

Streszczenie

rozprawy doktorskiej mgr Viktorii DRUSHLIAK pt: *Structural and optical studies of low-dimensional perovskite materials under high pressure*

Halogenkowe perowskity metaliczne w ostatniej dekadzie uległy szybkiemu rozwojowi, a ich zróżnicowane składy, wymiarowość i morfologie umożliwiły zastosowania w wysokowydajnych urządzeniach fotowoltaicznych i optoelektronicznych. Pomimo tego postępu nadal istnieją wyzwania związane z ich stabilnością oraz dokładnym zrozumieniem zależności pomiędzy strukturą a właściwościami. Badania wysokociśnieniowe, wykorzystujące techniki takie jak komórki diamentowe (DAC) w połączeniu z dyfrakcją rentgenowską na pojedynczych kryształach (SCXRD) oraz uzupełniającymi metodami optycznymi, stanowią potężne narzędzie do badania tych zależności poprzez zmianę oddziaływań międzyatomowych bez modyfikacji chemicznej.

Niniejsza rozprawa koncentruje się na kluczowych wynikach trzech publikacji, w szczególności na strukturalnych i optycznych odpowiedziach wybranych niskowymiarowych perowskitów pod zmiennym ciśnieniem i temperaturą. Czynniki zewnętrzne, takie jak ciśnienie i temperatura, wywołują deformacje oktaedrów, przejścia fazowe oraz modyfikacje struktury pasm elektronowych, a tym samym bezpośrednio wpływają na zachowanie optyczne. Ciśnienie może nawet aktywować lub wzmacniać fotoluminescencję w materiałach, które w warunkach otoczenia wykazują słabą emisję. Zbadano cztery materiały: dwuwymiarowy (2D) perowskitopodobny CsPb_2Br_5 , zerowymiarowy (0D) Cs_4PbBr_6 oraz 2D warstwowe perowskity guanidyniowe $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{PbI}_4$ i $\text{CsC}(\text{NH}_2)_3\text{PbI}_4$.

W przypadku CsPb_2Br_5 wykazano, że warstwowy szkielet pozostaje stabilny co najmniej do 6 GPa. Jego krawędź absorpcji w ultrafiolecie, zlokalizowana przy około 350 nm, ulega ciągłemu przesunięciu w stronę dłuższych fal wraz ze wzrostem ciśnienia, co odpowiada zwężaniu przerwy energetycznej. Praca ta wykazała również, że wcześniej raportowana fotoluminescencja i absorpcja w zakresie widzialnym nie są właściwościami intrinsycznymi czystego materiału, lecz pochodzą z obecności domieszek trójwymiarowego CsPbBr_3 , co podkreśla kluczowe znaczenie czystości próbki. W badaniu nad Cs_4PbBr_6 ujawniono sekwencję dwóch pierwszorzędowych przejść fazowych indukowanych ciśnieniem przy 2.6 i 3.2 GPa. Przejściom tym towarzyszy skokowe zmniejszenie przerwy energetycznej. Unikalne zniekształcenie typu pseudo-Jahna-Tellera prowadzi do anormalnej ekspansji oktaedrów PbBr_6 w fazie tetragonalnej, co bezpośrednio odpowiada za ciśnieniowo indukowaną szerokopasmową emisję białego światła. W perowskitach guanidyniowych 2D zarówno kompresja, jak i ogrzewanie powodują zawężenie przerwy energetycznej, wynikające ze skracania wiązań Pb–I oraz prostowania kątów Pb–I–Pb. Zaobserwowano wysoce anizotropową odpowiedź mechaniczną, przy czym kierunek prostopadły do warstw nieorganicznych jest zaskakująco sztywniejszy niż kierunki w płaszczyźnie. Ponadto w fazie wysokociśnieniowej $\text{CsC}(\text{NH}_2)_3\text{PbI}_4$ zidentyfikowano rzadkie zjawisko ujemnej kompresji liniowej wzdłuż jednej osi, przypisane tłumieniu drgań atomów jodu.