AUTOREFERAT

dr inż. Michał Baranowski – *Politechnika Wrocławska Katedra Fizyki Doświadczalnej* Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE

 Doktor Nauk Fizycznych Dynamika nośników w półprzewodnikowych studniach kwantowych na podłożu z GaAs, emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni Instytut Fizyki, Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Politechnika Wrocławska Magister-Inżynier Transport elektronów w supersieciach półprzewodnikowych Instytut Fizyki Technicznej, Wydział Fizyki Technicznej, Informatyki i Matematyki Stosowanej, Politechnika Łódzka 	5.11.2013 23.09.2009
Adiunkt – Politechnika Wrocławska Staż podoktorski – Laboratorium Silnych Pól	$10.2015 - \mathrm{teraz}$
Magnetycznych w Tuluzie Asystent Politechnika Wrocławska	09.2016 - 12.2019 09.2013 - 09.2015
UDZIAŁ W PROJEKTACH BADAWCZYCH	
Wykonawca NCN Opus 17 2019/33/B/ST3/01915 Ekscytony, fonony i polarony w półprzewodnikowych perowskitach i ich pochodnych	2020 - 2023
Kierownik MNiSW Mobilność Plus V (1648/MOB/V/2017/0) Spektroskopia optyczna i manipulacja stanem ekscytonów w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych	2018 - 2019
Wykonawca NCN Harmonia 5 (2013/10/M/ST3/00638) Wybrane właściwości nowych związków i heterostruktur półprzewodnikowych przeznaczonych do zastosowań w bateriach słonecznych następnej generacji	2014 - 2016
Kierownik NCN Preludium 4 (2012/07/N/ST3/03173) Dynamika spinu oraz efekt filtrowania spinów elektronów w półprzewodnikach AIII-BV rozcieńczonych azotem	2013 - 2015
Kierownik Iuventus Plus (IP2011001471) Dynamika fotoluminescencji w strukturach półprzewodnikowych AIII-BV rozcieńczonych azotem	2012 - 2014

WYRÓŻNIENIA I STYPENDIA

Stypendium dla Młodych Wybitnych Naukowców przyznane przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego	2019
Stypendium Start przyznane przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej	2014
Stypendium imienia Maxa Borna przyznane przez Prezydenta Miasta Wrocławia	2011

OMÓWIENIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO: EFEKTY EKSCYTONOWE W NOWYCH MATERIAŁACH PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

1 Wstęp

Ekscyton - quasi-cząstka, zbudowana ze związanych oddziaływaniem Coulomba elektronu i dziury, reprezentuje podstawowe wzbudzenie elektronowe w idealnym półprzewodniku. W zależności od energii wiązania efekty ekscytonowe ujawniają się dopiero w temperaturach kriogenicznych lub mogą dominować nawet w temperaturach pokojowych. Zależne jest to od stosunku energii termicznej kT do energii wiązania ekscytonu. Struktura energetyczna ekscytonu determinuje właściwości optyczne półprzewodników, w szczególności widmo absorpcji i emisji [1–3]. W praktyce efekty ekscytonowe mają kluczowe znaczenie dla emiterów światła, modulatorów optycznych [2, 4, 5], czy wyrafinowanych źródeł pojedynczych lub splątanych fotonów [6–10]. Dlatego też zrozumienie właściwości tej kwazicząstki ma ogromne znaczenie nie tylko z punktu widzenia fizyki fundamentalnej ale i realnych aplikacji.



Rysunek 1: Schemat ewolucji struktury energetycznej, poczynając od par nie uzględniających oddziaływania kulombowskiego, poprzez obraz ekscytonowy do obrazu ekscytonowego z uwzględnieniem oddziaływania wymiennego.

