

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Мастрюков Максим Валерьевич

**Синтез и глубокая очистка галогенидов олова SnCl_4 , SnCl_2 , SnI_2 и
изучение влияния степени чистоты SnI_2 на оптические свойства CsSnI_3**

1.4.1 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Бреховских М.Н.

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	11
1.1. Строение и физико-химические свойства галогенидов олова.....	11
1.2. Методы синтеза галогенидов олова.....	18
1.2.1. Синтез и некоторые свойства йодидов олова.....	18
1.2.2. Синтез хлоридов олова.....	22
1.3. Синтез и свойства йодида цезия.....	28
1.4. Применение галогенидов олова.....	30
1.4.1. Соединения со структурой перовскита.....	30
1.4.2. Перовскитная фотовольтаика.....	33
1.4.3. Влияние примесей на эффективность солнечного элемента.....	40
1.4.4. Влияние примесей на свойства ПСЭ.....	42
1.5. Лимитируемые примеси в фармацевтических препаратах.....	44
1.6. Ректификационная очистка галогенидов олова.....	49
1.7. Адсорбционная очистка.....	56
1.8. Заключение по главе 1.....	57
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть.....	60
2.1. Требования к ректифицируемым продуктам.....	60
2.2. Подготовка угля БАУ-А.....	61
2.3. Адсорбционная очистка галогенидов олова.....	62
2.4. Термодинамическая оценка процесса синтеза.....	63
2.5. Оценка относительной летучести микропримесей в галогенидах олова.....	67
2.6. Расчет теоретических ступеней разделения.....	70
2.7. Методы исследования.....	73
2.7.1. Рентгенофазовый анализ.....	73

2.7.2. Растровая электронная спектроскопия.....	73
2.7.3. ЯКР спектроскопия.....	73
2.7.4. ИК-спектроскопия.....	74
2.7.5. КР-спектроскопия.....	74
2.7.6. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.....	74
2.7.7. Газохроматографический анализ.....	75
2.7.8. Получение пленок CsSnI ₃ методом spin-coating.....	75
2.7.9. Спектры люминесценции.....	76
2.7.10. Спектрофотометрия.....	76
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	78
3.1. Синтез и глубокая очистка тетрахлорида олова.....	78
3.2. Получение высокочистого дихлорида олова.....	88
3.3. Синтез и глубокая очистка диiodида олова.....	95
3.4. Очистка йодида цезия вакуумной дистилляцией.....	100
3.5. Синтез тонких пленок CsSnI ₃ со структурой перовскита.....	106
Выводы.....	115
Список литературы.....	118

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Галогениды олова находят широкое применение в различных областях науки и техники [1-5]. Одной из развивающихся областей применения галогенидов олова является производство фармацевтических препаратов: например, комплексы SnCl_4 с салицилоилгидразонами бензальдегида применяются в качестве противовоспалительных препаратов и антидепрессантов, антимикробных средств [1,2], проводятся исследования по применению этиопурпурина Sn(IV) для борьбы с раком кожи [3]. Хлорид двухвалентного олова Sn(II) используется в ядерной медицине в качестве стабилизатора при приготовлении радиофармпрепаратов, меченых технецием ($^{99\text{m}}\text{Tc}$) [4]. Для фармацевтических препаратов предъявляются требования по содержанию примесей химических элементов, согласно которым содержание Co , Cd , Pb , V и Ni не должно превышать величину порядка $1 \cdot 10^{-4}$ масс. % [5]. Следует отметить, что наиболее трудноудаляемыми в галогенидах олова являются примеси Co , Pb , V , Ti , S , Ni , Ge и Cd , поэтому решение проблемы глубокой очистки галогенидов олова остается актуальной.

Развитие солнечной энергетики невозможно без создания новых материалов. В последнее время проводятся разработки солнечных элементов на основе перовскитов свинца CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I), обладающих шириной запрещенной зоны 2.24 эВ, 1.76 эВ и 1.45 эВ соответственно [6] и характеризующиеся высокой эффективностью по сравнению с кремниевыми солнечными ячейками. Однако, использование свинцовых ячеек может привести к загрязнению окружающей среды, поэтому необходима разработка бессвинцовых перовскитов [7]. Одними из доступных и безопасных исходных соединений для их получения являются галогениды олова особой чистоты. В связи с этим возрастает спрос на получение галогенидов олова высокого

качества, не только в рамках лабораторных исследований, но и для промышленного производства.

Адсорбционная очистка обладает селективностью к примесям халькогенов и хлорорганических соединений. Ректификация является перспективным методом очистки от большинства примесей благодаря значительному различию состава равновесных жидкой и паровой фазы. Чаще всего данный метод очистки применяется для легколетучих соединений (SnCl_4), температура плавления и кипения которых находится в пределах 300 °С. Высокотемпературная ректификация (при 700 и 900 °С) до настоящего времени не применялась для очистки дийодида олова. Сложность проведения высокотемпературной ректификации обусловлена химической активностью соединений SnCl_2 ($t_{\text{кип.}}=623^\circ\text{C}$) и SnI_2 ($t_{\text{кип.}}=714^\circ\text{C}$) по отношению к конструкционным материалам колонн, что делает невозможным использование классических конструкционных материалов, таких как фторопласт или пирексное стекло.

Известно, что ведущие зарубежные фирмы «Alfa-Aesar» и «Sigma-Aldrich» поставляют галогениды олова, содержащие менее 0,01% металлических примесей, однако не раскрывают информацию о методах синтеза и очистки. Разработки способов получения материалов с чистотой квалификации 99,999 масс.% соответствуют современной политике импортозамещения Российской Федерации. Также следует принять во внимание, что к настоящему моменту исследования в области получения особо чистых галогенидов олова очень ограничены. Таким образом, возрастающий спрос на галогениды олова высокой чистоты обуславливает актуальность применения известных методов синтеза и очистки для повышения эффективности методик получения высокочистых соединений олова.

Целью работы является определение условий синтеза и глубокой очистки хлоридов и йодидов олова Sn(IV) и Sn(II) с получением образцов квалификации 99,999 масс. % (5N) и определение влияния степени чистоты SnI₂ на оптические свойства пленок CsSnI₃.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих **задач**:

1. Разработать методику синтеза SnCl₄ с его последующей глубокой очисткой в адиабатической ректификационной колонне, исключаяющей контакт синтезируемых веществ как во время синтеза, так и во время очистки с атмосферой воздуха. Охарактеризовать полученный тетрахлорид олова методами ИК-, КР- и ЯКР-спектроскопии и определить содержание примесей химических элементов методом масс-спектрометрии.

2. Разработать методологический подход к синтезу дихлорида олова из элементов, сконструировать установку, исключаяющую взаимодействие SnCl₂ с атмосферой для предотвращения образования кристаллогидратов, с последующей адсорбционной и ректификационной очисткой. Идентифицировать полученный дихлорид олова методами РФА, ИК- и КР-спектроскопии.

3. Синтезировать образцы SnI₂ по различным методикам: в растворах, из элементов при атмосферном давлении и в вакууме; разработать методику высокотемпературной ректификационной глубокой очистки и рассчитать коэффициенты разделения жидкость – пар для трудноотделимых примесей в системе "SnI₂ - микропримесь".

4. Определить условия синтеза CsI особой чистоты для получения из него пленок CsSnI₃ со структурой перовскита. Рассчитать кинетические константы вакуумной сушки CsI, построить зависимость влагосодержания CsI от температуры.

5. Определить условия синтеза бессвинцовых тонких пленок CsSnI_3 со структурой перовскита и определить влияние чистоты исходных иодидов олова и цезия на оптические свойства пленок и оптическую ширину запрещенной зоны.

Научная новизна работы.

1. Разработана методика синтеза и глубокой очистки тетрахлорида олова от металлических примесей, заключающаяся в герметизации объёма куба, адсорбционной и ректификационной колонны, и устранения контакта синтезируемых веществ как во время синтеза, так и во время очистки с атмосферой. Данная методика оригинальна и защищена патентом на изобретение RU 2 768 080 C1 от 23.03.2022.

2. Впервые показано, что с использованием метода адсорбции на активированном угле БАУ и высокотемпературной ректификации на колоннах из кварца ос.ч. возможно получить образцы SnCl_2 и SnI_2 высокой чистоты с содержанием примесей металлов Co, Cd, Pb, V и Ni менее 10^{-4} %, что соответствует требованиям по их содержанию в фармацевтических препаратах согласно регламентам Международного совета по гармонизации технических требований к фармацевтическим препаратам для человека (ICH).

3. Впервые экспериментально установлено, что комбинация вакуумной сушки и высокотемпературной дистилляции позволяет получить иодид цезия высокой чистоты с содержанием примесей металлов менее 10^{-4} %. Впервые показано влияние чистоты исходных иодидов олова и цезия на оптические свойства перовскитных пленок CsSnI_3 , которые возможно использовать в качестве светопоглощающего слоя в солнечном элементе. Расчеты с применением модели Тауца и функции Кубелки – Мунка позволили установить, что использование иодида олова SnI_2 чистотой 99,999 % изменяет оптическую ширину запрещенной зоны от 1,36 эВ до 1,28 эВ.

Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса физико-химических методов, взаимоподтверждающих и удостоверяющих полученные сведения.

Практическая значимость работы.

Разработаны методики синтеза и глубокой очистки галогенидов олова, а также иодида цезия, с содержанием примесей менее 10^{-3} масс. %, что на порядок ниже по сравнению с их содержанием в коммерческих продуктах, поставляемых Sigma-Aldrich и Alfa-Aesar.

Описанные методики могут быть использованы для масштабного производства галогенидов олова высокой чистоты для фармацевтики, в качестве светопоглощающего слоя в солнечной энергетике и для катализа в органическом синтезе.

Синтезированные образцы галогенидов представлены на Всероссийской постоянно действующей Выставке-коллекции веществ особой чистоты по адресу г. Нижний Новгород, Бокс-75, ул. Тропинина, д. 49. ИХВВ РАН.

Положения, выносимые на защиту:

- Методики адсорбционной и ректификационной очистки хлоридов олова SnCl_4 , SnCl_2 с получением основного вещества высокой чистотой (5N) и характеристика полученных образцов методами ИК-, КР- и ЯКР спектроскопии.
- Результаты определения относительной летучести трудноотделимых примесей в тетрахлориде и диоидиде олова и методика получения высокочистого SnI_2 с содержанием металлических примесей менее 10^{-4} масс. %.

- Методика получения йодида цезия высокой чистоты с содержанием металлических примесей менее 10^{-4} масс. % и результаты характеристики полученных образцов методами РФА и ИСП-МС.
- Результаты исследования влияния степени чистоты исходного йодида олова на оптические свойства и ширину запрещенной зоны тонких перовскитных пленок CsSnI₃.

Личный вклад автора состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, и части спектроскопических измерений, а также участии в выборе целей и постановке задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных. Разработка общих стратегий синтеза и глубокой очистки выполнена совместно с д.х.н. Бреховских М.Н. (ИОНХ РАН) и д.х.н. Федоровым В. А. (ИОНХ РАН). Спектроскопические исследования были выполнены совместно с д.х.н. Козюхиным С.А. и к.х.н. Деминой Л.И. (ИОНХ РАН). Рентгенофазовый анализ образцов SnCl₂, SnI₂ и растровая электронная микроскопия были выполнены совместно с д.х.н. Егорышевой А.В. (ИОНХ РАН). Исследования методом ядерного квадрупольного резонанса были выполнены совместно с Кравченко Э.А. (ИОНХ РАН).

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: 1) XVI, XVII Всероссийская конференция "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение", ИХВВ РАН, Нижний Новгород, 2017, 2022; 2) VIII, IX, X, XI, XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, Москва (2018, 2019, 2020, 2021, 2022); 3) XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 2019; 4) IV Байкальский материаловедческий форум, Улан-Удэ, 2022.

Публикации по теме диссертации. Основные материалы работы представлены в 5 статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК, и 8 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня. Получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Представленная работа содержит 138 страниц, в том числе 33 рисунка и 23 таблицы, и включает в себя введение, 3 главы, выводы и список литературных источников (222 наименования).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Строение и физико-химические свойства галогенидов олова

Для разработки процессов получения высокочистых галогенидов олова необходимо знание их физико-химических свойств. Некоторые из них будут рассмотрены в данной работе. Тетрахлорид олова представляет собой бесцветную жидкость, дымящую на воздухе. При взаимодействии с парами воды образует густой дым, который оказывает раздражительное действие на слизистые оболочки и кожу, поэтому во время Первой мировой войны нашел применение в качестве химического оружия [8]. Дихлорид олова при нормальных условиях представляет собой белый порошок, который на воздухе гидролизуется влагой и окисляется кислородом. Дийодид олова при нормальных условиях представляет собой бордовые кристаллы, слабо растворимые в воде. Физико-химические свойства рассматриваемых галогенидов, которые могут быть необходимы для расчетов параметров фазового равновесия и технологических процессов их получения и глубокой очистки, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические параметры галогенидов олова

Параметр	SnCl ₄	SnCl ₂	SnI ₂	Литература
Молекулярная масса, г/см ³	260,5	189,6	372,5	[9]
Температура кипения, °С	114,15	623	717	[10]
Температура плавления, °С	-33	247	320	[10]
Плотность жидкости при н.у., г/см ³	2,226	3,95	5,19	[9]
Энтальпия плавления, кДж/моль	9,16	12,76	12,56	[10]
Энтальпия испарения, кДж/моль	39,04	81,64	100,48	[10]

Уравнения, описывающие давления насыщенных паров SnCl_4 , SnCl_2 и SnI_2 соответственно [11-13]:

$$\lg P = 4,18162 - (1384,537 / (T - 54,377)) \quad (1.1.1)$$

$$\ln P = -1,5678 \cdot 10^4 (1/T) - 5,124 \ln T + 64,0343 \quad (1.1.2)$$

$$\lg P = 5,6458 - 5535,5/T \quad (1.1.3)$$

Помимо физико-химических свойств галогенидов олова следует рассмотреть их структурные особенности. Основное различие между структурами соединений олова (II) и олова (IV) заключается в координационной сфере атомов олова (II) и (IV). В то время как соединения олова (II) в основном имеют изогнутую, пирамидальную или иным образом искаженную форму, соединения олова (IV) принимают правильную геометрию в виде тетраэдров, бипирамид или октаэдров, в зависимости от координационного числа. Причину этого явления можно объяснить различием в электронных состояниях: если в соединениях олова (IV) все внешние электроны атома олова участвуют в связывании, то в соединениях олова (II) одна электронная пара не участвует в связывании и проявляет стереохимическую активность.

Эту электронную пару можно рассматривать как еще один лиганд в координационной сфере атома олова. Есть только несколько соединений олова, в которых неподеленная пара не является стереохимически активной. Например, в кубической кристаллической решетке SnSe и SnTe атом олова расположен в середине октаэдра [14-16]. Примечательно, что в этих случаях катион окружен легкополяризуемыми анионами. Согласно табл. 2, электроотрицательность олова изменяется в зависимости от его степени окисления, причем более низкая степень окисления связана с более электроположительным характером. Можно заключить, что соединения олова

(II) более электрофильны и, следовательно, более тесно координируются окружающими нуклеофильными лигандами.

Таблица 2. Сравнение электроотрицательности Sn^{II} и Sn^{IV} [17]

Степень окисления	Электроотрицательность (Полинг)	Электроотрицательность (Сандерсон)
Sn ^{II}	1,8	1,58
Sn ^{IV}	1,96	2,02

Известно, что значение ковалентного радиуса Sn(IV) может быть легко получено из ковалентного радиуса олова в сером олове [18] ($r_{\text{Sn(IV)}} = 1,4 \text{ \AA}$). Значение радиуса Sn(II) оценить значительно сложнее. Предложено значение радиуса для твердых соединений олова (II), которое на 0,15-0,20 \AA больше, чем у соединений четырехвалентного олова [18]. В табл. 3 приведены длины связей соответствующих соединений олова, определенные, за исключением молекул с органическими лигандами, методом газовой электронографии. Таким образом, из этого сравнения ковалентный радиус $r_{\text{Sn(II)}}$ можно приблизительно оценить величиной $1,50 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Бóльший радиус $r_{\text{Sn(II)}}$ по сравнению с $r_{\text{Sn(IV)}}$ можно объяснить либо эффектом отталкивания неподеленной электронной пары у атома олова, либо более слабой σ -связью по сравнению с Sn(IV), тогда как для Sn(II) характерно образование связей исключительно при помощи p-орбиталей.

Таблица 3. Длина связи Sn–X в молекулах SnX₂ и SnX₄ в газовой фазе

Молекула SnX ₂	Sn–X, \AA	Молекула SnX ₄	Sn–X, \AA	Ссылка
SnR ₂ *	2,28	SnR ₄ *	2,17	[19]
SnCl ₂	2,42-2,43	SnCl ₄	2,28-2,31	[20-23]
SnBr ₂	2,55	SnBr ₄	2,44	[20,21,24]
SnI ₂	2,73-2,78	SnI ₄	2,64	[20,21,24]

*R–органический лиганд в кристаллической фазе

Химия галогенидов олова (II) вызывает интерес также из-за склонности Sn(II) увеличивать свое координационное число путем полимеризации в более крупные структурные единицы. Несмотря на то, что первая и вторая энергия ионизации Sn (7,344 эВ и 14,632 эВ соответственно) близки к соответствующим величинам для Mg (7,435 эВ и 15,640 эВ) [25], Sn(II) редко обладает конфигурацией, типичной для сферически симметричного иона, так как свободная электронная пара $5s^2$ искажается в конденсированной фазе. По-другому это можно назвать как искажение в поле лигандов или частичное проявление "p-характера". Свободная пара может действовать как донор по отношению к вакантным орбиталям, а вакантные $5p$ и $5d$ орбитали атома олова действуют как акцепторы при образовании дополнительных ковалентных связей [25].

Безводный хлорид олова (II) имеет кристаллическую решетку типа $PbCl_2$ [26-28], в которой атом олова окружен девятью атомами хлора с трех сторон: шестью в вершинах тригональной призмы и тремя за пределами ее граней. Координация далека от привычной, и металл образует три короткие связи (типичный фрагмент $[SnX_3]$). Остальные атомы хлора находятся на больших расстояниях и не могут образовывать связи с оловом.

В [29] изучали безводный хлорид олова (II) и показали, что его структура состоит из орторомбических $Pnam$ ($Z=4$) цепочек $SnCl_2$ (Рис. 1а), тогда как гидрат хлорида олова $SnCl_2(OH_2) \cdot H_2O$ [30,31] имеет моноклинную сингонию и пр. гр. $P2_1/c$ ($Z=4$) (Рис. 1б).

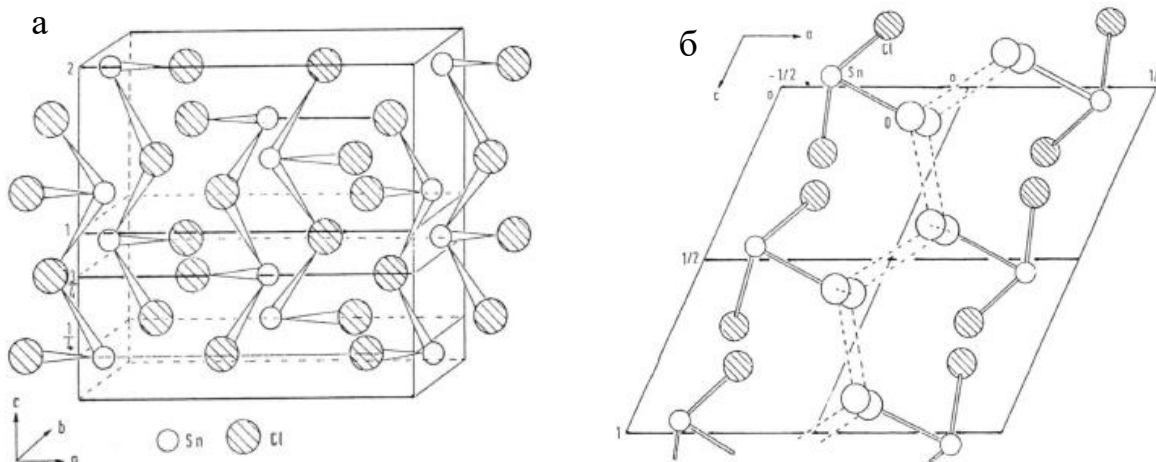


Рис. 1. Кристаллическая структура, а - SnCl_2 , б - $\text{SnCl}_2(\text{OH}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Следует отметить, что помимо известных безводного SnCl_2 и дигидрата $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в литературе приводятся данные о существовании промежуточной фазы - полугидрата хлорида олова $\text{SnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ [32-34], который можно представить в виде $\text{SnCl}(\text{OH}_2)_2\text{SnCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Так же, как и дигидрат, он имеет моноклинную сингонию и пр. гр. $P2_1/c$ ($Z=4$), однако его структура состоит из множественных слоев $\text{SnCl}_x(\text{OH}_2)_{3-x}$ ($x=1,2,3$) с включениями кристаллогидратной воды (Рис. 2).

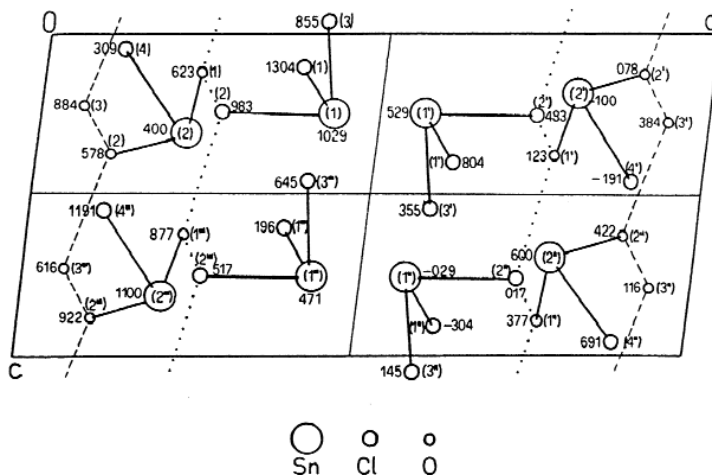


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $\text{SnCl}(\text{OH}_2)_2\text{SnCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскостях (bc)

Тетрахлорид олова SnCl_4 так же, как и дихлорид образует серию гидратов. Кристаллизация концентрированного водного раствора при 60–83 °С приводит к образованию тригидрата, при 56–63 °С – тетрагидрата, при 19–56 °С – пентагидрата, и при температурах ниже 19 °С – октагидрата [35-37]. Изучение кристаллических структур $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ позволило выявить *цис*-геометрию координационного окружения, при этом обнаружено влияние мостиковых молекул воды на связи Sn–Cl.

Эти комплексы имеют молекулярную структуру, содержащую звенья $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, связанные между собой системой межмолекулярных водородных связей (Рис. 3а). Атом олова в $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ расположен в центре слегка искаженного октаэдра, образованного четырьмя атомами хлора и двумя молекулами воды в *цис*-положении. Схожую *цис*-геометрию можно видеть в структурах $[\text{SnCl}_4(\text{DMSO})_2]$ [38] и $[\text{SnCl}_4(\text{NCMe})_2]$ [39], что можно объяснить малым размером лигандов донорного типа. Комплексы с объемными лигандами, такими как Et_2O или тетрагидрофуран имеют *транс*-геометрию [40,41]. На рис. 3б представлена структура $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

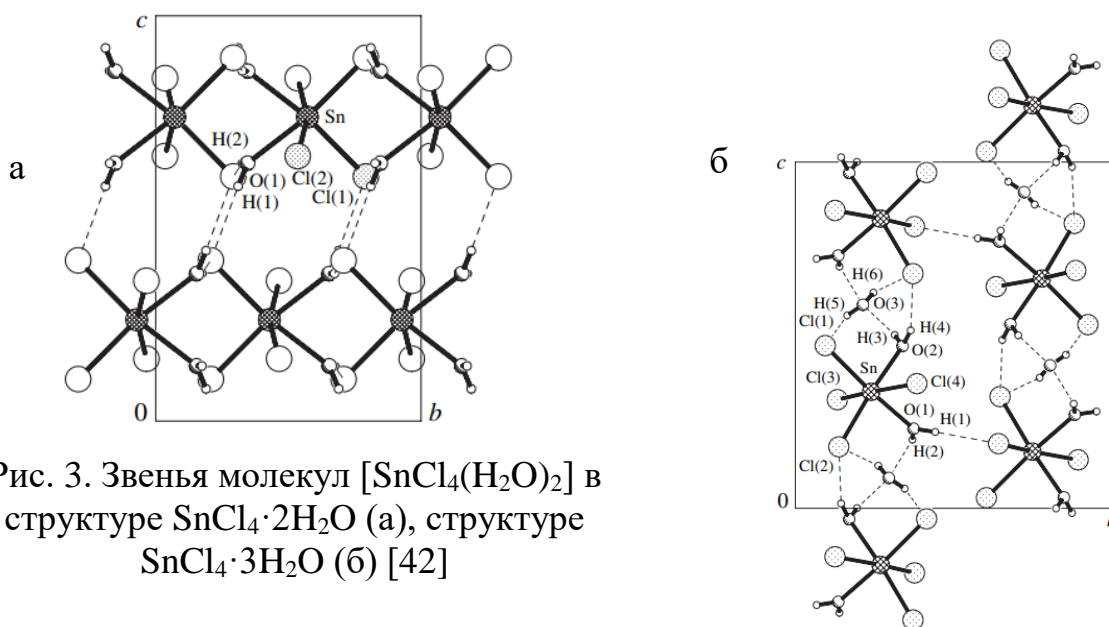


Рис. 3. Звенья молекул $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ в структуре $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а), структуре $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б) [42]

Таким образом, в соединениях Sn(II) несвязанные валентные электроны атомов олова преимущественно ответственны за стереохимические искажения координационных сфер вокруг олова. Даже в более сложных структурах наиболее благоприятным координационным окружением для Sn(II) является координация искаженного октаэдра за счет трех ближайших соседей и дополнительно к трем более удаленным лигандам [43].

Твердые SnBr₄ и SnI₄ имеют структуру, представленную гексагональной плотнейшей упаковкой атомов галогена, причем олово занимает одну восьмую тетраэдрических пустот. В обоих случаях атомы олова имеют искаженное тетраэдрическое окружение, причем наибольшее искажение наблюдается у SnBr₄. В работе [44] установлено, что гексагональная плотнейшая упаковка деформируется вследствие межмолекулярного взаимодействия, и атомы брома, входящие в состав молекулы, расположены гораздо ближе друг к другу, чем в йодиде олова.

Дийодид олова существует в моноклинной сингонии с отчетливыми слоями, имеющими три неэквивалентных положения для атомов йода, что позже было подтверждено измерениями частот ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) [45]. Кристаллическая структура слоистого SnI₂ показана на рис. 4 [46]. На элементарную ячейку SnI₂ приходится два гофрированных слоя, каждая элементарная ячейка содержит шесть молекул SnI₂. Ионы Sn²⁺ занимают две неэквивалентные позиции. Одна треть ионов Sn²⁺ октаэдрически окружена шестью ионами йода, как, например, ионы Pb²⁺ в PbI₂. Остальные ионы Sn²⁺ занимают позиции, аналогичные позициям ионов Pb²⁺ в орторомбическом PbCl₂, где каждый катион окружен шестью ионами галогена в углах тригональной призмы. Таким образом, структуру SnI₂ можно рассматривать как искажение простой кубической сингонии [46].

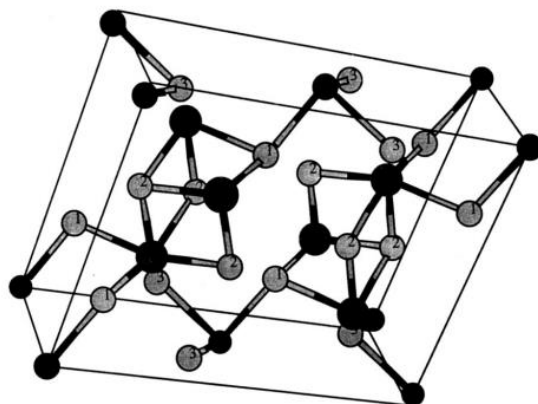


Рис. 4. Кристаллическая структура SnI_2 [46]

Кристаллическая структура тетраиодида олова является кубической и представлена пр.гр. *Pa3*, а его элементарная ячейка содержит восемь молекул SnI_4 [47]. Тетраэдр состоит из четырех атомов йода, связанных с атомом олова, который расположен в центре полиэдра, подобно молекуле метана. Длина связи между оловом и четырьмя ближайшими соседними атомами йода составляет 2,69 Å, что примерно равно сумме длин ковалентных связей 1,41 Å олова и 1,33 Å йода, что подтверждает ковалентную природу связи Sn - I.

1.2. Методы синтеза галогенидов олова

1.2.1. Синтез и некоторые свойства йодидов олова

Одним из предложенных методов [48,49] получения йодидов олова SnI_2 и SnI_4 является медленное взаимодействие в присутствии силикагеля между дихлоридом олова SnCl_2 и йодидом калия KI, что приводит к сильному пересыщению раствора, и, в конечном итоге, к зародышеобразованию и росту кристаллов [50]. Изменяя концентрации обоих компонентов, авторам удалось синтезировать кристаллы SnI_2 и SnI_4 размером до 9 мм. Были рассчитаны параметры кристаллической решетки для SnI_2 и для SnI_4 и показано влияние концентрации исходных соединений на форму кристаллов. Известно, что

примеси в составе кристаллов образуют дефекты в структуре, однако примесный состав авторами не определялся [50].

В [51] была измерена объемная диэлектрическая проницаемость SnI_2 в зависимости от температуры, чтобы определить распределение электрического поля, и установлено, что диэлектрические постоянные ϵ_p и ϵ_s зависят от размера частиц, при этом их значения для SnI_2 выше, чем для SnI_4 , а также они увеличиваются в зависимости от температуры.

Очистка йодида олова дистилляционным методом описана в работе «Оптические спектры SnI_2 » японских ученых Фуджиты и др. [52]. Порошок SnI_2 чистотой 99% несколько раз перегоняли под вакуумом, после чего запаивали в стеклянную ампулу и помещали в вертикальную печь таким образом, чтобы верхняя часть ампулы выходила за пределы печи и находилась в так называемой холодной зоне. В печи поддерживалась температура 280 °С, что ниже температуры плавления SnI_2 $T_{\text{пл.}}=320$ °С. Это позволило в течении двух недель вырастить кристаллы длиной 15 мм, которые оказались значительно больше кристаллов, выращенных в присутствии силикагеля [48,39]. Авторы изучили поляризованные спектры поглощения и отражения SnI_2 при низкой температуре и обнаружили прямой переход при 2,57 эВ, сделав вывод, что ионы Sn^{2+} занимают два неэквивалентных узла в моноклинной решетке. Хотя экспериментальные результаты показывают, что катионы ответственны за переход с наименьшей энергией в этом материале, авторам не удалось определить конкретные ионы Sn^{2+} , ответственные за этот переход. Горбан [53] исследовал фотолюминесценцию, поглощение, и спектры отражения пленок SnI_2 и обнаружили, что ширина запрещенной зоны для непрямого перехода при 86 К составляет 2,11 эВ, а для прямого перехода - 2,59 эВ. Также они пришли к выводу, что зона проводимости SnI_2 образована ионами металлов (т. е. Sn^{2+}).

Позже, при детальном исследовании края фундаментального поглощения на основе спектральной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ε_2 [54], было обнаружено, что минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны расположены в той же точке зоны Бриллюэна. В то же время была получена электронная зонная структура [55] и показано, что SnI_2 имеет непрямой переход около 2,1 эВ, за которым следует область слабых прямых переходов. Интересно отметить, что существуют разногласия относительно природы запрещенной зоны в SnI_2 не только между теорией и экспериментом, но и между экспериментальными исследованиями.

Однако в большинстве литературных источников авторы не описывают методы синтеза и очистки галогенидов олова, а используют коммерчески доступные реагенты в своих исследованиях. К тому же, интерес к галогенидам олова высокой чистоты в последнее время только возрастает, что делает актуальным совершенствование методик их синтеза и глубокой очистки.

