



Các đặc trưng cấu trúc, hình thái và phổ Raman của tinh thể perovskite kép Cs_2SnCl_6 Structural, Morphological and Raman Characteristics of Cs_2SnCl_6 Double-Perovskite Crystals

Lê Anh Thi^{1, 2, 3}, Lê Duy Mạnh^{2, 3*}, Đỗ Thị Anh Thu⁴, Hồ Trường Giang⁴, Mẫn Minh Tân^{2, 3*}

¹ Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, VIETNAM.

² Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi, 100000, VIETNAM.

³ Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang 550000, VIETNAM

⁴ Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, VIETNAM.

*Email: manminhtan@duytan.edu.vn; leduymanh@duytan.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/4/2021

Accepted: 15/6/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Sn-based perovskite;
 hydrothermal method;
 Raman Spectrum;
 photoluminescence.

ABSTRACT

Sn-based perovskite Cs_2SnX_6 (X = Cl, Br, and I) are non-toxic materials with a unique structure and wide energy bandgap (1.6-3.9 eV) caused by halide anions. We have successfully synthesized Cs_2SnCl_6 crystals and confirmed their underlying perovskite crystal structure. They show a cubic crystal structure, possessing a truncated octahedral morphology with an average crystalline grain size of around 0.5 μm . Experimental Micro-Raman scattering reveals three main peaks at $\nu(\text{A}^{1g}) = 306 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{E}_g) = 229 \text{ cm}^{-1}$ and $\delta(\text{F}_{2g}) = 164 \text{ cm}^{-1}$. The Cs_2SnCl_6 crystals offer intriguing opportunities for their application in photonic, bioimaging, and chemical sensors.

Introduction

Các vật liệu perovskite có cấu trúc AMX_3 (ví dụ: CsPbX_3 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) đã thu hút sự quan tâm lớn từ cộng đồng nghiên cứu do hiệu suất quang điện ấn tượng của chúng, đạt được hiệu suất chuyển đổi điện năng vượt quá 20% [1]. Tuy nhiên, các cấu trúc Perovskite hữu cơ thường không bền dưới tác động của độ ẩm, dẫn đến sự suy giảm hiệu suất chuyển đổi quang điện. Ngoài ra, những lo ngại về tác động môi trường của các thiết bị quang điện dựa trên nền perovskite chứa chì (Pb) đã dẫn đến việc tìm kiếm các vật liệu perovskite không độc hại, lành tính và ổn định với môi trường.

Perovskite chứa thiếc (Sn) được xem như một ứng cử viên tiềm năng. Thiếc (Sn) sở hữu cấu trúc lớp vỏ electron bên ngoài tương tự như Pb, nhưng bán kính ion nhỏ hơn (~ 1,35 Å) so với Pb (~ 1,49 Å). Việc thay thế Pb bằng Sn có thể không làm thay đổi đáng kể cấu trúc mạng tinh thể. Cấu hình electron ns² bên ngoài, với năng lượng ion hóa thấp, rất hữu ích trong việc cải thiện độ hấp thụ quang học lớn, năng lượng liên kết exciton thấp (~ 18 meV), độ linh động điện tích cao (~ 10^2 – $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) và khoảng cách vùng cấm hẹp (~ 1,3 - 1,4 eV) [2, 3].

Tinh thể nano chứa Sn (CsSnI_3) đã được tổng hợp thành công và được sử dụng làm vật liệu vận chuyển lỗ trống trong pin mặt trời. Các ống nano CsSnX_3 cũng

đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp hóa với kỹ thuật bơm nóng sử dụng trioctylphosphine (TOP) [4, 5]. Tuy nhiên, các vật liệu này vẫn thể hiện sự ổn định thấp và sự chuyển pha do các ion Sn có hóa trị hai. Các nhà khoa học hi vọng rằng việc sử dụng Sn^{4+} thay vì Sn^{2+} có thể giải quyết được bài toán ổn định, vì các ion Sn^{4+} chứa trạng thái oxy hóa cao và ổn định hơn Sn^{2+} . Các tinh thể nano Cs_2SnX_6 (X = Cl, Br và I) giải quyết được vấn đề ổn định, chi phí thấp, ít độc hại và thân thiện với môi trường, thuận lợi cho các thiết bị quang điện tử [5].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả chế tạo tinh thể nano Cs_2SnCl_6 bằng kỹ thuật thủy nhiệt. Các kết quả phân tích XRD và SEM đã chỉ ra rằng tinh thể Cs_2SnCl_6 dễ dàng hình thành và phát triển trong điều kiện thí nghiệm. Ảnh SEM đã cho thấy hình thái bát diện của các tinh thể Cs_2SnCl_6 , với đường kính trung bình khoảng 0.5 μm . Các kết quả khảo sát đặc trưng Raman của mẫu Cs_2SnCl_6 phù hợp với các mode dao động A_{1g} , E_g và F_{2g} tương với các phonon quang (TO) và (LO) trong mẫu khối. Ngoài ra, chúng tôi đã nghiên cứu tính chất phát quang (PL) của tinh thể Cs_2SnCl_6 . Chúng thể hiện một dải phát xạ rộng với đạt cực đại ở 450 nm.

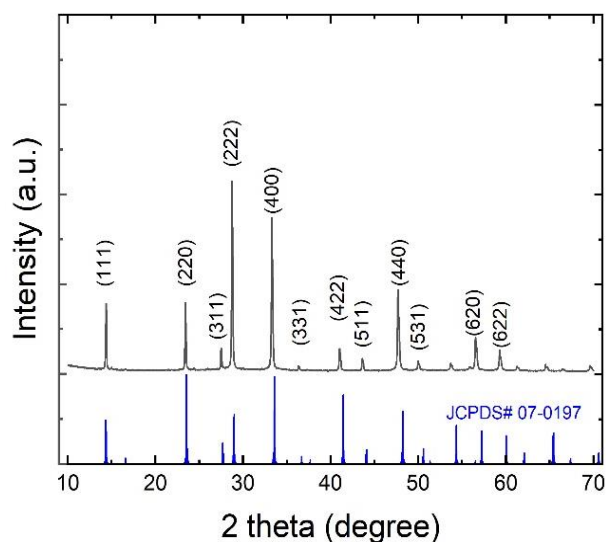
Experimental

Các nguyên liệu đầu sử dụng cho công nghệ chế tạo bao gồm: Cesium Carbonate (Aldrich, $\geq 99.9\%$); Tin(II) chloride (Aldrich, $\geq 99.99\%$); Tin (II) iodide (Aldrich, $\geq 99.99\%$); Tin (II) bromide (Aldrich, 99%); Ethanol, (Aldrich, 99.8%); thioaxetamid CH_3CSNH_2 (TAA), chất hoạt động bề mặt CTAB- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, axit HBr, HI và HCl. Mẫu Cs_2SnCl_6 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo các bước như sau: Hòa tan Cs_2CO_3 (4.0 g Cs_2CO_3) trong trong 24 mL H_2O cất, siêu âm 10 phút. Hòa tan dung dịch SnCl_4 (2,1 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) trong 12 mL etanol và khuấy trong 30 phút. Nhỏ giọt dung dịch từ dung dịch dung dịch SnCl_4 vào dung dịch Cs_2CO_3 trong khi khuấy, siêu âm 10 phút. Thủy nhiệt hỗn hợp dung dịch cuối trong autoclave ở 110°C trong 24 giờ. Sau phản ứng để nguội về nhiệt độ phòng. Rửa kết tủa thu được bằng nước cất hai lần kết hợp ly tâm 3 lần, rửa với etanol kết hợp ly tâm 2 lần, sấy mẫu ở 60 °C trong 8 giờ. Sản phẩm thu được cuối cùng là các bột Cs_2SnCl_6 có màu trắng. Sau khi chế tạo, mẫu Cs_2SnCl_6 màu trắng được khảo sát cấu trúc tinh thể sử dụng kỹ thuật nhiễu xạ tia X mẫu bột trên hệ thiết bị Siemens D5000, hình thái học bằng kính hiển vi điện tử trên thiết bị FE-SEM S4800. Phổ hấp thụ của mẫu được đo trên thiết bị Shimadzu UV-2600. Các khảo sát đặc

trung raman được phân tích trên hệ Micro Raman (XploRA- Horiba) sử dụng 2 laze kích thích là 532 nm và 785 nm, độ phân giải của hệ đo là 2 cm^{-1} .

