

**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**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9 44 01 23

Hà Nội - 2025

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

Người hướng dẫn khoa học:

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

Phản biện 1: PGS. TS. Nguyễn Duy Cường

Phản biện 2: PGS. TS. Nguyễn Hoàng Nam

Phản biện 3: PGS. TS. Nguyễn Thanh Bình

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 9 giờ 00, ngày 28 tháng 08 năm 2025

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Chất bán dẫn perovskite halogen kim loại (MHP) đang được nghiên cứu rộng rãi nhờ đặc tính quang điện vượt trội, nhưng các MHP chứa chì gây nên những lo ngại về độc tính và độ ổn định đối với các thiết bị ứng dụng. Việc thay thế chì bằng các kim loại an toàn hơn như thiếc mang lại thách thức về hiệu suất quang học nhờ sự dễ dàng oxy hóa của ion Sn^{2+} lên Sn^{4+} . Nghiên cứu các tinh thể Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) với khả năng duy trì tính chất quang học và phát xạ dải rộng nhờ các trạng thái exciton tự bẫy, sẽ giải quyết được các vấn đề ổn định và độc tính, đồng thời mở ra những tiềm năng ứng dụng mới trong công nghệ quang điện. Chính vì vậy, nghiên cứu về vật liệu perovskite Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) có ý nghĩa quan trọng và cấp thiết trong việc phát triển các vật liệu quang điện mới.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

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

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 .

3. Các nội dung nghiên cứu chính 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 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$);

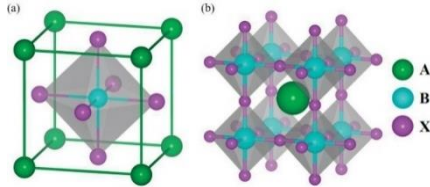
Ảnh hưởng của các gốc halogen lên đặc trưng quang của các cấu trúc tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$);

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU PEROVSKITE

HALOGEN KIM LOẠI

1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu Perovskite

Cấu trúc perovskite có công thức ABX_3 , cation A nằm ở các đỉnh của ô mạng lập phương, cation B ở tâm khối, và anion X ở tâm mặt (Hình 1.1).



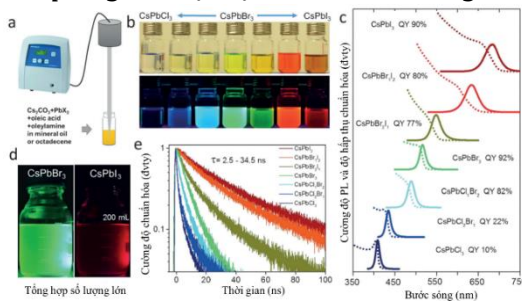
Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể perovskite ABX_3 : (a) cấu trúc tinh thể trong ô mạng cơ sở; (b) siêu ô mạng gồm 8 khối bát diện BX_6 ở các đỉnh.

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

Tinh thể perovskite halogen kim loại (MHP) có cấu trúc tương tự perovskite oxit ABX_3 , trong đó vị trí A thường là các ion kim loại hóa trị I (cesium, rubidium), hoặc các phân tử hữu cơ (methylammonium và formamidinium). Vị trí B là các cation kim loại hóa trị II (chì, thiếc, gecmani, bismuth, antimon), và vị trí X là các anion halogen (clorua, bromua, iotua).

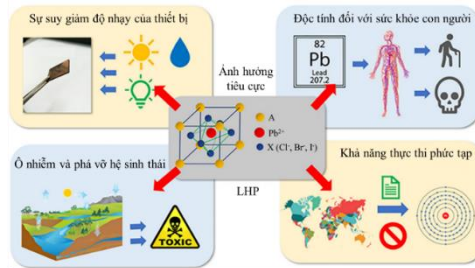
1.3. Tính chất quang của vật liệu perovskite kim loại

1.3.1. Tính chất quang của vật liệu Perovskite halogen chì



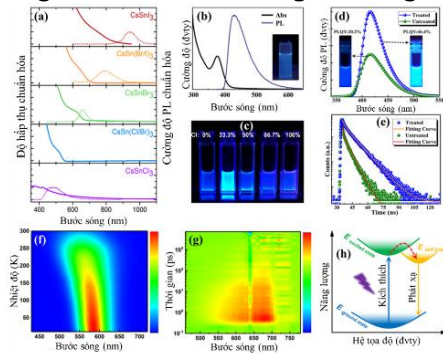
Hình 1.2. a) Phương pháp siêu âm tổng hợp $CsPbX_3$, b) Ảnh chụp các dung dịch keo $CsPbX_3$ dưới ánh sáng mặt trời (trên) và ánh sáng UV 367 nm (dưới), c) Phổ UV/Vis và PL và PLQY, d) các mẫu $CsPbBr_3$ và $CsPbI_3$ dưới ánh sáng UV, e) động học phân rã huỳnh quang.

Các vật liệu perovskite halogen chứa chì (LHP) với công thức APbX_3 có hiệu suất cao nhờ vào tính chất quang điện vượt trội như hệ số hấp thụ ánh sáng lớn, độ linh động điện tử và lỗ trống cao, thời gian sống dài, độ dài khuếch tán hạt tải lớn, mật độ bẫy hạt tải thấp, năng lượng liên kết exciton nhỏ và năng lượng Urbach thấp. Những tính chất này giúp tăng cường hiệu suất và ổn định của các thiết bị quang điện (Hình 1.17). Tuy nhiên, sự có mặt của Pb trong các vật liệu LHP có những tác động đối với con người và môi trường (Hình 1.18).



