

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Sergejus  
BALČIŪNAS

# Kai kurių perovskitinių struktūrų plačiajuostė dielektrinė spektrometrija

**DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA**

Gamtos mokslai,  
Fizika (N 002)

---

VILNIUS 2020

Disertacija rengta Vilniaus universitete 2016 – 2020 metais.

Mokslinis vadovas – dr. Maksim Ivanov (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – prof. dr. Gintaras Valušis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika – N 002).

Nariai:

doc. dr. Valdemaras Aleksa (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002);

Prof. dr. Kęstutis Arlauskas (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002);

Prof. dr. Stanislav Kamba (Čekijos respublikos mokslų akademija, gamtos mokslai, fizika – N 002);

Doc. dr. Bonifacas Vengalis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika – N 002);

Disertacija ginama viešame gynimo tarybos posėdyje 2020 m. rugsėjo mėn. 25 d. 14 val. A101 aud., Nacionaliniame fizinių ir technologijos mokslų centre, Saulėtekio al. 3, Vilnius 10257.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto bibliotekoje ir VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

VILNIUS UNIVERSITY  
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Sergejus  
BALČIŪNAS

# Broadband dielectric spectroscopy of some perovskite compounds

**SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION**

Nature Science,  
Physics (N 002)

---

VILNIUS 2020

This dissertation was written between 2016 and 2020 in Vilnius University.

Scientific supervisor – dr. Maksim Ivanov (Vilnius University, nature sciences, physics – N 002)

Defence council:

Chairman – Prof. dr. Gintaras Valušis (Center for Physical Sciences and Technology, nature sciences, physics – N 002);

Members:

Doc. dr. Valdemaras Aleksa (Vilnius University, nature sciences, physics – N 002);

Prof. dr. Kęstutis Arlauskas (Vilnius University, nature sciences, physics – N 002);

Prof. dr. Stanislav Kamba (Academy of Sciences of the Czech Republic, nature sciences, physics – N 002);

Doc. dr. Bonifacas Vengalis (Center for Physical Sciences and Technology, nature sciences, physics – N 002);

Dissertation is defended in the open session in the Council of Physics of Vilnius University on 25th of September 2020, at 2 pm, A101 aud., National Center for Physical Sciences and Technology, Saulėtekio al. 3, Vilnius 10257.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of (name of the institutions granted the right to conduct doctoral studies in alphabetical order), as well as on the website of Vilnius University: [www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius)

## Sutrumpinimai

FA	Formamidinis
MA	Metilamonis
DMA	Dimetilamonis
BT	Bario titanatas
KN	Kalio niobatas
BF	Bismuto feritas
ST	Stroncio titanatas
MPB	Morfotropinių fazių sandūra
PCE	Galios konversijos efektyvumas
NMR	Branduolių magnetinis rezonansas
XRD	Rentgeno spindulių difrakcija

## Bandiniai

BT	$\text{BaTiO}_3$
0,22BT/KN	$0,78\text{BaTiO}_3 - 0,22\text{KNbO}_3$
0,25BT/KN	$0,75\text{BaTiO}_3 - 0,25\text{KNbO}_3$
MAPbI <sub>3</sub>	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
MAPbBr <sub>3</sub>	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$
MAPbCl <sub>3</sub>	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$
MA/DMAPbBr <sub>3</sub>	$(\text{CH}_3\text{NH}_2)_{1-x}((\text{CH}_3)_2\text{NH}_3)_x \text{PbBr}_3$
DMAZn(HCOO) <sub>3</sub>	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}][(\text{HCOO})_3]$

## TURINYS

Sutrumpinimai .....	5
Bandiniai.....	5
1. Įvadas .....	7
1.1 Tikslai ir uždaviniai .....	9
1.2 Ginamieji teiginiai.....	10
1.3 Autoriaus indėlis .....	10
1.4 Mokslinis darbo naujumas .....	11
2. Rezultatai ir aptarimas .....	12
2.1 Branduolio – kevalo X/BT struktūros .....	12
2.2 Metilamonio švino halogenidai (I, Br, Cl) .....	17
2.3 Maišyti švino halogenidai $\text{DMA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbBr}_3$ .....	21
2.4 Dimetilamonio cinko formiatas.....	25
3. Išvados .....	30
Publikacijos disertacijos tema .....	31
Kitos publikacijos .....	32
Autoriaus Biografija .....	35
Literatūra .....	36

## 1. Įvadas

Perovskitai yra kietųjų junginių klasė, turinti mineralinio perovskito  $\text{CaTiO}_3$  struktūrą. Perovskitai kaip grupė buvo tiriama nuo XX amžiaus vidurio, kai buvo atrastas pirmasis feroelektrinis perovskitas  $\text{BaTiO}_3$ . Nuo to laiko buvo susintetinta daugybė skirtingų perovskitų, kurie turi įvairių savybių, tokių kaip feroelektra, pjezoelektra, superjoninis laidumas, didelis elektrinis ir šiluminis laidumas, įvairios optinės savybės ir daug kitų. Kai kuriais atvejais perovskitai gali pasižymėti keliomis reikšmingomis savybėmis, pavyzdžiui, feroelektra ir feromagnetizmu, tokios medžiagos yra ypač svarbios atminties elementų gamybai.

Vienas patraukliausių perovskito struktūros ypatybių yra galimybė koreguoti perovskito  $\text{ABX}_3$  struktūrą, pakeičiant A, B ir X katijonus ir anijonus kitais jonais. Tai žymiai praplečia perovskitų panaudojimo galimybes, bet tai pat yra sukuriamos labai sudėtingos „ $\text{A}_x\text{A}_{1-x}\text{B}_y\text{B}_{1-y}\text{X}_z\text{X}_{1-z}$ “ struktūros. Dėl struktūrų sudėtingumo dažnai nėra aišku kas būtent lemia pageidaujamas fizikines savybes. Feroelektriniai relaksoriai - būtent tokių sistemų pavyzdžiai. Pagrindinės tokių medžiagų savybės yra labai aukšta dielektrinės skvarbos vertė ir labai siauros histerezinių kilpos. Mokslininkai iki šių dienų vis dar ginčijasi ir bando suprasti, kas lemia tokias feroelektrinių relaksorių savybes.

Perovskitų struktūros yra labai universalios, net 90 % metalų esančių periodinėje cheminėje lentelėje gali būti panaudoti perovskitinių struktūrų formavimui. Buvo pastebėta, kad kariuose maišytose perovskituose (pavyzdžiui  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) yra stebimas pjezoelektrinių ir feroelektrinių savybių augimas. Šis augimas yra siejamas su struktūroje atsiradusiais įtempimais dėl skirtingų  $\text{PbZrO}_3$  ir  $\text{PbTiO}_3$  gardelių dydžių. Tačiau ne visi elementai gali būti naudojami kartu, pavyzdžiui, struktūra turinti mažą elementą A padėtyje ir didelį B padėtyje yra nestabili, todėl ne visi perovskitai gali sudaryti kietuosius tirpalus. Atsižvelgiant į elementų dydį perovskito stabilumas gali būti nustatytas iš Goldschmidto tolerancijos

koeficiento (žiūrėti pagrindiniame darbe). Tokiais atvejais, kai perovskito struktūroje negalime pakeisti tam tikrų cheminių elementų, medžiagų savybes galime koreguoti kitu būdu. Šiame darbe yra nagrinėjama metodika, kuri leistų praplėsti medžiagų pasirinkimo galimybes, todėl viena iš darbo užduočių yra ištirti  $\text{BaTiO}_3/\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  ir  $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$  branduolio/kevalo kompozitus. Čia branduolys yra padengtas epitaksiniu kevalo sluoksniu. Branduolio ir kevalo gardelės nesutampa, todėl plonas kevalo sluoksnis dėl gardelės neatitikimų sukuria įtempimus branduolio struktūroje, kurie keičia kompozito fizikines savybes.

Pastaruoju metu daug dėmesio skiriama perovskitams, turintiems organinių analogų A, B ir X padėtyse. Kadangi buvo pastebėta, kad saulės elementai su  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PBX}_3$  (I, Br, Cl) absorberiais turi aukštą fotoelektrinį našumą. Viena iš populiariausių teorijų aiškinančių šį našumą teigia, kad  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PBX}_3$  yra feroelektrikai, o aukštas saulės elementų našumas yra dėl domenų sienelių, kurios veikia, kaip p-n sandūros. Tačiau konkrečių feroelektros įrodymų niekas iki šiol nepateikia. Feroelektros „antraštės“ problema yra ganėtinai paplitusi organinių perovskitų bendruomenėje ir bus sprendžiama  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PBX}_3$  ir  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Zn}(\text{HCOO})_3$  sistemoms. Tai pat svarbu paminėti, kad  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PBX}_3$  kristalai nėra stabilūs drėgnoje atmosferoje, bet buvo pastebėta, kad maža koncentracija  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$  (DMA) katijonų  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  (MA) katijonų pozicijoje smarkiai pagerina šių medžiagų stabilumą. Yra žinoma, kad maišant skirtingus katijonus tradiciniuose neorganiniuose perovskituose dažnai yra stebimos frustruotos fazės. Todėl yra svarbu ištirti kokią įtaką daro katijonų keitimas organiniuose perovskituose ir kaip tai įtakos  $\text{MAPBX}_3$  kristalų fizikines savybes.

Šiame darbe įvairioms perovskito sistemoms - nuo paprastų neorganinių iki sudėtingų organinių yra pateikti plačiąjuostės dielektrinės spektroskopijos rezultatai. Eksperimentiniame darbe yra tiriami struktūriniai faziniai virsmai, dipolinės relaksacijos, organinių katijonų maišymo poveikis fizikinėms savybėms ir įtempties įtaka



branduolio ir kevalo kompozituose. Tai pat aptariamas feroelektros klausimas organiniuose perovskituose.

## 1.1 Tikslas ir uždaviniai

Šio darbo tikslas yra ištirti kompozitinės branduolio kevalo struktūros poveikį dielektrinėms savybėms perovskituose, ištirti dipolines relaksacijas, išnagrinėti katijonų maišymo poveikį fizikinėms savybėms ir nustatyti struktūrinių fazinių virsmų tipus organiniuose perovskituose.

Šio darbo tikslui pasiekti buvo suformuluoti šie uždaviniai:

- Ištirti BT/KN branduolio – kevalo sistemos dielektrines savybes plačiame dažnių ir temperatūrų diapazone, atlikti BT/KN sistemos feroelektrinį tyrimą, iš dielektrinių duomenų apskaičiuoti spontaninės poliarizacijos vertę ir palyginti su vertėmis, gautomis tradiciniu būdu.

