

RESÜMEE

Hübriidperovkiit metüülammoonium plii trijodiid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) on ärganud kasvavat teaduslikku huvi peale selle identifitseerimist tõhusa ja odava fotogalvaanilise materjalina. Olulised küsimused, mis puudutavad materjali struktuuri stabiilsust ja orgaanilise molekuli orientatsiooni mõju füüsikalistele omadustele, on endiselt vastuseta. Täielik $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ struktuuri kirjeldus on raskendatud hübriidperovskiidi olemusliku keerukuse ja röntgendifraktsiooni tehnikate piiratud võimaluste tõttu. Foonospektri täielikku kirjeldust on seni tehtud ühes artiklis.

Käesolevas magistritöös „Ortorombiliste $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskiidide elektron- ja foononomaduste *ab initio* arvutused“ on esitatud materjali põhilised füüsikalised omadused. Töö koosneb kolmest peatükist. Esimeses iseloomustatakse perovskiidide struktuurilisi ja füüsikalisi omadusi ning rakenduste võimalusi tuginedes avaldatud teadustöödele. Edasi keskendutakse arvutuste teoreetilistele alustele ja töös kasutatud modelleerimispakettidele. Viimases peatükis kirjeldatakse arvutuste meetodeid ja esitatakse ortorombilise $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ põhiliste füüsikaliste omaduste arvutuste tulemusi: optimeeritud kristallstruktuuri kirjeldust, elektroonilise ja foononstruktuuri iseloomustust. Kvalitatiivse hinnangu saamiseks on kõik tulemused võrreldud teiste autorite poolt teostatud teoreetiliste arvutuste ja eksperimentidega. Kristall- ja elektronstruktuuri arvutused on teostatud VASP koodiga STALLO superarvutil (Tromsø Ülikool, Norra), foononarvutuste jaoks on kasutatud Phonopy koodi.

Ortorombilise $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ kristallstruktuuri optimeerimiseks on rakendatud PBE/GGA, HSE06 ja optB86b+vdWDF funktsionaale, mis annavad rahuldavaid võreparameetrite väärtusi. Arvutuste täpsem tulemus optB86b+vdWDF funktsionaaliga viitab nõrga vastasmõju olulisusele orgaanilise ja anorgaanilise komponendi vahel.

Elektroonilise struktuuri arvutused näitavad, et ortorombilise $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ puhul on tegemist otsese keelutsooniga Γ punktis. optB86b+vdWDF ja PBE/GGA annavad keelutsooni laiuks vastavalt 1.67 ja 1.79 eV kooskõlas eksperimentaalsete andmetega 1.61-1.72 eV. HSE06 funktsionaal annab ootuspäraselt laiemat keelutsooni 2.39 eV, kuna arvutustes ei arvestata spinn-orbitaalse vastasmõjuga, mis muudab keelutsooni kitsamaks. HSE06 korral on see vajalik. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ülemine valentstsoon koosneb enamasti I 5p, alumine juhtivustsoon Pb 6p orbitaalidest. CH_3NH_3 molekul ei panusta $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ optoelektronilistesse omadustesse ning ei interakteeru tugevalt anorgaanilise struktuuriga. H s- ning N ja C p-elektronide vahel on tugev kovalentne side, mis viitab sp-hübridisatsioonile. Orgaaniline molekul CH_3NH_3 on elektroonilises mõttes hübrid-perovskiidides tugevasti lokaliseeritud.

Võredünaamika arvutused on tehtud harmoonilises lähenduses. Imaginaarsete moodide olemasolu Brillouini tsooni piiril viitab anharmonismile, mis on iseloomulik perovskiidide struktuurile. Foononite arvutused Γ punktis näitavad, et Phonopy ja VASP annavad sarnaste sagedustega võnkumiste spektrit. Madala sagedusega <10 THz piirkond on seotud Pb ja I raskete aatomite võnkumistega alavõres. Võnkesagedused >10 THz on tugevasti lokaliseeritud ning on seotud CH_3NH_3 molekulite sisemolekulaarsete võnkumistega. Foononite TDOS arvutused langevad kokku Brivio *et al.* tulemustega.

Käesoleva töö tulemused on kooskõlas modelleerimis- ja eksperimentaaltöödega, seega baasarvutusi võib pidada usaldusväärseteks. Ortorombilise $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ kristallstruktuuri optimeerimist peab teostama ettevaatlikult, kuna ebapiisav võre optimeerimine võib tekitada probleeme foononite arvutustes. PBE/GGA ja optB86b+vdWDF funktsionaalid näitavad ennast hästi, alternatiivina võib kasutada HSE06+SO, kuid see tõstab arvutusaega. Arvutatud foononsageduste andmed võivad olla kasutatud kristalli optilise spektri analüüsil. Antud töö võimaldab jätkata laiemat uurimistööd täpsemate arvutustega ning võib olla kasutatud juhendina põhiarvutuste tegemiseks.