

## Khảo sát tính chất của tinh thể perovskite $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbCl_4$ chế tạo bằng phương pháp bay hơi siêu bão hòa

Nguyễn Đức Hiếu<sup>1</sup>, Nguyễn Quang Thuấn<sup>1</sup>, Bùi Thanh Tùng<sup>1</sup>, Đào Phúc Định<sup>1</sup>,  
Lê Long Biên<sup>1</sup>, Nguyễn Duy Hiệp<sup>1</sup>, Nguyễn Thế Thành Luân<sup>1</sup>,  
Nguyễn Thị Minh Hồng<sup>1</sup>, Phạm Đức Thắng<sup>1,2</sup>, Nguyễn Huy Tiệp<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội.

<sup>2</sup>Viện Nghiên cứu nano và Khoa Khoa học và Kỹ thuật vật liệu, Trường Đại học Phenikaa.

\*Email: tiepnh@vnu.edu.vn

Nhận bài: 30/8/2022; Hoàn thiện: 06/11/2022; Chấp nhận đăng: 28/11/2022; Xuất bản: 23/12/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.FEE.2022.303-308>

### TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày nghiên cứu về một số tính chất của đơn tinh thể  $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbCl_4$  (ký hiệu là PEAPbCl) chế tạo bằng phương pháp bay hơi siêu bão hòa ở nhiệt độ phòng. Cấu trúc tinh thể, tính chất quang, nhiệt độ thay đổi trạng thái và tính chất sắt điện của vật liệu được khảo sát thông qua các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ UV-Vis và phổ huỳnh quang (PL), nhiệt trọng lượng - nhiệt quét vi sai (TGA - DSC), đường cong điện trở (P-E) tương ứng. Kết quả nghiên cứu cho thấy PEAPbCl có cấu trúc tinh thể hệ đơn tà thuộc nhóm không gian  $C 2/m$  với ưu tiên tinh thể (n00) với  $n = 4, 6, 8, \dots$  có độ rộng vùng cấm  $E_g \approx 3.54$  eV và phát huỳnh quang ánh sáng trắng. Vật liệu chuyển pha ở nhiệt độ  $T_c \approx 150$  °C và phân hủy ở nhiệt độ lớn hơn 200 °C. Đường cong điện trở cho thấy vật liệu có tính sắt điện. Nghiên cứu này cho thấy tiềm năng sử dụng vật liệu PEAPbCl trong các ứng dụng chuyển hóa và tích trữ năng lượng dựa trên đặc tính sắt điện thú vị của loại vật liệu này.

**Từ khóa:** Tinh thể perovskite;  $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbCl_4$ ; Bay hơi siêu bão hòa; Vật liệu sắt điện.

### 1. MỞ ĐẦU

Các perovskite lai vô cơ - hữu cơ (HOIP) 2 chiều (2D) gần đây đã nổi lên như là vật liệu hứa hẹn nhất cho các ứng dụng quang điện tử như pin mặt trời, laser, điốt phát quang và bộ tách sóng quang. Các vật liệu HOIP này có công thức chung là  $A_2MX_4$ , trong đó A là các cation hữu cơ ( $HC(NH_2)_2^+$ ,  $C_6H_5C_2H_4NH_2^+$ , ...), M là các cation kim loại ( $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , ...) và X là các anion thuộc nhóm halogen ( $Cl^-$ ,  $Br^-$  hoặc  $I^-$ ) [1-5]. Với cấu trúc đặc trưng perovskite, những vật liệu này được kỳ vọng sẽ sở hữu tính áp điện và sắt điện vượt trội. Tuy nhiên, trong thực tế có rất ít các nghiên cứu công bố về tính sắt điện của loại perovskite này. Theo Benedek và các đồng nghiệp, sự biến dạng cấu trúc trong vật liệu perovskite là yếu tố chính quyết định tính sắt điện của chúng. Ngược lại, sự dao động của các cation đi kèm với các phép quay bát diện trong cấu trúc tinh thể của vật liệu đóng một vai trò rất lớn trong việc triệt tiêu tính sắt điện trong các vật liệu này. Vào năm 2015 trên tạp chí Nature Communications, nhóm Liao đã là một trong những nhóm đầu tiên báo cáo tính chất sắt điện của đơn tinh thể Benzylammonium Chì Clorua đơn tinh thể có độ phân cực điện bão hòa là  $P_s = 13$   $\mu C/cm^2$  và nhiệt độ Curie  $T_c = 438$  K với độ rộng vùng cấm 3,65 eV. Các tinh thể được tổng hợp bằng cách làm bay hơi chậm dung dịch ở 363 K sử dụng N, N-dimethylformamide (DMF) làm dung môi [6].

