Письма в ЖЭТФ, том 116, вып. 1, с. 54 – 59 © 2022 г. 10 июля

Анизотропия магнитных свойств в монокристаллах гибридных перовскитов $CH_3NH_3PbI_3$

И. В. Жевстовских[+1)], *Т. Б. Чарикова*[+], *А. С. Клепикова*[+], *М. Р. Попов*[+], *Е. А. Степанова*[*], *О. И. Семенова*[×]

[+]*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620137 Екатеринбург, Россия*

[*]*Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия*

[×]*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 28 апрель 2022 г.
После переработки 23 мая 2022 г.
Принята к публикации 23 мая 2022 г.

Гибридные металл-органические перовскиты $CH_3NH_3PbI_3$ являются перспективными материалами для фотовольтаики и оптоэлектроники, а обнаруженное в них недавно магнитное и электрическое упорядочение свидетельствует о потенциальном применении в спинтронике. В работе представлены температурные (в интервале 5–300 K) и полевые (до $H = 50$ кЭ) зависимости намагниченности монокристаллов $CH_3NH_3PbI_3$ при разных направлениях магнитного поля. Обнаружена сильная анизотропия магнитных свойств. При перпендикулярном к кристаллографической плоскости (001) направлении поля детектируется диамагнитное поведение намагниченности. При ориентации поля в плоскости (001) выявлен переход от ферромагнитного состояния к парамагнитному при температуре около 115 K. В низкотемпературной области обнаружены особенности магнитной восприимчивости, указывающие на наличие антиферромагнитных корреляций. Кроме того, в гибридном перовските $CH_3NH_3PbI_3$ установлена взаимосвязь магнитных свойств со структурным фазовым переходом из тетрагональной в орторомбическую фазу. Значение эффективного магнитного момента в тетрагональной фазе составило $0.76\mu_B$, а в орторомбической $0.39\mu_B$.

DOI: 10.31857/S1234567822130080, EDN: ixfgek

Интенсивные исследования в последнее десятилетие свойств гибридных (металл-органических) соединений со структурой перовскита обусловлены прежде всего обнаруженным в них беспрецедентным ростом коэффициента преобразования энергии выше 24 %, что делает их подходящими для использования в солнечных элементах [1, 2]. А такие оптоэлектронные свойства, как низкая энергия связи экситона, большая диффузионная длина носителей заряда, сильное оптическое поглощение, оптимальное значение величины запрещенной щели, легко варьируемое заменой галогена, представляются перспективными для создания на их основе лазеров, фотодетекторов, диодов и других оптоэлектронных устройств [3–9]. Наиболее известным и хорошо изученным соединением среди гибридных перовскитов является трийодидоплюмбат метиламмония $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$), в состав которого входит органический катион $(CH_3NH_3)^+$ или $(MA)^+$ и неорганический анион $(PbI_3)^-$. В этом перовските детектируется два структурных фазовых перехода: от кубической $Pm\bar{3}m$ к тетрагональной $I4/mcm$ фазе при температуре около 330 K, и из тетрагональной в орторомбическую фазу $Pnma$ при температуре около 160 K [10–13]. Структурные фазовые переходы в $MAPbI_3$ происходят подобно фазовым переходам в неорганических перовскитах, например, таких, как $SrTiO_3$, и проявляются во вращении и искажении октаэдров PbI_6. Однако из-за низкой (C_{3v}) симметрии органических катионов $(MA)^+$ появляется дополнительный беспорядок, связанный с полным разупорядочением катиона в кубической фазе. В тетрагональной фазе происходит частичное упорядочение катионов вдоль четырех возможных <100> направлений, и только в орторомбической структуре катионы $(MA)^+$ полностью упорядочены и выстраиваются вдоль осей <110> искаженной примитивной ячейки. Многие неорганические перовскиты являются мультиферроиками, т.е. материалами, в которых возникает как магнитное, так и электрическое упорядочение. Вращательное движение органических катионов приводит, возможно, к полярной природе гибридных перовскитов и возникновению сегнетоэлектричества [14], что вместе с недавно обнаруженным