Hình 1.3. Sơ đồ minh họa những tác động của Pb trong các vật liệu LHP.

1.3.2. Tính chất quang của Perovskite halogen không chì

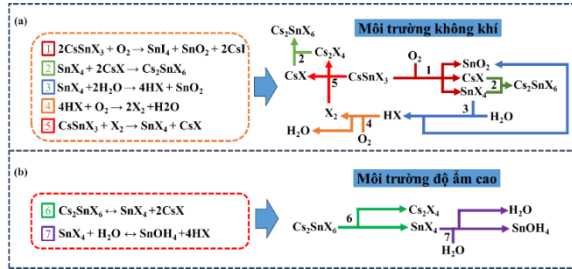


Hình 1.4. (a-b) Phổ hấp thụ và PL của CsSnX_3 , và $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, (c) các QD $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2(\text{Cl}/\text{Br})_9$ dưới ánh sáng UV, (d) Phổ PL của QD $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ có và không có xử lý bằng nước, (e) Phân rã PL theo thời gian của QD $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ có và không có xử lý bằng nước, (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 .

Các vật liệu perovskite không chì (LFHP) kép đang thu hút sự chú ý nhờ tính ổn định và an toàn cao hơn so với các vật liệu LHP. Việc thay thế ion chì hóa trị hai bằng cặp cation hóa trị ba và một, đã tạo ra cấu trúc perovskite kép, với số ô mạng đơn vị gấp đôi so với LHP APbX_3 . Các tinh thể LFHP như A_2SnI_6 ($\text{A} = \text{Cs}, \text{MA}$), Cs_2PdBr_6 và Cs_2TiBr_6 đang được nghiên cứu trong lĩnh vực quang điện nhờ vào tính chất quang đặc biệt, hứa hẹn có thể thay thế LHP trong các ứng dụng quang điện.

1.2.3. Tính chất quang của Perovskite halogen thiếc

Perovskite halogen thiếc (THP) là một lựa chọn tiềm năng thay thế perovskite chứa chì (LHP) nhờ thiếc (Sn) có cấu hình electron và bán kính ion tương tự chì, giúp các nano tinh thể (NC) THP duy trì tính chất quang điện tương tự LHP. Một ưu điểm quan trọng khác là Sn có thể phân hủy thành SnO_2 không độc hại khi tiếp xúc với nước và không khí, đáp ứng xu hướng phát triển vật liệu thân thiện với môi trường (Hình 1.25).

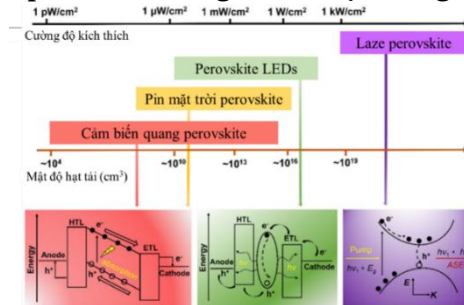


Hình 1.5. (a) Cơ chế suy giảm tuần hoàn của NC CsSnI_3 trong không khí, (b)

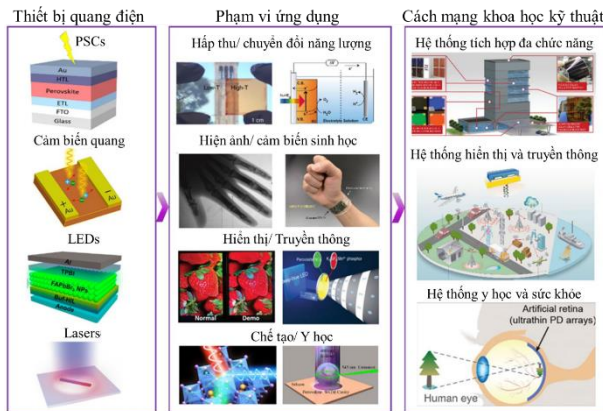
Cơ chế suy giảm tuần hoàn của NC Cs_2SnI_6 trong môi trường độ ẩm cao.

Về quang học và điện tử, NC THP có hệ số hấp thụ cao, thời gian sống dài và độ linh động hạt tải tốt. Đặc biệt, vì Sn có độ âm điện cao hơn Pb, THP thường có vùng cấm hẹp, khoảng 1,2 eV [122]. Tương tác điện tử-phonon không chỉ tăng khả năng biến dạng của mạng tinh thể mà còn tạo ra các trạng thái kích thích tạm thời (STE), phát ra ánh sáng với dải phổ rộng và dịch chuyển Stokes lớn khi tái hợp. Hiểu rõ quá trình hình thành và phát triển STE là rất quan trọng để tối ưu hóa hiệu suất các thiết bị dựa trên NC Cs_2SnBr_6 , mở ra tiềm năng ứng dụng trong thiết bị phát quang, cảm biến và năng lượng mặt trời.