Lựa chọn dung môi thích hợp là một vấn đề quan trọng quyết định quá trình tăng trưởng tinh thể và chất lượng của chúng. Đối với perovskite gốc chì, 3 dung môi được sử dụng phổ biến nhất là  $\gamma$ -butyrolactone (GBL), dimethyl formamide (DMF) và dimethyl sulphoxide (DMSO) [7]. Đối với sự kết tinh HOIP nền  $PbI_2$  và  $PbBr_2$ , thì GBL và DMF đã được sử dụng rộng rãi, vì những dung môi hữu cơ này có thể giảm thiểu sự tương tác giữa các ion trong quá trình tinh thể tăng trưởng. Đối với HOIP nền  $PbCl_2$  thì DMF có thể được sử dụng làm dung môi trong quá trình hình thành tinh thể [8, 9]. Tuy nhiên, dung dịch tiền chất bão hòa ở nồng độ rất thấp dẫn đến quá

trình kết tinh hiệu quả thấp. Trong khi đó, DMSO có thể hòa tan tốt tất cả các HOIP nên  $PbI_2$ ,  $PbBr_2$  và  $PbCl_2$ . Hơn nữa, độ hòa tan của  $PbCl_2$  trong DMSO cao hơn nhiều so với trong DMF, điều này có lợi cho việc cải thiện tính đồng nhất của vật liệu perovskite [10, 11]. Zhang và các cộng sự đã báo cáo rằng dung dịch HOIP nên  $PbCl_2$  sử dụng dung môi DMSO đã cải thiện đáng kể tính chất màng mỏng dẫn đến hình thái không có vết nứt và tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng của mẫu trong khi vẫn giữ nguyên cấu trúc tinh thể của nó [8]. Vì vậy, DMSO có thể là dung môi thích hợp cho quá trình kết tinh PEPC.

Về mặt chế tạo, phương pháp chống kết tinh bằng hơi dung môi (AVC) thường được sử dụng để tăng trưởng các tinh thể HOIP 2D. Trong phương pháp AVC, một chất chống dung môi thích hợp được khuếch tán chậm vào dung dịch có chứa các tiền chất tinh thể, dẫn đến sự hình thành của đơn tinh thể [12]. Bằng cách sử dụng phương pháp AVC với dung môi là DMF và chất chống dung môi là nitromethane, Eijk và các đồng tác giả đã điều chế tinh thể perovskite hai chiều trong suốt không màu, viết tắt là PhEPbBr<sub>4</sub>, tinh thể cho các ứng dụng nhấp nháy (sintillation) [13]. Các tinh thể PhEPbBr<sub>4</sub> ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>) kích thước 5 × 6 × 1 mm<sup>3</sup> thu được sau hai tháng tăng trưởng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo tinh thể HOIP 2D có công thức (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub> (hay PEAPbCl) bằng một phương pháp nhiệt độ phòng với tên gọi phương pháp bay hơi siêu bão hòa sử dụng DMSO làm dung môi. Vật liệu sau khi chế tạo xong được đo đạc và khảo sát về cấu trúc tinh thể, tính chất quang, nhiệt, điện, sắt điện như sẽ trình bày ở phần sau.