Results and discussion

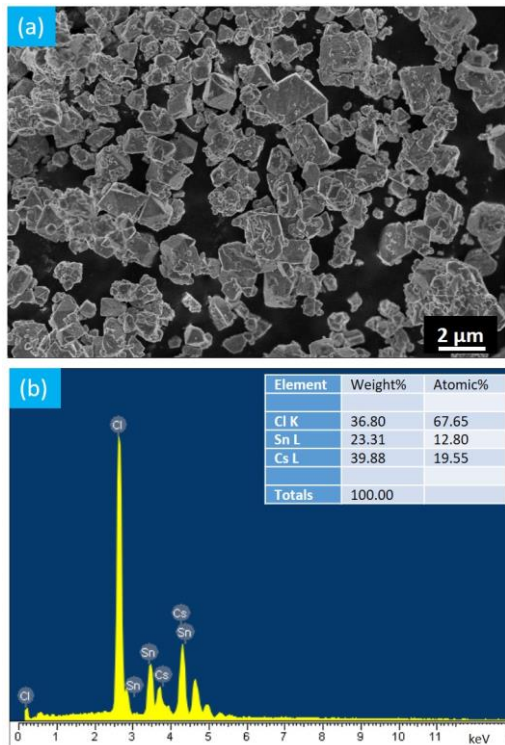
Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của mẫu bột Cs_2SnCl_6 được trình bày trên hình 1. Sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ chính tương ứng với các mặt tinh thể (111), (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511), và (440) của pha lập phương với nhóm không gian $Fm\bar{3}m$ của cấu trúc tinh thể Cs_2SnCl_6 (Số thẻ JCPDS số 07-0197) [6, 7]. Trong giới hạn phát hiện của phương pháp nhiễu xạ tia X, không có sự xuất hiện của các đỉnh thuộc pha tinh thể khác. Điều này khẳng định rằng các mẫu tổng hợp được đều đơn pha tinh thể với cấu trúc tinh thể lập phương $Fm\bar{3}m$. Hằng số mạng của cấu trúc cũng được xác định, $a = 7,545 \pm 0,005 \text{ \AA}$.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Cs_2SnCl_6 .

Hình thái học, kích thước của các hạt tinh thể perovskite kép Cs_2SnCl_6 được khảo sát thông qua ảnh SEM và được trình bày trên hình 2(a). Các kết quả đã chỉ ra rằng phân bố kích thước hạt khá đồng nhất, biên hạt rõ ràng với hình thái bát diện và kích thước của các hạt nằm trong khoảng 0.5 μm .

Hơn nữa, để đánh giá một cách rõ ràng về sự tham gia của các nguyên tố trong cấu trúc perovskite kép Cs_2SnCl_6 , phổ tán sắc năng lượng EDS của mẫu cũng được khảo sát và được thể hiện trên hình 2(b). Các kết quả cho thấy chỉ có sự hiện diện của các vạch bức xạ đặc trưng của các nguyên tố hóa học thuộc cấu trúc tinh thể Cs_2SnCl_6 , không xuất hiện vạch bức xạ của các nguyên tố khác.



Hình 2: Ảnh FESEM (a) và Phổ EDS (b) của mẫu Cs₂SnCl₆.