[1)]e-mail: zhevstovskikh@imp.uran.ru

в $MAPbI_3$ ферромагнитным упорядочением [15] может свидетельствовать о потенциальном применении гибридных перовскитов в устройствах спинтроники. В этом направлении активно исследуются в последние годы металл-органические перовскиты и монослои галогенидов, содержащие в решетке переходные элементы [16–20]. Однако, природа возникающего магнитного упорядочения в гибридных перовскитах, не содержащих переходные элементы, не имеет на данный момент однозначной интерпретации. В работе [15] авторы связывают ферромагнетизм в перовските $MAPbI_3$, обнаруженный из магнитных и с помощью ядерного магнитного резонанса исследований, с наличием дефектов – вакансий йода и свинца, приводящих к несимметричной поляризованной по спину плотности состояний, обусловливающей отличный от нуля магнитный момент в системе. Эти дефекты, следуя расчетам [15], приводят к отличному от нуля магнитному моменту либо в орторомбической фазе, либо в кубической, в то время как экспериментально ферромагнетизм наблюдался во всех фазах. Такое расхождение, по-видимому, связано с тем, что измерения в работе [15] были выполнены на поликристаллических образцах $CH_3NH_3PbI_3$, в которых возможно сосуществование двух фаз или наличие структурных дефектов на границах кристаллитов.

В данной работе мы исследовали магнитные свойства высококачественных монокристаллов трийодидоплюмбата метиламмония ($MAPbI_3$) в магнитных полях до $H = 50$ кЭ, в интервале температур $T = (5-300)$ К и при различных направлениях магнитного поля относительно кристаллографической плоскости (001). Мы обнаружили ферромагнетизм с температурой Кюри–Вейса вблизи комнатной температуры и анизотропию магнитных свойств. Аномальное поведение намагниченности вблизи температуры фазового перехода из тетрагональной в орторомбическую фазу указывает на сильную взаимосвязь магнитных свойств со структурным упорядочением в гибридном перовските $CH_3NH_3PbI_3$.

Монокристаллы трийодидоплюмбата метиламмония $CH_3NH_3PbI_3$ были выращены в Институте физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН с помощью метода, представленного в работах [21, 22]. Рост объемных монокристаллов осуществлялся из насыщенного раствора предварительно синтезированного порошка $CH_3NH_3PbI_3$. Насыщенный раствор получали растворением 38 г порошка в 100 мл стабилизированного 57 % раствора йодистоводородной кислоты HI (с 2 мл H_3PO_2 в качестве восстановителя) при 65 °C при активном перемешивании в течение 24 ч с последующей фильтрацией. В процессе роста температура раствора контролируемо снижалась с 65 до 21 °C с шагом 0.1 °C за 40 мин. Процесс роста происходил в течение 12 дней, полученные крупные кристаллы промывали диэтиловым эфиром и отжигали в обычной атмосфере при 60 °C для улучшения качества поверхности кристалла. В результате роста были получены объемные монокристаллы с линейными размерами до 10 мм. Состав и структура синтезированных высококачественных монокристаллов подтверждены данными рентгеноструктурного анализа и фотоэлектронной спектроскопии [22].

Исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности выполнены с использованием Quantum Design MPMS SQUID магнитометра в интервале температур $T = 5-300$ К в магнитных полях до $H = 50$ кЭ. Измерения проводились при двух ориентациях магнитного поля: вдоль и перпендикулярно кристаллографической плоскости (001). Температурные зависимости намагниченности получены при разных значениях внешнего магнитного поля при нагреве после предварительного охлаждения в нулевом поле. Образцы, используемые в эксперименте, имели массу примерно 5–12 мг с характерными размерами $\sim (2 \times 3 \times 4)$ мм^3.

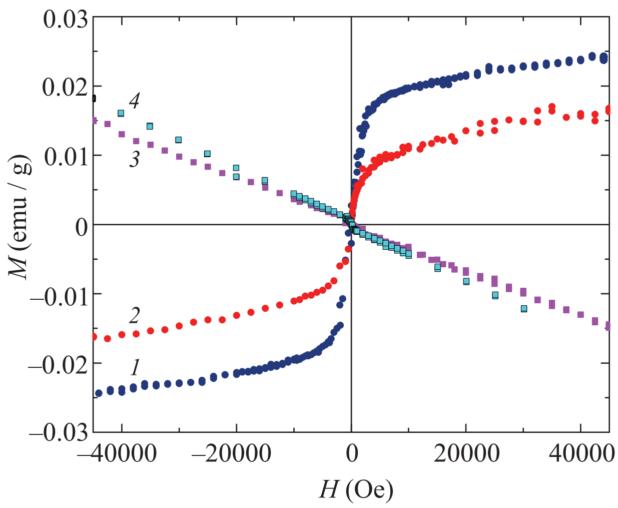

Рис. 1. (Цветной онлайн) Намагниченность в монокристалле $CH_3NH_3PbI_3$ как функция магнитного поля. Кривые *1* и *2* получены при параллельной ориентации магнитного поля относительно плоскости (001): *1* – при $T = 5$ К, *2* – при $T = 300$ К. Кривые *3* и *4* получены при направлении магнитного поля перпендикулярно плоскости (001): *4* – при T=5 К, *3* – при $T = 300$ К