- Ištirti BT/BT ir BF/BT branduolio – kevalo sistemas naudojant plačiajuostės dielektrinės spektroskopijos metodikas ir išanalizuoti dielektrikų elgseną.

- Ištirti  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbBr}_3$  ir  $\text{MAPbCl}_3$  organinius perovskitus naudojant plačiajuostės dielektrinės spektroskopijos metodikas ir atlikti feroelektrinius tyrimus fazinio virsmo aplinkoje. Taip pat nustatyti fazinio virsmo tipą ir patvirtinti arba paneigti feroelektrinę prigimtį ir išanalizuoti  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbBr}_3$  ir  $\text{MAPbCl}_3$  medžiagų dipolinę dinamiką.

- Ištirti DMA katijonų poveikį dielektrinėms savybėms  $\text{DMA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbBr}_3$  perovskito sistemoje ir išanalizuoti dipolinę dinamiką.

- Ištirti  $\text{DMAZn}(\text{HCOO})_3$  kristalus naudojant plačiajuostės dielektrinės spektroskopijos metodikas, išanalizuoti struktūrinį fazinį virsmą ir dipolines dinamikas.

## 1.2 Ginamieji teiginiai

1. Didžiausias indėlis į dielektrinę skvarbą BT/KN, BT/BT branduolio kevalo sistemose yra dėl elektromechaninio rezonanso. Spontantinės poliarizacijos vertės padidėjimas BT/KN kompozite gali būti laikomas dirbtinės MPB požymiu.

2. Žemuose temperatūrose (140 - 170 K) MAPBX<sub>3</sub> (I, Br, Cl) medžiagose yra stebimas pirmos rūšies, tvarkos – netvarkos, anti-polinis struktūrinis fazinis virsmas, todėl šių medžiagų laikyti feroelektrikais negalime. Sąlyginai aukšta dielektrinės skvarbos vertė yra dėl MA molekulių relaksacijos.

3. Maža iki 4 % DMA katijonų koncentracija MA<sub>1-x</sub>DMA<sub>x</sub>PbBr<sub>3</sub> kristaluose lemia žemų temperatūrų (148 K) fazinio virsmo iš tetragonines į ortorombinę išplitimą ir slinkimą į žemesnes temperatūras. Didesnė DMA katijonų koncentracija lemia žymų dielektrinės anomalijos išplitimą ir tetragoninės fazės slopinimą.

4. Ties 155 K temperatūra DMAZn(HCOO)<sub>3</sub> kristale yra stebimas pirmos rūšies neferoelektrinis fazinis virsmas. Aukštos temperatūros fazėje vyrauja DMA molekulių relaksacija.

## 1.3 Autoriaus indėlis

Šioje disertacijoje visi rezultatai (t.y. eksperimentiniai duomenys, skaičiavimai ir duomenų aproksimacijos) pateikti skyriuje „Rezultatai ir aptarimas“ yra autoriaus. Tai apima plačiau apibūdintą dielektrinės spektroskopijos, fero-elektrinius, akustinius, IR ir piro-elektrinius matavimus. Svarbu paminėti, kad akustinių tyrimų rezultatai buvo gauti kartu su prof. dr. Vytautu Samulioniu. Rezultatai, pateikti disertacijos priede, nėra autoriaus (išskyrus „Priedą B“, 1 pav. ir priedą C, 1 pav.). Taip pat svarbu paminėti, kad dalis DMAZn(HCOO)<sub>3</sub> rezultatų su autoriaus leidimu buvo pateikti M. Šimėno disertacijos D priede.

Svarbu paminėti, kad šiame darbe tirti bandiniai buvo gauti iš: dr. S. Wada, prof. dr. D. Lupascu ir prof. dr. Miroslavo Maczkos grupių. Autoriaus indėlis ruošiant mėginius yra: bandinių pjaustymas, šlifavimas ir elektrinių kontaktų ruošimas.

## 1.4 Mokslinis darbo naujumas

- Pirmą kartą BT/KN, BT/BT ir BF/BT branduolio kevalo mėginiai yra susintetinti SOLVOterminės reakcijos metodu. Taigi mūsų dielektriniai matavimai yra unikalūs ir nauji. Taip pat anksčiau nebuvo atlikti poliarizacijos skaičiavimai iš dielektrinių duomenų branduolio kevalo sistemoms.

- MAPbX<sub>3</sub> yra vienas plačiausiai tyrinėtų junginių per pastarąjį dešimtmetį dėl potencialo saulės elementų pramonėje. Literatūroje galima rasti keletą mokslinių darbų, kurie tiria dielektrinę skvarbą labai siaurame dažnių diapazone. Šiame darbe, plačiame 10<sup>2</sup> - 10<sup>11</sup> Hz dažnių diapazone, yra pateikiami dielektrinės skvarbos rezultatai. Taip pat mokslinėje bendruomenėje vis nėra atsakytas klausimas: ar MAPbX<sub>3</sub> yra feroelektrikas. Taigi struktūrinio fazinio virsmo tipo nustatymas ir dielektrinės spektroskopijos duomenys yra labai nauji.

- Atsižvelgiant į MAPbBr<sub>3</sub> junginio populiarumą mokslo bendruomenėje ir jos siekį pagerinti šio junginio fizikines savybes, tyrimai nustatyti DMA katijono poveikį MAPbBr<sub>3</sub> struktūrai yra labai aktualūs. Svarbu paminėti, kad tam tikros MAPbBr<sub>3</sub> sintezės metu [22], [23] buvo pastebėta, kad struktūroje yra DMA pėdsakų. Be to dielektriniai matavimai DMA<sub>x</sub>MA<sub>1-x</sub>PbBr<sub>3</sub> medžiagom nebuvo atlikti, o DMA molekulių poveikis junginyje vis dar nėra ištirtas, todėl šie tyrimai nauji.

- DMAZn(HCOO)<sub>3</sub> sistemos dielektrinių duomenų plačiame dažnių diapazone nėra. Taip pat mokslinėje bendruomenėje šiems junginiams nėra išspręstas fero-elektros klausimas. Taigi plačiajuostė dielektrinė spektroskopijos ir fero-elektriniai matavimai yra nauji.

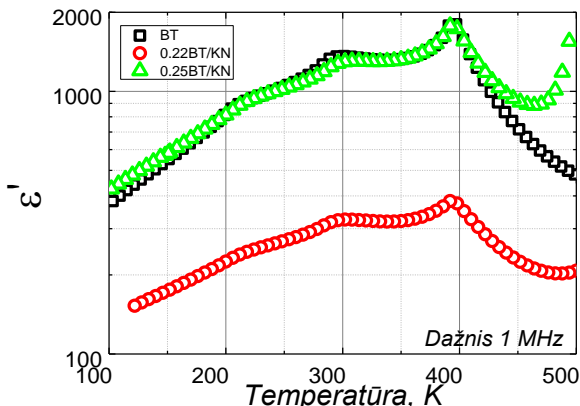
## 2. Rezultatai ir aptarimas

### 2.1 Branduolio – kevalo X/BT struktūros

Pjezoelektrinės medžiagos labai svarbios kasdieniauose elektronikos prietaisuose.  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) yra viena iš plačiausiai naudojamų pjezoelektrinių medžiagų dėl didelės dielektrinės skvarbos ir pjezoelektrinės konstantos, o pageidaujamos savybės yra stebimos plačiame temperatūrų diapazone [1]. Per pastaruosius kelis dešimtmečius nebuvo rasta naujų pigių ir perspektyvių alternatyvių medžiagų, galinčių pakeisti PZT. Tyrimai parodė, kad išskirtinės PZT savybės stebimos ties morfotropinių fazių sandūra MPB [2], [3]. MPB yra riba, ties kuria keičiant kietojo tirpalo medžiagų koncentracijas įvyksta fazinis virsmas. Šios ribos aplinkoje paprastai yra registruojami subgardelių įtempimai, lemiantys fizikinių parametrų anomalijas. Tačiau ne visos medžiagos gali sudaryti kietuosius tirpalus. Šiame darbe nagrinėjama metodika, kuri leistų praplėsti medžiagų pasirinkimo galimybes. Šios metodikos pagrindas yra įtempimų sukūrimas naudojant tūrinį epitaksinį sluoksnį [4], [5] (informacijos apie sintezę galima rasti disertacijos apraše). Santraukoje nagrinėjamos tik BT ir xBT/KN kevalo branduolio kompozitų dielektrinės savybės. Čia BT branduolys padengtas KN sluoksnių, o įtempimai atsiranda dėl gardelių neatitikimų. Bandiniai BT ir 0,25BT/KN turi tą pačią BT struktūrą, bandinys 0,22BT/KN turi mažiau sukepusią BT struktūrą (2.13 paveikslas disertacijoje). Kitos BT/BT, BF/BT, ST/KN kevalo branduolio sistemos pateiktos disertacijoje.

Dielektrinės skvarbos realios dalies temperatūrinė priklausomybė esant 1 MHz dažniui BT, 0,22BT/KN ir 0,25BT/KN (čia skaičius nusako  $\frac{KN}{BT}$  molinį santykį) kompozitams yra pavaizduota 1 paveiksle. Trijų keramikų atvejų matomos trys anomalijos, kurių temperatūros sutampa su BT fazinių virsmų temperatūromis. Tačiau anomalijų

siejamų su KN faziniais virsmais nenustatyta. Tai galima aiškinti tuo, kad SOLVOterminės reakcijos metu užauginti KN kristalitai yra iki

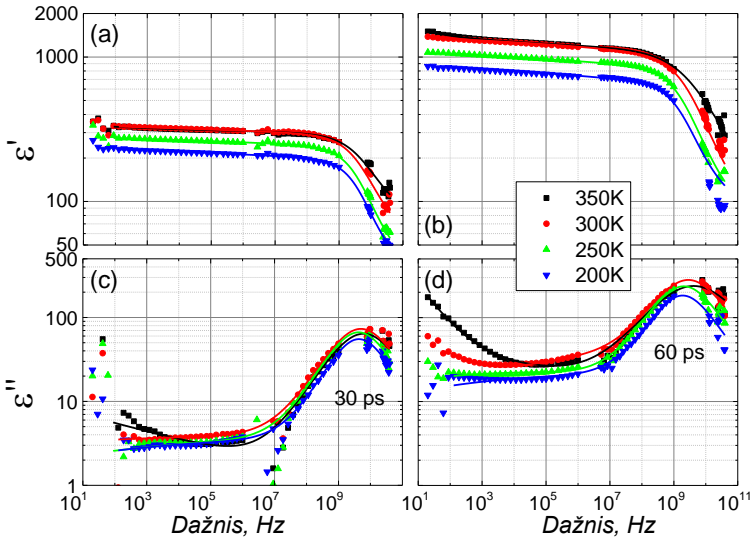


1 pav. BT, 0,22BT/KN ir 0,25BT/KN kompozitų dielektrinės skvarbos realios dalies temperatūrinės priklausomybės esant 1 MHz.