Ekscytony klasyfikuje się w zależności od rozmiaru ich funkcji falowej w stosunku do komórki elementarnej kryształu. Gdy funkcja falowa ekscytonu rozciąga się w obszarze pojedynczych komórek elementarnych, mówimy o ekscytonie Frenkla [1–3]. Ze względu na silną lokalizację przestrzenną do jego opisu konieczne jest wykorzystanie pełnej struktury pasmowej półprzewodnika, co jest naturalną konsekwencją zasady nieoznaczoności Heisenberga. Z drugiej strony, jeśli funkcja falowa rozciąga się na wiele komórek elementarnych, to do wzajemnego oddziaływania elektronów i dziur można wykorzystać formalizm masy efektywnej; jest to tzw. ekscyton Waniera-Motta. W tym prostym podejściu hamiltonian oddziaływania elektronu i dziury ma postać:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0^2 \varepsilon_r^2 |\mathbf{r_e} - \mathbf{r_h}|}$$
(1)

gdzie m_e i m_h są to masy efektywne elektronu i dziury, $\nabla_{e/h}$ jest operatorem nabla odpowiednio dla współrzędnych elektronów lub dziur, $\mathbf{r}_{e/h}$ są wektorami położenia elektronu lub dziury, e jest ładunkiem elementarnym, a ε_0 i ε_r to odpowiednio przenikalność dielektryczna próżni i materiału. Forma tego oddziaływania to klasyczne zagadnienie atomu wodoru, przy czym oddziaływanie jest renormalizowane przez przenikalność dielektryczną ośrodka oraz inne masy efektywne nośników ładunku w krysztale niż elektronu w próżni. Energie poszczególnych stanów związanych elektronu z dziurą opisuje następująca zależność:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{16\pi^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_r^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2(m_e + m_h)}$$
(2)

Pierwszy człon powyższego równania reprezentuje energie wiązania elektronu i dziury, w stanach o liczbie kwantowej n. Drugi człon opisuje energię kinetyczną związaną z ruchem środka masy ekscytonu, gdzie \mathbf{K} jest to wektor falowy ekscytonu. Struktura energetyczna ekscytonu, opisana równaniem (2), pokazana jest na rysunku 1. W przeciwieństwie do przypadku nieoddziałujących elektronów i dziur nie mamy dwóch pasm, walencyjnego i przewodnictwa, ale mamy stan bez ekscytonu i stany z uformowanym ekscytonem. Stany ekscytonowe ulokowane sa wewnatrz przerwy wynikającej z rozważań nieoddziałujących elektronów i dziur. W obrazie ekscytonowym stany swobodnych cząstek reprezentowane są przez stany o energii dodatniej czyli stany niezwiązane oddziaływaniem Coulomba. Ze względu na zasade zachowania pędu aktywne optycznie są tylko ekscytony o $\mathbf{K} \approx 0$ (w tak zwanym stożku światła). Dlatego też widmo absorpcji ekscytonowej składa się z dyskretnych przejść odpowiadających n = 1, 2... Spektrum stanów ekscytonu dodatkowo modyfikowane jest przez oddziaływanie wymienne[11]. Prowadzi to do powstanie struktury subtelnej ekscytonu czyli częściowego lub całkowitego zniesienia degeneracji stanów ekscytonowych ze względu na możliwe ustawienia spinów elektronów i dziur, jak to pokazano na rysunku 1. Należy podkreślić, że o ile rozszczepienie tzw. stanów jasnych $(M = \pm 1)$ i ciemnych ekscytonu $(M \neq \pm 1)$ jest obecne zawsze, o tyle zniesienie degeneracji stanów jasnych jest zależne od symetrii kryształu, tudzież nanostruktury [11–13].