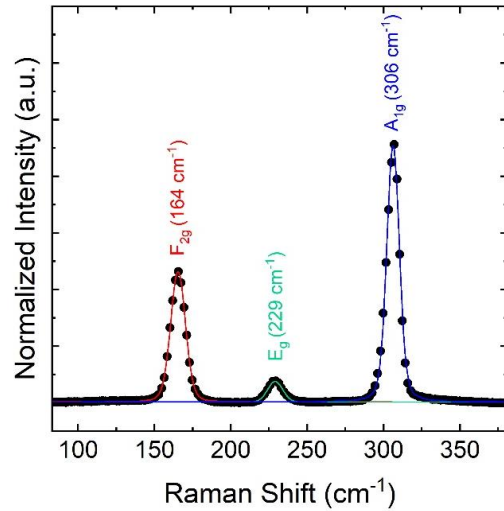
Phổ Raman là một công cụ mạnh mẽ để thăm dò các vật liệu vô cơ. Các nghiên cứu phổ Raman đã được thực hiện để xác nhận thêm cấu trúc các mẫu. Các mode dao động đặc trưng của hệ perovskite kép Cs₂SnCl₆ (X = Cl, Br, I) được minh họa theo biểu thức sau [8]:

$$A_{1g} + E_g + F_{1g} + 2F_{2g} + 4F_{1u} + F_{2u}$$

Trong đó, A_{1g}, E_g, F_{1g} và F_{2g} được đặc trưng bởi các mode dao động Raman. Ba trong số các mode dao động này liên quan đến dao động bên trong khối bát diện SnX₆, cụ thể là ν(A_{1g}) là căng giãn đối xứng Sn-X, ν(E_g) là dao động kéo giãn Sn-X không đối xứng (Suy biến bậc hai) và δ(F_{2g}) đặc trưng bởi biến dạng uốn cong không đối xứng X-Sn-X (suy biến bậc ba). Mode dao động suy biến bậc ba ν_L(F_{2g}) cũng được cho rằng liên quan đến dao động của các nguyên tử Cs trong mạng tinh thể [SnX₆] [9-11].

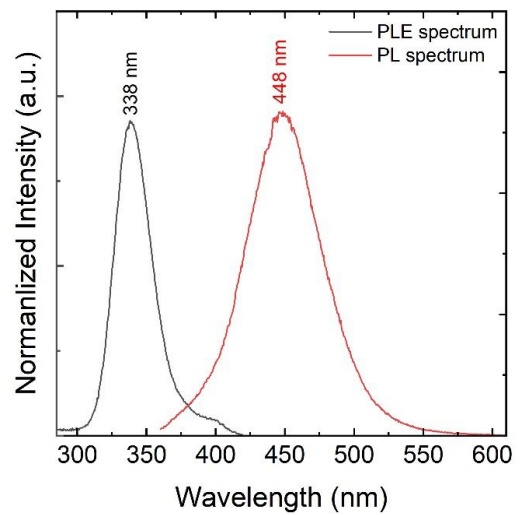
Phổ Raman ở nhiệt độ phòng của các mẫu được ghi trong khoảng từ 150 cm⁻¹ đến 1000 cm⁻¹, với bước sóng kích thích 532 nm tại nhiệt độ phòng. Các kết quả Raman thu được thể hiện trong hình 3. Cs₂SnCl₆ thể hiện bốn đỉnh Raman phù hợp với các dự đoán lý thuyết (Hình 3). Xem xét các nghiên cứu Raman trong một số hệ thống đẳng cấu chứa các anion [SnX₆]²⁻ với đối xứng nhóm điểm Oh, chúng tôi giả thiết rằng các đỉnh ν(A_{1g}) = 306 cm⁻¹, ν(E_g) = 229 cm⁻¹ và δ(F_{2g}) = 164 cm⁻¹ đỉnh tán xạ Raman mạnh nhất tương ứng với

mode dao động quang ν(A_{1g}). Dải tần số thấp vào khoảng 51 cm⁻¹ là do dao động ν_L(F_{2g}) liên quan đến chuyển động tịnh tiến của các nguyên tử Cs, đỉnh phổ này không xác định được bằng thực nghiệm do giới hạn đo của hệ Micro Raman (XploRA- Horiba).



Hình 3: Phổ Raman của mẫu Cs₂SnCl₆.

Do quang phổ Raman là một công cụ hiệu quả để mô tả cấu trúc, các tín hiệu quan sát được (Hình 3) xác định rõ ràng pha tinh thể lập phương của các cấu trúc Cs₂SnCl₆; không có dấu vết tạp chất nào được phát hiện.



