì nó cho thấy có sự

cân bằng tốt giữa cường độ phát xạ và FWHM hẹp. Ngoài ra độ dịch Stokes (Hình 2.6 (b)) của mẫu này lớn nhất có thể cho thấy có sự đóng góp của các trạng thái STE là dấu hiệu của với sự tương tác mạnh giữa điện tử và phonon trong tinh thể. Bên cạnh cường độ và FWHM, vị trí đỉnh phát xạ cũng được quan sát thấy sự thay đổi nhỏ. Tuy nhiên, sự thay đổi vị trí đỉnh phát xạ trong nghiên cứu này là tương đối nhỏ, cho thấy rằng các yếu tố này không có ảnh hưởng đáng kể đến tính chất phát xạ tổng thể của vật liệu.

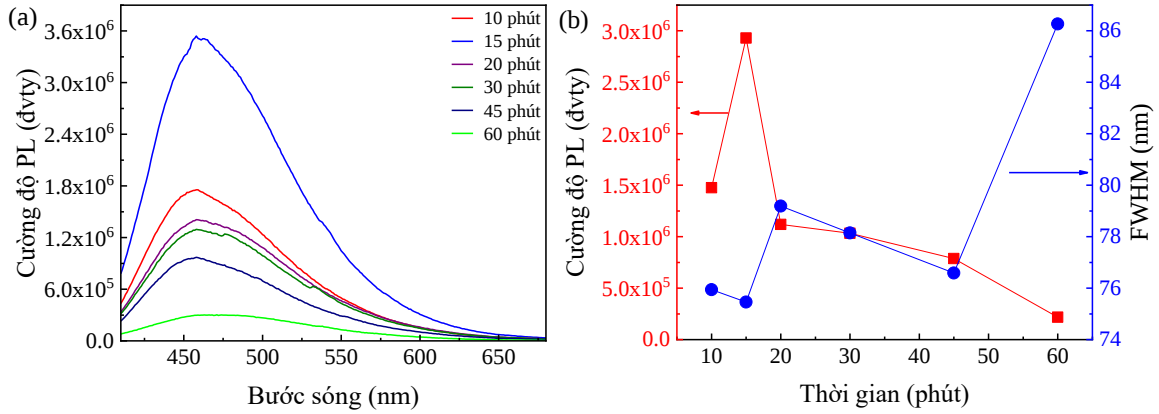


Hình 2.6. (a) Cường độ tích phân và FWHM và (b) độ dịch Stokes của các mẫu tương ứng với các nhiệt độ khác nhau.

Dựa trên phân tích toàn diện các đặc trưng phát xạ huỳnh quang, đặc biệt là sự cân bằng giữa cường độ phát xạ và FWHM đối với các mẫu có tiềm năng ứng dụng cho linh kiện điện tử, cho thấy rằng mẫu chế tạo ở nhiệt độ 140 °C là có thể được lựa chọn là nhiệt độ tổng hợp tối ưu cho các tinh thể Cs_2SnX_6 trong nghiên cứu này. FWHM hẹp hơn đáng kể của mẫu 140 °C, cùng với cường độ phát xạ vẫn ở mức cao, cho thấy sự phân bố kích thước tinh thể đồng đều hơn và giảm thiểu các khuyết tật, các yếu tố quan trọng để đạt được hiệu suất cao trong các ứng dụng quang học và điện tử. Do đó, nhiệt độ 140 °C được lựa chọn cho các bước khảo sát đặc tính và ứng dụng tiếp theo.

Để xác định thời gian phản ứng tối ưu cho quá trình tổng hợp Cs_2SnBr_6 , các mẫu được chuẩn bị tại nhiệt độ cố định 140 °C với các khoảng thời gian phản ứng khác nhau: 10, 15, 20, 30, 45 và 60 phút như được trình bày ở Hình 2.7 (a). Kết quả phân tích phổ huỳnh quang (PL) cho thấy khi thời gian phản ứng đạt 15 phút, mẫu có cường độ phát quang cao nhất, đồng thời FWHM đạt giá trị nhỏ nhất như được thể hiện ở Hình 2.7 (b). Điều này cho thấy ở thời điểm này, tinh thể Cs_2SnBr_6 được hình thành với chất lượng tối ưu, có mức độ khuyết tật thấp. Khi thời gian phản ứng kéo dài trên 15 phút, cường độ PL có xu hướng giảm dần, trong khi FWHM tăng lên. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể liên quan đến quá trình Ostwald [61],

trong đó các hạt tinh thể nhỏ bị hòa tan và kết tinh lại trên các hạt lớn hơn, dẫn đến sự thay đổi kích thước hạt không đồng đều. Bên cạnh đó, thời gian phản ứng kéo dài cũng có thể làm gia tăng các khuyết tật bề mặt, gây ra sự suy giảm hiệu suất phát quang do các tâm bẫy điện tử hình thành trong vật liệu. Do đó, việc duy trì thời gian phản ứng ở mức 15 phút là hợp lý để đảm bảo chất lượng tinh thể tốt nhất, hạn chế sự suy giảm quang học và tối ưu hóa hiệu suất phát quang của Cs_2SnBr_6 .

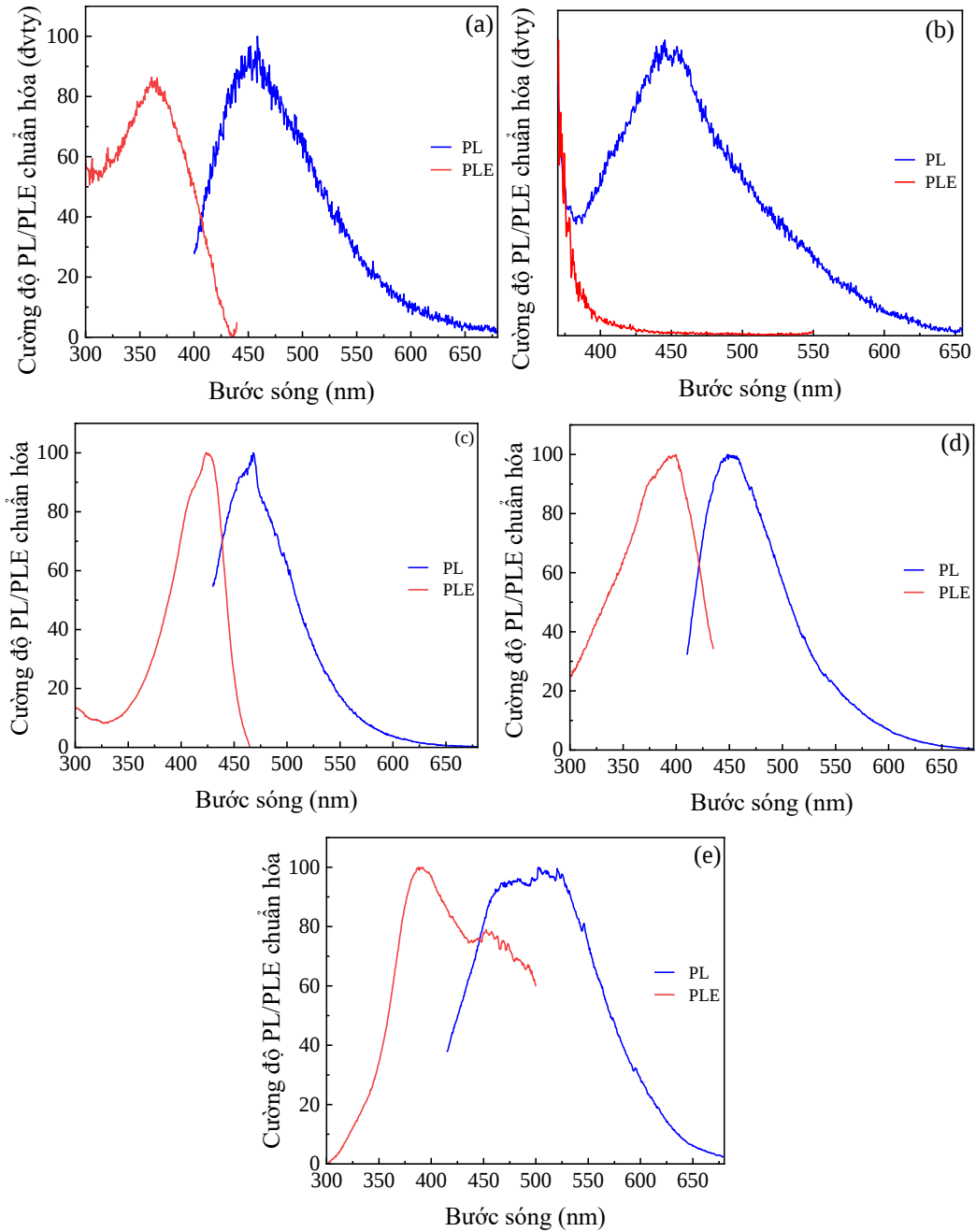


Hình 2.7. (a) Phổ PL của các mẫu Cs_2SnBr_6 chế tạo ở các thời gian phản ứng khác nhau, (b) Cường độ tích phân và FWHM của các mẫu tương ứng theo nhiệt độ.

Dựa trên các kết quả khảo sát, điều kiện tổng hợp tối ưu cho hệ $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ được xác định như sau: nhiệt độ 140 °C, thời gian: 15 phút. Điều kiện này đảm bảo sự hình thành tinh thể với chất lượng cao, tối ưu hóa tính chất quang học và giảm thiểu các khuyết tật mạng. Việc duy trì nhiệt độ 140 °C giúp hạn chế sự phân hủy nhiệt và đảm bảo độ đồng nhất của pha tinh thể. Trong khi đó, thời gian phản ứng 15 phút là đủ để hoàn tất quá trình kết tinh, tránh hiện tượng tái kết tinh không mong muốn và suy giảm hiệu suất phát quang. Do đó, các điều kiện trên là phù hợp để tổng hợp vật liệu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ với tính ổn định cao và đặc tính quang học tối ưu. Để khai thác tối đa các đặc tính quang học và ứng dụng tiềm năng của tinh thể Cs_2SnX_6 , quy trình tái phân tán hiệu quả là rất cần thiết để có được sự phân tán đồng đều trong dung dịch. Sau quá trình tổng hợp (bằng cả phương pháp thủy nhiệt và đun nóng, như đã mô tả trong các phần trước), các tinh thể nano thường tồn tại ở dạng bột hoặc huyền phù đậm đặc. Vì vậy, chúng tôi đã phát triển và tối ưu hóa quy trình tái phân tán sử dụng dung môi axeton, dựa trên kết quả khảo sát khả năng tái phân tán của nhiều dung môi khác nhau.

* *Lựa chọn dung môi phân tán:* Trong quá trình tổng hợp tinh thể Cs_2SnX_6 bằng phương pháp bơm nóng, các ligand axit oleic (OA) và octadecen (ODE) giúp kiểm soát kích thước và ổn định hạt. Tuy nhiên, để khảo sát các đặc trưng của mẫu cần loại bỏ các ligand này và tái phân tán trong các dung môi khác nhau là rất cần

thiết. Sau khi loại bỏ ligand, tinh thể Cs_2SnX_6 được phân tán lại trong các dung môi khác nhau để đánh giá khả năng hòa tan và ổn định của hệ huyền phù. Các dung môi được thử nghiệm gồm: metanol và etanol đây là dung môi phân cực, khả năng hòa tan trung bình; toluen là dung môi không phân cực, kiểm tra tính tương hợp của Cs_2SnX_6 trong hệ dung môi hữu cơ, axeton là dung môi phân cực mạnh, giúp tạo huyền phù trong suốt và ổn định lâu dài. DMF là dung môi phân cực mạnh, có khả năng hòa tan tốt các muối kim loại và vật liệu perovskite, đồng thời có độ bay hơi thấp hơn so với axeton.



Hình 2.8. Phổ PL của các mẫu Cs_2SnBr_6 tái phân tán với các dung môi khác nhau (a) metanol, (b) etanol, (c) DMF, (d) axeton, (e) toluen.

Các mẫu được phân tán trong các dung môi khác nhau trên được tiến hành khảo sát phổ PL như được trình bày ở Hình 2.8 (a-e). Các đặc trưng của phổ PL, như vị trí đỉnh phát quang, cường độ phát quang và FWHM, được tổng hợp trong Bảng 2.2. Kết quả cho thấy, cường độ PL biến đổi đáng kể phụ thuộc vào dung môi phân tán, Vị trí đỉnh PL cũng có sự dịch chuyển, đặc biệt là với toluen, cho thấy ảnh hưởng của dung môi lên cấu trúc điện tử. FWHM cho thấy sự khác biệt về độ đồng nhất kích thước hoặc sự tồn tại các pha khác nhau tùy thuộc vào dung môi. Đối với dung môi metanol cho cường độ PL cao, vị trí đỉnh PL ở vùng xanh lam và độ rộng FWHM tương đối hẹp và có thể cho sự hình thành tinh thể tốt và hiệu suất phát xạ cao. Tuy nhiên, độ phân cực cao của metanol có thể dẫn đến sự kết tụ của các hạt. Với etanol cho cường độ PL thấp so với các dung môi khác và độ rộng FWHM tương đối lớn. Do đó etanol không thể là dung môi phù hợp để tái phân tán Cs_2SnBr_6 , do tương tác kém với bề mặt tinh thể hoặc tạo ra nhiều khuyết tật hơn.

Trong khi DMF cho cường độ PL trung bình và độ rộng FWHM tương đối hẹp. DMF là một dung môi phân cực mạnh, có thể tương tác tốt với bề mặt tinh thể. Dung môi axeton cho cường độ PL cao và độ rộng FWHM hẹp nhất. Axeton có thể là một lựa chọn dung môi tối ưu, tạo điều kiện cho sự phát xạ hiệu quả và sự phân bố kích thước tinh thể đồng đều. Dung môi toluen cho cường độ PL cao nhất, nhưng cũng có độ rộng FWHM lớn nhất và vị trí đỉnh PL dịch chuyển đáng kể về phía vùng xanh lục. Toluene, là một dung môi không phân cực, có thể tương tác khác biệt với bề mặt tinh thể so với các dung môi phân cực, dẫn đến sự thay đổi về cấu trúc điện tử và sự phân bố kích thước không đồng đều. Cường độ cao có thể do sự giảm thiểu các tâm tái hợp không bức xạ trên bề mặt khi sử dụng dung môi không phân cực.

Bảng 2.2. Các đặc trưng vị trí đỉnh phát quang, cường độ phát quang và FWHM của các mẫu được phân tán trong các dung môi khác nhau.

Đặc trưng	Metanol	Etanol	DMF	Axeton	Toluen
Vị trí đỉnh PL (nm)	455.0	446.5	465.3	452.5	497.9
Cường độ tích phân	738959	22881	307646	767335	772755
FWHM (nm)	84.2	116.8	89.09	79.5	152.3

Qua kết quả khảo sát có thể lựa chọn axeton dựa trên sự cân bằng tối ưu giữa các yếu tố cường độ, FWHM. Các mẫu nghiên cứu sử dụng axeton để làm dung môi phân tán và khảo sát các đặc trưng khác của mẫu tinh thể.

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

Mẫu khảo sát cần được làm sạch và phân tán đồng đều để tránh hiện tượng kết đám chongchập ảnh hưởng đến độ chuẩn xác của mẫu. Do đó, mẫu cần được ly tâm sạch trước khi tiến hành khảo sát.



Hình 2.9. Hệ hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao JEM 2100.

Mẫu đo TEM, HRTEM được nhỏ lên lưới đồng phủ màng carbon, được đo trên máy JEM 2100 (Hình 2.3), hãng Jeol, tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Mẫu đo SEM được đo dưới dạng mẫu bột trên hệ đo SEM Hitachi SU-8010 tại Viện Vật lý - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.2. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng

Phổ tán sắc năng lượng (EDS) là phương pháp phân tích thành phần nguyên tố hóa học của vật rắn thông qua cơ chế tương tác của chùm điện tử năng lượng cao với vật chất. Phổ EDS cung cấp thông tin năng lượng tia X thứ cấp đặc trưng của các nguyên tố thành phần có trong vật liệu.



Hình 2.10. Hệ phổ tán xạ năng lượng.

Phép đo EDS của các mẫu được thực hiện trên thiết bị SEM Hitachi SU-8010 (Hình 2.4) tại Viện Vật lý - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.3. Phân tích cấu trúc tinh thể

Cấu trúc tinh thể của các mẫu được xác định bằng phương pháp XRD, dựa trên hiện tượng nhiễu xạ của tia X khi chúng phản xạ từ mạng tinh thể, tuân theo điều kiện Bragg [134]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

trong đó: θ là góc phản xạ, d_{hkl} là khoảng cách giữa các mặt nguyên tử phản xạ, n là bậc phản xạ, λ là bước sóng của tia X. Các cực đại nhiễu xạ Bragg tại các góc 2θ khác nhau có thể được ghi nhận bằng phim hoặc detector. Để đạt được tín hiệu XRD rõ ràng, việc quét với tốc độ chậm sẽ giúp nâng cao tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu.

Độ rộng của các đỉnh nhiễu xạ cung cấp thông tin về ứng suất và kích thước tinh thể trong cấu trúc tinh thể. Phương trình Scherrer mô tả mối liên hệ giữa độ rộng vạch của một đỉnh nhiễu xạ ở góc θ với kích thước hạt d và chỉ có giá trị cho các tinh thể có kích thước nano (nghĩa là nhỏ hơn $0,1 \mu m$)

$$d = \frac{k\lambda}{\beta_d \cos \theta}, \quad (2.2)$$

trong đó k là hệ số hình dạng ($k \approx 0,9$), λ là bước sóng của tia X, β_d là độ bán rộng của vạch theo kích thước. Phương trình Scherrer có thể kết hợp với công thức Stokes và Wilson cho độ rộng β_s gây ra do ứng suất

$$\beta_s = C\varepsilon \tan \theta, \quad (2.3)$$

Tiếp cận Williamson-Hall [135] kết hợp kích thước và ứng suất

$$\beta_{total} = \beta_D + \beta_s = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + C\varepsilon \tan \theta \Leftrightarrow \beta_{total} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + C\varepsilon \sin \theta, \quad (2.4)$$

trong đó ε là ứng suất mạng. Do đó, bằng cách vẽ đồ thị $\beta_{total} \cos \theta$ theo $\sin \theta$ ta có thể bán định lượng kích thước và ứng suất gây ra sự mở rộng từ độ dốc của đồ thị.

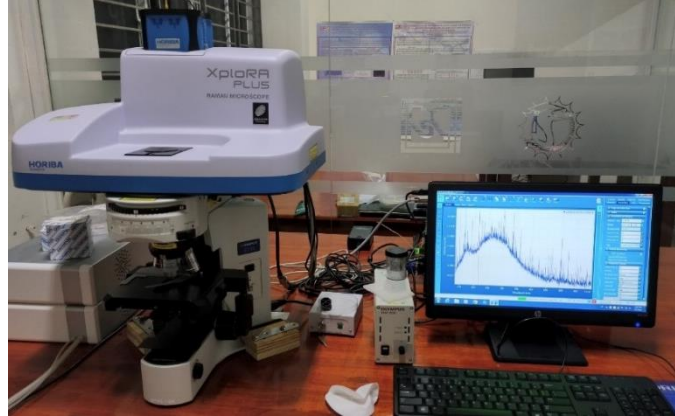
Các mẫu đo XRD ở dạng bột. Để xác định các pha tinh thể của hợp chất, các thẻ JCPDS – ICDD trong thư viện số liệu tinh thể của cùng hợp chất để so sánh. Phép đo XRD được quét trong dải góc 2θ từ 10° đến 70° .

Các mẫu được đo trên thiết bị SIEMENS D-5005 với vạch K_α của Cu ($\lambda = 1,514\text{\AA}$), công suất tia X khoảng 750W, tại Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.4. Phương pháp phổ dao động

Quang phổ Raman là phương pháp điển hình dùng để nghiên cứu các đặc trưng phonon (năng lượng dao động) của mạng vật liệu. Phép đo phổ Raman của các mẫu chế tạo, được thực hiện trên thiết bị ExploRa Plus của Đại học Duy Tân,

nguồn sáng kích thích sử dụng laser 532 nm hoặc 785 nm (Hình 2.5). Hệ đo cho phép quan sát trực tiếp ảnh bề mặt mẫu tại vị trí cần đo và lựa chọn công suất kích thích phù hợp tránh được hiện tượng đốt nóng mẫu cục bộ bởi bức xạ kích thích gây ảnh hưởng tiêu cực đến cấu trúc mạng tinh thể.



Hình 2.11. Thiết bị đo Raman ExploRa Plus

2.2.5. Các đặc trưng quang phổ

2.2.5.1. Phổ hấp thụ quang

Phân tích hấp thụ quang là một kỹ thuật quan trọng để nghiên cứu các tâm quang học. Thông qua phổ hấp thụ, có thể nhận biết và đánh giá mức độ hiệu ứng giam giữ lượng tử của hạt tải, mức năng lượng của exciton, cũng như đánh giá sự tương tác exciton-phonon qua độ dịch Stokes.

Các phép đo phổ hấp thụ được thực hiện trên thiết bị quang phổ UV-Vis 2600 Shimadzu, tại Viện Vật lý – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Hình 2.6).

Năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu bán dẫn có thể được xác định theo định lý Tauc, theo đó mối quan hệ giữa hệ số hấp thụ α và năng lượng photon E được biểu diễn như phương trình (2.5):

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n, \quad (2.5)$$

trong đó: n có giá trị là 2 đối với các vật liệu có vùng cấm thẳng và $n = 1/2$ cho vật liệu có vùng cấm nghiêng; α là hệ số hấp thụ, $h\nu$ là năng lượng photon.

Năng lượng vùng cấm E_g có thể được xác định bằng cách xác định đường tiếp tuyến với đồ thị của phương trình (2.5). Điểm giao nhau của đường tiếp tuyến với trục $h\nu$ (trục hoành) sẽ cung cấp giá trị của năng lượng vùng cấm E_g .

Trường hợp đối với phép đo khảo sát phổ phản xạ khuếch tán áp dụng hàm Kubelka–Munk để xác định hệ số hấp thụ α qua mối liên hệ sau:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s}, \quad (2.6)$$

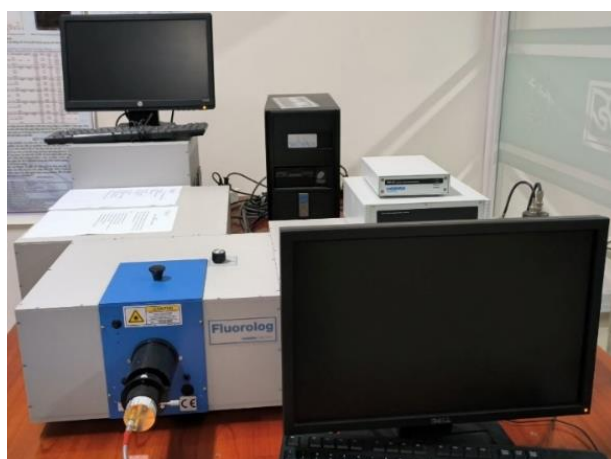
trong đó: $F(R)$ là hàm Kubelka–Munk, R là phản xạ khuếch tán, s là hệ số tán xạ. Nếu hệ số tán xạ s không phụ thuộc vào bước sóng, thì định lý Tauc có thể thay thế α bằng $F(R)$. Năng lượng vùng cấm E_g được xác định tương tự như trường hợp phổ hấp thụ.



Hình 2.12. Máy quang phổ UV-Vis UV2600 .

2.2.5.2. Phổ huỳnh quang

Phương pháp phổ huỳnh quang cung cấp thông tin vật lý về bức xạ đặc trưng của các tâm phát quang có trong vật liệu. Qua đó có thể nhận biết các chuyển dời điện tử từ các mức năng lượng khác nhau trong cấu hình các mức năng lượng đặc trưng của loại tâm đó. Ngoài ra, có thể lựa chọn bức xạ kích thích có năng lượng phù hợp cho kết quả bức xạ phát quang có cường độ tối ưu. Phổ PL của các mẫu được thực hiện trên thiết bị quang phổ Varian Cary Eclipse của Viện Vật lý thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và hệ Fluorolog®-3 (Hình 2.7) của trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng.



Hình 2.13. Máy quang phổ PL Fluorolog®-3

Các mẫu đo PL ở dạng huyền phù, được phân tán trong dung môi axeton. Để định lượng và xác định các xu hướng thay đổi của các đặc trưng PL như vị trí năng lượng phát xạ, cường độ, FWHM, cường độ tích phân PL, các phổ PL được xử lý làm khớp bằng hàm Gaussian thông qua phần mềm Origin.

2.2.6. Thời gian sống huỳnh quang

Thời gian sống huỳnh quang đặc trưng cho khả năng phát xạ của vật liệu được đánh giá bằng sự suy giảm điện tử ở trạng thái kích thích về trạng thái cơ bản. Phép đo thời gian sống huỳnh quang được thực hiện trên máy quang phổ huỳnh quang FLS1000 của hãng Edinburgh Instruments tại Viện Vật lý – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Hình 2.8).



Hình 2.14. Máy quang phổ huỳnh quang FLS1000

2.3. Phương pháp tính toán

2.3.1. Cơ sở lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT)

DFT là phương pháp tính toán nghiên cứu các tính chất của hệ điện tử trong vật liệu bằng cách giải gần đúng phương trình Schrödinger. Ưu điểm của DFT là thay vì sử dụng hàm sóng phức tạp, nó mô hình hóa hệ điện tử thông qua mật độ điện tử, đơn giản hóa việc tính toán. DFT dựa trên hai định lý của Hohenberg và Kohn, khẳng định rằng năng lượng trạng thái cơ bản là một hàm của mật độ điện tử [136]. Điều này giúp DFT mô tả chính xác tính chất lý-hóa của hệ ở cấp độ nguyên tử. Phương trình Schrödinger tổng quát cho hệ nhiều hạt có Hamiltonian đầy đủ được biểu diễn như sau:

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}, \quad (2.7)$$

trong đó: ∇_i^2, ∇_j^2 là các toán tử động năng của điện tử và hạt nhân; $\frac{e^2}{|r_i - r_j|}$ là tương

tác tĩnh điện giữa các điện tử; $\frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$ là tương tác giữa các hạt nhân; $\frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}$ là

tương tác giữa điện tử và hạt nhân.

Phương trình Schrödinger độc lập thời gian được biểu diễn dưới dạng:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.8)$$

trong đó Ψ là hàm sóng của hệ và E là năng lượng.

Khi áp dụng gần đúng Born-Oppenheimer, Hamiltonian chỉ còn phụ thuộc vào các điện tử và phương trình Schrödinger trở thành [137]:

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n). \quad (2.9)$$

Năng lượng điện tử được tính bằng giá trị kỳ vọng của Hamilton:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.10)$$

Tuy nhiên, do sự phức tạp của hệ, cần có các điều kiện gần đúng bổ sung để giải phương trình này.

2.3.2. Mật độ điện tử

Hàm mật độ điện tử $n(r)$ biểu thị số lượng điện tử trong một đơn vị thể tích tại một vị trí xác định. Theo cơ học lượng tử, điện tử không có vị trí cố định, vì vậy hàm mật độ điện tử được hiểu như một xác suất và thay đổi theo tọa độ không gian x , y , và z . Mối quan hệ giữa mật độ điện tử và hàm sóng của hệ nhiều hạt được mô tả thông qua phương trình [138]:

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N. \quad (2.11)$$

Phương trình (2.11) mô tả xác suất để tìm thấy một điện tử trong yếu tố thể tích $d\mathbf{r}$. Điều kiện chuẩn hóa yêu cầu rằng tích phân của mật độ điện tử trên toàn bộ không gian phải bằng tổng số điện tử N trong hệ. Khi năng lượng tổng của hệ được tính từ mật độ điện tử, năng lượng này được viết dưới dạng:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{ext}[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.12)$$

trong đó T_s là động năng của các điện tử không tương tác; E_{ext} là năng lượng tương tác giữa điện tử và trường thế ngoài; E_H là thế năng tĩnh điện giữa các điện tử (thế năng Hartree); E_{xc} là năng lượng trao đổi và tương quan.

2.3.3. Mô hình Thomas-Fermi

Trong phương pháp gần đúng Thomas-Fermi, động năng và năng lượng tương tác giữa các điện tử được tính toán dựa trên các phiếm hàm của mật độ điện tử, như thể hiện trong phương trình [139]:

$$E_{TF}[n(\mathbf{r})] = C_F \int n^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.13)$$

2.3.4. Phương trình Kohn-Sham

Phương trình Kohn-Sham phân tách phiếm hàm năng lượng tổng thành ba phần [140]:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.14)$$

Hệ phương trình Kohn-Sham được giải thông qua phương pháp tự hợp, trong đó phương trình một điện tử được giải cho các quỹ đạo Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.15)$$

trong đó, thế hiệu dụng $v_{eff}(\mathbf{r})$ được viết dưới dạng:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Mật độ điện tử cuối cùng được xác định từ các quỹ đạo Kohn-Sham theo biểu thức:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.17)$$

2.3.5. Năng lượng tương quan-trao đổi

Năng lượng tương quan-trao đổi trong DFT phản ánh sự khác biệt giữa lực đẩy điện tử trong cơ học cổ điển và lượng tử, cũng như động năng của hệ thực tế so với hệ Kohn-Sham. Phương pháp gần đúng cục bộ (LDA) xấp xỉ năng lượng này dựa trên mật độ điện tử tại mỗi điểm trong không gian, giả định rằng năng lượng của khí điện tử đồng nhất với mật độ tại điểm đó [140]. Công thức gần đúng của LDA có dạng:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.18)$$

GGA cải thiện độ chính xác bằng cách tính toán năng lượng tương quan trao đổi phụ thuộc vào cả mật độ điện tử và gradient của nó:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla|] d\vec{r}. \quad (2.19)$$

Phương pháp GGA, đặc biệt là hàm xấp xỉ PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), cải thiện đáng kể độ chính xác cho các hệ nguyên tử và phân tử. Năng lượng trao đổi trong PBE được tính như một tích phân trên mật độ trao đổi với độ chính xác cao hơn:

$$E_x^{PBE} = \int dr p(r) \epsilon_x^{PBE}(p(r), s(r)), \quad (2.20)$$

trong đó $s = |\nabla|/(2k_F)$ là gradient giảm dần với $k_F = (3\pi^2 p)^{1/3}$.

2.3.6. Tính toán lý thuyết

Phương pháp DFT trong nghiên cứu này sử dụng xấp xỉ GGA với hàm PBE [141], để xác định cấu trúc ổn định và nghiên cứu các tính chất quang điện của các mẫu tinh thể. Các điều kiện tính toán bao gồm năng lượng cắt 470 eV cho sóng phẳng, điểm k trong vùng Brillouin được chọn là 2x2x2 và lưới Monkhorst-Pack.

Độ hội tụ lực và ứng suất được yêu cầu nhỏ hơn 5×10^{-7} eV/Å và 0,1 GPa trong quá trình tối ưu hóa [142].

Tất cả các tính toán được thực hiện với các thuật toán trong gói Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP), và các đồ thị được vẽ bằng phần mềm Origin.

2.4. Kết luận chương 2

Chương này trình bày về quy trình chế tạo các mẫu tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) thay thế halogen, sử dụng hai phương pháp chính: phương pháp thủy nhiệt và phương pháp bơm nóng các tiền chất. Các quy trình chế tạo được xây dựng dựa trên sự tham khảo các công bố trong những năm gần đây.

Đặc trưng vật lý của các mẫu được khảo sát bằng các phương pháp TEM, XRD, EDS, HRTEM, Raman, hấp thụ và quang huỳnh quang. Các phương pháp này nhằm thu thập thông tin cần thiết về cấu trúc, thành phần, hình thái, và tính chất quang học của các mẫu.

Ngoài ra, chương này cũng giới thiệu tóm tắt các cơ sở lý thuyết và phương pháp tối ưu hóa cấu trúc tinh thể, tính toán cấu trúc vùng năng lượng, cấu trúc điện tử, tính chất dao động, và tính chất điện của các vật liệu sử dụng lý thuyết DFT. Các kết quả thu được sẽ được trình bày và thảo luận chi tiết trong các chương tiếp theo.

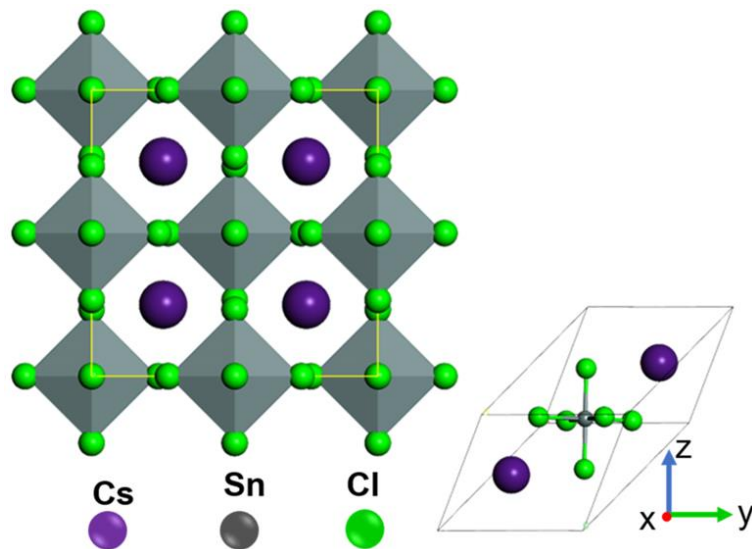
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA TINH THỂ Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Chương này trình bày các kết quả nghiên cứu đặc trưng cấu trúc, hình thái học và tính chất phổ dao động của các mẫu tinh thể Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Kết quả tính toán lý thuyết và thực nghiệm nghiên cứu các tính chất điện tử, động lực học mạng tinh thể và tính chất quang học của các perovskite kép Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

3.1. Cấu trúc tinh thể và hình thái học của các tinh thể Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$)

3.1.1. Đặc trưng cấu trúc tinh thể

Cấu trúc tinh thể Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) là một biến thể của cấu trúc ABX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) được hình thành bởi các anion $[\text{SnX}_6]^{2-}$ bát diện kết hợp với các cation kim loại Cs^+ [22]. Các nguyên tử chiếm các vị trí theo mô hình Wyckoff với các vị trí cụ thể của cation Cs có tọa độ (0,25, 0,25, 0,25), Sn là (0, 0, 0) và tọa độ anion X (x, 0, 0), với giá trị x sai khác khoảng 0,2 đơn vị đối với các cấu trúc khác nhau [143]. Sự sắp xếp này không chỉ cho thấy sự phân bố đồng nhất của các nguyên tử mà còn thể hiện tính tuần hoàn của mạng tinh thể. Trong tinh thể Cs_2SnX_6 , nguyên tử Sn nằm ở tâm của khối bát diện $[\text{SnX}_6]$, được bao quanh bởi sáu nguyên tử X, tạo thành một cấu trúc ổn định. Ô đơn vị của cấu trúc chứa tám cation Cs^+ ở các vị trí xen kẽ tứ giác và bốn anion $[\text{SnX}_6]^{2-}$ bát diện tại các góc và tâm mặt, như minh họa trong Hình 3.1. Sự sắp xếp này tạo nên một mạng tinh thể bát diện đối xứng và ổn định. Cấu trúc tinh thể của Cs_2SnX_6 được xem như là một dạng đặc biệt của perovskite kép ($\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$), trong đó vị trí B trong mạng perovskite lập phương ABX_3 bị khuyết một nửa khối bát diện $[\text{BX}_6]$ xen kẽ. Do đó, tinh thể Cs_2SnX_6 được gọi là perovskite kép khuyết thiếu và được biểu diễn dưới dạng A_2BX_6 , có thể điều chỉnh cấu trúc để tạo ra đặc tính quang điện thú vị [144].