Dotychczasowe badania fizyki ekscytonu koncentrowały się w ogromnej mierze na półprzewodnikowych materiałach z grupy III-V i II-VI oraz różnego rodzaju nanostruktur z nich wytwarzanych. Opisany obraz ekscytonu bardzo dobrze się sprawdza w tych materiałach, a ogromny sukces tego rodzaju "kla-sycznych" półprzewodników w aspekcie aplikacji jak i w badaniach fundamentalnych, sprawił, że w wielu podręcznikach to właśnie taki obraz ekscytonu jest najszerzej omawiany [1–3, 14]. Należy być jednak świadomym, iż jest to obraz bardzo uproszczony i pomija pewne istotne fakty, związane z tym, że elektron i dziura oddziałują wewnątrz kryształu. Pierwsze pytanie, jakie się może pojawić, brzmi: jaką wartość ε_r należy użyć w równaniu (2)? Czy winna to być wartość statyczna czy ta odpowiadającą wysokim częstotliwościom zmian pola elektrycznego? Problem ten wcale nie jest trywialny w przypad-ku niektórych półprzewodników [15]. Co do zasady we wszystkich polarnych półprzewodnikach stany elektronowe są sprzężone z podłużnymi fononami optycznymi [3, 16–18]. Dlatego też powinno się o nich mówić jak o polaronach, tzn. nośnikach ładunku "ubranych" w oddziaływanie z siecią krystaliczną, wynikających z kulombowskiego oddziaływania pomiędzy jonami sieci i swobodnymi nośnikami [18].

Podobnie, powinno się, co do zasady, mówić o ekscytonie-polaronie [17, 19–21], w którym potencjał oddziaływania pomiędzy elektronem i dziurą nie ma już postaci kulombowskiej. Siła sprzężenia nośników ładunku z drganiami sieci może być scharakteryzowana tzw. stałą sprzężenia Fröchlicha [22, 23]:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}} \right) \sqrt{\frac{m_{e,h}}{E_{\rm LO}}} \tag{3}$$

gdzie ε_{st} and ε_{∞} to statyczna i optyczna stała dielektryczna, a E_{LO} jest energią fononu optycznego. Sprzężenie to poza modyfikacją potencjału oddziaływania, prowadzi również do wzrostu masy efektywnej nośników w stosunku do tej, która wynika z dyspersji pasm, gdyż nośnik poruszając się odkształca sieć [16]:

$$m_{e,h}^* = m_{e,h} \left(1 + \frac{\alpha}{6} \right) \tag{4}$$

Szczęśliwie w przypadku wielu półprzewodników III-V statyczna i optyczna wartość stałej dielektrycznej są bardzo bliskie siebie, a energie fononów są rzędu kilkudziesięciu meV [2]. Sprawia to, że dla GaAs czy InAs stała sprzężenia Fröhlicha jest bardzo mała i wynosi odpowiednio $\alpha = 0.068$, $\alpha = 0.052$. Dlatego uwzględnienie efektów polaronowych nie wnosi szczególnych zmian do właściwości ekscytonu, a wybór statycznej bądź optycznej przenikalności dielektrycznej nie ma większego praktycznego znaczenia. Ale już na przykład w przypadku CdS efekty te stają się niepomijalne, co uwidacznia się choćby w tym, że efektywna stałą dielektryczna jakiej doświadcza ekscyton leży pomiędzy ε_{st} and ε_{∞} [15].

Kolejną istotną kwestią związaną z ekranowaniem dielektrycznym jest jego jednorodność. W nanostrukturach półprzewodnikowych typu III-V ponownie znajdujemy się w tej dość komfortowej sytuacji, że przenikalność dielektryczna obszaru studni czy kropki jest bardzo podobna do tej w barierach, dzięki czemu oddziaływanie może być opisane poprzez zwykły potencjał kulombowski. Jednakże taka sytuacja nie zachodzi zawsze. W przypadku wielu tzw. kryształów van der Waalsa, które można traktować jako "naturalne" studnie kwantowe, występuje znaczący kontrast stałych dielektrycznych pomiędzy obszarem studni i bariery lub otoczenia. Prowadzi to do tzw. uwięzienie dielektrycznego, które zwiększa siłę oddziaływania elektronów i dziur w znacznie większym stopniu niż by to wynikało ze zmniejszenia wymiarowości [24–29]. Istotne jest również, że w półprzewodnikach III-V czy II-VI, formalizm masy efektywnej przenosi się z materiałów objętościowych do nanostruktur. Czyli podstawowe parametry materiałowe nie ulegają zmianie. Jest to swego rodzaju wyjątek, a ostatnie lata pokazały, że wiele materiałów wykazuje nietrywialną ewolucję struktury pasmowej przy zmianie grubości (liczby warstw) [27, 30, 31].