50 nm dydžio, o dėl grūdo paviršiaus įtempimo KN yra kubinis visame temperatūrų diapazone. Taip pat kiti tyrimai parodė, kad šiuo metodu augintos medžiagos yra ypač defektingos [6], o tai galėtų lemti labai žemas KN dielektrinės skvarbos vertes ir beveik neturėti įtakos kompozito dielektrinės skvarbos vertei. Svarbu paminėti, jog iš IR tyrimų buvo nustatyta, kad kompozituose yra KN fazė (3.2 paveikslas disertacijoje). O žemesnės 0,22BT/KN dielektrinės skvarbos vertės gali būti aiškinamos skirtinga BT topologija. Vadovaujantis “Lichtenecker” modeliu, mažiau sukepusios porėtos keramikos turės žemesnes dielektrinės skvarbos vertes.

Dielektrinės skvarbos dažninės priklausomybės pavaizduotos 2 paveiksle. Čia gigahercų srityje stebima didžiulė relaksacija. Ši relaksacija buvo aproksimuota Kaulo – Kaulo lygtimi. Apskaičiuoti relaksacijos laikai 0,22BT/KN ir 0,25BT/KN sistemoms yra  $30 \pm 12$  ps ir  $60 \pm 14$  ps. Svarbu paminėti, kad šios relaksacijos nepriklauso nuo temperatūros, iš to galima numanyti jų prigimtį. Ši relaksacija stebima dėl akustinio rezonanso. Tai galima aiškinti tuo, kad feroelektrinių

domenų sienelė judėdama skleidžia „barkhausen“ akustinį triukšmą [7]. Mūsų medžiagos yra mažo tankio, todėl šis triukšmas gali rezonuoti BT kristalinių klasteriuose. Kadangi BT yra pjezoelektrikas, mes stebime šio rezonanso atsaką dielektriniame spektre. Šią prielaidą patvirtina ir tai kad apskaičiuotas akustinės



2 pav. 0,22BT/KN (a ir c) ir 0,25BT/KN (b ir d) kompozitų dielektrinės skvarbos realios (a ir b) ir menamos (c ir d) dalies dažninės priklausomybės esant skirtingoms temperatūroms.

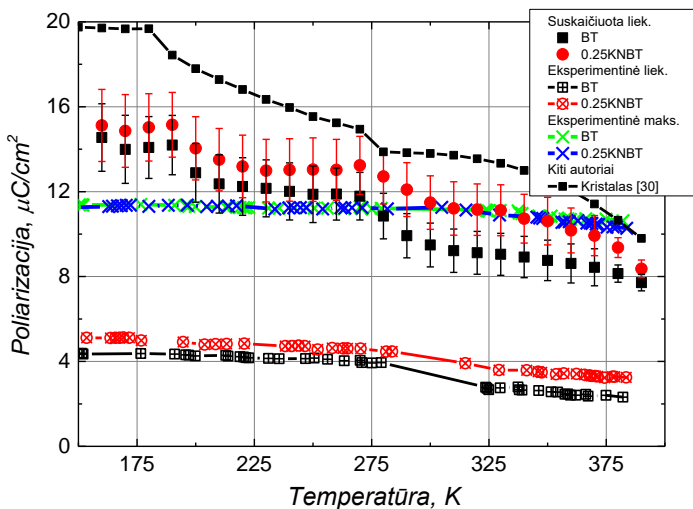
bangos pusbangis sutampa su vidutiniu BT klasterių dydžiu 0,25BT/KN kompozite ( $1030 \pm 200$  nm). Kadangi 0,22BT/KN kompozite BT klasteriai yra mažesni, mes stebime relaksaciją aukštesniame dažnyje.

Toliau šiame darbe lyginama iš dielektrinių duomenų apskaičiuotos spontaninės poliarizacijos vertė su pamatuota verte. Skaičiavimai atliekami naudojant „Arlt“ modelį [8]:

$$\Delta \epsilon_r = \frac{P_0^2}{2C_{55} \epsilon_0 S_0^2} \quad (1)$$

Čia,  $P_0$  – spontaninė poliarizacija,  $C_{55}$  – elastinė konstanta,  $\epsilon_0$  – vakuumo dielektrinė skvarba  $S_0$  – spontaninė deformacija,  $\Delta \epsilon_r$  –

relaksacijos indėlis į dielektrinę skvarbą. Kadangi skaičiavimai buvo atliekami mažo tankio keramikoje, buvo padarytos kelios pataisos. Naudojant “Lichtenecker” modelį buvo perskaičiuotas indėlis į



3 pav. BT ir 0,25BT/KN kompozitų apskaičiuotos ir pamatuotos spontaninės poliarizacijos vertės.

dielektrinę skvarbą absoliučiai tankiai keramikai. Kadangi keramikoje kristalitai yra orientuoti atsitiktinėmis kryptimis, darbe buvo pakeista elastinė konstanta  $C_{55}$  į bendresnį dydį, Jungo modulį [9]. Apskaičiuotos ir pamatuotos poliarizacijos vertės yra pavaizduotos 3 paveiksle. Čia svarbu paminėti, kad pamatuota liekamosios poliarizacijos vertė yra labai žema dėl “back switching”, kas yra įprasta nanogrūdinėms keramikoms. Kambario temperatūroje apskaičiuota BT spontaninės poliarizacijos vertė yra  $11,3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , įskaitant tai, kad ši vertė buvo apskaičiuota atsitiktinai išdėstytiems kristalitams, ši vertė turėtų būti 2 kartus didesnė, o tai yra palyginama su BT kristalo spontaninės poliarizacijos verte. Skirtumas tarp apskaičiuotų ir pamatuotų spontaninės poliarizacijos verčių gali būti aiškinamas tuo, kad atliekant dielektrinius matavimus domenų sienelė juda nedaug, todėl ji gali laisvai judėti. Matuojant spontaninę

poliarizaciją standartiniu metodu jungiami elektriniai laukai, kurių dydis siekia keliasdešimt kV, todėl domenų sienelė gali judėti didelius atstumus, o tikimybė prisikabinti prie defekto yra labai aukšta (pavyzdžiui, kristalito paviršiaus). Taigi, mes galime įsivaizduoti duomenų sienelę, kaip membraną prikabinantą viename taške, esant laukui domenų sienelė judės, bet išjungus lauką membrana bus verčiama grįžti į pradinę padėtį. Lyginant BT ir 0,25BTKN sistemas liekamosios poliarizacijos vertė abiem atvejais yra didesnė 0,25BTKN kompozito. Tai gali būti aiškinama keliais būdais. Pirmas akivaizdus aiškinimas būtų, kad 0,25BTKN sistemoje yra KN, kuris galėtų duoti indėlį į spontaninės poliarizacijos vertę. Tačiau dielektriniuose matavimuose KN indėlio nestebėjome. Tai pat buvo prieita prie prielaidos, kad KN yra kubinėje fazėje, todėl KN neturėtų duoti indėlio į spontaninės poliarizacijos vertę. Kitas paaiškinimas siejamas su tuo, kad KN pakeičia BT paviršiaus sąlygas ir sumažina tikimybę domenų sieniei prisikabinti prie paviršiaus, bet tai nepaiškina, kodėl apskaičiuotose rezultatuose stebime aukštesnes vertes. Trečias paaiškinimas gali būti siejamas su tuo, kad KN įtempia BT paviršių ir sukuria panašias sąlygas į MPB, todėl stebime išaugusias spontaninės poliarizacijos vertes.

Remiantis dielektrinės spektroskopijos rezultatais BT/KN sistemoje, galima daryti išvadą, kad pagrindinis indėlis į dielektrinę skvarbą mikrobangų srityje yra elektromechaninis rezonansas BT klasteriuose. Žemesnė 0,22BT/KN dielektrinės skvarbos vertės yra dėl skirtingų BT topologijų. Taip pat rezultatai parodė, kad BT/KN sistemose nėra stebimas KN indėlis į dielektrinės skvarbos vertes.

Toliau buvo nustatyta, kad liekamosios poliarizacijos vertės 0,25BT/KN kompozite yra didesnės nei BT. Tai gali būti aiškinama keliais būdais. Pirmiausia KN ant BT gali pakeisti paviršiaus sąlygas ir sumažinti tikimybę duomenų sieniei prisikabinti prie paviršiaus. Kitas paaiškinimas siejamas su tuo, kad KN įtempia BT grūdus ir sukuria panašias sąlygas į MPB.



## 2.2 Metilamonio švino halogenidai (I, Br, Cl)

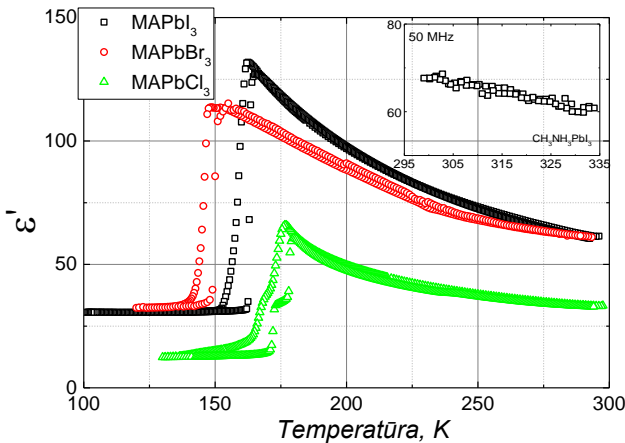
Hibridiniai perovskitai per pastarąjį dešimtmetį sulaukė didžiulio dėmesio dėl aukšto fotoelektrinio našumo (21,9 % [10] galios konversijos efektyvumas (PCE)). Šioje grupėje daugiausia dėmesio sulaukė metilamonio (MA) švino halidai ( $\text{MAPbX}_3$ ). Viena iš patraukliausių savybių yra ta, kad šias medžiagas yra santykinai pigu ir paprasta susintetinti lyginant su tradiciniais saulės elementų absorberiais. Tačiau  $\text{MAPbX}_3$  labai greitai degraduoja drėgnoje atmosferoje. Šios medžiagos turi perovskitinę  $\text{ABX}_3$  struktūrą, kur A pozicijoje MA molekulė gali laisvai judėti.