## 2. THỰC NGHIỆM

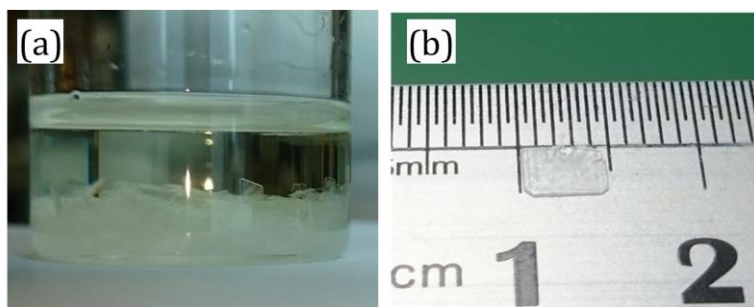
Các hóa chất Chì Clorua -  $PbCl_2$  (≥98%), 2-Phenylethylamin hydroclorua - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>.HCl (99%) và Dimethyl Sulfoxide - DMSO (99,9%) sử dụng trong nghiên cứu này được mua từ Sigma Aldrich, tất cả các muối và dung môi được dùng trực tiếp mà không cần tinh chế thêm.

Để tổng hợp đơn tinh thể PEAPbCl, dung dịch tiền chất với nồng độ 1M chứa  $PbCl_2$  và C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>.HCl với tỷ lệ mol 1 : 2 được khuấy đều trong dung môi DMSO ở 50 °C trong 2 giờ. Lượng dung môi và muối được điều chỉnh sao cho dung dịch tiền chất luôn ở trạng thái siêu bão hòa. Sau đó, dung dịch được lọc bằng bộ lọc PTFE với kích thước lỗ 0,2 μm và đặt trong các lọ thủy tinh ở nhiệt độ phòng trong điều kiện môi trường bình thường với nắp cốc mở để dung môi có thể bay hơi. Các tinh thể nhỏ dạng tấm mỏng thu được sau 5 phút. Các tinh thể sử dụng trong các phép đo với kích thước 3 × 5 mm được tổng hợp sau 6 giờ.

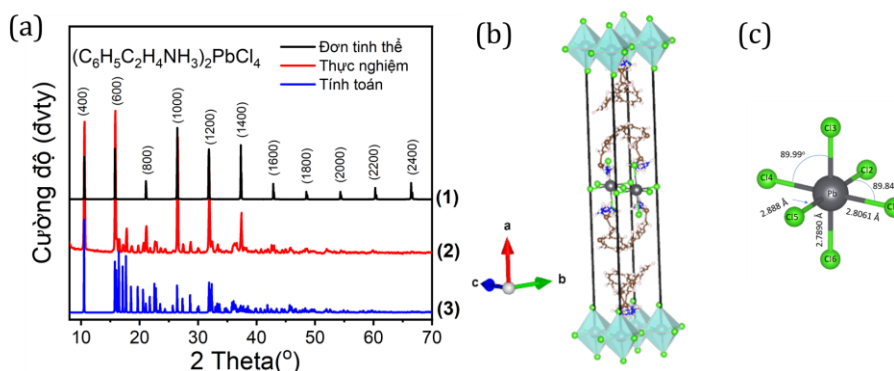
Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được khảo sát bằng máy đo nhiễu xạ tia X Bruker-AXS D8 Advance với bước sóng  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$ ) trong khoảng  $2\theta = 10 - 80^\circ$  với bước tăng 0,05° và thời gian đo 0,5 giây mỗi bước. Phổ huỳnh quang (PL) được thu thập bằng máy đo phổ Acton, Spectra Pro 2500i với nhiệt độ từ 77 K tới 300 K. Phổ hấp thụ của đơn tinh thể được thực hiện bằng máy quang phổ UV-Vis-NIR Shimadzu UV3600. Cấu trúc tinh thể của vật liệu được mô phỏng bằng phần mềm VESTA. Đường cong điện trở được đo bằng thiết bị Precision LC Radiant, tiến hành ở nhiệt độ phòng tại tần số 200 Hz. Nhiệt quét vi sai (DSC) được ghi lại trên DSC Q10 ở tốc độ 5 °C/phút trong phạm vi nhiệt độ từ 10 °C đến 170 °C dưới luồng N<sub>2</sub> tốc độ 50 mL/phút. Nhiệt trọng lượng (TGA) được thực hiện trên TGA Q500 ở tốc độ 5 °C/phút với nhiệt độ từ 10 °C đến 700 °C dưới luồng không khí tốc độ 60 mL/phút.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 mô tả ảnh chụp của mẫu tinh thể PEAPbCl chế tạo được. Các tinh thể được hình thành bên trong lọ thủy tinh chứa dung dịch tiền chất với hình dạng và kích thước tương đối đồng nhất (hình 1a). Hình 1b cho thấy các mẫu tinh thể PEAPbCl thu được sau 6 giờ có dạng hình hộp chữ nhật mỏng với kích thước 3 × 5 mm<sup>2</sup> và chiều dày khoảng 200 μm. Tinh thể có màu trong suốt và tương đối đàn hồi. Để hiểu rõ hơn về cấu trúc tinh thể của mẫu chế tạo được, chúng tôi tiến hành khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.