W okresie ostatniego dziesięciolecia można zaobserwować gwałtowny wzrost zainteresowania naukowców materiałami półprzewodnikowymi, do których piękny w swej prostocie, wodoropodobny obraz ekscytonu nie może być wprost przeniesiony, a wiele z powyżej opisanych zjawisk nabiera znaczenia. Do grupy tych "*nowych*", intensywnie badanych półprzewodników, z pewnością należą tzw. półprzewodnikowe kryształy Van der Waalsa [31–36], w szczególności dichalkogenki metali przejściowych, oraz szeroka rodzina perowskitów typu halogen-metal [37–43] wraz z ich pochodnymi [25, 44–50]. W przypadku tych materiałów nasze doświadczenia płynące z klasycznych półprzewodników dotyczące fizyki ekscytonu muszą ulec swego rodzaju rewizji, gdyż ich właściwości prowadzą do znacznego skomplikowania oddziaływania elektronów z dziurami. Zrozumienie tego jak ekscytony zachowują się w tych nowych materiałach było celem opisywanego cyklu prac.

Omawiany cykl publikacji dotyczy badań podstawowych właściwości ekscytonów we wspomnianych dwóch grupach materiałów: dichalkogenkach metali przejściowych oraz półprzewodnikach perowskitowych i ich pochodnych. W obydwu tych grupach fizyka ekscytonu jest dalece odmienna od obserwowanej w półprzewodnikach III-V czy II-VI, jednakże przyczyny tego są różne. W przypadku dichalkogenków metali przejściowych różnice wynikają z nietrywialnej struktury pasmowej oraz dwuwymiarowego charakteru tych materiałów. W perowskitach i ich pochodnych kluczowym aspektem dla ekscytonu okazuje się struktura jonowa sieci krystalicznej oraz jej nietrywialna ewolucja przy zmianach temperatury wraz z silnym efektem sprzężenia ekscytonu z drganiami sieci. Głównym narzędziem, które wykorzystywałem w swych badaniach, były metody spektroskopii optycznej, w niektórych przypadkach połączane z pomiarami w ekstremalnie silnych polach magnetycznych (do 68T). Przeprowadzenie badań na szerokiej gamie materiałów pozwoliło mi na ujawnienie bogactwa zjawisk wpływających na stany ekscytonów, a poprzez to na właściwości optyczne tych materiałów.

Niniejsze omówienie podzielone jest na trzy części. Pierwsza poświęcona jest omówieniu moich osiągnięć w obszarze dichalkogenków metali przejściowych, druga dotyczy badań półprzewodników perowskitowych typu halogen-metal, trzecia koncentruje się na pochodnych perowskitów takich jak podwójne perowskity (*double perovskites*) i dwuwymiarowe perowskity. Każda z sekcji zorganizowana jest w ten sposób, iż wpierw prezentowany jest stan wiedzy na chwilę prowadzenia badań, a następnie, w kontekście tego, przedstawiany jest problem badawczy, który został rozwiązany i opisany w publikacji zaliczającej się do cyklu. Odniesienia do prac zawartych w cyklu oznaczone są cyframi rzymskimi, pozostałe pozycje bibliograficzne numerowe są cyframi arabskim.

2 Dichalkogenki Metali Przejściowych

Dichalkogenki metali przejściowych opisuje ogólna formuła MX_2 gdzie M jest atomem metalu przejściowego (np: Mo, W, Re), a X chalkogenkiem (np: S, Se, Te) [36]. Monowarstwa tych materiałów składa się z warstwy atomów metalu przejściowego otoczonej z dwóch stron atomami chalkogenów. Tworzące pojedynczą monowarstwę atomy połączone są silnymi wiązaniami kowalencyjnymi, natomiast poszczególne monowarstwy łączą się poprzez słabe oddziaływanie van der Waalsa. Dzięki takiej budowie nawet monowarstwy dichalkogenków metali przejściowych są stabilne, umożliwiając inżynierię materiałową w skali pojedynczych atomów.