Hình 4: Phổ phát xạ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang của perovskite kép Cs₂SnCl₆.

Hình 4 trình bày phổ phát xạ (PL) huỳnh quang của mẫu Cs₂SnCl₆ dưới bước sóng kích thích 350nm; phổ kích thích huỳnh quang (PLE) cũng được báo cáo. Phổ PL của tinh thể Cs₂SnCl₆ có dải phát xạ rộng đạt cực đại ở 448 nm với độ bán rộng phổ (FWHM) vào khoảng 66 nm. Phổ kích thích huỳnh quang cho giá trị đỉnh cực đại tại 338 nm, cho biết độ rộng vùng cấm

vào khoảng 3.6 eV. So sánh với phổ phát xạ huỳnh quang cho thấy sự dịch chuyển Stokes lớn khoảng 110 nm. Đây là một bandgap lý tưởng và độ dịch Stokes cho việc ứng dụng các thiết bị quang điện tử.

Conclusion

Cấu trúc perovskite kép Cs_2SnCl_6 là vật liệu không độc, có năng lượng vùng cấm khoảng 3.6eV, đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Các nghiên cứu nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu hoàn toàn đơn pha tinh thể. Kết quả nghiên cứu phổ Raman của mẫu thu được cũng cho thấy một số mode dao động đặc trưng của Cs_2SnCl_6 . Với kết quả nghiên cứu bước đầu về các cấu trúc Cs_2SnCl_6 này sẽ là tiền đề để chúng tôi tiếp tục phát triển ý tưởng nghiên cứu tiếp theo nhằm ứng dụng chúng trong các lĩnh vực quang điện tử.

Acknowledgments

This research is funded by a grant from the National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under grant number 103.02-2019.352.

References

1. F. Giustino, H.J. Snaith, ACS Energy Lett. 1 (2016) 1233–1240. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00499l>.
2. I. Chung, J.H. Song, J. Im, J. Androulakis, C.D. Malliakas, H. Li, A.J. Freeman, J.T. Kenney, M.G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 8579–8587. <https://doi.org/10.1021/ja301539s>
3. M.G. Brik, I.V. Kityk, J. Phys. Chem. Solids. 72 (2011) 1256–1260. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.07.016>
4. A. Kaltzoglou, M. Antoniadou, A.G. Kontos, C.C. Stoumpos, D. Perganti, E. Siranidi, V. Raptis, K. Trohidou, V. Psycharis, M.G. Kanatzidis, P. Falaras, J. Phys. Chem. C. 120 (2016) 11777–11785. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02175>
5. B. Lee, C.C. Stoumpos, N. Zhou, F. Hao, C. Malliakas, C.Y. Yeh, T.J. Marks, M.G. Kanatzidis, R.P.H. Chang, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 15379–15385. <https://doi.org/10.1021/ja508464w>
6. T.W. Lin, C. Su, C.C. Lin, J. Inf. Disp. 20 (2019) 209–216. <https://doi.org/10.1080/15980316.2019.1655493>
7. Y. Jing, Y. Liu, J. Zhao, Z. Xia, J. Phys. Chem. Lett. 10 (2019) 7439–7444. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b03035>
8. D.I. Torres, J.D. Freire, R.S. Katiyar, Phys. Rev. B. 56 (1997) 7763–7766. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.7763>
9. J.R. Shi, Y. Kume, J. Pelzl, Y.C. Xu, X. Wu, J. Raman Spectrosc. 29 (1998) 149–151. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199802\)29:2<149::AID-JRS205>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199802)29:2<149::AID-JRS205>3.0.CO;2-F)
10. J. Pelzl, P. Engels, R. Florian, Phys. Status Solidi B. 82 (1977) 145–148. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220820114>
11. J.M. Zhang, X.C. Shen, Y.C. Xu, J. Pelzl, Acta Phys. Sin. (Overseas Edn.), 4 (1995) 682–690. <https://doi.org/10.1088/1004-423X/4/9/006>