В [56] описаны простейшие методы йодирования металлов - совместное нагревание исходных компонентов в запаянных стеклянных или кварцевых ампулах. Чаще всего для работы используют двухсекционные или двухколенные ампулы. Исходные компоненты - металл и йод - берут в стехиометрических количествах, помещают отдельно в секции и запаивают под вакуумом. Секцию с металлом нагревают до 300-500 °С, а пары йода к металлу поступают в результате сублимации. Стоит отметить, что поведение синтезируемого йодида зависит от упругости его паров. Если давление паров йодида меньше 10 Па, то большая его часть останется в той же секции, что и металл. Для решения этой проблемы предлагается брать йод в небольшом избытке. В случае, если при температуре синтеза вещество имеет давление паров более 60 Па, то он будет конденсироваться в холодной зоне второй

секции ампулы. В этом случае необходимо добавлять металл в небольшом избытке.

Данный метод был успешно реализован в [57], где для синтеза йодида олова (II) использовалась двухсекционная ампула. Согласно расчетам, для безопасности ведения процесса, металлическое олово для синтеза брали с 5-10% избытком от стехиометрического количества. Продолжительность процесса синтеза составляла до 20 ч., выход продукта 80-90%.

В работе [58] синтез проводили по реакции олова с йодом в присутствии избытка 2 М раствора HCl. Оставшееся олово добавляют порциями до тех пор, пока раствор не окрасится в чисто светло-желтый цвет, после чего охлаждают до комнатной температуры для полной кристаллизации SnI₂. Затем проводят фильтрование на нутч-филт্রে и вакуумную сушку.

Описанный метод можно считать развитием имеющихся методов синтеза йодида олова (II), описанных в [59,60], где в колбу с металлическим оловом приливают раствор йодоводородной кислоты, взятой в избытке, и подсоединяется обратный холодильник для конденсации паров при кипячении смеси. Выпадающие в осадок кристаллы SnI₂ отделяют фильтрованием и осушают их в эксикаторе над P₄O₁₀. Дальнейшую очистку йодида олова проводят путем перегонки в высоком вакууме в кварцевой установке.

В отличие от дийодида олова, который можно получить взаимодействием с йодоводородной кислотой, тетраидрид олова получают прямым синтезом из элементов. Реакция протекает менее интенсивно, чем синтез тетрахлорида олова, однако известно, что при взаимодействии олова с йодом образуются йодиды олова с разной степенью окисления металла [61-63]:



Получение SnI_2 осложняется разницей в плотностях всех веществ, участвующих в реакции (1.2.1.1), $\rho(\text{Sn})=7,31 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{SnI}_2)=5,28 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{SnI}_4)=4,696 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{I}_2)=4,93 \text{ г/см}^3$ и требует технологического решения для получения и разделения йодидов разной валентности.

Известен метод получения тетраиодида олова прямым синтезом из элементов в присутствии толуола [50]. Процесс протекает при небольшом нагревании до тех пор, пока фиолетовый раствор тетраиодида олова не перейдет в темно-оранжевый раствор диiodида олова. После чего реакционный сосуд охлаждают, и отделяют оранжевые кристаллы на вакуумном фильтре. Выход продукта составляет порядка 70%.

В исследованиях [64] описаны способы получения кристаллов йодидов олова в присутствии силикагеля. Было показано, что в присутствии концентрированной соляной кислоты взаимодействие хлорида олова и йодида калия протекает с образованием SnI_4 .



Стоит отметить, что данным способом возможно получать ограниченное количество вещества, причем за сравнительно большой промежуток времени. Кристаллизация из раствора неизбежно сопровождается захватом примесей основным веществом, содержащихся в данном растворе, поэтому в технологии очистки веществ применяется метод многократной перекристаллизации. Чаще всего этот метод комбинируют с фильтрацией при пониженном давлении (или нутч-фильтре).

1.2.2. Синтез хлоридов олова

Одним из основных методов получения хлорида олова (II) является взаимодействие металлического олова с сухим хлороводородом.



Поэтому данный метод эффективен для получения CrCl_2 , FeCl_2 , SbCl_3 и некоторых других хлоридов. Хлорирование проводят в кварцевом реакторе, в который помещают лодочку с исходным металлом. Принципиальная схема установки синтеза показана на рис.5. Синтезируемый хлорид собирается в лодочке или возгоняется и оседает на стенках реактора.

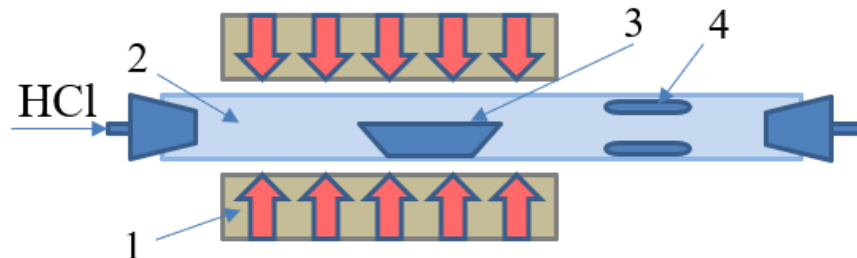
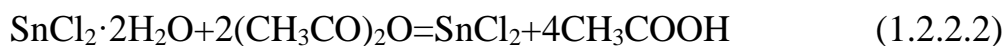


Рис. 5. Простейшая установка получения возгоняющихся хлоридов металлов

1-печь нагревания, 2-кварцевый реактор, 3-лодочка с металлом, 4-возгоняющийся хлорид металла

В свою очередь, описанных в литературе конкретных данных по синтезу дихлорида олова не так много. Известно, что безводный хлорид олова(II) получают путем обезвоживания дигидрата. Одним из способов [65-67] обезвоживания является взаимодействие дигидрата хлорида олова с уксусным ангидридом, которое протекает по реакции:



Реакция протекает самопроизвольно и сопровождается выделением тепла, которого достаточно для кипения уксусного ангидрида в процессе обезвоживания. Для дальнейшей очистки используется метод перегонки в высоком вакууме в установке из кварца.

Другим способом обезвоживания является отгонка азеотропной смеси, состоящей из воды и подходящего органического растворителя [68]. Для этого

растворяют $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в смеси, содержащей 15 масс. % этанола и 85 масс. % этиленхлорида.



Кристаллизация соли начинается после отгонки половины растворителя, после чего получившийся SnCl_2 высушивают в вакууме при 80 °С.

В [69] было исследовано влияние дисперсности порошка олова и концентрации соляной кислоты на выход SnCl_2 . Показано, что чем меньше дисперсность порошка олова, тем быстрее протекает реакция, и оптимальный размер частиц составляет 500 mesh или $25 \cdot 10^{-3}$ мм. Очевидно, данным методом возможно получать относительно большие объемы продукта, однако этим методом невозможно получить безводную соль SnCl_2 . Учитывая склонность хлоридов олова к гидролизу и образованию кристаллогидратов, наряду с безводным SnCl_2 образуется дигидрат $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и полуторагидрат $\text{SnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, который в [70-72] обозначается как $\text{SnCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{SnCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Известен способ получения SnCl_2 путем растворения гранулированного олова в концентрированной соляной кислоте [73]. Раствор хлорида олова в соляной кислоте фильтруют, затем в него добавляют определенное количество соляной кислоты для подавления гидролиза до такой степени, когда его можно не учитывать.

Одним из самых распространенным способом синтеза тетрахлорида олова является взаимодействие металлического олова с газообразным хлором, протекающее по уравнению реакции:



Стоит отметить, что реакция протекает достаточно интенсивно и с большим выделением тепла. Согласно системе классификации и маркировки химических веществ (СГС) SnCl_4 классифицируется как «Разъедающее». По

этой причине, особое внимание необходимо уделять конструкции установки для синтеза SnCl_4 .

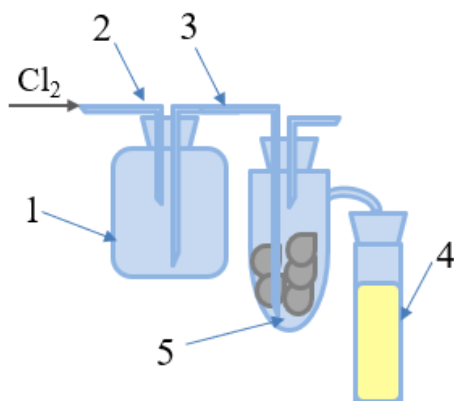


Рис. 6. Установка получения тетрахлорида олова [74]

1-реактор для хлора, 2,3- хлорпроводящая трубка, 4-приемник, 5-реактор синтеза

Одной из предложенных [74] установок по получению тетрахлорида олова является установка, изображенная на рис. 6. Через стеклянную трубку 2 пропускают ток хлора, а как только начинается реакция, приемник 4 охлаждают, погружая в воду. Образующийся SnCl_4 будет перетекать из реактора 5 в приемник 4, что позволяет отделять получаемый продукт в сменные приемники, и получать несколько килограммов SnCl_4 в сутки.

Погружение реакционного сосуда в воду для охлаждения является весьма опасным решением проблемы неконтролируемого кипения в процессе синтеза. Было предложено использование обратного холодильника, применение которого состояло в конденсации паров SnCl_4 и предотвращение их улетучивания из «системы» в процессе синтеза (Рис. 7) [75].

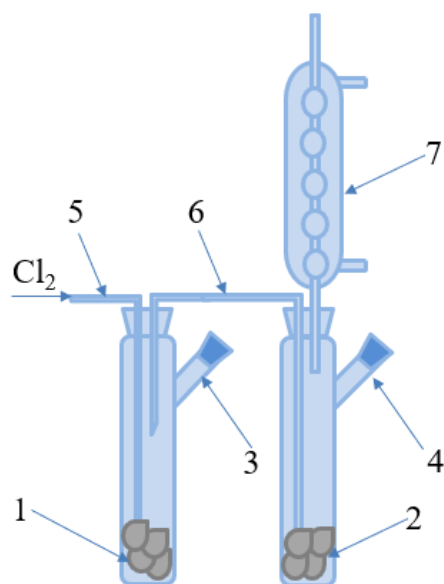


Рис. 7. Двухколенная установка получения SnCl_4 [75]

1,2-реактор, 3,4-тубус, 5-хлорпроводящая трубка, 6-соединительная трубка, 7-обратный холодильник

Реакторы 1 и 2 являются съемными, что позволяет проводить процесс синтеза повторно посредством добавления металлического олова. Через тубусы 3 и 4 возможно отбирать синтезированный SnCl_4 , а холодильник 7 конденсирует пары, возвращая SnCl_4 обратно в реактор. Данные установки можно отнести к установкам лабораторного получения тетрахлорида олова, однако проводились технологические разработки и по масштабированию процесса синтеза SnCl_4 . Технологическая установка для получения хлорида олова (IV) схематично изображена на рис. 8 [76].

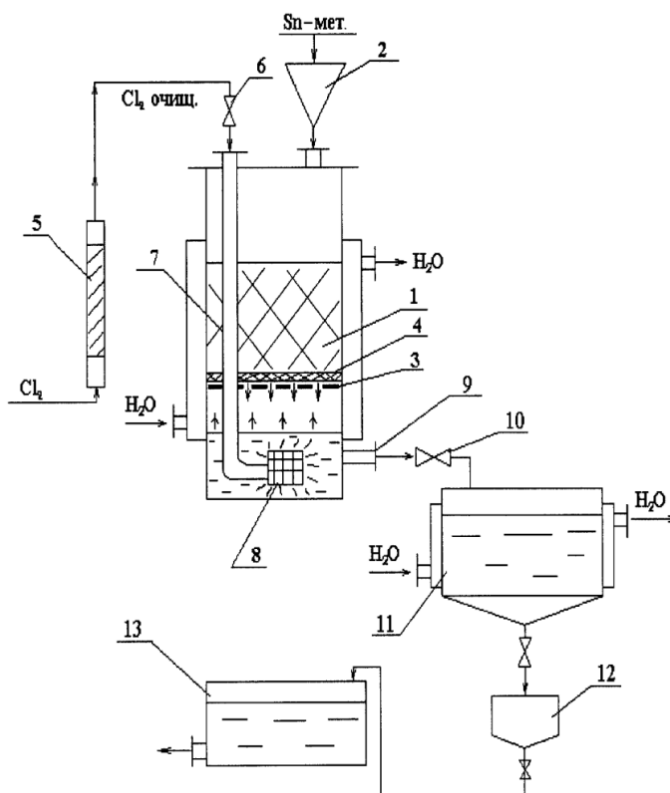


Рис. 8. Участок получения хлорида олова (IV) [76]

1 – хлорирующая установка, 2 – бункер, 3 – перфорированное днище, 4 – пористая керамическая вставка, 5 – сорбционно-очистительная колонка, 6 – регулирующее устройство, 7 – хлоргазопровод для подачи хлора, 8 – газодиспергатор, 9 – боковой сливной патрубок, 10 – запорно-регулирующая арматура, 11 – водоохлаждаемый сборник, 12 – дозатор готового продукта, 13 – фасовочная машинка

Аналогично лабораторному синтезу, в промышленном способе получения SnCl_4 используется схожий принцип. Данные по качественному составу SnCl_4 отсутствуют, однако можно предположить, что его чистота во всех перечисленных методах не превышает 98 масс. %, так как чистота исходных компонентов отвечала квалификации «тех.». Для получения чистого SnCl_4 предлагается применение дистилляционных методов очистки, преимущественно метод простой перегонки [77].

1.3. Синтез и свойства йодида цезия

Йодид цезия в последнее время все чаще используется в солнечной энергетике. Одним из распространенных способов его получения является выделение из водных растворов в виде безводных хорошо выраженных кубических кристаллов. Растворимость йодида цезия в воде при различной температуре приведена в таблице [78].

Таблица 4. Растворимость иодида цезия в воде при различных температурах

Температура, °С	0	25	50	60	75
Растворимость в воде, г/100г воды	43,1	85,6	122,9	160	171

Йодид цезия малорастворим в нитробензоле, ацетонитриле и фурфуроле, хорошо растворяется в метаноле, этаноле и гидразине [79]. Растворимость йодида цезия в ацетоне в интервале температур от - 80 °С до +20 °С практически не изменяется (0,29-0,38 вес. %) [80]. Среди галогенидов щелочных металлов йодид цезия обладает наибольшим давлением пара при повышенной температуре. При 527 °С давление пара составляет 0.011 мм.рт.ст., и 0.267 мм.рт.ст. при 627 °С [81]. Возгонка йодида цезия на воздухе сопровождается частичной диссоциацией с выделением элементарного йода. Некоторые физико-химические свойства йодида цезия приведены в табл. 5.

Йодид цезия отличается от других щелочных галогенидов повышенной окисляемостью и способностью к образованию продуктов присоединения типа $MeI \cdot 4SO_2$. На свету водные растворы йодида цезия постепенно желтеют вследствие выделения свободного йода. Под действием бромной воды, азотистой кислоты и других окислителей йод легко выделяется даже из разбавленного раствора йодида цезия.

Таблица 5. Физико-химические свойства йодида цезия [78]

Свойства	Значение	Литература
Плотность при 25 °С, г/см ³	4,509	[82]
Показатель преломления при 20 °С и $\lambda=589$ нм	1,7879	[83]
Температура плавления, °С	634	[84]
Температура кипения, °С	1280	[85]
Критическая температура, К	3020	[85]
Энтальпия образования кДж/моль	-336,8	[86]
Энтальпия плавления, кДж/моль	24,85	[84]
Энтальпия растворения при 25 °С, кДж/моль	33,05	[87]
Энтропия S_{298} , кал/моль	31,0	[88]

Для термодинамических расчетов крайне важной является зависимость изменения энтальпии образования от температуры. Для твердого CsI (273,15-904 К) и жидкого CsI (273,15-1172 К) эта зависимость описывается уравнениями (1.3.1) и (1.3.2) [84]:

$$H_T - H_{273,15} = -1610 + 7.06T + 5.18 \cdot 10^{-3}T^2 - 1.93 \cdot \frac{10^5}{T} \quad (1.3.1)$$

$$H_T - H_{273,15} = 10400 - 4.29T + 1.025 \cdot 10^{-2}T^2 \quad (1.3.2)$$

Для синтеза йодида цезия может быть использована реакция взаимодействия либо гидроксида и галогена (в данном случае йода) при нагревании, либо карбоната (гидрокарбоната) и йода в присутствии восстановителя (порошок карбонильного железа, перекись водорода и др.):



Сухой остаток после выпаривания раствора прокаливают и выщелачивают водой. Раствор перед кристаллизацией йодида цезия можно очищать экстракционным методом, который особенно эффективен, когда требуется удалить примеси переходных элементов. В частности [89], для

очистки йодидов от примесей Fe, Mn, Cu, Co и Ni водные растворы йодида цезия последовательно обрабатывают растворами дитизона (при pH=7.0-7.5) и о-оксихинолина (при pH=5-6) в CCl₄, а затем после удаления органического растворителя пропускают через хроматографическую колонку, заполненную Al₂O₃. Конечной стадией получения и очистки йодида цезия является его кристаллизация из водного раствора. Согласно [90], этот процесс лучше проводить в присутствии йодоводородной кислоты, охлаждая рабочий раствор только до 30 °С. Кристаллы йодида цезия промывают холодным сухим ацетоном и высушивают в вакууме при 75 °С.

Другим способом получения йодидов щелочных металлов является взаимодействие йода с гидроксидом металла в присутствии восстановителя [91]. При этом большая часть примесей, в том числе и органических, поступает в йодид цезия с основными компонентами - йодом, гидроксидом цезия и перекисью водорода. Известен способ очистки йодида цезия от примесей [92], который включает в себя обработку водного раствора йодида цезия йодидом свинца при соотношении йодистого свинца к цезию, равном 20-40, затем пропускание через его водный раствор сероводорода, отделение осадка от раствора и кристаллизацию продукта из раствора в кислой среде. Основными загрязнителями в йодиде цезия являются примеси калия и лития, очистку от которых рекомендуется проводить дистилляционными методами [93].

1.4. Применение галогенидов олова

1.4.1 Соединения со структурой перовскита

Галогениды олова находят широкое применение во многих областях науки и техники. Самыми востребованными областями их применения являются солнечная энергетика, где они используются для получения перовскитных светопоглощающих слоев, а также фармацевтика и ядерная медицина.

Перовскиты представляют собой класс неорганических соединений со структурной формулой ABX_3 , где A^I — катион, B — металл, а X — анион, которым может быть, например, оксид-анион или галогенид-анион. Структура состоит из общих вершин октаэдров BX_6 и катионов A , окруженных 8 октаэдрами (каждый из которых окружен 8 катионами A) (Рис. 9). Можно предсказать возможную структуру галоидного перовскита, если она соответствует фактору толерантности t [94]:

$$t = \frac{r_A + r_X}{(r_B + r_X)\sqrt{2}}, 0,85 < t < 1,107 \quad (1.4.1.1)$$

где r — ионный радиус указанных частиц. Другое условие, характерное для галогенидных перовскитов, заключается в том, что должно выполняться неравенство для октаэдрического фактора μ :

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} > 0,414 \quad (1.4.1.2)$$

В то же время существует небольшое количество исключений для этих ограничений, например, $CsBeF_3$ ($t = 1,275$, $\mu = 0,338$) и несколько перовскитов с $0,813 \leq t < 0,85$, описанных в [94].

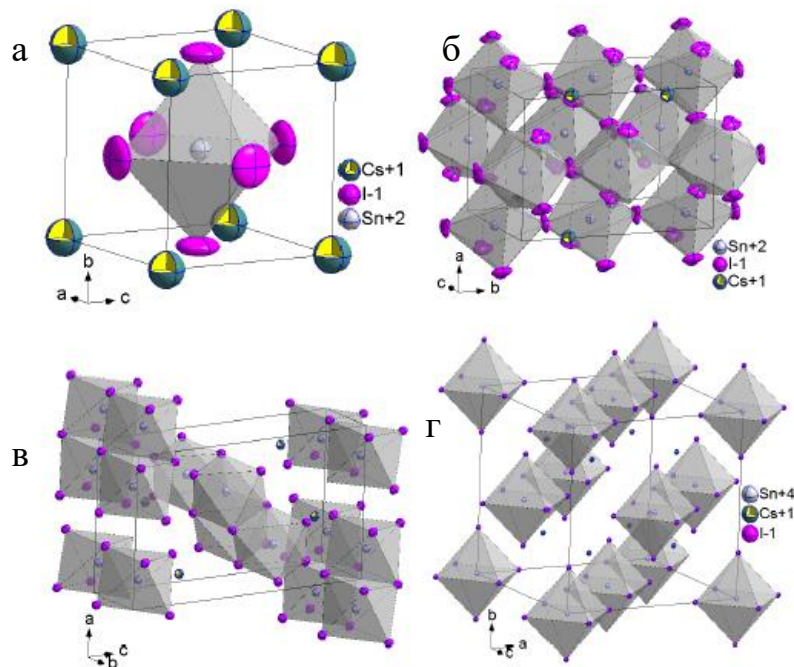


Рис. 9. Кристаллическая структура перовскитов (а)- В- α CsSnI_3 , (б)- В- α CsSnI_3 , (в)-Y- CsSnI_3 , (г)- Cs_2SnI_6 [95-97]

Особое значение для данного исследования, представляет перовскит CsSnI_3 , который имеет несколько модификаций. Известны три черных (В) полиморфных перовскита, В- α CsSnI_3 [95,96], В- β CsSnI_3 [97] и В- γ CsSnI_3 [97,98], где последние две фазы аналогичны фазе В- α CsSnI_3 , но характеризуются разной степенью октаэдрического искажения. Эти фазы существуют при разных температурах: кубическая В- α CsSnI_3 – при температуре выше $150\text{ }^\circ\text{C}$, а орторомбическая В- γ CsSnI_3 – при температуре ниже $89\text{ }^\circ\text{C}$, следовательно, фаза В- γ CsSnI_3 наиболее актуальна для фотоэлектрических применений. В дополнение к этому имеется неперовскитная одномерная желтая (Y) фаза. В конечном итоге CsSnI_3 в любой модификации на воздухе переходит в Cs_2SnI_6 [99,100].

1.4.2. Перовскитная фотовольтаика

Характеристики соединений со структурой перовскита, такие как магнитные и электронные свойства, изучались в течение десятилетий, но только в 2009 году они были впервые использованы для фотовольтаики. Йодоплюмбит метиламмония ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ или MAPbI_3) и бромплюмбит метиламмония ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ или MAPbBr_3) впервые были описаны в 1978 г. [101], однако в качестве поглотителя света в солнечных элементах, сенсibilизированных красителем, были использованы лишь в 2009 году, достигнув эффективности преобразования энергии более 3% [102]. С тех пор популярность недавно возникшей области перовскитной фотовольтаики резко возросла, став самой быстро развивающейся областью исследований солнечной энергетики с рекордным значением КПД = 25,7% [103]. Перовскиты олова также исследовались из-за их схожих оптоэлектронных свойств, однако им уделялось недостаточно внимания, поэтому солнечные элементы на их основе не достигали производительности, сопоставимой с показателями аналогов от ведущих научных коллективов [104-106] (Рис. 10).

Перовскиты на основе галогенидов свинца и олова привлекательны для использования в солнечных элементах из-за их ширины запрещенной зоны (1,5–1,6 эВ для перовскитов свинца и 1,27–1,3 эВ для перовскитов олова), близкой к идеальной согласно пределу Шокли-Квиссера. Перовскиты олова характеризуются шириной запрещенной зоны именно в этом диапазоне и имеют широкое и сильное поглощение света, малую энергию связи экситона (менее 25 мэВ), высокую подвижность носителей заряда и большую длину диффузии носителей (более 100 нм) [107-109].

Best Research-Cell Efficiencies

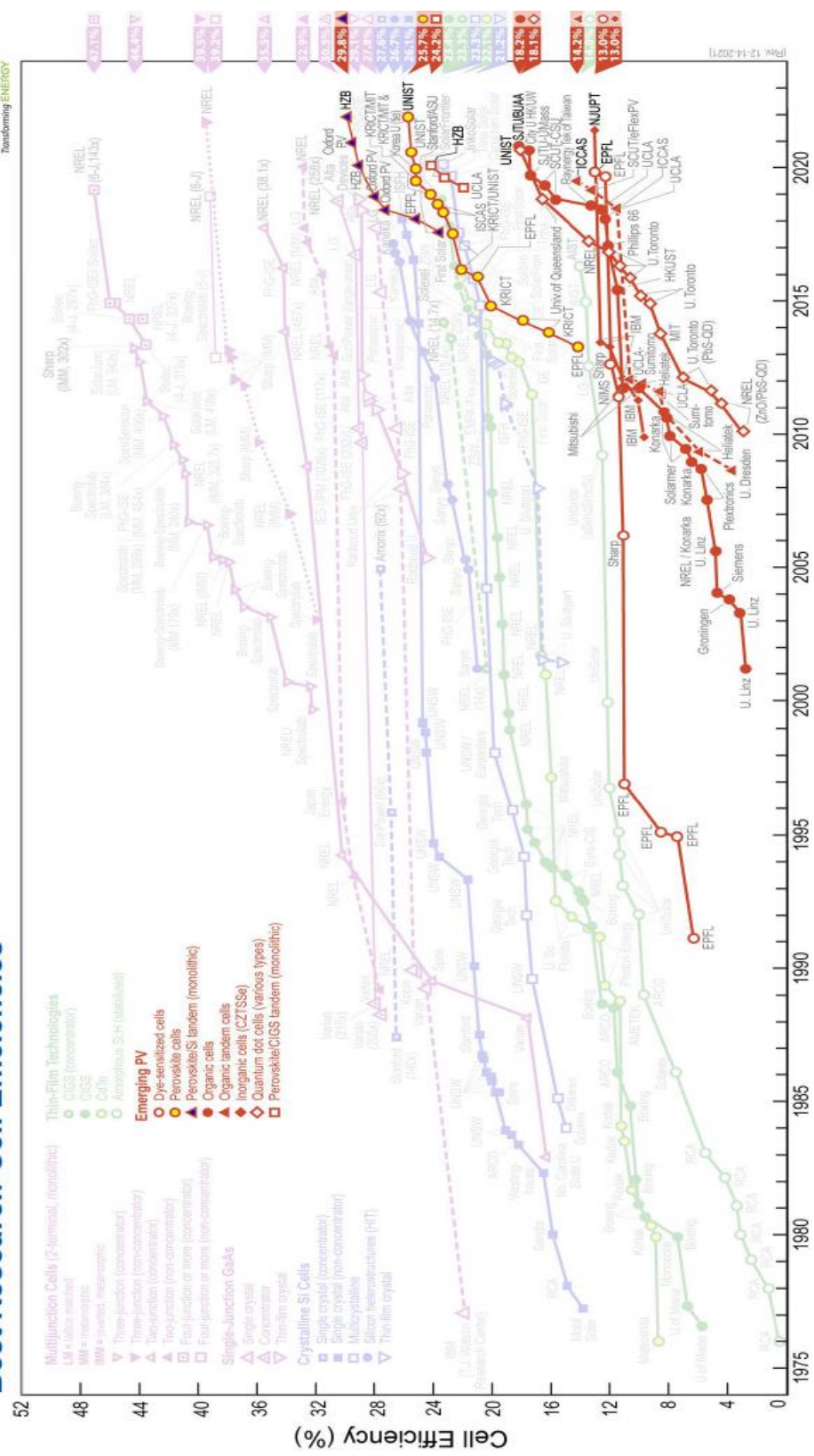


Рис. 10. Карта показателей эффективности солнечного элемента на основе различных семейств преобразователей света [110]

Энергия связи экситона, представляющая собой результат кулоновского притяжения между фотогенерированными электронами и дырками, в галогенидных перовскитах ниже 25 мэВ – тепловой энергии частиц при комнатной температуре, поэтому фотогенерированные электроны и дырки являются фактически свободными носителями заряда. Следовательно, они обладают высокой подвижностью и, при отсутствии центров рекомбинации, большими длинами диффузии [111]. Теоретические исследования предсказывают, что валентная зона представляет собой слабо разрыхляющую молекулярную орбиталь, состоящую в основном из I 5p орбитали, с некоторыми орбиталями Pb 6s или Sn 5s (Рис. 11). Зона проводимости представляет собой разрыхляющую молекулярную орбиталь, в основном представленную орбиталями Pb 6p или Sn 5p [112].

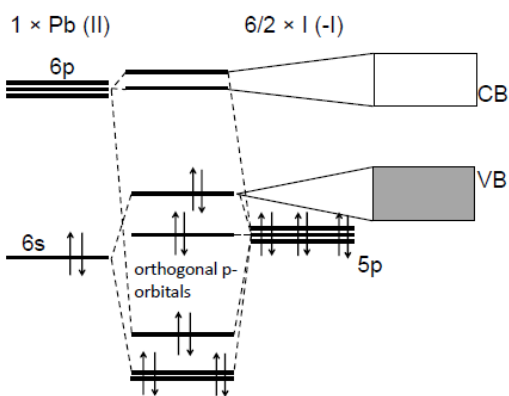


Рис. 11. Диаграмма МО, демонстрирующая происхождение связей в перовските галогенида свинца $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Причина меньшей ширины запрещенной зоны галогенидов олова со структурой перовскита по сравнению с их свинцовыми аналогами не очевидна, потому что, как обсуждалось ранее, в целом более сильные и короткие связи обычно приводят к увеличению ширины запрещенной зоны, а связи Pb-I длиннее, чем связи Sn-I. Разница в ширине запрещенной зоне обусловлена релятивистским сжатием (Лоренцево сокращение) атомных

орбиталей Pb, вызванным высоким зарядом ядра Pb [111]. Это заставляет электроны, особенно электроны s-оболочки, двигаться достаточно быстро, чтобы значительно увеличить свою массу, тем самым уменьшая боровский радиус орбиталей.

Поскольку s-орбитали для атома В вносят вклад в валентную зону, а p-орбитали вносят вклад в зону проводимости, энергия валентной зоны снижается больше, чем энергия зоны проводимости, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны [111].

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.4.2.1)$$

где m — релятивистская масса, m_0 — масса покоя, v — скорость тела, c — скорость света.

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e q_e^2} \quad (1.4.2.2)$$

где a_0 — боровский радиус, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость, \hbar — приведенная постоянная Планка ($\hbar/2\pi$), m_e — масса электрона, q_e — заряд электрона.

Для CsSnI_3 $r_A = 1,88 \text{ \AA}$, $r_B = 1,10 \text{ \AA}$ и $r_X = 2,2 \text{ \AA}$, поэтому $t = 0,874$ и $\mu = 0,5$ [95,113], что оставляет некоторые возможности для изменения атомов А и Х при сохранении трехмерной структуры перовскита. Изменение этих составляющих дает возможность варьировать оптические и электронные свойства, так как увеличение размера катиона А уменьшает ширину запрещенной зоны, а уменьшение размера аниона Х увеличивает ширину запрещенной зоны. В случае CsSnI_3 увеличение размера катиона А уменьшает степень октаэдрического искажения и приводит к образованию структуры, близкой к кубической, что увеличивает валентный угол Sn-I-Sn, приближая его к 180° кубического перовскита и, следовательно, объясняет уменьшение

электронного отталкивания и увеличение перекрытия орбиталей внутри решетки. Этот эффект также наблюдается для свинцовых перовскитов за счет изменения катиона А в APbI_3 с Cs^+ на более крупный органический катион метиламмония, CH_3NH_3^+ (MA^+), или на еще более крупный формамидный, $(\text{NH}_2)\text{NC}=(\text{NH}_2)^+$ (FA), ширина запрещенной зоны в этих случаях уменьшается от 1,73 эВ до 1,55 эВ и до 1,47 эВ соответственно. Та же величина в оловянных перовскитах уменьшается от 1,3 эВ до 1,27 эВ при замене Cs^+ на CH_3NH_3^+ , тогда как использование катиона $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ увеличивает ширину запрещенной зоны до 1,41 эВ [114]. Увеличение ширины запрещенной зоны, связанное с заменой катиона А с Cs или CH_3NH_3 на $\text{NC}(\text{NH}_2)_2$ в оловянных перовскитах, вызвано повышенной степенью октаэдрического искажения из-за большего значения фактора толерантности t при постоянном r_B , что приводит к ситуации, в которой $t > 1$ ($t = 1$ является оптимальным для кубического перовскита), т.е. несоответствие пары катионов А и В становится настолько велико, что приводит к изменению структурного типа.