Nemaža dalis mokslinės bendruomenės sieja šių medžiagų išskirtines savybes su feroelektra. Moksliniuose darbuose teigiama, kad domenų sienelės veikia kaip p – n sandūros, kurios atskiria elektronus nuo skylių, o tai leidžia padidinti krūvininkų gyvavimo trukmes [11]. Tačiau literatūroje tiesioginių feroelektros įrodymų nepateikta. Be to, XRD tyrimai parodė, kad  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbBr}_3$  ir  $\text{MAPbCl}_3$  kristalų aukštų temperatūrų fazės yra centro simetrinės [12]–[14], o feroelektra gali būti stebima tik ne centro simetrinėse fazėse. Šiame skyriuje bus sprendžiamas feroelektros klausimas  $\text{MAPbX}_3$  kristaluose, nustatomas žemų temperatūrų fazinio virsmo tipas ir nagrinėjamos dipolinės relaksacijos gigahercų srityje.

Dielektrinės skvarbos realios dalies temperatūrinės priklausomybės esant 1 MHz dažniui yra pavaizduotos 4 paveiksle. Šaldymo ciklo metu ties 148 K, 162 K ir 176 K temperatūra yra matomos anomalijos atitinkamai  $\text{MAPbBr}_3$ ,  $\text{MAPbI}_3$  kristalams ir  $\text{MAPbCl}_3$  keramikai. Tai pat šaldymo ir šildymo ciklo metu stebime temperatūrinę 7 - 9 K histerezę ir aštrių dielektrinės skvarbos pokyčių, kas yra įprasta pirmos rūšies faziniams virsmams. Svarbu paminėti, kad  $\text{MAPbBr}_3$  (236 K) ir  $\text{MAPbI}_3$  (327 K) kristalų dielektrinės skvarbos temperatūrinėse priklausomybėse nėra stebimos anomalijos siejamos su kubiniu – tetragoniniu faziniu virsmu (akustiniuose yra).

O tai patvirtina mūsų prielaidą, kad aukštų temperatūrų fazės nėra feroelektrinės, nes feroelektrinio fazinio virsmo metu yra stebimos didžiulės dielektrinės skvarbos anomalijos.

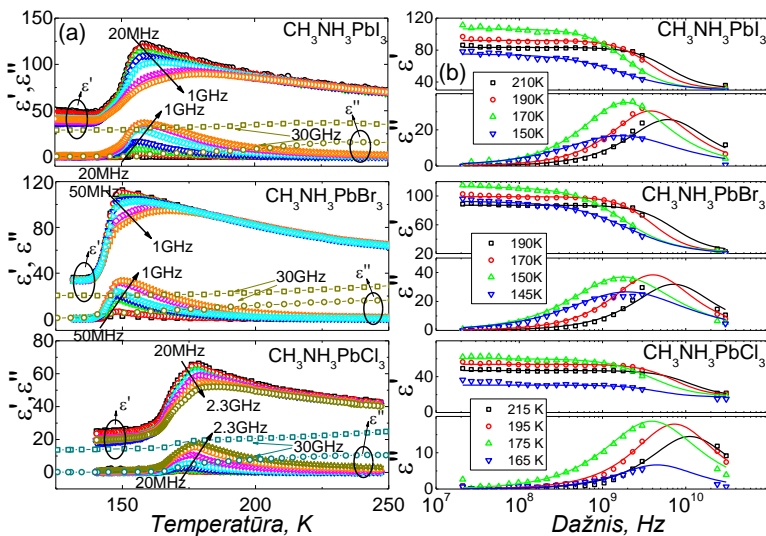
Kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės ir dažninės priklausomybės aukštų dažnių srityje yra pavaizduotos 5 paveiksle. Čia stebime, kad didėjant dažniui temperatūrinė anomalija plinta ir slenka į aukštesnes temperatūras, o tai duoda užuominą apie



4 pav.  $\text{MAPbI}_3$  ir  $\text{MAPbBr}_3$  kristalų ir  $\text{MAPbCl}_3$  keramikos dielektrinės skvarbos realios dalies temperatūrinė priklausomybė 1 MHz dažnyje.

dipolinę relaksaciją. Dažninėse priklausomybėse gigahercų srityje visoms trijoms medžiagoms yra stebimos aiškios relaksacijos. Šios relaksacijos buvo aproksimuotos Cole – Cole dėsniumi, o parametrai atidėti 6 paveiksle. Čia svarbu paminėti, kad fazinio virsmo aplinkoje relaksacija stiprėja ir plėtėja ( $\Delta\varepsilon$  ir  $\alpha$  auga), o relaksacijos trukmės artėjant faziniam virsmui didėja, o už fazinio virsmo vėl pradeda mažėti. Toks procesas vadinamas kritiniu lėtėjimu ir yra dažniausiai stebimas tvarkos – netvarkos fazinių virsmų aplinkose [15]. Toliau santraukoje analizuojamos dipolinės relaksacijos prigimtis. Tuo tikslu temperatūrinės relaksacinių trukmių priklausomybės aproksimuotos

Arėnijaus dėsniu. Apskaičiuotos aktyvacijos energijų vertės MAPbI<sub>3</sub>, MAPbBr<sub>3</sub> ir MAPbCl<sub>3</sub> sistemoms atitinkamai yra 100 meV, 79 meV ir 75 meV. Literatūroje iš NRM rezultatų buvo nustatyta, kad MAPbX<sub>3</sub> sistemose MA molekulė gali sukis ir reorientuotis palei C – N ašį. Apskaičiuotos aktyvacijos energijos yra 120 meV persiorientavimui ir 50 meV sukimuisi palei C – N ašį. [16]. Mūsų atveju apskaičiuotos aktyvacijos energijų vertės yra tarp šių

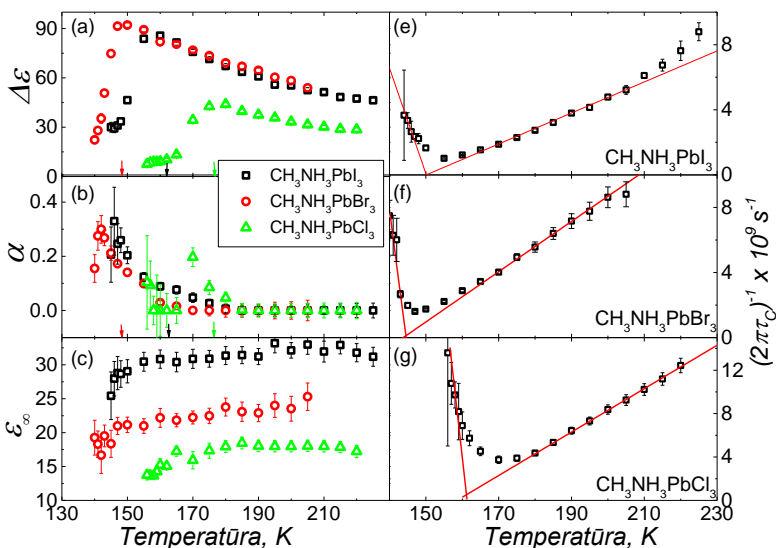


5 pav. MAPbI<sub>3</sub> ir MAPbBr<sub>3</sub> kristalų ir MAPbCl<sub>3</sub> keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės ir dažninės priklausomybės.

verčių, todėl galime daryti prielaidą, kad dielektriniame spektre matoma relaksacija yra dėl kolektyvinio molekulių persiorientavimo ir sukimosi apie C- N ašį.

Papildomai šiame darbe buvo siekiama nustatyti ar žemų temperatūrų fazė yra feroelektrinė. Šio tikslu buvo atliekami piroelektriniai matavimai, kurie parodė, kad visose trijose medžiagose fazinių virsmų aplinkoje yra stebima labai maža srovė. Šios srovės prigimtis gali būti siejama su defektų persiorientavimu fazinio virsmo

metu. Kitas paaiškinimas gali būti siejamas su feroelektriniais domenais, todėl toliau buvo atliekami spontaninės poliarizacijos skaičiavimai. Rezultatai parodė, kad spontaninės poliarizacijos vertės yra keliomis eilėmis mažesnė nei įprastų feroelektrikų. Žema spontaninės poliarizacijos vertė gali būti stebima dėl feroelastinių domenų, kurie gali suardyti tolimąją MA molekulių tvarką (akustiniai rezultatai sufleruoja apie feroelastinius domenų, žiūrėti disertacijoje). Galiausiai temperatūrinės dielektrinės priklausomybės buvo aproksimuotos Kiuri ir Veiso dėsniais. Iš aproksimacijų buvo nustatytos neigiamos Kiuri ir Veiso temperatūros, kurios yra būdingos antiferoelektriniam faziniam virsmams [17].



6 pav.  $\text{MAPbI}_3$  ir  $\text{MAPbBr}_3$  kristalų ir  $\text{MAPbCl}_3$  keramikos temperatūrinės Cole – Cole parametrų priklausomybės (a) – relaksacijos stipris, (b) – parametras nusakantis relaksacijos plotį, (c) Aukštadažnė dielektrinės skvarbos vertė, (e, f, g) – relaksacijų dažnis.

Taigi iš plačiaujustės dielektrinės spektroskopijos rezultatų  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbBr}_3$  ir  $\text{MAPbCl}_3$  medžiagoms buvo nustatyta, kad 162 K (I), 148 K (Br) ir 171 K (Cl) temperatūrose yra stebimi pirmos rūšies, tvarkos – netvarkos, antipoliniai struktūriniai faziniai virsmai. Toliau dielektriniuose rezultatuose nebuvo stebėtos anomalijos siejamos su kubiniu – tetragoniniu faziniu virsmu. Šios išvados įrodo, kad šios medžiagos nėra feroelektrinės. Tai pat darbe buvo išnagrinėta dielektrinė relaksacija gigahercų srityje. Šios relaksacijos prigimtis yra MA molekulių vartymasis ir reorientavimasis palei C - N ašį.

