

# Streszczenie

Badania przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej stanowią systematyczną analizę właściwości strukturalnych i elektronowych bezołowiowych, dwuwymiarowych (2D) hybrydowych organicznych-nieorganicznych perowskitów (Hybrid Organic-Inorganic Perovskites, HOIPs) w warunkach zmiennej temperatury oraz zmiennego ciśnienia hydrostatycznego. Zastępując dotychczas badane ołowiowe perowskity, które są toksyczne, alternatywnymi materiałami zawierającymi kationy  $\text{Sn}^{2+}$  oraz  $\text{Cu}^{2+}$ , wykazano, że wrodzona miękkość sieci krystalicznej tych materiałów może zostać wykorzystana do uzyskania szerokiej kontroli nad ich właściwościami optoelektronicznymi. Głównym celem pracy było zrozumienie wzajemnych zależności pomiędzy dynamiką sieci krystalicznej, szerokością pasma elektronowego oraz lokalizacją ekscytonów w warunkach ciśnienia hydrostatycznego sięgającego  $\sim 11$  GPa oraz temperatur w zakresie od 20 do 320 K.

Rozdział pierwszy przedstawia koncepcyjne oraz teoretyczne podstawy rozprawy, wraz z hipotezą badawczą. Omówiono w nim fundamentalne aspekty strukturalne HOIPs, ze szczególnym uwzględnieniem roli elastyczności oktaedrowo-hybrydyzacji orbitali w kształtowaniu struktury pasmowej. Szczególną uwagę poświęcono hipotezie badawczej zakładającej, że miękkość sieci krystalicznej determinuje konkurencję pomiędzy poszerzaniem szerokości pasma elektronowego a energią relaksacji sieci. W rozdziale tym zidentyfikowano również kluczowe nierozwiązane problemy w tym obszarze, takie jak sprzeczne trendy zmian przerwy energetycznej pod wpływem ciśnienia czy stabilność ekscytonów samouwięzionych (self-trapped excitons, STEs) w warunkach silnej kompresji, co stanowi teoretyczną podstawę interpretacji wyników eksperymentalnych.

Rozdział drugi opisuje metody eksperymentalne zastosowane w badaniach tych materiałów. Przedstawiono integrację kowadła diamentowego z napędem membranowym (diamond anvil cell, DAC) z kriostatem helowym typu closed-cycle, co umożliwia precyzyjną kontrolę parametrów termodynamicznych. Istotną część rozdziału poświęcono jest systematycznej charakterystyce medium transmitującego ciśnienie Daphne 7575 oraz wyznaczeniu jego granic hydrostatyczności do temperatury 40 K. Omówiono również rygorystyczne procedury kalibracyjne zastosowane w pracy, obejmujące fluorescencję rubinu skorygowaną o wpływ temperatury oraz wzajemną weryfikację wyników uzyskanych metodami spektroskopii odbiciowej (R), transmisyjnej oraz fotoluminescencyjnej (PL), co umożliwiło wyznaczenie wrodzonych parametrów badanych materiałów.

Rozdział trzeci obejmuje cztery recenzowane artykuły naukowe prezentujące główne wyniki badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy.

W badaniach przedstawionych w sekcji 3.1 oraz 3.2 analizowana jest możliwość strojenia właściwości elektronowych jodkowych perowskitów opartych na cynie, w szczególności  $(4\text{FP})_2\text{SnI}_4$  oraz  $\text{TMA}_2\text{SnI}_4$ . Wykazano, że układy zawierające Sn charakte-

ryzują się rekordowo wysokimi współczynnikami ciśnieniowymi, osiągającymi wartości do  $-187$  meV/GPa, znacznie przewyższającymi analogiczne układy oparte na ołowiu. Uzyskane wyniki wskazują na liniowe zawężenie przerwy energetycznej do momentu przejścia fazowego, co czyni te kryształy obiecującymi materiałami do zastosowań w wysokociężkich optycznych sensorach ciśnienia.

Badania przedstawione w sekcji 3.3 dotyczą złożonej natury ekscytonów w związku  $(4\text{FPEA})_2\text{SnBr}_4$ . Zaobserwowano wyraźny podział zachowania stanów ekscytonowych: podczas gdy emisja w pobliżu krawędzi pasma przesuwa się ku niższym energiom pod wpływem kompresji, emisja ekscytonów samouwięzionych wykazuje anomalne przesunięcie ku wyższym energiom. Wyniki te dostarczają mikroskopowego opisu mechanizmu powstawania małych polaronów, wskazując, że sztywność sieci krystalicznej zależy od rodzaju halogenku oraz ekranowanie dielektryczne determinują stabilizację zlokalizowanych i zdelokalizowanych stanów ekscytonowych.

Sekcja 3.4 poświęcona jest badaniu perowskitów opartych na miedzi, w szczególności  $(\text{PMA})_2\text{CuX}_4$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Praca ta podejmuje zagadnienie stabilności termodynamicznej tych materiałów oraz przedstawia porównawczą analizę efektów termochromizmu i piezochromizmu. Wykazano, że zarówno zmiany temperatury, jak i ciśnienia prowadzą do istotnych przesunięć widmowych ku niższym energiom, jednak mechanizmy odpowiedzialne za te zjawiska, rozszerzalność cieplna w przypadku temperatury oraz kompresja mechaniczna w przypadku ciśnienia, oddziałują z układem elektron-fonon w odmienny sposób, wpływając na stabilność strukturalną materiału pod wpływem ciśnienia dochodzącego do 11 GPa.

W końcowej części rozprawy przedstawiono syntetyczne podsumowanie uzyskanych wyników oraz sformułowano ogólne wnioski dotyczące perspektyw rozwoju optoelektroniki reagującej na bodźce zewnętrzne takie jak, temperatura i ciśnienie hydrostatyczne.

Podsumowując, niniejsza rozprawa dostarcza spójnego opisu zależności pomiędzy zaburzeniami mechanicznymi, strukturą elektronową oraz właściwościami ekscytonowymi w wybranych bezołowiowych dwuwymiarowych perowskitach. Uzyskane rezultaty stanowią istotny wkład w rozwój fizyki półprzewodników, wskazując, że miękkość sieci krystalicznej, często postrzegana jako ograniczenie, może być traktowana jako regulowany stopień swobody w inżynierii stanów kwantowych oraz projektowaniu nowej generacji adaptacyjnych urządzeń optoelektronicznych.