

## Metilamonio švino jodidas – struktūrinių fazinių virsmų sekos pavyzdys

### Methylammonium lead iodide – a model for a sequence of structural phase transitions

Mantas Šimėnas<sup>1</sup>, Sergejus Balčiūnas<sup>1</sup>, Jūras Banys<sup>1</sup>, Evaldas E. Tornau<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius

<sup>2</sup>Puslaidininkų Fizikos Institutas, Fizinių ir technologijos mokslų centras, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius

[mantas.simenas@ff.vu.lt](mailto:mantas.simenas@ff.vu.lt)

Metilamonio švino halogenidai  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ( $\text{MAPbX}_3$ ) yra perovskito struktūros kristalai žinomi jau bemaž šimtą metų. Prieš tris dešimtmečius buvo plačiai tyrinėjami dėl potencialiai feroelektrinių savybių. Pastaruoju metu susidomėjimas šiomis medžiagomis itin išaugo paaiškėjus, kad jie gali būti naudojami kaip plonasluoksnių saulės baterijų elementai. Jie yra ypatingai vertinami dėl pigios gamybos technologijos, ilgų nešėjų gyvavimo trukmių bei optimalaus juostos pločio, o jų fotovoltinės galios konversijos efektyvumas šiuo metu viršija 20%. Manoma, kad feroelektriniai domenai  $\text{MAPbX}_3$  junginiuose sukuria vidines jungtis, kurios padeda atskirti fotosužadintų elektronų ir skylių poras ir susilpnina jų rekombinaciją.

Pastarasis aspektas priverstė iš naujo peržiūrėti šių medžiagų feroelektrines savybes, taikant naujus tyrimo metodus ir modernią eksperimentinę įrangą. Atliekant neutronų sklaidos tyrimus [1], pavyko patikslinti kai kuriuos struktūrinius šių medžiagų parametrus, feroelektrinių fazinių virsmų temperatūras bei  $\text{MA}^+$  katijono orientacijas įvairiose struktūrinėse fazėse (kubinėje, tetragoninėje ir ortorombinėje). Reikia pažymėti, kad šio katijono orientacija (C-N jungties kryptis) ir gardelės įtempimai lemia poliarizacijos vektorius ir, apskritai, feroelektrines medžiagų savybes.

Nauji tyrimai sukėlė daug diskusijų: dalis mokslininkų palaiko seniai žinomą nuomonę, kad faziniai virsmai šiose medžiagose yra feroelektriniai. Tačiau naujausi tyrimai [2] rodo, kad kristalų poliarizacija yra labai maža, o poliarizacija arba egzistuoja plokštumose ir išilgai tam tikrų ašių, bet konpensuojasi tūryje.

Šiame darbe atliekame teorinį  $\text{MAPbI}_3$  kristalo feroelektrinių savybių modeliavimą plačiame temperatūrų ruože, atsižvelgiant į naujausius struktūrinius tyrimus ir laikantis nuomonės, kad sistema yra antiferoelektrikas. Teorinius skaičiavimus, atliekamus Monte Karlo metodu, papildome eksperimentiniais piroelektrinės srovės priklausomybės nuo temperatūros matavimais giminingoje  $\text{MAPbCl}_3$  medžiagoje, kurie rodo, kad šių medžiagų poliarizacija žemose temperatūrose yra labai maža.

$\text{MAPbI}_3$  junginyje  $\text{MA}^+$  katijonas yra kubo sudaryto iš  $\text{PbI}_6$  oktaedrų centre, o poliarizacijos vektorius lemia C-N ryšio kryptis. Teorinis modelis konstruojamas laikant, kad poliarizacijos vektorius  $\mathbf{P}$  yra statmenas kubo sienoms, o virsmas iš kubinės į tetragoninę fazę vyksta, išnykstant  $\mathbf{P}$  komponentėms išilgai  $c$ -ašies (iš

šešių būsenų lieka keturios). Tokiu būdu, tetragoninėje fazėje kiekvienoje  $a$ - $b$  plokštumoje yra liekamoji poliarizacija (nors plokštumos nėra pilnai feroelektriškai susitvarkiusios), o suvidurkinus pagal plokštumas poliarizacijos nebelieka. Šį virsmą lemiantis veiksnys yra gardelės deformacijų bei susidarančių H-I vandenilinių ryšių sąlygota artimiausių poliarizacijos vektorių sąveika. Modeliuojant paaiškėjo, kad tokios, iš esmės virsmo tašką koreguojančios, sąveikos yra dvi. Be šių sąveikų sistemoje egzistuoja silpnėsnė toliverkė dipolių sąveika, kuri sąlygoja žemos temperatūros virsmą iš tetragoninės į ortorombinę fazę ir plokštumų susitvarkymą. Ortorombinėje fazėje  $a$ - $b$  plokštumos yra susitvarkiusios savo poliarizacijos vektorius į „šachmatinę“ „ $\uparrow \rightarrow \uparrow \rightarrow \dots$ “ arba „ $\downarrow \leftarrow \downarrow \leftarrow \dots$ “ struktūrą. Įdomu pažymėti, kad dėl dipolinių sąveikų išilgai  $c$ -ašies susiformuoja antiferoelektrinės poliarizacijos vektorius juostos („ $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots$ “).

Savo darbe mes skaičiavome šiluminės talpos bei poliarizacijos vektorius temperatūrinės priklausomybes. Iš jų nustatėme fazinių virsmų (kubinė-tetragoninė ir tetragoninė-ortorombinė) taškus. Reguluojant dipolinių sąveikų ir deformacijos sąlygotų sąveikų santykį, gavome eksperimentą atitinkančias fazinių virsmų temperatūrų vertes, įvertinome pagrindinių modelio sąveikų dydžius bei nustatėme virsmų rūšį.

*Reikšminiai žodžiai: metilamonio švino halogenidai, feroelektrikai, fazinių virsmų modeliai, Monte Karlo metodas.*

#### Literatūra

- [1] M. T. Weller, O. J. Weber, P. F. Henry, A. M. Di Pumpo, and T. C. Hansen, Chem. Comm. **51**, 4180 (2015).
- [2] I. Anusca, S. Balčiūnas, P. Gemeiner, Š. Svirskas, M. Sanlialp, G. Lackner, C. Fettkenhauer, J. Belovickis, V. Samulionis, M. Ivanov, B. Dkhil, J. Banys, V. V. Shvartsman, and D. C. Lupascu, Adv. Energ. Mat. (2017).