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

Trong cấu trúc này, mỗi anion chỉ liên kết với một nguyên tử kim loại B, dẫn đến việc các bát diện $[BX_6]^{2-}$ không còn được liên kết với nhau qua các liên kết B-X xen kẽ như trong các cấu trúc perovskite đơn thông thường. Sự thay đổi các nguyên tố halogen cho phép tinh thể có thể điều chỉnh khoảng cách giữa các bát diện mà không bị giới hạn bởi kích thước cố định, tạo nên sự linh hoạt trong cấu trúc mạng tinh thể. Mối liên hệ giữa độ dài các liên kết nguyên tử và hằng số mạng trong cấu trúc có thể được xác định thông qua các phương trình tương ứng, cung cấp cơ sở để nghiên cứu sâu hơn về tính chất cấu trúc của vật liệu. Các giá trị trên đều được tính toán theo đơn vị Å [143,145]:

$$d_{A-A} = a \quad (3.1)$$

$$d_{A-B} = \frac{a - 2.R_{A^+}}{2} \quad (3.2)$$

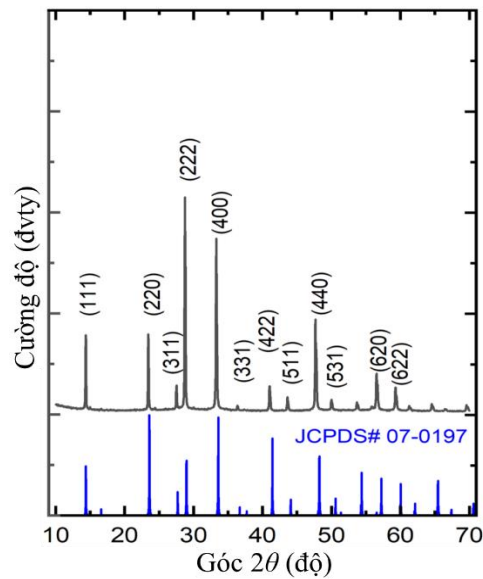
$$d_{B-B} = \frac{a - 2.R_B}{2} \quad (3.3)$$

$$d_{A-X} = \frac{a - 2.R_{A^+}}{2} \quad (3.4)$$

$$d_{B-X} = \frac{a - (R_{A^+} + R_X)}{2} \quad (3.5)$$

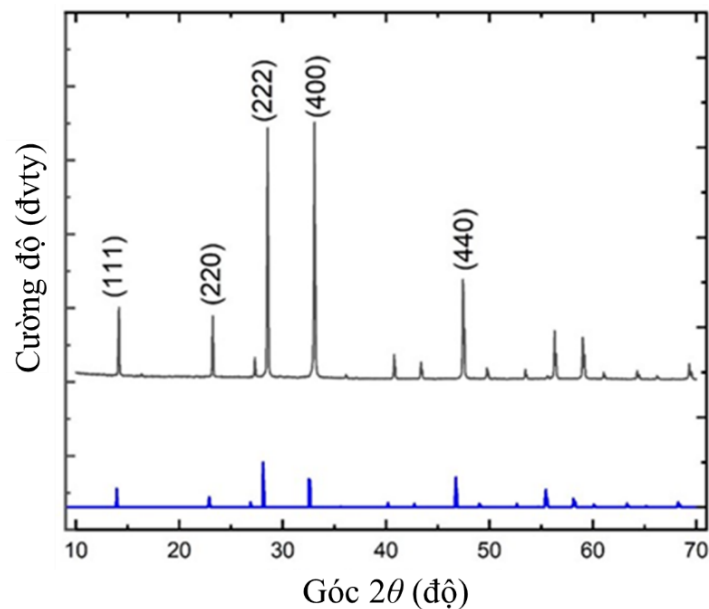
$$d_{X-X} = \sqrt{2}d_{B-X} \quad (3.6)$$

Đặc trưng cấu trúc của vật liệu perovskite có thể được khảo sát thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Phương pháp này không chỉ xác định các thông số mạng và độ tinh khiết của mẫu mà còn giúp xác minh sự tồn tại của các pha khác nhau trong vật liệu.



Hình 3.2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Cs_2SnCl_6 .

Kết quả khảo sát XRD của các tinh thể Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) 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 $Fm\bar{3}m$, phù hợp với thẻ tham chiếu ICSD# 07-0197 [146]. Các đỉnh nhiễu xạ của tinh thể Cs_2SnCl_6 (Hình 3.2) xuất hiện ở các góc nhiễu xạ 2θ lần lượt là 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° . Những đỉnh nhiễu xạ này tương ứng với mặt có các chỉ số Miller (111), (220), (331), (222), (400), (422), (511), (440), (533), (620) và (622). Sự sắc nét của các đỉnh nhiễu xạ này khẳng định rằng tinh thể Cs_2SnCl_6 có cấu trúc đơn pha và tinh khiết cao, không có dấu hiệu của các pha khác hoặc sự bất thường tại các vị trí nguyên tử các mẫu đã được tổng hợp thành công.



Hình 3.3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tinh thể Cs_2SnBr_6 .

Tương tự, kết quả XRD của tinh thể Cs_2SnBr_6 (Hình 3.3) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tương ứng với các mặt với chỉ số Miller lần lượt (111), (220), (222), (400), (422), (440), (622), và (444) tương ứng ở các góc nhiễu xạ 2θ lần lượt là 14.3° , 23.4° , 28.6° , 33.1° , 40.9° , 47.5° , 56.4° , và 59.3° . Các đỉnh nhiễu xạ chứng minh các mẫu Cs_2SnBr_6 có cấu trúc lập phương ổn định đơn pha.

So sánh kết quả xác định giản đồ nhiễu xạ tia X của 02 loại mẫu Cs_2SnCl_6 Cs_2SnBr_6 nhận thấy các chỉ số Miller của cả hai loại mẫu có giá trị tương tự nhau, tuy nhiên, cường độ và vị trí của các đỉnh nhiễu xạ có sự chênh lệch, điều này được cho là bắt nguồn từ sự khác nhau về bán kính ion của các nguyên tử halogen Cl (1,81 Å) và Br (1,96 Å), thể tích ô mạng cơ sở của tinh thể Cs_2SnBr_6 lớn hơn so với tinh thể Cs_2SnCl_6 . Điều này có thể dẫn tới vị trí đỉnh nhiễu xạ của tinh thể Cs_2SnBr_6 xuất hiện ở các góc nhiễu xạ 2θ nhỏ hơn so với các vị trí này của tinh thể Cs_2SnCl_6 ,

kết quả này cũng phù hợp với một số báo cáo gần đây [145,147]. Như đã biết, đối với các nguyên tử halogen có bán kính ion lớn hơn, độ dài liên kết giữa các nguyên tử Sn và halogen này cũng tăng, dẫn đến sự giãn nở của cấu trúc bát diện SnX_6 , từ đó làm tăng kích thước ô mạng tinh thể. Ngoài ra, halogen có bán kính lớn hơn thường tạo ra điện trường yếu hơn, ảnh hưởng đến cách các ion sắp xếp trong mạng tinh thể, làm cho cấu trúc dễ dàng thay đổi độ dài này. Liên kết Sn–Br thường yếu hơn so với Sn–Cl, dẫn đến khoảng cách giữa các nguyên tử lớn hơn, góp phần vào sự giãn nở ô mạng. Những khác biệt này nhấn mạnh mối quan hệ mật thiết giữa bán kính ion của các halogen và cấu trúc tinh thể của vật liệu perovskite kép, điều này cũng sẽ tác động trực tiếp đến các tính chất vật lý của chúng.

Hằng số mạng tinh thể của các mẫu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) được xác định thông qua phân tích đỉnh nhiễu xạ (222) có cường độ lớn nhất từ giản đồ XRD. Kết quả cho thấy hằng số mạng của mẫu Cs_2SnCl_6 là 10,3 Å và mẫu Cs_2SnBr_6 là 10,7 Å. Các giá trị này phù hợp với các nghiên cứu thực nghiệm gần đây và gần đúng với các giá trị lý thuyết đã được báo cáo trước đó [11,15,17,20]. Sự chênh lệch về hằng số mạng giữa hai mẫu được giải thích bởi sự khác biệt về bán kính ion của các nguyên tố Cl và Br, làm cho cấu trúc tinh thể bị giãn nở. 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 [130,148].

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

Mẫu	Hằng số mạng	$d_{\text{Cs-Cs}}$ (Å)	$d_{\text{Sn-Sn}}$ (Å)	$d_{\text{Cs-Sn}}$ (Å)	$d_{\text{Cs-X}}$ (Å)	$d_{\text{Sn-X}}$ (Å)	$d_{\text{X-X}}$ (Å)	$d_{\text{Sn-X}}$ CsSnX_3 (Å) [89]
Cs_2SnCl_6	10,3;							
	10,39 ^a ;	10,3	4,46	3,48	3,41	3,41;	4,82	2,75
	10,39 ^b ;							
	10,38 ^c					2,48 ^c		
Cs_2SnBr_6	10,7;							
	10,74 ^b ;	10,7	4,66	3,68	3,54	3,54;	5,01	2,94
	10,83 ^c ;							
	10,86 ^d					2,61 ^d		

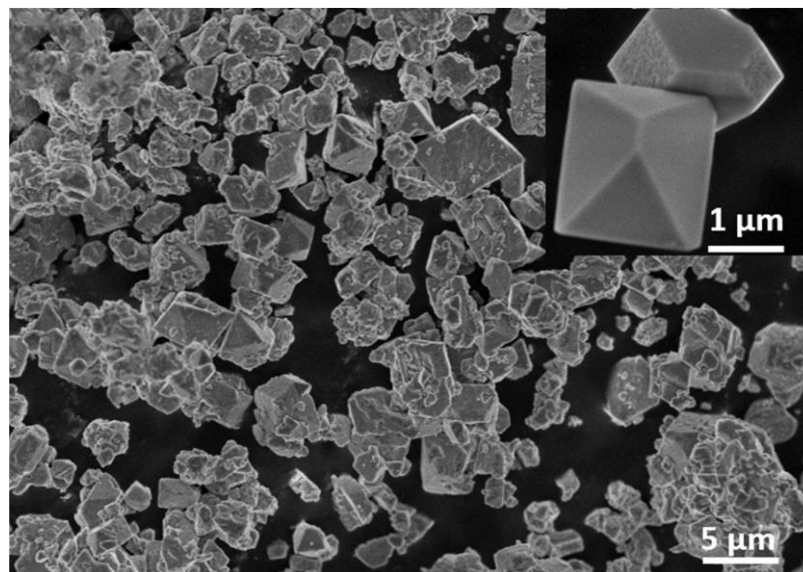
^a[149], ^b[130], ^c[89], ^d[150].

Độ dài liên kết được tính toán cho thấy sự tăng bán kính ion của các nguyên tố halogen trong mẫu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) dẫn đến sự tăng lên của độ dài liên kết

giữa các nguyên tử, làm suy yếu tương tác cộng hóa trị giữa chúng. Đặc biệt, độ dài liên kết giữa Sn-X trong khối bát diện $[\text{SnX}_6]^{2-}$ ảnh hưởng trực tiếp đến các đặc trưng cấu trúc và tính chất của vật liệu. Kết quả tính toán độ dài liên kết này trong tinh thể Cs_2SnX_6 cũng được so sánh với các NC Cs_2SnX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) và được trình bày trong Bảng 3.1. Kết quả phân tích cho thấy độ dài liên kết Sn-Cl trong mẫu Cs_2SnCl_6 là 3,41 Å, trong khi đối với mẫu CsSnCl_3 là 2,75 Å. Tương tự, độ dài liên kết Sn-Br trong tinh thể Cs_2SnBr_6 là 3,54 Å, so với NC CsSnBr_3 là 2,94 Å. Sự khác biệt rõ rệt này có thể được lý giải bởi trạng thái oxy hóa của nguyên tử Sn. Trong cấu trúc tinh thể Cs_2SnBr_6 , Sn tồn tại ở trạng thái oxy hóa +4, điều này cho phép Sn tạo nhiều liên kết hơn với các nguyên tử halogen, dẫn đến độ dài liên kết dài hơn. Ngược lại, trong NC CsSnX_3 , Sn ở trạng thái oxy hóa +2, dẫn đến việc hình thành các liên kết ngắn hơn do khả năng tạo liên kết bị hạn chế.

3.1.2. Đặc trưng cấu trúc hình thái

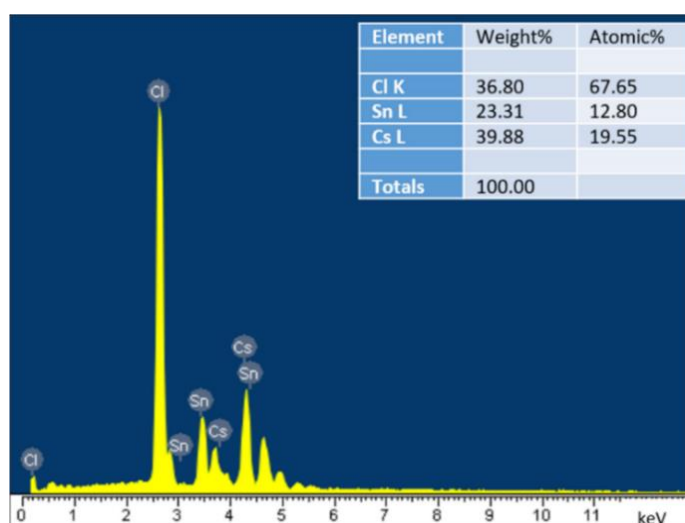
Đặc trưng hình thái học của vật liệu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) được xác định qua các ảnh SEM, TEM và HRTEM, cung cấp thông tin về hình dạng, kích thước, và độ đồng nhất hạt của vật liệu. Kết quả chụp ảnh SEM của tinh thể Cs_2SnCl_6 được trình bày ở Hình 3.4.



Hình 3.4. Ảnh SEM của mẫu Cs_2SnCl_6 .

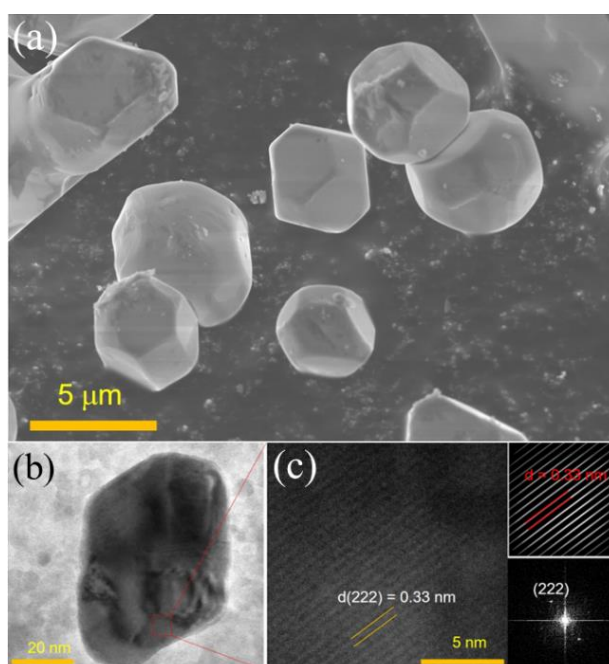
Kết quả quan sát từ ảnh SEM trên Hình 3.4 cho thấy các hạt tinh thể có hình bát diện với kích thước trung bình cỡ 1,5 μm . Sự phân bố kích thước hạt khá đồng nhất không chỉ đặc trưng cho cấu trúc perovskite, mà còn phản ánh quá trình tổng hợp hiệu quả và sự đồng nhất trong quá trình phát triển tinh thể. Cấu trúc bát diện của các mẫu Cs_2SnCl_6 bắt nguồn từ cấu trúc khối của perovskite, trong đó các ion Sn^{4+} và Cl^- được liên kết với nhau trong khối bát diện $[\text{SnCl}_6]$.

Đánh giá độ sạch hóa học và tỉ lệ các nguyên tố thành phần của Cs_2SnCl_6 , mẫu được tiến hành đo phổ tán sắc năng lượng (EDS). Hình 3.5 trình bày kết quả đo phổ EDS của vật liệu Cs_2SnCl_6 . Kết quả nhận được cho thấy ngoài các nguyên tố chính Cs, Sn và Cl không thấy xuất hiện các nguyên tố khác không mong muốn. Hơn nữa tỷ phần các nguyên tố trong tinh thể Cs_2SnCl_6 lần lượt là 67,65% Cl, 12,8% Sn, và 19,55% Cs khá phù hợp với tỷ lệ (2:1:6) của các nguyên tố Cs:Sn:Cl. Kết quả phân tích phổ XRD và EDS cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu perovskite Cs_2SnCl_6 đơn pha, độ sạch cao.



Hình 3.5. Phổ EDX của mẫu tinh thể Cs_2SnCl_6 .

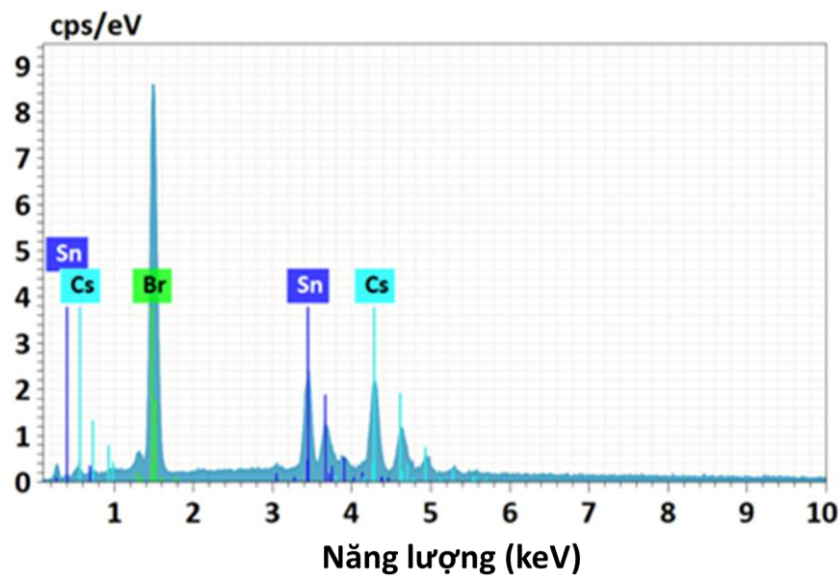
Kết quả ảnh SEM của vật liệu Cs_2SnBr_6 , được trình bày ở Hình 3.6 (a). Trong đó các tinh thể Cs_2SnBr_6 có hình dạng bát diện tương tự như các tinh thể Cs_2SnCl_6 , với kích thước trung bình cũng cỡ $3\ \mu\text{m}$.



Hình 3.6. (a) Ảnh SEM, (b-c) Ảnh HRTEM và biến đổi FFT của mẫu Cs_2SnBr_6 .

Kết quả ảnh HRTEM và biến đổi Fourier nhanh (FFT) của mẫu Cs_2SnBr_6 , như được thể hiện tương ứng ở các Hình 3.6 (b) và (c), cho thấy mặt mạng (222) với khoảng cách vân mạng $d = 0,33 \text{ nm}$. Sự thể hiện rõ ràng các vân mạng khẳng định cấu trúc tinh thể ổn định và chất lượng kết tinh tốt. Điều này củng cố thêm giả thuyết rằng cấu trúc tinh thể Cs_2SnBr_6 là cấu trúc perovskite bền vững, mở ra nhiều khả năng cho các ứng dụng trong lĩnh vực quang điện.

Phân tích phổ EDS của mẫu Cs_2SnBr_6 được trình bày trong Hình 3.7, cho thấy thành phần nguyên tố bao gồm 19,79% Cs, 11,30% Sn và 68,92% Br. Các tỷ lệ phân bố các nguyên tố này phù hợp với tỷ lệ hợp thức cho cấu trúc perovskite Cs_2SnBr_6 với tỷ lệ Cs:Sn:Br là 2:1:6.



Hình 3.7. Phổ EDS của mẫu tinh thể Cs_2SnBr_6

Từ các kết quả nghiên cứu XRD và EDS trên có thể thấy rằng các tinh thể Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) có cấu trúc tinh thể bát diện, ổn định và tỉ phân nguyên tố đúng hợp thức. Sự chênh lệch nhỏ về kích thước hạt giữa hai mẫu có thể bắt nguồn từ đặc điểm riêng của các nguyên tố halogen. Những quan sát này khẳng định quá trình tổng hợp đã thành công trong việc tạo ra cấu trúc perovskite ổn định đảm bảo tính đồng nhất và chất lượng của vật liệu. Quá trình tổng hợp các mẫu tinh thể Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) bằng phương pháp thủy nhiệt đã tạo điều kiện thuận lợi cho việc kiểm soát sự hình thành và phát triển các tinh thể với hình thái đặc trưng. Nhờ cấu trúc phối trí bát diện tự nhiên xung quanh nguyên tử Sn, cùng sự tương tác với các phối tử và ion halogen trong dung dịch, hình thái bát diện được ưu tiên hình thành trong suốt quá trình tổng hợp.

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

Phonon là lượng tử dao động của phân tử hoặc nhóm các nguyên tử liên kết trong mạng tinh thể và chúng có khả năng lan truyền như một sóng trong cấu trúc

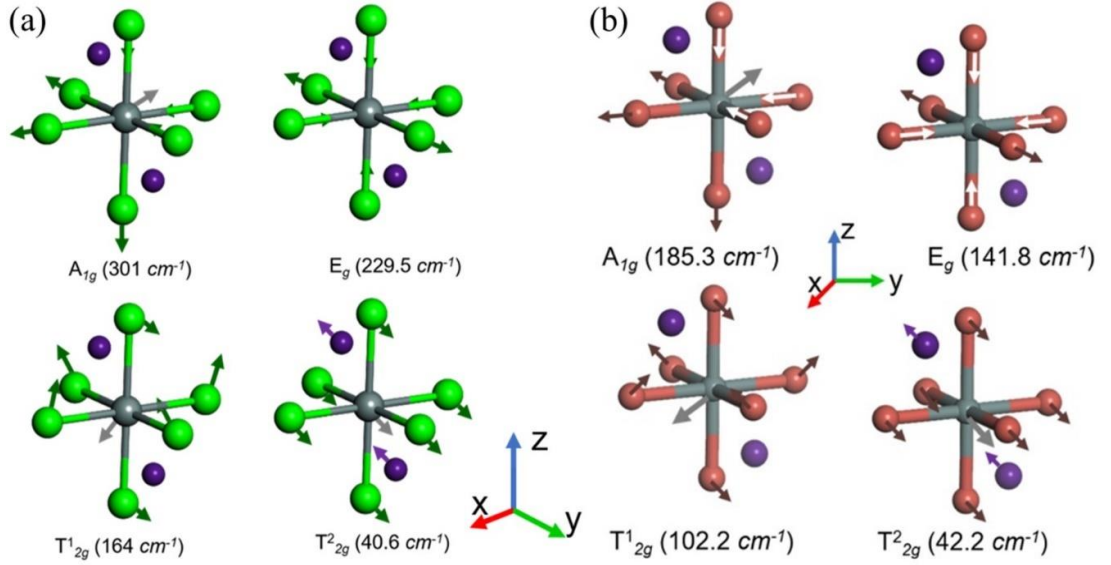
tinh thể. Trong quá trình này, phonon có thể bị gián đoạn tại các biên hạt của tinh thể, dẫn đến hiện tượng tán xạ. Đặc biệt, trong các hạt có kích thước nhỏ, phonon có thể bị giữ lại bên trong hạt, thể hiện hiệu ứng giam giữ lượng tử phonon. Điều này khác với các tinh thể khối, sự lan truyền của phonon thường diễn ra một cách liên tục và không bị gián đoạn.

Để phân tích và xác định năng lượng phonon đặc trưng cho cấu trúc vật liệu, quang phổ Raman (RS) và quang phổ hồng ngoại là những phương pháp điển hình thường được sử dụng. Động học mạng tinh thể của các mẫu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) được tính toán dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) sử dụng phương pháp giả thể sóng phẳng, thông qua phần mềm CASTEP. Phiếm hàm PBE được áp dụng trong phép gần đúng gradient tổng quát (GGA) nhằm tính toán năng lượng tương quan trao đổi, xuất phát từ các tương tác Coulomb nhiều hạt, giúp mô tả các tính chất điện tử của hệ thống một cách chính xác [146,151]. Cấu trúc tinh thể của các mẫu được tối ưu hóa với hằng số mạng 10,3 Å (Cs_2SnCl_6) và 10,7 Å (Cs_2SnBr_6), giá trị này phù hợp với các kết quả thực nghiệm thu được từ phân tích giản đồ nhiễu xạ XRD như đã trình bày ở phần trước. Để đảm bảo độ chính xác cao trong các tính toán, các điều kiện hội tụ của năng lượng tổng và hàm sóng đã được xây dựng từ cơ sở sóng phẳng với năng lượng cắt tối đa là 470 eV, giúp giảm thiểu sai số và cải thiện độ tin cậy của kết quả tính toán.

Trung tâm vùng Brillouin được chọn là điểm Γ , sử dụng phương pháp chia lưới Monkhorst-Pack để tính toán các cấu trúc điện tử [151]. Lưới điểm k trong giản đồ Monkhorst-Pack được thiết lập với kích thước $4 \times 4 \times 4$ để tối ưu hóa cấu trúc và thực hiện các tính toán. Để đảm bảo độ chính xác cao, lực Hellmann-Feynman tối đa được đặt dưới 0,01 eV/Å và sự hội tụ năng lượng được yêu cầu ở mức 10^{-5} eV giữa hai bước ion gần nhất. Các tần số dao động và đặc trưng phonon của các mẫu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) được xác định thông qua các phân tích đường cong tán sắc phonon. Trong quá trình này, biên độ của hàm sóng phonon thường giảm đến các giá trị rất nhỏ khi tiếp cận biên hạt. Giới hạn không gian đối với hàm sóng dẫn đến độ bất định của vector sóng, với giá trị lớn nhất khoảng $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ trong vùng phổ khả kiến. Giá trị này nhỏ hơn nhiều so với các vector sóng trên đường cong tán sắc phonon trong vùng Brillouin, với giá trị khoảng 10^8 cm^{-1} .

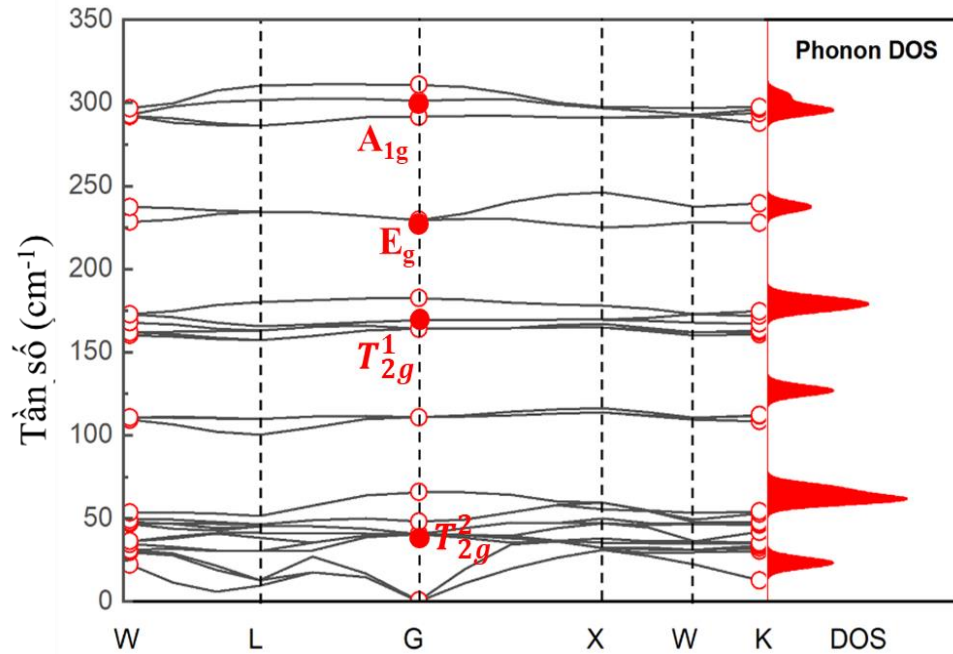
Áp dụng “nguyên lý đầu tiên” tính toán sự tán sắc phonon theo hướng đối xứng trong tinh thể Cs_2SnX_6 , sử dụng siêu mạng: $2 \times 2 \times 2$, chứa 72 nguyên tử. Mười mode dao động của nó tại tâm điểm Γ của vùng Brillouin có thể được phân loại dựa trên các đối xứng nhóm O_h là $A_{1g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g} + 4T_{1u} + T_{2u}$. Trong đó các mode A_{1g} , E_g và hai mode T_{2g} thể hiện dao động tích cực Raman; các mode T_{1g} và T_{2u}

không tích cực Raman, trong khi mode T_{1u} là phonon quang ngang; ba mode T_{1u} được phân loại là tích cực hồng ngoại (IR), với ba chế độ này suy biến bậc ba do sự phân tách giữa TO và LO [152], như minh họa trong Hình 3.8.



Hình 3.8. Các dạng dao động điển hình của mạng tinh thể Cs_2SnX_6 : (a) Cs_2SnCl_6 và (b) Cs_2SnBr_6 .

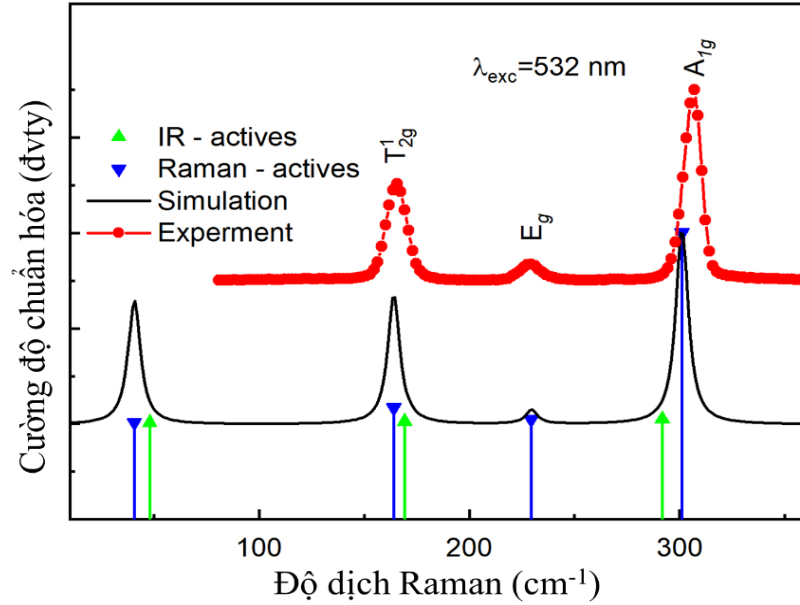
Kết quả sử dụng lý thuyết, tính toán sự tán sắc phonon và mật độ trạng thái phonon (phonon DOS) của tinh thể Cs_2SnCl_6 được trình bày trong Hình 3.9.



Hình 3.9. Phổ tán sắc phonon và mật độ trạng thái của mẫu tinh thể Cs_2SnCl_6 .

Các điểm q trong không gian vector sóng, bao gồm Γ , X, W, L và K đóng vai trò quan trọng trong xác định và tính toán các mode phonon cũng như phonon DOS của vật liệu. Các điểm q được chọn cụ thể như sau: điểm $\Gamma = (0; 0; 0)$ là tâm của

vùng Brillouin, $X = (0,5; 0; 0,5)$, $W = (0,5; 0,25; 0,75)$, $L = (0,5; 0,5; 0,5)$ và $K = (0,375; 0,375; 0,75)$. Sự tán sắc bao gồm mười mode phonon khác nhau, trong đó tần số phonon tại tâm vùng của mẫu tinh thể Cs_2SnCl_6 thể hiện sự khác biệt ở các hướng $L \rightarrow W$ và $X \rightarrow W \rightarrow K$ do sự tách biệt giữa các mode quang dọc (LO) và mode quang ngang (TO). Sự tách biệt này xảy ra khi tần số của các mode phonon LO và TO khác nhau, phản ánh sự tương tác phức tạp giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể.



Hình 3.10. Phổ Raman tính toán và thực nghiệm của tinh thể Cs_2SnCl_6 .

Kết quả tính toán các đặc trưng dao động của mẫu Cs_2SnCl_6 được trình bày ở Hình 3.10, thể hiện rõ bốn mode dao động tương ứng với các đối xứng A_{1g} , E_g , và hai mode dao động T_{2g} (T_{2g}^1 và T_{2g}^2). Vùng số sóng thấp ở khoảng 40 cm^{-1} được gán cho mode dao động T_{2g}^2 tương ứng với các dao động liên quan đến các ion Cs^+ . Mode dao động T_{2g}^1 ở số sóng 164 cm^{-1} đặc trưng cho biến dạng uốn không đối xứng suy biến bậc ba của các liên kết Cl-Sn-Cl . Mode dao động E_g ở số sóng $229,5 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động kéo giãn không đối xứng suy biến kép của liên kết Sn-Cl . Chế độ này đặc trưng cho các dao động không đối xứng của các liên kết Cl-Sn-Cl , nó biểu thị sự biến dạng uốn không đối xứng của các liên kết này. Vùng còn lại ở số sóng cao hơn là 301 cm^{-1} tương ứng với các mode và mode dao động A_{1g} . Chế độ này liên quan đến dao động kéo giãn đối xứng của các liên kết Sn-Cl . Các nguyên tử Cl và Sn di chuyển đồng pha, tạo ra sự kéo giãn hoặc nén của liên kết. Kết quả tính toán cho thấy sự phù hợp với dao động của các anion bát diện

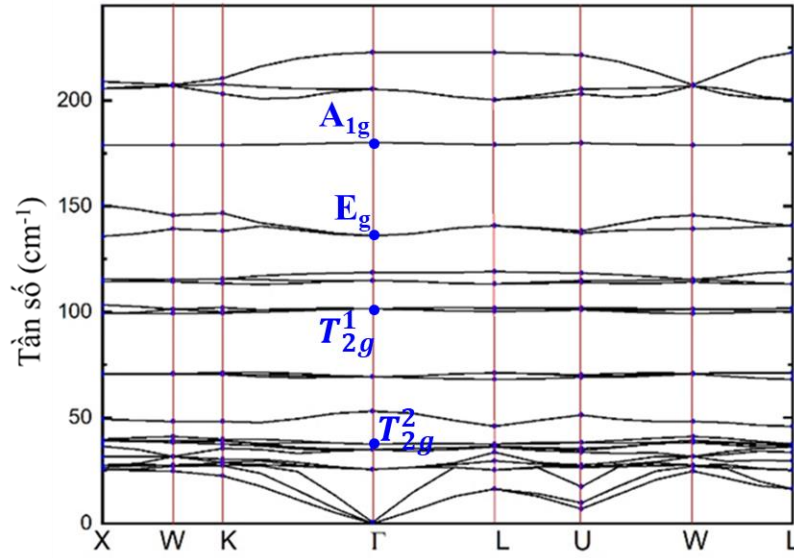
$$[\text{SnCl}_6]^{2-} \text{ và thỏa mãn mối liên hệ [89]: } \nu_{A_{1g}}^2 \sim \nu_{E_g}^2 + \frac{3}{2} \nu_{T_{2g}}^2.$$

Bảng 3.2. Các mode dao động của các mẫu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) thu được qua phân tích phổ RS và các tính toán lý thuyết.