Преимущество перовскитных солнечных элементов по сравнению с существующими коммерческими солнечными элементами на основе кремния заключается в том, что они потенциально дешевле в производстве, поскольку требуют более низких температур обработки и более тонких полупроводниковых пленок, чем кремниевые солнечные элементы. Кроме того, перовскитные солнечные элементы можно изготавливать непосредственно на гибких подложках [115,116], а это означает, что они пригодны для непрерывного массового производства, в котором используются такие методы, как трафаретная печать и осаждение из паровой фазы (PVD). Предполагается, что время окупаемости перовскитных солнечных элементов составляет менее 100 дней [117].

Другое возможное применение перовскитных солнечных элементов – использование их в составе тандемного солнечного элемента с кремнием. Кремний имеет низкую конверсию фотонов с высокой энергией в электрическую энергию по нескольким причинам. Одной из них являются горячие электроны (подвижные носители заряда в полупроводнике или металле), а другой — несоответствие коэффициентов поглощения между низкоэнергетическими и высокоэнергетическими фотонами для кремния, что приводит к ситуации, в которой фотоны с высокой энергией в основном поглощаются, не достигая области обеднения и, следовательно, имеют высокую скорость излучательной рекомбинации. Перовскитные полупроводники потенциально могут стать дешевым дополнением к кремниевым устройствам с более высокой эффективностью преобразования энергии света [118,119].

Токсичность свинца является препятствием для крупномасштабного внедрения свинцовых перовскитных технологий. Возможным решением этой проблемы является использование альтернативных перовскитов. Такие катионы, как Sn^{2+} , Ge^{2+} и Cu^{2+} , используются для синтеза тонких «бессвинцовых» пленок перовскита и устройств на их основе [120,121]. Среди них Sn^{2+} как неорганический катион является идеальным кандидатом из-за сходства его ионного радиуса с ионным радиусом катионом свинца (1,19 Å для Pb^{2+} и 0,93 Å для Sn^{2+}) [122]. Кроме того, пленки перовскитов на основе Sn имеют ширину запрещенной зоны, равную 1,27 эВ, при этом близкую к оптимальному значению 1,34 эВ согласно формуле предела эффективности Шокли-Квиссера [123], и схожие оптоэлектронные свойства с перовскитами на основе Pb [124]. Однако окисление на воздухе Sn^{2+} до Sn^{4+} приводит к двум основным проблемам - сверхбыстрой кристаллизации и высокой проводимости p-типа [125]. Формирование неравномерной морфологии

перовскитной пленки и наличие высокой рекомбинации носителей с прямым контактом между транспортными слоями электронов (ETL) и транспортными слоями дырок (HTL) ограничивают производительность устройства и достижения высоких показателей КПД [126]. Кроме того, высокая проводимость n- или p-типа вызывает несбалансированный процесс разделения заряда из-за отклонения собственной проводимости в n-i-p или p-i-n структуре элемента [127]. Для решения этих проблем использование добавок SnBr_2 , SnCl_2 и SnF_2 является эффективным подходом к предотвращению окисления Sn^{2+} до Sn^{4+} и уменьшению концентрации вакансий в Sn [128-130]. Стоит отметить, что помимо полностью неорганических перовскитов существуют смешанные органо-неорганические перовскиты, в состав которых входят такие катионы как метиламин (МА) (Рис. 12) или формамид (FA) и др. [131,132].

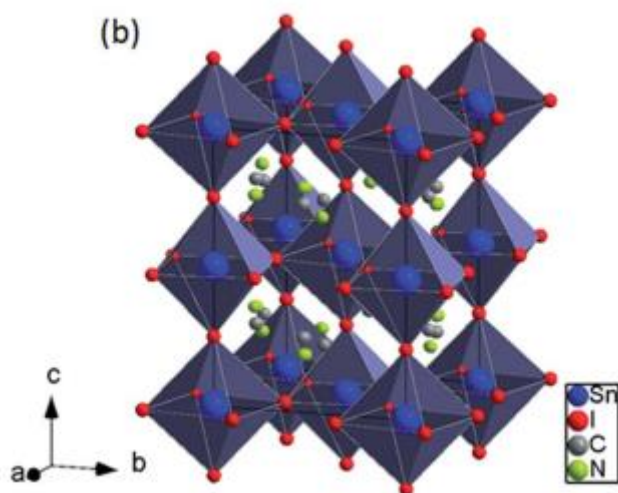


Рис. 12. Кристаллическая структура $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ [132]

В попытках подобрать эффективную и в то же время стабильную структуру перовскитов изучаются тандемные (смешанные) перовскиты. Известны работы по изучению смешанных перовскитов состава $\text{MA}\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x=1,2,3$) [133,134], однако КПД солнечных элементов на

их основе был на уровне 10%. Для состава $\text{MASn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$ было получено значение КПД = 13,6% [134]. Позднее проводились работы по исследованию составов $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_3$ и КПД лучшей тандемной солнечной ячейки составлял $\sim 14,8\%$ [135]. Большое внимание было сосредоточено на исследованиях эффективности тандемных широкозонных перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) на основе кремния [136-138].

Тетрахлорид олова также используется в качестве источника получения тонких пленок F:SnO_2 , которые являются проводящим слоем в архитектуре многих солнечных элементов [139]. Существует достаточное количество химических и физических методов получения тонких пленок SnO_2 , а именно, напыление [140], осаждение из паровой фазы [141] и золь-гель метод [142].

1.4.3. Влияние примесей на эффективность солнечного элемента

Поскольку в настоящее время в солнечной энергетике широко применяются перовскитные солнечные элементы, важно понимать, какие факторы будут оказывать влияние на их эффективность, в частности, наличие примесей в исходных компонентах. На данный момент исследования в этой области ограничены, поэтому следует рассмотреть влияние примесей, присутствующих в солнечных элементах на основе кремния, на их эффективность.

Кремний, применяющийся в солнечной энергетике, должен содержать сумму электрически активных примесей в пределах ($10^{-3} - 10^{-5}$ ат. %) [143]. Входящие в эту сумму отдельные примеси по-разному влияют на качество СЭ, выражаемое таким совокупным показателем как КПД. Одновременно, многие примеси вызывают деградацию фотоэлектрических свойств СЭ, падение их КПД по истечении заданного срока работы СЭ.

В первую очередь, к вредным примесям относятся переходные металлы, присутствующие в металлургическом кремнии в пределах (10^{-1} - 10^{-2} масс. %). В солнечном элементе на основе кремния уровень их содержания должен быть сведен к минимуму, особенно в материале р-типа, где примеси титана и ванадия являются наиболее нежелательными. Одновременное присутствие в кремнии различных примесей также может приводить к улучшению его фотоэлектрических свойств. Так, примесь меди улучшает качество СЭ, содержащих примесь титана [144]. В то же время для примеси алюминия, у которого только 10% концентрации обладает электрической активностью, предельное содержание ограничивается 10^{16} ат/см³ [145].

Электрическая активность одной из самых распространенных в кремнии примесей – углерода проявляется в сокращении времени жизни носителей зарядов, ограничивающей КПД СЭ. При больших концентрациях углерода образующиеся примеси карбида кремния действуют как рекомбинационные центры. Их электрическая активность возрастает под действием напряжений, создаваемых сегрегацией примесей или генерацией дислокаций вокруг выделений карбида кремния [146,147]. Атомы углерода, замещающие атомы кремния в кристаллической решетке, вызывают быстрое возрастание утечки тока и образование дефектов упаковки [148]. Также при высокой концентрации углерода образуются карбиды кремния, которые вызывают замыкание р-n переходов [149].

Главным эффектом внедрения в кремний примеси кислорода является генерация термодоноров и уменьшение времени жизни носителей зарядов с ростом плотности преципитатов кислорода. Дегенерации времени жизни способствует также одновременное присутствие наряду с кислородом дислокаций, микродефектов, дефектов упаковки и т. д. [150].

Общая схема классического варианта получения высокочистого кремния включает в себя реакции, протекающие в системе Si-Cl-H. Одним из вариантов является метод водородного восстановления трихлорсилана в реакторе модифицированной конструкции, имеющем большие площади осаждения кремния из газовой фазы, что повышает производительность процесса. Исходный трихлорсилан получают не только хлорированием металлургического кремния, но и из тетрахлорсилана. Водород и непрореагировавший тетрахлорсилан циркулируют в замкнутом цикле. При упрощенной очистке тетрахлорсилана полученный кремний вполне соответствует требованиям, предъявляемым к солнечному кремнию. Именно поэтому многие работы были посвящены вопросу получения высокочистых трихлорсилана и дихлорсилана, так как от чистоты исходного компонента будет зависеть чистота получаемого кремния.

1.4.4. Влияние примесей на свойства ПСЭ

В то время, как изучению влияния примесей в солнечном кремнии на его эффективность уделено большое внимание, практически отсутствуют данные о влиянии примесей в исходных компонентах на оптические свойства перовскитных светопоглощающих слоев и на эффективность перовскитного солнечного элемента на их основе.

Разработка технологий изготовления солнечных элементов на основе соединений со структурой перовскита требует тщательного контроля чистоты исходных веществ, которая играет существенную роль в определении характеристик будущего солнечного элемента. Так, было обнаружено, что изменение чистоты PbI_2 от 98% до 99,9% значительно влияет на кристалличность и размер зерен MAPbI_3 и в конечном итоге влияет на КПД всего солнечного элемента [151]. Эффективность солнечной ячейки с архитектурой ITO/PEDOT:PSS/ MAPbI_3 /PCBM/Ag, синтезированной из MAI и

PbI_2 с чистотой 99,9%, достигла максимального значения 12,6%, тогда как эффективность ячейки с использованием 98% PbI_2 достигла значения всего лишь 4,9%. Раствор MAI и 99,9% PbI_2 в DMSO прозрачен и окрашен в желтый цвет, а раствор из 98% PbI_2 не прозрачен и имеет опаловый оттенок (Рис. 13а).

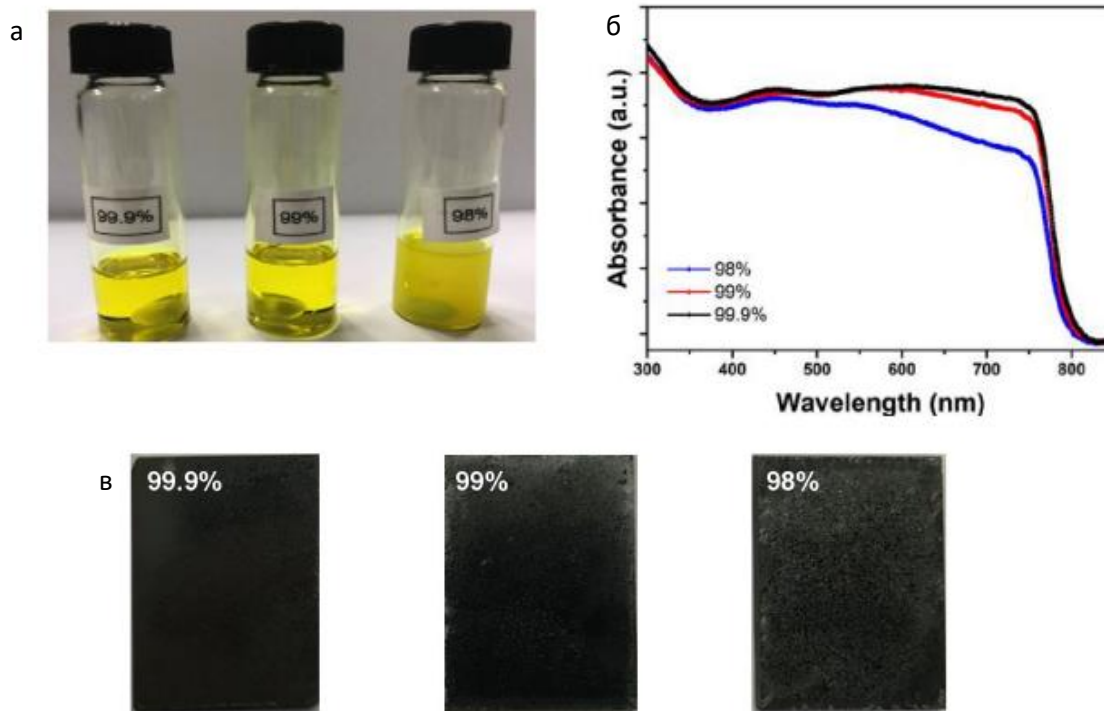


Рис.13. (а) – Фотографии растворов MAPbI_3 синтезированного из PbI_2 разной чистоты; (б) – спектры поглощения; (в) – фотографии пленок на основе PbI_2 разной чистоты [151]

Это связано с рассеянием света металлическими примесями в неочищенном PbI_2 . Спектры поглощения перовскитных пленок также отличаются в зависимости от чистоты исходного PbI_2 (Рис. 13б).

Авторами [152] было показано, что для солнечного элемента с MAPbI_3 в качестве светопоглощающего слоя при увеличении концентрации примеси железа (в форме FeI_2) от 1 до 10 ppm напряжение холостого хода (V_{oc}) и плотность тока короткого замыкания (J_{sc}) изменяются незначительно. Однако, при содержании железа выше 10 ppm солнечный элемент испытывает

значительные потери как V_{oc} , так и J_{sc} и, следовательно, КПД устройства. Кроме того, резкий спад на кривых J-V начинает проявляться при 1000 ppm, что способствует потерям J_{sc} . Монотонно уменьшающаяся тенденция V_{oc} согласуется с ожидаемым увеличением рекомбинации.

Было найдено [153], что примеси в исходных компонентах могут снизить кристалличность пленки, время жизни носителей заряда и длину диффузии, а также фотоэлектрические характеристики. Примеси в исходном PbI_2 также одновременно снижали J_{sc} , напряжение холостого хода V_{oc} и коэффициент заполнения (FF) перовскитного солнечного элемента (ПСЭ). Использование прекурсоров высокой чистоты (PbI_2 99,999%) позволяет достичь показателей эффективности, равной 16,4% с $J_{sc} = 21,5 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 1,01 \text{ В}$ и $FF = 0,76$. КПД у ПСЭ с $MAPbI_3$, синтезированного из PbI_2 квалификации “ос.ч.” выше, чем у ПСЭ синтезированного из PbI_2 низкой чистоты на 30~40%.

Фотовольтаические характеристики ПСЭ сильно зависят от морфологии перовскитного слоя, который чувствителен к экспериментальным условиям во время осаждения перовскитного материала. Многие факторы были исследованы и оптимизированы для получения перовскитных пленок высокого качества, например, температура кристаллизации пленок перовскита и состав дырочного проводящего слоя [154-156]. Однако нет сообщений о влиянии чистоты прекурсора на качество перовскитной пленки и фотовольтаических характеристик ПСЭ.

1.5. Лимитируемые примеси в фармацевтических препаратах

Галогениды олова находят широкое применение в производстве фармацевтических препаратов. Например, известно использование комплексов $SnCl_4$ с салицилоилгидразонами бензальдегида [1] в качестве противовоспалительных препаратов [2] и антидепрессантов [157]. Показано,

что комплексы порфиринов Sn(IV) могут быть использованы в клинической практике при желтухе у новорожденных [158]. Проводятся исследования этиопурпурина Sn(IV) для борьбы с раком кожи [3,159,160]. Комплексные соединения четырехвалентного олова так же используются в качестве антимикробных средств [161,162]. Соединения двухвалентного олова используются в ядерной медицине в качестве восстановителя при приготовлении многих радиофармпрепаратов, меченых технецием (^{99m}Tc) [4, 163,164].

Наличие металлических примесей в фармацевтических продуктах вызывает большую озабоченность у потребителей и производителей ввиду их токсичности и опасности для здоровья человека. Металлические примеси могут ускорять разложение действующего вещества препарата и сокращать срок его хранения, а также сами примеси могут оказывать нежелательные эффекты, приводящие к отравлению человеческого организма [165, 166]. Следовательно, содержание металлических примесей в готовых лекарственных препаратах и сырье, используемом для их производства (например - вода, вспомогательные вещества, действующее вещество и все полученные промежуточные продукты) необходимо контролировать с помощью одного из стандартных фармацевтических методов контроля [167]. Это может обеспечить соответствие спецификациям и нормам по уровню примесей, качеству, безопасности и эффективности продукта. Остаточное присутствие примесей в действующем веществе или самом препарате можно рассматривать как общий показатель качества конечных фармацевтических продуктов в соответствии с фармакопейными ограничениями [5]. Процедуры контроля примесей в фармацевтических продуктах претерпевают значительные изменения. Примесный состав в фармацевтических препаратах в настоящее время контролируются с помощью спецификаций по допустимой

концентрации металлических примесей в лекарственных веществах и/или нормативными критериями, основанными на концентрации отдельных элементов или классов элементов [168]. Для некоторых продуктов производители фармацевтических препаратов в настоящее время уже показывают, что они соответствуют нормативным требованиям к лекарственным веществам, применяя фармакопейные тесты на наличие тяжелых металлов, описанные в Фармакопее США (USP). Органы здравоохранения активно и своевременно устанавливают новые стандарты для обеспечения качества лекарственных средств и безопасности пациентов. Регулирующие органы во всем мире требуют, чтобы фармацевтическая промышленность контролировала содержание токсичных элементов до приемлемого уровня. Во многих странах предел тяжелых металлов/микроэлементов регулируется соответствующими фармакопеями. Например, Фармакопеи США, Японии и Европы ограничивают количество примесей в готовой фармацевтической продукции. В последнем обновлении глав в Фармакопее США рассматривается проблема обнаружения и контроля металлических примесей с помощью современного аналитического метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Было разработано руководство, которое было утверждено на Международных конференциях по гармонизации технических требований к регистрации фармацевтических продуктов (ICH) в ЕС, США, Японии и Австралии. К декабрю 2017 г. все новые лекарственные препараты, находящиеся на стадии разработки, и разрешенные лекарственные препараты должны соответствовать требованиям данного руководства. С 1 января 2018 г. химические примеси, присутствующие в лекарственных препаратах, должны оцениваться в соответствии с ICH. Металлические примеси, такие как Pb, Hg, Cd и As, токсичны при сравнительно низких уровнях содержания. Известно, что свинец

вызывает опухоли почек, снижает когнитивное развитие, повышает кровяное давление и риски возникновения сердечно-сосудистых заболеваний у взрослых. Человеческий мозг больше всего страдает от всасывания свинца. Дети, по-видимому, особенно чувствительны к данному токсиканту, поскольку его воздействие коррелирует со снижением коэффициента интеллекта (IQ) и, как следствие, плохой обучаемостью [169]. Органическая ртуть более токсична, чем ее неорганическая форма, поскольку она легче всасывается при приеме внутрь, что вредно для развития как плода, так и ребенка. Однако высокое воздействие органической и неорганической ртути может вызвать неврологические расстройства, включая судороги и даже смерть. Чрезмерное потребление кадмия влияет в основном на почки и в меньшей степени на репродуктивную систему, в то время как мышьяк вызывает рак, нарушение репродуктивной системы и атеросклероз [170].

Значения допустимой дневной концентрации металлических примесей были установлены в соответствии с процедурами установления пределов воздействия в фармацевтических препаратах и методом, принятым Международной программой химической безопасности (IPCS) для оценки риска химических веществ на здоровье человека. При ежедневном потреблении лекарственного препарата 10 г или менее рассчитывается общая допустимая концентрация элемента для каждого компонента в лекарственном средстве [171]. Пределы воздействия и концентрации элементов по ИСН представлены в таблице 6.

В зависимости от токсичности и вероятности нахождения, в руководстве ИСН элементы распределены по четырем классам. Элементы класса 1 являются токсичными для человека и должны строго контролироваться. С учетом вероятности появления в лекарственном препарате элементы класса 2 подразделяются на классы 2А и 2В. Элементы класса 2А имеют высокую

вероятность появления по сравнению с элементами класса 2В. Следовательно, элементы класса 2А следует контролировать более тщательно, чем элементы класса 2В.

Таблица 6. Допустимые дневные концентрации металлических примесей согласно ИСН [171].

Примесь	Класс	Оральное введение		Парентеральное введение		Ингаляционное введение	
		ПДЕ, мкг/день	Концентрация ppm	ПДЕ, мкг/день	Концентрация ppm	ПДЕ, мкг/день	Концентрация ppm
Cd	1	5	0,5	2	0,2	2	0,2
Pb	1	5	0,5	5	0,5	5	0,5
As	1	15	1,5	15	1,5	2	0,2
Hg	1	30	3	3	0,3	1	0,1
Co	2А	50	5	5	0,5	3	0,3
V	2А	100	10	10	1	1	0,1
Ni	2А	200	20	20	2	5	0,5
Tl	2В	8	0,8	8	0,8	8	0,8
Au	2В	100	10	100	10	1	0,1
Pd	2В	100	10	10	1	1	0,1
Ir	2В	100	10	10	1	1	0,1
Os	2В	100	10	10	1	1	0,1
Rh	2В	100	10	10	1	1	0,1
Ru	2В	100	10	10	1	1	0,1
Se	2В	150	15	80	8	130	13
Ag	2В	150	15	10	1	7	0,7
Pt	2В	100	10	10	1	1	0,1
Li	3	550	55	250	25	25	2,5
Sb	3	1200	120	90	9	20	2
Ba	3	1400	140	700	70	300	30
Mo	3	3000	300	1500	150	10	1
Cu	3	3000	300	300	30	30	3
Sn	3	6000	600	600	60	60	6
Cr	3	11000	1100	1100	110	3	0,3

Элементы класса 3 представляют собой относительно малотоксичные металлы, однако может потребоваться оценка рисков при вдыхании и парентеральном введении [171]. Элементы класса 4 являются низкотоксичными, и суточные пределы воздействия для них не установлены [172]. К элементам класса 1 относятся Cd, Pb, As и Hg. Элементами класса 2А

являются Co, V и Ni. К элементам класса 2В относятся Tl, Au, Pd, Ir, Os, Rh, Ru, Se, Ag и Pt. К элементам 3 класса относятся Li, Sb, Ba, Mo, Cu, Sn и Cr. Элементы класса 4 – это Li, B, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, W и Zn.

Таким образом, нежелательными примесями в галогенидах олова, применяемых при получении фармацевтических препаратов, можно обозначить первые 2 класса элементов, концентрация которых не должна превышать порядка 10 ppm при пероральном введении и 1 ppm при парентеральном введении.

1.6. Ректификационная очистка галогенидов олова

Для получения высокочистых неорганических веществ применяются различные методы очистки, наиболее распространенными из которых являются перегонка и ректификация. С одной стороны, перегонка не является обязательно процессом разделения. Перегонкой также можно назвать процесс, в ходе которого испаряют чистое жидкое вещество, конденсируют его пары и собирают конденсат. Ректификация с бесконечным флегмовым числом представляет собой предельный режим перегонки, при котором дистиллят не отбирают. Массообмен можно описать следующим отношением:

$$M = K a_l \Delta x_{cp}. \quad (1.4.1)$$

где m - масса переносимого вещества; K - коэффициент массопередачи; a_l - активная поверхность контакта фаз; Δx_{cp} - движущая сила процесса массообмена.

Обмен веществом происходит путем его диффузии через межфазную поверхность. В пределах одной фазы на скорость массоотдачи влияют коэффициент диффузии D , расстояние b , на которое передается вещество, и концентрация x . От площади межфазной поверхности a_l , приходящейся на

единицу высоты ректификационной колонны, будет зависеть количество вещества, переходящего из одной фазы в другую.

Движущая сила массообмена между двумя фазами определяется разностью концентраций этих фаз ($y-x$). При термодинамическом равновесии наступает состояние насыщения, движущая сила становится равной нулю, и процесс массопередачи, протекавший до установления равновесия, прекращается.

При перегонке молекулы, отрывающиеся с поверхности испарения, движутся в одном и том же направлении до момента достижения поверхности конденсации. Отличительная же особенность ректификации состоит в том, что поток жидкости (сконденсированных паров) направляется навстречу поднимающемуся потоку паров. Если дистилляция состоит из процессов испарения и конденсации, то при ректификации благодаря тесному контакту двух фаз в колонне имеет место массо- и теплообмен. Поток жидкости на своем пути из «холодной» зоны (верх колонны) в «горячую» зону более высоких температур (куб) поглощает из потока паров высококипящие компоненты и выделяет легколетучие компоненты. Температурному градиенту в колонне соответствует перепад концентраций в паровой фазе и в жидкости. При этом в кубе пар менее насыщен легколетучим компонентом, чем в головной части колонны, а жидкость в верхней части колонны содержит больше легколетучего компонента на входе в куб.

Процессы массо- и теплообмена протекают на границе раздела фаз, поэтому необходимо создать максимально возможную поверхность контакта. Такая поверхность имеет место в полый орошаемой колонне и может быть образована насыпной насадкой, тарелками или сетками. На процесс разделения влияют многие факторы, такие как физико-химические свойства смеси, параметры колонны и ее насадки, а также условия работы колонны.

В работе [173] описываются некоторые типы лабораторных ректификационных установок и особенности их изготовления. Предложено использование тарельчатых колонн ввиду их простого способа изготовления. Основным конструкционным материалом описанной (рис. 14) ректификационной установки является фторопласт, что дает массу преимуществ в ее использовании. Во-первых, такую ректификационную установку всегда можно разобрать на составные части, добавить или сократить количество тарелок. Во-вторых, на любую тарелку может быть введен специальный фторопластовый карман, позволяющий контролировать температурные режимы ректификации. В зависимости от исследуемого вещества, куб ректификационной установки изготавливают из нержавеющей стали или фторопласта. Однако использование фторопластовых кубов [174] сопровождается большими энергетическими затратами из-за малой теплопроводности материала, равной 0,2 ккал/(моль·град). Обогрев кубовой части может быть как электрическим, так и водяным. Важной частью ректификационной колонны является дефлегматор или обратный холодильник. В технологии получения высокочистых веществ он должен быть создан из стерильного материала, чаще всего это фторопласт. Однако у данного конструкционного материала есть существенный недостаток - его применение ограничено температурой плавления (смягчения) порядка 327 °С [175], что делает невозможным его применение для очистки тугоплавких веществ.

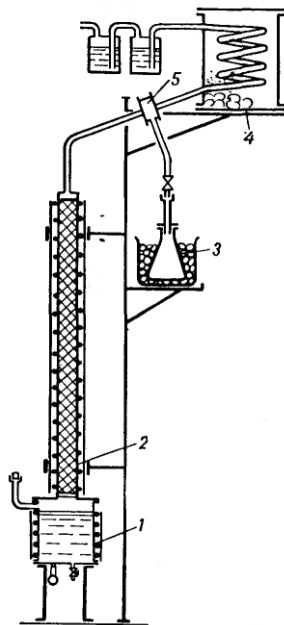


Рис. 14. Схема лабораторной фторопластовой ректификационной колонны

Использование металлических конструкционных материалов может повлечь за собой переход примесей в основной компонент очищаемой смеси. Нельзя не учесть агрессивность многих веществ в жидкой/газовой фазе. Одним из решений данной проблемы является использование в качестве конструкционного материала кварца высокой чистоты. Температура размягчения кварцевого стекла равна ~ 1250 °С, оно устойчиво в среде большинства кислот, кроме HF и H_3PO_4 . На него вплоть до 1200 °С не действуют Cl_2 и HCl [176].

В литературе практически отсутствуют данные об эффективных методах глубокой очистки галогенидов олова, поэтому для разработки перспективной технологии получения высокочистых $SnCl_4$, $SnCl_2$ и SnI_2 оправдано использование опыта других авторов по очистке галогенидов элементов III-V групп Периодической системы.

Известно, что при глубокой очистке веществ периодической ректификацией с отбором примесей наиболее эффективен дискретный способ

отбора дистиллята. В промышленном производстве высокочистых веществ состав исходного сырья и продукта регламентирован техническими условиями, причем основным параметром, характеризующим эффективность процесса ректификации, становится количество конечного продукта заданной чистоты. Производительность ректификационной колонны со средним питающим резервуаром, работающей в режиме дискретного отбора примесей, может быть значительно повышена за счет увеличения высоты ректифицирующей секции [177].

Исследована эффективность очистки хлорида мышьяка, синтезированного из технического сырья [178]. Ректификацию полученного вещества производилась на насадочных колоннах, сконструированных из кварца и фторопласта. Проведено исследование периодической, непрерывной и полунепрерывной схем ректификации хлорида мышьяка.

Для повышения чистоты трихлорида мышьяка успешно применялась многократная ректификация на колоннах различной конструкции и эффективности [179]. Хлорид мышьяка синтезировали из элементов, подвергали очистке ректификацией на тарельчато-щелевой колонне, затем на насадочной, и финишную ректификацию вели на тарельчато-щелевой колонне.

Для уточнения характера взаимодействия компонентов в системе $\text{GeCl}_4\text{-PCl}_3$ равновесие жидкость-пар было исследовано методами эбулиометрии в области средних концентраций и простой равновесной перегонки- в области микроконцентраций компонентов. Уточняется, что исходные вещества были очищены ректификацией на высокоэффективных колоннах и хранились в запаянных ампулах [180].

Одним из известных методов синтеза безводных галогенидов легкоплавких металлов является метод ЖМГА (жидкий металл-

порошкообразный галогенид аммония), основанный на взаимодействии жидкого металла с NH_4Hal (где $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в вертикальном реакторе. Данный метод успешно применялся для синтеза низших галогенидов индия и моноаммиакатов тригалогенидов галлия [181]. Процессы ректификации монобромидов и монойодидов индия принципиально не отличаются друг от друга и от процесса ректификации монохлорида индия. Процесс очистки проводили в кварцевой тарельчато-ситчатой колонне диаметром 40 мм с целевой перфорацией с 25 тарелками и вертикальным кубом. Продолжительность вывода на рабочий режим такой установки составляла 1,5 ч, из которых 30 мин колонна работала в безотборном режиме. Отбор проб осуществляли со скоростью 1-2 капли в секунду. Первую и последнюю фракции объемом 25-30 мл, отбрасывали, а в качестве целевого продукта использовали от 2 до 6 фракций, которые по данным определения микропримесей не отличались между собой [182].

Известно [183], что для глубокой очистки алкильных элементоорганических соединений II-III групп Периодической системы, сходных с диметилкадмием (ДМК) по своим химическим и физико-химическим свойствам, широко применяется метод ректификации. Данный метод позволяет эффективно очищать ДМК от летучих примесных веществ.

Для глубокой очистки тетрахлоридов кремния и германия, трихлорида бора и оксихлорида фосфора(V) используют экстракционные, адсорбционные, химические, а также дистилляционные и кристаллизационные методы [184]. Наиболее широкое применение нашел метод ректификации, характеризующийся высокой эффективностью, производительностью и простотой аппаратного оформления.

Как показывает практика [185], для глубокой очистки летучих жидкостей целесообразно использовать ректификационные насадочные

колонны со средним питающим резервуаром, работающие в периодическом режиме. При этом процесс предпочтительнее проводить, отбирая из колонны не очищаемое вещество, а примеси сверху и снизу колонны. Отбор высокочистых хлоридов осуществляется непосредственно в процессе их ректификации в специально разработанные кварцевые или ниобиевые контейнеры, гарантирующие сохранность качества хлоридов в процессе их хранения и транспортировки [186]. Данные контейнеры многофункциональны, т.е. они являются одновременно приемником чистого продукта в схеме очистки, транспортной тарой и источником высокочистого вещества при его использовании по целевому назначению. Это позволяет исключить промежуточные стадии перегрузки, на которых может произойти загрязнение высокочистого вещества.