**Hình 1.** Ảnh chụp các mẫu tinh thể PEAPbCl bằng phương pháp bay hơi siêu bão hòa: (a) các mẫu tinh thể trong dung dịch tiền chất của DMSO và (b) mẫu tinh thể sau 6 giờ chế tạo.

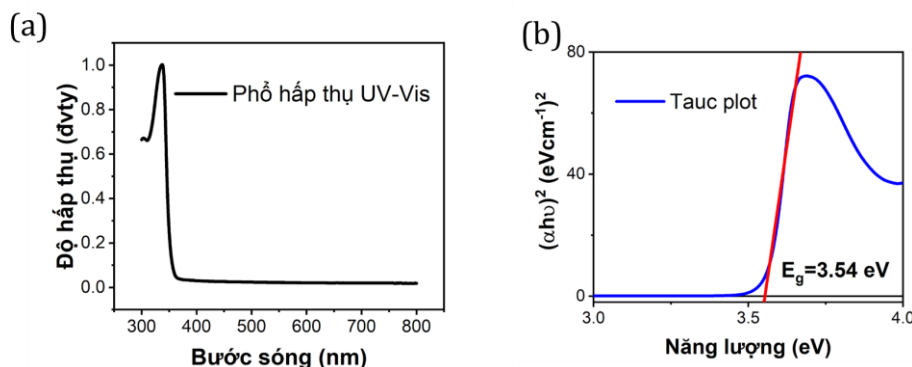


**Hình 2.** (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tinh thể PEAPbCl (đường số 1), mẫu bột tinh thể (đường số 2) và đường tính toán mô phỏng (đường số 3). (b) Cấu trúc ô đơn vị của PEAPbCl. (c) Cấu trúc phóng to của 1 bát diện  $PbCl_6$ .