Mẫu	Mode dao động tích cực RS	Mode dao động tích cực IR	Tính toán (cm^{-1})	Thực nghiệm (cm^{-1})	Tham khảo [153]	Kiểu dao động
Cs_2SnCl_6	T_{2g}^2	T_{1u}^3	40	-		Dao động Sn-Cl kéo giãn bất đối xứng có sự đóng góp của Cs.
	T_{2g}^1	T_{1u}^2	164	165.5	169	Cl-Sn-Cl uốn cong bất đối xứng.
	E_g	T_{1u}^1	229,5	229.3	232	Sn-Cl kéo giãn bất đối xứng
	A_{1g}		301	306	309	Sn-Cl kéo giãn đối xứng
Cs_2SnBr_6	T_{2g}^2	T_{1u}^3	42,2	-	44,8	Dao động Sn-Br kéo giãn bất đối xứng có sự đóng góp của Cs.
	T_{2g}^1	T_{1u}^2	102,2	105	107	Br-Sn-Br uốn cong bất đối xứng
	E_g	T_{1u}^1	141,8	136	137	Sn-Br kéo giãn bất đối xứng
	A_{1g}		185,3	183,5	185	Sn-Br kéo giãn đối xứng

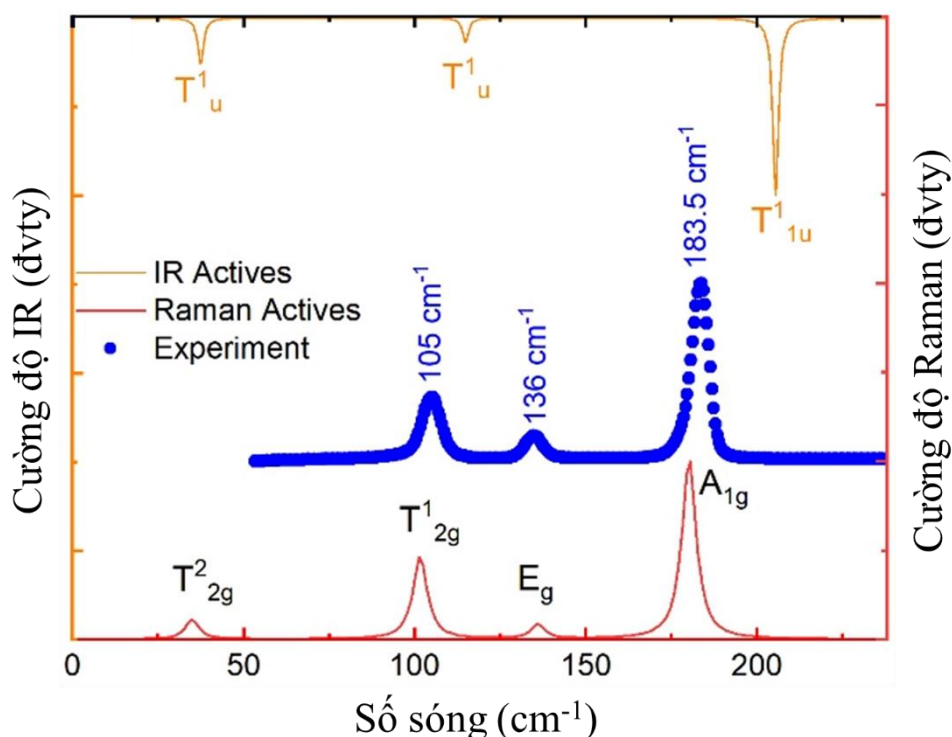
Thực tế do hạn chế bởi thông số kỹ thuật của thiết bị quang phổ nói chung, các phép đo thực nghiệm đo phổ tán xạ RS rất khó thu được năng lượng dao động ở vùng tần số thấp liên quan đến dao động T_{2g}^2 của các ion Cs^+ trong mạng tinh thể. Tiến hành đo phổ RS ở nhiệt độ phòng, sử dụng laser kích thích 532 nm và dải đo trong khoảng từ 80 đến 380 cm^{-1} . Số lượng các đỉnh phổ quan sát được ít hơn so với số đỉnh nhận được từ kết quả tính toán lý thuyết. Tuy nhiên kết quả phổ tán xạ

thực nghiệm thể hiện khá rõ 03 đỉnh tại 105, 136 và 183,5 cm^{-1} tương ứng với năng lượng dao động của các mode dao động uốn T_{2g}^1 , dao động kéo giãn không đối xứng E_g và dao động kéo giãn đối xứng A_{1g} của tinh thể Cs_2SnCl_6 , như được trình bày ở Hình 3.10. Các đỉnh RS được làm khớp bằng hàm Lorentzian, so sánh kết quả tính toán và thực nghiệm cho thấy giá trị sai lệch khoảng 5 cm^{-1} như được trình bày ở Bảng 3.2. Sự sai lệch này có thể do nguyên nhân bỏ qua các sự tương tác giữa các phonon, hiệu ứng tán xạ trong mạng tinh thể, sự không hoàn hảo của cấu trúc tinh thể vật liệu thực. Trong khi đó, phổ tán sắc phonon của Cs_2SnBr_6 cho thấy phức tạp hơn so với của Cs_2SnCl_6 , với 27 nhánh phonon xuất hiện tại mỗi vectơ sóng q , như được thể hiện ở Hình 3.11.



Hình 3.11. Đường cong tán sắc phonon của tinh thể Cs_2SnBr_6 .

Điều này cho thấy sự phân bố định xứ rõ rệt của các mode phonon trong cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu, đặc biệt trong vùng số sóng thấp dưới 45 cm^{-1} . Ở vùng này, các dao động chủ yếu liên quan đến các dao động điều hòa của các ion Cs trong mạng tinh thể của Cs_2SnBr_6 . Điều này thể hiện vai trò quan trọng của các nguyên tử Cs trong việc xác định các tính chất dao động của vật liệu. Điểm đáng chú ý là đường tán sắc phonon liên quan đến mode dao động A_{1g} có xu hướng bằng phẳng hơn so với các mode dao động khác, điều này dẫn đến mật độ trạng thái phonon cao trong vùng này. Sự bằng phẳng của nhánh phonon A_{1g} không chỉ là đặc điểm cấu trúc quan trọng, dự đoán các tương tác phonon với photon hoặc điện tử, đây cũng là nguyên nhân ảnh hưởng đến hiệu suất phát quang của vật liệu. Điều này chứng minh rằng, ngoài vai trò của các nguyên tử Cs trong mạng tinh thể, các mode phonon quang trong mẫu Cs_2SnBr_6 cũng ảnh hưởng mạnh đến mật độ trạng thái và khả năng tương tác với các yếu tố bên ngoài.



Hình 3.12. Phổ Raman tính toán và thực nghiệm của tinh thể Cs_2SnBr_6 .

Kết quả phân tích vùng năng lượng phonon của tinh thể Cs_2SnBr_6 cho thấy các đặc trưng liên kết Sn-Br và ảnh hưởng của các cation Cs trong mạng tinh thể. Như được thể hiện ở Hình 3.12, mode dao động T_{1u} với số sóng ở 208 cm^{-1} tương ứng năng lượng dao động đàn hồi bất đối xứng của liên kết Sn-Br, trong khi năng lượng dao động uốn bất đối xứng Br-Sn-Br xuất hiện ở tần số 116 cm^{-1} . Mode dao động có tần số thấp ở $44,8 \text{ cm}^{-1}$ là các dao động đối xứng của khối bát diện $[\text{SnBr}_6]$ liên quan đến các cation Cs^+ . Các chế độ dao động tích cực RS, ở số sóng $42,2$ và $102,2 \text{ cm}^{-1}$ lần lượt được gán cho các mode T_{2g}^2 của các ion Cs^+ và mode T_{2g}^1 liên quan đến dao động uốn bất đối xứng của liên kết Br-Sn-Br. Chế độ dao động E_g và A_{1g} , tương ứng với các dao động kéo giãn bất đối xứng và đối xứng của liên kết Sn-Br, được quan sát ở số sóng $141,8 \text{ cm}^{-1}$ và $185,3 \text{ cm}^{-1}$. Các kết quả này cho thấy sự tương tác mạnh mẽ giữa các anion bát diện $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ và các ion Cs^+ trong cấu trúc tinh thể. Hơn nữa, kết quả phù hợp với hệ thức lý thuyết $\nu_{A_g}^2 = \nu_{E_g}^2 + 3/2 \nu_{T_{2g}}^2$, cho thấy sự liên quan mật thiết giữa các chế độ dao động khác nhau và sự phân bố cấu trúc mạng tinh thể.

Phổ tán xạ RS của mẫu Cs_2SnBr_6 đo ở nhiệt độ phòng được trình bày ở Hình 3.12. Kết quả phân tích và so sánh phổ RS của các mẫu Cs_2SnBr_6 và Cs_2SnCl_6 được liệt kê trong Bảng 3.2. Giá trị vị trí các đỉnh RS quan sát từ thực nghiệm thể hiện sự phù hợp với giá trị các mode dao động tính toán lý thuyết, với sai lệch nhỏ hơn 5 cm^{-1} . Tuy nhiên, về đỉnh RS vùng năng lượng thấp $< 100 \text{ cm}^{-1}$ cũng tương tự

trường hợp mẫu Cs_2SnCl_6 , là không thể xác định được năng lượng do những hạn chế của thiết bị.

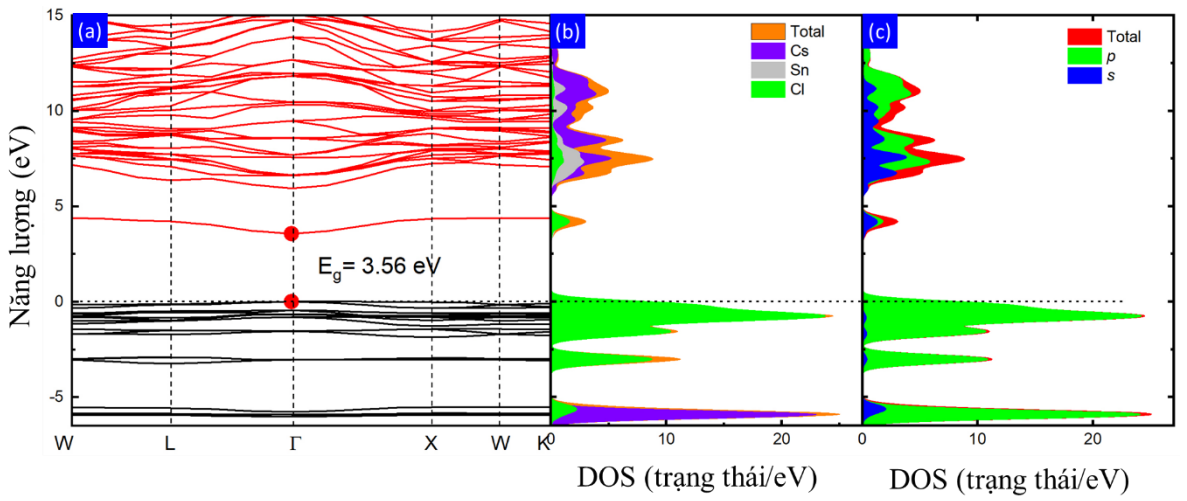
Kết quả tính toán lý thuyết và thực nghiệm phổ dao động của các mẫu tinh thể Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) cho thấy rằng năng lượng phonon đặc trưng đều liên quan đến các dao động dao động do sự kéo giãn đối xứng $\nu(\text{A}_{1g})$ của liên kết Sn-X, dao động kéo giãn không đối xứng $\nu(\text{E}_g)$, và dao động uốn cong bất đối xứng $\delta(\text{T}_{2g})$ của liên kết X-Sn-X. Trong các số sóng dao động quan sát được, có giá trị số sóng thấp tương ứng với dao động suy biến bội ba $\nu(\text{T}_{2g})$, của liên kết nguyên tử Cs với bát diện $[\text{SnX}_6]$. Sự sắp xếp năng lượng dao động theo thứ tự tăng dần là $\nu(\text{T}_{2g}) < \delta(\text{T}_{2g}) < \nu(\text{E}_g) < \nu(\text{A}_{1g})$, trong đó $\nu(\text{A}_{1g})$ có cường độ dao động lớn nhất. Hơn nữa, so với mẫu Cs_2SnCl_6 thì vị trí các đỉnh RS của mẫu Cs_2SnBr_6 bị dịch chuyển về phía năng lượng thấp có số sóng nhỏ hơn. Điều này có thể do bán kính ion của Br (1.96 Å) lớn hơn so với của Cl (1.81 Å) và độ âm điện nhỏ hơn là nguyên nhân dẫn đến sự dịch năng lượng dao động của nhóm trong mạng vật liệu.

3.3. Tính chất điện của các mẫu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Nghiên cứu cấu trúc vùng năng lượng điện tử của các tinh thể Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) có ý nghĩa quan trọng cho phép hiểu rõ hơn các tính chất điện, tính chất quang và nhiệt của vật liệu. Dựa trên kết quả cấu trúc tinh thể tối ưu từ kết quả thực nghiệm và đặc trưng dao động đã trình bày ở phần trước, các tính chất điện của các mẫu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) đã được tính toán sử dụng phương pháp DFT. Kết quả tính toán cấu trúc vùng năng lượng của tinh thể Cs_2SnCl_6 được trình bày trong Hình 3.13 (a), cho thấy rằng các tinh thể này có cấu trúc vùng năng lượng thẳng với độ rộng vùng cấm năng lượng là 3,56 eV, nằm tại điểm Γ trong vùng Brillouin. Điều này cho thấy tinh thể Cs_2SnCl_6 có thể hấp thụ photon có năng lượng tương ứng trong vùng bức xạ UV. Cấu trúc vùng năng lượng của tinh thể Cs_2SnCl_6 được giải thích dựa trên mô hình quỹ đạo phân tử và sự tương tác giữa các nguyên tử trong khối bát diện $[\text{SnCl}_6]$. Các trạng thái có năng lượng cao tại đỉnh VB chủ yếu bắt nguồn từ các dao động đối xứng T_{1g} của liên kết Cl-Sn-Cl trong khối bát diện, liên quan đến các quỹ đạo 5p của ion Cl^- . Trong khi, trạng thái năng lượng thấp nhất tại đáy CB là quỹ đạo A_{1g} , bắt nguồn từ sự lai hóa giữa các quỹ đạo 5s của ion Sn và 5p của ion Cl, (dao động kéo giãn đối xứng A_{1g} của các liên kết Sn-Cl) thể hiện sự tương tác mạnh mẽ giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể.

Mật độ trạng thái tổng và riêng phần các nguyên tử của Cs_2SnCl_6 được trình bày ở Hình 3.13 (b, c), sẽ giúp phân tích và hiểu sâu hơn về các đặc tính cấu trúc vùng điện tử của mạng vật liệu. Kết quả tính toán cho thấy đỉnh vùng VB chủ yếu đóng góp từ các quỹ đạo $2p^6$ của ion Cl và $6s^1$ của ion Cs, trong khi đáy CB xuất

phát từ các quỹ đạo $2p^6$ của ion Cl, $6s^1$ của ion Cs, $5s^2$ và $5p^2$ của ion Sn. Điều này chỉ ra rằng các ion Cl đóng vai trò chủ yếu trong việc hình thành đỉnh VB, với các quỹ đạo $2p$ của Cl được lấp đầy, trong khi các ion Cs và Sn tham gia vào cấu trúc CB. Ngoài ra, mức Fermi của mẫu Cs_2SnCl_6 nằm gần đỉnh VB, cho thấy mẫu này có các đặc tính giống bán dẫn loại p , trong đó lỗ trống hình thành do sự thiếu hụt điện tử trong các quỹ đạo. Sự tương đồng với các bán dẫn loại p như CsPbCl_3 và CsSnCl_3 càng củng cố giả thuyết rằng các tinh thể Cs_2SnCl_6 có tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị điện tử và quang điện. Những kết quả này cung cấp cái nhìn sâu sắc về bản chất điện tử của mẫu Cs_2SnCl_6 và cơ chế lai hóa quỹ đạo trong vật liệu, mở ra các hướng nghiên cứu và ứng dụng mới trong lĩnh vực bán dẫn [154].

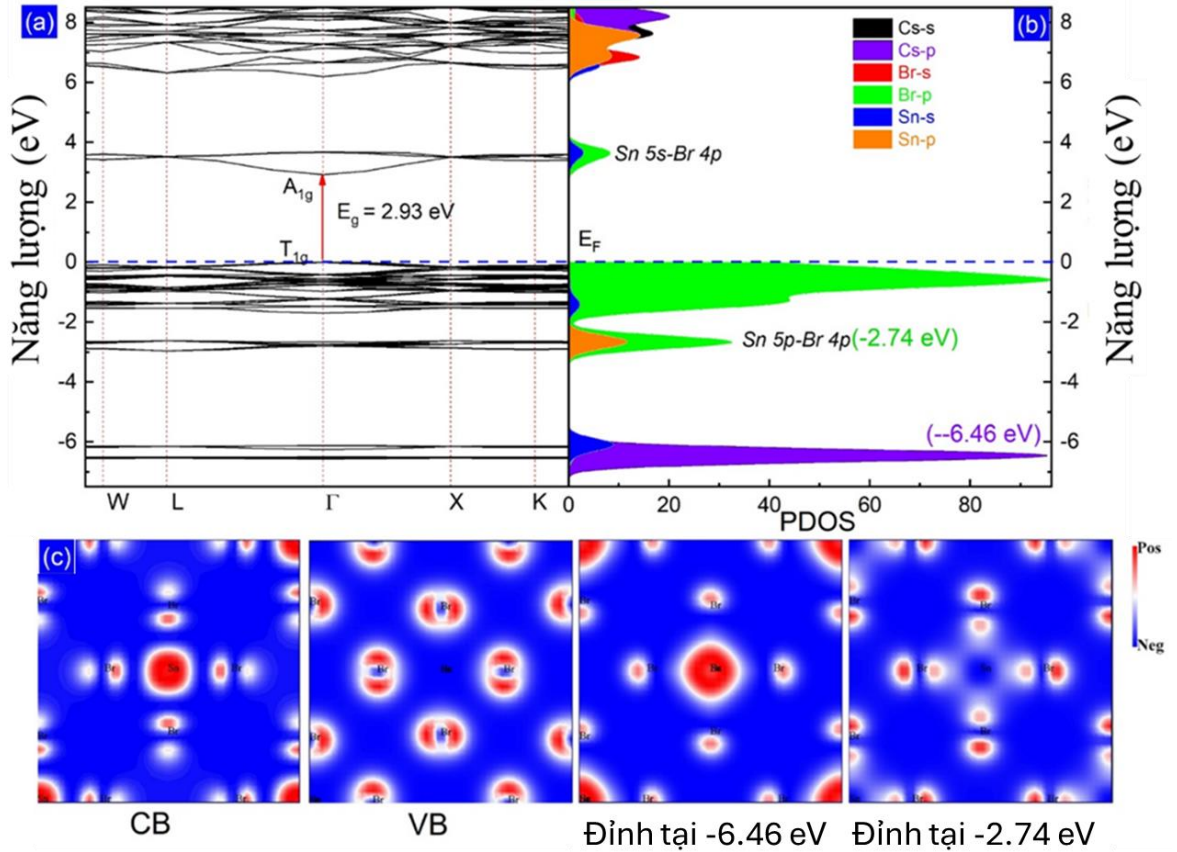


Hình 3.13. (a) Cấu trúc vùng năng lượng, (b,c) mật độ các trạng thái tổng và riêng phần của vật liệu Cs_2SnCl_6 .

Cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái của tinh thể Cs_2SnBr_6 được trình bày ở Hình 3.14, cho thấy vật liệu có vùng cấm thẳng với độ rộng năng lượng vùng cấm khoảng 2,93 eV tại điểm Γ . Điều này chỉ ra rằng tinh thể Cs_2SnBr_6 là một vật liệu bán dẫn có khả năng truyền tải điện tử từ VB lên CB qua một vùng cấm trực tiếp (Hình 3.14 (a)). Các đỉnh DOS được thể hiện rõ qua sơ đồ mật độ điện tích, mô tả sự phân bố và tương tác của các quỹ đạo điện tử trong khối bát diện $[\text{SnBr}_6]$, thuộc nhóm đối xứng O_h . Quỹ đạo p của Br trong các liên kết có thể được phân chia theo các đặc trưng đối xứng khác nhau. Trạng thái Br $4p$ của đặc trưng đối xứng T_{1u} liên kết với trạng thái Sn $5p$. Đáy CB của vật liệu Cs_2SnBr_6 chủ yếu được hình thành từ các quỹ đạo Sn $5s$ và Br $4p$ không liên kết với đặc trưng đối xứng A_{1g} , trong khi đỉnh VB chứa các quỹ đạo Br $4p$ suy biến bậc ba với đặc trưng T_{1g} .

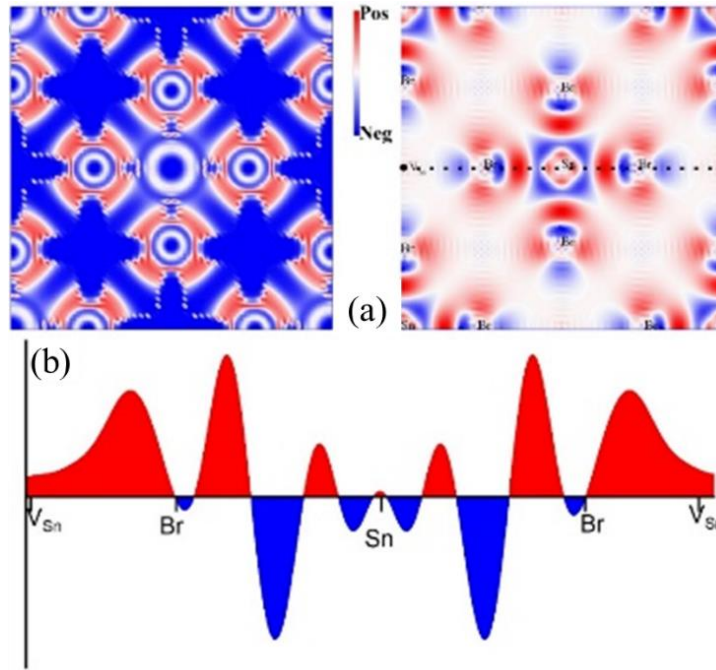
Các trạng thái này không tham gia vào liên kết, nhưng vùng dưới đỉnh VB, có sự lai hóa mạnh giữa các quỹ đạo Sn $5p$ và Br $4p$ của đặc trưng các đối xứng T_{1u} , tạo nên trạng thái liên kết lai hóa giữa Sn $5p$ –Br $4p$ ở mức năng lượng $-2,74$ eV.

Bên cạnh đó, các quỹ đạo thấp hơn của Sn 5s lai hóa với Br 4p đặc trưng đối xứng A_{1g} , tạo nên trạng thái liên kết Sn 5s–Br 4p ở mức năng lượng $-6,46$ eV. Các kết quả từ DOS (Hình 3.14 (b,c)) của tinh thể Cs_2SnBr_6 không chỉ cung cấp thông tin sự phân bố năng lượng của các quỹ đạo, mà còn phản ánh rõ đặc trưng lai hóa trong cấu trúc bát diện $[\text{SnBr}_6]$. Sự lai hóa giữa các quỹ đạo Sn 5s/5p và Br 4p tạo ra các liên kết mạnh, đồng thời xác định rõ các mức năng lượng liên kết trong cấu trúc của tinh thể và làm rõ hơn tính chất điện của vật liệu này.



Hình 3.14. (a) Cấu trúc vùng năng lượng, (b) mật độ trạng thái của mẫu Cs_2SnBr_6 , (c) trạng thái lai hóa giữa quỹ đạo Sn 5s và quỹ đạo Br 4p đặc trưng đối xứng A_{1g} , và mật độ điện tích một phần của quỹ đạo CB và VB. Màu đỏ tượng trưng cho nồng độ điện tích cao hơn, trong khi màu xanh tượng trưng cho mật độ thấp hơn.

Ngoài ra, Hình 3.15 (a) thể hiện vị trí của nguyên tử Sn, các chỗ trống Sn, và các nguyên tử Br trong mạng tinh thể, đồng thời cho thấy sự phân bố điện tích trên bề mặt (100). Sự biến thiên mật độ điện tích, như được hiển thị trong Hình 3.15 (b), cho thấy sự tích tụ và suy giảm điện tích theo khoảng cách từ nguyên tử Sn. Màu đỏ và màu xanh lam biểu thị sự chênh lệch về mật độ điện tích dương và âm, phản ánh rõ ràng sự phân bố không đồng đều của mật độ điện tích và tương tác giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể.

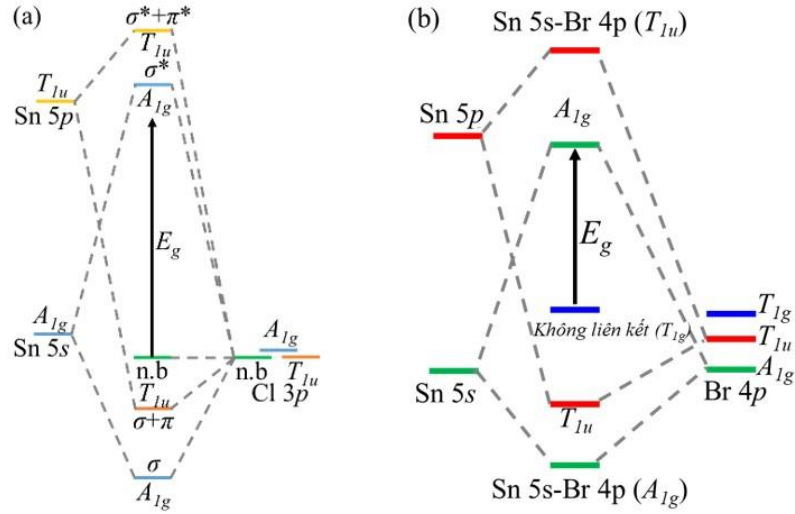


Hình 3.15. (a). Di chuyển ra xa nguyên tử Sn, hình dáng của sự chênh lệch mật độ điện tích (b) Phổ dao động minh họa sự chênh lệch điện tích.

Cấu trúc vùng năng lượng của hai vật liệu Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) đã thể hiện sự tương đồng về các đặc điểm điện tử nhưng có sự khác biệt giá trị độ rộng vùng cấm, được trình bày trong hình 3.16. Độ rộng vùng cấm của tinh thể Cs_2SnBr_6 nhỏ hơn so với Cs_2SnCl_6 khoảng 0,63 eV. Điều này có thể được giải thích thông qua sự tương tác giữa ion Sn^{2+} và các quỹ đạo p của nguyên tố halogen X. Bán kính ion của Br lớn hơn so với Cl, độ âm điện của Br thấp hơn so với Cl là nguyên nhân làm giảm năng lượng tương tác giữa các quỹ đạo, dẫn đến sự thu hẹp vùng cấm trong tinh thể Cs_2SnBr_6 . Ngoài ra, sự khác biệt giữa các giá trị từ thực nghiệm và các giá trị tính toán năng lượng vùng cấm có thể do các yếu tố không được tính đến trong mô hình lý thuyết như sự sai hỏng trong cấu trúc hoặc các hiệu ứng quang học. Sự tồn tại của các khối bát diện $[\text{SnX}_6]^{2-}$ bị cô lập cũng có vai trò quan trọng trong việc giảm độ rộng vùng cấm do sự tích tụ năng lượng liên kết lớn.

Ngoài ra, các anion Cl trong tinh thể Cs_2SnCl_6 cũng gây ảnh hưởng làm thay đổi năng lượng vùng cấm qua sự tương tác với cation Sn ở vị trí tâm của khối bát diện $[\text{SnCl}_6]$. Sự tương tác này ảnh hưởng trực tiếp đến mức năng lượng của đáy CB. Theo lý thuyết quỹ đạo phân tử, các quỹ đạo $2p^6$ của ion Cl và $5s^2$ của ion Sn là những đóng góp chính vào đáy CB, như được minh họa trong sơ đồ ở Hình 3.16 (a). Khi các quỹ đạo p của Cl tiến gần tới mức năng lượng của quỹ đạo s của Sn, sự tương tác trở thành cộng hóa trị mạnh, dẫn đến sự tăng năng lượng của các trạng thái không bị chiếm đóng trong CB. Sự lai hóa giữa các quỹ đạo của Sn và Cl tại đỉnh VB bắt nguồn từ sự tương tác giữa các quỹ đạo không liên kết của halogen Cl

và quỹ đạo Sn. Kết quả là sự mở rộng vùng cấm năng lượng của Cs_2SnCl_6 so với các NC CsSnCl_3 , do sự tương tác mạnh mẽ giữa các quỹ đạo Sn-Cl trong cấu trúc tinh thể Cs_2SnCl_6 .



Hình 3.16. Sự tương tác giữa các quỹ đạo trong tinh thể Cs_2SnX_6 : (a) Cs_2SnCl_6 ; (b) Cs_2SnBr_6 .

Sự phân bố của các obitan nguyên tử trong cấu trúc năng lượng của tinh thể Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) hình thành các đối xứng đặc trưng T_{1g} , A_{1g} và T_{1u} có thể được giải thích qua sơ đồ trong Hình 3.16. Những đặc trưng này biểu thị sự tương tác giữa các quỹ đạo nguyên tử, đặc biệt là các quỹ đạo của Sn và X, dẫn đến sự hình thành vùng VB và CB. Khả năng lai hóa giữa các quỹ đạo này đóng vai trò quan trọng trong việc xác định các tính chất điện tử và quang học của vật liệu. Hình 3.16 (b) minh họa hàm định xứ điện tử, cho thấy liên kết Sn-Br trong khối bát diện $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ mang tính cộng hóa trị, với độ dài liên kết khoảng 2,7 Å. Sự lai hóa mạnh giữa các obitan Sn và Br không chỉ xác định các mức năng lượng của CB và VB mà còn góp phần vào sự ổn định của cấu trúc vật liệu.

Như vậy có thể thấy được các anion halogen X đóng vai trò quan trọng trong thay đổi giá trị độ rộng vùng cấm của vật liệu perovskite Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) qua tương tác của chúng với các cation Sn ở tâm của khối bát diện $[\text{SnX}_6]^{2-}$, ảnh hưởng đến năng lượng tối thiểu của CB. Trong các tinh thể này, đáy CB chủ yếu được hình thành từ sự đóng góp của các quỹ đạo Sn 5s và X p, như được mô tả trong sơ đồ lý thuyết quỹ đạo phân tử ở Hình 3.16. Độ rộng vùng cấm (E_g) của các mẫu Cs_2SnX_6 lớn hơn đáng kể so với các perovskite đơn tinh thể CsSnX_3 . Trong khi năng lượng vùng cấm của các perovskite CsSnX_3 có giá trị tính toán nằm trong khoảng từ 1,3 eV đến 2,7 eV đối với pha $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ($X = \text{I}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{Cl}^-$), vùng cấm của các tinh thể

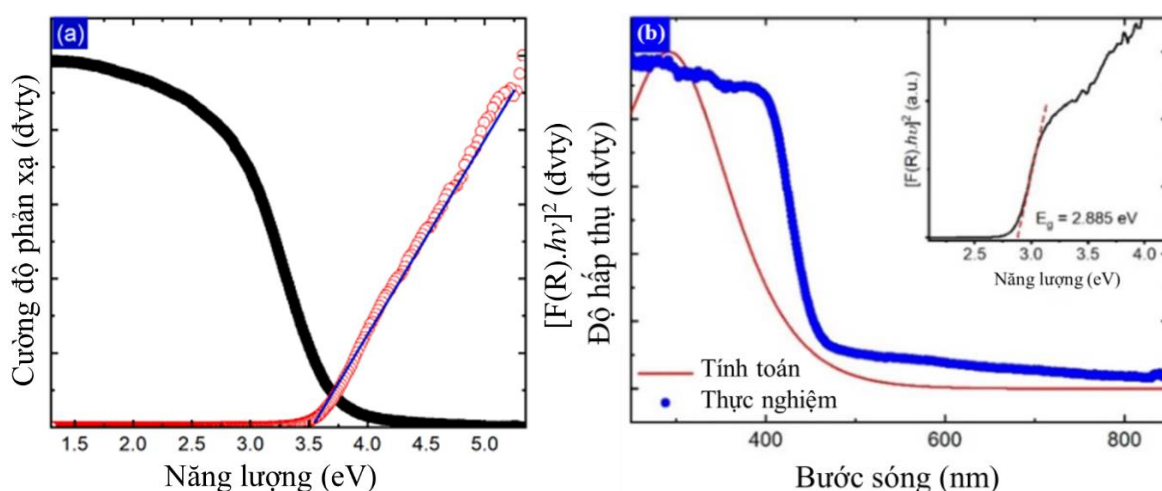
Cs_2SnX_6 lớn hơn từ 1,3 eV đến 3,9 eV. Điều này phản ánh sự khác biệt về cấu trúc năng lượng điện tử giữa hai loại vật liệu.

Trong khi đó, với các mẫu NC CsSnX_3 , các quỹ đạo Sn 5s ở vùng VB đã được lấp đầy, tạo thành các trạng thái lai hóa giữa Sn 5s và các quỹ đạo p của halogen, trong khi đáy CB được hình thành từ sự lai hóa giữa quỹ đạo Sn 5p và halogen p . Sự lai hóa này điều chỉnh mức năng lượng của VB và CB, đồng thời làm giảm nhẹ năng lượng của VB khi các halogen có độ âm điện thấp hơn tham gia vào cấu trúc. Điều này giải thích vì sao perovskite CsSnX_3 có vùng cấm hẹp hơn so với các tinh thể perovskite Cs_2SnX_6 , trong đó các liên kết và tương tác giữa các quỹ đạo Sn và X được điều chỉnh khác nhau. Ngược lại với perovskite đơn CsSnX_3 , đỉnh VB của perovskite kép Cs_2SnX_6 chủ yếu xuất phát từ các trạng thái halogen không liên kết, làm giảm mức năng lượng của đỉnh VB. Điều này có liên quan đến khả năng ion hóa của các halogen, trong đó các halogen nhỏ hơn (như Cl, Br) với độ âm điện cao hơn làm cho đỉnh VB bị đẩy xuống sâu hơn.

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

Tính chất quang học của các mẫu Cs_2SnX_6 (X = Cl, Br) đã được nghiên cứu thông qua phổ hấp thụ và phổ PL. Hình 3.17 trình bày phổ hấp thụ quang của các tinh thể Cs_2SnX_6 (X = Cl, Br), các đỉnh hấp thụ exciton không được thể hiện rõ ràng như các cấu trúc perovskite đơn tinh thể. Đường cong hấp thụ có phần kéo dài về phía bước sóng dài, đây là điểm khác biệt so với các vật liệu LHP, vốn thường thể hiện các đỉnh exciton rõ nét. Sự không sắc nét của đỉnh exciton trong phổ hấp thụ có thể được giải thích là do sự tồn tại của các tâm khuyết thiếu Sn halogen (Sn-X vacancies) Các tâm khuyết thiếu này thường có mức năng lượng thấp, dẫn đến xuất hiện của các trạng thái điện tử lân cận đáy vùng dẫn CB, khi đó các điện tử có thể dễ dàng di chuyển giữa các mức năng lượng của tâm đến vùng dẫn và gây nên sự mở rộng hay nói khác đi là “làm nhòe” mức năng lượng tương ứng với các chuyển dời hấp thụ

Phương pháp đồ thị Tauc được sử dụng để xác định năng lượng vùng cấm (E_g) của các mẫu Cs_2SnX_6 (X = Cl, Br). Đồ thị Tauc được biểu diễn mối liên hệ giữa $(\alpha h\nu)^2$ với năng lượng photon $h\nu$, trong đó α là hệ số hấp thụ được tính theo đơn vị Kubelka-Munk. Hình 3.17 (a) trình bày đồ thị Tauc của mẫu Cs_2SnCl_6 , và hình nhỏ bên trong của Hình 3.17 (b) thể hiện đồ thị Tauc của mẫu Cs_2SnBr_6 . Giao điểm của đường tuyến tính trong đồ thị với trục năng lượng $h\nu$ tại điểm mà $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ước tính giá trị năng lượng vùng cấm. Giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu Cs_2SnX_6 (X = Cl, Br) thu được từ các đồ thị Tauc này và so sánh với các giá trị tính toán lý thuyết được trình bày trong Bảng 3.3.



Hình 3.17. Phổ phản xạ khuếch tán UV- Vis và đồ thị Tauc để xác định độ năng lượng vùng cấm của các mẫu tinh thể (a) Cs_2SnCl_6 và (b) Cs_2SnBr_6 .