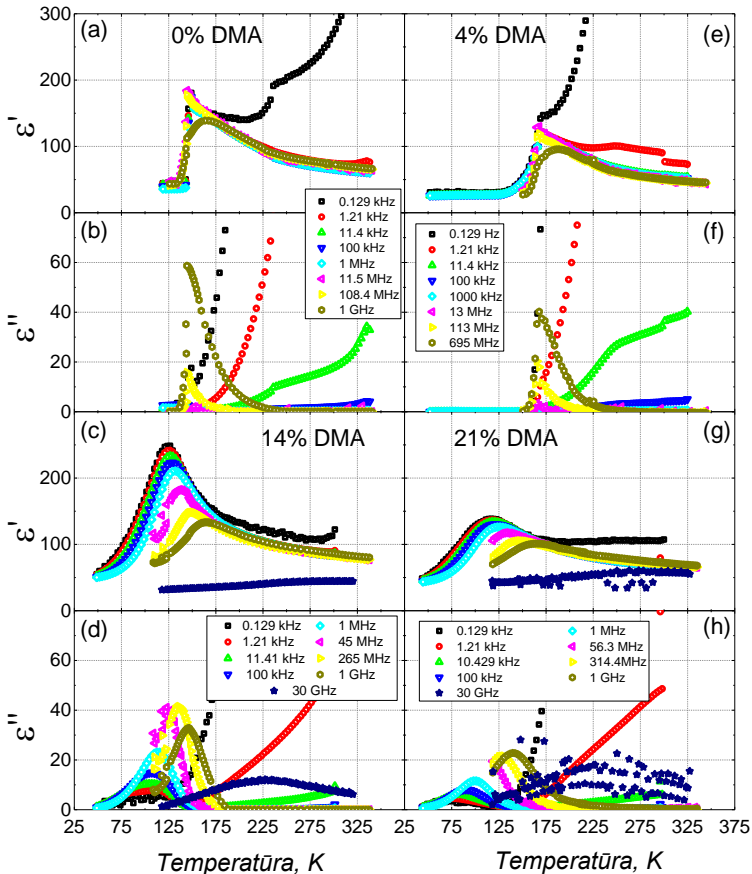
### 2.3 Maišyti švino halogenidai $\text{DMA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbBr}_3$

Praeitame skyriuje nagrinėjome  $\text{MAPbX}_3$  kristalus dėl jų aukšto efektyvumo saulės elementuose. Tačiau šių medžiagų sėkmę saulės elementų rinkoje stabdo prastas terminis stabilumas drėgnoje atmosferoje [18], [19]. Paskutiniu metu didelė dalis šių tyrimų yra orientuota į šių perovskitų inžineriją t.y.  $\text{ABX}_3$  struktūroje, A, B ir X elementų keitimą ir maišymą. Tyrimai parodė, kad kruopštus A katijono derinimas FA ( $\text{HC}(\text{NH}_2)_2$ ), MA ir Cs elementais gali pagerinti šių medžiagų stabilumą drėgnoje atmosferoje [20]. Moksliniame darbe [21] Trilok Singh nagrinėjo sudėtingą  $\text{Cs}_x(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{(1-x)}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$  sistemą, kuri ilgai išlaikė aukštą efektyvumą (20% PCE) drėgnoje atmosferoje. Tačiau vis dar nemažai darbo reikia atlikti norint išaiškinti, kaip kiekvienas katijonas keičia medžiagos fizikines savybes.

Šiame skyriuje bus nagrinėjamas DMA katijono poveikis  $\text{MAPbBr}_3$  kristale, kadangi neseniai buvo pastebėta, kad  $\text{MAPbBr}_3$  kristalų sintezės metu į struktūrą yra netyčia įterpiama maža DMA molekulių koncentracija [22], [23]. Tie patys tyrimai parodė, kad nedidelis kiekis DMA molekulių  $\text{MAPbBr}_3$  struktūroje gali pagerinti kristalų stabilumą drėgnoje atmosferoje. Svarbu paminėti, kad tradiciniuose neorganiniuose perovskituose maišant katijonus dažnai yra stebimos frustruotos fazės (dipoliniai stiklai, relaksoriai) [24],

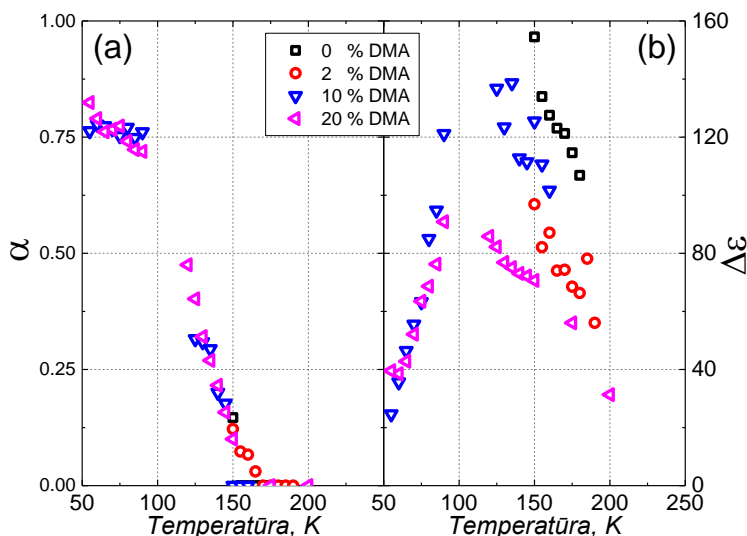
[25]. Šios fazės gali turėti didelės įtakos dielektrinės skvarbos vertėms ir dėl to paveikti saulės elementų efektyvumą.

$MA_{1-x}DMA_xPbBr_3$  kristalo kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės yra pavaizduotos 7 paveiksle. Praeitame skyriuje nustatėme, kad  $MAPbBr_3$  kristale žemuose temperatūrose (147 K) yra stebimas pirmos rūšies, tvarkos – netvarkos, antipolinis fazinis virsmas. Esant mažai DMA



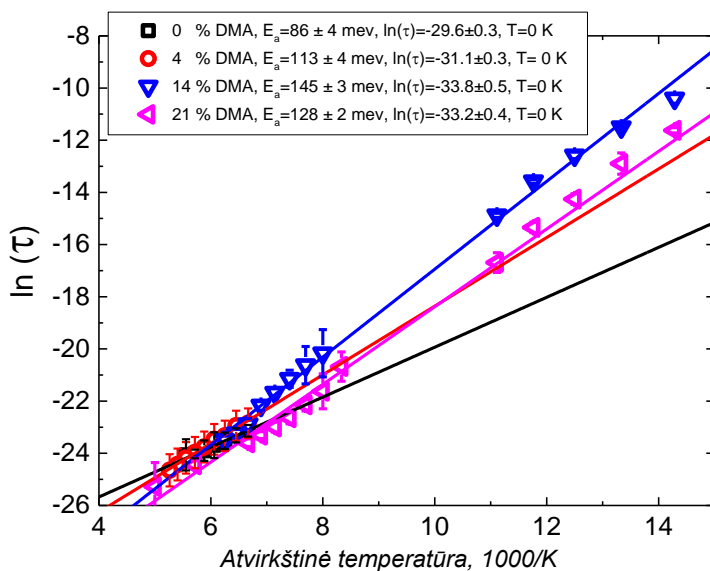
7 pav.  $MA_{1-x}DMA_xPbBr_3$  kristalų kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės.

koncentracijai (iki 4 %) kristalo anomalija išplinta ir slenka į žemesnės temperatūros (140 K). Toliau didinant DMA koncentraciją dielektrinė anomalija smarkiai praplatėja, o dielektrinės skvarbos maksimumas pradeda priklausyti nuo dažnio. Esant 129 Hz dažniui dielektrinės skvarbos maksimumas ties  $x=0.14$  koncentracijai yra stebimas ties 125 K temperatūra, o esant  $x=0.21$  koncentracijai ties 113 K. Didžiausios realios dalies dielektrinės skvarbos vertės buvo stebimos esant  $x = 0.14$  koncentracijai. Toliau XRD tyrimai parodė (nepateikta, dėl autorių teisių), kad esant  $x=0.14$  ir  $0.21$  koncentracijai kristalas išlieka kubinėje fazėje visame temperatūrų diapazone, taigi matomas tetragoninės ir ortorombinės fazės slopinimas. Galime palyginti su neorganinėmis sistemomis. Neorganiniuose kristaluose dielektrinio maksimumo praplatėjimas ir priklausymas nuo dažnio paprastai sufleruoja apie frustruotas fazes [24]. Kompleksinės dielektrinės skvarbos rezultatai yra panašūs į dipolinio stiklo (menamos dalies kreivės vienas kita kerta). Siekiant



8 pav.  $MA_{1-x}DMA_xPbBr_3$  kristalių temperatūrinės Cole – Cole parametru relaksacijos pločio  $\alpha$  (a) ir stiprio  $\Delta \epsilon$  (b) priklausomybės

patvirtinti frustracijos prielaida buvo analizuojamos dažninės dielektrinės skvarbos priklausomybės Cole - Cole dėsniumi. Dipolinės relaksacijos pločio ( $\alpha$ ), stiprio ( $\Delta\epsilon$ ) ir relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės yra pavaizduotos 8 ir 9 paveikslė. Čia matome, kad esant aukštai DMA molekulių koncentracijai dipolinės relaksacijos stebimos visame temperatūrų diapazone. Tai pat svarbu paminėti, kad mažėjant temperatūrai šių relaksacijų plotis didėja. Toks elgesys įprastas frustruotose sistemose [25]. Tačiau relaksacijos trukmės seka Arėnijaus dėsnį, kas yra neįprasta. Tokioms sistemoms praprastai būdinga Vogelio – Fulcherio elgsena. Šios elgsenos nebuvimas sufleruoja, kad užšalimo temperatūros yra keliasdešimt kelvinių. O apskaičiuotos aktyvacijos energijos  $80 \pm 5$  ( $x=0$ ),  $113 \pm 7$  ( $x=0,04$ ),  $143 \pm 7$  ( $x=0,14$ ) ir  $130 \pm 7$  ( $x=0,21$ ) meV, rodo, kad didinant



9 pav.  $MA_{1-x}DMA_xPbBr_3$  kristalų relaksacijos trukmių priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros.



DMA katijonų koncentraciją, didėja DMA ir MA katijonų vartymosi potencinis barjeras.

Taigi dielektrinės spektroskopijos rezultatai parodė, kad maža DMA molekulių koncentracija  $MA_{1-x}DMA_xPbBr_3$  struktūroje paslenka ir praplečia žemų temperatūrų fazinio virsmo anomaliją. O kristaluose su didele DMA koncentracija yra matomas žymus dielektrinės anomalijos praplatėjimas, o jos maksimumas turi priklausomybę nuo dažnio. Remiantis dielektriniais, XRD ir akustiniais rezultatais, buvo nustatytas tetragoninės ir ortorombinės fazės slopinimas. Dėl labai žemos Vogelio – Fulcherio užšalimo temperatūros, dipolinėms relaksacijos trukmėms galioja Arrhenijaus dėsnis. Tai pat didėjant DMA koncentracijai stebimas DMA ir MA vartymosi potencinio barjero augimas.