Hình 2a biểu diễn giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tinh thể PEAPbCl (đường màu đen) được thực hiện bằng cách sử dụng trực tiếp mặt tinh thể làm mặt phản xạ tia X tới cảm biến. Đường màu đỏ là giản đồ của mẫu tinh thể đã được nghiền nhỏ. Khi so sánh với đường tính toán mô phỏng (đường màu xanh) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của mẫu bột hoàn toàn trùng khớp với các đỉnh nhiễu xạ tính toán. Đối với giản đồ nhiễu xạ của mẫu đơn tinh thể, ta thấy tất cả các đỉnh ở  $2\theta \approx 10,48^\circ; 15,74^\circ; 21,04^\circ; 26,38^\circ; 31,79^\circ; 37,3^\circ; 42,84^\circ; 48,64^\circ; 54,47^\circ; 60,45^\circ$  và  $66,44^\circ$  hoàn toàn trùng khớp với đường tính toán. Các đỉnh này tương ứng với định hướng tinh thể (400), (600), (800), (1000), (1200), (1400), (1600), (1800), (2000), (2200) và (2400). Do sự trùng khớp giữa kết quả thực nghiệm và kết quả mô phỏng, có thể khẳng định rằng mẫu chế tạo được là đúng tỷ lệ và là đơn tinh thể có chất lượng tinh thể cao với định hướng tinh thể ưu tiên (n00), với  $n = 4, 6, 8, \dots$ . Kết quả tính toán mô phỏng cho thấy đơn tinh thể PEAPbCl chế tạo được có cấu trúc tinh thể đơn tà thuộc nhóm không gian  $C 2/m$  với các hằng số mạng là:  $a = 33,816 \text{ \AA}; b = 5,61210 \text{ \AA}; c = 5,57800 \text{ \AA}; \alpha = \gamma 90^\circ; \beta = 93,69^\circ; \gamma = 90^\circ, V = 1056.3915 \text{ \AA}^3$ , phù hợp với kết quả đã được công bố [14]. Hình 2b mô phỏng cấu trúc một ô đơn vị của PEAPbCl bao gồm 10 bát diện  $[PbCl_6]$  nằm ở 8 góc và chính giữa của ô đơn vị được liên kết với nhau bởi các chuỗi amin  $C_6H_5C_2H_4NH_3$ . Cấu trúc chi tiết của 1 ô bát diện  $[PbCl_6]$  được mô tả ở hình 2c, gồm 1 nguyên tử Pb nằm chính giữa, bao quanh bởi 6 nguyên tử Cl. Khoảng cách giữa Pb – Cl1 là  $2,8061 \text{ \AA}$ ; giữa Pb – Cl5 là  $2,888 \text{ \AA}$ ; giữa Pb – Cl6 là  $2,7890 \text{ \AA}$ . Góc giữa các nguyên tử Cl1 – Pb – Cl2 là  $89,84^\circ$ , giữa Cl2 – Pb – Cl3 là  $92,41^\circ$ , giữa Cl3 – Pb – Cl4 là  $89,99^\circ$ .

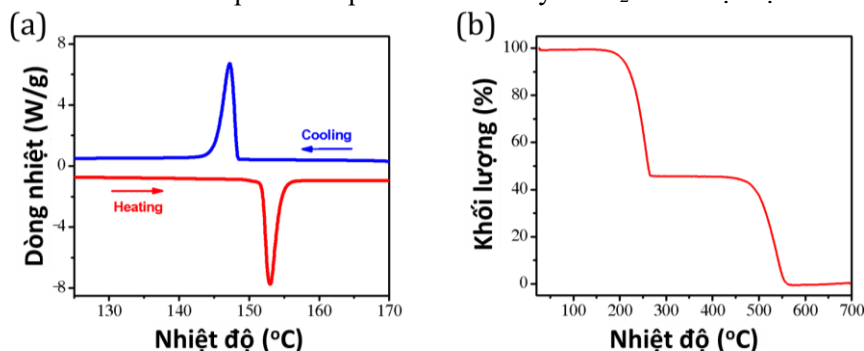
Đặc tính quang của vật liệu được khảo sát thông qua phổ hấp thụ UV-Vis như được biểu diễn ở hình 3 (a). Phổ hấp thụ cho thấy vật liệu cho truyền qua hầu hết các bước sóng trong dải nhìn thấy và có một đỉnh hấp thụ mạnh ở bước sóng khoảng  $350 \text{ nm}$ . Kết quả này phù hợp với ảnh chụp mẫu tinh thể trong suốt như quan sát được ở phần trên. Để có thể biết được chính xác độ

rộng vùng cấm của vật liệu  $E_g$ , chúng tôi đã tiến hành vẽ đồ thị Tauc Plot của  $(\alpha h\nu)^2$  theo giá trị  $E_g$ , với dữ liệu được lấy từ kết quả phổ hấp thụ UV-Vis như trình bày ở hình 3b. Từ đồ thị Tauc plot này, giá trị độ rộng vùng cấm được xác định là  $E_g = 3,54$  eV, hoàn toàn phù hợp với các kết quả đã công bố [15].