So sánh giá trị năng lượng vùng cấm E_g của các mẫu Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) xác định được từ thực nghiệm và tính toán lý thuyết thấy có sự khác biệt nhỏ và giá trị này tương ứng của Cs_2SnCl_6 là 3,55 eV và của Cs_2SnBr_6 là 2,88 eV. Nguyên nhân dẫn tới giá trị $E_g(\text{Cs}_2\text{SnCl}_6) > E_g(\text{Cs}_2\text{SnBr}_6)$ nói trên có thể do độ lớn của bán kính ion và lực tương tác giữa hạt nhân và điện tử hóa trị của Br yếu hơn so với của Cl.

Bảng 3.3. Năng lượng vùng cấm E_g của các mẫu Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).

Mẫu	E_g thực nghiệm (eV)	E_g lý thuyết (eV)	E_g tham khảo (eV)	Kích thước μm
Cs_2SnCl_6	3,55	3,56	3,18 [17];	1.8 [17];
			3,88 [15];	5.0 [15];
			3,9 [89]	4,0 [89].
Cs_2SnBr_6	2,88	2.93	2,7 [89];	2.0 [17];
			2,9 [77].	1-2,0 [77];
				5,1 [89].

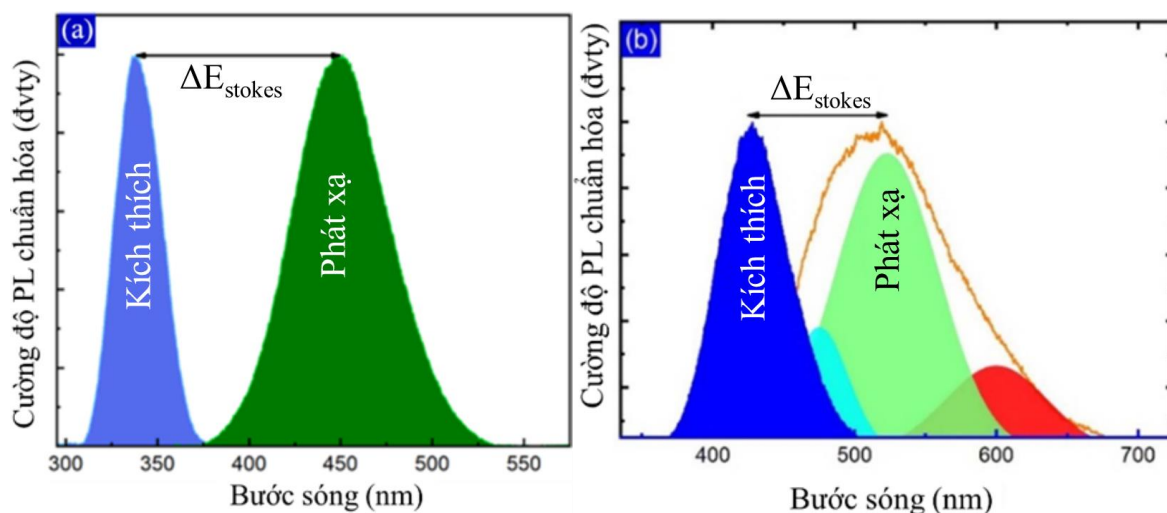
Kết quả đo phổ huỳnh quang và phổ kích thích của vật liệu Cs_2SnCl_6 và Cs_2SnBr_6 được trình bày trên Hình 3.18 (a-b). Trong đó, phổ huỳnh quang của mẫu Cs_2SnCl_6 thu được kích thích bởi bức xạ có bước sóng 350 nm và của mẫu phổ và phổ kích thích đo tương ứng với phát xạ có cường độ cực đại ở khoảng 450 nm. Đối với mẫu Cs_2SnBr_6 , phổ PL được kích thích bằng bức xạ có bước sóng 400 nm và phổ PLE đo tương ứng với bức xạ được kiểm soát tại bước sóng 520 nm. Để xác định các thông số quang học đặc trưng như vị trí đỉnh cực đại, FWHM, và độ dịch Stokes, số liệu PL thực nghiệm được phân tích bằng cách “làm khớp đỉnh” sử dụng

phân bố cường độ bức xạ phụ thuộc bước sóng tuân theo hàm Gaussian. Kết quả các giá trị thông số tính chất quang của các tinh thể Cs_2SnCl_6 và Cs_2SnBr_6 được trình bày ở Bảng 3.4.

Bảng 3.4. Giá trị thông số đặc trưng quang học của mẫu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Mẫu	λ_{PLE} (nm)	λ_{PL} (nm)	Độ dịch Stokes (nm)	FWHM (nm)	Hệ số Huang-Rhys S
Cs_2SnCl_6	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_2SnCl_6 nằm ở bước sóng 336 nm, trong khi đối với mẫu Cs_2SnBr_6 , vị trí đỉnh PLE dịch về bước sóng dài hơn 428 nm. Vị trí đỉnh PL cũng có sự dịch từ 450 nm (Cs_2SnCl_6) lên 522 nm (Cs_2SnBr_6). Sự thay đổi này phản ánh xu hướng chuyển dịch phổ phát xạ về phía bước sóng dài hơn (năng lượng thấp hơn) khi thay thế halogen Cl và Br, kết quả này khá phù hợp với kết quả giảm độ rộng vùng cấm E_g nhận được trước đó. Các kết quả này cũng phù hợp với những kết quả được công bố trong những năm gần đây [6,39]. Từ các kết quả thu được, chúng tôi thấy thành phần nguyên tố halogen trong các vật liệu Cs_2SnCl_6 , Cs_2SnBr_6 liên quan chặt chẽ đến sự thay đổi các giá trị E_g , mức năng lượng kích thích và phát xạ đặc trưng của chúng.



Hình 3.18. Phổ PLE và phổ PL chuẩn hóa của các mẫu: (a) Cs_2SnCl_6 và (b) Cs_2SnBr_6 .

Phổ PL của các mẫu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) đều cho thấy dải phát xạ rộng, với FWHM của mẫu Cs_2SnCl_6 là 63 nm, và FWHM của mẫu Cs_2SnBr_6 là 120 nm. Kết quả này cho thấy FWHM của mẫu Cs_2SnBr_6 lớn hơn, phản ánh sự mở rộng phổ phát xạ khi thay thế Cl bằng Br. Sự mở rộng phổ này có thể liên quan đến sự thay

đôi độ dài liên kết giữa các nguyên tử trong cấu trúc tinh thể do các đặc tính của Cl và Br khác nhau. Các sai hỏng trong cấu trúc tinh thể, chẳng hạn như các vị trí thiếu halogen, có thể tạo ra các trạng thái điện tử nông gần đáy CB, từ đó góp phần vào dải phát xạ rộng. Ngoài ra, độ dịch Stokes của các tinh thể Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) khá lớn, độ dịch này được tính toán từ sự chênh lệch giữa đỉnh phổ PLE và PL, thu được khoảng 114 nm (0,8 eV) đối với mẫu Cs_2SnCl_6 và 91 nm (0,508 eV) đối với Cs_2SnBr_6 .

Kết quả mở rộng dải phổ phát xạ và độ dịch Stokes lớn cho thấy có sự tương tác điện tử - phonon mạnh ở hai hệ mẫu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), đặc biệt là tương tác điện tử với các phonon quang (LO) trong mạng tinh thể. Khi điện tử được kích thích thì một phần năng lượng của photon kích thích sẽ bị mất mát một phần bởi tương tác điện tử - phonon, và cho kết quả quá phục hồi phát bức xạ của điện tử kích thích xảy ra ở mức năng lượng thấp hơn so với mức năng lượng kích thích của chuyển dời điện tử thuần túy (PET-Pure electron transition hay còn được gọi khác là ZPT-zero-phonon transition). Độ lớn giá trị dịch Stokes lớn, phản ánh sự mất mát năng lượng trong quá trình phát xạ. Năng lượng dịch Stokes này có thể được mô tả qua hệ số Huang-Rhys (S) hệ số đặc trưng cho cường độ tương tác giữa điện tử và phonon trong mạng tinh thể [155]. Giá trị S lớn đồng nghĩa tương tác điện tử - phonon mạnh, dẫn đến sự dịch năng lượng là đáng kể trong quá trình kích thích và phát xạ. Ở đây sự khác biệt về năng lượng Stokes của các mẫu Cs_2SnCl_6 và Cs_2SnBr_6 có thể liên quan đến sự khác biệt trong cấu trúc tinh thể cũng như cách các nguyên tử halogen (Cl và Br) tương tác với mạng tinh thể, từ đó ảnh hưởng đến các dao động phonon và tương tác điện tử-phonon. Điều này chỉ ra rằng khi thay đổi halogen từ Cl sang Br, các đặc tính của phonon trong mạng tinh thể bị thay đổi, làm thay đổi cường độ và đặc tính của sự tương tác giữa điện tử và phonon, dẫn đến sự thay đổi rõ rệt trong độ dịch Stokes và phổ phát xạ của các mẫu này. So với các nghiên cứu của nhóm Wu-Qiang Wu và Pierangelo Metrangolo, các mẫu tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ do chúng tôi chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt thể hiện độ ổn định cấu trúc tốt, chất lượng quang học cao và độ rộng phổ điều chỉnh được. Hơn nữa, việc kết hợp giữa thực nghiệm và tính toán lý thuyết (DFT) đã mang lại cái nhìn sâu sắc về vai trò của tương tác electron-phonon trong cơ chế phát xạ của vật liệu.

Đặc biệt, ảnh hưởng của phương pháp chế tạo được làm rõ thông qua khảo sát phổ PL của các mẫu Cs_2SnBr_6 chế tạo tại các nhiệt độ khác nhau (Hình 2.4, 2.5) và thời gian phản ứng khác nhau (Hình 2.7) đã được trình bày ở Chương 2. Kết quả chỉ ra rằng nhiệt độ phản ứng ảnh hưởng đến cường độ huỳnh quang, độ rộng phổ

và sự hình thành exciton tự bẫy. Các mẫu chế tạo ở nhiệt độ cao có phổ phát xạ rộng hơn và độ dịch Stokes lớn hơn, phù hợp với quá trình tái tổ chức mạng mạnh do tương tác electron–phonon.

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) [156]: $E_{\text{stokes}} = 2S\hbar\omega_{\text{LO}}$, trong đó S là hệ số Huang-Rhys, đặc trưng cho mức độ tương tác giữa điện tử và phonon; $\hbar\omega_{\text{LO}}$ là năng lượng của mode phonon quang dọc. Các giá trị hệ số Huang-Rhys của các mẫu Cs_2SnCl_6 và Cs_2SnBr_6 xác định được được liệt kê ở Bảng 3.4. Kết quả cho thấy hệ số Huang-Rhys của tinh thể Cs_2SnBr_6 lớn hơn so với tinh thể Cs_2SnCl_6 , điều này chỉ ra rằng tương tác giữa điện tử - phonon trong tinh thể Cs_2SnBr_6 mạnh hơn so với ở Cs_2SnCl_6 . Sự mở rộng của phổ phát xạ và độ dịch Stokes lớn đối với mẫu Cs_2SnBr_6 là do sự đóng góp của các trạng thái STE do tương tác mạnh giữa điện tử và phonon trong tinh thể. Các trạng thái STE được hình thành khi exciton tương tác trong mạng tinh thể, hiện tượng "bẫy" xảy ra trong một vùng không gian nhất định, gây ra sự gia tăng độ rộng phát xạ và độ dịch Stokes như đã quan sát thấy trong mẫu Cs_2SnBr_6 .

Điều thú vị là hiện tượng STE này không chỉ xuất hiện ở các tinh thể THP mà còn trong một số vật liệu MHP khác. Tuy nhiên, cơ chế của sự hình thành STE trong các perovskite kép vẫn còn chưa được nghiên cứu rõ ràng. Một số giả thuyết cho rằng cơ chế này bao gồm: i) sự tương tác giữa các điện tử và phonon có thể gây ra biến dạng cục bộ của mạng tinh thể, từ đó tạo ra các mức năng lượng đặc biệt khiến exciton bị bẫy; ii) sự tồn tại của các khuyết tật trong mạng tinh thể có thể đóng vai trò như những bẫy tự nhiên, ngăn cản exciton di chuyển tự do và dẫn đến trạng thái tự bẫy; iii) cấu trúc hình học và các liên kết hóa học trong perovskite kép cũng có thể ảnh hưởng đến khả năng hình thành STE, với các yếu tố như sự phân bố và khả năng tương tác của các nguyên tử halogen và kim loại đóng vai trò quan trọng.

3.5. Động lực học hạt tải và exciton tự bẫy của tinh thể Cs_2SnBr_6

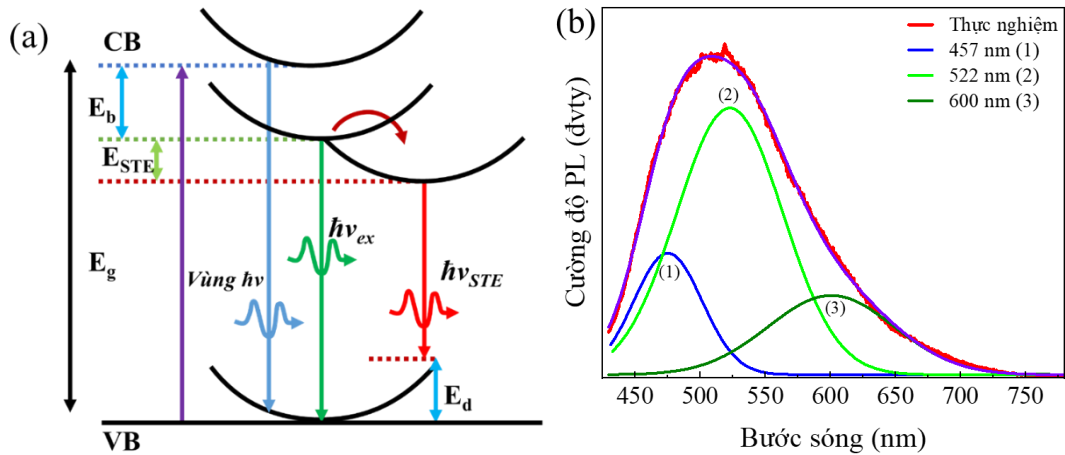
Nghiên cứu tính chất quang của vật liệu perovskite đã chỉ ra rằng những phát xạ ánh sáng đơn sắc ánh sáng dải rộng đều đóng vai trò quan trọng trong ứng dụng thực tiễn. Sự phát xạ ánh sáng dải rộng, đặc biệt là trong các vật liệu perovskite halogen, đang thu hút nhiều sự chú ý vì chúng có khả năng phát bức xạ dải rộng mà không cần phát xạ các tâm phát quang hay phải biến tính bề mặt. Các công trình công bố gần đây cũng đã quan sát được dải phát xạ ánh sáng trắng trong các vật liệu perovskite halogen như tinh thể Cs_2SnBr_6 , và được lý giải bởi sự tồn tại của các trạng thái STE. Hiện tượng phát quang dải rộng và độ dịch Stokes lớn như đã trình

bày đã phản ánh sự tương tác mạnh giữa điện tử và phonon trong mạng tinh thể Cs_2SnBr_6 .

Khi tinh thể Cs_2SnBr_6 được kích thích bởi ánh sáng, các điện tử chuyển dời từ VB lên CB, đồng thời các lỗ trống được ổn định nhờ sự hình thành trạng thái STE trong các khối bát diện $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ cô lập. Sự hình thành các trạng thái STE do tương tác mạnh giữa các hạt tải điện tự do và phonon, làm gia tăng sự liên kết giữa điện tử - phonon và giữ các điện tử ở gần các lỗ trống. Sự liên kết mạnh này là nguyên nhân chính gây ra sự dịch chuyển Stokes lớn và mở rộng vạch phổ bức xạ, ngay cả ở nhiệt độ phòng. Các trạng thái STE có tính chất tương tự như exciton tự do nhưng làm xuất hiện các chuyển dời điện tử cấm do tính đối xứng trường tinh thể của cấu hình STE tăng. 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_{STE} và năng lượng biến dạng mạng E_d . Năng lượng phát xạ E_{PL} của mẫu Cs_2SnBr_6 có thể được xác định bằng biểu thức [156]:

$$E_{\text{PL}} = E_g - E_d - E_b - E_{\text{STE}}, \quad (3.7)$$

trong đó $E_g = 2,88 \text{ eV}$ 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_2SnBr_6 ; E_{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.



Hình 3.19. Sơ đồ minh họa các mức năng lượng nội tại và cơ chế phát bức xạ STE ở tinh thể Cs_2SnBr_6 .

Năng lượng tự bẫy E_{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 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 (a). Hệ số Huang–Rhys của tinh thể perovskite kép Cs_2SnBr_6 tính toán được $S = 22,3$, đã chỉ ra

sự tương tác mạnh giữa điện tử và phonon trong mạng tinh thể. Sự suy biến mức năng lượng do tương tác bởi trường tinh thể gây ra sự phá vỡ tính đối xứng không gian, làm giảm độ chéo và dẫn đến biến dạng giả Jahn-Teller của bát diện $[\text{SnBr}_6]$. Biến dạng này được coi là nguyên nhân chính hình thành trạng thái STE trong hệ vật liệu này.

Sử dụng phương pháp làm khớp đỉnh cho phổ PL của mẫu Cs_2SnBr_6 nhận được kết quả gồm ba đỉnh phát xạ có phân bố cường độ theo qui luật hàm Gaussian, như được biểu diễn trong Hình 3.19 (b). Các đỉnh phát xạ có cường độ cực đại tại các bước sóng 475 nm, 522 nm, và 600 nm, tương ứng với các bức xạ do quá trình tái hợp vùng – vùng ($h\nu_{\text{vùng}}$), exciton ($h\nu_{\text{ex}}$), và từ trạng thái STE ($h\nu_{\text{STE}}$). Để nhận định sự hình thành và tồn tại của các trạng thái STE, động học của quá trình phát quang của tinh thể Cs_2SnBr_6 được tác giả nghiên cứu bằng thực nghiệm đo sự suy giảm cường độ bức xạ phụ thuộc thời gian (thời gian sống phát xạ) đặc trưng. Hình 3.20 trình bày kết quả đo thời gian sống của các bức xạ 475, 522, 600 nm tương ứng với 3 quá trình phục hồi phát xạ như đã nhận định. Nhìn chung, kết quả xác định thời gian sống phát xạ từ đường cong thực nghiệm trong Hình 3.20 đều khá ngắn và có giá trị trong dải nano giây.

Đường cong phát xạ suy giảm theo thời gian được làm khớp tốt với chỉ số R cao nhất phù hợp hàm e mũ giảm bậc 2 có dạng phương trình 3.8 [157]:

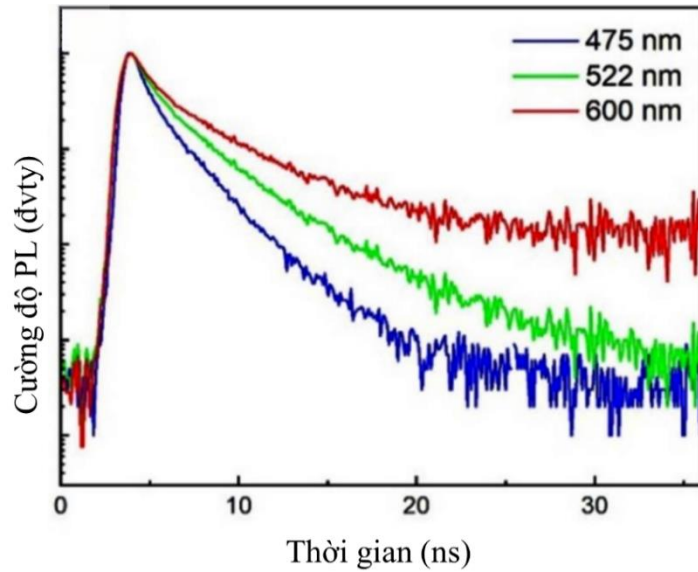
$$I(t) = A_1 \exp(-t / \tau_1) + A_2 \exp(-t / \tau_2), \quad (3.8)$$

trong đó τ_1 và τ_2 là thời gian sống phát xạ, A_1 và A_2 tham số ban đầu, t là thời gian.

Như đã biết, sự phục hồi có phát xạ từ một trạng thái kích thích thường tuân theo qui luật hàm e mũ giảm bậc 1 và cho kết quả xác định được một giá trị thời gian sống τ . Tuy nhiên kết quả thời gian sống nhận được từ thực nghiệm đối với từng phát xạ tại 475, 522, 600 nm đều cho thấy có 2 giá trị τ . Điều này dễ hiểu bởi thực tế, phổ phát xạ của Cs_2SnBr_6 là dải bức xạ rộng và có sự chồng chập các bức xạ đặc trưng cho 3 quá trình tái hợp (phục hồi) khác nhau. Kết quả xác định thời gian sống phát xạ trung bình từ số liệu thực nghiệm (Hình 3.20) có giá trị lần lượt là $\tau_{475} = 0,61$ ns, $\tau_{522} = 0,96$ ns và $\tau_{600} = 1,17$ ns.

Thời gian sống tương ứng với các bước sóng phát xạ khác nhau cho thấy có sự phân bố không đồng đều của các trạng thái STE trong mẫu Cs_2SnBr_6 . Điều này cho thấy các exciton ở các mức năng lượng khác nhau bị chi phối từ trường tinh thể cục bộ và dao động mạng. Sự gia tăng thời gian sống khi bước sóng phát xạ tăng từ 475 nm đến 600 nm gợi ý rằng các trạng thái năng lượng thấp hơn (với thời gian sống dài hơn) có tính ổn định cao hơn nhờ khả năng tự hủy của exciton, đặc biệt khi chúng tương tác mạnh mẽ với phonon. Điều này cũng chỉ ra rằng dao động mạng có

tác động mạnh đến các quá trình chuyển dời phát xạ và làm giảm năng lượng PL và cũng gây sự suy giảm của exciton tự hủy qua các mức năng lượng khác nhau.

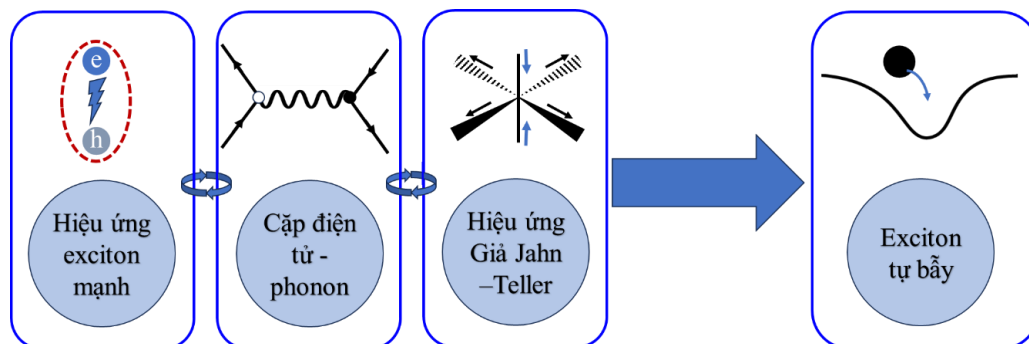


Hình 3.20. Phổ PL phân giải theo thời gian chuẩn hóa của mẫu Cs_2SnBr_6 .

Hơn nữa, độ lớn giá trị hệ số Huang-Rhys có vai trò quan trọng đối với xác suất phát xạ hay thời gian sống của các hạt tải. Hệ số Huang-Rhys lớn, cường độ phát xạ và thời gian sống của hạt tải có xu hướng giảm. Sự tương tác điện tử - phonon mạnh, sự hình thành các trạng thái tự hủy sẽ tạo ra những đặc tính quang học độc đáo cho các vật liệu perovskite này. Hệ số Huang-Rhys cao của hợp chất Cs_2SnBr_6 tính được là $S = 22,3$ khẳng định mức độ của tương tác mạnh của điện tử phonon, với sự đóng góp chủ yếu từ mode dao động tích cực Raman E_g , liên quan đến dao động kéo không đối xứng của Sn-Br, đóng vai trò chủ đạo trong chuyển dời điện tử. Ngoài ra, sự tương tác điện tử - phonon làm cho bát diện $[\text{SnBr}_6]$ ở trạng thái kích thích đồng thời xuất hiện một lỗ trống tương ứng, từ đó làm thay đổi cấu hình điện tử của Sn^{4+} . Các mức suy biến năng lượng do trường tinh thể sẽ phá vỡ tính đối xứng không gian và gây ra hiệu ứng giả Jahn-Teller (Pseudo-Jahn-Teller (PJT)) của bát diện này, và được xem là nguồn gốc của sự hình thành các trạng thái STE (Hình 3.21).

Hiệu ứng PJT xảy ra do sự suy biến của các trạng thái điện tử, gây ra bởi biến dạng hình học (méo mạng) trong cấu trúc phối trí bát diện trong trường tinh thể. Trong các phối trí bát diện $[\text{SnBr}_6]$, sự tương tác của điện tử từ các quỹ đạo ns^2 của Sn và p của halogen Br có thể dẫn đến một biến dạng hình học có các mức năng lượng ổn định một số cấu hình điện tử nhất định. Hiệu ứng này gây ra sự biến dạng từ đối xứng bát diện lý tưởng (O_h) sang đối xứng thấp hơn, thường là D_{4h} với chiều dài hoặc góc liên kết không đồng đều. Biến dạng PJT này dẫn đến sự tách mức năng

lượng, dẫn đến sự thay đổi mức độ tương tác của photon kích thích với các điện tử thuộc các cấu hình năng lượng của tinh thể.

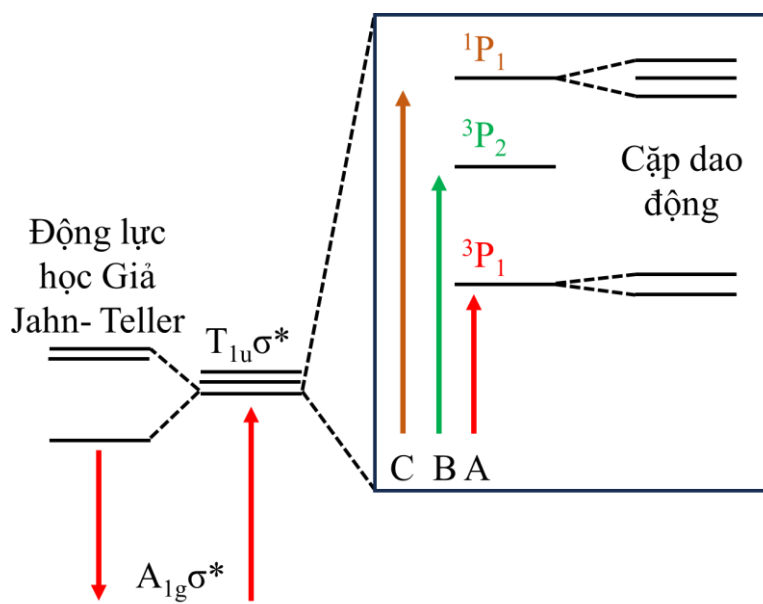


Hình 3.21. Sơ đồ nguyên lý về sự hình thành exciton tự bẫy.

Như đã thảo luận trong phần tính chất dao động của mẫu Cs_2SnBr_6 , sự khác biệt giữa các mode phonon dọc (LO) và mode phonon ngang (TO) cho thấy mức độ tán sắc khác nhau. Trong đó, các nhánh phonon LO đóng vai trò chủ đạo, tương tác mạnh với các hạt tải trong quá trình ghép nối điện tử–phonon. Sự tương tác này liên quan mật thiết đến các dao động nguyên tử giữa các bát diện $[\text{SnBr}_6]$ trong cấu trúc. Để hiểu rõ hơn nguồn gốc của các trạng thái tự bẫy exciton STE, độ dài liên kết Sn–Br trong bát diện này đóng vai trò quan trọng.

Ở trạng thái cơ bản, các liên kết Sn–Br có độ dài liên kết đồng nhất, duy trì đối xứng cao trong hệ bát diện $[\text{SnBr}_6]$ nhờ vào trạng thái năng lượng thấp nhất và ổn định của các quỹ đạo liên kết; ngược lại, ở trạng thái kích thích, hai nguyên tử Br di chuyển gần hơn vào tâm bát diện chứa Sn, làm độ dài liên kết ngắn lại, trong khi bốn nguyên tử Br còn lại tách ra xa hơn khỏi nguyên tử Sn gây ra sự biến dạng của các bát diện SnBr_6 lân cận [158]. Những biến dạng này minh họa rõ hiệu ứng giả Jahn–Teller, làm phá vỡ đối xứng không gian của các phối tử. Sự kết hợp giữa biến dạng giả Jahn–Teller và nhánh phonon LO hiệu dụng đã dẫn đến tăng cường tương tác giữa các hạt tải và phonon. Đây được coi là nguồn gốc chính của sự hình thành các trạng thái STE trong mẫu Cs_2SnBr_6 .

Sự dao động của liên kết kim loại–halogen trong khối bát diện của cấu trúc Cs_2SnBr_6 đại diện cho các nhánh phonon LO, chủ yếu tương tác với các hạt tải. Quá trình này góp phần làm tăng cường hiệu ứng tự bẫy, là nguồn gốc của sự hình thành các trạng thái exciton tự bẫy trong vật liệu. Phát xạ từ các trạng thái exciton tự bẫy này xảy ra ở mức năng lượng thấp hơn so với quá trình kích thích và có độ mở rộng phổ cao, điều này phù hợp với các đặc tính phát xạ quan sát thấy trong các vật liệu perovskite hỗn hợp trong các tinh thể này đóng vai trò quan trọng trong nhiều quá trình quang điện tử, như là việc tăng cường phát xạ và phát xạ phi tuyến.



Hình 3.22. Sơ đồ minh họa nguyên lý về sự tách và chiếm giữ các quỹ đạo của Sn gây ra sự biến dạng giả Jahn–Teller của bát diện SnBr_6 .

Đặc biệt, sự liên kết spin-quỹ đạo và biến dạng giả Jahn-Teller tăng cường sự hình thành và phát xạ từ trạng thái triplet, một trạng thái tương tự như phát xạ exciton tự bẫy. Đây chính là nguồn gốc của sự phát xạ rộng và dịch chuyển Stokes lớn, đặc trưng cho tất cả các vật liệu này [159]. Các cặp đơn quỹ đạo trong các tinh thể này đóng vai trò trong nhiều quá trình quang điện tử, bao gồm tăng cường phát xạ và phát xạ điều hòa phi tuyến. Đặc biệt, sự liên kết cặp spin-quỹ đạo và biến dạng giả Jahn-Teller tăng cường sự hình thành và phát xạ từ trạng thái triplet, trạng thái này tương tự như phát xạ exciton tự bẫy mà được cho là nguồn gốc của phát xạ rộng và có dịch chuyển Stokes lớn trong tất cả các vật liệu [160].

3.6. Kết luận chương 3

Chương này trình bày kết quả tổng hợp và đặc trưng của tinh thể Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả XRD, hình thái học, và các phép đo dao động Raman khẳng định thành công tổng hợp tinh thể Cs_2SnBr_6 với dải phát xạ mạnh trong vùng khả kiến.

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 cấm của các tinh thể này là bằng 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.

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.

Để tiếp tục tìm hiểu sâu hơn về các tính chất của vật liệu perovskite này, chương tiếp theo sẽ tập trung vào khảo sát ảnh hưởng của việc thay thế halogen trong tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) lên đặc trưng cấu trúc, tính chất quang và tính chất dao động.

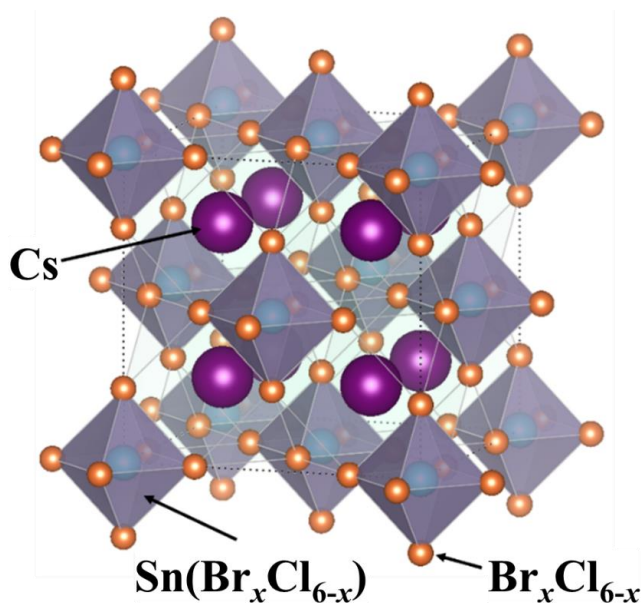
CHƯƠNG 4. ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC TÍNH THỂ $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)

Chương này trình bày kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của tỉ lệ thành phần các nguyên tố halogen (Cl, Br) lên cấu trúc tinh thể, cấu trúc hình thái, tính chất quang học và năng lượng dao động của các liên kết đặc trưng của tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

4.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái học của tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)

4.1.1. Cấu trúc tinh thể

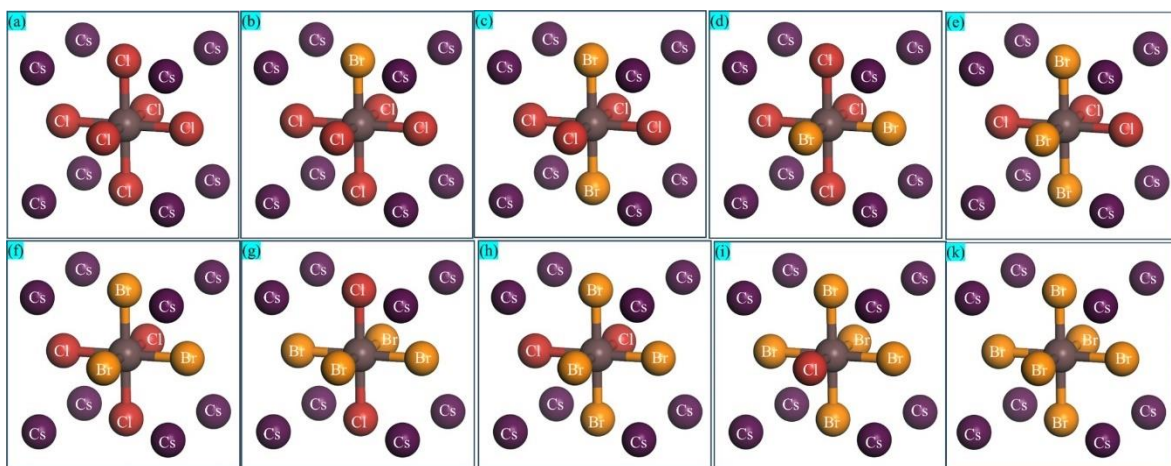
Hình 4.1 minh họa cấu trúc tinh thể của $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) khi các halogen Cl được thay thế bởi Br. Các cấu trúc này là biến thể của cấu trúc perovskite CsSnX_3 , trong đó một nửa số vị trí trong bát diện $[\text{Sn}(\text{Cl}/\text{Br})_6]^{2-}$ bị khuyết Sn, hình thành nên cấu trúc kép Cs_2SnX_6 . Trong cấu trúc này, các ion Cs^+ được sắp xếp tại các vị trí xen kẽ, lấp đầy khoảng trống giữa các khối bát diện $[\text{Sn}(\text{Cl}/\text{Br})_6]^{2-}$, có vai trò duy trì độ ổn định cấu trúc mạng tinh thể. Việc thay thế các halogen Cl bằng Br dẫn đến sự mở rộng thể tích ô mạng tinh thể do nguyên tử Br có bán kính ion lớn hơn nguyên tử Cl. Kết quả là sự mất cân đối của các lực tương tác giữa các ion trong tinh thể, đặc biệt là sự phối trí giữa các ion Cs^+ và các bát diện. Tuy nhiên, cấu trúc vẫn duy trì được sự ổn định nhờ vào tính linh hoạt của một số liên kết trong cấu trúc tinh thể (liên kết ion, liên kết cộng hóa trị), cho phép chúng cân bằng để phù hợp với sự thay đổi các thành phần phân bố nguyên tố trong tinh thể.



Hình 4.1. Minh họa cấu trúc tinh thể của tinh thể perovskite $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$.