На рисунке 1 представлены зависимости намагниченности M от приложенного магнитного поля H с ориентацией поля вдоль и перпенди-

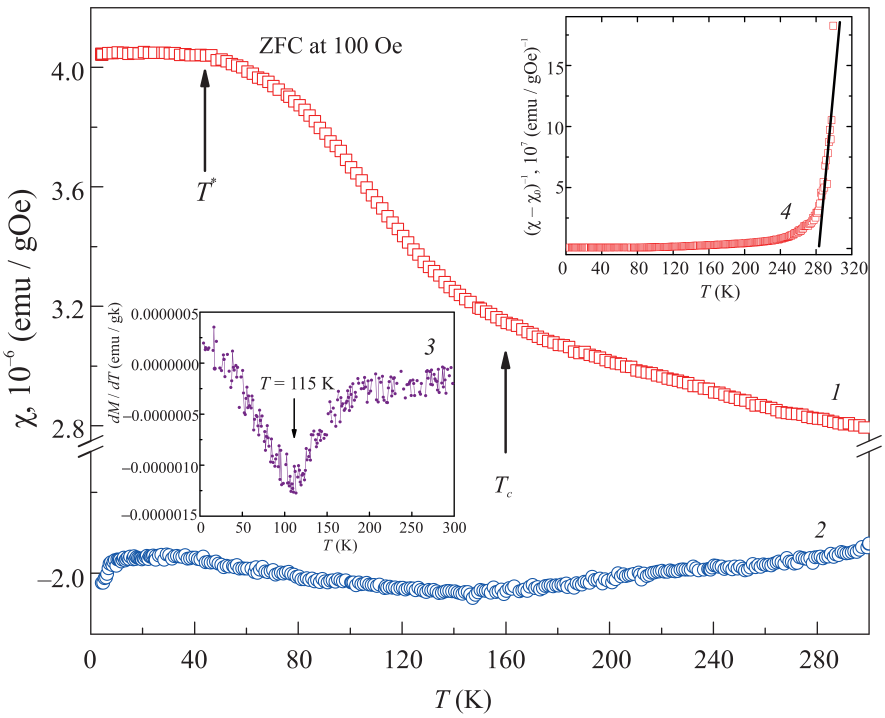

Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости восприимчивости в монокристалле $CH_3NH_3PbI_3$, измеренные в поле $H = 100$ Э: *1* – ориентация поля вдоль плоскости (001); *2* – перпендикулярно плоскости (001). Кривая *3* (вставка внизу) – производная намагниченности по температуре dM/dT; *4* (вставка вверху) – обратная восприимчивость $(\chi - \chi_0)^{-1}$ с линейной подгонкой по закону Кюри–Вейса (сплошная линия). Кривые *3* и *4* относятся к ориентации магнитного поля, направленного вдоль плоскости (001)

кулярно кристаллографической плоскости (001) при температурах $T = 5$ и 300 K. Видно, что во внешнем магнитном поле, направленном вдоль плоскости (001), намагниченность монокристалла $CH_3NH_3PbI_3$ имеет ферромагнитный характер со слабым парамагнитным вкладом, что согласуется с данными работы [15]. При $T = 5$ K намагниченность насыщения составляет примерно 0.025 Гс · см^3/г (или 15.5 Гс · см^3/моль), с ростом температуры до 300 K величина намагниченности уменьшается до 0.015 Гс · см^3/г (или 9.3 Гс · см^3/моль). Эти значения оказались выше полученных в [15] на поликристаллических образцах $CH_3NH_3PbI_3$. При перпендикулярной ориентации поля мы обнаружили диамагнитное поведение намагниченности, что указывает на проявление сильной анизотропии магнитных свойств в монокристаллах $MAPbI_3$. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ также характеризуются наличием анизотропии как по величине, так и по виду $\chi(T)$ в зависимости от ориентации внешнего магнитного поля (рис. 2 и 3).