1.4. Ứng dụng của perovskite halogen kim loại không chì



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



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

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

2.1. Phương pháp tổng hợp vật liệu

2.1.1. Hóa chất và điều kiện phản ứng

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

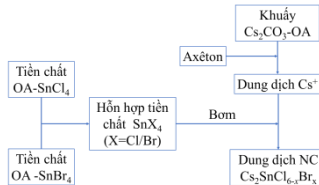
Phương pháp thủy nhiệt đã được sử dụng để tổng hợp các NC Cs_2SnX_6 ($X=Cl, Br$) với quy trình được minh họa ở Hình 2.1



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

2.1.3. Tổng hợp vật liệu tinh thể perovskite $Cs_2SnCl_{6-x}Br_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)

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



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

2.1.4. Lựa chọn nhiệt độ chế tạo

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

2.2.1. Kỹ thuật phân tích cấu trúc hình thái

2.2.2. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng

2.2.3. Phân tích cấu trúc tinh thể

2.2.4. Phương pháp phổ dao động

2.2.5. Các đặc trưng quang phổ

2.2.6. Thời gian sống huỳnh quang

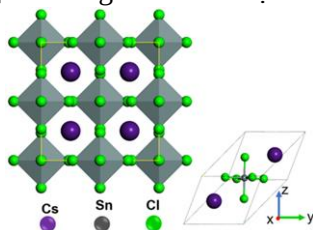
2.3. Phương pháp tính toán

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

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

3.1.1. Đặc trưng về cấu trúc tinh thể

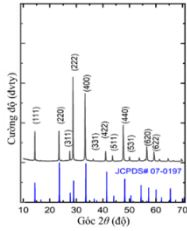
Cấu trúc tinh thể của Cs_2SnX_6 là một dạng đặc biệt của perovskite kép ($\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$), trong đó vị trí B trong mạng perovskite lập phương ABX_3 bị khuyết một nửa khối bát diện $[\text{BX}_6]$ xen kẽ. Ô đơn vị chứa tám cation Cs^+ và bốn anion $[\text{SnX}_6]^{2-}$ ở các góc và tâm mặt như minh họa ở Hình 3.1.



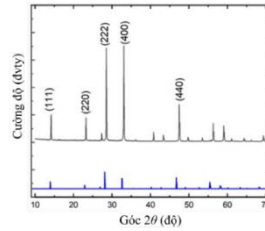
Hình 3.1. Minh họa cấu trúc và ô cơ sở của tinh thể Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Kết quả khảo sát XRD của các tinh thể Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 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. Mẫu Cs_2SnCl_6 (Hình 3.2) với các đỉnh nhiễu xạ ở các góc 13.5° , 23.6° , 29.7° , 33.4° , 36.6° , 41.2° , 43.7° , 47.8° , 50.1° , 53.9° , 56.7° và 59.4° , tương ứng với các chỉ số Miller (111), (220), (331), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (533), (620) và (622).

Tinh thể Cs_2SnBr_6 (Hình 3.3) có các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các mặt tinh thể (111), (220), (222), (400), (422), (440), (622), và (444) ở các góc nhiễu xạ lần lượt là 14.3° , 23.4° , 28.6° , 33.1° , 40.9° , 47.5° , 56.4° và 59.3° . Hằng số mạng tinh thể của các mẫu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) lần lượt là $10,3 \text{ \AA}$ (Cs_2SnCl_6) và $10,7 \text{ \AA}$ (Cs_2SnBr_6). Bảng 3.1 so sánh các giá trị hằng số mạng thu được trong nghiên cứu này với các kết quả đã công bố, từ đó khẳng định tính đúng đắn và độ tin cậy của quá trình phân tích XRD.



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



Hình 3.3. Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Cs_2SnBr_6 .

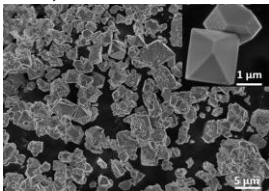
Bảng 3.1. Một số thông số về hằng số mạng và độ dài liên kết các nguyên tử trong cấu trúc của các mẫu tinh thể perovskite Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

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) [83]
Cs_2SnCl_6	10,3; 10,39 ^a ; 10,39 ^b ; 10,38 ^c	10,3	4,46	3,48	3,41	3,41; 2,48 ^e	4,82 2,75
Cs_2SnBr_6	10,7; 10,74 ^b ; 10,83 ^c ; 10,86 ^d	10,7	4,66	3,68	3,54	3,54; 2,61 ^e	5,01 2,94

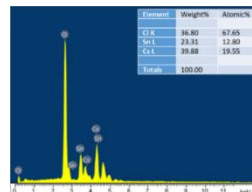
^a[161], ^b[7], ^c[83], ^d[162], ^e[83]

3.1.2. Đặc trưng cấu trúc hình thái

Ảnh SEM của mẫu Cs_2SnCl_6 (Hình 3.4) cho thấy các hạt có hình dạng bát diện với kích thước trung bình khoảng 1,5 μm . Sự phân bố các nguyên tố trong tinh thể Cs_2SnCl_6 được phân tích bằng phổ EDX (Hình 3.5).

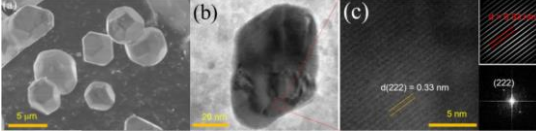


Hình 3.4. Ảnh SEM của mẫu Cs_2SnCl_6 .