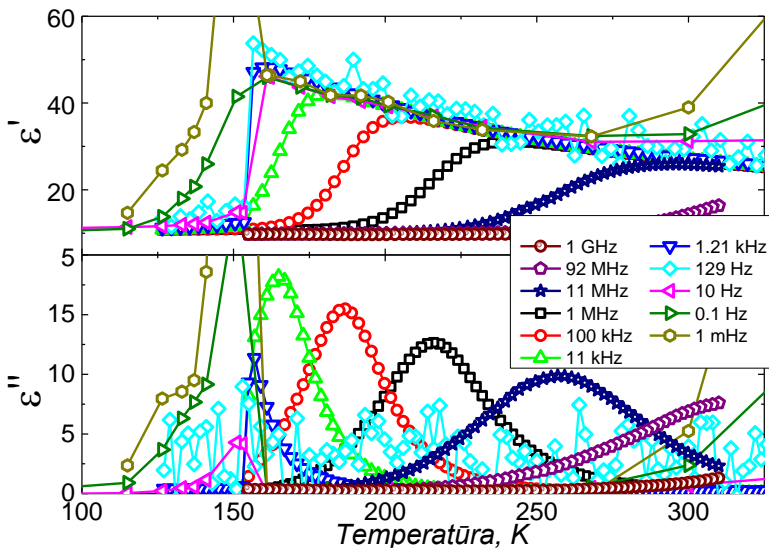
## 2.4 Dimetilamonio cinko formiatas

Iš prieš tai nagrinėtų skyrių, galime pasakyti, kad perovskitai yra labai universalios medžiagos. Perovskitų inžinerija leidžia mums derinti norimas fizikines savybes. Tyrimai parodė, kad ir organiniai perovskitai gali turėti feroelektrinių ir feromagnetinių savybių [26], [27]. Tačiau literatūroje organiniams perovskitams dažnai yra pateikiama feroelektriko „antraštė“, nepateikiant tiesioginių feroelektros įrodymų [28]–[30]. Šiame darbe nagrinėjama sudėtinga dimetilamonio cinko formiato  $[(CH_3)_2NH_2][Zn]((HCOO)_3)$  sistema. Ši sistema, kaip ir kitos šiame darbe nagrinėtos sistemos turi perovskitinę  $ABX_3$  struktūrą. Čia Zn atomas yra tarp šešių formiato molekulių  $((HCOO)_3)$  ir formuoja oktaedrą, o DMA molekulė gali laisvai vartytis tarp 3 padėčių A pozicijoje [31].

Ankstesniuose moksliniuose darbuose teigiama, kad  $DMAZn(HCOO)_3$  trigoninio – monoklininio fazinio virsmo metu atsiranda spontaninė poliarizacija [28]–[30]. Tie patys tyrimai teigia, kad aukštų temperatūrų dielektrinė relaksacija siejama su relaksoriaus elgsena. Tuo tarpu relaksoriaus elgsena paprastai yra stebima medžiagose, turinčiose cheminę netvarką (pavyzdžiui, PMN

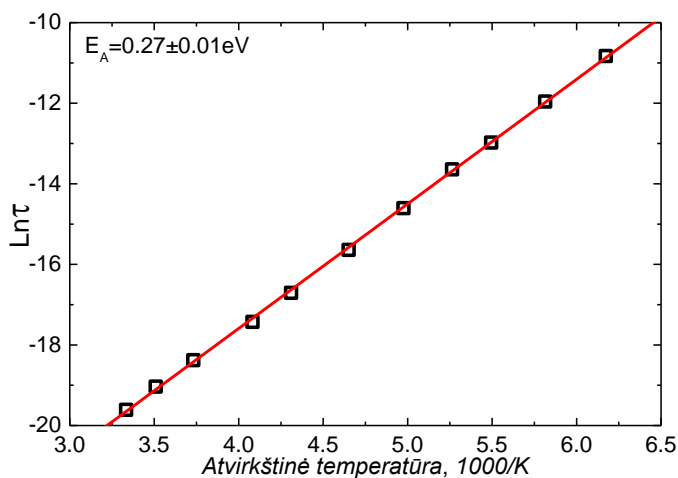
( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ) [32]. Ankstesni tyrimai buvo atliekami 100 Hz – 1 MHz dažnių diapazone, kuris yra per siauras patikimoms išvadoms gauti.

Kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės yra pavaizduotos 10 paveiksle. Čia ties 155 K temperatūra stebima aštri dielektrinės skvarbos anomalija ir vadovaudamiesi literatūra šią anomaliją galime priskirti pirmos rūšies trigoniniam – monoklininiam faziniam virsmui [31]. Toliau aukštų temperatūrų fazėje yra matoma dielektrinė relaksacija. Siekiant nustatyti jos prigimtį, dažninės dielektrinės skvarbos priklausomybės buvo aproksimuotos Cole – Cole dėsniumi. Aproksimacijos rezultatai parodė, kad visame temperatūrų diapazone, relaksacijos plotis buvo artimas Debajaus relaksacijai ( $\alpha < 0.05$ ). Tai reiškia, kad sistemoje yra beveik nesąveikaujantys dipoliai. Temperatūrinė relaksacijos trukmių priklausomybė (11 pav.) buvo aproksimuota Arėnijaus dėsniumi. Apskaičiuotos aktyvacijos energijos vertė ( $270 \pm 10$  meV) yra artima



10 pav.  $\text{DMAZn}(\text{HCOO})_3$  kristalo kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė [012] kryptimi.

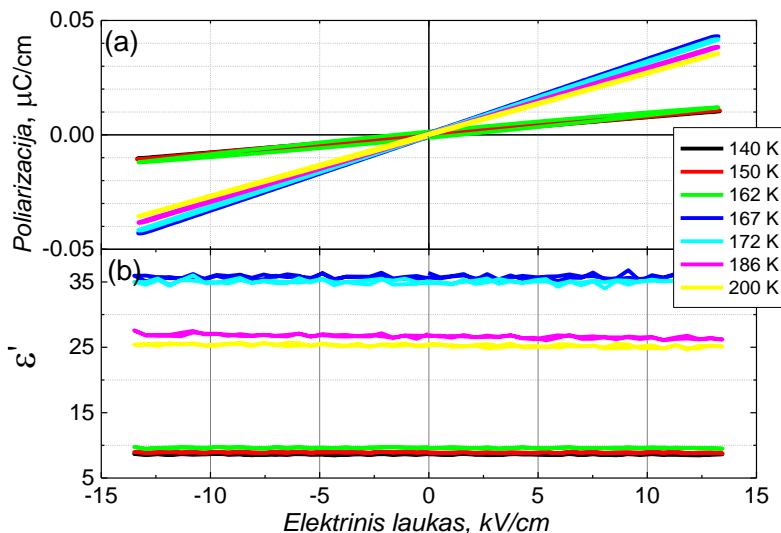
vertei, gautai iš NMR rezultatų (240 meV) [33], [34]. Iš NMR eksperimentų buvo nustatyta, kad DMA molekulė gali reorientuotis  $120^{\circ}$  kampu palei C – C ašį. Toks molekulės vartymasis smarkiai keičia molekulės dipolinį momentą, todėl dielektriniame spektre matoma relaksacija siejama su DMA molekulės judėjimu. Tiesinė relaksacijos trukmių elgsena ( $1/T$  temperatūrai) akivaizdžiai prieštarauja plačiai aptartai idėjai, kad šios medžiagos yra relaksoriai arba turi relaksorinių savybių. Relaksorinių savybių atveju relaksacijos trukmėms turi galioti Vogelio – Fulcherio dėsnis [24], o dielektrinės skvarbos menamosios dalies kreivės prie skirtingų dažnių nesikirti. Šiame tyrime išmatuotos dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės yra artimesnės dipolinio stiklo priklausomybėms, tačiau ir šiuo atveju turėtų galioti Vogelio – Fulcherio dėsnis [35]. Toliau, aptariamas klausimas, kuris gali kilti dėl prieš tai nagrinėto skyriaus apie  $\text{DMA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbBr}_3$  sistemą. Šioje sistemoje relaksacinės trukmės sekė Arėnijaus dėsnį, bet vis tiek teigiame, kad turime frustruotą sistemą. Aišku, viena iš pagrindinių priežasčių yra ta, kad dielektrinius rezultatus pagrindė XRD ir



11 pav.  $\text{DMAZn(HCOO)}_3$  kristalų relaksacinių trukmių priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros.

akustiniai rezultatai. Tačiau norėčiau atkreipti dėmesį į parametą  $\alpha$ , nusakanti relaksacijos plotį. DMAZn(HCOO)<sub>3</sub> kristalo atveju šis parametras išlieka artimas nuliui visame temperatūrų diapazone, o prieš tai nagrinėtos sistemos atveju krentant temperatūrai  $\alpha$  parametras augo. Tokia elgsena būdinga relaksoriaus arba dipolinio stiklo sistemoms.

Galiausiai šiame darbe buvo siekiama patvirtinti arba paneigti feroelektrinę žemų temperatūrų fazės prigimtį. Tuo tikslu buvo atliekami dielektrinės skvarbos ir poliarizacijos matavimai aukštuose elektriniuose laukuose (12 paveikslas). Eksperimentiniai rezultatai parodė uždaras histerezių kilpas, o poliarizacijos kreivių krypties koeficiento pasikeitimas fazinio virsmo aplinkoje siejamas su dielektrinės skvarbos vertės kitimu. Taip pat buvo pastebėta, kad aukštas elektrinis laukas neturi įtakos dielektrinės skvarbos vertei. Šie



12 pav. DMAZn(HCOO)<sub>3</sub> kristalo poliarizacijos (a) ir dielektrinės skvarbos realios dalies (b) priklausomybė nuo elektrinio lauko esant skirtingoms temperatūroms.

rezultatai pagrindžia prielaidą, kad žemų temperatūrų fazė nėra feroelektrinė.

Taigi dielektrinės skvarbos spektre 155 K temperatūroje stebima dielektrinė anomalija siejama su pirmos rūšies trigoniniu – monoklininiu faziniu virsmu. Toliau buvo nustatyta, kad aukštų temperatūrų fazėje, stebimos relaksacijos prigimtis yra DMA molekulės reorientacija  $120^{\circ}$  kampu palei C - C ašį. Tai pat buvo pastebėta, kad relaksacijos trukmės seka Arėnijaus dėsnį, o tai paneigia aukštų temperatūrų relaksacijos relaksorinę prigimtį. Galiausiai atlikus poliarizacijos eksperimentus buvo nustatyta, kad žemų temperatūrų fazė nėra feroelektrinė.