Objętościowe kryształy MoS₂, MoS₂, WS₂ i WSe₂ są półprzewodnikami o skośnej przerwie, z minimami pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa położonymi odpowiednio w punkcie Γ oraz w połowie odległości między punktami **K** i Γ strefy Brillouina. Zmniejszanie grubości warstw skutkuje zmianą struktury pasmowej i dla pojedynczej monowarstwy materiały te stają się półprzewodnikami z prostą przerwą, o energii w zakresie światła widzialnego z ekstremami pasm zlokalizowanymi w punktach **K** heksagonalnej strefy Brillouina (Rysunek 2(b)) [51–54].

W odróżnieniu od przerwy zlokalizowanej w punkcie Γ w archetypowym arsenku galu, stany odpowiadające przerwie podstawowej w monowarstwie dichalkogenków metali przejściowych są 6-krotnie zdegenerowane. O ile sama degeneracja stanów w pobliżu przerwy nie jest czymś niespotykanym bo występuję chociażby w krzemie, o tyle już fakt, że stany te w monowarstwach dichalkogneków metali przejściowych nie są równoważne i sąsiadujące punkty charakteryzują się przeciwnymi momentami magnetycznymi jest swego rodzaju *novum* [54–59]. To właśnie ta cecha zdecydowała o ogromnym sukcesie naukowym monowarstw dichalkogenków metali przejściowych. Stworzyły one nowe "laboratorium" do badań wewnętrznych kwantowych stopni swobody elektronów i dziur [56, 57], oferując nowe możliwości wykorzystania spinu oraz dolinowego pseudo spinu nośników ładunku w optoelektronice i dolinotronice (*valleytronics*).



Rysunek 2: (a) struktura ułożenia atomów w pojedynczej warstwie dichalkogenków metali przejściowych widziana z góry jak i z boku warstwy. (b) schemat strefy Brillouina monowarstwy dichalkogenków metali przejściowych. (c) Schemat przejść optycznych oraz ułożenia pasm w monowarstwie dichalkogneków metali przejściowych w pobliżu narożników strefy Brillouina

2.1 Wyjaśnienie różnego stopnia polaryzacji fotoluminescencji w dichalkogenkach metali przejściowych

Przeciwne momenty magnetyczne nośników ładunku w sasiadujących dolinach K i K' sprawiaja, że optyczne reguły wyboru dla poszczególnych dolin są różne, a doliny K i K' można selektywnie wzbudzać za pomocą światła lewo- lub prawoskrętnie kołowo spolaryzowanego [55, 60, 61], co przedstawione jest na rysunku 2 (c). Silne oddziaływanie spinowo-orbitalne w dichalkogenkach metali przejściowych znosi degenerację stanów spinowych. Dominuje ono w paśmie walencyjnym, gdzie rozszczepienie stanów dziurowych o przeciwnym spinie jest rzędu kilkuset meV [51, 62–64]. Efekt tego oddziaływania można obserwować chociażby w widmie odbicia, gdzie dwa przejście ekstyconowe A i B są oddalone o energie oddziaływania spinowo-orbitalnego [54, 65]. W paśmie przewodnictwa oddziaływanie spinowoorbitalne jest znacznie słabsze, powodując rozszczepienie rzedu kilku meV[54, 66]. Obecność oddziaływania spinowo-orbitalnego w obydwu pasmach prowadzi do zniesienie degeneracji stanów jasnych i ciemnych ekscytonu oraz sprzeżenia stanów spinu elektronów i dziur z indeksem doliny [55, 66] (Rysunek 3(a)). Z powodu przeciwnej orientacji spinów ładunku w sasiadujących dolinach, duża odległość w przestrzeni pędów pomiędzy dolinami K i K' oraz znacznego rozszczepienia energetycznego w paśmie walencyjnym oczekiwano, że rozpraszanie nośników pomiedzy dolinami bedzie mocno stłumione, a indukowana polaryzacja dolinowa stabilna. Eksperymentalnie te oczekiwania zostały tylko częściowo potwierdzone. W poczatkowej fazie badań spolaryzowana kołowo fotoluminescencji udało sie zaobserwować w przypadku MoS₂, WS₂ i WSe₂ [67–73], jednakże nie w przypadku MoSe₂[72]. Dodatkowo "łatwość" generowania dolinowej polaryzacji zależna była od wybranego materiału i zdecydowanie łatwiej było ja uzyskać w materiałach zawierających wolfram. Równocześnie materiały typu WX₂ zdawały się mniej czułe na wybór energii wzbudzających fotonów [72, 74, 75] (Rysunek 3(b)). Obserwowanie tych różnic było dość zaskakujące biorąc pod uwagę, że wszystkie te materiały mają bardzo podobną strukturę pasmową. Wyjaśnienie przyczyn różnego stopnia polaryzacji fotoluminescencji w dichalkogenkach metali przejściowych jest pierwszym problemem rozwiązanym w ramach prezen-