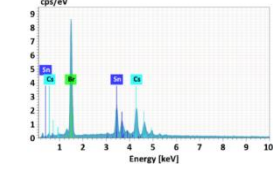


Hình 3.5. Phổ EDX của mẫu tinh thể Cs_2SnCl_6 .

Ảnh SEM của mẫu Cs_2SnBr_6 (Hình 3.6 (a)) cho thấy mẫu có hình dạng bát diện với kích thước hạt trung bình khoảng 3 μm . Hình ảnh HRTEM và FFT của mẫu (Hình 3.6 (b) và (c)) cho thấy mặt mạng (222) với khoảng cách $d = 0,33 \text{ nm}$. Kết quả phân tích phổ EDS (Hình 3.7) của mẫu Cs_2SnBr_6 với thành phần nguyên tố: 19,79% Cs, 11,30% Sn và 68,92% Br.



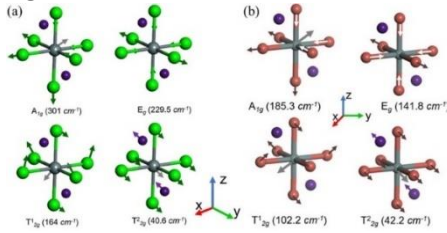
Hình 3.6. (a) Ảnh SEM, (b-c) Ảnh HRTEM và biến đổi FFT của mẫu Cs_2SnBr_6 .



Hình 3.7. Phổ EDS của tinh thể Cs_2SnBr_6 .

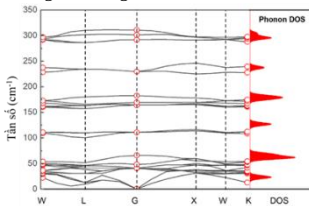
3.2. Tính chất phổ dao động của các tinh thể Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)

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

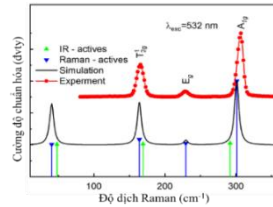


Hình 3.8. Các chế độ dao động của tinh thể (a) Cs_2SnCl_6 ; (b) Cs_2SnBr_6 .

Ô cơ sở của Cs_2SnCl_6 chứa 58 nguyên tử và 10 chế độ phonon của nó tại tâm vùng Brillouin được phân loại dựa trên đối xứng nhóm O_h là $A_{1g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g} + 4T_{1u} + T_{2u}$ (Hình 3.8).



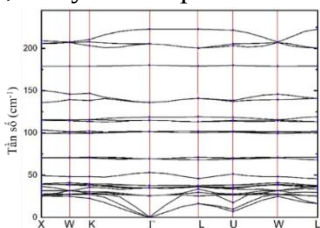
Hình 3.9. Sự tán sắc phonon của mẫu Cs_2SnCl_6 .



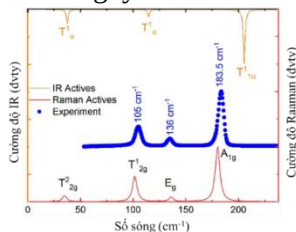
Hình 3.10. Phổ Raman tính toán và thực nghiệm của mẫu Cs_2SnCl_6 .

Kết quả tính toán sự tán sắc phonon và phonon DOS của tinh thể Cs_2SnCl_6 được trình bày trong Hình 3.9. Các đặc trưng dao động của mẫu Cs_2SnCl_6 (Hình 3.10), cho thấy các mode dao động với các đối xứng A_{1g} , E_g , và hai mode dao động T_{2g} (T_{2g}^1 và T_{2g}^2). Các đỉnh Raman thu được từ thực nghiệm được làm khớp bằng ba hàm Lorentzian, cho thấy sự lệch nhỏ khoảng 5 cm^{-1} so với lý thuyết.

Đối với mẫu Cs_2SnBr_6 , sự tán sắc phonon phức tạp hơn so với Cs_2SnCl_6 như thể hiện trong Hình 3.11. Điều này cho thấy sự phân bố định xứ rõ rệt của các mode phonon, đặc biệt trong vùng tần số thấp dưới 45 cm^{-1} , chủ yếu liên quan đến các dao động từ các nguyên tử Cs.



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



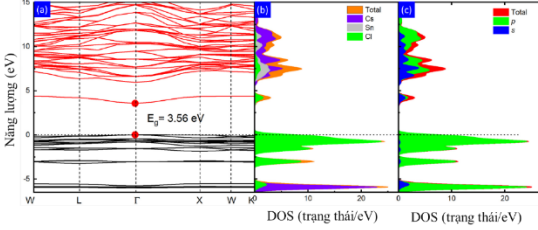
Hình 3.12. Phổ Raman tính toán và thực nghiệm của tinh thể Cs_2SnBr_6 .

Phân tích phonon của Cs_2SnBr_6 cho thấy mode T_{1u} (208 cm^{-1}) phản ánh đối xứng kéo giãn Sn-Br, và uốn Br-Sn-Br (116 cm^{-1}). Dao động $44,8 \text{ cm}^{-1}$ liên quan đến $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ và Cs^+ , trong khi các chế độ T_{2g}^2 ($42,2 \text{ cm}^{-1}$) và T_{2g}^1 ($102,2 \text{ cm}^{-1}$) lần lượt liên quan đến Cs^+ và uốn Br-Sn-Br. Các mode E_g và A_{1g} lần lượt là $141,8 \text{ cm}^{-1}$ và $185,3 \text{ cm}^{-1}$.