Очистку йодидов меди, олова и свинца можно проводить перекристаллизацией из водных растворов KI или HI. Однако эффективность данных способов очистки невелика вследствие тенденции к захвату примесей, а также адсорбции осадком молекул воды, что в дальнейшем существенно влияет на качество получаемых продуктов [187].

Известно, что для получения высокочистого хлорида цинка $ZnCl_2$ успешно применяется метод ректификационной очистки [188]. Ректифицирующей частью колонны служила голая трубка длиной 35 см и внутренним диаметром 2,8 см. В качестве насадки использовали кварцевые кольца Рашига размером 8X5X1,5 и кольца из пирекса размером 6X5X1. При этом, загрузку исходного $ZnCl_2$ в куб осуществляли танталовой ложечкой на воздухе. Затем просушивали $ZnCl_2$ при температуре ~ 300 °C в вакууме в течение 2 ч. Далее температуру куба повышали до 550 °C, а температуру ректифицирующей части устанавливали равной 340 °C и проводили ректификацию в безотборном режиме в течение 2 ч. Отбор жидкого дихлорида

цинка осуществляли в приемную ампулу, присоединяемую к основной системе при помощи шлифа. Таким образом удалось получить высокочистый дихлорид цинка с содержанием примесей на уровне 10^{-5} масс. %.

Известно, что глубокую очистку теллура ректификацией осуществляют в тарельчатых и насадочных колоннах [189]. В техническом отношении ректификация в этом случае является достаточно сложной, что во многом обусловлено высокой температурой кипения теллура $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ и высокой химической активностью его паров и расплава. Достоинство ректификации, компенсирующее технические трудности процесса, заключается в эффективном удалении примесей, имеющих сравнительно близкий к единице коэффициент разделения при равновесии жидкость-пар. В [190] применялась очистка на тарельчатой колонне с 15 тарелками. Было показано, что ректификация позволяет получить теллур с содержанием значительного числа примесей на уровне 10^{-5} - 10^{-7} масс. % .

1.7. Адсорбционная очистка

К одним из наиболее применяемых на практике методов получения высокочистых веществ относятся адсорбционные методы очистки, которые обладают селективностью к извлечению примесей. Они применяются к парам, жидкостям и растворам, не требуют высоких температур и осуществляются в аппаратах колонного типа с небольшим объемом сорбента [177]. Выбор адсорбента и его подготовка играет важную роль при получении веществ особой чистоты.

Известно, что для глубокой очистки хлоридов германия, кремния, фосфора, титана, мышьяка и сурьмы адсорбентом из жидкой фазы является активированный уголь БАУ-А [191]. Величина высокой емкости угля БАУ-А свидетельствует о возможности его применения для глубокой очистки хлоридов и йодидов олова. Можно ожидать, что в сочетании с другими

методами очистки, например, ректификацией, адсорбционная очистка галогенидов олова будет эффективна.

Уголь БАУ-А по сравнению с цеолитом NaX проявляет большую селективность к примесям, что свидетельствует о целесообразности сочетания сорбционных методов очистки с ректификацией, так как селективность при адсорбции особенно высока для тех примесей, которые неэффективно отделяются ректификацией [192]. Парофазный вариант очистки по сравнению с жидкофазным имеет ряд преимуществ, к которым следует отнести меньшую задержку очищаемого вещества на сорбенте и меньшее влияние сорбента по минеральным примесям.

Таким образом, можно заключить, что глубокая очистка адсорбционным методом на активированном угле БАУ-А может быть перспективной для очистки SnCl_4 , SnCl_2 и SnI_2 от большинства примесей VI группы и галогенидов металлов. Можно ожидать, что адсорбционная очистка в сочетании с другими высокоэффективными методами очистки, например, ректификацией, будет достаточно эффективна в общей схеме получения высокочистых галогенидов олова.

1.8. Заключение по 1 главе

Галогениды олова широко применяются во многих областях науки и техники, наиболее перспективными и быстро развивающимися из которых являются фармацевтика и солнечная энергетика, где к галогенидам олова предъявляются особые требования к их квалификации. Применение высокочистых веществ в производстве перовскитных солнечных элементов может улучшить оптические и фотовольтаические свойства солнечного элемента. Влияние конкретных примесей на работу солнечных элементов до сих пор не изучено, однако на основании результатов исследований

кремниевых солнечных элементов можно сделать предположение, что нежелательными примесями в материалах для солнечной энергетики являются Ti, Cu, Pb и Fe. Поскольку йодид цезия используется для получения перовскитного солнечного элемента CsSnI₃, необходимо разработать эффективный метод его очистки. Однако литературные данные по способам получения высокочистого йодида цезия практически отсутствуют, что делает актуальной разработку его глубокой очистки. Использование высокочистых галогенидов олова в производстве фармацевтических препаратов для человека обуславливается регламентами, согласно которым содержание таких примесей как Co, Cd, Pb, V и Ni не должно превышать порядка $1 \cdot 10^{-4}$ масс. %. Таким образом, галогениды олова применяются для получения новых функциональных материалов на их основе, свойства которых зависят от качества исходных компонентов.

Описанные в литературе методики синтеза галогенидов олова можно использовать для разработки более эффективных способов их получения. Синтез галогенидов олова из элементов оказывается наиболее выгодным с точки зрения минимизации примесных продуктов, исключая образование кристаллогидратов, по возможности, которые были рассмотрены в данной главе. Образование кристаллогидратов может повлечь за собой гидролиз в процессе очистки, что приведет к уменьшению выхода основного продукта.

Основываясь на опыте других авторов, перспективными методами очистки галогенидов III-V групп являются ректификационная и адсорбционная очистка. Наиболее простыми по своей конструкции и в то же время эффективными являются насадочные ректификационные колонны, а активированный уголь БАУ-А в качестве сорбента в адсорбционной колонне оказывается селективным по отношению к халькогенам и галогенорганическим соединениям. В качестве конструкционного материала

целесообразно использовать кварц ос.ч., так как он обладает рядом преимуществ по сравнению с фторопластом и стеклом пирекс; применение кварца в качестве конструкционного материала позволит проводить процесс очистки при температурах ~ 900 °С.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Требования к ректифицируемым продуктам

Для того чтобы разделяемая смесь могла быть подвергнута ректификационной очистке, ее компоненты должны удовлетворять ряду требований:

1. Не подвергаться разложению при проведении ректификации.
2. Иметь низкие температуры кипения. Следует отметить, что применение такого тугоплавкого конструкционного материала как кварц позволяет успешно проводить ректификацию при повышенных температурах.
3. Иметь большую разность температур кипения.
4. Иметь большую разность между температурами кипения и плавления компонентов, так как для проведения процесса ректификации необходимо часть паров, выходящих из колонны, конденсировать и подавать в виде флегмы обратно для орошения. Это трудно осуществить, если температуры кипения и плавления близки, и практически невозможно, если вещество не плавится, а сразу переходит в пар, т.е. сублимируется.
5. Компоненты не должны образовывать азеотропных и псевдоазеотропных смесей.
6. Для экономики процесса весьма важна доступность исходных продуктов.

Для более полной компенсации тепловых потерь, особенно при высоких температурах, и для поддержания температурного градиента вдоль оси колонны на нее намотана нихромовая проволока, которая служит электронагревателем. Чаще всего ректификационную установку разделяют на несколько отделов: холодильник для конденсации паров, который иногда называют «дефлегматор» или «головная часть колонны»; шейная часть для возврата флегмы; колонна. Нижняя часть ректификационной колонны

соединяется с кубом. Куб присоединяется к колонне соединениями конических шлифов. Шлифы смазываются графитом, что дает возможность сравнительно легко разбирать установку после работы и в то же время обеспечивает герметичность. Величина флегмового числа регулируется игольчатым вентилем. Головная часть колонны также оснащена никелевой обмоткой, что позволяет исключить застывание продукта. В случае отбора высокотемпературной фракции в схему процесса добавляется небольшой нагревательный элемент, подогревающий носик, по которому идет фракционный отбор вещества. Контроль температур ведется с применением термопар. Помимо этого, в специальный карман в колонне помещается термометр. Для избежания попадания влаги из атмосферы воздуха в систему постоянно подается осушенный высокочистый аргон.

2.2. Подготовка угля БАУ-А

Известно, что применение адсорбентов для глубокой очистки веществ требует тщательной подготовки, после которой возможно максимально исключить переход примесей из адсорбента в очищаемый продукт.

Имеющийся в доступе активированный уголь БАУ-А (ГОСТ 6217-74) содержит небольшое количество минеральных примесей, до 2%, и к тому же обладает относительно низкой механической прочностью, что говорит о необходимости исключить такие операции, при которых возможно его измельчение и истирание.

Очистку угля проводили следующим образом: вначале обрабатывали концентрированной азотной кислотой в соотношении 1:10 по объему, и кипятили в течение 30 минут, затем промывали бидистиллированной водой до полной нейтрализации кислоты в течение порядка 20 минут и переносили в кварцевую ампулу. Далее уголь прокачивали в кварцевой ампуле под вакуумом с азотной ловушкой, медленно повышая температуру до 600 °С.

После полного удаления влаги и остывания кварцевой ампулы до комнатной температуры, заполняли высокочистым аргоном и переносили в адсорбционную колонну. При такой обработке возможно удалить микропримеси с поверхности угля, а вакуумная очистка позволяет максимально активировать поверхность пор.

Поскольку в процессе адсорбции возможно загрязнение продуктов углем, после сорбционной очистки галогениды олова необходимо подвергнуть финишной ректификации.

2.3. Адсорбционная очистка галогенидов олова

Общая схема используемой адсорбционной колонны с активированным углем БАУ-А для очистки галогенидов олова после синтеза представлена на рис. 15. Температурные режимы для всех исследуемых галогенидов подбирались с учетом их температур кипения, для очистки SnCl_4 $T_{\text{куб}}=T_{\text{кол}}=130$ °С, для SnCl_2 $T_{\text{куб}}=653$ °С, $T_{\text{кол}}=640$ °С, и для SnI_2 $T_{\text{куб}}=850$ °С, $T_{\text{кол}}=750$ °С соответственно. Высота колонки составляла 800 мм, диаметр 35 мм. После отмывки и сушки активированного угля БАУ-А в куб загружали галогенид олова, подлежащий очистке. Загрузку в куб осуществляли в условиях, исключающих контакт веществ с окружающей атмосферой. Полученные галогениды олова после адсорбционной очистки подвергались финишной ректификационной очистке на специально разработанных насадочных колоннах.

Разработанные кварцевые установки являются универсальными и соединяются посредством стандартного шлифа N29 с кубом, что дает возможность в дальнейшем использовать куб в процессе адсорбционной очистки, заменяя лишь дефлегматор на адсорбционную колонну с углем БАУ-А.

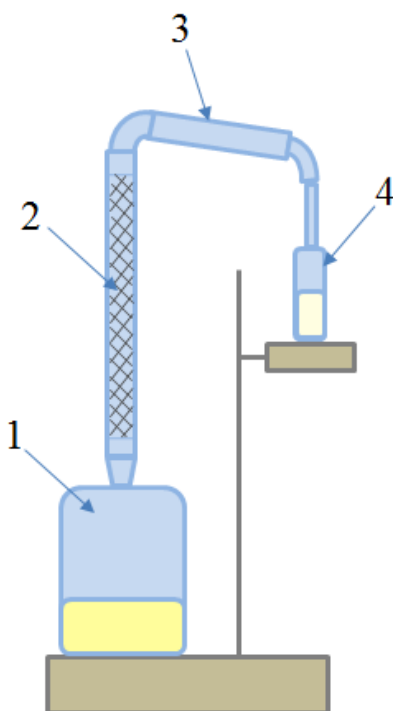


Рис.15. Схема адсорбционной колонны.

1-куб, 2-адсорбционная колонна с углем БАУ-А, 3-конденсатор, 4- приемник

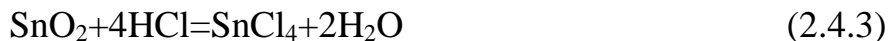
Запаянные в токе аргона ампулы с веществом после синтеза вскрываются в герметичном перчаточном боксе, и материал помещается в уже подготовленный чистый куб для дальнейшей очистки. Для каждого галогенида были подготовлены отдельные кварцевые установки для максимального исключения образования примесей. Однако стоит отметить, что при необходимости, возможно применять оборудование очистки SnCl_2 также и для SnI_2 при тщательной его подготовке.

2.4. Термодинамическая оценка процесса синтеза

Выбор способа очистки галогенидов олова зависит от химических форм и концентрации примесей в исходных продуктах синтеза, что, в свою очередь, определяется условиями проведения процесса. Синтез галогенидов олова из элементов протекает по уравнению реакции:



Возможно получать галогениды олова также из оксида олова взаимодействием с кислотами:



Или газообразным хлористым водородом:



Известно получение йодида олова взаимодействием SnCl_2 с KI :



Однако в большинстве способов синтеза образуется побочный продукт - вода, что является существенным недостатком, так как удаление воды приводит к значительным потерям основного вещества, кроме того, в присутствии воды примеси халькогенов, фосфора, кремния и титана находятся не только в форме соответствующих галогенидов, но и оксигалогенидов, поведение которых в процессе глубокой очистки может существенно отличаться от поведения хлоридов.

Можно заключить, что при синтезе галогенидов олова из элементов, примеси присутствуют преимущественно в виде соответствующих хлоридов. С другой стороны, вопрос селективности процесса галогенирования олова недостаточно изучен. С целью оценки возможного влияния температуры на процесс галогенирования некоторых простых веществ, находящихся в олове в виде примесей, была произведена оценка изобарно-изотермического потенциала ΔG°_T , для некоторых реакций при температурах 400 и 700 К по уравнению:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta\Phi_T \quad (2.4.8)$$

Где ΔH°_{298} – стандартное изменение энтальпии образования;

$$\Delta \Phi_T = \Delta(S^\circ_T - \frac{H^\circ_T - H^\circ_{298}}{T}) \quad (2.4.9)$$

Термодинамические функции взяты из источников [193-197].

В табл. 7 и 8 приведены результаты термодинамических расчетов реакции хлорирования с учетом нахождения примесей в элементарном виде. Результаты расчетов, приведенных в таблицах, свидетельствуют о практическом отсутствии селективного галогенирования возможных примесей, присутствующих в исходном олове.

Таблица 7. Изменение ΔG°_T для реакций хлорирования некоторых элементов при 400 К.

№ реакции	Реакция	ΔH°_{298} , ккал/моль	ΔG°_{400} , ккал/моль
1	$Al_{тв} + 3/2 Cl_{2г} = AlCl_{3тв}$	-166,8	-149,1
2	$Co + Cl_2 = CoCl_{2тв}$	-77,8	-64,8
3	$Cr + 3/2 Cl_2 = CrCl_{3тв}$	-132,5	-114,6
4	$Ca + Cl_2 = CaCl_{2тв}$	-190,4	-175,9
5	$Si + 2Cl_2 = SiCl_{4г}$	-150	-137,9
6	$Fe + Cl_2 = FeCl_{2тв}$	-81,9	-84,7
7	$Cu + Cl_2 = CuCl_{2тв}$	-53,4	-39,7
8	$Mn + Cl_2 = MnCl_{2тв}$	-115,2	-105,7
9	$Pb + Cl_2 = PbCl_{2тв}$	-85,85	-71,4
10	$K + 1/2 Cl_2 = KCl_{тв}$	-104,1	-95,2

Таблица 8. Изменение ΔG°_T для реакций йодирования некоторых элементов при 400 и 700 К.

№ реакции	Реакция	ΔH°_{298} , ккал/моль	ΔG°_{400} , ккал/моль	ΔG°_{700} , ккал/моль
1	$Al_{тв} + 3/2 I_2 = AlI_{3тв}$	-74,4	-73,4	-
2	$Co + I_2 = CoI_{2тв}$	-21	-20	-7
3	$Cr + I_2 = CrI_{2тв}$	-43	-41	-26
4	$Ca + I_2 = CaI_{2тв}$	-127,5	-124	-106
5	$Si + 2I_2 = SiI_{4г}$	-29,9	-24,3	-
6	$Fe + I_2 = FeI_{2тв}$	-30	-28,5	-15
7	$Cu + 1/2 I_2 = CuI_{2тв}$	-16,5	-16,9	-14,7
8	$Mn + I_2 = MnI_{2тв}$	-57,1	-54,5	-
9	$Pb + I_2 = PbI_{2тв}$	-41,85	-41,3	-32,5
10	$K + 1/2 I_2 = KI_{тв}$	-78,3	-76,5	-70,2

Все примесные элементы в процессе синтеза галогенидов олова легко йодируются и хлорируются, и количественно переходят из исходного олова в получаемое вещество. Следовательно, можно сделать вывод о том, что селективность в галоидировании в данных условиях отсутствует.

Основные возможные химические формы примесей в галогенидах олова можно сведены в табл. 9.

Таблица 9. Формы ожидаемых примесей в галогенидах олова

Примесь	Химическая форма примеси в SnCl_4 , SnCl_2 , SnI_2
Mg, Mn, Pb, Fe, Sn, Ni, Al, Cr, Cu, Zn, Co, Ti	Me_nCl_m Me_nI_m
Кремний	SiCl_4 , Si_2Cl_6 , Si_2OCl_6 SiI_4 , Si_2I_6 , Si_2OI_6
Сера	S_2Cl_2 , SO_2 , SO_2Cl_2 , SOCl_2
Селен	SeCl_4 , SeI_4
Вода и гидроксиды	H_2O , оксихлориды, оксиды/гидроксиды-взвешенные частицы
Органические соединения	$\text{C}_n\text{H}_m\text{Hal}_x$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hal}$, C_6H_6 , 1,1- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Hal}_2$, C_2Hal_6 , 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Hal}_2$, 1,1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Hal}_4$, 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Hal}_4$, C_2Hhal_5 , (Hal=Cl,I)

Для разработки технологического решения для получения высокочистых галогенидов олова необходима оценка возможности их очистки от всевозможных примесей, в первую очередь, от лимитирующих примесей Ti, Ge, Fe, и S. Такие примеси как Co, V, Ni, Cd и Pb, содержание которых нежелательно, ожидаемо будут концентрироваться в кубовой части ректификационной колонны.

2.5. Оценка относительной летучести микропримесей в галогенидах олова

Литературные данные по очистке галогенидов олова от примесей и физико-химическим свойствам разбавленных растворов на основе галогенидов олова обнаружены не были.

С целью определения возможностей проведения глубокой очистки хлорида и йодида олова дистилляционным методом /ректификацией/ нами были рассчитаны идеальные коэффициенты однократного разделения для разбавленных бинарных растворов галогенид олова-микропримесь.

Идеальный коэффициент разделения в таких системах рассчитывается по уравнению:

$$\alpha_{\text{ид.}} = P_1^0/P_2^0 \quad (2.5.1)$$

где P_1^0 и P_2^0 – давление паров галогенида олова и микропримеси при температуре кипения исследуемого галогенида олова (основы).

Были также рассчитаны значения коэффициентов разделения в системах (галогенид олова - микропримесь) на основе теории регулярных изотермических растворов неэлектролитов [198]. Коэффициент активности γ_2 определялся по уравнению:

$$RT \ln \gamma_2 = \sqrt{\Delta H_1 V_2 / V_1} - \sqrt{\Delta H_2} \quad (2.5.2)$$

где ΔH_1 , ΔH_2 – теплоты испарения галогенида олова и микропримеси, кДж/моль;

V_1 , V_2 – мольные объемы галогенида олова, см³/моль.

Это уравнение учитывает только дисперсионное взаимодействие между молекулами и применимо в основном для растворов слабополярных веществ. Значение коэффициента разделения с учетом коэффициентом активности растворенной микропримеси определяется из соотношения:

$$\alpha_I = \frac{P_1^0 \gamma_1}{P_2^0 \gamma_2} = \alpha_{\text{ид.}} / \gamma_2 \text{ при } \gamma_1 \rightarrow 1 \quad (2.5.3)$$

Для всех соединений мольные объемы $V_{\text{м},2}$ были рассчитаны из известных значений молекулярного веса M_2 и плотности жидкости данной примеси при температуре кипения галогенида олова по уравнению:

$$V_{\text{м},2} = M_2 / \rho_2 \quad (2.5.4)$$

Мольные объемы также определялись через значения парахора:

$$V_{\text{м},2} = P_{\text{сн}} / \delta^{1/4} \quad (2.5.5)$$

и поверхностного натяжения. Расхождение в полученных величинах $V_{\text{м},2}$ не превышало 4%.

Значения коэффициентов разделения были также приближенно оценены по соотношениям [199]:

$$\lg \alpha_{II} = 8,9(T_2 - T_1) / (T_2 + T_1) \quad (2.5.6)$$

$$\lg \alpha_{III} = (T_2 - T_1)(3,99 + 0,001939T_1) / T_2 \quad (2.5.7)$$

Полученные значения коэффициентов разделения α представлены в таблицах 10 и 11. Из приведенных данных можно заключить, что наиболее трудноудаляемыми от SnCl_4 микропримесями являются галогениды Ti, Ge, Fe, S и Si, а в случае SnI_2 этими микропримесями являются Ni, Cd, Fe.

Однако если наличие таких примесей как Si, Ge, S не оказывают существенного влияния на здоровье человека и не регламентируются ИСН, тогда как наличие Ti, Fe, Ni, Cd недопустимо. В связи с этим выбор метода синтеза исходного галогенида олова, подлежащего глубокой очистке, и чистота исходных продуктов имеют важное значение.

Таблица 10. Значения коэффициентов разделения в системе «SnCl₄-микропримесь»

Примесь	T, К	$\alpha_{ид.}$	γ_2	α_I	α_{II}	α_{III}
FeCl ₃	592	64	1,08	59	73	43,8
TiCl ₄	409	2,5	1,08	2,30	1,76	1,80
GeCl ₄	359,5	1,96	1,05	1,86	2,11	2,29
S ₂ Cl ₂	410	2,04	1,04	1,95	1,81	1,85
SiCl ₄	330	13,8	1,14	12,1	5,1	6,58
AlCl ₃	720	275	1,13	242	475	155

Таблица 11. Значения коэффициентов разделения в системе «SnI₂-микропримесь»

Примесь	T, К	$\alpha_{ид.}$	γ_2	α_I	α_{II}	α_{III}
CoI ₂	843	7,4	1,07	6,9	5,01	10,19
NiI ₂	1020	2,25	1,08	2,09	1,4	1,55
CdI ₂	1069	2,66	1,07	2,48	2,26	2,83
PbI ₂	1145	5,45	1,10	4,95	4,56	6,52
FeI ₂	1100	4,54	1,09	4,13	3,03	4,04
AlI ₃	695	183	1,11	164	35	302

Таким образом, приведённые в таблице значения величин α позволяют предположить, что одним из эффективных методов глубокой очистки галогенидов олова от примесей хлоридов окажется ректификация. При этом примеси хлоридов металлов будут концентрироваться в кубовом остатке, в то время как возможные примеси легколетучих компонентов будут концентрироваться в головной фракции или в виде абгазов. Основное внимание при этом необходимо уделять поведению примеси Ge, Ni, Cd, и Fe в процессе ректификационной очистки.

2.6. Расчет теоретических ступеней разделения

С целью выбора ректификационной колонны, необходимой для глубокой очистки галогенидов олова от лимитирующих примесей, была произведена оценка ее эффективности по уравнению Фенске [77]:

$$K = \alpha^n \quad (2.6.1)$$

где K – степень разделения в безотборном режиме, α – коэффициент разделения, n – число теоретических ступеней разделения.

Приняв степень разделения $K=100$, получим для некоторых трудноотделимых примесей следующие значения числа теоретических ступеней разделения n : $n(\text{S}_2\text{Cl}_2) = 6,4$; $n(\text{GeCl}_4) = 6,8$; $n(\text{TiCl}_4) = 5$; $n(\text{NiI}_2) = 5,6$; $n(\text{CdI}_2) = 4,7$.

В качестве насадки применяли эффективную насадку из кварца высокой чистоты – одновитковые спирали Фенске $5 \times 0,8$ мм. Данная насадка характеризуется высотой единицы переноса ВЭП, равной $4,5-5$ см [200].

Наш опыт и достижения других авторов свидетельствуют о том, что наиболее эффективной колонной для очистки SnCl_4 , SnCl_2 и SnI_2 является колонна насадочного типа.

В области малых концентраций справедливо отношение:

$$\text{ВЭТС} = \text{ВЕП} \frac{2,3 \lg \alpha}{\alpha - 1}, \text{ для легколетучего компонента;} \quad (2.6.2)$$

$$\text{ВЭТС} = \text{ВЕП} \frac{2,3 \alpha \lg \alpha}{\alpha - 1}, \text{ для труднолетучего компонента} \quad (2.6.3)$$

где ВЭТС – высота, эквивалентная теоретической ступени разделения, см;
ВЕП – высота единицы переноса, см;

при ВЕП = 5 см получим для примесей: ВЭТС(S_2Cl_2) = 3,42; ВЭТС(GeCl_4) = 3,5; ВЭТС(TiCl_4) = 3; ВЭТС(NiI_2) = 7,2; ВЭТС(CdI_2) = 7,8.

На основании уравнения:

$$\text{ЧТСР} = \frac{l}{\text{ВЭТС}}, \quad (2.6.4)$$

где ЧТСР – число теоретических ступеней разделения, l – высота слоя насадки, см.

и приняв $l = 180$ см, получим значение ЧТСР для интересующих нас примесей: $\text{ЧТСР}(\text{S}_2\text{Cl}_2) = 52,6$; $\text{ЧТСР}(\text{GeCl}_4) = 51$; $\text{ЧТСР}(\text{TiCl}_4) = 60$; $\text{ЧТСР}(\text{NiI}_2) = 25$; $\text{ЧТСР}(\text{CdI}_2) = 23$.

Полученные значения ЧТСР позволяют сделать вывод о высокой эффективности выбранной ректификационной части колонны (насадки) высотой 1800 мм для удаления большинства лимитирующих примесей.

Схема лабораторных ректификационных установок приведена на рис. 16. Цельнопаянные колонны, изготовлены из кварца ос.ч. Термостатирование осуществляется каолиновой ватой в кубовой части и с помощью «щек» – асбестовых листов, закрепленных по форме колонны вдоль ее оси. Регулировку флегмового числа R в процессе работы производили посредством игольчатого вентиля. Перед работой колонну промывали плавиковой кислотой квалификации “ос.ч.”, бидистиллированной водой и затем просушивали в токе аргона. Загрузку в куб и отбор проб осуществляли в условиях, практически исключаящих контакт галогенида олова с окружающей средой – в токе высокочистого инертного газа.

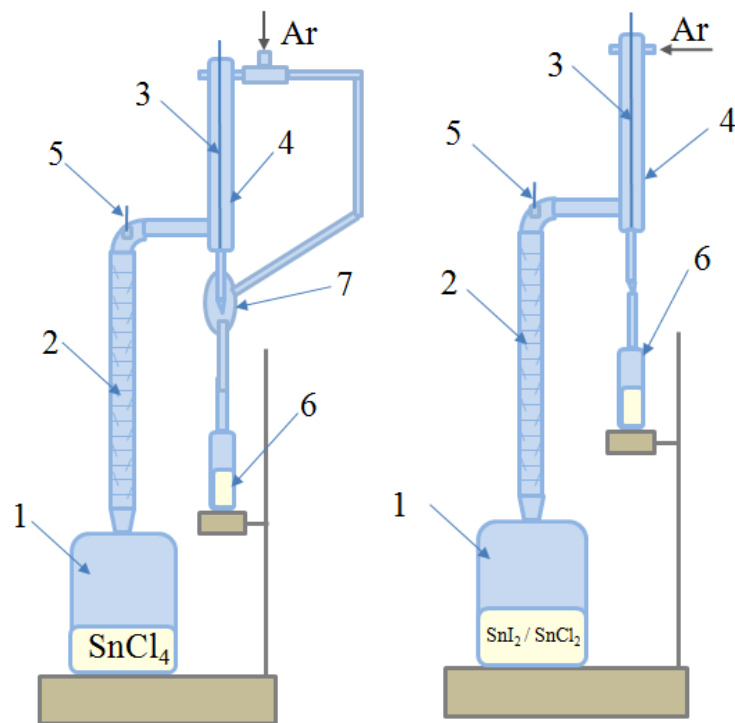


Рис. 16. Схема ректификационной установки очистки галогенидов олова. 1-куб, 2-ректификационная колонна, 3-игольчатый вентиль, 4-холодильник, 5- термометр, 6-приемник, 7 -кварцевая воронка

Ток высокочистого аргона в процессе очистки позволял исключать взаимодействие с атмосферой воздуха. Так как тетрахлорид олова реагирует с влагой из воздуха, установка была усовершенствована системой фторопластовых соединений с кварцевой воронкой 7, позволяющая максимально исключить взаимодействие вещества с атмосферой воздуха в процессе отбора. После отбора фракций приемники с высокочистыми веществами запаивались в токе высокочистого аргона для дальнейшего исследования.

2.7. Методы исследования

2.7.1. Рентгенофазовый анализ

Образцы подвергались исследованию методом рентгенофазного анализа, который проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия). Съёмку проводили в режиме отражения (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения (средняя длина волны $\lambda=1,54183 \text{ \AA}$). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 40 мА. Параметры съёмки: интервал углов $2\theta = 3 - 70^\circ$, шаг по $2\theta = 0,015\theta$, скорость регистрации спектров $3^\circ/\text{мин}$.

Для обработки данных были использованы следующие программы:

- программное обеспечение DIFRAC plus использовалось для обработки полученных дифрактограмм;
- программное обеспечение Topas 4.2, FullProfSuite и порошковые базы данных PDF-2 и PDF-4 были применены для профильного и структурного анализа.

2.7.2. Растровая электронная спектроскопия

Исследования морфологии поверхности и элементарного состава проводились на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss Nvision 40. РЭМ может получать пространственное разрешение в 1,1 нм при напряжении 20 кВ. Максимальное увеличение составляет 900000х. Исследования проводились на детекторе вторичных электронов при рабочем расстоянии 3-5 мм.

2.7.3. ЯКР спектроскопия

Спектры ЯКР ^{35}Cl измерялись с использованием стандартной техники спин-эхо с последовательностью импульсов $\pi/2$ и π , разделенных интервалом τ . Использовалась процедура прямого цифрового квадратичного

детектирования сигнала спин-эха с последующим суммированием по нескольким сканам для уменьшения вклада шумов. Т.к. спектры всех образцов состояли из набора узких линий, последующая обработка сигналов осуществлялась с помощью быстрого преобразования Фурье второй половины сигнала спин-эхо на пике частоты каждой линии. Спектром являлась реальная часть преобразования Фурье. Время спин-спиновой релаксации T_2 измерялось стандартным методом увеличения интервала τ между импульсами с последующим анализом величины интеграла $I(\tau)$.

2.7.4. ИК-спектроскопия

ИК спектры зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре JASCO FT/IR – 6600 методом НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) на приставке с алмазным кристаллом в диапазоне $4000-225\text{ см}^{-1}$.

2.7.5. КР-спектроскопия

Спектры комбинационного рассеяния (КР) были зарегистрированы на спектрометре комбинационного рассеяния inVia «Renishaw». Возбуждение производилось лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 633\text{ нм}$ и мощностью менее 1 мВт с разрешением 2 см^{-1} .

2.7.6. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Анализ примесного состава проводили методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе фирмы Thermo Scientific ICAP 6300 duo с аксиальной и радиальной системой наблюдения, спектральным разрешением не менее $0,01\text{ нм}$, на длине волны 200 нм , спектральным диапазоном от 167 до 800 нм . Метод основан на возбуждении атомов пробы в индуктивно-связанной плазме и измерении интенсивности аналитических линий определяемых элементов при распылении раствора анализируемой пробы в плазму.

Для анализа использовали аксиальную схему обзора плазмы, стеклянную однопроходную циклонную камеру, стеклянный распылитель Майнхарда с потоком пробы 2 мл/мин, керамический инжектор с диаметром 2 мм. Настройки плазмы при анализе: мощность ВЧ генератора 150 Вт, вспомогательный поток 1 л/мин, распылительный поток 0,65 л/мин, время экспозиции на первой щели – 15 сек, на второй – 12 сек.