**Hình 3.** (a) Phổ hấp thụ UV-Vis của đơn tinh thể PEAPbCl. (b) Đồ thị Tauc plot tương ứng.

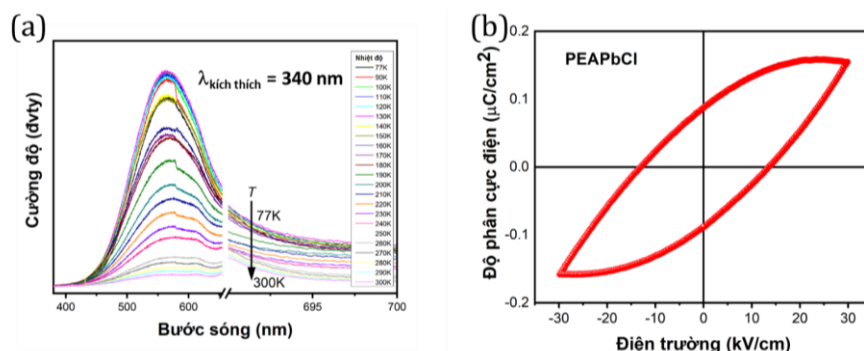
Phổ nhiệt quét vi sai (DSC) và phổ nhiệt trọng lượng (TG) của đơn tinh thể PEAPbCl được trình bày lần lượt ở hình 4a và 4b. Dưới tác dụng của nhiệt, sự phân hủy vật liệu được diễn ra theo 2 bước (hình 4b). Lần giảm khối lượng đầu tiên, bắt đầu từ khoảng 190 °C, cho thấy sự mất rất lớn của Cl và các hợp chất hữu cơ như HCl và PEA. Ở nhiệt độ cao hơn, sự giảm khối lượng thứ hai có thể liên quan đến quá trình đốt cháy  $PbCl_2$  với nhiệt độ > 500 °C.



**Hình 4.** (a) Phổ nhiệt quét vi sai (DSC) và (b) phổ nhiệt trọng lượng (TG) của đơn tinh thể PEAPbCl.

Các đường cong trong phổ nhiệt quét vi sai hình 4a cho thấy xuất hiện đỉnh ở 153 °C cho quá trình làm nóng và 147,1 °C cho quá trình làm mát. Do tại nhiệt độ này, vật liệu vẫn chưa bị phân hủy do nhiệt, chúng tỏ vật liệu đơn tinh thể PEAPbCl có một sự chuyển pha tinh thể tại nhiệt độ này. Như vậy, ta có thể xác định vật liệu đơn tinh thể PEAPbCl có nhiệt độ chuyển pha khoảng  $T_C \approx 150$  °C.

Phổ huỳnh quang theo nhiệt độ từ 77 - 300 K với ánh sáng kích thích bước sóng 340 nm được biểu diễn ở hình 5a. Trái ngược với đỉnh hấp thụ sắc nét như đã quan sát được, đơn tinh thể PEAPbCl cho thấy phát xạ huỳnh quang ánh sáng trắng dải rộng với cường độ mạnh và tập trung ở khoảng bước sóng 500 - 600 nm, với phát xạ rìa dải không đáng kể. Sự phát xạ ánh sáng trắng của nhiều loại HOIP 2D đã được phát hiện và nghiên cứu kỹ lưỡng, thường được cho là do kết quả của sự ghép nối mạng exciton mạnh mẽ trong hệ thống perovskite 2D, cụ thể là sự phát xạ exciton tự mắc kẹt. Do mạng tinh thể bị biến dạng cao so với trạng thái cơ bản bởi sự ghép nối exciton-phonon mạnh, nên sự phát xạ exciton tự mắc kẹt có thể rất rộng và không có tính năng trái ngược với những exciton tự do [16-18]. Sự phát xạ exciton tự do không đáng kể cho thấy sự tự bẫy của các exciton tự do phải siêu nhanh và không có rào cản [18].