Về mặt lý thuyết, sự thay thế các ion Cl^- bằng các ion Br^- trong các liên kết giữa các nguyên tử của mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) có thể xảy ra một cách có trật tự theo hai trường hợp đối xứng và bất đối xứng như minh họa ở Hình 4.2. Cụ thể trong các trường hợp với $x = 1$ hoặc $x = 5$, (nghĩa là khi một hoặc năm ion Br^- thay thế cho ion Cl^- trong cấu trúc), sự thay thế này sẽ dẫn đến sự chuyển đổi từ dạng lập phương tâm mặt sang dạng tứ giác tâm khối [154]. Trong trường hợp đối xứng, các ion Br^- được phân bố đồng đều trong cấu trúc, đảm bảo sự cân bằng về mặt không gian và lực tương tác giữa các ion. Ngược lại, ở trường hợp bất đối xứng, sự thay thế diễn ra không đồng đều, làm xuất hiện những vùng biến dạng cục bộ trong mạng tinh thể, dẫn đến sự thay đổi đáng kể trong tính chất cấu trúc và điện tử của vật liệu. Với trường hợp ion Br^- thay thế cho hai, ba hoặc bốn ion Cl^- , hai loại cấu trúc tinh thể khác nhau có thể hình thành, tùy thuộc vào vị trí cụ thể của sự thay thế.

Sự thay đổi này làm tăng độ phức tạp của mạng tinh thể, vì các vị trí thay thế không đồng nhất có thể dẫn đến các kiểu biến dạng cục bộ của tinh thể. Sự sai khác về độ lớn của bán kính ion Cl^- và Br^- không chỉ làm thay đổi độ lớn hằng số mạng do sự giãn nở ô mạng tinh thể, độ dài liên kết giữa các nguyên tử trong mạng giảm đi, điều này ảnh hưởng đến sự ổn định của cấu trúc. Đồng thời, các mức năng lượng và trạng thái điện tử bị biến đổi do cấu trúc mạng tinh thể bị biến dạng là yếu tố chủ yếu làm thay đổi tính chất của vật liệu. Tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ có thể được xem là một dạng muối phân tử chứa ion Sn^{4+} ổn định, trong đó sự sắp xếp vị trí của các ion trong cấu trúc là rất quan trọng để quyết định tính chất đặc trưng của nó.

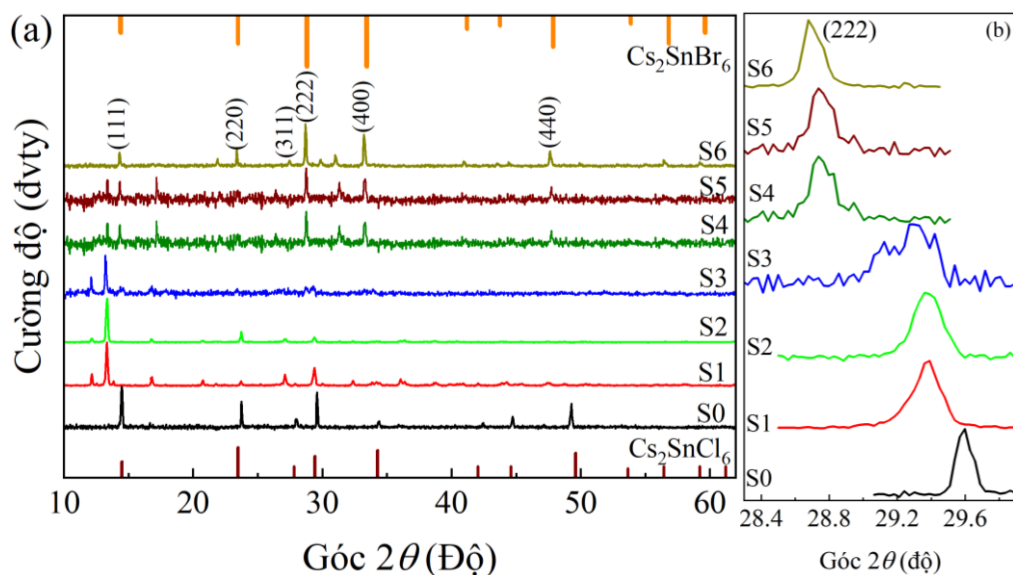


Hình 4.2. Hình minh họa cấu trúc tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Tuy nhiên, trong thực nghiệm quá trình thay thế các ion này trở nên phức tạp hơn, nó phụ thuộc vào các điều kiện tổng hợp khác nhau, hoạt tính hóa học giữa các anion, và sự ổn định nhiệt động lực học của hệ [130]. Hơn nữa, sự thay thế ion thường không diễn ra đồng nhất nên có thể sự phân bố các ion Br^- và Cl^- trong cấu

trúc không đồng bộ. Kết quả có thể gây ra các khuyết tật và biến dạng cục bộ trong cấu trúc, dẫn đến một số tính chất vật lý và hóa học của vật liệu bị ảnh hưởng [8]. Do đó, việc hiểu rõ cơ chế của sự hình thành mẫu thay thế các halogen trong tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ là cần thiết. Phổ nhiễu xạ tia X có thể xác định các đặc trưng cấu trúc và xu hướng thay đổi tính chất cấu trúc khi có sự thay thế ion Cl^- bằng các ion Br^- tương ứng với các tỷ lệ nhất định. Hơn nữa, kỹ thuật SEM/EDX cho các thông tin chi tiết về hình thái học và thành phần của mẫu.

Tuy nhiên, về mặt thực nghiệm quá trình thay thế các ion này thường phức tạp hơn so với lý thuyết, phụ thuộc vào các yếu tố như điều kiện tổng hợp, hoạt tính hóa học giữa các anion và sự ổn định nhiệt động lực học của hệ [161]. Hơn nữa, sự thay thế ion thường không đồng nhất, dẫn đến sự phân bố không đồng bộ của các ion Br^- và Cl^- trong cấu trúc. Kết quả là sự hình thành các sai hỏng và biến dạng cục bộ trong cấu trúc, có thể ảnh hưởng đến một số tính chất vật lý và hóa học của vật liệu [8]. Do đó, việc nghiên cứu và hiểu rõ cơ chế của sự hình thành mẫu thay thế các halogen trong tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ là rất cần thiết để kiểm soát các tính chất của vật liệu. Giảm đồ nhiễu xạ tia X cho phép xác định các đặc trưng cấu trúc tinh thể và xu hướng thay đổi cấu trúc khi có sự thay thế ion Cl^- bởi các ion Br^- với các tỷ lệ nhất định. Bên cạnh đó kỹ thuật ảnh SEM và phổ EDX cung cấp thông tin về hình thái học và thành phần của vật liệu.

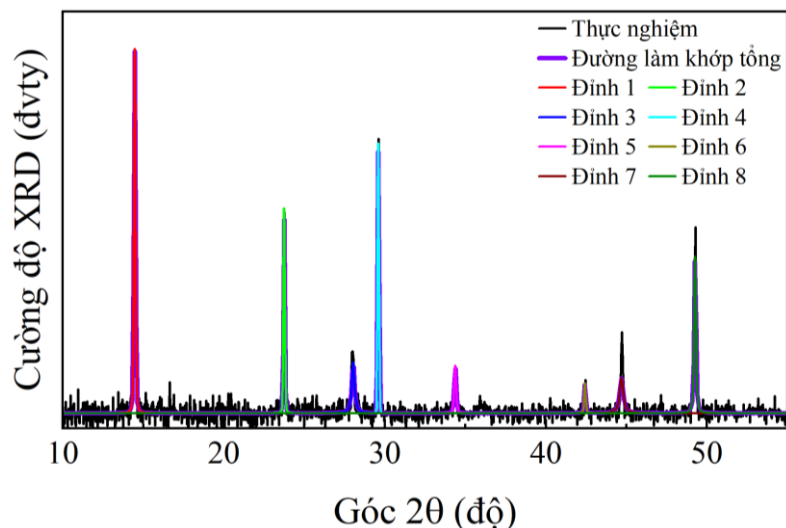


Hình 4.3. (a) Giảm đồ nhiễu xạ XRD, (b) các đỉnh nhiễu xạ (222) của mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Giảm đồ XRD của các tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) được đo trong dải góc 2θ từ 10° đến 70° được trình bày trong Hình 4.3 (a). Các giá trị đặc trưng về vị trí và độ bán rộng vạch nhiễu xạ trên giảm đồ XRD của các mẫu được phân tích chi tiết thông qua phương pháp làm khớp theo hàm Voigt (Hình 4.4 với

mẫu S0). Kết quả phân tích XRD cho thấy tất cả các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ đều có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở các góc 2θ sau: $14,3^\circ$, $23,4^\circ$, $27,4^\circ$, $28,7^\circ$, $33,2^\circ$ và $47,6^\circ$, 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), theo thẻ tham chiếu ICSD # 07-0197 [146]. Kết quả này xác nhận rằng sự thay thế của ion Br^- không gây nên sự thay đổi cấu trúc mạng tổng thể, mà sự thay thế này gây ra sự dịch chuyển của các đỉnh nhiễu xạ, phản ánh sự giãn nở mạng tinh thể do có sự xen kẽ giữa ion Br^- và Cl^- có bán kính ion khác nhau.

Kết quả phân tích XRD xác nhận rằng các vật liệu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) tổng hợp được đơn pha và kết tinh trong nhóm không gian lập phương Fm-3m là cấu trúc tinh thể đặc trưng của perovskite kép. Cấu trúc này có tính đối xứng cao, đảm bảo sự sắp xếp của các ion là tối ưu mạng tinh thể bền vững. Khi sự thay thế Cl bởi Br tăng lên, các đỉnh nhiễu xạ trên giản đồ XRD có xu hướng dịch chuyển về phía các góc 2θ có giá trị nhỏ hơn, như được thấy trong Hình 4.3(b) với đỉnh nhiễu xạ của mặt (222). Cụ thể, đỉnh nhiễu xạ góc $29,3^\circ$ tương ứng mẫu S0 (mẫu chỉ chứa Cl) dịch dần đến vị trí góc $28,6^\circ$ tương ứng mẫu S6 (mẫu chỉ chứa Br). Hiện tượng dịch vị trí góc nhiễu xạ này phản ánh sự gia tăng kích thước ô mạng, khi Br thay thế dần vào vị trí của Cl. Các kết quả này cho thấy các thành phần halogen khác nhau ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), và kết quả thu được phù hợp với các công bố trước đây ở một số vật liệu tương tự [8,56].



Hình 4.4. Kết quả phân tích giản đồ XRD được làm khớp theo hàm Voigt (mẫu S0).

Các thông số đặc trưng cho cấu trúc tinh thể, bao gồm hằng số mạng, độ dài liên kết và thể tích ô mạng, đã được tính toán từ các giá trị góc nhiễu xạ θ và

FWHM, bằng sử dụng các công thức (2.2), (2.3) và (2.4) đã được trình bày trong Chương 2. Ngoài ra, 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. Độ dài liên kết Sn-Cl/Br có thể được tính toán dựa trên hệ thức $d_{\text{Sn-I/Br}} = a \times x$, trong đó a là hằng số mạng. Độ dài liên kết Cs-Cs giữa các nguyên tử gần nhất bằng $a/2$; độ dài liên kết Sn-Sn giữa các nguyên tử gần nhất bằng $a/\sqrt{2}$. Các kết quả tính toán chi tiết các thông số này của các mẫu được trình bày trong Hình 4.5 và Bảng 4.1.

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

Mẫu	Thể tích ô mạng (Å ³)	Độ dài liên kết Sn-X (Å)	Độ dài liên kết Cs-X (Å)	Độ dài liên kết Sn-Sn (Å)
S0	1143,8	5,22	3,69	7,39
S1	1164,9	5,26	3,71	7,43
S2	1168,0	5,26	3,72	7,44
S3	1190,2	5,30	3,75	7,49
S4	1224,4	5,35	3,78	7,56
S5	1243,9	5,38	3,80	7,60
S6	1259,7	5,40	3,81	7,63

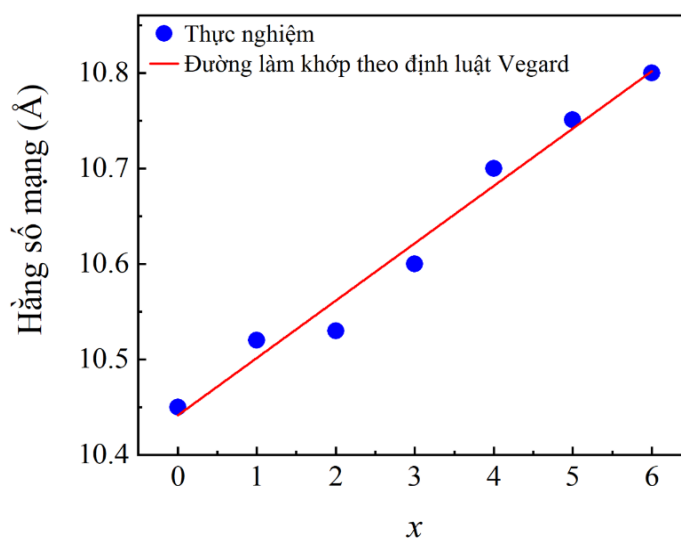
Các giá trị thông số đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) trong Bảng 4.1 cho thấy thể tích ô mạng tăng từ 1143,8 Å³ (mẫu S0) đến 1259,7 Å³ (mẫu S6). Sự gia tăng này cho thấy không gian trong mạng tinh thể mở rộng do sự thay thế các ion Cl^- có bán kính nhỏ hơn bằng các ion Br^- có bán kính lớn hơn, dẫn đến việc tăng thể tích ô mạng. Tương tự, độ dài liên kết Sn-X, Cs-X, Sn-Sn đều tăng khi số lượng ion Br^- tăng lên. Sự tăng độ dài liên kết này được giải thích bởi sự sai khác của bán kính ion giữa Br^- (1,96 Å) và Cl^- (1,81 Å). Kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đây về hệ vật liệu tương tự [8,154]. Khi x tăng lên, hằng số mạng của các mẫu tăng từ khoảng 10,4 Å (S0) đến khoảng 10,8 Å (S6).

Hằng số mạng tinh thể phụ thuộc vào thành phần x theo một mối quan hệ gần như tuyến tính, được thể hiện ở Hình 4.5 và tuân theo định luật Vegard thông qua mối liên hệ được mô tả bởi phương trình 4.1.

$$a_{\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x} = (6-x)a_{\text{Cs}_2\text{SnCl}_6} + xa_{\text{Cs}_2\text{SnBr}_6} \quad (4.1)$$

trong đó: $a_{\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x}$ là hằng số mạng của tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$; $a_{\text{Cs}_2\text{SnCl}_6}$ là hằng số mạng của Cs_2SnCl_6 và $a_{\text{Cs}_2\text{SnBr}_6}$ là hằng số mạng của tinh thể Cs_2SnBr_6 .

Để đánh giá sự phân bố đồng đều của các nguyên tố trong các tinh thể đa thành phần, định luật Vegard được sử dụng, thể hiện qua tính tuyến tính của hằng số mạng theo thành phần. Kết quả làm khớp mối liên hệ giữa các giá trị hằng số mạng và thành phần x theo phương trình (4.1) chỉ ra tính tuyến tính với hệ số tương quan R^2 đạt 98,8%, cho thấy các nguyên tố đã được phân bố đồng đều trong các mẫu thay thế halogen với các tỷ lệ x khác nhau. Theo lý thuyết, các tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) có thể được xem như các vật liệu có cấu trúc thuộc hệ eutectic, tức là chúng có thể hình thành một hỗn hợp đồng nhất với nhiệt độ nóng chảy thấp hơn so với các thành phần riêng lẻ của chúng. Trong hệ eutectic, các ion Cl^- và Br^- có thể thay thế các vị trí của nhau trong mạng tinh thể mà không làm thay đổi cấu trúc tổng thể, do sự tương đồng về kích thước và điện tích, tạo điều kiện cho sự hình thành các trạng thái năng lượng ổn định và đồng nhất trong toàn bộ vật liệu [154,162].

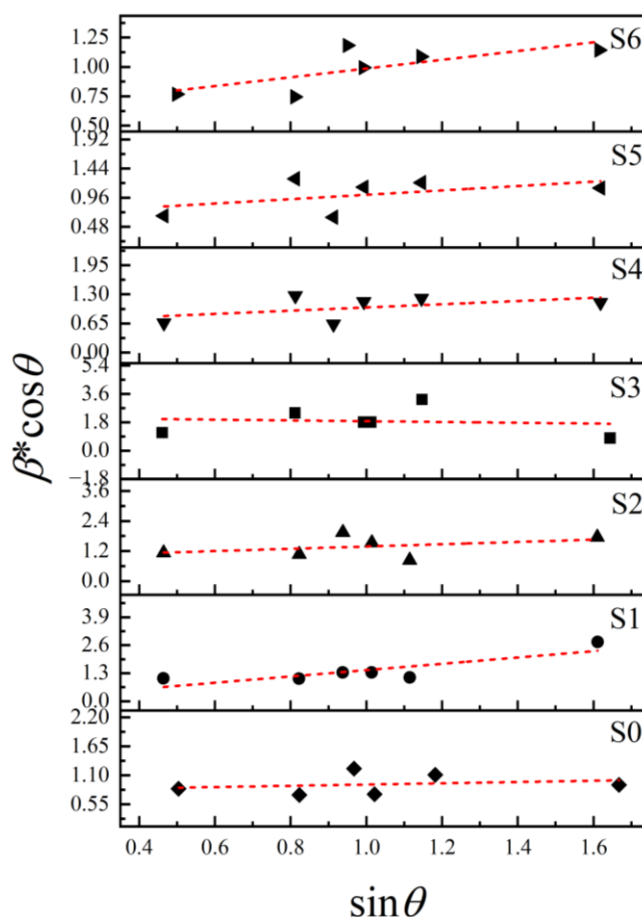


Hình 4.5. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi giá trị hằng số mạng phụ thuộc thành phần x của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Tuy nhiên, do sự khác biệt về độ dài liên kết giữa Sn-Cl và Sn-Br, bắt nguồn từ sự khác biệt về bán kính ion giữa Br^- (1,96 Å) và Cl^- (1,81 Å), sự thay đổi này có thể gây ra sự giãn nở hoặc co lại không đồng đều trong các hướng khác nhau của mạng tinh thể, dẫn đến sự hình thành các biến dạng nội tại của tinh thể và gây ra ứng suất. Phân tích các thông số ứng suất do sự thay thế halogen có ý nghĩa trong việc hiểu rõ hơn về trạng thái nội tại của vật liệu. Các giá trị ứng suất trong các tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) được xác định bán định lượng bằng phương pháp Williamson–Hall (W-H), dựa trên mối liên hệ giữa FWHM của các đỉnh nhiễu xạ tia X và góc nhiễu xạ 2θ , nhằm xác định các đặc trưng cấu trúc, cũng như nhận

định về các tương tác và độ dài liên kết giữa các nguyên tử trong cấu trúc, từ đó làm rõ hơn sự thay đổi cấu trúc khi thay thế các halogen khác nhau.

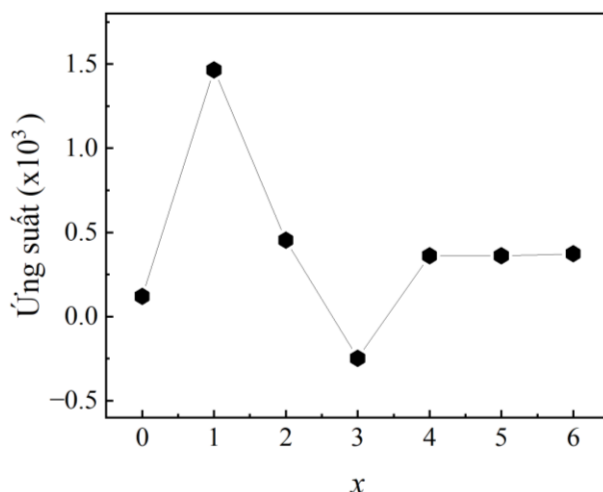
Mối liên hệ giữa $\beta \cdot \cos\theta$ và $\sin\theta$, được xác định từ dữ liệu XRD của các mẫu, được biểu diễn trên đồ thị Hình 4.6 theo phương pháp W-H. Ứng suất (σ) được xác định từ độ dốc của đường thẳng mô tả sự phụ thuộc của β vào θ trên đồ thị W-H theo phương trình (2.4) đã được trình bày trong Chương 2. Hình 4.7 trình bày xu hướng thay đổi của ứng suất nội tại theo thành phần x của các mẫu từ S0 đến S6. Các giá trị ứng suất thay đổi cho thấy sự xuất hiện cả ứng suất nén và ứng suất kéo trong cấu trúc, điều này chỉ ra rằng cấu trúc tinh thể của các mẫu có sự biến dạng khi tỷ lệ ion Br^- tăng lên. Khi x tăng từ 0 (mẫu S0) đến 1 (mẫu S1), ứng suất nén tăng lên. Sau đó, ứng suất giảm (hoặc chuyển sang ứng suất kéo) ở các mẫu S2 và S3, trước khi tiếp tục tăng trở lại ở các mẫu S4, S5 và S6. Xu hướng này được giải thích bởi sự thay thế các ion halogen với bán kính khác nhau (Cl^- và Br^-), dẫn đến sự biến dạng cục bộ trong mạng tinh thể.



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

Cụ thể hơn, đối với mẫu S0, ứng suất có giá trị nhỏ phản ánh sự ổn định của cấu trúc tinh thể ban đầu của mẫu Cs_2SnCl_6 khi chưa có sự thay thế của Br^- . Tuy nhiên, khi một lượng nhỏ Br^- bắt đầu thay thế Cl^- (mẫu S1), ứng suất tăng lên đáng

kể đặc biệt là ứng suất kéo, biểu hiện qua sự giãn nở mạnh trong mạng tinh thể. Khi x tiếp tục tăng lên (mẫu S2), số lượng ion Br^- thay thế ion Cl^- cũng tăng lên dẫn đến sự gia tăng của ứng suất nén. Sự thay thế này kéo theo sự thay đổi độ dài liên kết giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể, tạo ra một trạng thái ứng suất trung gian, mà ở đó cả ứng suất nén và giãn đều tồn tại [56]. Sự thay đổi liên tục của độ dài liên kết giúp giảm sự tích tụ ứng suất, hạn chế biến dạng mạng tinh thể và đưa ứng suất dần về giá trị ổn định của cấu trúc. Khi $x = 3$, giá trị ứng suất bắt đầu có giá trị âm thể hiện đặc trưng của ứng suất nén, chỉ ra rằng mạng tinh thể đang chịu ứng suất nén, tức là các ion bị ép lại gần nhau hơn. Sự kết hợp của các ion Cl^- và Br^- với các kích thước khác nhau trong mạng tinh thể có thể tạo ra sự phân bố lực không đều, khiến cấu trúc tinh thể ở trạng thái nén. Đây có thể là một điểm chuyển tiếp quan trọng, nơi quá trình thay thế Br^- chuyển từ trạng thái giãn sang nén trong cấu trúc tinh thể.



Hình 4.7. Sự thay đổi ứng suất của mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Khi giá trị x tiếp tục tăng từ 4 đến 6, ứng suất nội tại dần đạt đến trạng thái ổn định, với các giá trị tương đối gần nhau, cho thấy mạng tinh thể đã thiết lập một trạng thái cân bằng tương đối về sự phân bố và tương tác giữa các ion Cl^- và Br^- . Kết quả này cho thấy khi x đạt đến một tỷ lệ nhất định, sự thay thế Br^- trong hệ không còn gây ảnh hưởng lớn đến ứng suất của cấu trúc. Sự biến đổi ứng suất này phản ánh sự tương tác phức tạp giữa các ion halogen với kích thước khác nhau trong mạng tinh thể, và ảnh hưởng của chúng lên ứng suất nội tại của cấu trúc [163]. Quá trình chuyển tiếp từ ứng suất nén sang ứng suất giãn cho thấy rằng, khi các ion halogen có kích thước lớn hơn (Br^-) được thay thế vào trong các hệ mẫu, chúng không chỉ tác động lên khoảng cách liên kết mà còn ảnh hưởng đến sự ổn định tổng thể của cấu trúc tinh thể. Sự thay thế ion Br^- không còn gây ra những thay đổi đáng kể về ứng suất sau khi đạt đến một tỷ lệ Br^- nhất định khi $x > 4$. Những

thay đổi về cấu trúc và ứng suất này có thể ảnh hưởng đến các tính chất quang học của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), bao gồm sự thay đổi kích thước vùng cấm, hiệu ứng quang học, và tính ổn định cấu trúc, sẽ được phân tích chi tiết ở các phần tiếp theo.

Trong hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), sự thay thế anion Cl^- bằng Br^- làm ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc tinh thể cũng như sự tương tác giữa các ion, dẫn đến hiện tượng biến dạng cấu trúc. Sự biến dạng nhưng không làm thay đổi cấu trúc vẫn giữ được độ ổn định của cấu trúc, được giải thích thông qua hệ số dung sai Goldschmidt (t), một thông số đánh giá mức độ ổn định của mạng tinh thể dựa trên sự tương quan giữa bán kính ion của các nguyên tố trong tinh thể. Hệ số dung sai t của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) được ước tính qua phương trình (4.2) và (4.3) [164] và các giá trị này được trình bày ở Bảng 4.2:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (4.2)$$

trong đó R_A là bán kính của ion Cs^+ (1,88 Å); R_B là bán kính của ion Sn^{4+} (0,69 Å); R_X là bán kính của ion Cl^- (1,81 Å) hoặc Br^- (1,96 Å), tùy thuộc vào tỷ lệ pha tạp hàm lượng Br thay đổi, giá trị trung bình của R_X được xác định theo hệ thức:

$$R_X = \frac{x}{6} R_{\text{Br}} + \left(1 - \frac{x}{6}\right) R_{\text{Cl}} \quad (4.3)$$

Bảng 4.2. Hệ số dung sai Goldschmidt

Mẫu	t
S0	1,043
S1	1,037
S2	1,034
S3	1,025
S4	1,019
S5	1,017
S6	1,006

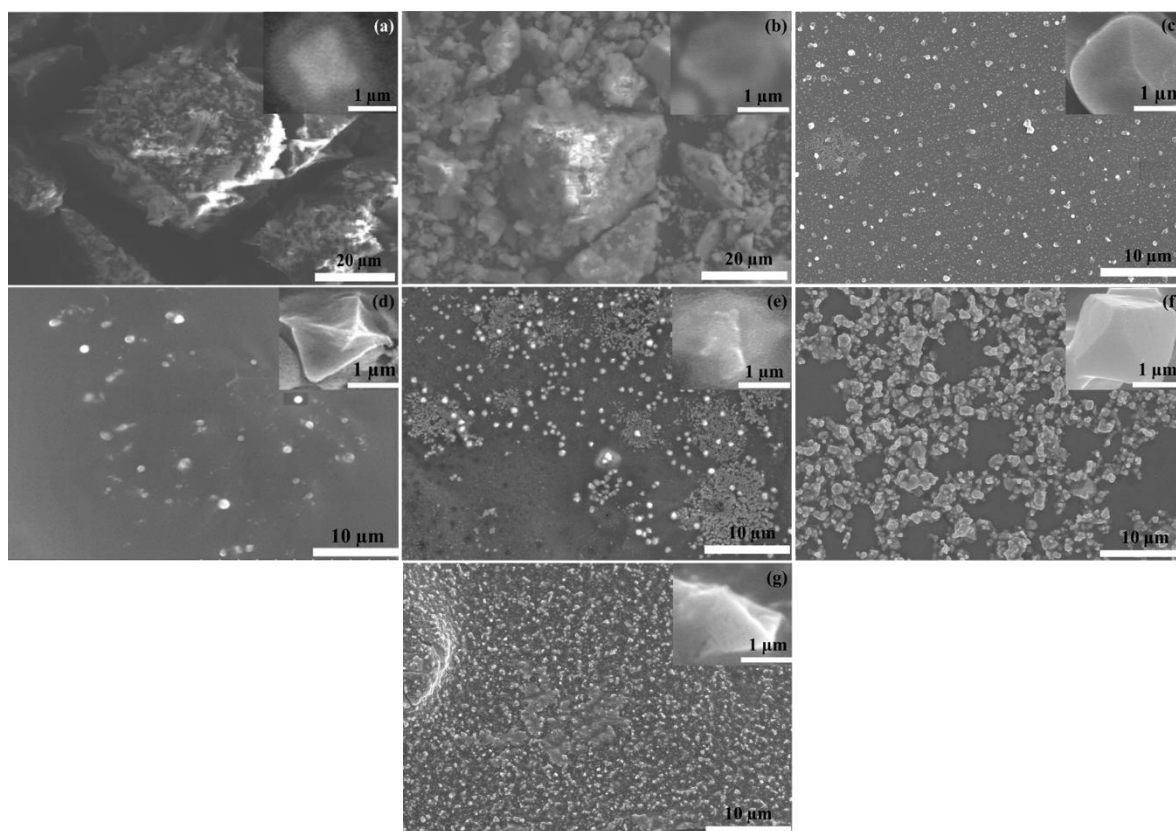
Kết quả tính toán hệ số Goldschmidt t cho hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) ở Bảng 4.3 cho thấy sự giảm dần của t khi hàm lượng Br tăng, phản ánh sự biến thiên độ dài liên kết giữa các nguyên tố trong cấu trúc khi Cl^- được thay thế bằng Br^- , do sai khác bán kính ion, dẫn đến sự biến dạng của cấu trúc tinh thể perovskite. Mặc dù chỉ số t giảm, nhưng các giá trị của nó vẫn nằm gần 1, chứng tỏ rằng hệ vật liệu vẫn duy trì cấu trúc perovskite ổn định [164]. Điều này cho thấy với sự pha tạp halogen khác nhau, có thể làm cho các tính chất quang điện của hệ

$\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) thay đổi, nhưng cấu trúc tổng thể của chúng vẫn tương đối ổn định.

Kết quả tính toán hệ số Goldschmidt t cho hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) được trình bày ở Bảng 4.3, cho thấy sự giảm dần của t khi hàm lượng Br^- tăng, phản ánh sự biến thiên của độ dài liên kết giữa các nguyên tử trong cấu trúc khi Cl^- được thay thế bằng Br^- , do sự khác biệt về bán kính ion, dẫn đến sự biến dạng trong cấu trúc tinh thể perovskite. Mặc dù chỉ số t giảm, nhưng các giá trị của nó vẫn nằm gần 1, cho thấy rằng cấu trúc perovskite của hệ vật liệu vẫn duy trì được tính ổn định [164]. Điều này cho thấy rằng, sự thay thế halogen với tỉ lệ khác nhau có thể làm thay đổi các tính chất quang điện của hệ vật liệu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$, nhưng cấu trúc tổng thể của chúng vẫn tương đối ổn định.

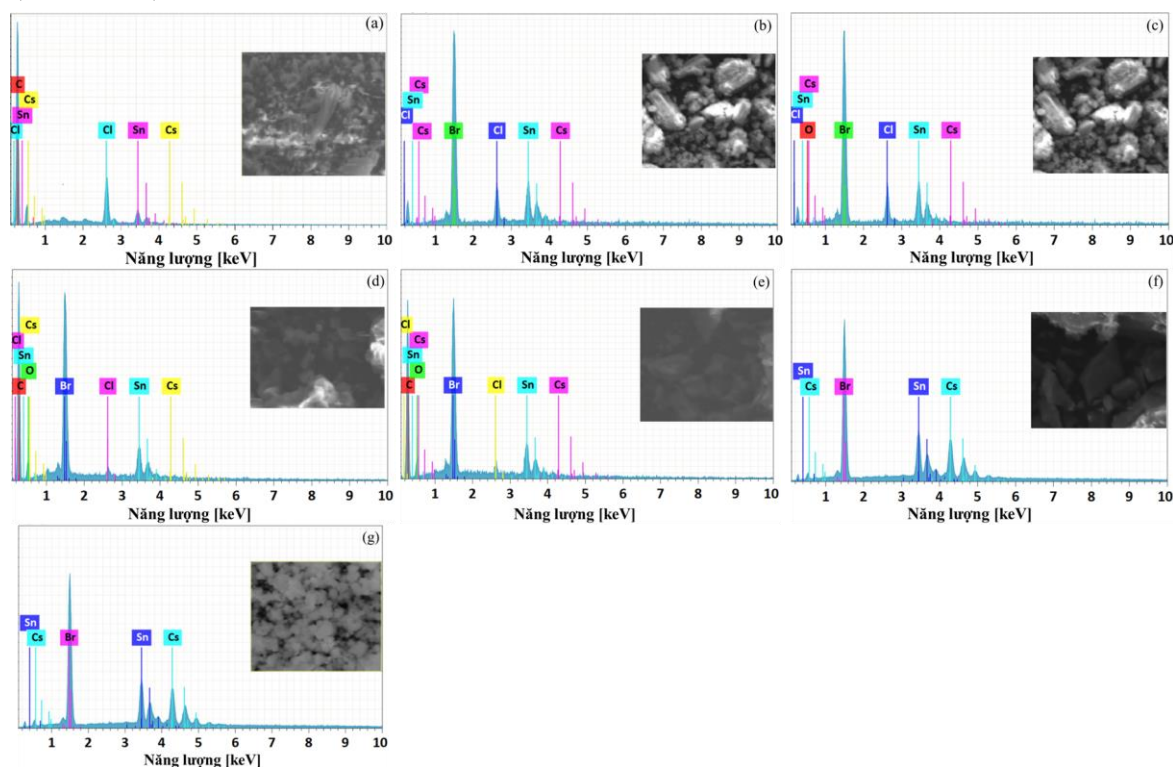
4.1.2. Đặc trưng hình thái học

Cấu trúc hình thái của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) đã được khảo sát bằng ảnh SEM được thể hiện ở Hình 4.8. Kết quả cho thấy cấu trúc tế vi của các mẫu tinh thể có kích thước trung bình cỡ $1.8 \mu\text{m}$. Sự thay thế các ion Cl^- bằng Br^- trong cấu trúc không gây ra những thay đổi đáng kể về hình dạng hoặc kích thước của các tinh thể. Điều này cho thấy rằng quá trình thay thế halogen không phá vỡ các liên kết hóa học cơ bản trong cấu trúc tinh thể và duy trì sự ổn định của cấu trúc tinh thể.



Hình 4.8. Ảnh SEM của các tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Để chứng minh sự hình thành các tinh thể có sự thay thế các halogen khác nhau trong hệ mẫu, các phân tích phổ EDS định lượng tỷ lệ thay thế Br^- cho Cl^- trong các hệ mẫu được trình bày trong Hình 4.9. Kết quả EDS cho thấy sự có mặt của các nguyên tố Cs, Sn, Cl, và Br trong các hệ mẫu với các tỷ lệ giữa ion Cl^- và Br^- thay đổi tương ứng, điều này khẳng định sự thay thế thành công giữa các ion halogen trong quá trình phản ứng. Tỷ lệ x của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), được xác định từ phân tích EDS và trình bày trong Bảng 4.3, cho thấy sự thay đổi rõ ràng của tỷ lệ halogen từ mẫu S0 (Cs_2SnCl_6) chỉ chứa Cl, đến mẫu S6 (Cs_2SnBr_6) chỉ chứa Br.



Hình 4.9. Ảnh EDS của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Cụ thể, đối với mẫu S0, tỷ lệ nguyên tố Cl chiếm ưu thế với 60,86%, trong khi tỷ lệ của Cs và Sn lần lượt là 25,62% và 13,52%. Khi x tăng dần, ion Br^- bắt đầu thay thế ion Cl^- , dẫn đến hàm lượng của nguyên tố Br tăng dần qua các mẫu có tỷ lệ x lớn hơn. Ở mẫu S1, tỷ lệ Br là 9,82% và tỷ lệ Cl vẫn còn ở mức cao (60,93%). Đến mẫu S2, tỷ lệ Br tăng lên 16,3% và tỷ lệ Cl giảm còn 62,4%. Sự thay thế ion Cl^- bằng Br^- thể hiện rõ ràng hơn với mẫu S3, tỷ lệ Cl (31,34%) và Br (24,96%) gần như cân bằng, cho thấy tỷ lệ này có thể là điểm chuyển đổi trong sự thay đổi tính chất của các hệ mẫu từ các mẫu Cl chiếm ưu thế sang các mẫu Br chiếm ưu thế.