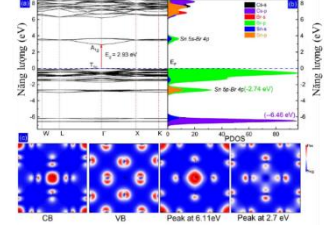
3.3. Tính chất điện của các mẫu Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)

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

Cấu trúc vùng năng lượng và DOS của mẫu Cs_2SnBr_6 (Hình 3.15) cho thấy vùng cấm trực tiếp (2,93 eV) tại điểm Γ , với đáy CB từ quỹ đạo Sn 5s và Br 4p, và đỉnh VB từ quỹ đạo Br 4p (T_{1g}). Sự lai hóa giữa Sn 5s và Br 4p tạo đặc trưng A_{1g} (Hình 3.16(b)).

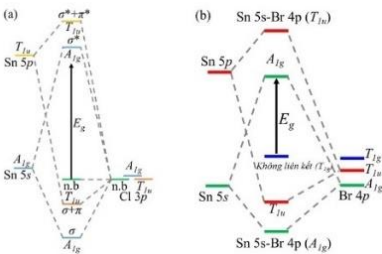


Hình 3.13. (a) Cấu trúc vùng năng lượng, (b,c) mật độ các trạng thái (DOS) tổng và riêng phần của mẫu Cs_2SnCl_6 .

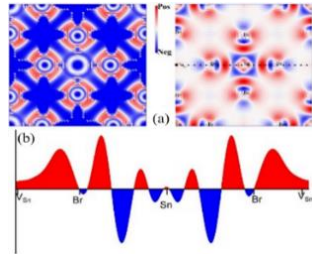


Hình 3.14. (a) Cấu trúc vùng, (b) mật độ trạng thái của mẫu Cs_2SnBr_6 , (c) trạng thái lai hóa giữa quỹ đạo Sn 5s và Br 4p đặc trưng A_{1g} , và mật độ điện tích một phần của quỹ đạo CB và VB.

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



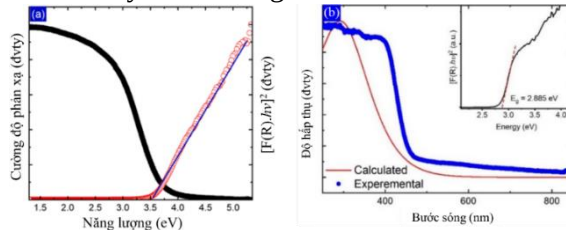
Hình 3.15. Sự tương tác giữa các quỹ đạo Sn và X trong tinh thể: (a) Cs_2SnCl_6 ; (b) Cs_2SnBr_6 .



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

3.4. Tính chất quang của tinh thể perovskite Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Phổ hấp thụ của các mẫu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (Hình 3.18) không thể hiện được đỉnh hấp thụ exciton rõ ràng. Phương pháp Tauc được sử dụng để xác định E_g được thể hiện ở Hình 3.17 (a) đối với mẫu Cs_2SnCl_6 , và hình nhỏ bên trong Hình 3.17 (b) với mẫu Cs_2SnBr_6 . Kết quả độ rộng vùng cấm E_g của các mẫu Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) từ Bảng 3.3 cho thấy có sự khác biệt nhỏ giữa giá trị thực nghiệm và lý thuyết, và xu hướng độ rộng vùng cấm giảm khi thay thế Cl bằng Br.



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

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

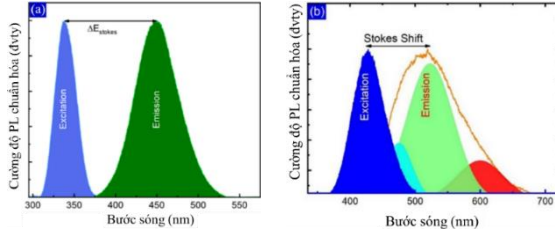
Mẫu	E_g thực nghiệm (eV)	E_g lý thuyết (eV)	E_g tham khảo (eV)	Kích thước μm
Cs_2SnCl_6	3,55	3,56	3,18 [17]; 3,88 [15]; 3,9 [89]	1,8 [17]; 5,0 [15]; 4,0 [89].
Cs_2SnBr_6	2,88	2,93	2,7 [89]; 2,9 [77].	2,0 [17]; 1-2,0 [77]; 5,1 [89].

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

Bảng 3.4. Giá trị thông số đặc trưng quang của các mẫu Cs_2SnX_6 .

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).



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

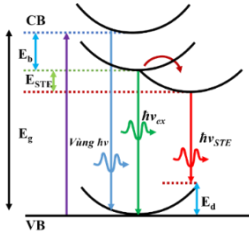
Hệ số S được xác định thông qua mối liên hệ giữa năng lượng dịch Stokes và tần số phonon LO theo công thức gần đúng (3.1): $E_{\text{Stokes}} = 2S\hbar\omega_{\text{LO}}$, trong đó S là hệ số Huang-Rhys, đặc trưng cho mức độ tương tác giữa điện tử và phonon; $\hbar\omega_{\text{LO}}$ là năng lượng của 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.