2.7.7. Газохроматографический анализ

Для идентификации органических соединений в галогенидах олова применяли метод газожидкостной хроматографии. Хроматограммы снимали на приборе типа «CHROME» с катарометром или с пламенно-ионизационным детектором. В качестве неподвижной жидкой фазы НЖФ для разделения органических примесей применяли полиэтиленгликоль (молекулярная масса до 1000). При определении органических соединений с помощью пламенно-ионизационного детектора основное вещество поглощалось с помощью трикрезилфосфата. Применялась хроматографическая колонка, заполненная двумя НЖФ, нанесенными на хромосорб «W». В начальный участок устройства помещали трикрезилфосфат, остальную часть колонки заполняли полиэтиленгликолем. Газ-носитель подвергался тщательной осушке дегидратированным цеолитом NaA. Идентификацию органических микропримесей осуществляли сравнением величин удержания веществ, с соответствующими величинами неизвестных соединений на хроматограммах.

2.7.8. Получение пленок CsSnI₃ методом spin-coating

Синтез CsSnI₃ осуществляли путем растворения CsI 99,999% (5N) и SnI₂ чистотой 99 % и 99,999% (5N) в 3 мл ДМФА (N,N-диметилформамид) с использованием ультразвуковой бани мощностью 10 Вт в течение 30 мин., с получением желто-оранжевого раствора. После получения исходных

растворов, составы наносились на стеклянные подложки методом spin-coating по схеме (Рис. 17):

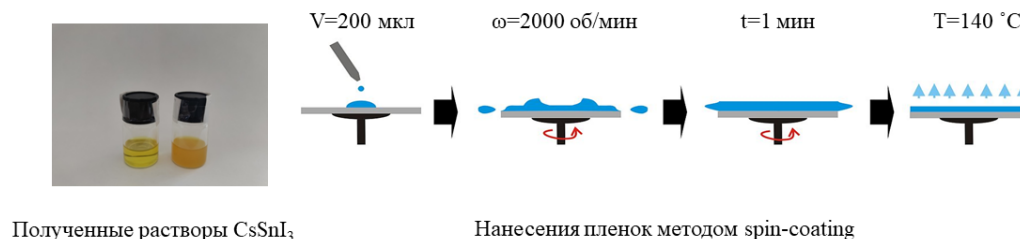


Рис.17. Схема нанесения пленок CsSnI₃ методом spin-coating

2.7.9. Спектры люминесценции

Регистрацию спектров люминесценции проводили на однолучевом люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS 55 при комнатной температуре, работающем в режимах флуоресценции, фосфоресценции, хеми- и биолюминесценции.

2.7.10. Спектрофотометрия

Измерения спектров диффузного отражения, оптической плотности и оптического поглощения проводились при помощи спектрофотометра «Cary 5000». Спектрофотометр Cary 5000 позволяет регистрировать спектральную зависимость доли прошедшего, отраженного или рассеянного света. Прибор позволяет проводить исследования в области видимой и ближней инфракрасной области спектра, а также в области ближнего ультрафиолета. Спектрофотометр снабжен двулучевой оптической схемой, включающей в себя двойной монохроматор Литтроу, двухсторонние дифракционные решетки и оптическую изолированную систему для устранения шумов. Прибор снабжен высокоточным фотоумножителем R928, детектором Pb Smart для ближнего ИК-диапазона, дейтериевым и галогенным (вольфрамовым)

источниками света. Для управления прибором используется программное обеспечение Agilent Cary Win UV, которое имеет 18 программных модулей для проведения различных видов спектрального анализа.

Измерения в работе проводились в диапазоне 200 – 2500 нм с разрешением 0,05 нм. При измерениях использовался режим двулучевой оптической схемы: один из лучей проходит через исследуемые образцы, а второй луч (луч сравнения) проходит через воздух. Для базовой линии использовался спектр поглощения, полученный при измерении чистого растворителя или подложки.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Синтез и глубокая очистка тетрахлорида олова

Нами предложена методика получения тетрахлорида олова из элементов взаимодействием металлического олова и хлора в созданной установке из кварца квалификации “ос.ч.” (Рис. 18).

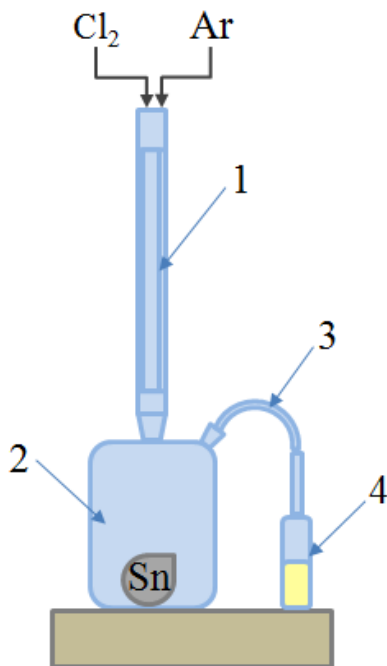


Рис. 18. Установка синтеза SnCl_4 ; 1-дефлегматор, 2-куб, 3-кварцевый рукав, 4-приемник

Так как энтальпия реакции $\text{Sn} + 2\text{Cl}_2 = \text{SnCl}_4$ $\Delta H^\circ_{298} = -528.9$ кДж/моль [9] отрицательна, реакция протекает экзотермически. Именно поэтому необходимо охлаждать дефлегматор во время синтеза, в котором конденсируется образующийся хлорид олова, и, регулируя температурные режимы, отводить его через кварцевый рукав в приемник. В процессе синтеза, температура в кубе будет постоянно увеличиваться за счет выделения тепла, поэтому нагревание в кубе необходимо проводить только в начале синтеза для инициирования реакции. Глубокую очистку тетрахлорида олова проводили на

колонне с активированным углем БАУ-А (рис. 15) и в кварцевой насадочной ректификационной колонне (рис. 16). Температура в кубовой части поддерживалась 120°C, в колонне – 113°C. Скорость отбора проб составляла 1 мл/мин. Отбор каждой фракции составлял 25 мл.

В процессе очистки тетрахлорида олова на ректификационной колонне было отобрано 8 проб: 2 головные фракции, 4 основные фракции и 2 фракции кубового остатка. Все пробы отличались не только по примесному составу, но и по цвету – от бесцветного до рыжего.

Мы полагаем, что все примеси металлов присутствуют в виде хлоридов и селективность в хлорировании примесей маловероятна. Примесный состав был определен для 4 проб тетрахлорида олова, а именно: полученного после синтеза из элементов, головной фракции, основной фракции, кубового остатка. В таблице 12 представлены результаты по содержанию примесей в образцах SnCl₄, определенных методом ИСП-МС, погрешность измерений составляла $\theta = \pm 0,5\%$.

Видно, что тетрахлорид олова загрязнен примесями тяжелых металлов, однако большая их часть концентрируется в кубовом остатке и не загрязняет основную фракцию из-за разницы в температурах кипения хлоридов этих металлов. Легколетучие примеси такие, как тетрахлорид германия, отгоняются в головную фракцию. Показано, что микропримеси Ti, Ge, S, лимитирующие процесс очистки SnCl₄ эффективно удаляются в процессе комплексной очистки адсорбционным методом и ректификацией на насадочной колонне. Идентифицированы хлорорганические примеси, CHCl₃, C₂H₅Cl, 1,1- C₂H₄Cl₂, C₂Cl₆, 1,2- C₂H₄Cl₂, 1,1,1,2- C₂H₂Cl₄, однако их общее содержание находится на уровне 0,5 ppm в очищенном образце, образование которых можно объяснить возможным присутствием соответствующих соединений в газообразном хлоре. На ИК- и КР- спектрах нормальные

колебания органических соединений не обнаружены. Содержание большинства примесей находится ниже уровня 1 ppm, что говорит о перспективах применения полученного высокочистого SnCl₄ в качестве прекурсора для получения фармацевтических препаратов.

Таблица 12. Содержание примесей в синтезированном SnCl₄ после ректификационной очистки

Примесь	Отобранные фракции SnCl ₄			
	C × 10 ⁻⁴ , масс. %			
	После синтеза	Головная фракция	Основная фракция	Кубовый остаток
Al	45±0,225	15±0,075	0,2±0,001	29±0,145
B	3±0,015	1±0,005	0,2±0,001	1,7±0,0085
Ba	5±0,025	1,4±0,007	0,3±0,0015	3,4±0,017
Bi	20±0,1	5±0,025	0,5±0,0025	14±0,07
Ca	6±0,03	2,0±0,01	0,1±0,0005	4±0,02
Cd	1,5±0,0075	1,0±0,005	0,2±0,001	0,2±0,001
Co	1,5±0,0075	0,6±0,003	0,4±0,002	0,4±0,002
Cr	5±0,025	1,0±0,005	0,5±0,0025	2,5±0,0125
Cu	30±0,15	4,7±0,0235	0,3±0,0015	25,0±0,125
Fe	60±0,3	5,0±0,025	0,2±0,001	54,0±0,27
Ge	20±0,1	18±0,09	0,5±0,0025	1,5±0,0075
K	1,5±0,0075	0,5±0,0025	0,5±0,0025	0,5±0,0025
Li	1,5±0,0075	1,0±0,005	0,1±0,0005	0,4±0,002
Mg	5,0±0,025	1,0±0,005	0,6±0,003	2,5±0,0125
Mn	3,0±0,015	1,0±0,005	0,8±0,004	1,0±0,005
Na	0,5±0,0025	0,5±0,0025	0,5±0,0025	0,5±0,0025
Ni	10±0,05	3±0,015	0,3±0,0015	6±0,03
Pb	120±0,6	23±0,115	0,2±0,001	95±0,475
S	5,0±0,025	2±0,01	0,3±0,0015	2,5±0,0125
Se	1,0±0,005	0,7±0,0035	0,2±0,001	0,1±0,0005
Sb	20±0,1	10±0,05	1,0±0,005	8,0±0,04
Si	<1,3±0,0065	<1,3±0,0065	<1,3±0,0065	<1,3±0,0065
Sr	1,0±0,005	0,5±0,0025	0,2±0,001	0,3±0,0015
Te	1,0±0,005	0,4±0,002	0,2±0,001	0,4±0,002
Ti	2,0±0,01	1,0±0,005	0,4±0,002	0,6±0,003
V	1,0±0,005	0,5±0,0025	0,5±0,0025	1,0±0,005
Zn	15±0,075	6±0,03	1,0±0,005	8±0,04
W	1,0±0,005	0,4±0,002	0,2±0,001	0,4±0,002
Орг.примеси	3,0±0,015	<2,0±0,4	<0,5±0,0025	<0,5±0,0025

Для идентификации образцов использовали методы КР- и ИК-спектроскопии. Известно, что тетраэдрические (T_d) пятиатомные молекулы $SnCl_4$ характеризуются четырьмя типами нормальных колебаний: два валентных (A_1 и F_2) и два деформационных (E и F_2). Все четыре колебания активны в спектре комбинационного рассеяния (КР). По литературным данным [201-203] этим колебаниям соответствуют следующие частоты:

$$\nu_1(A_1)=368 \text{ см}^{-1}, \nu_2(E)=106 \text{ см}^{-1}, \nu_3(F_2)=403 \text{ см}^{-1}, \nu_4(F_2)=131 \text{ см}^{-1}$$

Для образцов $SnCl_4$ непосредственно после синтеза (Рис.19, спектр 2) и после очистки ректификацией (Рис.19, спектр 1) были зарегистрированы спектры КР в диапазоне $50-600 \text{ см}^{-1}$. КР спектры обоих образцов идентичны. Отсутствие люминесценции в спектрах, зарегистрированных на установке для КР, позволяет использовать эти спектры для идентификации полученного соединения. Полосы 368 и 402 см^{-1} характеризуют симметричное $\nu_s(Sn-Cl)$ и антисимметричное $\nu_{as}(Sn-Cl)$ валентные колебания $Sn-Cl$ соответственно. Полосы 107 и 130 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям $\delta(Cl-Sn-Cl)$. Полученные результаты согласуются с литературными данными. Отсутствие каких-либо дополнительных полос в спектрах обоих образцов (1-очищенный, 2- до очистки) свидетельствует о том, что примеси в неочищенном образце неактивны в этой области спектра, либо их содержание лежит за пределами чувствительности данного метода, которая составляет $0.1 \text{ масс.}\%$.

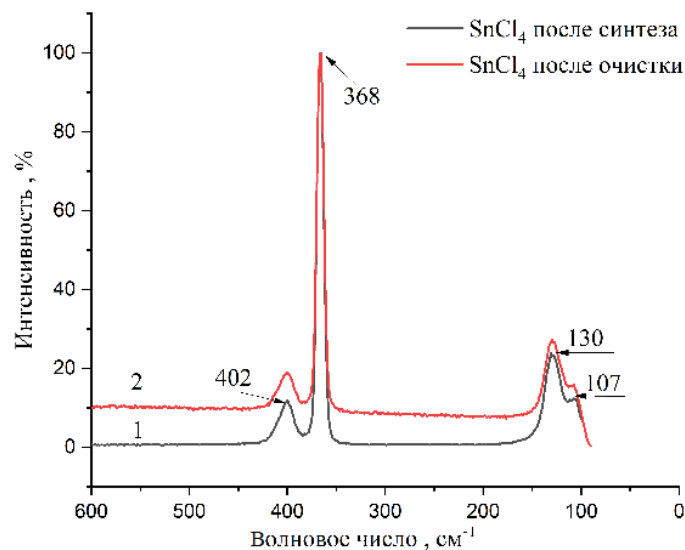


Рис.19. Спектры комбинационного рассеяния SnCl₄

ИК спектры регистрировали в диапазоне 250-800 см⁻¹ методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Для группы симметрии T_d в ИК спектрах активны только два колебания F₂: одно валентное и одно деформационное (ν₃ и ν₄). В исследуемый диапазон ν₄ не попадает, а ν₃ характеризуется в спектре очищенного SnCl₄ (Рис.20. спектр – 1) интенсивной полосой ν_{as}(Sn–Cl) 392 см⁻¹.

Появление на этой полосе плеча 366 см⁻¹, характеризующего колебание ν_s(Sn–Cl), может быть объяснено нарушением симметрии молекулы. В спектре не очищенного образца полоса (Рис.20. спектр – 2) ν_{as}(Sn–Cl) несколько смещена в низкочастотную область до 386 см⁻¹ и уширена по сравнению с этой полосой в спектре чистого вещества. Уширение полосы не позволяет отдельно вычленить полосу ν_s(Sn–Cl).

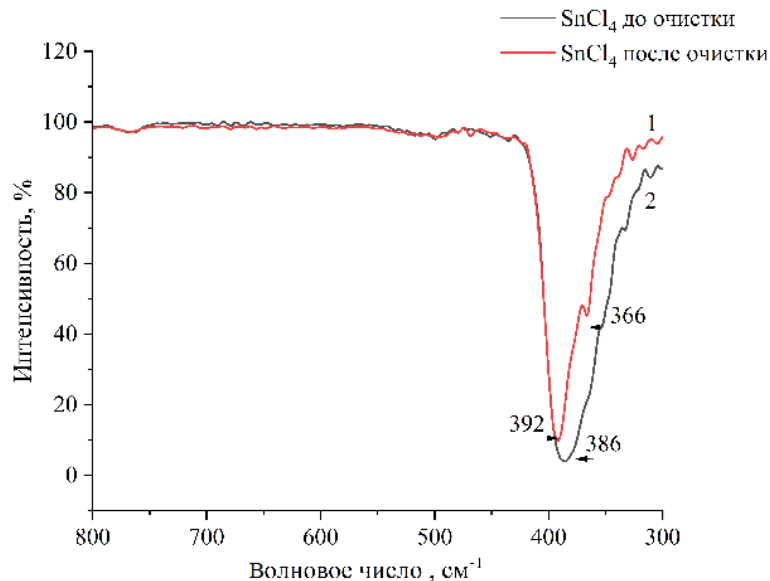


Рис.20. ИК-спектры SnCl₄

В ядерном квадрупольном резонансе (ЯКР) внешним фактором по отношению к ядру является градиент электрического поля ($\Gamma_{ЭП} = q_{ik} = -\partial E_i / \partial x_k = -\partial^2 U / \partial z_i \partial z_k$, где E_k – напряжение, U – потенциал электростатического поля в месте нахождения ядра), создаваемый пространственным распределением зарядов (электронной плотности) вокруг исследуемого ядра. В системе главных осей тензор $\Gamma_{ЭП}$ определяется как $|q_{zz}| > |q_{xx}| > |q_{yy}|$. $\Gamma_{ЭП}$ зависит от окружения ядра, что позволяет получать из данных ЯКР ³⁵Cl сведения о деталях кристаллохимии, электронного и геометрического строения исследуемого вещества и степени совершенства его кристаллической решетки [204,205].

Набор измеряемых спектральных параметров ЯКР включает константу квадрупольной связи (ККВ), параметр асимметрии $\Gamma_{ЭП}$ $\eta = |q_{xx} - q_{yy}| / q_{zz}$, ширину резонансной линии ($\Delta\nu$), а также спин-решеточное (T_1) и спин-спиновое (T_2) времена релаксации. Спиновый гамильтониан квадрупольного взаимодействия целиком определяется взаимодействиями в кристаллическом

поле, и метод ЯКР является прямым, наиболее эффективным и точным методом измерения этих взаимодействий. Он позволяет определять параметры ядерного квадрупольного взаимодействия для каждого из атомов даже в тех случаях, когда они занимают несколько кристаллографически независимых позиций в структуре. Так, спектр ЯКР ^{35}Cl соединения SnCl_4 при температуре 77К (при комнатной температуре соединение находится в жидкой фазе) состоит из 4-х линий на частотах 23,72, 24,14, 24,23, 24,29 МГц [206,207], свидетельствующих об искаженной тетраэдрической конфигурации молекулы в твердом состоянии, при котором одна из связей Sn-Cl (низкочастотная линия в спектре) заметно длиннее трех остальных (тесный высокочастотный триплет). Ширина линии ЯКР определяется целым рядом факторов [204]:

$$\Delta\nu = (T_2^*)^{-1} \sim (T_1)^{-1} + (T_2)^{-1} + \Delta A \quad (3.1.1)$$

Здесь член ΔA определяется статистическим распределением компонент ГЭП по объему образца из-за неоднородности кристалла. Молекулярные движения, такие как торсионные (крутильные) колебания или реориентации, определяют время спин-решеточной релаксации T_1 . Время спин-спиновой релаксации (спин-фазовой памяти) T_2 определяется магнитными дипольными взаимодействиями. Спектры ЯКР подавляющего большинства неорганических соединений имеют ширины линий порядка 30-50 кГц благодаря наличию в них примесей, дислокаций, вакансий и других дефектов. Они определяются членом ΔA в выражении (3.1.1), в то время как вклад релаксационных членов намного меньше.

Высокая чувствительность спектров ЯКР к состоянию кристаллической решетки ранее использовалась исследователями для изучения поведения примесей и влияния различных факторов, таких как размер частиц и плотность вещества, на параметры квадрупольных взаимодействий. Было отмечено, что

ширина линий ЯКР является чувствительным критерием качества кристалла [208,209]. Т.к. спектры всех образцов состояли из набора узких линий, последующая обработка сигналов осуществлялась с помощью быстрого преобразования Фурье второй половины сигнала спин-эхо на пике частоты каждой линии [210]. Спектром являлась реальная часть преобразования Фурье. Время спин-спиновой релаксации T_2 измерялось стандартным методом увеличения интервала τ между импульсами с последующим анализом величины интеграла $I(\tau)$.

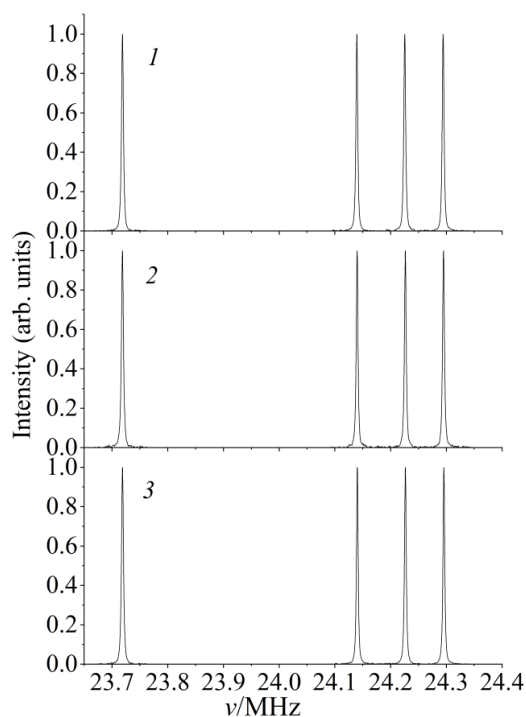


Рис. 21. Спектры ЯКР ^{35}Cl SnCl_4 при 77 К образцов 1, 2, 3

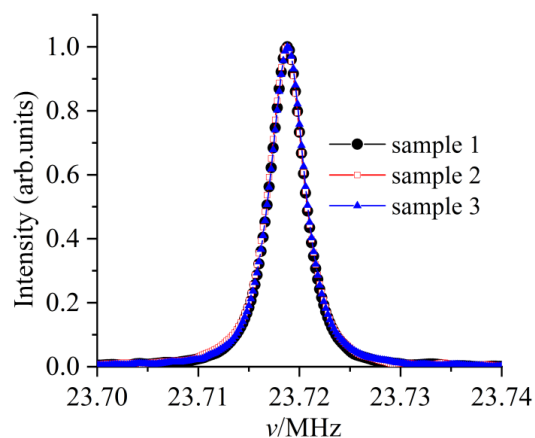


Рис. 22. Записи низкочастотной резонансной линии ^{35}Cl в спектрах ЯКР трех образцов SnCl_4 при 77 К.

На рисунке 21 представлены записи спектров ЯКР ^{35}Cl в трех исследуемых образцах, а в табл. 11 – спектральные параметры для каждой резонансной линии. Привлекают внимание чрезвычайно узкие линии в спектрах ЯКР всех трех образцов, что является большой редкостью среди опубликованных спектров неорганических соединений [209]. Более того, рис.

22, на котором приведены записи низкочастотной резонансной линии в спектрах ЯКР всех трех образцов, показывают их полную идентичность в смысле сравнительной чистоты изученных соединений.

По предварительным оценкам ширины резонансных линий в спектрах образцов (Табл. 13) позволяют предположить ничтожный вклад каких-либо дефектов решетки или примесей в совершенство их кристаллической решетки. В таком случае ширины линий ЯКР должны определяться, как следует из уравнения (1), релаксационным вкладом $(T_2)^{-1}$, отвечающим времени спин-спиновой релаксации $T_2 \sim 250-300$ мсек (Табл. 13).

Табл. 13. Параметры спектров ЯКР ^{35}Cl изученных образцов SnCl_4 при 77 К.

№ Образца	Линия	Частота ν , МГц	Ширина линии $\Delta\nu$, кГц	Значение обратной ширины линии $1/\Delta\nu$, мсек
Образец 1	Линия 1	23,718770(6)	3,692(19)	271(2)
	Линия 2	24,139391(7)	3,420(20)	292(2)
	Линия 3	24,225255(6)	3,600(19)	278(2)
	Линия 4	24,294138(7)	3,547(25)	282(2)
Образец 2	Линия 1	23,718723(6)	3,862(19)	259(2)
	Линия 2	24,139870(6)	3,315(18)	302(2)
	Линия 3	24,226324(5)	3,397(16)	294(2)
	Линия 4	24,294826(7)	3,593(24)	278(2)
Образец 3	Линия 1	23,718810(6)	3,771(19)	265(2)
	Линия 2	24,140227(5)	3,179(16)	315(2)
	Линия 3	24,226385(5)	3,364(16)	297(2)
	Линия 4	24,295442(5)	3,321(19)	301(2)

Чтобы подтвердить этот вывод, мы измерили время T_2 спин-спиновой релаксации линий 1 в спектрах ЯКР всех образцов. Однако неожиданно было обнаружено, что для всех трех образцов спин-спиновая релаксация была чрезвычайно медленной. Значение T_2 изменялось в пределах от 2550 до 3050 мкс, что на порядок больше, чем величины $1/\Delta\nu$ (Табл. 13). Т.е. в спектрах ЯКР всех трех образцов вклад релаксации в наблюдаемую в эксперименте ширину линии являлся лишь малой её частью. Это не исключало, что увеличение T_2 обусловлено магнитными примесями, такими как Fe и Cr, встроенными в кристаллическую решетку образцов, в то время как остальные примеси были «выморожены» при 77 К в отдельную фракцию без изменения спектральных параметров ЯКР ^{35}Cl (ККС и η) и совершенства кристаллической решетки SnCl_4 .

Таблица 14. Сравнение качества полученного SnCl_4

Примесь	ИОНХ РАН, $C \times 10^{-4}$, масс. %	Sigma-Aldrich №217913, $C \times 10^{-4}$, масс. %	Alfa-Aesar №203380500, $C \times 10^{-4}$, масс. %
Al	0,2	0,3	0,4
Ba	0,3	0,5	0,3
Ca	0,1	0,5	0,2
Cd	0,2	0,2	0,3
Cu	0,3	0,4	0,5
Fe	0,2	0,3	0,5
Ni	0,3	0,4	0,4
Pb	0,2	0,2	0,3
Ti	0,4	0,5	0,6
V	0,5	0,6	0,6
Co	0,4	0,6	0,6

Подобный эффект ранее наблюдался в кристаллах ВГО ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), допированных незначительными количествами парамагнитных атомов (Cr - 0.015 мол. %, Gd - 0.2 мол. %, Pr - 0.2 мол. %, и Nd - 0.5 мол. %) [211].

Допирование не изменяло величин ККС и η в их спектрах ЯКР ^{209}Bi , удлиняя при этом время спин-спиновой релаксации T_2 от 50 до 400 мкс.

Полученные образцы были сравнены с имеющимися коммерческими образцами тетрахлорида олова (Табл. 14). Предельной чистотой тетрахлорида олова, которая соответствует образцам Sigma-Aldrich и Alfa-Aesar, является 99,999 % SnCl_4 по металлическим примесям.

Таким образом, при синтезе тетрахлорида олова из элементов показано, что с помощью разработанной методики ректификационной и адсорбционной очистки можно получать SnCl_4 особой чистоты с суммарным содержанием примесей менее 10^{-3} масс. % (5N).

3.2. Получение высокочистого дихлорида олова

В работе использован метод получения хлорида олова путем взаимодействия газообразного хлороводорода с металлическим оловом в сконструированной лабораторной установке (Рис. 20).

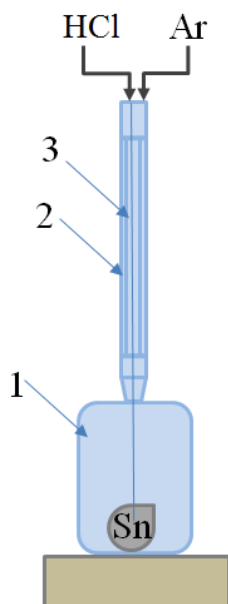


Рис. 20. Установка синтеза SnCl_2 : 1- куб, 2- холодильник, 3-кварцевая трубка

Газообразный хлороводород подается через кварцевую трубку в куб, содержащий гранулы металлического олова, который выдерживается при 250 °С в течение 4 ч., реакция протекает с выделением тепла, поэтому необходимо устанавливать дефлегматор во время синтеза, в котором конденсируется образующийся SnCl₂. Пары дихлорида олова ($t_{\text{кип.}} = 623 \text{ } ^\circ\text{C}$) конденсируются в дефлегматоре и остаются в замкнутой системе. Полученные образцы хлорида олова после синтеза подвергались глубокой очистке на адсорбционной колонне с активированным углем БАУ-А, при этом очистка проводилась в том же кубе после синтеза, что максимально исключало взаимодействие синтезированного SnCl₂ с атмосферой воздуха.

Последующую очистку проводили на ректификационной установке из кварца ос.ч. на насадочной колонне эффективностью 25 теоретических тарелок (рассчитанный диаметр колонны 35 мм, высота 1800 мм) (Рис. 16). Температура в кубовой части в процессе ректификации $t_{\text{куб.}} = 653 \text{ } ^\circ\text{C}$, температура в колонне контролируется термометром и не превышает $t_{\text{кол.}} = 624 \text{ } ^\circ\text{C}$. Скорость отбора $V_{\text{отб.}} = 1 \text{ мл/мин}$.

Можно ожидать, что при хлорировании хлористым водородом металлического олова примеси металлов, находящихся в нем, также находятся в синтезируемом хлориде олова в виде хлоридов, и селективность в процессе хлорирования примесей маловероятна. Результаты содержания примесей металлов в SnCl₂ после синтеза и после комплексной очистки представлены в табл. 15. Примесный состав определялся методом ИСП-МС; погрешность измерений составляла $\theta = \pm 0,5 \text{ } \%$. Адсорбционная и ректификационная очистка SnCl₂ позволяет удалить значительное количество примесей. Труднолетучие примеси элементов концентрируются в кубовом остатке.

Таблица 15. Результаты определения примесного состава для образцов SnCl₂

Примесь	Содержание примесей в образцах SnCl ₂ , C×10 ⁻⁴ масс. %			
	Образец после синтеза	Основная фракция	Образец из головной фракции	Образец из кубового остатка
Al	12,1±0,0605	1,5±0,0075	8,4±0,042	2,2±0,011
B	3±0,015	1±0,005	1,4±0,007	1,6±0,008
Ba	2,5±0,0125	0,4±0,002	0,9±0,0045	1,1±0,0055
Ca	5±0,025	1,1±0,0055	1,5±0,0075	2,5±0,0125
Cd	2,5±0,0125	0,4±0,002	0,6±0,003	1,5±0,0075
Co	4,5±0,0225	0,4±0,002	1,6±0,008	2,5±0,0125
Cr	2,1±0,0105	0,1±0,0005	0,4±0,002	1,5±0,0075
Cu	6,4±0,032	1,3±0,0065	2,6±0,013	3,4±0,017
Fe	3,4±0,017	0,7±0,0035	1,3±0,0065	1,4±0,007
K	0,8±0,004	0,1±0,0005	0,3±0,0015	0,4±0,002
Li	0,7±0,0035	0,1±0,0005	0,2±0,001	0,5±0,0025
Mg	0,6±0,003	0,2±0,001	0,2±0,001	0,2±0,001
Mn	0,3±0,0015	0,1±0,0005	0,1±0,0005	0,1±0,0005
Na	1,2±0,006	0,1±0,0005	0,3±0,0015	0,8±0,004
Ni	2,5±0,0125	0,7±0,0035	0,9±0,0045	0,9±0,0045
Pb	11,3±0,0565	0,2±0,001	1,7±0,0085	9,4±0,047
S	3±0,015	0,7±0,0035	1,2±0,006	1,0±0,005
Se	2±0,01	0,5±0,0025	0,6±0,003	1,0±0,005
Si	1,3±0,0065	1,3±0,0065	1,3±0,0065	1,3±0,0065
Sr	0,3±0,0015	0,1±0,0005	0,1±0,0005	0,2±0,001
Te	1±0,005	0,2±0,001	0,5±0,0025	0,3±0,0015
Ti	1,2±0,006	0,1±0,0005	0,4±0,002	0,7±0,0035
V	1,5±0,0075	0,4±0,002	0,4±0,002	0,7±0,0035
W	1,0±0,005	0,2±0,001	0,5±0,0025	0,3±0,0015
Zn	0,6±0,003	0,1±0,0005	0,2±0,001	0,3±0,0015
Орг.примеси	4±0,02	<1,0±0,005	<1,5±0,0075	<1,4±0,007

Показано, что в результате очистки содержание щелочных металлов в образце SnCl₂ уменьшилось в ~ 8 раз, Al уменьшилось в 8 раз, Cu - в 3,7 раз, Fe - в 5 раз и Pb - в 56 раз. Содержание остальных металлических примесей

находится ниже пределов обнаружения ($<0,1$ ppm). Хлорорганические примеси, несмотря на повышенную температуру, содержатся в небольшом количестве в основной фракции, что можно объяснить их конденсацией в головной части колонны и последующим захватом флегмой основного компонента в объем приемника. Поскольку SnCl_2 используются в ядерной медицине, к нему предъявляются требования по регламентам ИСН к содержанию лимитирующих примесей Cd, Pb, Hg, Co, V и Ni, концентрация которых не должна превышать порядка 1 ppm при парентеральном введении. Полученные нами образцы SnCl_2 удовлетворяют данным требованиям, и концентрация нежелательных для фармацевтики и ядерной медицины примесей Cd, Pb, Hg, Co, V и Ni находится ниже 1 ppm ($1 \cdot 10^{-4}$ масс.%).