Rysunek 3: (a) Schemat ułożenia stanów jasnych i ciemnych w dichalkogenkach zawierających molibden (MX_2) i wolfram (WX_2) . (b) Raportowane w literaturze wartości stopnia polaryzacji fotoluminescencji dla różnych wartości odstrojenia od rezonansu ekscytonowego. (c) Wartość rozszczepienia spinowo-orbitalnego w paśmie przewodnictwa dla różnych dichalkogenków metali przejściowych

towanego cyklu.

Wyjaśnienie tych nieścisłości było przedmiotem mojej pracy "Dark excitons and the elusive valley polarization in transition metal dichalcogenides" [I], gdzie wykazany został wpływ ułożenia stanów jasnych i ciemnych na obserwowany stopień polaryzacji fotoluminescencji. Obliczenia struktury pasmowej monowarstw dichalkogenków metali przejściowych [54, 66] pokazały, że energia oddziaływania spinowoorbitalnego zmienia znak w paśmie przewodnictwa, gdy atomy molibdenu zastąpić atomami wolframu. Sprawia to, że stan ciemny ekscytonu jest stanem podstawowym w WX_2 , podczas gdy w materiałach MX₂ to stan jasny jest stanem podstawowym, jak to zaprezentowano na rysunku 3. Przeprowadzona przez mnie systematyczna analiza raportowanych danych eksperymentalnych jak i własnych wyników pokazała, że występuje korelacja (przedstawiana na rysunku 3(b) i (c)) pomiędzy obserwowanym stopniem polaryzacji fotoluminescencji a ułożeniem stanów jasnych i ciemnych. Zaproponowany w opisywanej pracy prosty model kinetyki rekombinacji i między-dolinowego rozpraszania ekscytonów, uwzględniający różne ułożenie stanów ekscytonowych w MX_2 i WX_2 pozwala na konsystentne wyjaśnienie tej korelacji. Model ten pokazał, że ponieważ rozpraszanie miedzy-dolinowe związane z oddziaływaniem wymiennym (pomiędzy spinami ładunków tworzącymi ekscyton) nie zachodzi dla stanów ciemnych [76. 77], to stan ciemny może stanowić "rezerwuar" nośników chronionych przed między-dolinowym rozpraszaniem. Ponieważ układ po wzbudzenie daży do równowagi termodynamicznej, rezerwuar taki tworzy się tylko, gdy stan ciemny jest stanem podstawowym. Dodatkowo w moje pracy wykazałem, że w układzie, gdzie to stan ciemny jest stanem podstawowym, obserwowany stopień polaryzacji będzie mniej wrażliwy na energię wzbudzających fotonów. Zaproponowany model pozwala również wyjaśnić skokowa zmianę stopnia polaryzacji emisji w stopach $Mo_x W_{1-x} Se_2$ ze zmianą x [78] jako efekt odwrócenia ułożenia stanów jasnych i ciemnych.