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

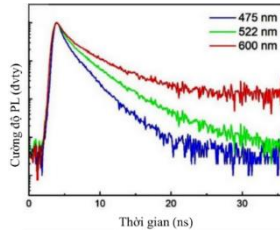
Sự khác biệt năng lượng giữa trạng thái kích thích và trạng thái cơ bản của các cấu hình STE và exciton tự do được xác định bởi năng lượng tự bẫy E_{STE} và năng lượng biến dạng mạng E_d . Trong đó $E_g = 2,88 \text{ eV}$ là năng lượng vùng cấm; E_b là năng lượng liên kết exciton, có giá trị ước tính 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.

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.



Hình 3.19. Sơ đồ minh họa trạng thái năng lượng nội tại khác nhau.



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

Các trạng thái STE được thể hiện qua phổ phân rã huỳnh quang ở nhiệt độ phòng (Hình 3.20). Thời gian phân rã dài hơn tương ứng với năng lượng phát xạ thấp hơn, cho thấy sự tương tác mạnh giữa điện tử và phonon. Phổ PL phân rã theo hàm số mũ, chỉ ra tính chất phân rã của ánh sáng phát xạ. Đường cong PL suy giảm theo thời gian được làm khớp khá tốt với hàm mũ. Các giá trị thời gian sống được làm khớp theo phương trình (3.8) cho các đỉnh phát xạ lần lượt là: $\tau_{475} = 0,61$ ns, $\tau_{522} = 0,96$ ns và $\tau_{600} = 1,17$ ns. Điều này cho thấy sự hình thành các trạng thái STE trong mẫu Cs_2SnBr_6 liên quan đến tương tác giữa điện tử và phonon.

Hệ số Huang–Rhys của mẫu Cs_2SnBr_6 là $S = 22,3$, chỉ ra sự tương tác mạnh giữa điện tử và phonon, chủ yếu qua dao động của Sn–Br. Tương tác này giữ lại lỗ trống trong bát diện $[\text{SnBr}_6]$, làm thay đổi cấu hình điện tử của Sn^{4+} và gây tách mức năng lượng do hiệu ứng giả Jahn–Teller, dẫn đến biến dạng đối xứng bát diện, ảnh hưởng đến tương tác với ánh sáng.

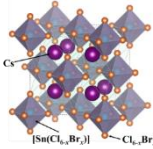
CHƯƠNG 4. ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG

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

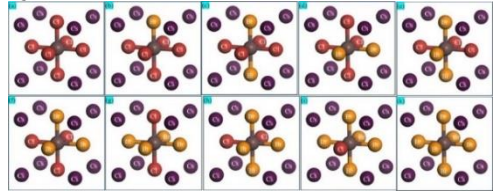
4.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái học của tính thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)

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.

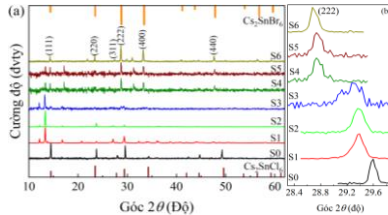


Hình 4.1. Minh họa cấu trúc tinh thể của tính thể perovskite $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$.



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

Tinh thể $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) có thể xảy ra một cách có trật tự theo hai trường hợp đối xứng và bất đối xứng (Hình 4.2).



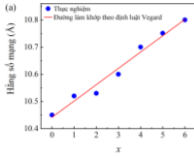
Hình 4.3. (a) Giản đồ nhiễu xạ XRD, (b) các đỉnh nhiễu xạ (222) của mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

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). Mẫu tổng hợp đơn pha và kết tinh trong nhóm không gian lập phương Fm-3m là cấu trúc tinh thể đặc trưng của perovskite kép. Độ dài liên kết của các cặp nguyên tử như Sn-X, Sn-Sn và Cs-Cs được xác định dựa trên mối liên hệ với hằng số mạng tinh thể được trình bày ở Hình 4.5 và Bảng 4.1.

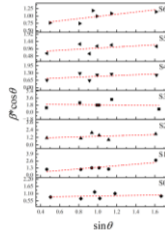
Bảng 4.1. Thông số đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu S0-S6.

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

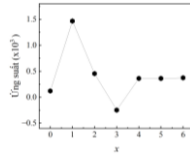
Các giá trị thông số đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong Bảng 4.1 cho thấy thể tích ô mạng tăng từ mẫu S0 đến S6. Hằng số mạng tinh thể phụ thuộc gần như tuyến tính vào thành phần x (Hình 4.5). Ứng suất σ xác định từ độ dốc của đường thẳng biểu thị sự phụ thuộc của β vào θ (Hình 4.6). Sự thay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



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



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

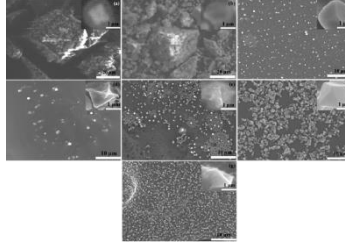


Hình 4.7. Sự thay đổi ứng suất của mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

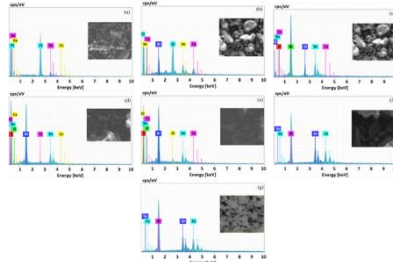
4.1.2. Đặc trưng hình thái học

Ảnh SEM của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) (Hình 4.8) cho thấy các mẫu có hình dạng bát diện với kích thước trung bình cỡ $1.8 \mu\text{m}$. Việc thay thế ion Cl^- bằng Br^- không làm thay đổi hình dạng hay kích thước mẫu. Kết quả phổ EDS của các mẫu từ S0 đến S6 (Hình 4.9)

khẳng định sự thành công của quá trình pha tạp và sự thay thế giữa các ion với tỷ lệ thay thế Cl^- bằng Br^- được trình bày trong Bảng 4.3.