В слабом магнитном поле ($H = 100$ Э) при ориентации поля, направленного вдоль плоскости (001) в перовските $CH_3NH_3PbI_3$, зависимость $\chi(T)$ показывает ферромагнитное поведение с величиной насыщения при температуре 5 K приблизительно $\sim 4 \cdot 10^{-6}$ Гс · см^3/(г · Э) (рис. 2). Температура перехода от ферромагнитного к парамагнитному состоянию может быть определена из производной по температуре намагниченности dM/dT (рис. 2, вставка внизу). Видно, что вблизи температуры 115 K наблюдается широкий минимум dM/dT. При температуре $T_c = 160$ K в монокристалле $CH_3NH_3PbI_3$ происходит структурный фазовый переход из орторомбической в тетрагональную фазу, который вносит дополнительный структурный беспорядок, влияющий на магнитные свойства кристалла. Беспорядок в системе, вероятно, приводит и к сильному отличию температуры перехода из ферро- в парамагнитное состояние ($T = 115$ K) от температуры Кюри–Вейса ($\Theta = 280$ K), полученной из линейной подгонки обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ с параметрами: диамагнитный вклад в восприимчивость от носителей заряда равен $\chi_0 = (2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$ Гс · см$^{-3}$/(г · Э), константа Кюри $C = (1.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$ Гс · см$^{-3}$/(г · Э), температура Кюри–Вейса $\Theta = (280 \pm 3)$ K (рис. 2, вставка вверху). Положительное значение температуры Кюри–

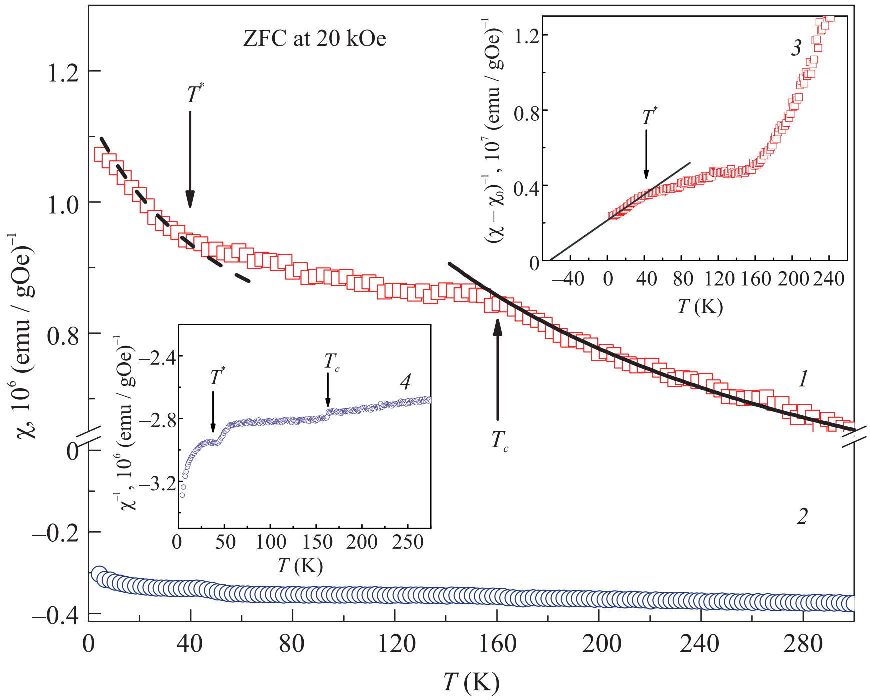

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости восприимчивости в монокристалле $CH_3NH_3PbI_3$ в магнитном поле $H = 20$ кЭ при различной ориентации поля относительно кристаллографической плоскости (001): параллельной (*1*) и перпендикулярной (*2*). На вставках приведена обратная восприимчивость для ориентации поля в плоскости (001) (*3*) и перпендикулярно плоскости (001) (*4*). Штриховая и сплошная линии на кривой *1* – подгонка с помощью уравнения $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta)$

Вейса свидетельствует о преимущественно ферромагнитном упорядочении в монокристаллах $MAPbI_3$ при параллельной ориентации магнитного поля относительно плоскости (001).