### 3. Išvados

Įvykdžius šio darbo tikslus ir užduotis galima daryti tokias išvadas:

1. Didžiausias indėlis į dielektrinę skvarbą mikrobangų srityje BT/KN, BT/BT branduolio – kevalo sistemose yra dėl elektromechaninio rezonanso BT klasteriuose. Spontantinės poliarizacijos vertės padidėjimas BT/KN kompozite gali būti siejamas su tuo, kad KN įtempia BT kristalitus, o tai yra dirbtinės MPB požymis.

2. MAPBX<sub>3</sub> (I, Br, Cl) medžiagose žemuose temperatūrose (140 – 170 K) yra stebimas pirmos rūšies, tvarkos – netvarkos, antipolinis struktūrinis fazinis virsmas, todėl šių medžiagų laikyti feroelektrikais negalime. Tai pat buvo nustatyta, kad santykinai aukšta dielektrinės skvarbos vertė yra dėl dielektrinės relaksacijos, kurios prigimtis yra MA molekulės sukimasis ir reorientavimasis apie C – N ašį.

3. Nedidelis DMA katijonų kiekis MA<sub>1-x</sub>DMA<sub>x</sub>PbBr<sub>3</sub> kristaluose lemia fazinio virsmo išplitimą ir slinkimą į žemesnes temperatūras. Kristaluose su didelė DMA katijonų koncentracija stebima dielektrinio maksimumo priklausomybė nuo dažnio, žymus dielektrinės anomalijos plitimas ir tetragoninės ir ortorombinės fazės slopinimas. Taip pat didėjant DMA koncentracijai stebimas MA rotacinio barjero augimas.

4. DMAZn(HCOO)<sub>3</sub> kristale 155 K temperatūroje nustatytas pirmos rūšies neferoelektrinis struktūrinis fazinis virsmas. Aukštos temperatūros fazėje vyrauja DMA molekulių relaksacija, kuriai galioja Arėnįaus dėsnis.

## Publikacijos disertacijos tema

1. S. Balčiūnas, M. Ivanov, J. Banys, S. Wada, "Dielectric Properties Of BaTiO<sub>3</sub>-KNbO<sub>3</sub> Composites", *Ferroelectrics*. 2017 May 19;512(1):8-13, Citavimo Indeksas 0.491 [36].

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, "Dielectric Response: Answer to Many Questions in the Methylammonium Lead Halide Solar Cell Absorbers", *Advanced Energy Materials*, 2017, 7.19, Citavimo Indeksas 15.23 [37].

3. S. Balčiūnas, M. Ivanov, M. Watanabe, K. Matsumoto, S. Ueno, I. Fujii, J. Banys, S. Wada "Dielectric properties of BT-BT and BF-BT composites" *Ferroelectrics*. 2018 Sep 10;533(1):145-50. Impact Citavimo Indeksas 0.53 [38].

4. M. Šimėnas, S. Balčiūnas, M. Mączka, J. Banys and E. E. Tornau „Exploring Antipolar Nature of Methylammonium Lead Halide Perovskites: a Monte Carlo and Pyrocurrent Study“, *Physical chemistry letters*, 2017, 8.19: 4906-4911, Citavimo Indeksas 9,353 [39].

5. M. Šimėnas, S. Balčiūnas, A. Ciupa, L. Vilčiauskas, D. Jablonskas, M. Kinka, A. Sieradzki, V. Samulionis, M. Ma, J. Banys "Elucidation of dipolar dynamics and the nature of structural phases in the [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][Zn(HCOO)<sub>3</sub>] hybrid perovskite framework" *Journal of Materials Chemistry C*. 2019;7(22):6779-85, Citavimo Indeksas: 6.641 [40].

### **Dar neišpublikuotos publikacijos disertacijos tema:**

1. M. Simenas, S. Balciunas, J. N. Wilson, S. Svirskas, M. Kinka, A. Garbaras, A. Gagor, A. Sieradzki, M. Maczka, V. Samulionis, A. Walsh, R. Grigalaitis, J. Banys “Emergence of a glassy phase from frustrated dipoles in mixed cation halide perovskites”, *Nature communication*, **recenzuojamas**.

2. S. Balčiūnas, M. Ivanov, J. Banys, S. Ueno, S. Wada "In search of an artificial morphotropic phase boundary: lead free barium titanate based composite structure", Journal of Electroceramics, **recenzuojamas**.

### **Kitos publikacijos**

1. S. Balčiūnas, M. Ivanov, R. Grigalaitis, J. Banys, H. Amorín, A. Castro, "Revisiting the broadband dielectric properties of high-sensitivity piezoelectric BiScO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>: Size effects", *physica status solidi (b)*, 2015, vol. 252, pp. 2727-2734, Citavimo Indeksas 1.522.

2. F. B. Tahar, C. Hrizi, S. Chaabouni, N. Chniba-Boudjada, N. R. Ramond, S. Balčiūnas, M. Ivanov, R. Mackevičiūtė, J. Banys, R. Chtourou, "Synthesis, Crystal structure, Vibrational, Optical and Dielectric properties Of 2-(2-Aminoethyl)-1-methylpyrrolidinium chloride hexachlorobismuthate (III) monohydrate [C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ClBiCl<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O", *Journal of Advances in Chemistry*, 2014, Vol 9, No 3, pp. 2005-2022, Citavimo Indeksas neturi.

3. M. Simenas, S. Balciunas, M. Maczka, J. Banys and E. Tornau, "Structural Phase Transition in Perovskite Metal-Formate Frameworks: a Potts-Type Model with Dipolar Interactions", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18.27: 18528-18535, Citavimo Indeksas 4.449.

4. M. Mączka, M. Ptak, S. Pawlus, W. Paraguassu, A. Sieradzki, S. Balciunas, M. Simenas and J. Banys, "Temperature- and pressure-dependent studies of niccolite-type formate frameworks of [NH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>][M<sub>2</sub>(HCOO)<sub>6</sub>] (M = Zn, Co, Fe)<sup>†</sup>" *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18.39: 27613-27622, Citavimo Indeksas 4.449.

5. M. Šimėnas, S. Balčiūnas, M. Trzebiatowska, M. Ptak, M. Mączka, G. Völkel, A. Pöppel and J. Banys "Electron paramagnetic resonance and electric characterization of [CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][Zn



(HCOO)<sub>3</sub>] perovskite metal formate framework." *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(18), 4526-4536, Citavimo Indeksas 5.066.

6. M. Šimėnas, A. Kultaeva, S. Balciunas, M. Trzebiatowska, D. Klose, G. Jeschke, M. Maczka, J. Banys, A. Pöpl "Single Crystal Electron Paramagnetic Resonance of Dimethylammonium and Ammonium Hybrid Formate Frameworks: Influence of External Electric Field" *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017 Jul 13, 121.30, 16533-16540, Citavimo Indeksas 4.536.

7. S. Balčiūnas, A. Peterson, M. Ivanov, J. Adamson, J. Banys "Dielectric properties of one-dimensional ice in HHTP-4H<sub>2</sub>O crystallites." *Ferroelectrics*. 2018 Sep 10;533(1):192-7, Citavimo Indeksas 0.53.

8. S. Balčiūnas, M. Ivanov, R. Grigalaitis, J. Banys, H. Amorín, A Castro, and M. Algueró „Kittel type behaviour of the permittivity of a nanostructured high sensitivity piezoelectric“, *Journal of Applied Physics*, 2018, volume 123: 20, Citavimo Indeksas 2.1.

9. S. Adam, M. Maczka, M. Simenas, J. K. Zareba, A. Gağor, S. Balciunas, M. Kinka et al. "On the origin of ferroelectric structural phases in perovskite-like metal-organic formate." *Journal of Materials Chemistry C* 2018 Aug 13, Citavimo Indeksas 5.976.

10. M. Rok, G. Bator, W. Medycki, M. Zamponi, S. Balciunas, M. Simenas and J. Banys. "Reorientational dynamics of organic cations in perovskite-like coordination polymers." *Dalton Transactions*, 2018 Nov 14, Citavimo Indeksas 4.099.

11. S. Balciunas, M. Šimėnas, D. Pavlovaite, M. Kinka , F.K. Shieh, K.C. Wu, J. Banys, R. Grigalaitis "Low-Frequency Dipolar Dynamics and Atmospheric Effects in ZIF-90 Metal-Organic Framework" *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018 Dec 1, Citavimo Indeksas 4.536.

12. M. Šimėnas, S. Balciunas, A. Gonzalez-Nelson, M. Kinka, M. Ptak, M.A. Van Der Veen, M. Maczka, J. Banys "Preparation and Dielectric Characterization of P (VDF-TrFE) Copolymer Based

Composites Containing Metal-Formate Frameworks" The Journal of Physical Chemistry C. 2019 Jun 12, Citavimo Indeksas 5.976.

13. M. Trzebiatowska, M. Maczka, M. Ptak, L. Giriunas, S. Balciunas, M. Šimėnas, D. Klose, J. Banys "Spectroscopic Study of Structural Phase Transition and Dynamic Effects in  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cd}(\text{N}_3)_3]$  Hybrid Perovskite Framework" The Journal of Physical Chemistry C. 2019 May 9 Citavimo Indeksas 4.309.

14. L. Dagys, S. Balčiūnas, J. Banys, F. Kuliešius, V. Chizhik, V. Balevičius "CP MAS kinetics and impedance spectroscopy studies of local disorder in low-dimensional H-bonded proton-conducting materials" Lithuanian Journal of Physics. 2019 Oct 28;59(3), Citavimo Indeksas 0.822.

15. M. Maćzka, A. Gagor, J. K. Zaręba, D. Stefanska, M. Drozd, S. Balciunas, M. Šimėnas, J. Banys, A. Sieradzki, „Methylhydrazinium Lead Chloride Is a Three-dimensional perovskite That Features Two Polar Phases and Unusual Second-Harmonic Generation Bistability Above Room Temperature”, Chemistry of Materials. 2020 April 13, just accepted, Citavimo Indeksas 10.159.

16. S. Balčiūnas, D. Pavlovaitė, M. Kinka, J.-Y. Yeh, P.-C. Han, F.-K. Shieh, K C.-W. Wu, M. Šimėnas, R. Grigalaitis, J. Banys [“Dielectric Spectroscopy of Water Dynamics in Functionalized UiO-66 Metal-Organic Frameworks”, Molecules, 2020 March 21, just accepted, Citavimo Indeksas 3.06.

