

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**CsPbX₃, CsPb₂X₅ (X = Cl, Br)**

*Заславский А.А., Мальшикин Д.А., Мазурин М.О.,
Серёда В.В., Иванов И.Л., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.*

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

В последние годы CsPbX₃ и CsPb₂X₅ (X = Cl, Br) стали предметом интенсивных исследований, направленных на изучение их фотоэлектрических и фотолуминесцентных свойств. По результатам исследований опубликовано множество отчетов о возможности применения этих материалов в светодиодах, мемристорах, фотодетекторах, лазерах и фотоэлементах солнечных батарей. В отличие от своих органико-неорганических аналогов с общей формулой типа перовскита АВХ₃, где А – это органический катион, В – двухвалентный катион металла (Pb²⁺, Sn²⁺), а Х – галогенид-анион, данные соединения показывают большую стабильность к воздействию окружающей среды в условиях эксплуатации. Однако данных о границах их устойчивости практически нет. Актуальной задачей является экспериментальное определение важнейших термодинамических характеристик CsPbX₃ и CsPb₂X₅, таких как энтропия, энтальпия и свободная энергия Гиббса образования. Особый интерес представляет определение температурных зависимостей изобарной теплоемкости, необходимых для расчета выше-названных термодинамических функций в широком интервале температур.

Синтез образцов CsPbX₃ осуществляли посредством кристаллизации из расплава, CsPb₂X₅ – методом осаждения из раствора. В качестве исходных реагентов для получения CsPbX₃ были использованы PbX₂ и CsX, взятые в стехиометрических количествах. Навески реагентов смешивали и подвергали измельчению в агатовой ступке, полученные порошки прессовали в виде таблеток и подвергали термической обработке в запаянных под вакуумом кварцевых ампулах по следующей схеме: нагрев, выдержка при $T = 630$ °С (12 ч), охлаждение со скоростью 2 °С/мин. В качестве исходных реагентов при синтезе CsPb₂X₅ использовались (CH₃COO)₂Pb·3H₂O, HX и CsX. К раствору, полученному в ходе реакции между (CH₃COO)₂Pb·3H₂O и HX, добавляли небольшое количество дистиллированной воды и порошок CsX, оставляли при перемешивании и нагревании на 2 ч. Осадки CsPb₂X₅ отделяли на стеклянном фильтре, промывали этанолом и высушивали при $T = 70$ °С (1 ч).

Для всех синтезированных образцов измерены температурные зависимости изобарной теплоёмкости методами адиабатной (от 77 К до 350 К) и дифференциальной сканирующей (от 350 К до температур, близких к температурам разложения/плавления) калориметрии. При анализе полученных зависимостей зафиксирован ряд фазовых переходов в образцах CsPbX₃, оценены их энтальпии и энтропии. Также были определены температурные зависимости инкрементов энтальпии CsPbX₃ (от 373 К до 873 К), CsPb₂X₅ (от 373 К до 573 К) методом калориметрии сброса.