Moja praca "*Dark excitons and the elusive valley polarization in transition metal dichalcogenides*" wpisywała się w ówczesną dyskusję na temat dominującego mechanizmu rozpraszania między-dolinowego. Oprócz mechanizmu związanego z oddziaływaniem wymiennym w literaturze można znaleźć prace, które efektywne rozpraszanie między-dolinowe wiązały z fononami [58, 73, 79]. Przeprowadzona przeze mnie analiza danych eksperymentalnych oraz całościowe spojrzenie na dichalkogenki metali przejściowych zawierających wolfram oraz molibden pokazały, że rozpraszania na fononach nie może być główną przyczyną utraty polaryzacji dolinowej. Moja praca spotkała się z dużym uznaniem środowiska o czym świadczy 51 zebranych cytowań od 2017 roku oraz wybranie jej jako jednej z najlepszych w roku 2017 przez czasopismo 2D materials (https://iopscience.iop.org/journal/2053-1583/page/ Highlights-of-2017).

2.2 Właściwości międzywarstwowego ekscytonu w heterostrukturze $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$

2-wymiarowy charakter dichalkogenków metali przejściowych sprawia, że ich właściwości optyczne zdominowane są przez są przez silne efekty ekscytonowe [62, 80–85], znacznie silniejsze niż ma to miejsce w materiałach III-V czy II-VI. Należy podkreślić, że właściwości ekscytonu w 2-wymiarowych materiałach nie mogą być opisane poprzez proste przejście od trójwymiarowego do dwuwymiarowego atomu wodoru [28, 86], czy wykorzystanie formalizmu stosowanego do opisu epitaksjalnych studni kwantowych[87]. Charakterystyczną cechą nanostruktur epitaksjalnych jest to, iż przenikalność dielektryczna materiału studni jak i barier z reguły jest bardzo podobna, przez to efekt uwięzienia (*confinement*) dielektrycznego praktycznie nie występuje. W tym samym czasie w 2-wymiarowych materiałach otoczenie monowarstwy z reguły charakteryzuje się znaczenie mniejszą stałą dielektryczną niż monowarstwa, przez co siła przyciągania elektronu i dziury ulega znacznemu zwiększeniu. Potencjał ich oddziaływania ulega modyfikacji [24–29, 81, 84], a dielektryczne uwięzienie nośników sprawia, że energia wiązania ekscytonu jest w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych rzędu kilkuset meV. Tak duża energia wiązania ekscytonu, w połączeniu z prostą przerwą energetyczną przekłada się bezpośrednio na siłę oscyłatora w tych materiałach, gdzie czasy życia ekscytonu jest w zakresie pikosekund [88–91], kilka rzędów wielkości krótszy niż w półprzewodnikach z grupy III-V [92, 93] lub II-VI [94].

Krótki czas życia nośników jak i krótki czas depolaryzacji dolinowej [71, 95, 96] w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych stanowi istotny problem w wykorzystaniu ich unikalnej struktury pasmowej do manipulacji stanem spinu, lub pseudo-spinu ładunków. Obecnie zdaje się, że problem ten można rozwiązać wykorzystując heterostruktury dichalkogenków metali przejściowych [97–105]. Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi charakteryzują się one typem II ułożenia pasm [106, 107], gdzie elektron i dziura zlokalizowane są w sąsiadujących warstwach. Dzięki temu czas życia międzywarstwowego ekscytonu powinien ulec znaczącemu wydłużeniu [97, 104, 105, 108, 109]. Idea kontroli właściwości półprzewodników poprzez wytwarzanie heterostruktur jest oczywiście znana od dziesiątków lat. Jednakże w przypadku kryształów van der Waalsa pojawiły się dodatkowe, nowe stopnie swobody. Po pierwsze, słabe oddziaływanie pomiędzy warstwami znosi ograniczenia związane dopasowaniem stałych sieciowych, pozwalając na dowolne łączenie różnych materiałów, a dodatkowo właściwości takich heterostruktur mogą być kontrolowane poprzez wzajemny obrót warstw względem siebie [33, 34, 110, 111].