Trong các mẫu S4 đến S6, hàm lượng nguyên tố Br tăng dần, trong khi hàm lượng Cl giảm dần. Ở mẫu S4, tỷ lệ Br đạt 38,84%, trong khi tỷ lệ Cl chỉ còn

24,94%. Đến mẫu S5, tỷ lệ Br chiếm ưu thế với 54,8%, và tỷ lệ Cl giảm xuống chỉ còn 24,8%. Cuối cùng, ở mẫu S6, quá trình thay thế đã hoàn thành với tỷ lệ Br đạt 70,6%, và không còn Cl trong thành phần của mẫu. Điều đáng chú ý là quá trình thay thế Cl^- bằng Br^- diễn ra đồng bộ và đạt được tỷ lệ phù hợp với công thức hóa học của perovskite kép A_2SnX_6 . Kết quả EDS thu được với các giá trị tin cậy không chỉ cho thấy chế tạo thành công hệ vật liệu với tỉ lệ Cl/Br khác nhau mà còn có thể nhận định khả năng điều chỉnh tính chất của vật liệu bằng cách thay đổi giá trị của tỉ lệ trên.

Bảng 4.3. Thành phần hóa học của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) thu được từ phổ EDS

Mẫu	Cs	Sn	Cl	Br	x
S0	25,62	13,52	60,86	0	0
S1	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

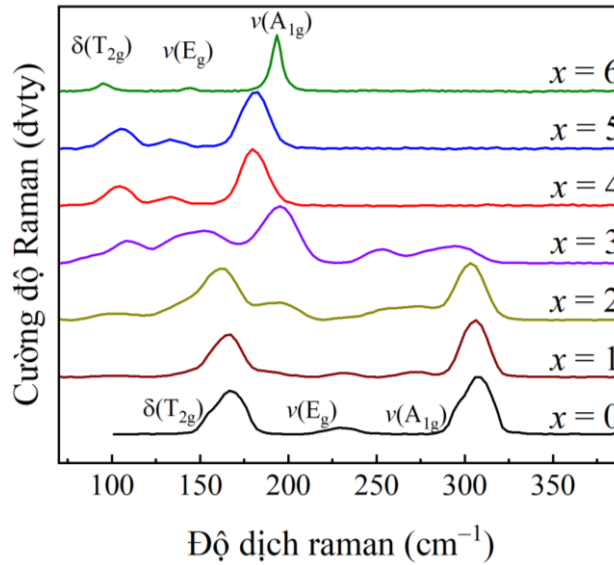
4.2. Tính chất dao động

Các tinh thể perovskite Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) đã được nghiên cứu một cách có hệ thống về các tính chất phổ dao động. Trong cấu trúc này, các ion Sn^{4+} tạo thành một mạng lập phương tâm mặt (fcc), mỗi ion được bao quanh bởi các khối bát diện $[\text{BX}_6]$, với các liên kết Sn–X nằm dọc theo các trục lập phương. Các ion Cs^+ được sắp xếp trong phối trí tứ diện, tương tác với các khối bát diện $[\text{BX}_6]^{2-}$.

Đặc biệt, đối với các hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) các ion Cs^+ được sắp xếp tại các vị trí xen kẽ, lấp đầy khoảng trống giữa các khối bát diện $[\text{Sn}(\text{Cl}/\text{Br})_6]^{2-}$ nhằm duy trì sự ổn định của mạng tinh thể. Do đó tính chất dao động trong các cấu trúc này sẽ có những đặc trưng khác so với các mẫu Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Sự sắp xếp các anion Br^-/Cl^- trong cấu trúc ảnh hưởng đến các mode dao động, dẫn đến sự thay đổi tần số dao động quan sát được trong các phổ RS. Kết quả nghiên cứu RS của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), sẽ làm rõ sự thay đổi các liên kết giữa các ion halogen do ảnh hưởng của sự thay thế Cl^- bằng Br^- . Sự thay đổi này liên quan trực tiếp đến sự thay đổi bán kính ion, độ linh động của các ion Br^- và Cl^- , cũng như sự biến dạng nội tại của cấu trúc mạng tinh thể nhằm duy trì được sự ổn định và cân bằng cấu trúc. Do vậy, việc khảo sát và phân tích các tính

chất dao động của các hệ mẫu này sẽ cung cấp cái nhìn chi tiết hơn về sự ảnh hưởng của các ion halogen đến đặc trưng phonon vật liệu.

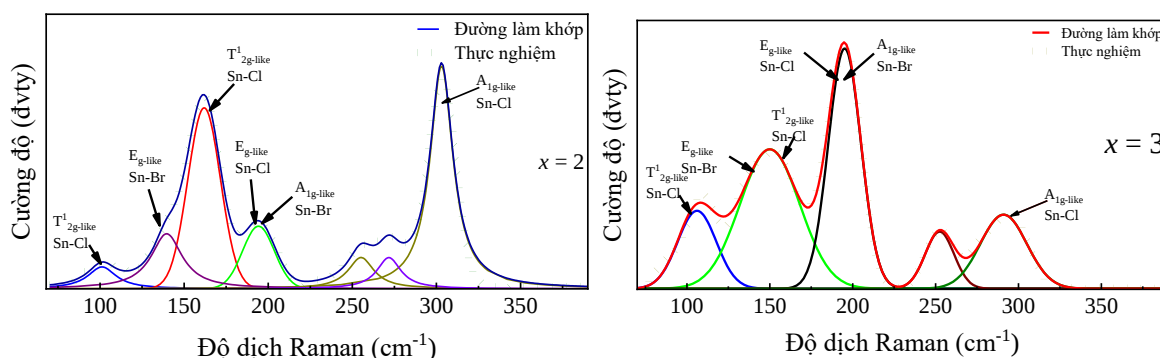
Phổ RS của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) được trình bày ở Hình 4.10. Vị trí các mode dao động được xác định bằng cách làm khớp phổ RS với nhiều hàm Lorentz như được thể hiện ở Hình 4.11 (với mẫu S2, S3), kết quả thu được thể hiện ở Bảng 4.4. Tất cả các hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) đều thể hiện ba mode dao động đặc trưng $\delta(\text{T}_{2g})$, $\nu(\text{E}_g)$ và $\nu(\text{A}_{1g})$ tương tự như các đặc trưng dao động đã được phân tích ở Chương 3 cho các mẫu Cs_2SnX_6 (Cl, Br).



Hình 4.10. Phổ Raman của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Trong đó, mẫu S0 thể hiện các mode dao động tại các số sóng $166,55 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta(\text{T}_{2g})$), $230,38 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{E}_g)$) và $306,78 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{A}_{1g})$). Các đỉnh này được gán tương ứng với các dao động uốn của liên kết Cl–Sn–Cl bất đối xứng ($\delta(\text{T}_{2g})$), và các mode dao động kéo giãn của liên kết Sn–Cl đối xứng ($\nu(\text{E}_g)$ và $\nu(\text{A}_{1g})$). Tương tự, mẫu S6 cũng thể hiện ba mode dao động tại các số sóng $95,61 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta(\text{T}_{2g})$), $143,93 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{E}_g)$) và $193,42 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{A}_{1g})$), tương ứng với các chế độ dao động uốn của các liên kết Br–Sn–Br bất đối xứng ($\delta(\text{T}_{2g})$) và các mode dao động kéo giãn của liên kết Sn–Br đối xứng ($\nu(\text{E}_g)$ và $\nu(\text{A}_{1g})$). Những đỉnh dao động này đặc trưng cho các dao động của tinh thể Cs_2SnBr_6 .

Khi giá trị x tăng, các ion Cl^- dần được thay thế bởi ion Br^- , các mode dao động của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) đều bị dịch về phía số sóng thấp hơn. Điều này là do sự thay đổi độ dài các liên kết Sn–X dẫn đến sự giảm tần số dao động. Đặc biệt, trong các mẫu S1, S2, S3, có sự xuất hiện thêm một số đỉnh RS mới ở số sóng khoảng $271,9 \text{ cm}^{-1}$, $263,6 \text{ cm}^{-1}$ và $252,5 \text{ cm}^{-1}$, gần với đỉnh có cường độ mạnh nhất của mode dao động $\nu(\text{A}_{1g})$ (Hình 4.11).



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

Sự xuất hiện thêm các mode dao động mới cho thấy có sự rối loạn trong các dao động của mạng tinh thể, có thể liên quan đến sự thay đổi cạnh tranh giữa các liên kết Cl-Sn-Br bên trong cấu trúc mạng khi do sự thay thế Cl^- bằng Br^- . Một số nghiên cứu cho rằng sự xuất hiện các đỉnh RS mới có thể liên quan đến sự sắp xếp dải năng lượng của các anion Cl^-/Br^- [150]. Sự thay đổi trong phổ RS khi có sự thay thế các ion halogen và sự sắp xếp lại các anion trong mạng tinh thể có thể dẫn đến sự xuất hiện các mode dao động mới hoặc làm thay đổi tần số của các mode dao động đặc trưng.

Bảng 4.4. Tần số các mode dao động tích cực Raman của các tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) (đơn vị cm^{-1}).

S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6	Mode	Kiểu dao động
		100,4	106,1					
166,6	165	160	150	103,7	104,5	95,61	$\delta(\text{T}_{2g})$	Dao động uốn của liên kết bất đối xứng X-Sn-X
230,4	231,2	196,8	195,2	134	135	144	$\nu(\text{E}_g)$	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	$\nu(\text{E}_g)$	Dao động kéo giãn của liên kết bất đối xứng Sn-X

Tuy nhiên, ở các mẫu S4 và S5, các đỉnh RS mới này không còn thể hiện rõ ràng, và các mode dao động đặc trưng gần giống với các mode dao động đặc trưng của mẫu S6 (Cs_2SnBr_6). Điều này cho thấy quá trình thay thế Br^- diễn ra mạnh hơn

ở các mẫu có tỷ lệ x cao ($x = 4, 5, 6$). Các đặc tính dao động của mạng tinh thể trong các mẫu này gần giống với mẫu S6 do bán kính ion của Br^- lớn hơn chiếm ưu thế trong các liên kết giữa Sn–X trong tinh thể, dẫn đến sự méo mó cấu trúc. Kết quả này cũng phù hợp với xu hướng thay đổi ứng suất đã được trình bày trước đó. Như vậy, sự dịch đỉnh dao động và xuất hiện thêm các đỉnh RS mới có thể là dấu hiệu của sự điều chỉnh trong cấu trúc tinh thể và sự tương tác giữa các anion và cation trong quá trình thay thế. Điều này ảnh hưởng đến tính chất động học phonon của mạng tinh thể, làm thay đổi các tần số dao động và sự phân bố năng lượng phonon trong vật liệu. Tần số dao động RS phụ thuộc rất nhiều vào khối lượng rút gọn μ của các nguyên tử Sn và X. Theo mô hình dao động điều hòa với giả định về độ dài liên kết k tương tự cho dung dịch rắn perovskite halogen [165] được xác định qua mối liên hệ sau:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.4)$$

Khối lượng rút gọn được xác định bởi hệ thức $\mu^{-1} = m_{\text{Sn}}^{-1} + m_{\text{X}}^{-1}$, trong đó m_{X} là khối lượng của các halogen hỗn hợp được tính bằng khối lượng trung bình của khối lượng nguyên tử halogen trong công thức hóa học của chúng. Quan sát sự dịch về tần số thấp hơn của các mode dao động khi hàm lượng Br tăng dần lên là do khối lượng rút gọn μ^{-1} giảm dần vì m_{X} lớn hơn các kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu lý thuyết tính toán đã được báo cáo [150,165].

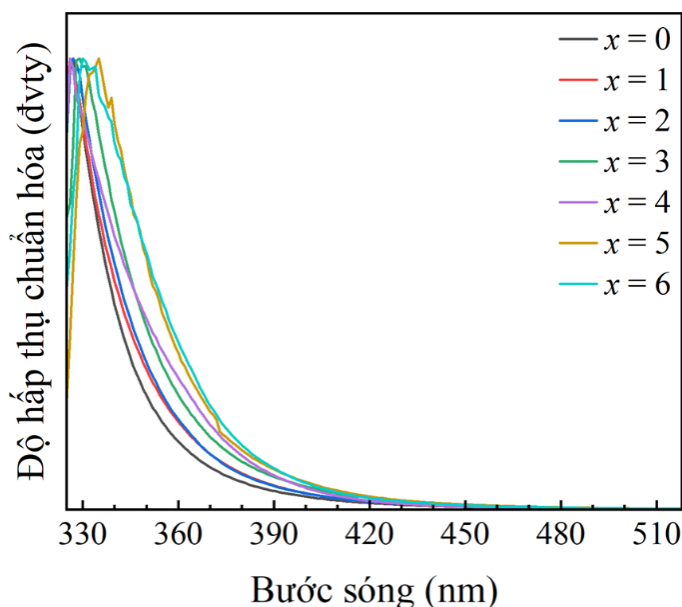
4.3. Tính chất quang học

4.3.1. Phổ hấp thụ

Bằng cách thay đổi tỉ lệ thành phần anion halogen mà không cần thay đổi kích thước tinh thể ở vật liệu perovskite halogen $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) cho thấy khả năng điều chỉnh giá trị các đặc trưng quan trọng như năng lượng vùng cấm (E_g), bước sóng hấp thụ và phát xạ. Quá trình thay thế anion Cl^- bằng Br^- trong mạng tinh thể đóng vai trò quan trọng làm thay đổi năng lượng vùng cấm của vật liệu. Do sự khác biệt về độ âm điện và bán kính ion của các anion halogen Cl^- và Br^- , cấu trúc điện tử của vật liệu thay đổi, dẫn đến sự giảm năng lượng vùng cấm và dịch chuyển đỏ của cả phổ hấp thụ và phát xạ.

Phổ hấp thụ UV-vis của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 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. Sự thay thế ion Cl^- bằng ion Br^- với bán kính ion lớn hơn và khối lượng nặng hơn đã làm tăng độ dài liên kết trong các khối bát diện $[\text{Sn}(\text{Cl}/\text{Br})_6]$. Điều này dẫn đến sự giảm năng lượng tương tác giữa các nguyên tử, làm giảm năng lượng

cần thiết để kích thích các điện tử từ VB lên CB. Cụ thể, khi Br được thay thế cho Cl năng lượng vùng cấm giảm từ 3,55 eV đối với mẫu S0 (Cs_2SnCl_6) xuống còn 3,32 eV đối với mẫu S6 (Cs_2SnBr_6). Sự giảm này có thể được hiểu là kết quả của sự suy giảm năng lượng của các trạng thái điện tử trong tinh thể, do tương tác giữa các ion Cl^- và Br^- với ion Sn^{4+} thay đổi.



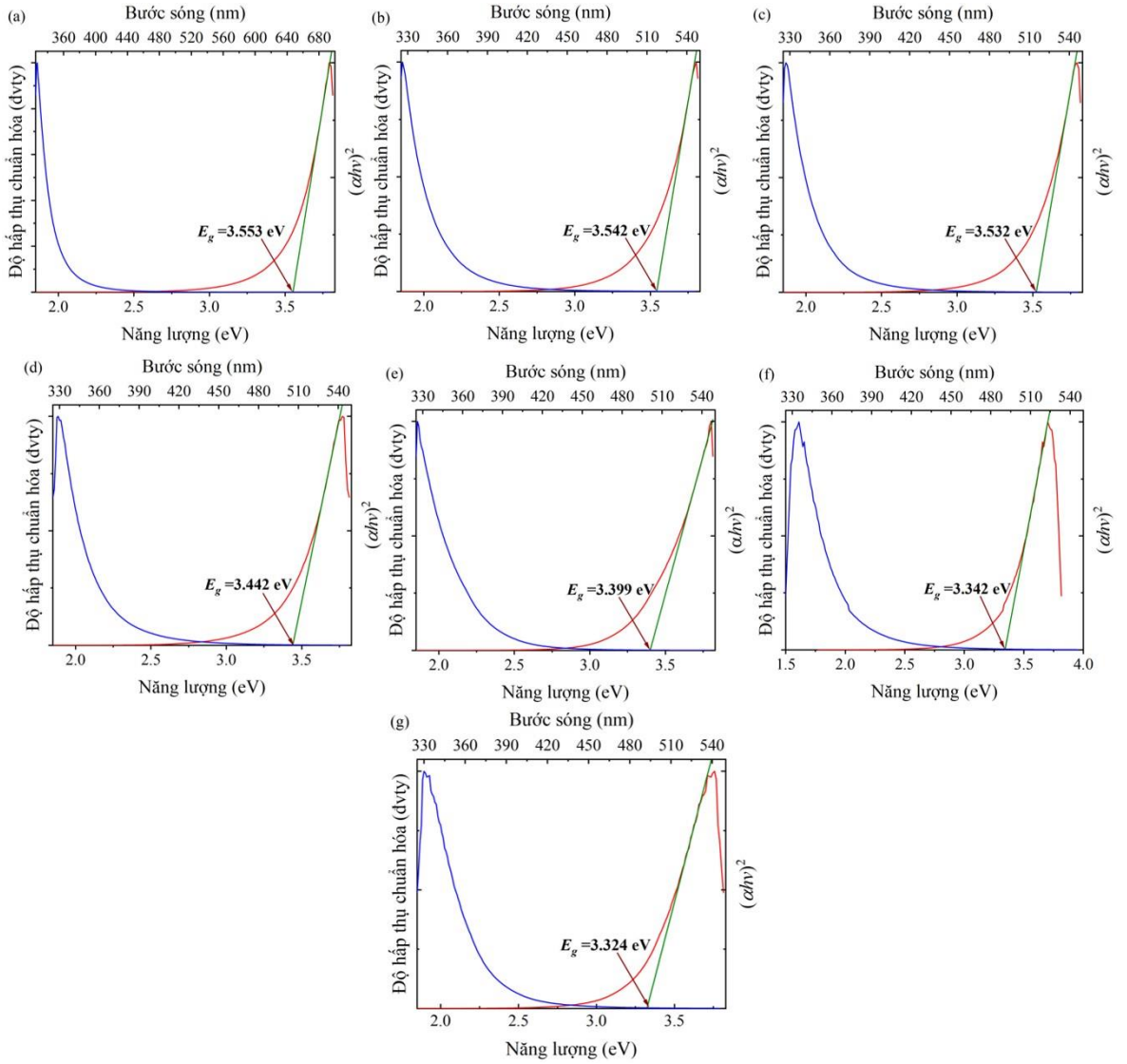
Hình 4.12. Phổ hấp thụ của hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Một điểm đáng chú ý từ kết quả phổ hấp thụ UV-vis của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ là đỉnh exciton không được thể hiện rõ ràng, trái ngược với các tinh thể perovskite halide Pb. Điều này phản ánh sự khác biệt cơ bản trong tính chất quang học giữa hai hệ vật liệu. Nguyên nhân chính của hiện tượng này có thể đến từ sự có mặt của các sai hỏng mạng như khuyết tật Schottky, Frenkel hoặc vacancy, trong cấu trúc tinh thể của các mẫu này [166].

Các sai hỏng mạng và sự bất đồng nhất trong mạng tinh thể có thể làm tăng quá trình tái hợp không phát xạ, làm mờ đỉnh hấp thụ exciton. Ngoài ra, cấu trúc tinh thể của bờ vùng dẫn và vùng hóa trị trong các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) cũng có thể tạo ra một dải trạng thái năng lượng phức tạp, làm giảm khả năng hình thành exciton mạnh [167]. Hơn nữa, sự không rõ ràng của đỉnh exciton còn có thể liên quan đến mức độ tương tác yếu giữa điện tử và lỗ trống trong các vật liệu này. Điều này có nghĩa là sự tương tác giữa điện tử và lỗ trống không đủ mạnh để tạo ra các exciton ổn định. Quá trình này có thể bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như sự biến đổi cấu trúc, tạp chất, hoặc phân bố kích thước không đồng nhất của các hạt trong tinh thể [167]. Quá trình tái hợp không bức xạ thường xảy ra thông qua các trạng thái trung gian do các khuyết tật gây ra, dẫn đến việc các exciton bị phá vỡ trước khi có thể phát xạ.

4.3.2. Sự điều chỉnh năng lượng vùng cấm

Năng lượng vùng cấm (E_g) của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) được xác định từ phổ UV-vis bằng phương pháp đồ thị Tauc, kết quả thu được trình bày trong Hình 4.13. Phương pháp này dựa trên mối liên hệ giữa hệ số hấp thụ α và năng lượng photon $h\nu$ thông qua phương trình (2.5). Đồ thị Tauc biểu diễn giá trị $(\alpha h\nu)^2$ phụ thuộc năng lượng $h\nu$. Giá trị E_g được xác định từ giao điểm của đường tuyến tính trong vùng hấp thụ mạnh với trục năng lượng photon. Kết quả cho thấy, khi hàm lượng Br tăng lên, các giá trị E_g giảm từ 3,55 eV (mẫu S0) xuống 3,32 eV (mẫu S6).



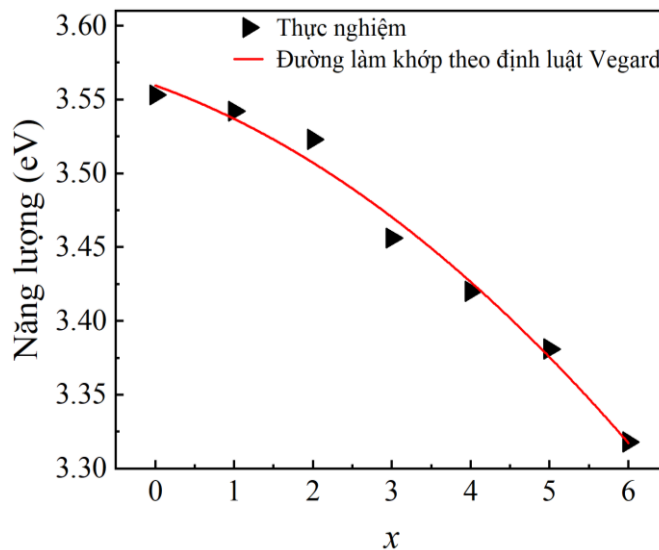
Hình 4.13. Phổ hấp thụ và Đồ thị Tauc của các mẫu (a) S0, (b) S1, (c) S2, (d) S3, (e) S4, (f) S5, (g) S6.

Sự thay đổi độ lớn giá trị năng lượng vùng cấm E_g phụ thuộc hàm lượng Br trong vật liệu được thể hiện trên đồ thị Hình 4.14.

$$E_g^{\text{Cs}_2\text{SnBr}_x\text{Cl}_{6-x}} = (1-x)E_g^{\text{Cs}_2\text{SnCl}_6} + xE_g^{\text{Cs}_2\text{SnBr}_6} - bx(1-x), \quad (4.5)$$

trong đó b là hệ số uốn cong vùng mô tả sự biến đổi không tuyến tính của năng lượng vùng cấm khi thay đổi thành phần hóa học trong các hợp chất bán dẫn. $E_g^{Cs_2SnCl_{6-x}Br_x}$ là năng lượng vùng cấm của mẫu $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$; $E_g^{Cs_2SnCl_6}$ là năng lượng vùng cấm của mẫu Cs_2SnCl_6 ; và $E_g^{Cs_2SnBr_6}$ là năng lượng vùng cấm của tinh thể Cs_2SnBr_6 .

Kết quả cho thấy năng lượng vùng cấm (E_g) của các mẫu $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) từ S0 đến S6 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 , với giá trị thu được là $b = -0,12$. Giá trị của b âm cho thấy năng lượng vùng cấm giảm nhanh hơn khi hàm lượng Br tăng, phản ánh được sự ảnh hưởng mạnh của việc thay thế Cl bằng Br trong hệ cấu trúc tinh thể. Khi Br tăng dần, các liên kết mới giữa Sn–Br được hình thành, kéo theo độ dài liên kết trong mạng tinh thể tăng lên do bán kính ion của Br lớn hơn Cl. Sự thay đổi này làm giảm lực liên kết giữa các nguyên tử trong mạng, nên việc giảm năng lượng cần thiết để kích thích điện tử từ VB lên CB. Giá trị $b = -0,12$ cho thấy sự thay đổi năng lượng vùng cấm trong hệ vật liệu này mạnh hơn so với một số hệ vật liệu khác đã được báo cáo [131,150,154], cho thấy tiềm năng của nó trong việc điều chỉnh các tính chất quang học.



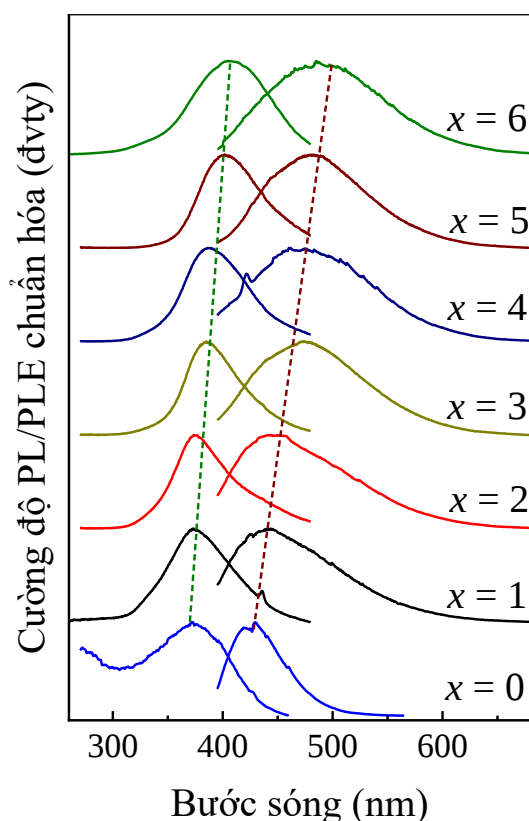
Hình 4.14. Sự thay đổi năng lượng vùng cấm của các mẫu $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Ngoài ra, hiện tượng giảm nhanh năng lượng vùng cấm (E_g) được giải thích thông qua sự cạnh tranh giữa hai yếu tố chính: hiệu ứng SOC và sự biến dạng cấu trúc mạng tinh thể [168]. Hiệu ứng SOC là một hiệu ứng tương tác giữa spin và quỹ đạo của điện tử và thường trở nên quan trọng đối với các nguyên tử nặng. Hiệu ứng này thể hiện rõ ở những hàm lượng Br thấp, khi sự hiện diện của các nguyên tử Br

nặng hơn Cl gây ra sự tương tác mạnh mẽ giữa spin và quỹ đạo của điện tử, làm giảm năng lượng vùng cấm. Trong khi đó, khi hàm lượng Br tăng cao, yếu tố biến dạng mạng tinh thể, ví dụ như sự biến dạng do kéo căng, do sự khác biệt về bán kính ion giữa Br và Cl thể hiện mạnh hơn [132]. Điều đáng chú ý là sự biến thiên phi tuyến tính của năng lượng vùng cấm trong hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) khác biệt so với các hệ tinh thể LHP, chủ yếu thường tuân theo sự thay đổi tuyến tính của E_g [169]. Điều này cho thấy cơ chế tương tác giữa các ion halogen và Sn trong hệ không Pb khác biệt với các hệ LHP. Hơn nữa, nó còn phản ánh sự ảnh hưởng độc đáo của Br trong việc điều chỉnh các mức năng lượng điện tử.

4.3.3. Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang

Phổ PL và PLE của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) được khảo sát nhằm đánh giá ảnh hưởng của sự thay thế Cl^- bằng Br^- đến tính chất quang học của vật liệu. Phổ PL của các hệ mẫu được đo ở bước sóng kích thích 390 nm, lựa chọn dựa trên vùng hấp thụ của vật liệu trong khi phổ PLE được đo ở bước sóng phát xạ 500 nm, nhằm xác định bước sóng kích thích tối ưu cho sự phát quang, như được thể hiện ở Hình 4.15.



Hình 4. 15. Phổ PL và PLE của các hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Vị trí các đỉnh cực đại phát xạ, FWHM và độ dịch Stokes của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) được xác định thông qua việc làm khớp các phổ PL và PLE theo hàm Gaussian. FWHM cho thấy độ rộng của dải phát xạ và thường liên quan đến độ đồng đều của hạt hoặc độ tinh khiết của vật liệu. Độ dịch Stokes

cho thấy sự khác biệt giữa năng lượng hấp thụ và năng lượng phát xạ và phản ánh các quá trình tương tác điện tử-phonon trong vật liệu. Kết quả chi tiết được trình bày trong Bảng 4.5.

Khi hàm lượng Br tăng, các đỉnh phát xạ và kích thích bị dịch về phía bước sóng dài, cho thấy sự thay đổi trong cấu trúc điện tử của vật liệu với tỷ lệ thay thế halogen khác nhau. Như được thể hiện rõ ở Hình 4.16, bước sóng phát xạ tăng từ 424,7 nm khi $x = 0$ đến 480,4 nm với $x = 6$, đồng nghĩa với sự giảm năng lượng phát xạ giảm từ 2,9 eV ($x = 0$) xuống 2,56 eV ($x = 6$) khi hàm lượng Br tăng. Xu hướng này cũng được quan sát tương tự trong phổ PLE, với vị trí đỉnh kích thích dịch từ 312,7 nm ($x = 0$) lên 407,9 nm ($x = 6$). Những thay đổi này phản ánh sự điều chỉnh trong mức năng lượng điện tử của các tinh thể khi ion Cl^- được thay thế bởi ion Br^- , tương tự như sự giảm năng lượng vùng cấm đã được thảo luận trước đó, trong khi cấu trúc perovskite vẫn được duy trì ổn định, cho thấy sự thay đổi tính chất quang học không ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể.

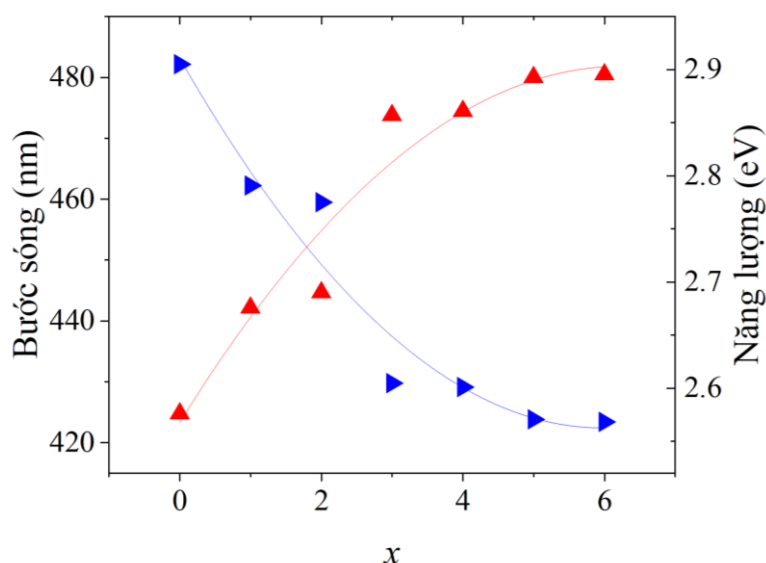
Bảng 4.5. Thông số đặc trưng vị trí đỉnh cực đại PL, PLE, FWHM và độ dịch Stokes từ phổ PL và PLE của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)

Thành phần x	λ_{PL}		λ_{PLE}		FWHM		Độ dịch Stokes	
	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

Hiện tượng dịch đỉnh phổ về phía bước sóng dài hơn có thể được giải thích bởi các yếu tố cấu trúc và điện tử. Khi ion Br^- thay thế Cl^- , sự khác biệt về bán kính ion của các halogen gây ra sự giãn nở mạng tinh thể do sự tăng độ dài liên kết, dẫn đến sự thay đổi trong các mức năng lượng điện tử và các tương tác giữa các ion trong cấu trúc tinh thể. Cụ thể, bán kính ion lớn hơn của Br^- so với Cl^- làm giảm lực liên kết giữa các ion trong mạng tinh thể, khiến năng lượng phát xạ giảm và bước sóng phát xạ tăng. Sự giảm lực liên kết này có thể làm thay đổi vị trí và độ rộng của các vùng năng lượng, cũng như ảnh hưởng đến sự tương tác giữa các ion. Hiện tượng này phù hợp với sự giảm năng lượng vùng cấm đã được thảo luận trước

đó, cho thấy rõ sự thay đổi trong các mức năng lượng điện tử khi hàm lượng Br tăng trong hệ.

Ngoài ra, sự dịch chuyển đỉnh phổ còn liên quan đến độ âm điện của các ion halogen. Độ âm điện của Br^- (2,96 theo thang Pauling) thấp hơn so với Cl^- (3,16), điều này dẫn đến sự thay đổi đáng kể trong tính chất liên kết của mạng tinh thể. Độ âm điện thấp hơn của Br^- làm giảm tính ion hóa của liên kết Sn-X , dẫn đến lực liên kết trong mạng tinh thể trở nên yếu hơn. Kết quả dẫn đến mạng tinh thể giãn nở nhẹ làm ảnh hưởng đến các mức năng lượng điện tử trong vật liệu. Sự suy yếu của liên kết này dẫn đến việc giảm khoảng cách giữa các mức năng lượng vùng hóa trị và vùng dẫn, làm năng lượng phát xạ giảm và bước sóng phát xạ tăng lên.

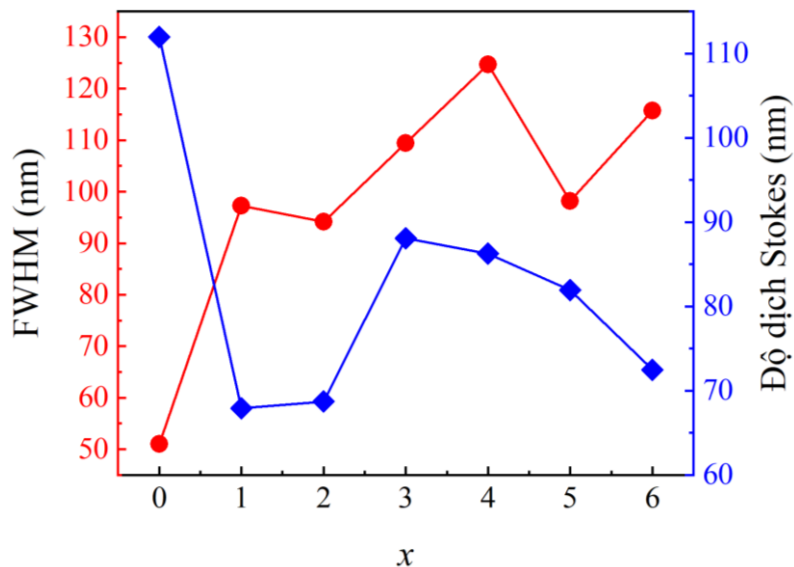


Hình 4. 16. Sự thay đổi vị trí đỉnh phát xạ của các hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Đồng thời, độ âm điện thấp hơn của Br^- cũng tác động đến tính chất điện tử cục bộ, làm thay đổi cấu trúc vùng năng lượng. Vì vậy, sự kết hợp giữa bán kính ion lớn hơn và độ âm điện thấp hơn của Br^- đóng vai trò quan trọng trong việc tạo nên sự dịch chuyển phổ và giảm năng lượng vùng cấm khi hàm lượng Br trong hệ $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ tăng lên. Khi thành phần halogen thay đổi, các mức năng lượng điện tử không chỉ bị ảnh hưởng mà sự tương tác giữa các trạng thái điện tử trong mạng cũng thay đổi, dẫn đến sự gia tăng hiện tượng dịch chuyển Stokes và FWHM của phổ PL như được trình bày trong Bảng 4.5 và Hình 4.17.