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



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

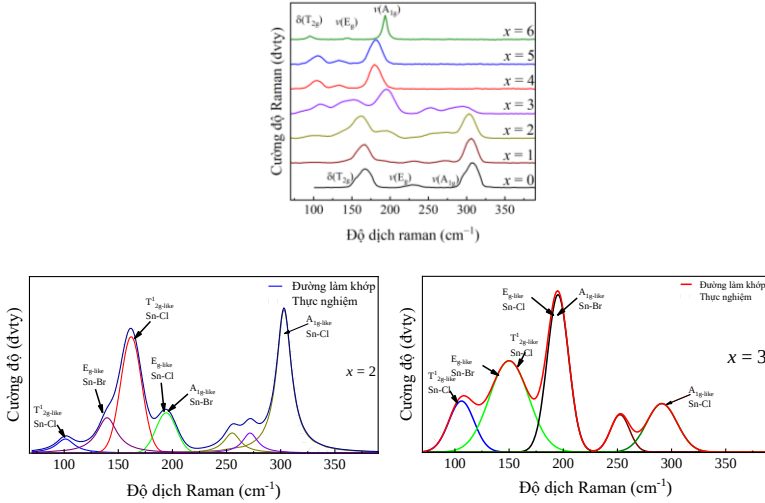
Bảng 4.3. Thành phần hóa học của mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

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

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 trong Hình 4.10, các vị trí đỉnh dao động xác định qua làm khớp phổ bằng hàm Lorentz được cho ở Bảng 4.4. Đặc biệt, trong các mẫu S1, S2, S3, có sự xuất hiện thêm một số đỉnh RS mới ở số sóng khoảng $271,9 \text{ cm}^{-1}$,

263,6 cm^{-1} và 252,5 cm^{-1} , gần với đỉnh có cường độ mạnh nhất của mode dao động $\nu(\text{A}_{1g})$ (Hình 4.11).



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

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

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

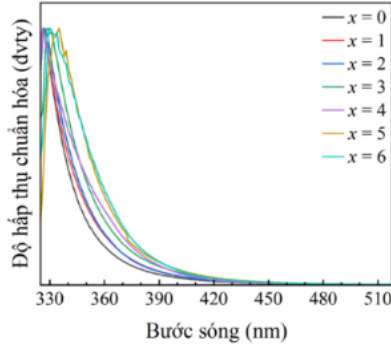
S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6	Mode dao động	Kiểu dao động
		100,4	106,1					
166,6	165	160	150	103,7	104,5	95,61	$\delta(\text{T}_{2g})$	Dao động uốn của liên kết bất đối xứng X-Sn-X
230,4	231,2	196,8	195,2	134	135	144	$\nu(\text{E}_g)$	Dao động kéo giãn của liên kết bất đối xứng Sn-X
	272	263,6	252,4					
306,8	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

4.3. Tính chất quang học

4.3.1. Phổ hấp thụ

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. 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

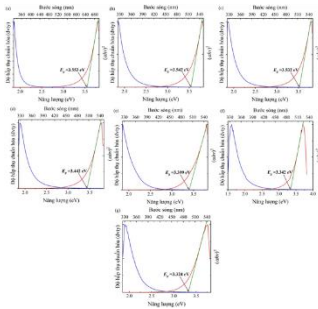


3,32 eV đối với mẫu S6 (Cs_2SnBr_6).

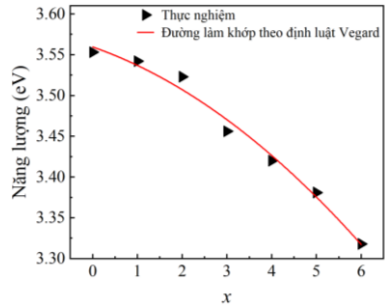
Hình 4.12. Phổ hấp thụ của hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

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. Năng lượng vùng cấm (E_g) của các mẫu có xu hướng thay đổi không tuyến tính khi hàm lượng Br tăng lên. Sự biến thiên này được mô tả thông qua hệ tham số uốn cong vùng b ($b = -0,12$).

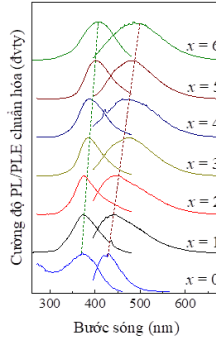


Hình 4.13. Phổ hấp thụ và đồ thị Tauc của các mẫu (a). S0, (b). S1, (c). S2, (d). S3, (e). S4, (f). S5, (g). S6.