В магнитном поле $H = 20$ кЭ при параллельной ориентации магнитного поля относительно плоскости (001) температурная зависимость $\chi(T)$ имеет вид, характерный для парапроцесса, с изменениями наклона кривой при температуре структурного фазового перехода $T_c = 160$ K и температуре $T^* = 40$ K (рис. 3). Линейная подгонка температурной зависимости обратной восприимчивости $(\chi - \chi_0)^{-1}$ в области высоких температур ($T > 240$ K) показала хорошее совпадение с законом Кюри–Вейса при следующих значениях параметров: $\Theta = 280 \pm 3$ K, $\chi_0 = (6.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$ Гс $\cdot$ см$^{-3}$/(г $\cdot$ Э) и $C = (0.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$ Гс $\cdot$ см$^{-3}$/(г $\cdot$ Э), близких к полученным в поле $H = 100$ Э. Отличие состоит в низкотемпературном ($T < 40$ K) ходе кривой $(\chi - \chi_0)^{-1}$, указывающей на наличие антиферромагнитных корреляций в монокристалле $CH_3NH_3PbI_3$ с отрицательной температурой Кюри–Вейса (рис. 3, кривая *3*).

Ферромагнетизм, наблюдаемый в монокристаллах $CH_3NH_3PbI_3$ до комнатных температур при ориентации поля вдоль плоскости (001), свидетельствует о том, что его природа может быть связана с наличием дефектов, плотность которых растет с ростом температуры. Природа ферромагнетизма в гибридном перовските $CH_3NH_3PbI_3$ обсуждалась в работах [15, 23], в которых на основе *ab-initio* расчетов было показано, что наличие таких дефектов, как вакансии йода и вакансии свинца в решетке перовскита могут приводить к возникновению ферромагнетизма в орторомбической или кубической фазе, соответственно. Источником намагниченности при этом является наличие атома свинца в окрестности вакансии йода или атома йода в окрестности вакансии свинца. Авторы рассчитали эффективный магнитный момент в перовските $CH_3NH_3PbI_3$ с такими вакансиями, он оказался равен примерно $0.7\mu_B$ [23]. Близкое к этому значение эффективного магнитного момента, а именно, $\mu_{\text{eff}} = 0.76\mu_B$, мы получили из подгонки экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости в тетрагональной фазе (рис. 3, сплошная линия на кривой *1*), однако, для орторомбической фазы мы получили значение $\mu_{\text{eff}} = 0.39\mu_B$ (рис. 3, штриховая линия на кривой *1*), почти в два раза ниже расчетного. Причиной этого, возможно, является обнаруженное в гибридном перовските $MAPbI_3$ антиферромагнитное упорядочение, уменьшающее магнитный момент. Наиболее вероятными дефектами, приводящими к ферромагнитному упорядочению в кристаллах, исследованных в работе, являются вакансии свинца V_{Pb}^{2-} и междоузельный йод I_i^-. Эти дефекты мы детектировали на тех же монокристаллах $CH_3NH_3PbI_3$ в спектрах фотолюминесценции в орторомбической фазе [24]. При этом вакансии свинца вместе с междоузельным катионом MA_i^+ приводят к донорно-акцепторной рекомбинации, а междоузельный йод I_i^- является источником автолокализованных состояний экситонов.