Kết quả FWHM của phổ PL cho thấy sự mở rộng của phổ khi hàm lượng Br tăng lên trong các tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$). Đối với mẫu S0, FWHM có giá trị nhỏ nhất là 50,9 nm, trong khi ion Br^- dần thay thế các ion Cl^- trong mạng tinh thể, FWHM mở rộng đáng kể đạt giá trị lớn nhất là 115,7 nm với mẫu S6. Xu hướng này được thể hiện rõ ở Hình 4.17, cho thấy sự tăng nhanh của

FWHM ngay khi Br bắt đầu thay thế Cl ($x = 1$), và đạt đỉnh cao nhất khi $x = 4$. Sự mở rộng FWHM của phổ PL có thể chỉ ra rằng các tinh thể thay thế halogen với các tỷ lệ khác nhau có thể bị sai hỏng cấu trúc lớn hơn so với mẫu tinh khiết (S0, S6). Khi Br thay thế Cl trong cấu trúc tinh thể, sự khác biệt về kích thước và tính chất hóa học giữa hai nguyên tử này dẫn đến sự thay đổi trong mạng tinh thể, tạo ra các sai hỏng và làm ảnh hưởng đến quá trình phát xạ. Các sai hỏng này có thể làm phân tán các mức năng lượng điện tử, dẫn đến sự mở rộng của phổ PL.



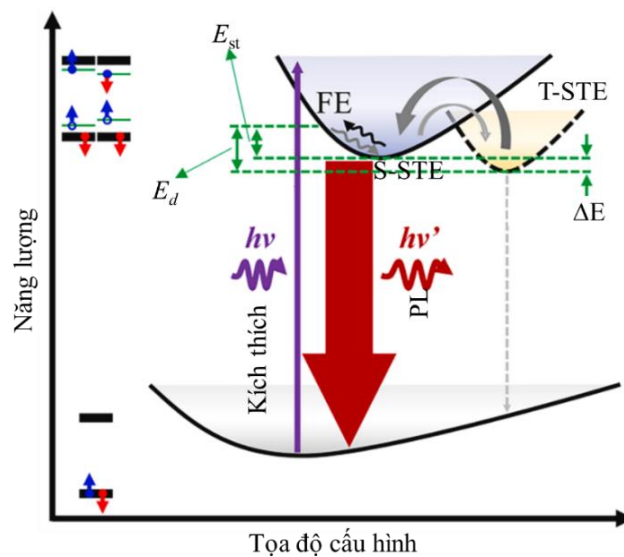
Hình 4.17. Sự thay đổi độ dịch Stokes và FWHM của phổ PL của các hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Bên cạnh đó, độ dịch Stokes (khoảng cách giữa vị trí đỉnh phát xạ của phổ PL và đỉnh kích thích của phổ PLE) cũng cho thấy một xu hướng thay đổi đáng chú ý. Độ dịch Stokes giảm từ 111,9 nm ở $x = 0$ xuống 72 nm với mẫu $x = 6$. Sự giảm này có thể liên quan đến sự thay đổi trong các cơ chế truyền năng lượng và cấu trúc điện tử khi thành phần halogen thay đổi. Trong các mẫu có hàm lượng Br cao hơn, tương tác giữa các nguyên tử Br và Sn trong khối bát diện có thể yếu hơn so với tương tác giữa Cl và Sn, do sự khác biệt về độ âm điện và khả năng phân cực. Điều này làm giảm sự mất mát năng lượng trong quá trình chuyển từ trạng thái kích thích về trạng thái cơ bản, dẫn đến độ dịch Stokes nhỏ hơn.

Tuy nhiên, sự kết hợp giữa FWHM mở rộng và độ dịch Stokes giảm cho thấy rằng khi Br dần thay thế Cl, cấu trúc tinh thể và cơ chế quang học của hệ vật liệu bị ảnh hưởng đáng kể như sự đóng góp của hiệu ứng STE đối với hàm lượng Br lớn như trường hợp của tinh thể Cs_2SnBr_6 đã được phân tích chi tiết ở Chương 3. Khi Br dần thay thế Cl trong cấu trúc của vật liệu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$, ở mẫu $x = 3$, FWHM và độ dịch Stokes lớn cho thấy rằng quá trình phát xạ bị chi phối bởi sự tương tác

mạnh mẽ giữa các ion halogen (Br và Cl), tạo ra các mức năng lượng khác nhau, làm tăng độ rộng dải phát quang.

Ngoài ra, đối với các mẫu thay thế halogen $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), với sự thay đổi mức năng lượng điện tử khi Br thay thế Cl, ảnh hưởng đến mức năng lượng liên kết giữa các ion halogen (Cl^-/Br^-) và Sn^{4+} . Các mẫu có hàm lượng Br cao cho thấy sự chồng lấn giữa VB và CB, dẫn đến sự hình thành các trạng thái điện tử mới và ảnh hưởng đến cơ chế phát quang. Cơ chế phát quang lúc này có sự đóng góp của các exciton tự do (FE) và STE, nhưng tỷ lệ đóng góp của mỗi cơ chế vẫn chưa được xác định rõ. Cấu trúc vùng năng lượng trong các hệ mẫu thay thế halogen có sự phân tán mạnh mẽ của điện tử, thuận lợi cho cơ chế FE.



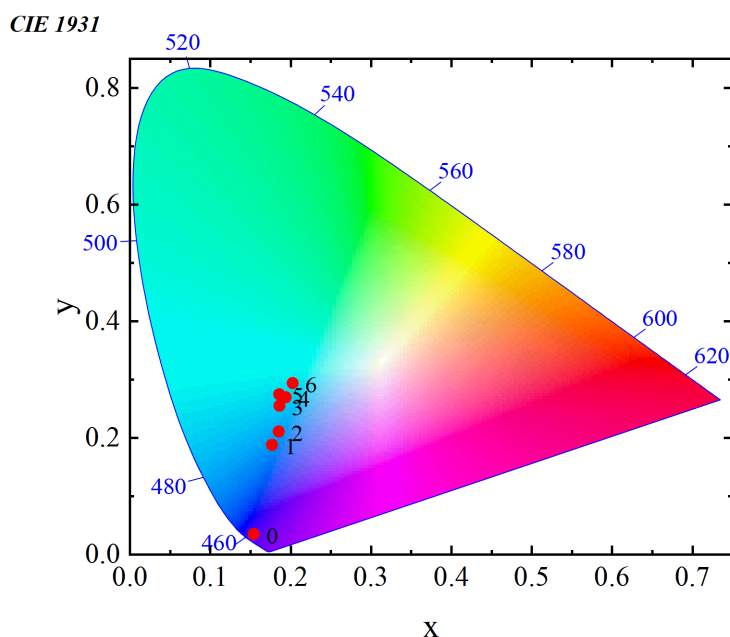
Hình 4. 18. Sơ đồ tọa độ cấu hình FE: exciton tự do; S-STE: exciton tự bẫy spin-singlet; T-STE: exciton tự bẫy spin-triplet; E_{st} : năng lượng bẫy; E_d : năng lượng giải phóng khỏi bẫy; ΔE : sự phân tách năng lượng giữa T-STE và S-STE; Hình nhỏ (góc dưới trái) thể hiện các mức năng lượng và các trạng thái điện tử cho trạng thái cơ bản; hình nhỏ (góc trên trái) thể hiện các mức năng lượng và các trạng thái điện tử cho các trạng thái kích thích (singlet spin và triplet spin).

Các lỗ trống nặng có xu hướng bị bẫy trong cấu trúc tinh thể, nhưng với hiệu ứng SOC, chúng chuyển thành lỗ nhẹ ít bị bẫy, dẫn đến khả năng hình thành FE cao hơn. Đặc biệt, quá trình động học exciton trong các mẫu cho thấy sự hình thành exciton tự bẫy spin-singlet (S-STE) có thể chuyển thành exciton tự bẫy spin-triplet (T-STE) thông qua giao thoa spin, một quá trình liên quan đến sự thay đổi spin của điện tử, nhưng sự tách mức năng lượng giữa chúng nhỏ hơn năng lượng kích hoạt nhiệt ở nhiệt độ phòng, dẫn đến sự tách ra ngược lại thành S-STE, gây ra hiện tượng phát quang trễ như được trình bày ở Hình 4.18 [170].

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

Kết quả thực nghiệm phổ huỳnh quang của hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) cho thấy vị trí dải phổ có xu hướng dịch về vùng bước sóng dài khi hàm lượng Br tăng dần. Để đánh giá sự thay đổi này, chúng tôi dùng chương trình xác định tọa độ màu của các dải phát xạ thu được. Kết quả phân tích tọa độ màu được trình bày trên Hình 4.19 sẽ nhận được bộ số liệu các giá trị (x,y,z) tương ứng với tỉ lệ các thành phần bức xạ RGB trong phổ. Giá trị (x,y) thu được thay đổi từ (0,15, 0,035) với mẫu S0 ($x = 0$), bức xạ chủ yếu là xanh da trời, và (0,2, 0,29) đối với mẫu S6 ($x = 6$), bức xạ chuyển dần đến xanh lá cây.

Sự dịch chuyển của tọa độ màu của phổ phát xạ của hệ mẫu trên biểu đồ CIE khi hàm lượng Br tăng, các ion Br có bán kính lớn hơn dần thay thế các ion Cl trong cấu trúc tinh thể, dẫn đến sự thay đổi trong mức năng lượng điện tử và tương tác giữa các ion trong hệ. Quá trình này làm thay đổi độ chênh lệch giữa các mức năng lượng trong cấu trúc năng lượng của vật liệu dẫn đến sự dịch chuyển năng lượng phát xạ của tinh thể. Kết quả này có ý nghĩa thực tiễn quan trọng cho các ứng dụng trong các thiết bị nguồn sáng.



Hình 4.19. Biểu đồ tọa độ màu CIE của các hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

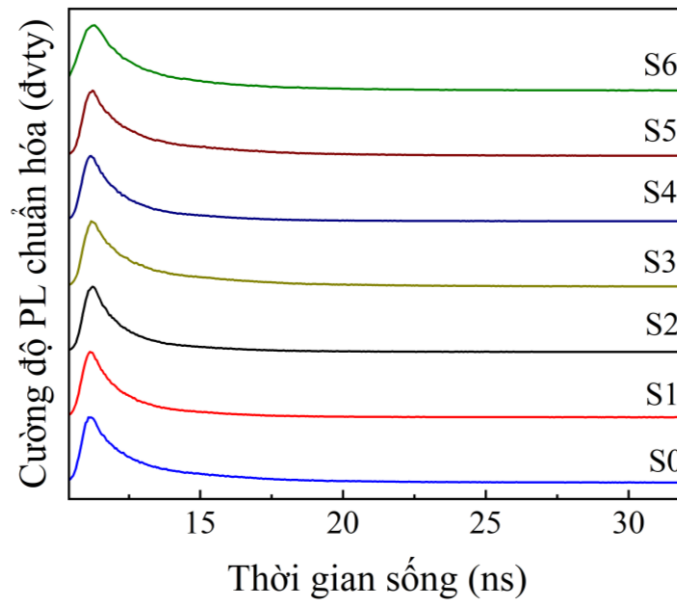
Hiện tượng này có thể giải thích bằng sự biến dạng mạng tinh thể khi Br thay thế Cl, do sự khác biệt về kích thước và tính chất hóa học của hai nguyên tố. Sự thay thế này có thể gây ra sự giãn nở hoặc co ngót của mạng tinh thể. Biến dạng này làm tăng tương tác điện tử-phonon, ảnh hưởng đến các quá trình quang học, ví dụ như sự tái tổ hợp điện tử-lỗ trống và sự mất mát năng lượng, và điều chỉnh màu sắc

phát xạ. Việc thay đổi thành phần halogen trong vật liệu mang lại tiềm năng ứng dụng lớn cho các thiết bị quang học như LEDs (ví dụ như trong đèn LED trắng hoặc đèn LED có màu sắc có thể điều chỉnh), cảm biến quang hoặc thiết bị phân tích màu và các ứng dụng yêu cầu màu phát quang có thể điều chỉnh.

Để nghiên cứu sâu các quá trình phát quang của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$, động học của quá trình này được đánh giá bằng thực nghiệm đo thời gian sống phát xạ của vật liệu. Kết quả đo thời gian sống phát xạ của các mẫu được trình bày trên Hình 4.20. Bằng phương pháp làm khớp số liệu thực nghiệm với qui luật hàm mũ bậc 2 [170]:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.6)$$

trong đó τ_1, τ_2 là thời gian sống phát xạ, A_1, A_2 là các tham số ban đầu, t là thời gian.



Hình 4.20. Đường cong phân rã huỳnh quang của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Kết quả xác định thời gian sống phát xạ của các mẫu được trình bày trong Bảng 4.6. Thời gian sống trung bình (τ_{tb}) của các mẫu có giá trị từ 1,78 ns đến 2,83 ns. Trong đó thời gian sống phát xạ trung bình của mẫu S3 có giá trị lớn nhất (2,83 ns), Điều này có thể giải thích bởi mẫu S3 có sự cân bằng tối ưu giữa các yếu tố cấu trúc và năng lượng, giúp giảm thiểu sai hỏng mạng và ứng suất trong mạng tinh thể.

Thông số tốc độ phục hồi trạng thái của điện tử kích thích kèm phát xạ (k) được tính toán cho các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) là chỉ số quan trọng để đánh giá khả năng phát quang của chúng. Tốc độ phân rã (k) được tính bằng nghịch đảo thời gian sống trung bình $k = 1/\tau_{\text{tb}}$. Khi giá trị tốc độ phục hồi thấp, đồng

nghĩa là thời gian sống phát xạ dài cải thiện khả năng phát quang ổn định. Tuy nhiên trường hợp tốc độ phục hồi lớn thì bên cạnh nguyên nhân tồn tại của điện tử kích thích tại các mức năng lượng bội n , thì cũng có thể xảy ra sự mất mát năng lượng bởi quá trình phát phonon hoặc hấp thụ bởi các tâm khuyết tật mạng.

Bảng 4.6. Các tham số đặc trưng phân rã huỳnh quang (thời gian sống và tốc độ phân rã) của các hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Mẫu	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_{tb} (ns)	k (ns^{-1})
S0	0,89	3,30	2,53	395,25
S1	0,81	2,59	1,89	530,92
S2	0,76	2,56	1,78	563,06
S3	2,22	3,48	2,83	353,44
S4	0,78	2,51	1,81	550,02
S5	0,77	3,22	2,59	386,30
S6	1,08	3,53	2,58	387,2

Mẫu S3 với hệ số phân rã $353,44 \text{ ns}^{-1}$ và thời gian sống trung bình khoảng 2,83 ns là điểm nổi bật trong nghiên cứu này. Kết quả này cho thấy mẫu S3 có khả năng phát quang dài hơn mà còn có sự ổn định quang học tốt hơn. Điều này có thể là do cấu trúc tinh thể của mẫu S3 đã được tối ưu so với các mẫu khác, có thể do tỷ lệ thay thế halogen thích hợp, giúp giảm thiểu sự xuất hiện của các sai hỏng và tạo điều kiện cho các điện tử tái hợp phát xạ hiệu quả hơn.

Sự thay đổi thành phần halogen từ Cl sang Br cũng có ảnh hưởng sâu sắc đến đặc trưng cấu trúc và đặc tính quang học của các mẫu thay thế halogen khác nhau. Ion Br có bán kính lớn hơn và độ âm điện thấp hơn so với ion Cl, điều này có thể dẫn đến sự thay đổi trong cách các ion này tương tác với các ion khác trong cấu trúc, ví dụ như các tương tác tĩnh điện hoặc liên kết cộng hóa trị. Sự thay thế này làm thay đổi các mức năng lượng điện tử trong vật liệu, tạo ra những trạng thái điện tử mới như các mức năng lượng mới trong vùng cấm hoặc sự thay đổi mật độ trạng thái có thể ảnh hưởng đến quá trình phát quang. Những thay đổi này cũng đã được thể hiện qua sự thay đổi năng lượng vùng cấm, sự dịch chuyển phổ, và sự thay đổi thời gian sống phát xạ đã được thảo luận trước đó.

4.4. Kết luận chương 4

Các tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) được chế tạo thành công bằng phương pháp bơm nóng tiền chất. Các kết quả khảo sát XRD và Raman chứng minh được sự tạo thành cấu trúc của vật liệu thay thế halogen. Khi hàm lượng Br tăng lên khối bát diện $[\text{SnCl}_6]$ chuyển dần thành khối đa diện $[\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x]$ ($x = 1-5$)

và cuối cùng là khối bát diện $[\text{SnBr}_6]$. Sự phân bố hóa học được xác định theo tỷ lệ thành phần hóa học được đánh giá qua phân tích phổ EDS.

Hằng số mạng của các mẫu S0 đến S6 tăng từ 10,4 Å đến 10,8 Å khi tỷ lệ x tăng lên. Sự thay đổi này và sự mở rộng thể tích ô mạng là do thay đổi độ dài liên kết giữa ion Cl^- và Br^- . Xu hướng tuyến tính này được mô tả bởi định luật Vegard. Phân tích ứng suất do pha tạp halogen là quan trọng để hiểu trạng thái nội tại của vật liệu. Ứng suất trong các tinh thể được xác định bằng phương pháp Williamson-Hall, cho thấy ảnh hưởng của sự pha tạp halogen lên trạng thái nội tại của vật liệu.

Các tinh thể Cs_2SnCl_6 ($x = 0$) và Cs_2SnBr_6 ($x = 6$) đều có ba mode dao động đặc trưng: $\delta(\text{T}_{2g})$, $\nu(\text{E}_g)$ và $\nu(\text{A}_{1g})$. Khi x tăng từ 1 đến 3, xuất hiện đỉnh RS mới ở $271,9 \text{ cm}^{-1}$, $263,6 \text{ cm}^{-1}$ và $252,5 \text{ cm}^{-1}$, gần với đỉnh $\nu(\text{A}_{1g})$. Ngoài ra, một đỉnh khác ở khoảng $100,4 \text{ cm}^{-1}$ cũng xuất hiện. Các mode RS này có thể liên quan đến sự sắp xếp dài ngắn của anion Cl^-/Br^- .

Năng lượng vùng cấm (E_g) của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 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 , với giá trị thu được là $b = -0,12$, cho thấy năng lượng vùng cấm giảm nhanh hơn khi hàm lượng Br tăng.

Mẫu S3 với hệ số phân rã $353,44 \text{ ns}^{-1}$ và thời gian sống trung bình khoảng 2,83 ns là điểm nổi bật trong nghiên cứu này, cho thấy khả năng phát quang tốt nhất trong các mẫu khảo sát. Kết quả này cho thấy mẫu S3 không chỉ có khả năng phát quang kéo dài hơn mà còn có sự ổn định quang học tốt hơn, do cấu trúc tinh thể tối ưu hóa, giảm thiểu sai hỏng và tạo điều kiện cho các điện tử tái hợp phát xạ hiệu quả hơn.

KẾT LUẬN

Luận án “*Perovskite Cs₂SnCl_{6-x}Br_x (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) cấu trúc nano: nghiên cứu chế tạo, cấu trúc đặc trưng và quá trình động lực học hạt tải*” 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 HDGSNN và 01 Hội nghị quốc gia.

Đã chế tạo thành công các hệ vật liệu perovskite kép Cs₂SnCl_{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 Cs₂SnCl₆ và Cs₂SnBr₆, xác định được vùng cấm của các tinh thể này là bằng 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 Cs₂SnCl_{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 Cs₂SnBr₆ 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 Cs₂SnCl_{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⁻¹, 263,6 cm⁻¹ và 252,5 cm⁻¹, gần với đỉnh $\nu(A_{1g})$. Ngoài ra, một đỉnh khác ở khoảng 100,4 cm⁻¹ cũng xuất hiện. Các mode RS này có thể liên quan đến sự sắp xếp dải ngấn của anion Cl⁻/Br⁻.

Sự uốn cong vùng cấm năng lượng của các mẫu Cs₂SnCl_{6-x}Br_x (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 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 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 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ 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 (PSC) trên các cơ sở THP.

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_2SnCl_6 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_2SnBr_6 double perovskites, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 36 (28), 285901, (2024). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ad3ac4>. (**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_2SnCl_6 , *Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam*, 10 (1), 108-111, (2021). <https://doi.org/10.51316/jca.2021.101>. (**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_2SnBr_6 , *Kỷ yếu Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học vật liệu Toàn quốc*, 197-202, (2023).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Babu, R., Giribabu, L., and Singh, S. P., 2018, Recent Advances in Halide-Based Perovskite Crystals and Their Optoelectronic Applications, *Crystal Growth and Design*, **18**(4), pp. 2645–2664.
2. Khan, S. A., Khan, N. Z., Sohail, M., Runowski, M., Xu, X., and Agathopoulos, S., 2023, Recent Developments of Lead-Free Halide-Perovskite Nanocrystals: Synthesis Strategies, Stability, Challenges, and Potential in Optoelectronic Applications, *Materials Today Physics*, **34**, 101079, pp. 1-36.
3. Mu, Y., He, Z., Wang, K., Pi, X., and Zhou, S., 2022, Recent Progress and Future Prospects on Halide Perovskite Nanocrystals for Optoelectronics and Beyond, *iScience*, **25**(11), 105371, pp 1-75.
4. Wan, Z., Lai, H., Ren, S., He, R., Jiang, Y., Luo, J., Chen, Q., Hao, X., Wang, Y., Zhang, J., Wu, L., and Zhao, D., 2021, Interfacial Engineering in Lead-Free Tin-Based Perovskite Solar Cells, *Journal of Energy Chemistry*, **57**, pp. 147–168.
5. Gopinathan, N., Sathik Basha, S., Mubeen, M., and Amiruddin, R., 2024, Composition-Tunable Structural and Optical Properties of Dual-Phase Cesium Tin Bromide Perovskite Semiconductors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **35**(9), 627, pp. 1–13.
6. Hamideddine, I., Jebari, H., and Ez-Zahraouy, H., 2024, Insights into Optoelectronic Behaviors of Novel Double Halide Perovskites Cs_2KInX_6 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) for Energy Harvesting: First Principal Calculation, *Physica B: Condensed Matter*, **677**, 415699, pp. 1–5.
7. Xu, Y., Li, S., Zhang, Z., Hu, Y., Yuan, L., Chen, W., Chen, Z., Patterson, R., and Huang, S., 2019, Ligand-Mediated Synthesis of Colloidal Cs_2SnI_6 Three-Dimensional Nanocrystals and Two-Dimensional Nanoplatelets, *Nanotechnology*, **30**(29), 295601, pp. 1–6.
8. Gopinathan, N., Basha, S. S., and Enayathali, S. S., 2023, Compositional Impact on Structural, Optical and Thermal Properties of Stable Cesium-Tin-Bromide-Chloride Perovskites for Optoelectronic Applications, *Journal of Electronic Materials*, **52**(3), pp. 1854–1864.
9. Kim, S. H., Kim, J. Y., Son, D. I., and Lee, H. S., 2024, Heterointerface Effects on Carrier Dynamics in Colloidal Quantum Dots and Their Application to Light-Emitting Diodes, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **16**(19), pp. 25511–25518.

10. Green, M. A., Dunlop, E. D., Yoshita, M., Kopidakis, N., Bothe, K., Siefert, G., Hinken, D., Rauer, M., Hohl-Ebinger, J., and Hao, X., 2024, Solar Cell Efficiency Tables (Version 64), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **32**(7), pp. 425–441.
11. El Badraoui, A., Ouichou, H., Tahiri, N., El Bounagui, O., and Ez-Zahraouy, H., 2024, Computational Study of Physical Properties of Double Perovskite Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Compounds for Their Potential Applications in Photovoltaic and Photocatalytic, *Materials Science and Engineering: B*, **305**, 117437, pp. 1–8.
12. Talebian, S., Rodrigues, T., Das Neves, J., Sarmiento, B., Langer, R., and Conde, J., 2021, Facts and Figures on Materials Science and Nanotechnology Progress and Investment, *ACS Nano*, **15**(10), pp. 15940–15952.
13. Ritu, Priyanka, Kumar, V., Kumar, R., and Chand, F., 2024, A Theoretical Comparison of MAPbI_3 , FAPbI_3 and $(\text{FAPbI}_3)_{1-x}\text{MAPb}(\text{Br}_{3-y}\text{Cl}_y)_x$ Based Solar Cells, *Journal of Optics (India)*, **53**(3), pp. 2625–2630.
14. Wu, L., Li, Y., Liu, G. Q., and Yu, S. H., 2024, Polytypic Metal Chalcogenide Nanocrystals, *Chemical Society Reviews*, **53**, pp. 9832–9873.
15. Bhat, A. A., Farooq, A., Mearaj, T., Sheikh, Z. A., Bajaber, M. A., and Alshomrany, A. S., 2024, Bandgap Engineering through Fe Doping in Cs_2SnCl_6 Perovskite: Photoluminescence Characteristics and Electronic Structure Insights, *Energy and Fuels*, **38**(6), pp. 5465–5474.
16. Pitaro, M., Tekelenburg, E. K., Shao, S., and Loi, M. A., 2022, Tin Halide Perovskites: From Fundamental Properties to Solar Cells, *Advanced Materials*, **34**(1), 2105844, pp. 1–47.
17. Guo, C. C., Wang, C. J., Zhang, L. X., Qiu, Q. Da, Zhu, M. Y., Yin, J., and Bie, L. J., 2024, Halide-Dependent Humidity Sensing of Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Perovskites for Real-Time Human Physiological Moisture Detection, *Journal of Materials Chemistry C*, **12**(22), pp. 7901–7908.
18. Rabhi, S., Sekar, K., Kalna, K., Bouderbala, Y. I., Bouri, N., Oueldna, N., Belbachir, N., Dadda, K., Aida, M. S., and Attaf, N., 2024, Experimental Findings and SCAPS-1D Simulations for High-Efficiency MAPbI_3 Perovskite Solar Cells beyond 31%, *Optical and Quantum Electronics*, **56**(8), 1372, pp. 1–23.
19. Yin, Y. Y., Zhang, L. X., An, X. Y., Wang, C. J., Zhang, Q. Q., and Bie, L. J., 2023, Lead-Free Defective Halide Perovskites Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) for Highly Robust Formaldehyde Sensing at Room Temperature, *Scripta*

- Materialia*, **234**, 115541, pp. 1–5.
20. Dawa, T., and Sajjadi, B., 2024, Exploring the Potential of Perovskite Structures for Chemical Looping Technology: A State-of-the-Art Review, *Fuel Processing Technology*, **253**, pp. 1–43.
 21. Grancini, G., and Nazeeruddin, M. K., 2019, Dimensional Tailoring of Hybrid Perovskites for Photovoltaics, *Nature Reviews Materials*, **4**(1), pp. 4–22.
 22. Hu, Y., Xiao, Z., and Chu, Y., 2021, First-Principles Insights into the Stability Difference between ABX_3 Halide Perovskites and Their A_2BX_6 Variants, *Journal of Physical Chemistry C*, **125**(18), pp. 9688–9694.
 23. Li, J., Duan, J., Yang, X., Duan, Y., Yang, P., and Tang, Q., 2021, Review on Recent Progress of Lead-Free Halide Perovskites in Optoelectronic Applications, *Nano Energy*, **80**, 105526, pp. 1–25.
 24. Palummo, M., Varsano, D., Berríos, E., Yamashita, K., and Giorgi, G., 2020, Halide Pb-Free Double-Perovskites: Ternary vs. Quaternary Stoichiometry, *Energies*, **13**(14), 3516, pp. 1–28.
 25. Zhang, M., Zhang, Z., Cao, H., Zhang, T., Yu, H., Du, J., Shen, Y., Zhang, X. L., Zhu, J., Chen, P., and Wang, M., 2022, Recent Progress in Inorganic Tin Perovskite Solar Cells, *Materials Today Energy*, **23**, 100891, pp. 1–16.
 26. Sotoudeh, M., Baumgart, S., Dillenz, M., Döhn, J., Forster-Tonigold, K., Helmbrecht, K., Stottmeister, D., and Groß, A., 2024, Ion Mobility in Crystalline Battery Materials, *Advanced Energy Materials*, **14**(4), 2302550, pp. 1–29.
 27. Goldschmidt, V. M., 1926, Die Gesetze Der Krystallochemie, *Die Naturwissenschaften*, **14**(21), pp. 477–485.
 28. Bartel, C. J., Sutton, C., Goldsmith, B. R., Ouyang, R., Musgrave, C. B., Ghiringhelli, L. M., and Scheffler, M., 2019, New Tolerance Factor to Predict the Stability of Perovskite Oxides and Halides, *Science Advances*, **5**(2), eaav0693, pp. 1–9.
 29. Svane, K. L., Forse, A. C., Grey, C. P., Kieslich, G., Cheetham, A. K., Walsh, A., and Butler, K. T., 2017, How Strong Is the Hydrogen Bond in Hybrid Perovskites?, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **8**(24), pp. 6154–6159.
 30. Kumar, A., Verma, A. S., and Bhardwaj, S. R., 2008, Prediction of Formability in Perovskite-Type Oxides, *The Open Applied Physics Journal*, **1**, pp. 11–19.
 31. Baker, S. N., Baker, G. A., Zhou, C., Lin, H., He, Q., Xu, L., Worku, M., Chaaban, M., Lee, S., Shi, X., Du, M. H., and Ma, B., 2019, Low Dimensional

- Metal Halide Perovskites and Hybrids, *Materials Science and Engineering R: Reports*, **137**(38), pp. 38–65.
32. Saranya, K., and Janarthanan, B., 2023, Progress and Challenges of Lead Free Halide Perovskite Materials for Perovskite Solar Cell Applications, *Journal of Molecular Structure*, **1287**, 135663, pp 1–8.
 33. Wooster, W. A., and M, C. K., 1936, Crystal Structure and Photoconductivity of Caesium Plumbahalides Nuclear Magnetic Resonance in α -Brass, *Proc. Arner. Acad*, **93**, p. 1436.
 34. Mitzi, D. B., Feild, C. A., Harrison, W. T. A., and Guloy, A. M., 1994, Conducting Tin Halides with a Layered Organic-Based Perovskite Structure, *Nature*, **369**(6480), pp. 467–469.
 35. Kondo, T., Azuma, T., Yuasa, T., and Ito, R., 1998, Biexciton Lasing in the Layered Perovskite-Type Material $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$, *Solid State Communications*, **105**(4), pp. 253–255.
 36. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., and Miyasaka, T., 2009, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *Journal of the American Chemical Society*, **131**(17), pp. 6050–6051.
 37. Buchanan, M., 2020, Perovskite Fever, *Nature Physics*, **16**(10), p. 996.
 38. Dong, H., Ran, C., Gao, W., Sun, N., Liu, X., Xia, Y., Chen, Y., and Huang, W., 2022, Crystallization Dynamics of Sn-Based Perovskite Thin Films: Toward Efficient and Stable Photovoltaic Devices, *Advanced Energy Materials*, **12**(1), 2102213, pp. 6050–6051.
 39. López-Fernández, I., Valli, D., Wang, C. Y., Samanta, S., Okamoto, T., Huang, Y. T., Sun, K., Liu, Y., Chirvony, V. S., Patra, A., Zito, J., De Trizio, L., Gaur, D., Sun, H. T., Xia, Z., Li, X., Zeng, H., Mora-Seró, I., Pradhan, N., Martínez-Pastor, J. P., Müller-Buschbaum, P., Biju, V., Debnath, T., Saliba, M., Debroye, E., Hoyer, R. L. Z., Infante, I., Manna, L., and Polavarapu, L., 2024, Lead-Free Halide Perovskite Materials and Optoelectronic Devices: Progress and Prospective, *Advanced Functional Materials*, **34**(6), pp. 1–62.
 40. Xu, W., Hu, Q., Bai, S., Bao, C., Miao, Y., Yuan, Z., Borzda, T., Barker, A. J., Tyukalova, E., Hu, Z., Kawecki, M., Wang, H., Yan, Z., Liu, X., Shi, X., Uvdal, K., Fahlman, M., Zhang, W., Duchamp, M., Liu, J. M., Petrozza, A., Wang, J., Liu, L. M., Huang, W., and Gao, F., 2019, Rational Molecular Passivation for High-Performance Perovskite Light-Emitting Diodes, *Nature Photonics*, **13**(6), pp. 418–424.
 41. Lin, K., Xing, J., Quan, L. N., de Arquer, F. P. G., Gong, X., Lu, J., Xie, L.,

- Zhao, W., Zhang, D., Yan, C., Li, W., Liu, X., Lu, Y., Kirman, J., Sargent, E. H., Xiong, Q., and Wei, Z., 2018, Perovskite Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 20 per Cent, *Nature*, **562**(7726), pp. 245–248.
42. Chen, Q., Wu, J., Ou, X., Huang, B., Almutlaq, J., Zhumeckenov, A. A., Guan, X., Han, S., Liang, L., Yi, Z., Li, J., Xie, X., Wang, Y., Li, Y., Fan, D., Teh, D. B. L., All, A. H., Mohammed, O. F., Bakr, O. M., Wu, T., Bettinelli, M., Yang, H., Huang, W., and Liu, X., 2018, All-Inorganic Perovskite Nanocrystal Scintillators, *Nature*, **561**(7721), pp. 88–93.
 43. Dong, H., Ran, C., Gao, W., Li, M., Xia, Y., and Huang, W., 2023, Metal Halide Perovskite for Next-Generation Optoelectronics: Progresses and Prospects, *eLight*, **3**(1), pp. 1–16.
 44. Hu, S., Thiesbrummel, J., Pascual, J., Stolterfoht, M., Wakamiya, A., and Snaith, H. J., 2024, Narrow Bandgap Metal Halide Perovskites for All-Perovskite Tandem Photovoltaics, *Chemical Reviews*, **124**(7), pp. 4079–4123.
 45. Xiao, Z., Song, Z., and Yan, Y., 2019, From Lead Halide Perovskites to Lead-Free Metal Halide Perovskites and Perovskite Derivatives, *Advanced Materials*, **31**(47), 1803792, pp. 1–22.
 46. Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., and Ho-Baillie, A. W. Y., 2018, Solar Cell Efficiency Tables (Version 52), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **26**(7), pp. 427–436.
 47. Huang, Y., Sun, Q. De, Xu, W., He, Y., and Yin, W. J., 2017, Halide Perovskite Materials for Solar Cells: A Theoretical Review, *Wuli Huaxue Xuebao/Acta Physico - Chimica Sinica*, **33**(9), pp. 1730–1751.
 48. Yin, W. J., Shi, T., and Yan, Y., 2015, Superior Photovoltaic Properties of Lead Halide Perovskites: Insights from First-Principles Theory, *Journal of Physical Chemistry C*, **119**(10), pp. 5253–5264.
 49. He, Q., Yu, B., Li, Z., and Zhao, Y., 2019, Density Functional Theory for Battery Materials, *Energy and Environmental Materials*, **2**(4), pp. 264–279.
 50. Even, J., Pedesseau, L., Jancu, J. M., and Katan, C., 2013, Importance of Spin-Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **4**(17), pp. 2999–3005.
 51. Hussain, M., Rashid, M., Saeed, F., and Bhatti, A. S., 2021, Spin–Orbit Coupling Effect on Energy Level Splitting and Band Structure Inversion in CsPbBr₃, *Journal of Materials Science*, **56**(1), pp. 528–542.
 52. Huang, L. Y., and Lambrecht, W. R. L., 2016, Electronic Band Structure