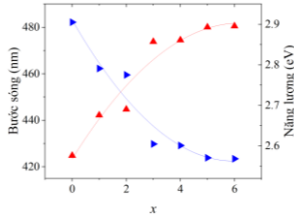
Hình 4.14. Sự thay đổi năng lượng vùng cấm của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

4.3.3. Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang

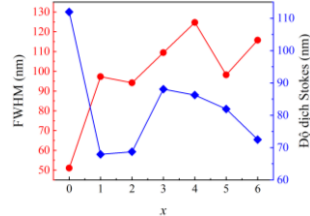


Các phổ PL và PLE đo ở bước sóng kích thích 390 nm và 500 nm (Hình 4.15) cho thấy sự dịch chuyển rõ rệt của đỉnh phát xạ và đỉnh kích thích khi hàm lượng Br tăng, chỉ ra sự thay đổi trong cấu trúc điện tử của vật liệu. Các giá trị đỉnh, FWHM và độ dịch Stokes được trình bày trong Bảng 4.5.

Hình 4.15. Phổ PL, PLE của các hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).



Hình 4.16. Sự thay đổi vị trí đỉnh phát xạ của các hệ mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0 - 6$).



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

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

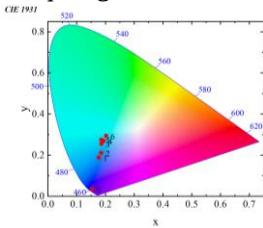
Bảng 4.5. Thông số đặc trưng vị trí đỉnh cực đại PL, PLE, FWHM và độ dịch Stokes từ phổ PL và PLE của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

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

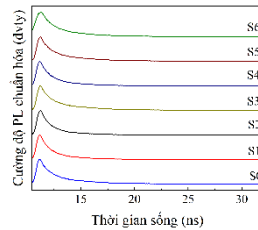
4.3.4. Tọa độ màu và thời gian phân rã huỳnh quang

Sự thay đổi màu phát quang của các mẫu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) được thể hiện qua sự dịch chuyển tọa độ màu CIE. Sự thay đổi này phản ánh tác động của sự thay thế Cl bằng Br trong mạng tinh thể, như được minh họa trong Hình 4.17.

Phổ huỳnh quang phân giải thời gian 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 4.18. Kết quả từ Bảng 4.6 cho thấy thời gian sống trung bình của các mẫu dao động từ 1,78 ns đến 2,82 ns, với mẫu S3 có thời gian sống trung bình cao nhất (2,82 ns), phản ánh khả năng phát quang ổn định và kéo dài hơn. Mẫu S3 có hệ số phân rã $3,54 \text{ ns}^{-1}$ và thời gian sống trung bình 2,82 ns, cho thấy khả năng phát quang kéo dài và ổn định quang học tốt.



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



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

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_{th} (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

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

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**” 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 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 cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái điện tử của MHP kép Cs_2SnCl_6 và Cs_2SnBr_6 , kết quả cả hai tinh thể đều có vùng cấm thẳng với độ rộng tương ứng là 3,56 eV và 2,93 eV. Các giá trị này rất gần với vùng cấm xác định từ phổ hấp thụ thực nghiệm. Vùng cấm của vật liệu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) được xác định thực nghiệm từ phổ hấp thụ giảm khi x thay đổi. Kết quả tính toán tán sắc và mật độ trạng thái phonon cho thấy mode dao động A_{1g} của mẫu Cs_2SnBr_6 gần như bằng phẳng, không suy biến như ở mẫu Cs_2SnCl_6 . Các mode dao động tích cực Raman thu được cũng khá phù hợp với phổ Raman thực nghiệm của vật liệu.

Cơ chế phát quang exciton tự hủy STE trong tinh thể Cs_2SnBr_6 đã được làm rõ, cho thấy sự tương tác mạnh giữa điện tử và phonon, dẫn đến phổ huỳnh quang mở rộng và độ dịch Stokes lớn.

Kiến nghị

1. Tiếp tục nghiên cứu thử nghiệm chế tạo các mẫu Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) 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 trên các cơ sở THP.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

Đã chế tạo thành công hệ vật liệu perovskite $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) kích thước vùng μm có chất lượng tinh thể tốt.

Đã tính toán cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái điện tử của MHP kép Cs_2SnCl_6 và Cs_2SnBr_6 , kết quả cả hai tinh thể đều có vùng cấm thẳng với độ rộng tương ứng là 3,56 eV và 2,93 eV. Các giá trị này rất gần với vùng cấm xác định từ phổ hấp thụ thực nghiệm. Vùng cấm của vật liệu $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) được xác định thực nghiệm từ phổ hấp thụ giảm khi x thay đổi. Kết quả tính toán tán sắc và mật độ trạng thái phonon cho thấy mode dao động A_{1g} của mẫu Cs_2SnBr_6 gần như bằng phẳng, không suy biến như ở mẫu Cs_2SnCl_6 . Các mode dao động tích cực Raman thu được cũng khá phù hợp với phổ Raman thực nghiệm của vật liệu.

Cơ chế phát quang exciton tự hủy STE trong tinh thể Cs_2SnBr_6 đã được làm rõ, cho thấy sự tương tác mạnh giữa điện tử và phonon, dẫn đến phổ huỳnh quang mở rộng và độ dịch Stokes lớn.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

1. Anh Thi Le, Thanh Binh Dinh, T. Anh Thu Do, Truong Giang Ho, Duy Manh Le, Minh Tan Man, Lattice dynamics of double perovskite Cs_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).