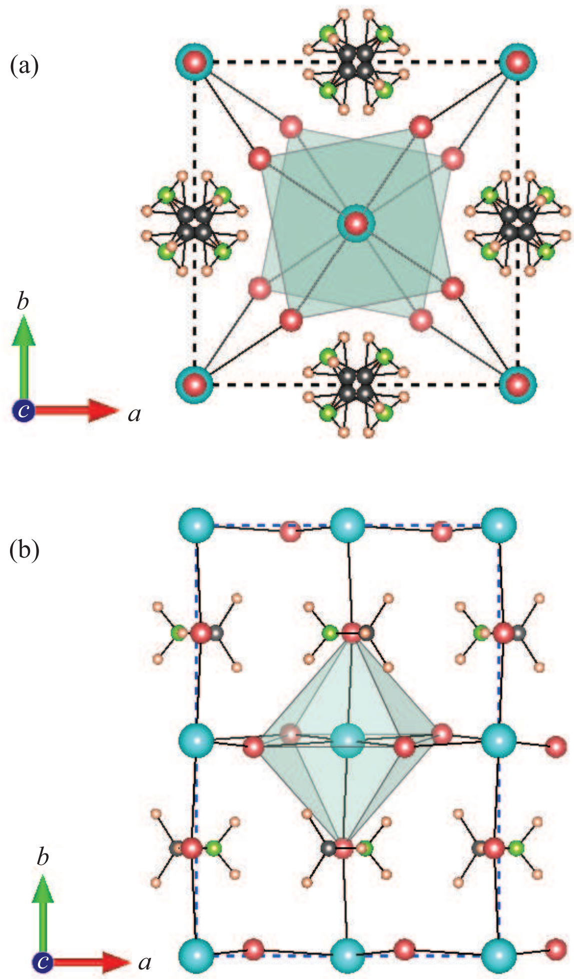

Рис. 4. (Цветной отнлайн) Структура перовскита $CH_3NH_3PbI_3$ в плоскости (ab) в двух структурных фазах: (a) – тетрагональная; (b) – орторомбическая. Голубые шары – атомы Pb, красные – атомы I, зеленые – атомы C, черные – атомы N, желтые – атомы H. В тетрагональной фазе показаны 4 возможных ориентаций катиона $(CH_3NH_3)^+$

Обнаруженное в монокристалле $CH_3NH_3PbI_3$ аномальное поведение магнитной восприимчивости вблизи температуры структурного фазового перехода ($T_c = 160\,K$) свидетельствует о корреляции происходящих при фазовом переходе структурных изменений с магнитным состоянием системы. При переходе из тетрагональной в орторомбическую фазу происходит вращение октаэдров PbI_6 с изменением углов Pb-I-Pb, а также имеет место окончательное упорядочение $(CH_3NH_3)^+$ катионов с выстраиванием связи C-N вдоль оси <110> в искаженной примитивной ячейке [11] (рис. 4). Происходящие при структурных фазовых превращениях наклоны октаэдров с выстраиванием органических катионов вдоль определенных кристаллографических направлений могут приводить к изменению g-тензора в разных фазах и, следовательно, изменять объемную намагниченность. Подобные эффекты наблюдались, например, в слоистом металл-органическом соединении $(C_2H_5NH_3)2CuCl_4$ [17]. Изменение углов Pb-I-Pb при структурном переходе также должно влиять на магнитные свойства перовскита $CH_3NH_3PbI_3$, так как магнетизм связан с дефектами, являющимися структурными единицами, образующими эти углы. Структурная перестройка при фазовом переходе влияет и на диамагнитное поведение намагниченности, которое имеет место при перпендикулярной ориентации магнитного поля относительно плоскости (001) (рис. 2 и 3). Проявление сильной магнитной анизотропии при изменении ориентации магнитного поля относительно плоскости (001), возможно, связано с неоднородным распределением вакансионных дефектов, в большей мере присутствующих на поверхности образца, чем в объеме, вследствие деградации перовскита $CH_3NH_3PbI_3$ под влиянием влаги и света. Поэтому при ориентации магнитного поля параллельно плоскости (001) мы обнаружили ферромагнитное поведение намагниченности, в то время как при ориентации магнитного поля перпендикулярно к плоскости (001) вклад в намагниченность в основном определяется объемом образца с меньшим количеством дефектов данного типа, что и приводит к диамагнитному поведению, характерному для бездефектного кристалла $CH_3NH_3PbI_3$ [15].

Таким образом, можно сделать следующее заключение. Исследование магнитных свойств монокристаллов гибридных перовскитов $CH_3NH_3PbI_3$ выявило существование ферромагнетизма при параллельной ориентации магнитного поля относительно кристаллографической плоскости (001). Температура перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние оказалась равна 115 K, что намного ниже температуры Кюри–Вейса, равной 280 K, определенной из линейной подгонки обратной восприимчивости, это свидетельствует о значительном структурном беспорядке в системе. При перпендикулярной ориентации поля относительно плоскости (001) наблюдалось диамагнитное поведение, указывающее на проявление сильной магнитной анизотропии. Вблизи структурного фазового перехода из тетрагональной в орторомбическую фазу в монокристаллах $CH_3NH_3PbI_3$ обнаружены особенности на температурных зависимостях магнитной восприимчивости для разных направлений поля, что свидетельствует о корреляции магнитных свойств гибридных перовскитов со структурой. Значение эффективного магнитного момента для продольной ориентации магнитного поля относительно плоскости (001) оказалось различным в разных структурных фазах и составило $0.76\mu_B$ в тетрагональной фазе и $0.39\mu_B$ в орторомбической. Возможной причиной обнаруженного ферромагнетизма в перовските $CH_3NH_3PbI_3$ является наличие вакансий свинца.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант # 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024).