В исходном синтезированном хлориде олова методом РФА (Рис. 21.1.) наряду с SnCl_2 обнаружен дигидрат $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и полуторагидрат $\text{SnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, который в [70-72] обозначается как фаза $\text{SnCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{SnCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На Рис 21.2. приведена дифрактограмма образца высокочистого хлорида олова после ректификационной очистки, на которой фаз кристаллогидратов не наблюдается. Рассчитанные параметры орторомбической ячейки $Pmmm$ равны: $a = 9,2063(62) \text{ \AA}$, $b = 7,7925(23) \text{ \AA}$, $c = 4,4277(74) \text{ \AA}$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90$, что согласуется с литературными данными [212].

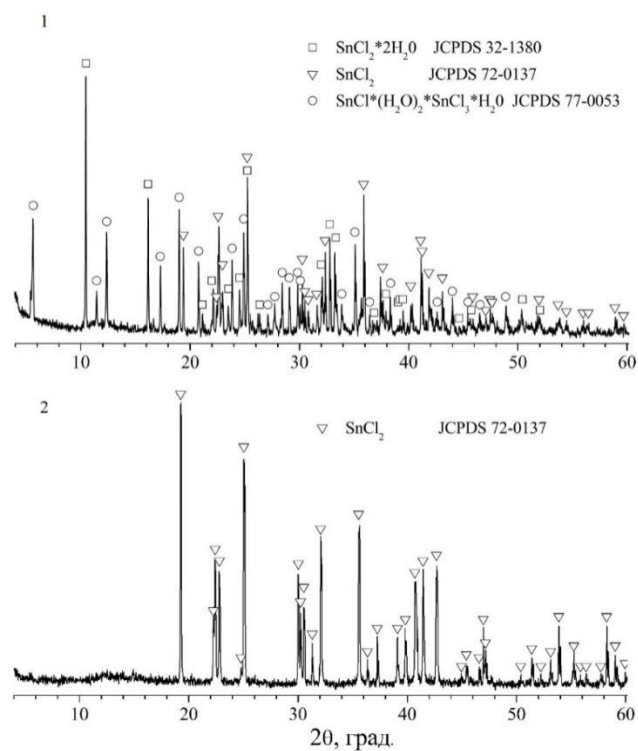


Рис. 21. Рентгенограмма образцов SnCl₂ до очистки (1) и после ректификационной очистки (2)

Интересный вывод можно сделать о поведении молекул воды в дихлориде олова из анализа ИК-спектров образцов до (1) и после очистки (2) (Рис. 22). В спектре исходного образца (1) регистрируется широкая полоса с частотой 3512 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям ν(OH) молекул воды. Расщепление полосы деформационного колебания δ(OH) на 1643 см⁻¹ и 1613 см⁻¹ свидетельствует о неэквивалентности молекул H₂O в составе соединения. Известно, что элементарная ячейка SnCl₂·2H₂O содержит четыре молекулы пирамидальных комплексов SnCl₂(H₂O), и координированная молекула воды на вершине каждой пирамиды образует двумерную сеть водородных связей с другой сольватной (некоординированной) молекулой воды [213]. В ИК-спектре очищенного образца (2) полосы, характеризующие колебания молекул воды, как координированных, так и сольватных, связанных

водородными связями, отсутствуют. Фиксируются только полосы вазелинового масла: $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_3)$ 3000-2800 cm^{-1} , $\delta(\text{CH}_2)$ 1420, 1380 cm^{-1} . Известно, что основу метода спектрального количественного анализа составляет зависимость между концентрацией поглощающих атомов или молекул и изменением интенсивности прошедшего через анализируемую среду излучения, описываемая законом Бугера-Ламберта-Бэра: $I(\nu) = I_0 \exp^{-A(\nu)cl}$, где $I(\nu)$ и $I_0(\nu)$ - интенсивности прошедшего через образец и падающего излучения соответственно; c - концентрация поглощающих молекул; $A(\nu)$ - коэффициент поглощения. Предел обнаружения примеси воды по ИК спектрам находится на уровне 10^{-4} - 10^{-3} масс.%. Отсутствие полос, характеризующие колебания молекул воды, в очищенном образце может свидетельствовать о том, что содержание примеси кристаллогидрата находится на уровне $\sim 10^{-3}$ масс.%.

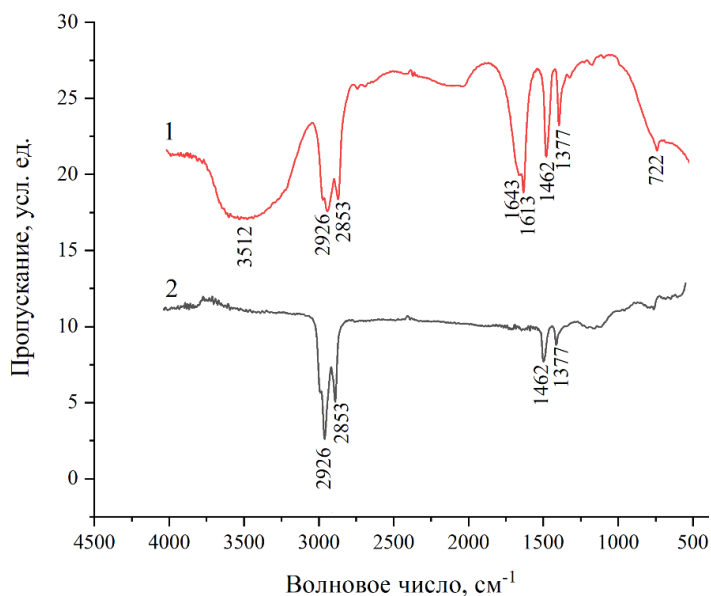


Рис.22. ИК-спектры образцов SnCl_2 (суспензия в вазелиновом масле): 1 - до очистки; 2 - после очистки ректификационным методом

О дегидратации образца свидетельствует сравнительный анализ спектров КР очищенного дихлорида олова (2) и $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (спектр взят из базы данных CAS) (1), представленных на Рис.23. На спектре (1) широкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ молекул воды расположена в диапазоне $3000\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, уширенная полоса деформационного колебания $\delta(\text{HOH})$ фиксируется при 1670 см^{-1} . Полосы $\nu_{\text{as}}(\text{ClSnCl})$, $\nu_{\text{s}}(\text{ClSnCl})$ и $\delta(\text{ClSnCl})$ проявляются на фоне широкой интенсивной полосы в интервале $300\text{--}100\text{ см}^{-1}$. Эта широкая полоса относится к либрационным колебаниям координированных и сольватных молекул воды, образующих водородные связи $\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}$ в кристаллической решетке $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

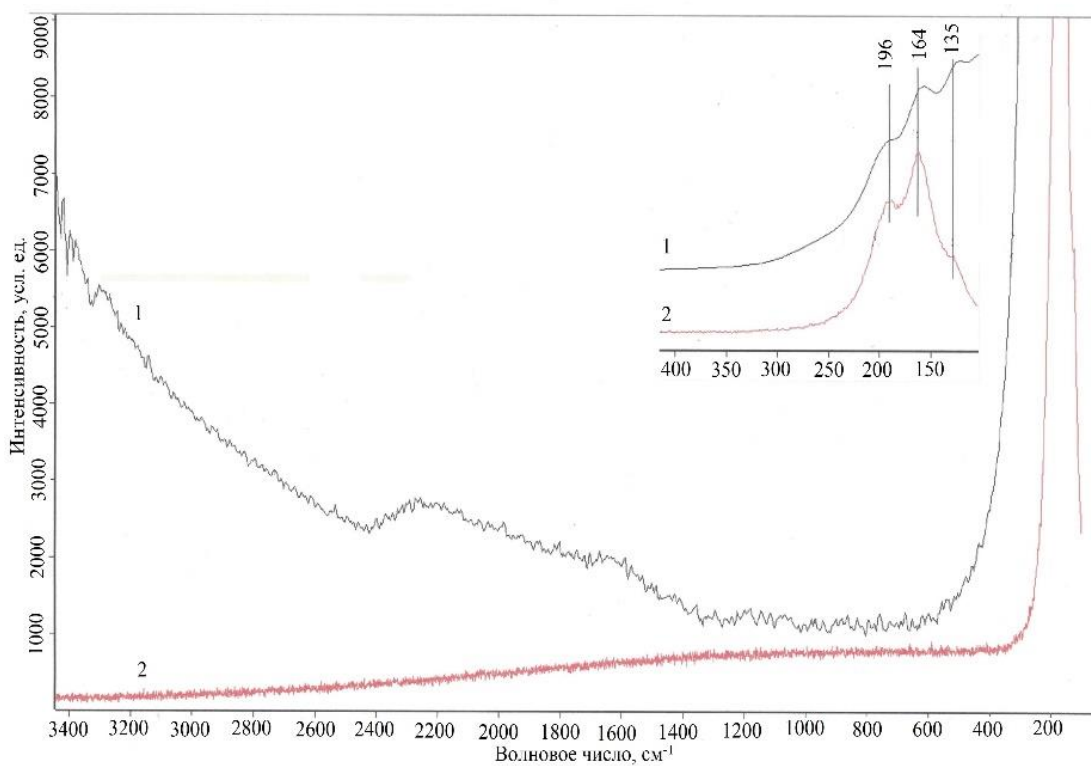


Рис. 23. КР спектры: 1 - $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из базы данных CAS; 2 - SnCl_2 после очистки на ректификационной колонне

В спектре (2) очищенного образца SnCl_2 отсутствуют полосы валентных и деформационных колебаний молекул H_2O и не наблюдается связанного с

наличием воды поднятия общего фона спектра в диапазоне 300-100 см^{-1} . Это позволяет более четко зафиксировать (см. вставку справа) интенсивные полосы 196, 164, 135 см^{-1} , характеризующие колебания $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-Sn-Cl})$, $\nu_{\text{s}}(\text{Cl-Sn-Cl})$ и $\delta(\text{Cl-Sn-Cl})$ соответственно [208].

Таким образом, разработан подход к синтезу дихлорида олова из элементов в сконструированной установке, исключая взаимодействие с атмосферой воздуха с последующей адсорбционной и ректификационной очисткой, в результате которой содержание нежелательных металлических примесей снижается в десятки раз. Фазовую чистоту синтезированного и очищенного ректификацией образца дихлорида олова устанавливали методом РФА. Обнаружено, что после синтеза SnCl_2 образуются примесные кристаллогидраты $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{SnCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые разлагаются в процессе очистки. Отсутствие гидратов хлорида олова подтверждается ИК- и КР- спектрами очищенного образца. Показано, что с помощью разработанной методики очистки возможно получить SnCl_2 особой чистоты с общим содержанием металлических примесей на уровне 10^{-3} масс. %.

3.3. Синтез и глубокая очистка дийодида олова

Фотовольтаические характеристики и оптические свойства перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) сильно зависят от морфологии светопоглощающего перовскитного слоя, который чувствителен к условиям во время осаждения перовскитных пленок. Однако сообщения о влиянии степени чистоты прекурсора на качество перовскитной пленки, в том числе на оптические и фотовольтаические характеристик ПСЭ, практически отсутствуют. Это явилось предпосылкой разработки синтеза и глубокой очистки дийодида олова, который в настоящее время используется для получения бессвинцовых тонких пленок CsSnI_3 , применяющихся в качестве светопоглощающего слоя в СЭ.

Изучены три метода синтеза SnI_2 : взаимодействие олова с йодоводородной кислотой, осаждением водой и последующей сушкой и синтез при атмосферном давлении из элементов:



и синтез в статическом вакууме в трехсекционной ампуле, схема которого представлена на рис. 24. Полученные образцы SnI_2 были очищены на адсорбционной колонне с активированным углем БАУ-А и последующей ректификацией на насадочной колонне.

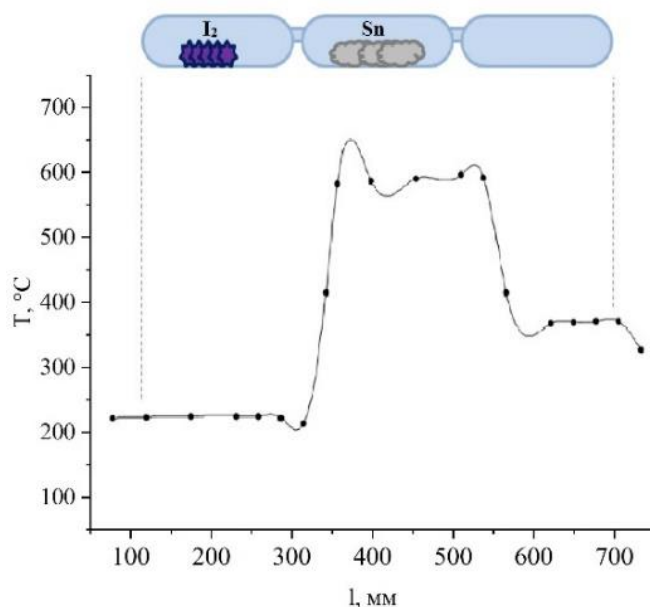


Рис.24. Трехсекционная ампула для синтеза SnI_2 и ее температурный профиль

Сравнение экспериментальных результатов по способам синтеза SnI_2 показывает, что синтез в трехсекционной ампуле в статическом вакууме наиболее пригоден для получения конечного продукта. Получаемый SnI_2 имеет наименьшее количество примесей. Установлено, что из конструкционного материала (ос.ч. кварца) примеси не поступают в синтезируемый продукт. На рис. 24 приведен температурный профиль

ампулы, продолжительность процесса - 12 ч. Синтез проводится в атмосфере аргона. Можно ожидать, что все примеси металлов присутствуют в виде йодидов, селективность в йодировании примесей маловероятна. Содержание примесей в исходном SnI₂ и после комплексной очистки представлено в табл. 16.

Таблица 16. Содержание примесей в синтезированном SnI₂ и после ректификационной очистки

Примесь	Фракции SnI ₂ , масс. %·10 ⁻⁴			
	Исходный	Головная фракция	Основная фракция	Кубовый остаток
Al	19,0±0,095	12,0±0,06	<0,1±0.0005	6,0±0.03
B	4,0±0,02	2,0±0,01	<1,0±0.005	1,0±0.005
Ba	1,0±0,005	0,4±0,002	<0,4±0.002	0,4±0.002
Ca	4,0±0,02	8,0±0,04	<0,1±0.0005	3,4±0.017
Cd	0,8±0,004	0,5±0,0025	<0,2±0.001	<0,2±0.001
Co	3,4±0,017	2,1±0,0105	<0,4±0.002	<0,4±0.002
Cr	2,1±0,0105	0,6±0,003	0,5±0.0025	0,9±0.0045
Cu	18,0±0,09	3,0±0,015	<0,1±0.0005	13,0±0.065
Fe	5,1±0,0255	4,6±0,023	<0,1±0.0005	1,0±0.005
K	0,8±0,004	0,8±0,004	<0,8±0.004	0,8±0.004
Li	0,2±0,001	0,1±0,0005	<0,1±0.0005	<0,1±0.0005
Mg	3,8±0,019	1,5±0,0075	<0,3±0.0015	2,4±0.012
Mn	0,6±0,003	0,1±0,0005	<0,1±0.0005	<0,1±0.0005
Na	4,6±0,023	1,1±0,0055	<0,7±0.0035	1,7±0.0085
Ni	5,0±0,025	3,0±0,015	<0,5±0.0025	2,0±0.01
Pb	13,0±0,065	3,0±0,015	<0,2±0.001	9,0±0.045
S	3±0,015	1,0±0,005	0,8±0.004	<1,0±0.005
Se	1,5±0,0075	0,6±0,003	0,4±0.002	0,5±0.0025
Si	<1,3±0,0065	<1,3±0,0065	<1,3±0,0065	<1,3±0,0065
Sr	0,1±0,0005	<0,1±0,0005	<0,1±0.0005	<0,1±0.0005
Te	1±0,005	0,3±0,0015	0,2±0.001	0,5±0.0025
Ti	0,9±0,0045	0,5±0,0025	<0,3±0.0015	<0,3±0.0015
V	<0,4±0,002	<0,4±0,002	<0,4±0.002	<0,4±0.002
W	2±0,01	0,8±0,004	0,2±0.001	1,0±0.005
Zn	1,5±0,0075	<1,0±0,005	<0,3±0.0015	0,6±0.003
Орг.примеси	4±0,02	<1,5±0,0075	<1,0±0.005	<1,5±0.0075

Как и следовало ожидать, в процессе адсорбции и ректификации происходит очистка от большинства примесей. Поведение примесей в

процессе очистки SnI_2 схоже с поведением примесей в хлоридах олова. Однако лимитирующими процесс очистки являются микропримеси Ni, Cd и Fe, йодиды которых имеют близкие значения температур кипения к температуре кипения SnI_2 , которые успешно удаляются в процессе очистки. Труднолетучие примеси элементов концентрируются в кубовом остатке. Таким образом, образцы отвечают квалификации 99,999%. Переход примесей из конструкционного материала отсутствует. Дальнейшее повышение чистоты может быть достигнуто повторной ректификацией.

Полученные образцы были изучены методом РФА. Рентгенограмма полученного порошка соответствует дифракционной картине SnI_2 . Рассчитанные параметры ромбической ячейки равны: $a = 14,15 \text{ \AA}$, $b = 4,531 \text{ \AA}$, $c = 10,85 \text{ \AA}$ и $\beta = 92,0^\circ$. Рентгенограмма порошка SnI_2 приведена на рис. 25.

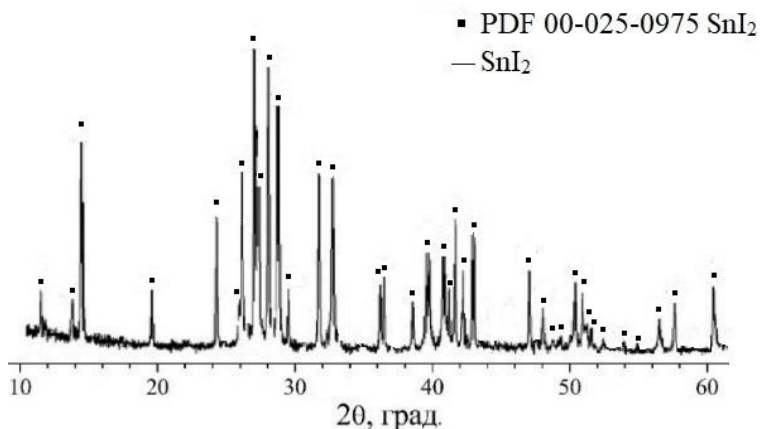


Рис. 25 Рентгенограмма полученного образца SnI_2 после ректификации

Полученные образцы были сравнены с имеющимися коммерческими образцами йодида олова. Данные по полному содержанию металлических примесей отсутствуют, следовательно, возможно провести только сравнительный анализ по 9 металлическим примесям. Сертификаты качества по содержанию примесей от производителей представлены в табл. 17.

Таблица 17. Содержание примесей в особо чистом SnI₂, полученном в лаборатории, и в образцах крупных производителей

Примесь	ИОНХ РАН, $C \times 10^{-4}$, масс. %	Sigma-Aldrich, № 466352, $C \times$ 10^{-4} , масс. %	Alfa-Aesar, №14476, $C \times$ 10^{-4} , масс. %
Al	0,1	0,1	0,2
Ca	0,1	0,1	0,2
Co	0,4	0,3	0,4
Cu	0,1	0,2	0,3
Fe	0,1	0,3	0,2
Na	0,7	0,2	0,3
Ni	0,5	0,7	0,8
Pb	0,2	0,6	0,7
Ti	0,3	0,4	0,5

Показано, что в процессе адсорбционной и ректификационной очистки SnI₂ происходит удаление большинства металлических примесей, в том числе и трудноотделяемых Al, Pb, Cd, Fe, тогда как труднолетучие примеси элементов концентрируются в кубовом остатке и переход примесей из конструкционного материала колонны отсутствует. Таким образом, полученные образцы SnI₂ отвечают квалификации 99,999% (5N). Присутствие любой металлической примеси снижают эффективность солнечного элемента на ~2% за каждые 0,7 ppm загрязнителя. Наибольшее влияние оказывают Ti, Cu, Pb и Fe, наличие которых в SnI₂ одновременно уменьшает ток короткого замыкания (J_{sc}), напряжение разомкнутой цепи (V_{oc}) и коэффициент заполнения (FF). Наши образцы не уступают мировым лидерам по качеству йодида олова, а по таким нежелательным для солнечной энергетики примесям как Cu, Ti, Pb и Fe превосходят их.

3.4. Очистка йодида цезия вакуумной дистилляцией

Технический CsI получали растворением карбоната цезия в йодистоводородной кислоте по реакции:



при комнатной температуре в сосуде из ниобия, который инертен по отношению к йодиду цезия при повышенной температуре. Использовали Cs_2CO_3 квалификации "х. ч" и HI квалификации "ч". Для полного растворения карбоната цезия раствор нагревали до кипения до pH равным 3. Горячий раствор фильтровали, упаривали при температуре около 120 °С, подвергали кристаллизации, затем проводили вакуумную сушку в кварцевой ампуле.

Изучение процесса сушки проводили термогравиметрическим методом в температурном интервале 20–220 °С при скорости нагревания 2 К/мин. В изотермических условиях процесс сушки изучали путем выдержки порошков при различных температурах до постоянного веса.

Для оценки кинетических параметров сушки использовалось дифференциальное уравнение с обобщенным коэффициентом диффузии [214]:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = D_r \left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial x}{\partial r} \right) \quad (3.4.2)$$

с заданными граничными условиями, где $x_{(r=R)}=x_p$; $\partial x / \partial r_{(r=0)}$; $x_{(t=0)}=x_0$ – текущее, начальное и равновесное влагосодержание соответственно, r – текущая координата по радиусу, R – радиус частицы; τ – время; D – обобщенный коэффициент диффузии, который принимается постоянным [215].

Предполагалось, что влага сосредоточена в равномерно распределенных порах. Принимали, что в момент времени $t=t_{кр}$ при равномерном увлажнении частиц влагосодержание $x=x_{кр}$.

Аналитическое решение уравнения для среднего по радиусу влагосодержания имеет вид:

$$x = x_p + (x_p - x_0) \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \text{Sin}(\pi n) \exp\left(-\frac{D_r \pi^2}{R^2} n^2 \tau\right) \quad (3.4.3)$$

Приведенный коэффициент диффузии D выражается через обобщенный коэффициент диффузии

$$D = \frac{D_r \pi^2}{R^2} = D_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (3.4.4)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, H – теплота десорбции. Зависимость равновесного влагосодержания от температуры (рис. 26) описывается уравнением

$$x_p = x_p^0 e^{-k_p(T-T_0)} \quad (3.4.5)$$

где x_0 - равновесное влагосодержание при нормальной температуре $T_0=0$ °С, k_p - константа температурной зависимости ($1/T$).

В результате обработки экспериментальных данных была построена зависимость равновесного влагосодержания от температуры йодида цезия, полученная в процессе его вакуумной сушки. Показано, что при линейном повышении температуры кривая влагосодержания имеет экспоненциальную зависимость. С помощью уравнения (3.4.5) по методу наименьших квадратов были получены параметры равновесного влагосодержания x_p^0 и константа k_p . Таким образом, теоретическое уравнение, описывающее зависимость равновесного влагосодержания йодида цезия от температуры, представлена уравнением (3.4.6) и изображена на рис. 26 (кривая 1).

$$x_p = 0,238 e^{0,036(T-T_0)} \quad (3.4.6)$$

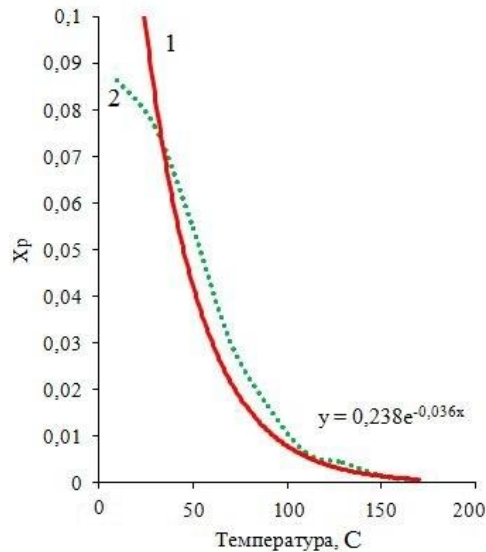


Рис. 26. Зависимость равновесного влагосодержания от температуры йодида цезия (кривая 1 – теоретическая, кривая 2 – экспериментальная)

Экспериментальные данные приведены на кривой 2. Стандартное отклонение расчетных и экспериментальных данных $S_x=0,02$. С учетом дисперсии воспроизводимости по критерию Фишера для интервала значимости 0,05 установлено соответствие расчетов эксперименту.

На основании математических уравнений, описывающих процесс вакуумной сушки йодида цезия, были рассчитаны значения кинетических констант и продолжительность процесса сушки для различных температур. Данные представлены в табл. 16. Экспоненциальная зависимость D от температуры является выражением того, что диффузия происходит вследствие термически активированного движения атомов, которое всегда описывается экспонентой: $e\left(\frac{-q}{kT}\right)$, где q – энергия активации элементарного акта перемещения атома. Энергию активации можно оценить по наклону линии, описывающей зависимость в координатах $\ln D$ от обратной температуры T^{-1} . Рассчитанный коэффициент диффузии позволяет масштабировать и прогнозировать условия для промышленного производства йодида цезия.

Таблица 18. Кинетические константы и длительность процесса сушки йодида цезия при различных температурах

Иодид цезия CsI	T, °C	D, м ² /с	τ, с
	70	$2,18 \cdot 10^{-3}$	2580
	90	$5,21 \cdot 10^{-3}$	1140
	100	$8,82 \cdot 10^{-3}$	840
	170	$3,93 \cdot 10^{-2}$	180

После вакуумной сушки йодида цезия была проведена высокотемпературная дистилляция в условиях равновесия системы жидкость-пар при температуре горячей зоны 1000 °C и холодной зоны 622 °C, давление в ампуле поддерживалось $\sim 10^{-3}$ Па. Данный метод очистки позволяет избавиться от большинства основных примесей, в том числе щелочных металлов, которые могут переходить в основную фракцию в виде летучих йодидов.

Полученные образцы CsI охарактеризованы методом РФА, рентгенограмма которых приведена на рис. 27. и подтверждает фазовую чистоту полученного образца CsI. После очистки образцы йодида цезия были проанализированы на спектрометре с индуктивно связанной плазмой. В табл. 19 приведены данные по содержанию основных примесей в исходном карбонате цезия и в полученном йодиде цезия после комплексной очистки вакуумной сушкой и высокотемпературной дистилляцией.

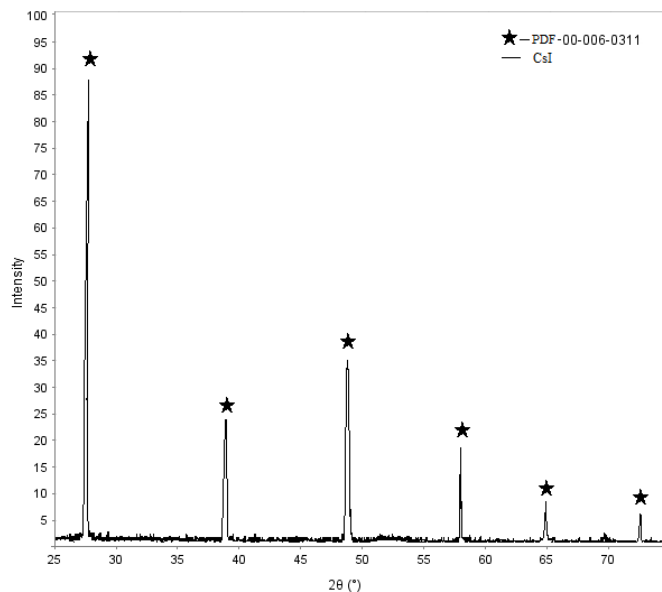


Рис. 27. Рентгенограмма полученного дистилляционным методом особо чистого CsI

Трудноудаляемые примеси, которые могут находиться в форме оксидов или йодидов металлов, концентрируются в кубовом остатке в дистилляционной ампуле. Для повышения качества йодида цезия, производилась двукратная дистилляционная очистка. После первой дистилляции отбрасывались передняя и задняя часть плава(слитка), в которых концентрируются примеси легколетучих йодидов. Повторную дистилляцию проводили в тех же условиях. Примеси щелочных металлов ожидаемо лимитируют процесс очистки и несмотря на двукратную дистилляцию переходят в основной компонент даже при перегонке в условиях равновесия жидкость-пар. Таким образом, полученные образцы отвечают квалификации 99,999%. Переход примесей из конструкционного материала не наблюдался.

Таблица 19. Результаты определения примесного состава образцов йодида цезия

Примесь	Содержание примесей в Cs_2CO_3 , $C \times 10^{-4}$, масс. %	Содержание примесей в CsI после дистилляции, $C \times 10^{-4}$, масс. %
Al	8±0.04	0.5±0.0025
Ba	2±0.01	0.4±0.002
Ca	15±0.075	1±0.005
Cu	5±0.025	0.5±0.0025
Fe	1±0.005	0.2±0.001
K	100±0.5	10±0.05
Li	90±0.45	4±0.02
Mg	5±0.025	0.1±0.0005
Na	20±0.1	0.6±0.003
Pb	1±0.005	0.2±0.001
Rb	100±0.5	0.7±0.0035
Ti	20±0.1	0.4±0.002
Sr	10±0.05	0.4±0.002
Zn	10±0.05	0.7±0.0035

Образцы йодида цезия так же были сравнены с образцами ведущих производителей Sigma-Aldrich и Alfa-Aesar (Табл.20). Сертификаты качества, которые предоставили компании, имеют достаточно узкий элементный анализ, однако по этим данным можно сделать соответствующие выводы.

Как видно из таблицы, образцы, полученные нами, превосходят коммерческие образцы по всем имеющимся для сравнения примесям. Таким образом, установлено, что комбинация вакуумной сушки и высокотемпературной дистилляции позволяет получать йодид цезия высокой чистоты квалификации 99,999% (5N).

Таблица 20. Содержание примесей в особо чистом CsI, полученном в лаборатории, и в образцах крупных компаний-производителей

Примесь	ИОНХ РАН, $C \times 10^{-4}$, масс. %	Sigma-Aldrich №203033, $C \times 10^{-4}$, масс. %	Alfa-Aesar №10992, $C \times 10^{-4}$, масс. %
Al	0,5	0,8	1
Ca	1	1	1,4
Fe	0,2	0,9	0,8
Ba	0,4	0,8	0,7
Na	0,6	1,3	2,1
Rb	0,7	1,5	1,2
Zn	0,7	4	2,2
Sr	0,4	1,2	1,5
Ti	0,4	0,9	1,1
Cu	0,5	1,1	1,3

Использование особо чистых прекурсоров для получения перовскитовых тонких пленок ведет к увеличению максимальной эффективности солнечного элемента в целом. Удаление металлических примесей является важной задачей для солнечной энергетики, присутствие которых в йодиде цезия одновременно может уменьшать ток короткого замыкания (J_{sc}), напряжение разомкнутой цепи (V_{oc}) и коэффициент заполнения (FF). Полученные образцы не уступают мировым лидерам по качеству йодида цезия, а по обсуждаемым нежелательным примесям, таким как Cu, Ti, Pb и Fe превосходят их.

