

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРНАРНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ЦЕЗИЯ-СВИНЦА

Заславский А.А., Малышкин Д.А., Мазурин М.О., Середа В.В.,

Иванов И.Л., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Тернарные галогениды CsPbX_3 , CsPb_2X_5 и Cs_4PbX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) являются перспективными полупроводниковыми материалами в виду потенциальной возможности их использования в оптоэлектронике и фотовольтаике, в частности при создании фотоэлементов солнечных батарей. Серьёзное внимание уделяется определению устойчивости данных соединений в реальных условиях функционирования солнечных фотоэлементов как по отношению к распаду на составные компоненты, так и по отношению к действию кислорода, углекислого газа и паров воды, находящихся в воздухе. Количественную оценку стабильности соединений можно получить с помощью аппарата равновесной химической термодинамики, эта задача требует в том числе определения таких характеристик, как энтальпии образования и изобарные теплоёмкости.

Синтез поликристаллических образцов CsPbX_3 осуществляли посредством кристаллизации из расплава, Cs_4PbX_6 – методом твердофазного спекания, CsPb_2X_5 – методом осаждения из раствора. В качестве исходных реагентов для получения CsPbX_3 и Cs_4PbX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) были использованы галогениды цезия и свинца CsX и PbX_2 , взятые в стехиометрических количествах. Навески реагентов смешивали и подвергали измельчению в агатовой ступке, полученные порошки прессовали в виде таблеток диаметром 1 см и высотой около 0.5 см, которые запаивали под вакуумом в кварцевых ампулах и подвергали термической обработке по следующим схемам: CsPbX_3 быстро нагревали и выдерживали при $T = 630^\circ\text{C}$ (12 ч), затем охлаждали со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$; Cs_4PbX_6 трижды отжигали по 24 ч при $T = 300^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева/охлаждения $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и промежуточным перетиранием образцов. В качестве исходных реагентов при синтезе CsPb_2X_5 использовались $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, HX и CsX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), осадки отделяли на стеклянном фильтре, промывали этанолом и высушивали при $T = 50^\circ\text{C}$ (1 ч).

Определение стандартных энтальпий образования проводилось с помощью калориметрии растворения. Полученные значения для всех исследуемых образцов являются отрицательными величинами порядка -20 кДж/моль, что свидетельствует о термодинамической устойчивости данных веществ при $T = 25^\circ\text{C}$. Для образцов CsPbX_3 установлены температурные зависимости инкрементов энтальпии методом калориметрии сброса (в интервале 373 – 873 К) и температурные зависимости изобарной теплоёмкости посредством адиабатной калориметрии (в интервале 77 – 350 К).

Работы выполнены при финансовой поддержке РФФ (грант № 24-23-00492).