**Hình 5.** (a) Phổ huỳnh quang theo nhiệt độ từ 77 - 300 K và (b) Đường cong điện trở  $P(E)$  của vật liệu đơn tinh thể PEAPbCl.

Hình 5b biểu diễn đường cong điện trở  $P(E)$  của vật liệu. Đường cong điện trở cho thấy vật liệu có tính sắt điện với độ phân cực bão hòa  $P_s = 0,16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , độ phân cực dư  $P_r = 0,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  và lực kháng từ  $H_c = 14 \text{ kV}/\text{cm}$ . Kết quả này cho thấy tiềm năng phát triển vật liệu sắt điện, áp điện dựa trên vật liệu perovskite lai vô cơ – hữu cơ trong các lĩnh vực biến đổi và tích trữ năng lượng sạch.

#### 4. KẾT LUẬN

Trong bài báo này, chúng tôi đã chế tạo thành công các mẫu đơn tinh thể Perovskite lai vô cơ - hữu cơ PEAPbCl kích thước  $3 \times 5 \text{ mm}^2$  và chiều dày khoảng  $200 \mu\text{m}$  sau 6 giờ chế tạo bằng phương pháp bay hơi siêu bão hòa. Kết quả nghiên cứu cho thấy PEAPbCl có cấu trúc tinh thể hệ đơn tà thuộc nhóm không gian C 2/m với ưu tiên tinh thể (n00) với  $n = 4, 6, 8, \dots$  có độ rộng vùng cấm  $E_g \approx 3,54 \text{ eV}$ . Vật liệu có thể bền nhiệt đến khoảng  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  và có một nhiệt độ chuyển pha tại  $T_c \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vật liệu thể hiện tính chất sắt điện và phát huỳnh quang ánh sáng trắng, mở ra tiềm năng mới cho các ứng dụng về biến đổi tích trữ năng lượng và các ứng dụng về đặc tính quang-sắt điện/áp điện đầy tiềm năng.

*Lời cảm ơn:* Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài mã số CN22.01 của trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. Kojima, Teshima, K., Shirai, Y., and Miyasaka, T., "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells", Journal of the American Chemical Society, vol. 131, no. 17, 6050-6051, (2009).
- [2]. J. Burschka, Pellet, N., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., and Grätzel, M., "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells", Nature, vol. 499, no. 7458, 316-319, (2013).
- [3]. H. Zhu, Fu, Y., Meng, F., Wu, X., Gong, Z., Ding, Q., Gustafsson, M. V., Trinh, M. T., Jin, S., and Zhu, X. Y., "Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors", Nat Mater, vol. 14, no. 6, 636-642, (2015).
- [4]. G. Xing, Mathews, N., Sun, S., Lim, S. S., Lam, Y. M., Grätzel, M., Mhaisalkar, S., and Sum, T. C., "Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ", Science, vol. 342, no. 6156, 344-347, (2013).
- [5]. S. Yakunin, Sytnyk, M., Kriegner, D., Shrestha, S., Richter, M., Matt, G. J., Azimi, H., Brabec, C. J., Stangl, J., Kovalenko, M. V., and Heiss, W., "Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites", Nat Photon, vol. 9, no. 7, 444-449, (2015).
- [6]. W.-Q. Liao, Zhang, Y., Hu, C.-L., Mao, J.-G., Ye, H.-Y., Li, P.-F., Huang, S. D., and Xiong, R.-G., "A lead-halide perovskite molecular ferroelectric semiconductor", Nature Communications, vol. 6, no. 7338, (2015).
- [7]. M. I. Saidaminov, Abdelhady, A. L., Maculan, G., and Bakr, O. M., "Retrograde solubility of

- formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth*", Chemical Communications, vol. 51, no. 100, 17658-17661, (2015).
- [8]. Z. Zhang, Yue, X., Wei, D., Li, M., Fu, P., Xie, B., Song, D., and Li, Y., "DMSO-based PbI<sub>2</sub> precursor with PbCl<sub>2</sub> additive for highly efficient perovskite solar cells fabricated at low temperature", RSC Advances, vol. 5, no. 127, 104606-104611, (2015).
- [9]. S. Zhang, Audebert, P., Wei, Y., Lauret, J.-S., Galmiche, L., and Deleporte, E., "Synthesis and optical properties of novel organic-inorganic hybrid UV (R-NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub> semiconductors", Journal of Materials Chemistry, vol. 21, no. 2, 466-474, (2011).
- [10]. Y. Wu, Islam, A., Yang, X., Qin, C., Liu, J., Zhang, K., Peng, W., and Han, L., "Retarding the crystallization of PbI<sub>2</sub> for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition", Energy & Environmental Science, vol. 7, no. 9, 2934-2938, (2014).
- [11]. N. J. Jeon, Noh, J. H., Kim, Y. C., Yang, W. S., Ryu, S., and Seok, S. I., "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells", Nat Mater, vol. 13, no. 9, 897-903, (2014).
- [12]. Y. Fang, Dong, Q., Shao, Y., Yuan, Y., and Huang, J., "Highly narrowband perovskite single-crystal photodetectors enabled by surface-charge recombination", Nat Photon, vol. 9, no. 10, 679-686, (2015).
- [13]. C. W. E. v. Eijk, Haas, J. T. M. d., Rodnyi, P. A., Khodyuk, I. V., Shibuya, K., Nishikido, F., and Koshimizu, M. Scintillation properties of a crystal of (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>, 2008 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record, pp. 3525-3528, (2008).
- [14]. M. Braun and Frey, W., "Crystal structure of bis(2-phenylethylammonium) lead tetrachloride, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Pb", Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures, vol. 214, no. 3, 337-338, (1999).
- [15]. S. Yang, Niu, W., Wang, A.-L., Fan, Z., Chen, B., Tan, C., Lu, Q., and Zhang, H., "Ultrathin Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Nanosheets with Bright, Tunable Photoluminescence and High Stability", Angewandte Chemie International Edition, vol. 56, no. 15, 4252-4255, (2017).
- [16]. E. R. Dohner, Hoke, E. T., and Karunadasa, H. I., "Self-Assembly of Broadband White-Light Emitters", Journal of the American Chemical Society, vol. 136, no. 5, 1718-1721, (2014).
- [17]. E. R. Dohner, Jaffe, A., Bradshaw, L. R., and Karunadasa, H. I., "Intrinsic White-Light Emission from Layered Hybrid Perovskites", Journal of the American Chemical Society, vol. 136, no. 38, 13154-13157, (2014).
- [18]. T. Hu, Smith, M. D., Dohner, E. R., Sher, M. J., Wu, X. X., Trinh, M. T., Fisher, A., Corbett, J., Zhu, X. Y., Karunadasa, H. I., and Lindenberg, A. M., "Mechanism for Broadband White-Light Emission from Two-Dimensional (110) Hybrid Perovskites", Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 7, no. 12, 2258-2263, (2016).

## ABSTRACT

### Characterization of synthesized (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub> perovskite crystals by a supersaturation evaporation method

*In this paper, we present research concerning the properties of single crystals (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub> (or PEAPbCl) synthesized by the supersaturation evaporation method at room temperature. The crystal structure, optical properties, transition temperature, and ferroelectric properties of the materials were investigated through X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, photoluminescence (PL) spectroscopy, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TGA - DSC), and ferroelectric hysteresis loop (P-E). The results show that PEAPbCl has a monoclinic crystal structure belonging to C 2/m space group dominated by (n00) signals, with n = 4, 6, 8, etc., a band gap of E<sub>g</sub> ≈ 3.54 eV, and white light emission. The material has a transition temperature of T<sub>c</sub> ≈ 150 °C and a decomposed temperature of more than 200 °C. The ferroelectric hysteresis loop reveals the ferroelectricity of the material. This study offers an opportunity to use the potential PEAPbCl material in energy conversion and storage applications based on its interesting ferroelectric properties.*

**Keywords:** Perovskite crystals; (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub>; Supersaturation evaporation; Ferroelectric materials.