## **Autoriaus biografija**

### **Asmeninė informacija:**

Vardas Pavardė	Sergejus Balčiūnas
Gimimo data	1990 – 12 – 22
Gimimo vieta	Šiauliai, Lietuva
Šeiminė padėtis	Vedęs
Pilietybė	Lietuvis
Telefonas	+370 658 61599
Elektroninis paštas	<a href="mailto:sergejus.balciunas@ff.vu.lt">sergejus.balciunas@ff.vu.lt</a>

### **Išsilavinimas:**

2010 m. autorius baigė Klaipėdos „Aukuro“ gimnaziją.

2010 – 2014 m. bakalauro studijos Vilniaus Universitete, autorius baigė “Modernių technologijų fizika ir vadyba” programą.

2014 – 2016 m. magistrantūros studijos Vilniaus Universitete, autorius baigė “Telekomunikacijų fizika ir elektronika” programą.

2016 – 2020 doktorantūros studijos Vilniaus Universitete, autorius baigė “N 002 Fizika” fizinių mokslų programą, vadovas dr. Maksim Ivanov.

### **Darbo patirtis**

2013 – 2015 m. Specialistas

2015 – 2018 m. Laborantas

nuo 2017 Jaunesnysis mokslo darbuotojas

nuo 2018 Lektorius (Termodinamikos paskaitos ir pratybos)

**ISI publikacijos** **21**

**Pranešimai konferencijose** **32**

## Literatūra

- [1] D. Berlincourt, C. Cmolik, and H. Jaffe, 'Piezoelectric properties of polycrystalline lead titanate zirconate compositions', *Proc. IRE*, vol. 48, no. 2, pp. 220–229, 1960.
- [2] B. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, vol. 3. Elsevier, 2012.
- [3] R. Guo, L. Cross, S. Park, B. Noheda, D. Cox, and G. Shirane, 'Origin of the high piezoelectric response in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 23, p. 5423, 2000.
- [4] I. Fujii *et al.*, 'Enhanced piezoelectric response of  $\text{BaTiO}_3$ – $\text{KNbO}_3$  composites', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 20, p. 202902, 2011.
- [5] S. Wada *et al.*, 'Preparation of barium titanate–potassium niobate nanostructured ceramics with artificial morphotropic phase boundary structure by solvothermal method', *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 9S2, p. 09NC08, 2011.
- [6] Y. Hirose, S. Ueno, K. Nakashima, and S. Wada, 'Preparation of  $\text{BaTiO}_3$  nano-structured ceramics by solvothermal solidification method', *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, vol. 40, no. 3, pp. 239–242, 2015.
- [7] R. Newton, A. Ahearn, and K. McKay, 'Observation of the ferroelectric Barkhausen effect in barium titanate', *Phys. Rev.*, vol. 75, no. 1, p. 103, 1949.
- [8] G. Arlt, U. Böttger, and S. Witte, 'Dielectric dispersion of ferroelectric ceramics and single crystals at microwave frequencies', *Ann. Phys.*, vol. 506, no. 7-8, pp. 578–588, 1994.
- [9] B. Cheng, M. Gabbay, W. Duffy, and G. Fantozzi, 'Mechanical loss and Young's modulus associated with phase transitions in barium titanate based ceramics', *J. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 18, pp. 4951–4955, 1996.
- [10] A. Y. Alsalloum *et al.*, 'Low-Temperature Crystallization Enables 21.9% Efficient Single-Crystal  $\text{MAPbI}_3$  Inverted Perovskite Solar Cells', *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 2, pp. 657–662, 2020.
- [11] J. M. Frost, K. T. Butler, F. Brivio, C. H. Hendon, M. Van Schilfgaarde, and A. Walsh, 'Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells', *Nano Lett.*, vol. 14, no. 5, pp. 2584–2590, 2014.

- [12] A. Poglitsch and D. Weber, 'Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy', *J. Chem. Phys.*, vol. 87, no. 11, pp. 6373–6378, 1987.
- [13] H. Mashiyama, Y. Kawamura, H. Kasano, T. Asahi, Y. Noda, and H. Kimura, 'Disordered configuration of methylammonium of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  determined by single crystal neutron diffractometry', *Ferroelectrics*, vol. 348, no. 1, pp. 182–186, 2007.
- [14] H. Mashiyama, Y. Kawamura, and Y. Kubota, 'The Anti-Polar Structure of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ', *J.-KOREAN Phys. Soc.*, vol. 51, no. 2, p. 850, 2007.
- [15] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. OUP Oxford, 2001.
- [16] U.-G. Jong, C.-J. Yu, J.-S. Ri, N.-H. Kim, and G.-C. Ri, 'Influence of halide composition on the structural, electronic, and optical properties of mixed  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}-x\text{Br}x)_3$  perovskites calculated using the virtual crystal approximation method', *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 12, p. 125139, 2016.
- [17] L. Korotkov and T. Korotkova, 'Order parameter behavior in the vicinity of antiferroelectric phase transition in  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  mixed crystals', *Solid State Commun.*, vol. 115, no. 8, pp. 453–455, 2000.
- [18] Y. Rong *et al.*, 'Challenges for commercializing perovskite solar cells', *Science*, vol. 361, no. 6408, p. eaat8235, 2018.
- [19] C. C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens, and M. D. McGehee, 'Understanding degradation mechanisms and improving stability of perovskite photovoltaics', *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 5, pp. 3418–3451, 2018.
- [20] M. Saliba *et al.*, 'Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency', *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 1989–1997, 2016.
- [21] T. Singh and T. Miyasaka, 'Stabilizing the efficiency beyond 20% with a mixed cation perovskite solar cell fabricated in ambient air under controlled humidity', *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 3, p. 1700677, 2018.

- [22] W. Ke, I. Spanopoulos, C. C. Stoumpos, and M. G. Kanatzidis, ‘Myths and reality of HPbI<sub>3</sub> in halide perovskite solar cells’, *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2018.
- [23] W. M. Franssen, B. J. Bruijnaers, V. H. Portengen, and A. P. Kentgens, ‘Dimethylammonium incorporation in lead acetate based MAPbI<sub>3</sub> Perovskite solar cells’, *ChemPhysChem*, vol. 19, no. 22, pp. 3107–3115, 2018.
- [24] A. Bokov and Z.-G. Ye, ‘Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure’, *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 1, pp. 31–52, 2006.
- [25] U. Höchli, K. Knorr, and A. Loidl, ‘Orientational glasses’, *Adv. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 405–615, 1990.
- [26] P. Jain, N. S. Dalal, B. H. Toby, H. W. Kroto, and A. K. Cheetham, ‘Order–disorder antiferroelectric phase transition in a hybrid inorganic–organic framework with the perovskite architecture’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 32, pp. 10450–10451, 2008.
- [27] K. D. Hughey *et al.*, ‘Structure–Property Relations in Multiferroic [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>] M (HCOO)<sub>3</sub> (M= Mn, Co, Ni)’, *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 18, pp. 11569–11577, 2018.
- [28] Y. Tian *et al.*, ‘Cross coupling between electric and magnetic orders in a multiferroic metal-organic framework’, *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 6062, 2014.
- [29] N. Abhyankar *et al.*, ‘Understanding ferroelectricity in the Pb-free perovskite-like metal–Organic framework [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>] Zn (HCOO)<sub>3</sub>: Dielectric, 2D NMR, and theoretical studies’, *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 11, pp. 6314–6322, 2017.
- [30] R. Yadav, D. Swain, H. Bhat, and S. Elizabeth, ‘Order-disorder phase transition and multiferroic behaviour in a metal organic framework compound (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Co (HCOO)<sub>3</sub>’, *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 6, p. 064103, 2016.
- [31] M. Sánchez-Andújar, S. Presedo, S. Yáñez-Vilar, S. Castro-García, J. Shamir, and M. Señarís-Rodríguez, ‘Characterization of the order–disorder dielectric transition in the hybrid organic–inorganic perovskite-like formate Mn (HCOO)<sub>3</sub> [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]’, *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 4, pp. 1510–1516, 2010.

- [32] R. Cowley, S. Gvasaliya, S. Lushnikov, B. Roessli, and G. Rotaru, 'Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics', *Adv. Phys.*, vol. 60, no. 2, pp. 229–327, 2011.
- [33] T. Asaji, S. Yoshitake, Y. Ito, and H. Fujimori, 'Phase transition and cationic motion in the perovskite formate framework [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][Mg(HCOO)<sub>3</sub>]', *J. Mol. Struct.*, vol. 1076, pp. 719–723, 2014.
- [34] T. Asaji and K. Ashitomi, 'Phase Transition and Cationic Motion in a Metal–Organic Perovskite, Dimethylammonium Zinc Formate [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][Zn(HCOO)<sub>3</sub>]', *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 19, pp. 10185–10190, 2013.
- [35] J. Banys *et al.*, 'Dipolar glass behaviour in mixed CuInP<sub>2</sub>(S<sub>0.7</sub>Se<sub>0.3</sub>)<sub>6</sub> crystals', *Ferroelectrics*, vol. 318, no. 1, pp. 163–168, 2005.
- [36] S. Balčiūnas, M. Ivanov, J. Banys, and S. Wada, 'Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>-KNbO<sub>3</sub> Composites', *Ferroelectrics*, vol. 512, no. 1, pp. 8–13, May 2017, doi: 10.1080/00150193.2017.1355178.
- [37] I. Anusca *et al.*, 'Dielectric Response: Answer to Many Questions in the Methylammonium Lead Halide Solar Cell Absorbers', *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 19, p. 1700600, 2017, doi: 10.1002/aenm.201700600.
- [38] S. Balčiūnas *et al.*, 'Dielectric properties of BT-BT and BF-BT composites', *Ferroelectrics*, vol. 533, no. 1, pp. 145–150, Sep. 2018, doi: 10.1080/00150193.2018.1470830.
- [39] M. Šimėnas, S. Balčiūnas, M. Maćzka, J. Banys, and E. E. Tornau, 'Exploring the Antipolar Nature of Methylammonium Lead Halides: A Monte Carlo and Pyrocurrent Study', *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 19, pp. 4906–4911, Oct. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b02239.
- [40] M. Simenas *et al.*, 'Elucidation of dipolar dynamics and nature of structural phases in [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][Zn(HCOO)<sub>3</sub>] hybrid perovskite framework', *J. Mater. Chem. C*, May 2019, doi: 10.1039/C9TC01275C.

Vilniaus universiteto leidykla

Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius

El. p.: [info@leidykla.vu.lt](mailto:info@leidykla.vu.lt), [www.leidykla.vu.lt](http://www.leidykla.vu.lt)

Tiražas 15 egz.