3.5. Синтез тонких пленок $CsSnI_3$ со структурой перовскита

Разработанные методики глубокой очистки йодидов олова и цезия позволили получить перовскитные тонкие пленки и определить влияние чистоты исходных компонентов на оптические свойства пленок.

Синтез $CsSnI_3$ осуществляли путем растворения CsI 99,999% (5N) и SnI_2 чистотой 99% (2N) и 99,999% (5N) в 3 мл ДМФА (N,-N-диметилформамид,

99%, “Aldrich”) с использованием ультразвуковой бани мощностью 10 Вт в течение 30 мин., минут, с получением желто-оранжевого раствора.

Пленки CsSnI_3 со структурой перовскита изготавливались методом спин-коатинга (Рис. 17): 200 мкл раствора капали на вращающуюся подложку (стекло с проводящим покрытием FTO) с частотой вращения 2000 об/мин и временем вращения $t=60$ с. Темно-коричневые пленки кристаллизовались при температуре 140 °С в течение 5 мин.

В таблице 21 приведены составы образцов пленок, полученных из исходных веществ CsI (5N) и SnI_2 различной степени чистоты.

Таблица 21. Составы образцов пленок CsSnI_3

Образец CsSnI_3	Компоненты исходной смеси
I	CsI (5N) + SnI_2 (5N) 0.8 ммоль+0.8 ммоль
II	CsI (5N) + SnI_2 (2N) 0.8 ммоль+0.8 ммоль

На рис. 28 представлены рентгенограммы соединений со структурой перовскита, полученных из прекурсоров разной степени очистки. Рассчитанные параметры орторомбической элементарной ячейки с пр. гр. $Pnmm$ для CsSnI_3 приведены в табл. 22. Расщепление рефлексов может быть связано с присутствием фазы CsI , характеризующейся максимальной интенсивностью на $27,6^\circ$, который так же кристаллизуется в процессе формирования пленки. На основании данных рентгенофазового анализа (РФА), можно сделать вывод о том, что процесс кристаллизации пленки из раствора протекает инконгруэнтно и образуются две фазы: орторомбическая CsSnI_3 и кубическая CsI .

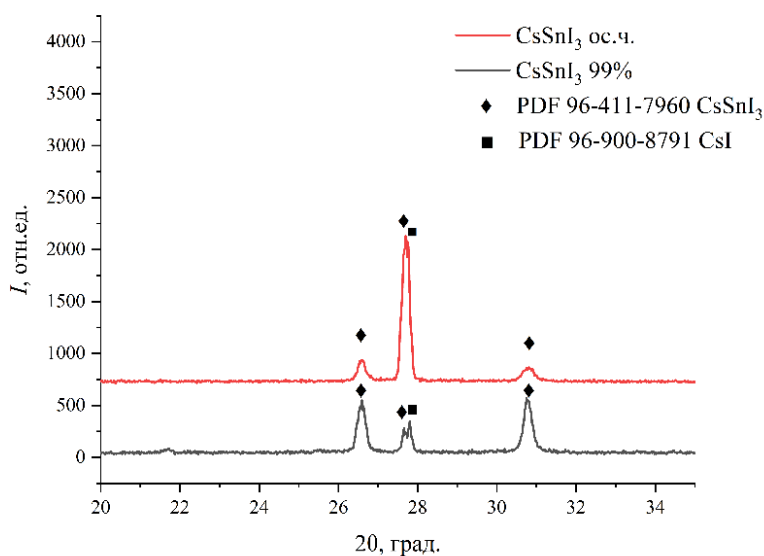


Рис.28. Дифрактограммы полученных соединений со структурой перовскита

Таблица 22. Параметры элементарной ячейки кристаллической пленки со структурой CsSnI₃

Образец	a(Å)	b(Å)	c(Å)
I CsSnI ₃	7,7595(7)	5,8217(3)	4,8473(2)

На рис. 29 а, б представлены микрофотографии тонких пленок CsSnI₃, полученные в режиме РЭМ. Как видно, в обоих образцах формировались микроструктуры в виде зерен с размерами 100-200 нм. Для образца II наблюдалось присутствие больших агломератов порядка 1 мкм, тогда как для образца I размер агломератов не превышал 500 нм. Это может быть связано с наличием металлических примесей и фазы йодида цезия, что существенно влияет на кристаллизацию перовскита. Была оценена толщина синтезируемых пленок, значение которой составляет 780 ± 10 нм (рис. 29 в).

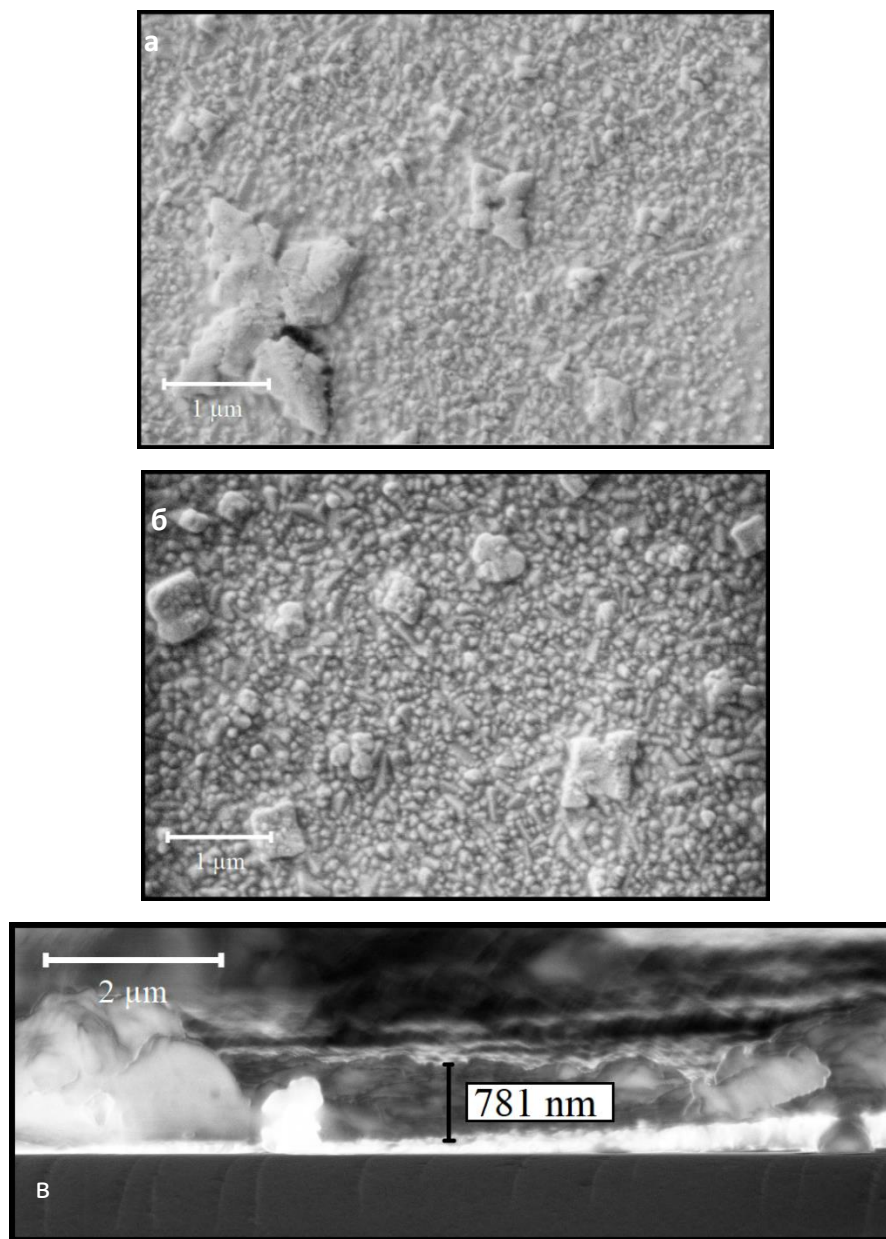


Рис.29. Микрофотографии пленок CsSnI_3 , а - микрофотография тонкой пленки II CsSnI_3 , б - микрофотография тонкой пленки I CsSnI_3 , в - толщина синтезируемых пленок

Светопоглощающие материалы, используемые в солнечной энергетике, должны иметь высокие значения коэффициента поглощения в видимом диапазоне длин волн. Для исследования оптических свойств использовались пленки перовскитов I и II толщиной 780 нм. На рис. 30а представлена зависимость коэффициента поглощения для тонких пленок со структурой

перовскита CsSnI_3 от длины волны падающего света. Расчет коэффициента поглощения основывался на зависимости оптической плотности от толщины светопоглощающего слоя и производился по закону Ламберта-Бера:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (3.5.1)$$

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.5.2)$$

$$\alpha = \frac{2,30258 \cdot A}{d} \quad (3.5.3)$$

где A – оптическая плотность, I_0 – интенсивность входящего светового потока, I – интенсивность прошедшего светового потока, α – коэффициент поглощения, d – толщина светопоглощающего слоя.

Как видно из рис. 30а, оба образца имеют высокие значения коэффициента поглощения во всем видимом диапазоне спектра $\alpha \sim 4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, что указывает на перспективы применения SnI_2 высокой чистоты для синтеза перовскита состава CsSnI_3 в солнечной энергетике.

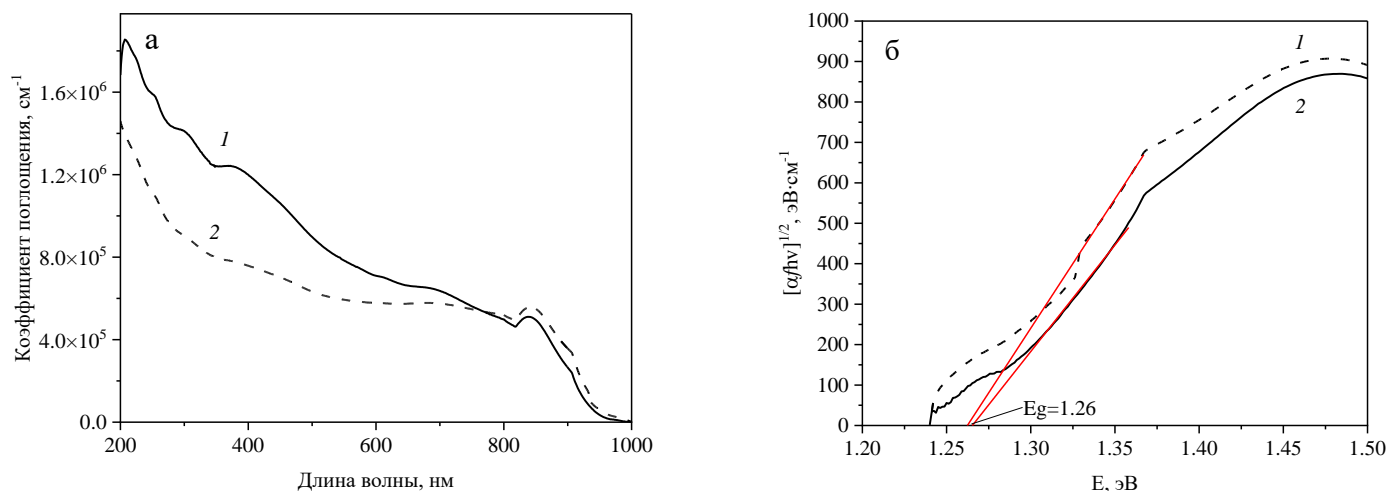


Рис.30. а – зависимость коэффициента поглощения пленок CsSnI_3 от длины волны 1 – CsSnI_3 из 99,999% SnI_2 , 2 - CsSnI_3 из 99% SnI_2 ; б – определение E_g пленок CsSnI_3 в координатах Тауца

Фундаментальной величиной, характеризующей применимость материала в качестве светопоглощающего слоя в ПСЭ, помимо коэффициента поглощения, является также оптическая ширина запрещенной зоны E_g . Как

известно, наиболее перспективными считаются материалы, у которых эта величина близка к максимуму спектра солнечного излучения и который достигается на длине волны 470 нм (2.6 эВ), но при этом она сдвинута в красную область спектра, поскольку 50% излучения сосредоточено в видимом диапазоне 380÷770 нм [216]. Для оценки величины E_g по экспериментальным спектрам оптического поглощения мы использовали метод Тауца [217], который описывает зависимость коэффициента поглощения прямозонного полупроводника от энергии фотона в виде следующего уравнения:

$$\alpha h\nu^x = B(h\nu - E_g) \quad (3.5.4)$$

где α – коэффициент поглощения образца, полученный из спектров электронного поглощения, h – постоянная Планка, ν – частота фотона, x – коэффициент, зависящий от характера электронного перехода, B – коэффициент, зависящий от концентрации вещества, E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника. Коэффициент B для твердых веществ равен 1, значение показателя степени x принималось равным $\frac{1}{2}$, что соответствует разрешенному прямому оптическому переходу. Основываясь на результатах электронной спектроскопии, для образцов I и II были построены зависимости $[\alpha h\nu]^{1/2}$ от энергии фотонов (Рис. 31).

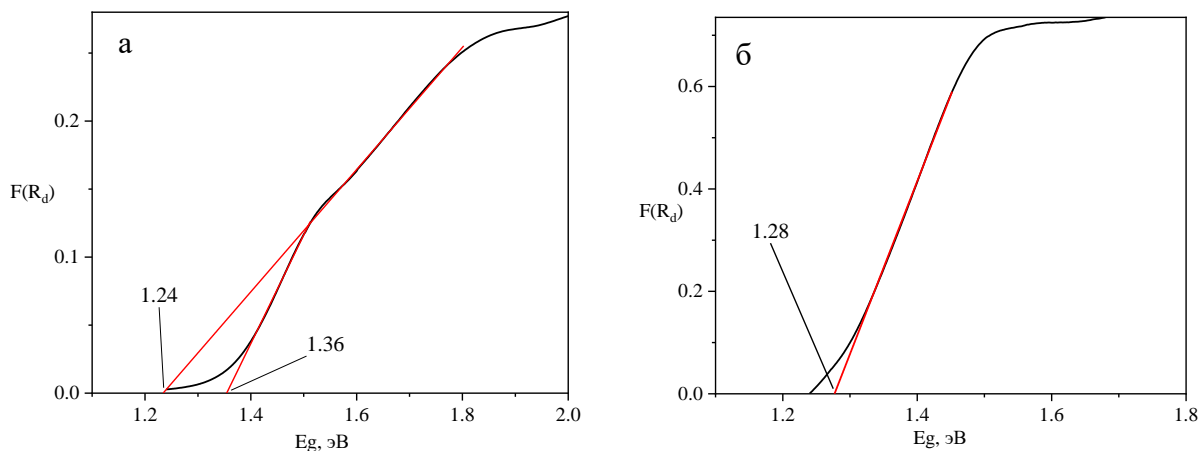


Рис. 31. Определения E_g по функции Кубелки – Мунка, а – CsSnI_3 из SnI_2 99%, б – CsSnI_3 из SnI_2 99.999%

Для каждого графика определялся линейный участок, который экстраполировался до пересечения с осью абсцисс; точка пересечения которой соответствует значению E_g . Относительная погрешность определения линейного коэффициента поглощения составляет $\Delta\alpha/\alpha \sim \pm 3\%$. Полученное значение E_g для обоих образцов составило $1,26 \pm 0,03$ эВ, что коррелирует с литературными данными, согласно которым для поликристаллической пленки перовскита CsSnI_3 значение оптической ширины запрещенной зоны варьируется в пределах от 1,3 до 1,35 эВ [217,218]. Однако метод Тауца имеет ряд ограничений, и его применение может привести к неточной оценке оптической ширины запрещенной зоны для материалов, имеющих поглощение при энергиях ниже E_g , которое связано с внутрizonными дефектными состояниями в запрещенной зоне и отражается в электронном спектре в виде хвоста Урбаха [219].

Также для определения E_g были записаны спектры СДО, которые были обработаны с использованием функции Кубелки–Мунка $F(R)$ (К-М) [220], равной:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (3.5.5)$$

где R – коэффициент отражения, определяемый экспериментально. Погрешность измерения СДО составляет $\Delta R \sim \pm 1\%$.

Из рисунка 31а видно, что в области края поглощения пленки состава II имеют два линейных участка $E_g=1,24 \pm 0,01$ эВ и $E_g=1,36 \pm 0,01$ эВ, что можно объяснить наличием плотности дефектных состояний в запрещенной зоне. На спектрах диффузного отражения пленок состава I имеется один линейный участок $E_g=1,28 \pm 0,01$ эВ (Рис.31б). Стоит отметить, что небольшое расхождение результатов при определении E_g методами Тауца и К-М часто встречается в литературе [221,222].

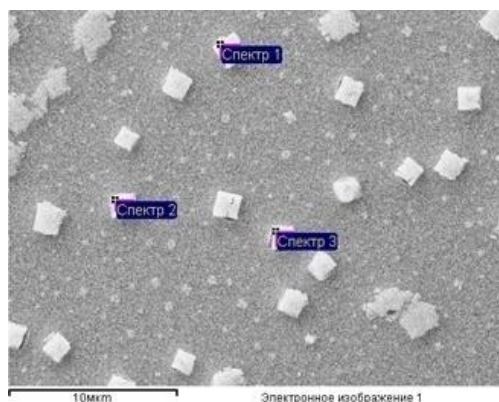


Рис. 32. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия пленки I CsSnI_3

Результаты энергодисперсионного анализа (Рис. 32) пленки I CsSnI_3 также свидетельствуют о незначительных отклонениях содержания Cs и Sn в разных точках пленки полученного соединения (Табл. 23), которые соответствуют 0,8 ат. % для цезия и 0,7 ат. % для олова. Полученные пленки по составу $\text{Cs}_{20,5}\text{Sn}_{19,4}\text{I}_{59,9}$ близки к стехиометрическому CsSnI_3 .

Таблица 23. Элементный состав пленки I CsSnI_3

Спектр	Sn, ат.%	I, ат.%	Cs, ат.%
Спектр 1	19.7	59.3	21
Спектр 2	19.6	60.2	20.2
Спектр 3	19.1	60.4	20.5
Среднее	19.4 ± 0.8	59.9 ± 1.3	20.5 ± 0.7
Теорет.	20	60	20

Спектры люминесценции полученной пленки I CsSnI_3 были зарегистрированы при возбуждении длиной волны $\lambda_{\text{возб.}} = 532$ нм. Полосы люминесценции характеризуются широкой интенсивной полосой с максимумом в области 810 нм. Спектры люминесценции пленки II CsSnI_3 практически не отличались от спектра I CsSnI_3 ; максимум люминесценции смещался на несколько нанометров в область больших длин волн ~ 813 нм, что

можно объяснить наличием примеси цезия в составе кристаллитов, который незначительно влияет на характер люминесценции пленок.

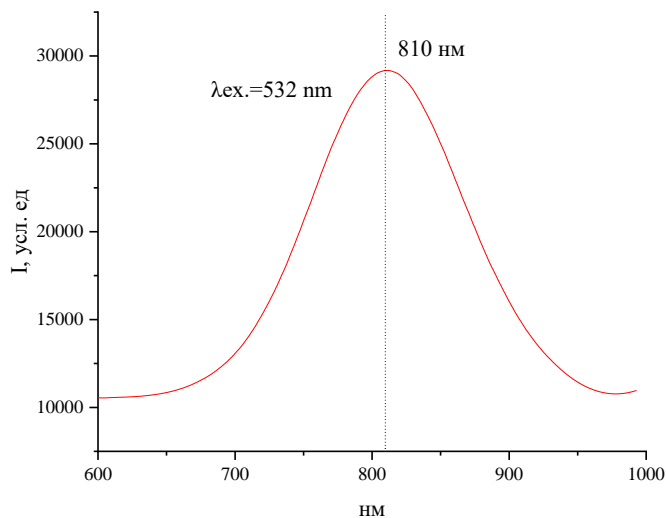


Рис.33. Спектр люминесценции полученной пленки I CsSnI₃

Применение исходных компонентов высокой чистоты для синтеза перовскитных тонких пленок CsSnI₃ позволяет увеличить их коэффициент поглощения, что является важной характеристикой светопоглощающего слоя солнечного элемента. Показано, что оптическая ширина запрещенной зоны для полученных пленок перовскита, синтезированного из высокочистого SnI₂, составляет 1,28 эВ и имеет меньшее количество дефектных состояний в запрещенной зоне, которая попадает в диапазон от 1,0 до 1,8 эВ, что соответствует спектральной области солнечной радиации, на которую приходится 50% мощности излучения, и, в свою очередь, говорит о перспективах использования CsSnI₃, синтезированного из компонентов высокой чистоты, в производстве перовскитных солнечных элементов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые реализованы стадии глубокой очистки безводных хлоридов олова по разработанной методике, исключающей контакт веществ как во время синтеза, так и во время очистки с атмосферой воздуха. Путем комбинации методов адсорбции активированным углем БАУ и ректификации на насадочной колонне, работающей в адиабатическом режиме, получены образцы SnCl_2 и SnCl_4 квалификации 5N, с содержанием лимитирующих примесей (Cd, Pb, Co, V и Ni) порядка $1 \cdot 10^{-4}$ масс. %, что соответствует требованиям по их содержанию согласно регламентам Международного совета по гармонизации технических требований к фармацевтическим препаратам для человека (ICH).

2. Проведено комплексное физико-химическое исследование полученных образцов хлоридов олова методами ИК-, КР-, и ЯКР-спектроскопии, что позволило идентифицировать эти вещества, а также подтвердить их молекулярное и кристаллическое строение. Содержание примесей определено методами газо-жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Установлено, что их суммарное содержание не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ масс. %. Полученные образцы переданы на хранение в постоянно действующую Выставку-коллекцию веществ особой чистоты ИХВВ РАН.

3. Впервые комбинацией методов синтеза в трехсекционной ампуле, адсорбции на колонне с активированным углем БАУ и высокотемпературной ректификации на колонне насадочного типа получены образцы SnI_2 с содержанием металлических примесей менее $1 \cdot 10^{-3}$ масс. %, который может оказаться перспективным для применения в солнечной энергетике для улучшения оптических свойств светопоглощающего слоя солнечного элемента.

4. Разработана методика получения высокочистого иодида цезия. Установлено, что комбинация синтеза из раствора, вакуумной сушки и высокотемпературной дистилляции позволяет получать CsI квалификации 5N, что является лучшим результатом, по сравнению с имеющимися коммерческими аналогами фирм «Alfa-Aesar» и «Sigma-Aldrich».

5. Исследовано влияние степени чистоты исходных компонентов на оптические свойства тонких пленок CsSnI_3 на основе йодидов олова и цезия высокой чистоты. Показано, что образцы, синтезированные с использованием SnI_2 высокой чистоты, обладают наибольшим коэффициентом поглощения, а ширина запрещенной зоны изменяется от 1,36 эВ до 1,28 эВ, что говорит о перспективности использования полученных высокочистых веществ в солнечной энергетике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prokopchuk E., Aleksandrova A., Kravchenko I. Analgesic activity of new complex compounds SnCl_4 with salicyloylhydrazones of benzaldehyde and brombenzaldehyde // J. Education, Health and Sport. – 2019. – V. 9. – №. 2. – P. 156-164.
2. Alexandrova O.I., Kravchenko I.A., Prokopchuk O.G. Anticonvulsant and antidepressant activity of new complexes of SnCl_4 with salicyloylhydrazones of benzaldehyde and 4-brombenzaldehyde by oral administration. // Odes Med J. – 2015. – T. 5. – P. 24-7.
3. Polo L. et al. The distribution of the tumour photosensitizers Zn (II)-phthalocyanine and Sn (IV)-etiopurpurin among rabbit plasma proteins // Cancer Lett. – 1992. – V. 66. – №. 3. – P. 217-223.
4. Bernardo Filho M. et al. Plasma proteins labelling with $^{99\text{m}}$ technetium // Arq. Biol. Tecnol. – 1990. – V. 33. – №. 4. – P. 811-817.
5. Støvning C. et al. Development and validation of an ICP-OES method for quantitation of elemental impurities in tablets according to coming US pharmacopeia chapters // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2013. – V. 84. – P. 209-214.
6. Ahmad M. et al. Structural, electronic and optical properties of CsPbX_3 (X= Cl, Br, I) for energy storage and hybrid solar cell applications // J. Alloys Compd. – 2017. – V. 705. – P. 828-839.
7. Lyu M. et al. Addressing toxicity of lead: progress and applications of low-toxic metal halide perovskites and their derivatives // Adv. Energy Mater. – 2017. – V. 7. – №. 15. – P. 1602512.
8. Gorecki S. et al. Human health risks related to the consumption of foodstuffs of plant and animal origin produced on a site polluted by chemical munitions of the First World War // Sci. Total Environ. – 2017. – V. 599. – P. 314-323.
9. Lide D. R., ed. CRC handbook of chemistry and physics. – CRC press, 2004.

10. Уикс К. Е., Блок Ф. Е., Арсентьев П. П. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.
11. Stull D. R. Vapor pressure of pure substances. Organic and inorganic compounds // *Ind. Eng. Chem.* – 1947. – V. 39. – №. 4. – P. 517-540.
12. Mucklejohn S. A., O'Brien N. W. The vapour pressure of tin (II) chloride and the standard molar Gibbs free energy change for formation of SnCl₂ (g) from Sn (g) and Cl₂ (g) // *J. Chem. Thermodyn.* – 1987. – V. 19. – №. 10. – P. 1079-1085.
13. Титов В.А., Жамская Н.Н., Титов А.А. и др. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1978. – №.1. – С. 10.
14. Car R., Ciucci G., Quartapelle L. Electronic band structure of SnSe // *Phys. Status Solidi B.* – 1978. – V. 86. – №. 2. – P. 471-478.
15. Baumgardner W. J. et al. SnSe nanocrystals: synthesis, structure, optical properties, and surface chemistry // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – №. 28. – P. 9519-9521.
16. Bauer Pereira P. et al. Lattice dynamics and structure of GeTe, SnTe and PbTe // *Phys. Status Solidi B.* – 2013. – V. 250. – №. 7. – P. 1300-1307.
17. Huheey J. E. et al. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity.* – Pearson Education India, 2006.
18. Rundle R. E., Olson D. H. The crystal chemistry of divalent tin // *Inorg. Chem.* – 1964. – V. 3. – №. 4. – P. 596-598.
19. Goldberg D. E. et al. A new synthesis of divalent group 4B alkyls M[CH(SiMe₃)₂]₂ (M= Ge or Sn), and the crystal and molecular and molecular structure of the tin compound // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1976. – №. 7. – P. 261-262.

20. Lister M. W., Sutton L. E. The investigation by electron diffraction of some dihalides of cadmium, tin and lead // *Trans. Faraday Soc.* – 1941. – V. 37. – P. 406-419.
21. Akishin P. A., Spiridonov V. P., Khodchenkov A. N. Electron diffraction studies of the molecular structure of the halides of bivalent tin and lead // *Zh. Fiz. Khim.* – 1958. – V. 32. – №. 7. – P. 1679-1681.
22. Fujii H., Kimura M. The molecular structure of tin tetrachloride as determined by gas-electron diffraction // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1970. – V. 43. – №. 7. – C. 1933-1939.
23. Livingston R. L., Rao C. N. R. Molecular structure of tin tetrachloride // *J. Chem. Phys.* – 1959. – V. 30. – №. 1. – P. 339-340.
24. Lister M. W., Sutton L. E. The investigation by electron diffraction of the structures of some tetrahalides // *Trans. Faraday Soc.* – 1941. – V. 37. – P. 393-406.
25. Davidson P. J., Harris D. H., Lappert M. F. Subvalent Group 4B metal alkyls and amides. Part I. The synthesis and physical properties of kinetically stable bis [bis (trimethylsilyl) methyl]-germanium (II),-tin (II), and-lead (II) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1976. – №. 21. – C. 2268-2274.
26. Нарай-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Пер. с венгерского: А. Т. Кочкина. - Издательство Академии Наук Венгрии, Будапешт 1969 г. - 504 с.
27. Van den Berg J. M. The crystal structure of SnCl_2 // *Acta Crystallogr.* – 1961. – V. 14. – №. 9. – P. 1002-1003.
28. Anderson J. On the Crystal Structure of Tin(II) Bromide // *Acta Chem. Scand. A.* – 1975. – T. 29. – №. 10. – P. 956.
29. Pirnat J. et al. Dehydration of Solid $\text{SnCl}_2(\text{OH}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ to SnCl_2 // *Z. Naturforsch.* – 1994. – V. 49. – №. 1-2. – P. 367-372.
30. Kamenar B., Grdenić D. The crystal structure of stannous chloride dihydrate // *J. Chem. Soc.* – 1961. – P. 3954-3958.

31. Kiriyaama H., Kitahama K., Nakamura O., Kiriyaama R. An X-Ray Redetermination of the Crystal Structure of Tin(II) Chloride Dihydrate // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1973. – V. 46. – №. 5. – P. 1389-1395.
32. Golic I. et al. The crystal structure of chlorodiaquotin (II) trichlorostannate (II) monohydrate $(\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{SnCl}_3)\text{H}_2\text{O}$ // *Docum. Chem. Yugosl.* – 1979. – V. 26. – №. 4. – P. 425-434.
33. Pirnat J. et al. Chlorine NQR of single crystal $\text{SnCl}_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ // *J. Mol. Struct.* – 1980. – V. 58. – P. 547-554.
34. Pirnat J. et al. Chlorine NQR of single crystals $\text{SnCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 1.5, 2$): The evidence for the existence of hydrate with $x = 1.5$ // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 76. – №. 5. – P. 2585-2590.
35. Negita H., Okuda T., Mishima M. The Bond Character of the Sn–Cl Bonds in the Hydrates of Tin (IV) Chloride // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1969. – V. 42. – №. 9. – P. 2509-2513.
36. Barnes J. C. Sampson H. A., Weakley TJR // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1980. – №. 6. – P. 949-953.
37. Shihada A. F., Abushamleh A. S., Weller F. Crystal Structures and Raman Spectra of $\text{cis}[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{cis}[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sn}_2\text{Cl}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $[\text{HL}][\text{SnCl}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = 3\text{-acetyl-5-benzyl-1-phenyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazine-6-one oxime, C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2004. – V. 630. – №. 6. – P. 841-847.
38. Kisenyi J. M., Willey G. R., Drew M. G. B. Structure of tetrachlorobis (dimethyl sulphoxide) tin (IV), $[\text{SnCl}_4(\text{C}_2\text{H}_6\text{OS})_2]$ // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1985. – V. 41. – №. 5. – P. 700-702.
39. Webster M., Blyden H. E. Crystal structure and vibrational spectrum of tetrachlorotin (IV)–bisacetonitrile // *J. Chem. Soc. A.* – 1969. – P. 2443-2451.

40. Yatsenko A. V., Aslanov L. A., Burtsev M. Yu., Kravchenko E. A., Crystal and molecular structure and chlorine-35 NQR spectra of tin tetrachloride bis (diethyl ether) // *Zh. Neorg. Khim.* – 1991. – V. 36. – P. 2031.
41. Willey G. R. et al. Tetrahydrofuran (THF) solvates of tin (IV) halides: crystal structures of trans-SnX₄(THF)₂ where x= Cl, Br. molecular modelling of the cis/trans isomers of SnX₄(THF)₂ // *Main Group Met. Chem.* – 1998. – V. 21. – №. 10. – P. 583-592.
42. Semenov S. N. et al. Crystal structures of tin (IV) chloride hydrates // *Mendeleev Commun.* – 2005. – V. 5. – №. 15. – P. 205-207.
43. von Schnering H. G., Nesper R., Pelshenke H. Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆, das sogenannte basische Zinn (II)-chlorid /Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆, the So-called Basic Tin (II) Chloride // *Z. Naturforsch.* – 1981. – V. 36. – №. 12. – P. 1551-1560.
44. Brand P., Sackmann H. Die Kristallstruktur von SnBr₄ // *Acta Crystallogr.* – 1963. – V. 16. – №. 6. – P. 446-451.
45. Bastow T. J., Whitfield H. J. NQR in metal dihalides MX₂ // *J. Magn. Reson.* (1969-1992). – 1980. – V. 37. – №. 2. – P. 269-274.
46. Ravindran P. et al. Optical properties of monoclinic SnI₂ from relativistic first-principles theory // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56. – №. 11. – P. 6851.
47. Meller F., Fankuchen I. The crystal structure of tin tetraiodide // *Acta Crystallogr.* – 1955. – V. 8. – №. 6. – P. 343-344.
48. Desai C. C., Rai J. L. Growth of SnI₂ and SnI₄ single crystals in silica gels // *J. Cryst. Growth.* – 1980. – V. 50. – №. 2. – P. 562-566.
49. Desai C. C., Rai J. L. Growth and characterization of SnI₂ and SnI₄ single crystals // *J. Cryst. Growth.* – 1981. – V. 53. – №. 2. – P. 432-436.
50. Kratochvil P., Sprusil B., Heyrovsky M. Growth of gold single crystals in gels // *J. Cryst. Growth.* – 1968. – V. 3. – P. 360-362.