1. K. Wanga, D. Yanga, C. Wua, M. Sanghadasab, and Sh. Priya, Prog. Mater. Sci. **106**, 100580 (2019).
2. Z. Chen, B. Turedi, A. Y. Alsalloum, C. Yang, X. Zheng, I. Gereige, A. AlSaggaf, O. F. Mohammed, and O. M. Bark, ACS Energy Lett. **4**, 1258 (2019).
3. S. D. Stranks and H. J. Snaith, Nat. Nanotechnol. **10**, 391 (2015).
4. J. S. Manser, J. A. Christians, and P. V. Kamat, Chem. Rev. **116**, 12956 (2016).
5. A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T.-W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith, and R. J. Nicholas, Nat. Phys. **11**, 582 (2015).
6. Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, and J. Huang, Science **347**, 967 (2015).
7. D. W. deQuilettes, K. Frohna, D. Emin, T. Kirchartz, V. Bulovic, D. S. Ginger, and S. D. Stranks, Chem. Rev. **119**, 11007 (2019).
8. К. С. Секербаев, Г. К. Мусабек, Н. С. Покрышкин, В. Г. Якунин, Е. Т. Таурбаев, Е. Шабдан, Ж. Н. Утегулов, В. С. Чирвоный, В. Ю. Тимошенко, Письма в ЖЭТФ **114**, 515 (2021).
9. A. V. Andrianov, A. N. Aleshin, and L. B. Matyushkin, JETP Lett. **109**, 28 (2019).
10. A. Poglitsch and D. Weber, J. Chem. Phys. **87**, 6373 (1987).
11. M. T. Weller, O. J. Weber, P. F. Henry, A. M. Di Pumpo, and T. C. Hansen, Chem. Commun. **51**, 4180 (2015).
12. P. S. Whitfield, N. Herron, W. E. Guise, K. Page, Y. Q. Cheng, I. Milas, and M. K. Crawford, Sci. Rep. **6**, 35685 (2016).
13. I. V. Zhevstovskikh, N. S. Averkiev, M. S. Sarychev, O. I. Semenova, V. A. Golyashov, and O. E. Tereshchenko, J. Phys.: Condens. Matter **33**, 045403 (2021).
14. A. Stroppa, C. Quarti, F. De Angelis, and S. Picozzi, J. Chem. Phys. Lett. **6**, 2223 (2015).
15. B. Bandyopadhyay, H. Luitel, S. Sil, J. Dhar, M. Chakrabarti, P. Nath, P. P. Ray, and D. Sanyal, Phys. Rev. B **101**, 094417 (2020).
16. B. Náfrádi, P. Szirmai, M. Spina, H. Lee, O. V. Yazyev, A. Arakcheeva, D. Chernyshov, M. Gibert, L. Forró, E. Horváth, Nat. Commun. **7**, 13406 (2016).
17. P. Šenjug, J. Dragović, M. Kalanj, F. Torić, M. Rubčić, and D. Pajić, J. Magn. Magn. Mater. **479** 144 (2019).
18. F. Lou, T. Gu, J. Ji, J. Feng, H. Xiang, and A. Stroppa, npj Comput. Mater. **6** 114 (2020).
19. S. Moshat, H. Luitel, and D. Sanyal, J. Magn. Magn. Mater. **519**, 167463 (2021).
20. M. Luo and Y. H. Shen, JETP Lett. **112**, 58 (2020).
21. Е. С. Юданова, Т. А. Дуда, О. Е. Терещенко, О. И. Семенова, Журнал структурной химии **58**, 1617 (2017).
22. V. E. Anikeeva, O. I. Semenova, and O. E. Tereshchenko, J. Phys.: Conf. Ser. **1124**, 041008 (2018).
23. S. Sil, H. Luitel, J. Dhar, M. Chakrabarti, P. P. Ray, B. Bandyopadhyay, and D. Sanyal, Phys. Lett. A **384**, 126278 (2020).
24. I. V. Zhevstovskikh, N. S. Averkiev, M. S. Sarychev, O. I. Semenova, and O. E. Tereshchenko, J. Phys. D: Appl. Phys. **55**, 095105 (2022).