- Trends of Perovskite Halides: Beyond Pb and Sn to Ge and Si, *Physical Review B*, **93**(19), pp. 1–8.
53. Tao, S., Schmidt, I., Brocks, G., Jiang, J., Tranca, I., Meerholz, K., and Olthof, S., 2019, Absolute Energy Level Positions in Tin- and Lead-Based Halide Perovskites, *Nature Communications*, **10**(1), 2560, pp. 1–10.
 54. Xiao, Z., Song, Z., and Yan, Y., 2019, From Lead Halide Perovskites to Lead-Free Metal Halide Perovskites and Perovskite Derivatives, *Advanced Materials*, **31**(47), pp. 1–22.
 55. Liu, Y., Gao, W., Ran, C., Dong, H., Sun, N., Ran, X., Xia, Y., Song, L., Chen, Y., and Huang, W., 2020, All-Inorganic Sn-Based Perovskite Solar Cells: Status, Challenges, and Perspectives, *ChemSusChem*, **13**(24), pp. 6477–6497.
 56. Zhu, W., Yao, T., Shen, J., Xu, W., Gong, B., Wang, Y., and Lian, J., 2019, In Situ Investigation of Water Interaction with Lead-Free All Inorganic Perovskite ($\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$), *Journal of Physical Chemistry C*, **123**(14), pp. 9575–9581.
 57. Palazon, F., Almeida, G., Akkerman, Q. A., De Trizio, L., Dang, Z., Prato, M., and Manna, L., 2017, Changing the Dimensionality of Cesium Lead Bromide Nanocrystals by Reversible Postsynthesis Transformations with Amines, *Chemistry of Materials*, **29**(10), pp. 4167–4171.
 58. Jin, S., 2021, Can We Find the Perfect A-Cations for Halide Perovskites?, *ACS Energy Letters*, **6**(9), pp. 3386–3389.
 59. Dong, H., Zhang, C., Liu, X., Yao, J., and Zhao, Y. S., 2020, Materials Chemistry and Engineering in Metal Halide Perovskite Lasers, *Chemical Society Reviews*, **49**(3), pp. 951–982.
 60. Bai, W., Xuan, T., Zhao, H., Dong, H., Cheng, X., Wang, L., and Xie, R. J., 2023, Perovskite Light-Emitting Diodes with an External Quantum Efficiency Exceeding 30%, *Advanced Materials*, **35**(39), pp. 1–8.
 61. Shamsi, J., Urban, A. S., Imran, M., De Trizio, L., and Manna, L., 2019, Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties, *Chemical Reviews*, **119**(5), pp. 3296–3348.
 62. Ghosh, S., Shankar, H., and Kar, P., 2022, Recent Developments of Lead-Free Halide Double Perovskites: A New Superstar in the Optoelectronic Field, *Materials Advances*, **3**, pp. 3742–3765.
 63. Thien, G. S. H., Ab Rahman, M., Yap, B. K., Tan, N. M. L., He, Z., Low, P. L., Devaraj, N. K., Ahmad Osman, A. F., Sin, Y. K., and Chan, K. Y., 2022,

- Recent Advances in Halide Perovskite Resistive Switching Memory Devices: A Transformation from Lead-Based to Lead-Free Perovskites, *ACS Omega*, **7**(44), pp. 39472–39481.
64. Jha, A., Bansal, P., Nim, G. K., and Kar, P., 2021, Minimizing Toxicity in Bright Green Luminescent Lead Doped Mn-Based Microcrystals, *Optical Materials*, **111**, 110660, pp. 1–6.
 65. Basit Shakir, M., Murtaza, G., Ayyaz, A., Khan, H., Touqir, M., Naeem, M., Karmouch, R., Irfan Ali, H., and Ibraheem, A. A., 2024, Probing the Structural, Electronic, Thermodynamic, Optical, and Thermoelectric Features of Lead-Free Double Perovskites $\text{Na}_2\text{ScAgZ}_6$ ($\text{Z}=\text{Br}, \text{I}$) for Green Energy Harvesting, *Inorganic Chemistry Communications*, **168**, pp. 1–12.
 66. Jellicoe, T. C., Richter, J. M., Glass, H. F. J., Tabachnyk, M., Brady, R., Dutton, S. E., Rao, A., Friend, R. H., Credgington, D., Greenham, N. C., and Böhm, M. L., 2016, Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, **138**(9), pp. 2941–2944.
 67. Leng, M., Chen, Z., Yang, Y., Li, Z., Zeng, K., Li, K., Niu, G., He, Y., Zhou, Q., and Tang, J., 2016, Lead-Free, Blue Emitting Bismuth Halide Perovskite Quantum Dots, *Angewandte Chemie*, **128**(48), pp. 15236–15240.
 68. Leng, M., Yang, Y., Chen, Z., Gao, W., Zhang, J., Niu, G., Li, D., Song, H., Zhang, J., Jin, S., and Tang, J., 2018, Surface Passivation of Bismuth-Based Perovskite Variant Quantum Dots to Achieve Efficient Blue Emission, *Nano Letters*, **18**(9), pp. 6076–6083.
 69. Ma, Z. Z., Shi, Z. F., Wang, L. T., Zhang, F., Wu, D., Yang, D. W., Chen, X., Zhang, Y., Shan, C. X., and Li, X. J., 2020, Water-Induced Fluorescence Enhancement of Lead-Free Cesium Bismuth Halide Quantum Dots by 130% for Stable White Light-Emitting Devices, *Nanoscale*, **12**(6), pp. 3637–3645.
 70. Ma, Z., Shi, Z., Qin, C. C., Cui, M., Yang, D., Wang, X., Wang, L., Ji, X., Chen, X., Sun, J., Wu, D., Zhang, Y., Li, X. J., Zhang, L., and Shan, C., 2020, Stable Yellow Light-Emitting Devices Based on Ternary Copper Halides with Broadband Emissive Self-Trapped Excitons, *ACS nano*, **14**(4), pp. 4475–4486.
 71. Fan, Q., Biesold-McGee, G. V., Ma, J., Xu, Q., Pan, S., Peng, J., and Lin, Z., 2020, Lead-Free Halide Perovskite Nanocrystals: Crystal Structures, Synthesis, Stabilities, and Optical Properties, *Angewandte Chemie - International Edition*, **59**(3), pp. 1030–1046.
 72. Wang, A., Yan, X., Zhang, M., Sun, S., Yang, M., Shen, W., Pan, X., Wang,

- P., and Deng, Z., 2016, Controlled Synthesis of Lead-Free and Stable Perovskite Derivative Cs_2SnI_6 Nanocrystals via a Facile Hot-Injection Process, *Chemistry of Materials*, **28**(22), pp. 8132–8140.
73. Ma, Z., Wang, L., Ji, X., Chen, X., and Shi, Z., 2020, Lead-Free Metal Halide Perovskites and Perovskite Derivatives as an Environmentally Friendly Emitter for Light-Emitting Device Applications, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **11**(14), pp. 5517–5530.
 74. Zhang, J., Yang, Y., Deng, H., Farooq, U., Yang, X., Khan, J., Tang, J., and Song, H., 2017, High Quantum Yield Blue Emission from Lead-Free Inorganic Antimony Halide Perovskite Colloidal Quantum Dots, *ACS Nano*, **11**(9), pp. 9294–9302.
 75. Locardi, F., Cirignano, M., Baranov, D., Dang, Z., Prato, M., Drago, F., Ferretti, M., Pinchetti, V., Fanciulli, M., Brovelli, S., De Trizio, L., and Manna, L., 2018, Colloidal Synthesis of Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ and Mn-Doped $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ Nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, **140**(40), pp. 12989–12995.
 76. Luo, J., Wang, X., Li, S., Liu, J., Guo, Y., Niu, G., Yao, L., Fu, Y., Gao, L., Dong, Q., Zhao, C., Leng, M., Ma, F., Liang, W., Wang, L., Jin, S., Han, J., Zhang, L., Etheridge, J., Wang, J., Yan, Y., Sargent, E. H., and Tang, J., 2018, Efficient and Stable Emission of Warm-White Light from Lead-Free Halide Double Perovskites, *Nature*, **563**(7732), pp. 541–545.
 77. Li, S., Luo, J., Liu, J., and Tang, J., 2019, Self-Trapped Excitons in All-Inorganic Halide Perovskites: Fundamentals, Status, and Potential Applications, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **10**(8), pp. 1999–2007.
 78. Sharma, S. K., Padelkar, S. S., Shankar, G., Satesh, M., Jasieniak, J. J., Simonov, A. N., Alam, A., and Yella, A., 2024, HaHc (Hydroxylamine Hydrochloride) Assisted Dual Surface Passivation via Charge Neutralization and Coordination Bond Formation of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskite for Solar Cell Application, *Journal of Physical Chemistry C*, **128**(3), pp. 1024–1033.
 79. Hoyer, R. L. Z., Eyre, L., Wei, F., Brivio, F., Sadhanala, A., Sun, S., Li, W., Zhang, K. H. L., MacManus-Driscoll, J. L., Bristowe, P. D., Friend, R. H., Cheetham, A. K., and Deschler, F., 2018, Fundamental Carrier Lifetime Exceeding 1 Ms in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskite, *Advanced Materials Interfaces*, **5**(15), pp. 1–8.
 80. [80] Greul, E., Petrus, M. L., Binek, A., Docampo, P., and Bein, T., 2017, Highly Stable, Phase Pure $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskite Thin Films for

- Optoelectronic Applications, *Journal of Materials Chemistry A*, **5**(37), pp. 19972–19981.
81. Maughan, A. E., Ganose, A. M., Scanlon, D. O., and Neilson, J. R., 2019, Perspectives and Design Principles of Vacancy-Ordered Double Perovskite Halide Semiconductors, *Chemistry of Materials*, **31**(4), pp. 1184–1195.
 82. Ha, V. A., Volonakis, G., Lee, H., Zacharias, M., and Giustino, F., 2021, Quasiparticle Band Structure and Phonon-Induced Band Gap Renormalization of the Lead-Free Halide Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{InAgCl}_6$, *Journal of Physical Chemistry C*, **125**(39), pp. 21689–21700.
 83. Mir, W. J., Sheikh, T., Arfin, H., Xia, Z., and Nag, A., 2020, Lanthanide Doping in Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Spectral Shifting, Quantum Cutting and Optoelectronic Applications, *NPG Asia Materials*, **12**(1), pp. 1–9.
 84. Arfin, H., Kaur, J., Sheikh, T., Chakraborty, S., and Nag, A., 2020, $\text{Bi}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ and $\text{Bi}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ Codoped $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ Double Perovskite Near-Infrared Emitters, *Angewandte Chemie - International Edition*, **59**(28), pp. 11307–11311.
 85. Nila Nandha, K., and Nag, A., 2018, Synthesis and Luminescence of Mn-Doped $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ Double Perovskites, *Chemical Communications*, **54**(41), pp. 5205–5208.
 86. Jun, T., Sim, K., Iimura, S., Sasase, M., Kamioka, H., Kim, J., and Hosono, H., 2018, Lead-Free Highly Efficient Blue-Emitting $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ with 0D Electronic Structure, *Advanced Materials*, **30**(43), pp. 1–6.
 87. Lin, R., Guo, Q., Zhu, Q., Zhu, Y., Zheng, W., and Huang, F., 2019, All-Inorganic CsCu_2I_3 Single Crystal with High-PLQY ($\approx 15.7\%$) Intrinsic White-Light Emission via Strongly Localized 1D Excitonic Recombination, *Advanced Materials*, **31**(46), 1905079, pp. 1–7.
 88. Soares, C. C. S., Hernandez, J. S. R., Padrón Gómez, M. A. A., Machado Andrade Neto, D., Fechine, P., Ayala, A. P., and Paschoal, W. de A., 2024, Strong Electron-Phonon Coupling in Vacancy-Ordered Cs_2SnBr_6 Double Perovskite, *Journal of Materials Chemistry C*, **12**, pp. 16758–16765.
 89. Kaltzoglou, A., Antoniadou, M., Kontos, A. G., Stoumpos, C. C., Perganti, D., Siranidi, E., Raptis, V., Trohidou, K., Psycharis, V., Kanatzidis, M. G., and Falaras, P., 2016, Optical-Vibrational Properties of the Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Defect Perovskites and Hole-Transport Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry C*, **120**(22), pp. 11777–11785.
 90. Shannon, R. D., 1976, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of

- Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, **32**(5), pp. 751–767.
91. Ke, W., Stoumpos, C. C., and Kanatzidis, M. G., 2019, “Unleaded” Perovskites: Status Quo and Future Prospects of Tin-Based Perovskite Solar Cells, *Advanced Materials*, **31**(47), 1803230, pp. 1–31.
 92. Chen, L. J., Lee, C. R., Chuang, Y. J., Wu, Z. H., and Chen, C., 2016, Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Quantum Rods with High-Performance Solar Cell Application, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **7**(24), pp. 5028–5035.
 93. Wang, M., and Shi, Y., 2024, Recent Progress in All-Inorganic Tin-Based Perovskite Solar Cells: A Review, *Science China Chemistry*, **67**(4), pp. 1117–1136.
 94. Veronese, A., Patrini, M., Bajoni, D., Ciarrocchi, C., Quadrelli, P., and Malavasi, L., 2020, Highly Tunable Emission by Halide Engineering in Lead-Free Perovskite-Derivative Nanocrystals: The Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Br/I}, \text{I}$) System, *Frontiers in Chemistry*, **8**(January), pp. 1–9.
 95. Lanzetta, L., Webb, T., Zibouche, N., Liang, X., Ding, D., Min, G., Westbrook, R. J. E., Gaggio, B., Macdonald, T. J., Islam, M. S., and Haque, S. A., 2021, Degradation Mechanism of Hybrid Tin-Based Perovskite Solar Cells and the Critical Role of Tin (IV) Iodide, *Nature Communications*, **12**(1), 2853, pp. 1–11.
 96. Karmakar, A., Mukhopadhyay, S., Gachod, P. G. B., Mora-Gomez, V. A., Bernard, G. M., Brown, A., and Michaelis, V. K., 2021, Uncovering Halogen Mixing and Octahedral Dynamics in Cs_2SnX_6 by Multinuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Chemistry of Materials*, **33**(15), pp. 6078–6090.
 97. Dolzhenkov, D. S., Wang, C., Xu, Y., Kanatzidis, M. G., and Weiss, E. A., 2017, Ligand-Free, Quantum-Confined Cs_2SnI_6 Perovskite Nanocrystals, *Chemistry of Materials*, **29**(18), pp. 7901–7907.
 98. Maughan, A. E., Ganose, A. M., Bordelon, M. M., Miller, E. M., Scanlon, D. O., and Neilson, J. R., 2016, Defect Tolerance to Intolerance in the Vacancy-Ordered Double Perovskite Semiconductors Cs_2SnI_6 and Cs_2TeI_6 , *Journal of the American Chemical Society*, **138**(27), pp. 8453–8464.
 99. Kale, A. J., and Dixit, A., 2022, Vacancy Ordered Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Double Perovskites as an Absorber and Antiferromagnetic NiO with GO as a Hole Transport Layer for Highly Efficient Heterojunction Solar Cell Application, *Solar Energy*, **247**, pp. 330–345.

100. Zhu, T., Yang, Y., and Gong, X., 2020, Recent Advancements and Challenges for Low-Toxicity Perovskite Materials, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **12**(24), pp. 26776–26811.
101. Ahmed, F., Zuhair Abbas Shah, S., Ul Hassan, N., Niaz, S., Tirth, V., Hussien, M., and Parveen, A., 2024, Band Gap Engineering of Vacancy-Ordered Halide Perovskite Cs_2SnCl_6 from Substitutional Doping of Pt ($\text{Cs}_2\text{Sn}_{(1-x)}\text{Pt}_x\text{Cl}_6$ where $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1.00) and Its Effects on Thermoelectric Properties Using the First-Principles Approach, *Inorganic Chemistry Communications*, **164**, 112461, pp. 1–11.
102. Yao, Y., Zhang, S. W., Liu, Z., Wang, C. Y., Liu, P., Ma, L., Wei, G., and Kang, F., 2021, Air Stable and Highly Efficient Bi^{3+} -Doped Cs_2SnCl_6 for Blue Light-Emitting Diodes, *RSC Advances*, **11**(42), pp. 26415–26420.
103. Zhong, Y., Huang, Y. E., Deng, T., Lin, Y. T., Huang, X. Y., Deng, Z. H., and Du, K. Z., 2021, Multi-Dopant Engineering in Perovskite Cs_2SnCl_6 : White Light Emitter and Spatially Luminescent Heterostructure, *Inorganic Chemistry*, **60**(22), pp. 17357–17363.
104. Hung, L. X., Thang, P. N., Van N. H., Yen, N. H., Chinh, V. D., Van V. L., Hien, N. T. T., de Marcillac, W. D., Hong, P. N., Loan, N. T., Schwob, C., Maître, A., Liem, N. Q., Bénalloul, P., Coolen, L., and Nga, P. T., 2016, Synthesis, Structural and Optical Characterization of CdTeSe/ZnSe and CdTeSe/ZnTe Core/Shell Ternary Quantum Dots for Potential Application in Solar Cells, *Journal of Electronic Materials*, **45**(8), pp. 4425–4431.
105. Nghia, N. X., Hai, L. B., Luyen, N. T., Nga, P. T., Lieu, N. T. T., and Phan, T. L., 2012, Identification of Optical Transitions in Colloidal CdSe Nanotetrapods, *Journal of Physical Chemistry C*, **116**(48), pp. 25517–25524.
106. Thuy, U. T. D., Liem, N. Q., Thanh, D. X., Protière, M., and Reiss, P., 2007, Optical Transitions in Polarized CdSe , CdSe/ZnSe , and CdSe/CdS/ZnS Quantum Dots Dispersed in Various Polar Solvents, *Applied Physics Letters*, **91**(24), 241908, pp. 1–4.
107. Tran, T. K. C., Le, Q. P., Nguyen, Q. L., Li, L., and Reiss, P., 2010, Time-Resolved Photoluminescence Study of $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ Nanocrystals, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, **1**(2), 025007, pp. 1–6.
108. Thuy, U. T. D., Thuy, P. T., Liem, N. Q., Li, L., and Reiss, P., 2010, Comparative Photoluminescence Study of Close-Packed and Colloidal InP/ZnS Quantum Dots, *Applied Physics Letters*, **96**(7), 073102, pp. 1–4.
109. Son, B. H. X., Doan, T. T., Tri, L. N. H., Khue, L. D., Thu, D. H. T., Ha, C.

- L., Pham, D., Kim, V. O. T., Tung, B. S., Tran, N. T., Khuyen, B. X., Lam, V. D., Son, N. H., Son, H. T., and Le, V. Q., 2024, Spatial Photoluminescence and Lifetime Mappings of Quasi-2D Perovskites Coupled with a Dielectric Metasurface, *Optics Letters*, **49**(9), pp. 2465-2468.
110. Do, K. D., Nguyen, T. T., Nguyen, T. T., Le, L. K., Doan, T. L. H., Nguyen, H. H., Tran, C. K. T., Phan, T. B., Hoang, H. C., Truong, T. T., Dang, L. S., and Nguyen-Tran, T., 2024, Synthesis and Characterization of a Dion–Jacobson Two-Dimensional Perovskite, *Journal of Materials Science*, **59**(17), pp. 7273–7282.
 111. Nguyen, T. T., Hoang, H. C., Truong, T. T., Do, K. D., Le, D. N., Tran, C. K. T., Le, L. K., and Dang, L. S., 2024, A Comparative Simulation Study of Light–Matter Coupling in 1D Photonic Crystals with 2D Perovskite Active Layer, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **9**(3), 10766, pp. 1–9.
 112. Nguyen, V. A., Wu, Y., Ha Do, T. T., Dieu Nguyen, L. T., Sergeev, A. A., Zhu, D., Valuckas, V., Pham, D., Son Bui, H. X., Hoang, D. M., Tung, B. S., Khuyen, B. X., Nguyen, T. B., Nguyen, H. S., Lam, V. D., Rogach, A. L., Ha, S. T., and Le-Van, Q., 2024, Micrometer-Resolution Fluorescence and Lifetime Mappings of CsPbBr₃ Nanocrystal Films Coupled with a TiO₂ Grating, *Journal of Physical Chemistry Letters*, pp. 11291–11299.
 113. Dao, Q. D., Fujii, A., Tsuji, R., and Ozaki, M., 2019, Highly Efficient Perovskite Solar Cell Utilizing a Solution-Processable Tetrabenzoporphyrin Hole Transport Material with p-Type Dopants, *Applied Physics Express*, **12**(11), 112009, pp. 1–5.
 114. Lien, T. D. T., Dai, N. T., Thanh, N. T., Phuc. V. P., Oanh, T. T. N., Long, P. D., Hoi, V. P., and Chi, L. H., 2019, Tin Fluoride Assisted Growth of Air Stable Perovskite Derivative Cs₂SnI₆ Thin Film as a Hole Transport Layer, *Materials Research Express*, **6**(11), 116442, pp. 1–9.
 115. Dang, T. C., Le, H. C., Pham, D. L., Nguyen, S. H., Nguyen, T. T. O., Nguyen, T. T., and Nguyen, T. D., 2019, Synthesis of Perovskite Cs₂SnI₆ Film via the Solution Processed Approach: First Study on the Photoelectrochemical Water Splitting Application, *Journal of Alloys and Compounds*, **805**, pp. 847–851.
 116. Ashfaq, A., Tahir, S., Mushtaq, S., Alqurashi, R. S., Haneef, M., Almousa, N., Rehman, U. ur, and Bonilla, R. S., 2023, Comparative Performance Analysis of Cs₂TiX₆ (X = Br[−], Cl[−], I[−]) Lead-Free Perovskite Solar Cells Incorporating

- Single, Double and Triple Layer Halides by SCAPS –1D, *Materials Today Communications*, **35**, 106016, pp. 1–14.
117. Wang, S., Yousefi Amin, A. A., Wu, L., Cao, M., Zhang, Q., and Ameri, T., 2021, Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Stability, and Optoelectronic Applications, *Small Structures*, **2**(3), 2000124, pp. 1–33.
 118. Ferreira, I., Magalhães, L., Carvalho, T., Schiavon, M., Li, X., Shi, J., Chen, J., Tan, Z., Lei, H., Ferreira, I., Magalhães, L., Carvalho, T., and Schiavon, M., 2024, Lead-Free Halide Double Perovskites Nanomaterials: Fundamentals, Recent Advances and Perspectives, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **16**(12), e-20240092, pp. 1–24.
 119. Han, X., Liang, J., Yang, J. H., Soni, K., Fang, Q., Wang, W., Zhang, J., Jia, S., Martí, A. A., Zhao, Y., and Lou, J., 2019, Lead-Free Double Perovskite Cs_2SnX_6 : Facile Solution Synthesis and Excellent Stability, *Small*, **15**(39), 1901650, pp. 1–7.
 120. Karim, M. M. S., Ganose, A. M., Pieters, L., Winnie Leung, W. W., Wade, J., Zhang, L., Scanlon, D. O., and Palgrave, R. G., 2019, Anion Distribution, Structural Distortion, and Symmetry-Driven Optical Band Gap Bowing in Mixed Halide Cs_2SnX_6 Vacancy Ordered Double Perovskites, *Chemistry of Materials*, **31**(22), pp. 9430–9444.
 121. Farfan, H. I., Roa, K. L., and Castro, H. F., 2023, Advances in Hybridised and Inorganic Composite Metal Halide Perovskites: A Review, *Opto-Electronics Review*, **31**(4), e148221, pp. 1–12.
 122. Murugan, S., and Lee, E. C., 2023, Recent Advances in the Synthesis and Application of Vacancy-Ordered Halide Double Perovskite Materials for Solar Cells: A Promising Alternative to Lead-Based Perovskites, *Materials*, **16**(15), 5275, pp. 1–25.
 123. Cao, F., and Li, L., 2021, Progress of Lead-Free Halide Perovskites: From Material Synthesis to Photodetector Application, *Advanced Functional Materials*, **31**(11), 2008275, pp. 1–15.
 124. Yang, B., and Han, K., 2019, Charge-Carrier Dynamics of Lead-Free Halide Perovskite Nanocrystals, *Accounts of Chemical Research*, **52**(11), pp. 3188–3198.
 125. Zhang, Q., He, M., Wan, Q., Zheng, W., Liu, M., Zhang, C., Liao, X., Zhan, W., Kong, L., Guo, X., and Li, L., 2022, Suppressing Thermal Quenching of Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Constructing a Wide-Bandgap Surface Layer for Achieving Thermally Stable White Light-Emitting Diodes,

- Chemical Science*, **13**(13), pp. 3719–3727.
126. Hun, C. M., Tien, C. H., Lee, K. L., Lai, H. Y., and Chen, L. C., 2021, The Effects of Temperature on the Growth of a Lead-Free Perovskite-like $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ Single Crystal for an Msm Photodetector Application, *Sensors*, **21**(13), 4475, pp. 1–12.
 127. Ullah, S., Wang, J., Yang, P., Liu, L., Khan, J., Yang, S. E., Xia, T., Guo, H., and Chen, Y., 2021, Lead-Free Cs_2SnI_6 Perovskites for Optoelectronic Applications: Recent Developments and Perspectives, *Solar RRL*, **5**(5), 2000830, pp. 1–26.
 128. Lai, C. F., Chang, Y. C., and Tien, Y. C., 2021, Stable Lead-Free Cesium Tin Halide Double-Perovskite Nanocrystals Embedded in Polydimethylsiloxane for Candlelight Light-Emitting Diodes, *ACS Applied Nano Materials*, **4**(2), pp. 1924–1931.
 129. Zhou, J., Luo, J., Rong, X., Wei, P., Molokeev, M. S., Huang, Y., Zhao, J., Liu, Q., Zhang, X., Tang, J., and Xia, Z., 2019, Lead-Free Perovskite Derivative $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ Single Crystals for Narrowband Photodetectors, *Advanced Optical Materials*, **7**(10), 1900139, pp. 1–7.
 130. Xu, H., Yuan, H., Duan, J., Zhao, Y., Jiao, Z., and Tang, Q., 2018, Lead-Free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_{3-x}\text{I}_x$ Perovskite Quantum Dots for Mesoscopic Solar Cell Applications, *Electrochimica Acta*, **282**, pp. 807–812.
 131. Zhu, W., Xin, G., Wang, Y., Min, X., Yao, T., Xu, W., Fang, M., Shi, S., Shi, J., and Lian, J., 2018, Tunable Optical Properties and Stability of Lead Free All Inorganic Perovskites ($\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$), *Journal of Materials Chemistry A*, **6**(6), pp. 2577–2584.
 132. Ghosh, S., Paul, S., and De, S. K., 2018, Control Synthesis of Air-Stable Morphology Tunable Pb-Free Cs_2SnI_6 Perovskite Nanoparticles and Their Photodetection Properties, *Particle and Particle Systems Characterization*, **35**(9), 1800199, pp. 1–6.
 133. Bragg, W. H., 1913, The Reflection of X-Rays by Crystals [3], *Nature*, **91**(2280), pp. 428–438.
 134. Prabhu, Y. T., Rao, K. V., Kumar, V. S. S., and Kumari, B. S., 2014, X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation, *World Journal of Nano Science and Engineering*, **04**(01), pp. 21–28.
 135. Hohenberg, P., and Kohn, W., 1964, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, **136**(3B), pp. B864–B871.

136. Sholl, D. S., and Steckel, J. A., 2009, Density Functional Theory: A Practical Introduction, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, pp. 1–238.
137. Kohn, W., Becke, A. D., and Parr, R. G., 1996, Density Functional Theory of Electronic Structure, *Journal of Physical Chemistry*, **100**(31), pp. 12974–12980.
138. Slater, J. C., and Krutter, H. M., 1935, The Thomas-Fermi Method for Metals, *Physical Review*, **47**(7), pp. 559–568.
139. Kohn, W., and Sham, L. J., 1965, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, **140**(4A), pp. A1133–1138.
140. Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M., 1996, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*, **77**(18), pp. 3865–3868.
141. Chadi, D. J., 1977, Special Points for Brillouin-Zone Integrations, *Physical Review B*, **16**(4), pp. 1746–1747.
142. Brik, M. G., and Kityk, I. V., 2011, Modeling of Lattice Constant and Their Relations with Ionic Radii and Electronegativity of Constituting Ions of A_2XY_6 Cubic Crystals ($A=K, Cs, Rb, Tl$; $X=tetravalent\ Cation$, $Y=F, Cl, Br, I$), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **72**(11), pp. 1256–1260.
143. Le, A. T., Dinh, T. B., Do, T. A. T., Ho, T. G., Le, D. M., and Man, M. T., 2022, Lattice Dynamics of Double Perovskite Cs_2SnCl_6 from First Principles and Experimental Studies, *Materials Letters*, **309**, 131386, pp. 1–4.
144. Alade, I. O., Olumegbon, I. A., and Bagudu, A., 2020, Lattice Constant Prediction of A_2XY_6 Cubic Crystals ($A = K, Cs, Rb, Tl$; $X = Tetravalent\ Cation$; $Y = F, Cl, Br, I$) Using Computational Intelligence Approach, *Journal of Applied Physics*, **127**(1), 015303, pp. 1–9.
145. Torres, D., and Freire, J., 1997, Lattice Dynamics of Crystals Having Structure, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **56**(13), pp. 7763–7766.
146. Nait Amar, M., Ghriga, M. A., Ben Seghier, M. E. A., and Ouaer, H., 2020, Prediction of Lattice Constant of A_2XY_6 Cubic Crystals Using Gene Expression Programming, *Journal of Physical Chemistry B*, **124**(28), pp. 6037–6045.
147. Bhat, A. A., Khandy, S. A., Ali, A. M., and Tomar, R., 2023, Photoluminescence Emission Studies on a Lanthanum-Doped Lead Free Double Halide Perovskite, $La:Cs_2SnCl_6$, *Journal of Physical Chemistry*

- Letters*, **14**(21), pp. 5004–5012.
148. Yuan, G., Huang, S., Qin, S., Wu, X., Ding, H., and Lu, A., 2019, Structural, Optical, and Thermal Properties of $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ Mixed Perovskite Solid Solutions, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2019**(20), pp. 2524–2529.
 149. Rahim, W., Cheng, A., Lyu, C., Shi, T., Wang, Z., Scanlon, D. O., and Palgrave, R. G., 2020, Geometric Analysis and Formability of the Cubic A_2BX_6 Vacancy-Ordered Double Perovskite Structure, *Chemistry of Materials*, **32**(22), pp. 9573–9583.
 150. Papatheodorou, G. N., 1976, Raman Spectroscopic Studies of Yttrium (III) Chloride-Alkali Metal Chloride Melts and of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ and YCl_3 Solid Compounds, *The Journal of Chemical Physics*, **66**(7), pp. 2893–2900.
 151. De Jong, M., Seijo, L., Meijerink, A., and Rabouw, F. T., 2015, Resolving the Ambiguity in the Relation between Stokes Shift and Huang-Rhys Parameter, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**(26), pp. 16959–16969.
 152. Huang, L. Y., and Lambrecht, W. R. L., 2013, Electronic Band Structure, Phonons, and Exciton Binding Energies of Halide Perovskites CsSnCl_3 , CsSnBr_3 , and CsSnI_3 , *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **88**(16), 165203, pp. 1–12.
 153. Yang, X., Wang, Y., Jiang, J., Li, M., Tang, Z., Cai, H., Zhang, F., and Wu, X., 2020, Composition Effects on Structure and Optical Properties in Double Perovskite Derivatives Semiconductors $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0-6$), *APL Materials*, **8**(2), pp. 1–8.
 154. Hoang, M. H., Le, D. M., Le, A. T., Nguyen, Q. K., Do, T. A. T., Ho, T. G., and Man, M. T., 2024, Lattice Dynamics and Self-Trapped Excitons in the Cs_2SnBr_6 Double Perovskites, *Journal of Physics Condensed Matter*, **36**(28), 285901, pp. 1–7.
 155. Liu, J., Zhao, Y., Liu, J., Wang, S., Cheng, Y., Ji, M., Zhou, Y., Xu, M., Hao, W., and Zhang, J., 2015, From Cu_2S Nanocrystals to Cu Doped CdS Nanocrystals through Cation Exchange: Controlled Synthesis, Optical Properties and Their p-Type Conductivity Research, *Science China Materials*, **58**(9), pp. 693–703.
 156. Chen, B., Chen, R., and Huang, B., 2023, Strong Electron–Phonon Coupling Induced Self-Trapped Excitons in Double Halide Perovskites, *Advanced Energy and Sustainability Research*, **4**(9), 2300018, pp. 1–10.
 157. Rondiya, S. R., Jagt, R. A., Macmanus-Driscoll, J. L., Walsh, A., and Hoye, R.

- L. Z., 2021, Self-Trapping in Bismuth-Based Semiconductors: Opportunities and Challenges from Optoelectronic Devices to Quantum Technologies, *Applied Physics Letters*, **119**(22), 220501, pp. 1–11.
158. Caicedo-Dávila, S., Cohen, A., Motti, S. G., Isobe, M., McCall, K. M., Grumet, M., Kovalenko, M. V., Yaffe, O., Herz, L. M., Fabini, D. H., and Egger, D. A., 2024, Disentangling the Effects of Structure and Lone-Pair Electrons in the Lattice Dynamics of Halide Perovskites, *Nature Communications*, **15**(1), 4184, pp. 1–10.
 159. Laranjeira, J. A. S., Azevedo, S. A., La Porta, F. A., Ferrer, M. M., Longo, E., and Sambrano, J. R., 2024, Exploring the Halide Exchange Engineering on Lead-Free $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_{6-\delta}\text{Br}_\delta$ Mixed-Halide Double Perovskite: A DFT Study , *The Journal of Physical Chemistry C*, **128**(28), pp. 11858–11869.
 160. Amaya Suazo, F. J., Shaji, S., Avellaneda, D. A., Aguilar-Martínez, J. A., and Krishnan, B., 2020, Single Step Deposition of $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ Thin Films with Uniform Morphology, Composition and High Air Stability, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **115**, 105115, pp. 1–11.
 161. Wang, Y., Quintana, X., Kim, J., Guan, X., Hu, L., Lin, C.-H., Jones, B. T., Chen, W., Wen, X., Gao, H., and Wu, T., 2020, Phase Segregation in Inorganic Mixed-Halide Perovskites: From Phenomena to Mechanisms, *Photonics Research*, **8**(11), pp. A56–A71.
 162. Sarkar, S., 2021, All-Inorganic Halide Perovskite Nanocrystals: Future Prospects and Challenges to Go Lead Free, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, **218**(14), 2100185, pp.1–31.
 163. Niemann, R. G., Kontos, A. G., Palles, D., Kamitsos, E. I., Kaltzoglou, A., Brivio, F., Falaras, P., and Cameron, P. J., 2016, Halogen Effects on Ordering and Bonding of CH_3NH_3^+ in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Hybrid Perovskites: A Vibrational Spectroscopic Study, *Journal of Physical Chemistry C*, **120**(5), pp. 2509–2519.
 164. Bera, S., Saha, A., Mondal, S., Biswas, A., Mallick, S., Chatterjee, R., and Roy, S., 2022, Review of Defect Engineering in Perovskites for Photovoltaic Application, *Materials Advances*, **3**(13), pp. 5234–5247.
 165. Feng, X., Li, Y., Liu, B., Tong, C., Long, M., Cai, M., and Yang, J., 2024, Iodide Vacancy Defects Clustering in Pairs Rather Than in Isolation in a Lead Iodide Perovskite: Identification, Origin, and Implications, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **15**(8), pp. 2209–2215.
 166. Xia, D., Xuan, W., Nairui, X., Yehua, T., Chengxiao, P., and Ke-Fan, W.,

- 2022, Atomic Structure, Electronic Structure and Optical Absorption of Inorganic Perovskite Compounds $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-n}\text{X}_n$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}; n = 0 \sim 6$): A First-Principles Study, *Solar Energy*, **245**, pp. 25–36.
167. Drozdowski, D., Gągor, A., Stefańska, D., Zaręba, J. K., Fedoruk, K., Mączka, M., and Sieradzki, A., 2022, Three-Dimensional Methylhydrazinium Lead Halide Perovskites: Structural Changes and Effects on Dielectric, Linear, and Nonlinear Optical Properties Entailed by the Halide Tuning, *Journal of Physical Chemistry C*, **126**(3), pp. 1600–1610.
168. Gao, Z., Lyu, P., Xu, C., and Sun, L., 2023, Enhanced Free-Exciton Luminescence in $\text{Cs}_2\text{SnBr}_{6-x}\text{I}_x$: A First-Principles Study, *Chemical Engineering Journal*, **458**, 141533, pp. 1–9.
169. Pan, Z., Liu, B., Wang, B., Liu, Y., Si, T., Yi, W., Wu, Y., Li, J., and Cao, B., 2021, Lead-Free Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Nanocrystals in Mesoporous SiO_2 with More Stable Emission from VIS to NIR Light, *Chemical Physics Letters*, **782**, 139023, pp. 1–8.