51. Desai C. C., Rai J. L., Vyas A. D. Microwave measurements of dielectric constants of SnI_2 and SnI_4 // J. Mater. Sci. – 1982. – V. 17. – №. 11. – P. 3249-3252.
52. Fujita M. et al. Optical Spectra of SnI_2 Crystal // J. Phys. Soc. Jpn. – 1996. – V. 65. – №. 2. – P. 606-609.
53. Gorban I. S., Gorchev V. F., Sushkevich T. N. SnI_2 optical properties // Fiz. Tverd. Tela. – 1976. – V. 18. – №. 7. – P. 2095-2097.
54. Kostyshin M. T., Kostko V. S., Indutnyi I. Z., Kosarev V. M. Optical constants of tin diiodide at the fundamental absorption edge // Opt. Spectrosc. – 1982. – V. 52. – №. 1. – P. 108-110.
55. Doni E., Grosso G., Ladiana I. A layer model for the band structure of SnI_2 // Physica B+C. – 1980. – V. 99. – №. 1-4. – P. 281-286.
56. Ключников Н. Г. Практикум по неорганическому синтезу // М.: Просвещение. – 1979. – 272 с.
57. Коковин Г. А., Стенин Ю. Г., Попов А. П., Жамская Н. Н. Способ получения йодида олова (II) // Патент РФ SU 521 230 A1. 1976.
58. Howie R. A., Moser W., Trevena I. C. The crystal structure of tin (II) iodide // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. – 1972. – V. 28. – №. 10. – P. 2965-2971.
59. Mikler J., Janitsch A. Die Bildungsenthalpie von Zinndijodid, SnI_2 (c) // Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly. – 1975. – V. 106. – №. 2. – P. 399-406.
60. Fischer W., Gewehr R. Überthermische Eigenschaften von Halogeniden. 13. Sättigungsdrucke von Zinn II-halogeniden // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1939. – V. 242. – №. 2. – P. 188-192.
61. Пожидаева С.Д., Агеева Л.С., Иванов А.М. Превращение молекулярного йода и йодидов олова (II и IV) в системе металл – соли олова (IV) – стимулирующая добавка кислоты и прочие добавки в среде уайт-спирита при

комнатных температурах // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2019. – Т. 9. – № 1 (30). – С. 110–118.

62. Пожидаева С.Д., Агеева Л.С., Иванов А.М. Некоторые особенности функционирования молекулярного йода в брутто-процессе окисления олова солями олова (IV) // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2017. – Т. 7. – №4 (25). – С.194–202.

63. Р. Рипан, И. Четяну. Неорганическая химия. Химия металлов. Т.1. / пер. с рум. И.Б. Берсукера, Н.И. Беличука; под ред. В.И. Спицына, И.Д. Колли. – М.: Мир, 1971. – 561 с.

64. Yoder C. S. et al. The Synthesis, Characterization, and Lewis Acidity of SnI_2 and SnI_4 // J. Chem. Educ. – 1997. – V. 74. – №. 5. – P. 575.

65. Williams J. W. β -Naphthaldehyde // Org. Synth. – 1943. – V. 23. – P. 63.

66. H. Stephen. Preparation of Anhydrous Stannous Chloride // J. Chem. Soc. – 1930. – P. 2786

67. Fischer W., Gewehr R., Wingchen H. Über thermische Eigenschaften von Halogeniden. 12. Über eine neue Anordnung zur Dampfdruckmessung und über die Schmelzpunkte und Sättigungsdrucke von Skandium-, Thorium- und Hafniumhalogeniden // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1939. – V. 242. – №. 2. – P. 161-187.

68. Bulten E. J., Van den Hurk J. W. G. On the reaction of tin dichloride and of metallic tin with hydrochloric acid in the presence of alkenes. The question of trichlorostannane (IV) or chlorostannate (II) intermediates // J. Organomet. Chem. – 1978. – V. 162. – №. 2. – P. 161-169.

69. Tajuddin C. A. et al. Stannous chloride (SnCl_2) and stannous sulfate (SnSO_4) synthesis from tin powderization waste // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2021. – V. 749. – №. 1. – P. 012025.

70. Pirnat J., Trontelj Z. Two-dimensional protonic conductor $\text{SnCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ — comparison with $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Solid state ionics*. – 1999. – V. 125. – №. 1–4. – P. 135–140.
71. Pirnat J., Lužnik J., Jagličić Z., Trontelj Z. Dehydration of Solid $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{OH}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ to SnCl_2 // *Z. Naturforsch.* – 1994. – V. 49. – №. 1–2. – P. 367–372.
72. Pirnat J., Lužnik J., Trontelj Z., Kaučič V. Chlorine NQR of single crystals $\text{SnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1.5, 2$): The evidence for the existence of hydrate with $x = 1.5$ // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 76. – №. 5. – P. 2585–2590.
73. Рыбак Б.М. Анализ нефтепродуктов. М.: Госхимиздат, 1962. – 888 с.
74. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти томах. Т. 3. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. - М.: Мир, 1985. – 392 с.
75. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. Изд. 4-е, доп. и пер. - М.: Химия, 1974. – 408 с.
76. Пономарев В. Г., Кудрявский Ю. П. Технологический участок для получения хлорида олова (IV) // Патент РФ RU 46493 U1. 2005.
77. Крель Э., Чернышев В. И., Шафрановский А. В. Руководство по лабораторной перегонке. – М.: Химия, 1980. – 520 с.
78. Плющев В. Е., Степин Б. Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. – М.: Химия, 1970. – 407 с.
79. Seidell A. et al. Solubilities of inorganic and metal organic compounds. – 1940.
80. Evertz C. R., Livingston R. Solubilities of Some Alkali Iodides in Acetone // *J. Chem. Phys.* – 1949. – V. 53. – №. 9. – P. 1330-1334
81. Scheer M. D., Fine J. Entropies, heats of sublimation, and dissociation energies of the cesium halides // *J. Chem. Phys.* – 1962. – V. 36. – №. 6. – P. 1647-1653
82. Warncke R. *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie: Index*. – Springer Science & Business Media, 2013.

83. Rodney W. S. Optical properties of cesium iodide // JOSA. – 1955. – V. 45. – №. 11. – P. 987-992.
84. Kaylor C. E., Walden G. E., Smith D. F. High temperature heat content and entropies of cesium chloride and cesium iodide // J. Chem. Phys. – 1960. – V. 64. – №. 2. – P. 276-278.
85. Kirshenbaum A. D. et al. The density of liquid NaCl and KCl and an estimate of their critical constants together with those of the other alkali halides // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1962. – V. 24. – №. 10. – P. 1287-1296.
86. Rossini F. D. Selected values of chemical thermodynamic properties. – US Government Printing Office, 1961. – V. 500.
87. Ladd M. F. C., Lee W. H. The solubilities of some inorganic halides // Trans. Faraday Soc. – 1958. – V. 54. – P. 34-39.
88. Scheer M. D., Fine J. Entropies, heats of sublimation, and dissociation energies of the cesium halides // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 36. – №. 6. – P. 1647-1653.
89. Дистанов Б.Г., Кресальная Л.З., Степанова Н.С., Киприянова С.С. Ж. неорган. химии. – 1962. – Т.7. – С. 1464.
90. Johnson J. The direct synthesis and purification of sodium iodide: дис. – Doctoral thesis, Iowa State University of Science and Technology, 1965.
91. В.И. Ксензенко, Д.С. Стасиневич. Химия и технология брома, йода и их соединений. М.: Химия. – 1995. – 395 с.
92. Белов Ю. П., Верховолобова Е. А. Способ получения йодида цезия // Патент РФ RU 19642569. 2014.
93. Чебыкин В. В., Ивенко В. М., Циовкина Л. А. Давление пара над расплавами Cs-CsI // Расплавы. – 2019. – №. 5. – С. 507-510.
94. Goldschmidt V. M. Die gesetze der krystallochemie // Naturwissenschaften. – 1926. – Т. 14. – №. 21. – P. 477-485.

95. Li C. et al. Formability of ABX_3 ($x = F, Cl, Br, I$) halide perovskites // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 2008. – V. 64. – №. 6. – P. 702-707.
96. Yu C. et al. First-principles study of structural phase transitions in $CsSnI_3$ // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114. – №. 16. – P. 163505.
97. Li W. et al. Phase stability and impact of water on $CsSnI_3$ perovskite // *Appl. Phys. Express* – 2020. – V. 13. – №. 7. – P. 071003.
98. Ye T. et al. Localized electron density engineering for stabilized B- γ $CsSnI_3$ -based perovskite solar cells with efficiencies $> 10\%$ // *ACS Energy Lett.* – 2021. – V. 6. – №. 4. – P. 1480-1489.
99. Chung I. et al. $CsSnI_3$: semiconductor or metal? High electrical conductivity and strong near-infrared photoluminescence from a single material. High hole mobility and phase-transitions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – №. 20. – P. 8579-8587.
100. Stoumpos C. C., Malliakas C. D., Kanatzidis M. G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – №. 15. – P. 9019-9038.
101. Werker W. Die krystalstruktur des Rb_2SnI_6 und Cs_2SnI_6 // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1939. – V. 58. – №. 3. – P. 257-258.
102. Weber D. $CH_3NH_3PbX_3$, ein Pb (II)-system mitkubischerperowskitstruktur / $CH_3NH_3PbX_3$, a Pb (II)-system with cubic perovskite structure // *Z. Naturforsch.* – 1978. – V. 33. – №. 12. – P. 1443-1445.
103. Kojima A. et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – №. 17. – P. 6050-6051.
104. Hou Y. et al. Efficient tandem solar cells with solution-processed perovskite on textured crystalline silicon // *Science.* – 2020. – V. 367. – №. 6482. – P. 1135-1140.

105. Chung I. et al. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency // *Nature*. – 2012. – V. 485. – №. 7399. – P. 486-489.
106. Chen Z. et al. Schottky solar cells based on CsSnI₃ thin-films // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 101. – №. 9. – P. 093901.
107. Hao F. et al. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells // *Nat. Photonics*. – 2014. – V. 8. – №. 6. – P. 489-494.
108. Chen Z. et al. Photoluminescence study of polycrystalline CsSnI₃ thin films: Determination of exciton binding energy // *J. Lumin.* – 2012. – V. 132. – №. 2. – P. 345-349.
109. Stranks S. D. et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber // *Science*. – 2013. – V. 342. – №. 6156. – P. 341-344.
110. Socol M., Preda N. Hybrid Nanocomposite Thin Films for Photovoltaic Applications: A Review // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 11. – №. 5. – P. 1117.
111. Huang L., Lambrecht W. R. L. Electronic band structure, phonons, and exciton binding energies of halide perovskites CsSnCl₃, CsSnBr₃, and CsSnI₃ // *Phys. Rev. B*. – 2013. – V. 88. – №. 16. – P. 165203.
112. Umari P., Mosconi E., De Angelis F. Relativistic GW calculations on CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃SnI₃ perovskites for solar cell applications // *Scientific reports*. – 2014. – V. 4. – №. 1. – P. 1-7.
113. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* – 1976. – V. 32. – №. 5. – P. 751-767.
114. Boix P. P. et al. Perovskite solar cells: beyond methylammonium lead iodide // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – V. 6. – №. 5. – P. 898-907.

115. Docampo P. et al. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates // *Nat. Commun.* – 2013. – V. 4. – №. 1. – P. 1-6.
116. Zhang Y. et al. Flexible, hole transporting layer-free and stable $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PC61BM}$ planar heterojunction perovskite solar cells // *Org. Electron.* – 2016. – V. 30. – P. 281-288.
117. Gong J., Darling S. B., You F. Perovskite photovoltaics: life-cycle assessment of energy and environmental impacts // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – V. 8. – №. 7. – P. 1953-1968.
118. Werner J. et al. Efficient near-infrared-transparent perovskite solar cells enabling direct comparison of 4-terminal and monolithic perovskite/silicon tandem cells // *ACS Energy Lett.* – 2016. – V. 1. – №. 2. – P. 474-480.
119. Yang S. et al. Recent advances in perovskite solar cells: efficiency, stability and lead-free perovskite // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5. – №. 23. – P. 11462-11482.
120. Nie R., Sumukam R. Raj, Harshavardhan Reddy S., Banavoth M., Seok S. I, Lead-free perovskite solar cells enabled by hetero-valent substitutes // *Energy & Environ. Sci.* – 2020. – V. 13. – №. 8. – P. 2363-2385.
121. Ke W., Kanatzidis M. G. Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells // *Nat. Commun.* – 2019. – V. 10. – №. 1. – P. 1-4.
122. Guan L. et al. Effect of atomic configuration on band gap behaviour in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ perovskites // *Phys. Lett. A.* – 2020. – V. 384. – №. 8. – P. 126173.
123. Wang T., Yan F. Reducing Agents for Improving the Stability of Sn-based Perovskite Solar Cells // *Chem. - Asian J.* – 2020. – V. 15. – №. 10. – P. 1524-1535.
124. Li J. et al. Enhanced performance of Sn-based perovskite solar cells by two-dimensional perovskite doping // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2020. – V. 8. – №. 23. – P. 8624-8628.

125. Gu S. et al. Tin and mixed lead–tin halide perovskite solar cells: progress and their application in tandem solar cells // *Adv. Mater.* – 2020. – V. 32. – №. 27. – P. 1907392.
126. Sherkar T. S. et al. Recombination in perovskite solar cells: significance of grain boundaries, interface traps, and defect ions // *ACS Energy Lett.* – 2017. – V. 2. – №. 5. – P. 1214-1222.
127. Chen T., Sun Z., Liang M., Xue, S. Correlating hysteresis phenomena with interfacial charge accumulation in perovskite solar cells // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – V. 22. – №. 1. – P. 245-251.
128. Nishimura K. et al. Lead-free tin-halide perovskite solar cells with 13% efficiency // *Nano Energy.* – 2020. – V. 74. – P. 104858.
129. Kontos A. G. et al. Structural stability, vibrational properties, and photoluminescence in CsSnI₃ perovskite upon the addition of SnF₂ // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – №. 1. – P. 84-91.
130. Heo J. H. et al. Roles of SnX₂ (X= F, Cl, Br) additives in tin-based halide perovskites toward highly efficient and stable lead-free perovskite solar cells // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2018. – V. 9. – №. 20. – P. 6024-6031.
131. Noel N. K. et al. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – V. 7. – №. 9. – P. 3061-3068.
132. Peng L., Xie W. Theoretical and experimental investigations on the bulk photovoltaic effect in lead-free perovskites MASnI₃ and FASnI₃ // *RSC Adv.* – 2020. – V. 10. – №. 25. – P. 14679-14688.
133. Yang Z. et al. Stable low-bandgap Pb–Sn binary perovskites for tandem solar cells // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28. – №. 40. – P. 8990-8997.
134. Li Y. et al. 50% Sn-Based Planar Perovskite Solar Cell with Power Conversion Efficiency up to 13.6% // *Adv. Energy Mater.* – 2016. – V. 6. – №. 24. – C. 1601353.

135. Eperon G. E. et al. Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps // *Science*. – 2016. – V. 354. – №. 6314. – P. 861-865.
136. Bailie C. D. et al. Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – V. 8. – №. 3. – P. 956-963.
137. Chen B. et al. Efficient semitransparent perovskite solar cells for 23.0%-efficiency perovskite/silicon four-terminal tandem cells // *Adv. Energy Mater.* – 2016. – V. 6. – №. 19. – P. 1601128.
138. Werner J. et al. Efficient near-infrared-transparent perovskite solar cells enabling direct comparison of 4-terminal and monolithic perovskite/silicon tandem cells // *ACS Energy Lett.* – 2016. – V. 1. – №. 2. – P. 474-480.
139. Moholkar A. V. et al. Effect of concentration of SnCl₄ on sprayed fluorine doped tin oxide thin films // *J. Alloys Compd.* – 2008. – V. 455. – №. 1-2. – P. 440-446.
140. Farber Y., Khonsari-Arefi F., Amouroux J. Thin film deposition of conductive tin oxide from tetramethyl tin in a low pressure glow discharge diode reactor // *Thin Solid Films*. – 1994. – V. 241. – №. 1-2. – P. 282-286.
141. Brown J. R., Haycock P. W., Smith L. M., Jones A. C., Williams E. W. Response behaviour of tin oxide thin film gas sensors grown by MOCVD // *Sens. Actuators, B*. – 2000. – V. 63. – №. 1-2. – P. 109-114.
142. Reddy M. H. M., Chandorkar A. N. E-beam deposited SnO₂, Pt-SnO₂ and Pd-SnO₂ thin films for LPG detection // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 349. – №. 1-2. – P. 260-265.
143. Amick J. A., Kapur V. K., Dietl J. (ed.). *Proceedings of the Symposium on Materials and New Processing Technologies for Photovoltaics*. – Electrochemical Society, 1983.
144. Salama A.M. // *13th IEEE Photovoltaic Spec. Conf // IEEE, New York*. – 1978. – P. 496.

145. S. Pizzini; L. Giarda; A. Parisi; A. Somi; G. Soncini // 15th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. Proc. New York: IEEE. – 1980. – P. 902
146. Kolbesen B. O., Mühlbauer A. Carbon in silicon: properties and impact on devices //Solid-State Electron. – 1982. – V. 25. – №. 8. – P. 759-775.
147. Redfield D. Silicon-silicon interfaces // Appl. Phys. Lett. – 1982. – V. 40. – №. 2. – P. 163-165
148. Abe T., Kikuchi K., Shirai S., Muraoka S., Huff H. R., Kriegler R. J., Takeishi Y. Semiconductor Silicon // Electrochem. Soc., Pennington, NJ. – 1981. – P. 59.
149. Dumas K. A., Khattak C. P., Schmid F. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf // Orlando, FL (IEEE, NY, 1981) – 1981. – V. 954.
150. Varker C. J., Whitfield J. D., Fejes P. Effects of oxygen precipitation on minority carrier lifetime in silicon crystals // Silicon Processing. – ASTM International. – 1983. – P. 369-388
151. Yao J. et al. The impacts of PbI₂ purity on the morphology and device performance of one-step spray-coated planar heterojunction perovskite solar cells //Sustainable Energy & Fuels. – 2018. – V. 2. – №. 2. – P. 436-443.
152. Poindexter J. R. et al. High tolerance to iron contamination in lead halide perovskite solar cells //ACS Nano. – 2017. – V. 11. – №. 7. – P. 7101-7109.
153. Chang J. et al. Boosting the performance of planar heterojunction perovskite solar cell by controlling the precursor purity of perovskite materials // J. Mater. Chem. A. – 2016. – V. 4. – №. 3. – P. 887-893.
154. Eperon G. E. et al. Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells // Adv. Funct. Mater. – 2014. – V. 24. – №. 1. – P. 151-157.
155. Williams S. T. et al. Role of chloride in the morphological evolution of organo-lead halide perovskite thin films // ACS Nano. – 2014. – V. 8. – №. 10. – P. 10640-10654.

156. Dualeh A., Tétreault N., Moehl T., Gao P., Nazeeruddin M. K., Grätzel M. Effect of annealing temperature on film morphology of organic–inorganic hybrid perovskite solid-state solar cells // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – V. 24. – №. 21. – P. 3250-3258.
157. Shmatkova NV, Seifullina II, Aleksandrova AI, Polishchuk AV. The complexes [Tetrachlorido-(N-4-R-benzylidenesalicyloylhydrazinato-N,O)tin(IV)] (R=OCH₃, Br, N(CH₃)₂) and their anti-inflammatory activity // *ONU Herald Chem.* – 2013 – V. 18. – P. 16-24
158. Tsangaris J. M., Williams D. R. Tin in pharmacy and nutrition // *Appl. Organomet. Chem.* – 1992. – V. 6. – №. 1. – P. 3-18.
159. Rakestraw S. L. et al. Antibody-targeted photolysis: in vitro immunological, photophysical, and cytotoxic properties of monoclonal antibody-dextran-Sn (IV) chlorin e6 immunoconjugates // *Biotechnol. Prog.* – 1992. – V. 8. – №. 1. – P. 30-39.
160. Sekher P., Garbo G. M. Spectroscopic studies of tin ethyl etiopurpurin in homogeneous and heterogeneous systems // *J. Photochem. Photobiol., B.* – 1993. – V. 20. – №. 2-3. – P. 117-125.
161. Arjmand F., Yousuf I. Synthesis, characterization and in vitro DNA binding of chromone Schiff base organotin (IV) complexes // *J. Organomet. Chem.* – 2013. – V. 743. – P. 55-62.
162. Garza-Ortiz A. et al. Novel organotin (IV) schiff base complexes with histidine derivatives: Synthesis, characterization, and biological activity // *Bioinorg. Chem. Appl.* – 2013. – V. 2013.
163. Bernardo-Filho M. Marcação de estruturas biológicas com ^{99m}Tc : дис. – Doctoral thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1988.

164. Gutfilen B. Estudo damarcacao de leucocitos corn technecio-99m: aplicacao clinica : дис. – Master thesis, Instituto de Biofisica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.
165. Pohl P. et al. Impact and practicability of recently introduced requirements on elemental impurities // *TrAC, Trends Anal. Chem.* – 2018. – V. 101. – P. 43-55.
166. Barin J. S. et al. Determination of toxic elements in tricyclic active pharmaceutical ingredients by ICP-MS: a critical study of digestion methods // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2014. – V. 29. – №. 2. – P. 352-358.
167. Tu Q., Wang T., Antonucci V. High-efficiency sample preparation with dimethylformamide for multi-element determination in pharmaceutical materials by ICP-AES // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2010. – V. 52. – №. 2. – P. 311-315.
168. Wollein U. et al. Potential metal impurities in active pharmaceutical substances and finished medicinal products—A market surveillance study // *Eur. J. Pharm. Sci.* – 2015. – V. 77. – P. 100-105.
169. Goodman L. S. et al. Goodman and Gilman's the pharmacological basis of therapeutics. – New York: McGraw-Hill. – 1996. – V. 1549. – P. 1361-1373
170. Abernethy D. R. et al. Metal impurities in food and drugs // *Pharm. Res.* – 2010. – V. 27. – №. 5. – P. 750-755.
171. Guideline I. C. H. H. T. Impurities in new drug substances Q3A (R2) // *Proceedings of the International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Geneva, Switzerland.* – 2006. – V. 25.
172. Reddy M., Ho C. A. Comparison of percutaneous reduction and pin fixation in acute and chronic pediatric mallet fractures // *Journal of Pediatric Orthopaedics.* – 2019. – V. 39. – №. 3. – P. 146-152.
173. Степин Б.Д., Горштейн И.Г., Блюм Г.З., Методы получения особо чистых неорганических веществ. – Л.: Химия, 1969. – 480 с.

174. Фторполимеры. Каталог-справочник – Л.: Союзхимэкспорт. 1966. – 25 с.
175. Волков И. А., Примак Д. Д. Основные свойства фторсодержащих материалов и их применение // Вестник магистратуры. – 2014. – №. 6-1 (33). – С. 39-41.
176. Глаголев С. П. Кварцевое стекло: его свойства, производство и применение. Л.-М.: Госхимтехиздат, – 1934. – 216 с.
177. Родченков В.И., Сорочкин А.М., Мурский Г.Л. Логинов А.В. // Высокочистые вещества. – 1989. – №.2. – С. 130-133.
178. Калашник О.Н. Кандидатская диссертация, Москва-Светловодск. 1971.
179. Отчет ГИРЕДМЕТ по теме: «Разработка технологии получения мышьяка высокой чистоты». М., 1970.
180. Бейлин Ю.А., Раппо А.В., Третьякова К.В., Нисельсон Л.А. Равновесие жидкость – пар в системах, образованных трихлоридом фосфора с некоторыми характерными микропримесями // Высокочистые вещества. – 1987. – №. 3. – С.86-88.
181. Смирнов В.А., Редькин А.Н., Дмитриев В.С., Маковой З.И // Поведение примесей при взаимодействии индия и таллия с галогенидами аммония // Высокочистые вещества. – 1988. – № 5. – С. 82.
182. Смирнов В.А., Маковой З.И. Получение монобромидов и моноиодида индия высокой чистоты // Высокочистые вещества. – 1996. – № 1. – С. 69-74
183. Красавин В. П., Гринберг Е. Е., Ефремов А. А. Металлоорганические соединения особой чистоты. // М.: НИИТЭхим. – 1982. – 45 с.
184. Девярых Г. Г. (ред.). Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты. М.: Наука. – 1976. – 152 с.
185. Родченков В. И., Мурский Г.Л., Еллиев Ю.Е. и др. // Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ. – 1985. – С. 35

186. Девярых Г.Г., Краснова С.Г., Логинов А.В. и др. // Высокочистые вещества. – 1987. – № 4. – С. 133
187. Громов О.Г., Кузьмин А.П., Куншина Г.Б., Калинин В.Т. // VIII Всесоюз. конф. по физикохимии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов: Тез. докл. Л.: Наука. – 1983. – Т. 3. – С. 49
188. Краснова С.Г., Буланов А.Д. Получение высокочистого дихлорида цинка // Высокочистые вещества. – 1989. – № 3. – С.158
189. Тараскин В.В., Титов А.А., Нисельсон Л.А., Устюгов Г.П. Гидродинамика и массообмен при ректификации кадмия, теллура и селена в насадочных колоннах // Журн. прикл. химии. – 1972. – Т. 45. – № 5. – С. 1022
190. Кожитов А.В. // Электронная техника. Материалы. – 1968. – Сер.14. – №. 4. – С.17
191. Я.Д. Зельвенский, А.А. Ефремов. Сб. Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука. – 1970. – 97 с.
192. Ефремов А.А., Федоров В.А. Некоторые вопросы динамики и эффективности сорбционной очистки в области микроконцентраций. // Высокочистые вещества. – 1990. – № 2. – С. 72
193. Термодинамические константы. вып. 5. /Ред. Глушко. М.: ВИНТИ АН СССР. – 1971. – С.532.
194. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т.3., Кн.2. М.: Наука. – 1975. –326 с.
195. Эмсли Дж. Элементы М.: МИР. – 1993. – 564 с.
196. Свойства элементов (справочник) М.: Металлургия. – 1985. – 294 с.
197. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия. – 1970. – 520 с.
198. Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов: Учебное пособие. Гостехиздат. – 1956. – 508 с.

199. Rose A. Batch Fractionation // *Ind. Eng. Chem.* – 1941. – V. 33. – №. 5. – P. 594-597.
200. Зельвенский Я.Д., Титов А.А., Ройтман А.А., Ройтман Г.Н., Нисельсон Л.А. // *Труды по химии и химической технологии.* – 1969. – № 2. – С.8.
201. Welsh H. L., Crawford M. F., Scott G. D. Raman Lines of Second-Order Intensity in SnBr_4 , SnCl_4 , and CCl_4 // *J. Chem. Phys.* – 1948. – V. 16. – №. 2. – P. 97-105.
202. Long D. A., Spencer T. V., Waters D. N., Woodward L. A. Intensities in Raman spectra V. Intensity measurements and normal co-ordinates for some group IV tetrahalides // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* – 1957. – V. 240. – №. 1223. – P. 499-508.
203. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото; Пер. с англ. Л. В. Христенко; Под ред. Ю. А. Пентина. - М.: Мир, 1991.
204. Buslaev Y. A., Kravčenko E. A., Kolditz L. Nuclear quadrupole resonance in inorganic chemistry // *Coord. Chem. Rev.* – 1987. – V. 82. – P. 9-231.
205. Kravchenko E. A., Kuznetsov N. T., Novotortsev V. M. Nuclear Quadrupole Resonance in Coordination Chemistry. – 2013.
206. Livingston R. Pure quadrupole spectra of solid chlorine compounds // *J. Phys. Chem.* – 1953. – V. 57. – №. 5. – P. 496-501.
207. Dehmelt H. G. Nuclear Quadrupole Resonance in Some Metal Chlorides and Oxychlorides // *J. Phys. Chem.* – 1953. – V. 21. – №. 2. – P. 380-380.
208. Buess M. L., Caulder S. M. Factors affecting the NQR line width in nitramine explosives // *Appl. Magn. Reson.* – 2004. – V. 25. – №. 3. – P. 383-393.
209. Jung J. K., Seo Y. M., Choh S. H. Characteristics of impurity effects in isomorphous crystals and anisomorphous mixtures observed by ^{14}N nuclear quadrupole resonance // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – №. 8. – P. 3913-3918.

210. Allerhand A., Cochran D. W. Carbon-13 Fourier-transform nuclear magnetic resonance. I. Comparison of a simple spin-echo procedure with other methods // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – V. 92. – №. 14. – P. 4482-4484.
211. Kravchenko E. A., Morgunov V. G., Orlov V. G., Kargin Yu. F. Quadrupole spin-echo envelopes for $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals doped with the atoms of transition and rare-earth elements // *JETP Lett.* – 2007. – V. 86. – №. 5. – P. 337-339.
212. Van den Berg J. M. The crystal structure of SnCl_2 // *Acta Crystallogr.* – 1961. – V. 14. – №. 9. – P. 1002-1003.
213. Trujillo S. A., Peña-Solórzano D., Bejarano O. R., Ochoa-Puentes C. Tin (II) chloride dihydrate/choline chloride deep eutectic solvent: redox properties in the fast synthesis of N-arylamides and indolo (pyrrolo)[1, 2-a] quinoxalines // *RSC Adv.* – 2020. – V. 10. – №. 66. – P. 40552-40561.
214. Ефремов А.А., Глухан Р.И., Бессарабов А.М. Кинетика сушки триоксида мышьяка. // *Хим. Пром.* – 1984. – № 4. – С.228-229
215. Бессарабов А.М., Иванов М.Я., Рябенко Е.А. Исследование процесса десорбции при высокотемпературном дестоксилировании гранулированного диоксида кремния высокой чистоты // *Ж. физ. химии.* – 1977. – Т.51. – № 3. – С. 769
216. [https://ru.wikipedia.org/wiki/Солнечная радиация](https://ru.wikipedia.org/wiki/Солнечная_радиация)
217. Таус J. *The Optical Properties of Solids* // ed. F. Abeles. North Holland, Amsterdam, 1970.
218. Chen Z., Yu C., Shum K. et al. // Photoluminescence study of polycrystalline CsSnI_3 thin films: Determination of exciton binding energy // *J. Lumin.* – 2012. – V. 132. – №. 2. – P. 345-349.
219. Kiyek V. M. et al. Single-source, solvent-free, room temperature deposition of black $\gamma\text{-CsSnI}_3$ films // *Adv. Mater. Interfaces.* – 2020. – V. 7. – №. 11. – P. 2000162.

220. Makuła P., Pacia M., Macyk W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra // J. Phys. Chem. Lett. – 2018. – V. 9. – №. 23. – P. 6814-6817.
221. Abdullahi S. S., Güner S., Musa Y. K. I. M. et al. Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka Munk theory // NAMP J. – 2016. – V. 35. – P. 241-246.
222. Kucio K., Sydoruk V., Khalameida S. The effect of mechanochemical, microwave and hydrothermal modification of precipitated TiO₂ on its physical-chemical and photocatalytic properties // J. Alloys Compd. – 2021. – V. 862.