W chwili gdy rozpoczynałem swe badania fotoluminescecji związanej z międzywarstwowym ekscytonem w heterostrukturach dichalkogneków metali przejściowych, tego typu badania dopiero się rozpoczynały. Jak pokazała przyszłość początkowe przypuszczenia naukowców musiały ulec szybkiej rewizji, a fizyka tych obiektów okazała się niezwykle fascynująca [112–120]. Początkowe badania prowadzone były w większości dla heterostruktury $MoSe_2/WSe_2$. Zmierzony czas życia międzywarstwowego ekscytonu oka-

zał się znacząco wydłużony w stosunku do monowarstw [105, 109], potwierdzając typ II ułożenia pasm. Dodatkowo zaobserwowano, że emisja międzywarstwowego ekscytonu wykazuje długo żyjącą polaryzację kołową zgodną z polaryzacją światła wzbudzającego [104]. Była to niezwykle ważna obserwacja, gdyż wskazywała, że heterostuktury zachowują kluczowe dla dolinotroniki właściwości monowarstw. Obserwowaną zgodność pomiędzy polaryzacją światła wzbudzającego i emitowanego można wyjaśnić w oparciu o proste rozważania wzajemnego ułożenia stref Broulina w poszczególnych warstwach. Ważną konkluzją było to, iż niezależnie od tego jak warstwy będą obrócone względem siebie to emitowane światło zawsze będzie spolaryzowane zgodnie z polaryzacją światła wzbudzającego.



Rysunek 4: Widmo fotoluminescencji z heterostruktury $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$. Oprócz emisji z wewnątrzwarstwowego ekscytoni i trionu w $MoSe_2$ widoczna jest emisja z międzywarstwowego ekscytonu w okolicach 1.4 eV. (b) Widmo wzbudzania fotoluminescencji oraz stopnia polaryzacji fotoluminescencji. (c) Krzywa zaniku fotoluminescencji w 6 K. Widoczne są dwie wyraźne komponenty o małej i dużej stałej czasowej. (d) Zależność intensywności fotoluminescencji oraz krótkiej i długiej stałej czasowej w funkcji temperatury. (e) Porównie widma emisji przy pobudzaniu światłem spolaryzowanym prawoskrętnie i detekcji w polaryzacji prawo i lewoskrętnej

Należy zauważyć, że zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi dla dowolnej kombinacji monowarstw MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 i Wse_2 powinien tworzyć się typ II ułożenia pasm[106] zapewniając warunki do formowania się międzywarstwowego ekscytonu. Dlatego też swoje badania prowadziłem na odmiennej od $MoSe_2/WSe_2$ heterostrukturze, gdzie monowarstwa $MoSe_2$ została otoczona z dwóch stron monowarstwami MoS_2 . Celem tych badań było po pierwsze **pokazanie, że w heterostukturach innych niż** $MoSe_2/WSe_2$ również można zaobserwować emisje z międzywarstwowego ekscytonu, oraz zbadanie właściwości tego obiektu. Wyniki tych badań zostały opublikowane w pracy "*Probing* the Interlayer Exciton Physics in a $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$ van der Waals Heterostructure" [II]. Pokazały one jednoznacznie formowanie się międzywarstwowego ekscytonu w tej trójwarstwowej heterostrukturze. Było to jedno z pierwszych doniesień o obserwacji emisji (Rysunek 4(a)) z międzywarstwowego ekscytonu w heteorstrukturze innej niż $MoSe_2/WSe_2$. Międzywarstwowy charakter emisji został potwierdzony przez pomiary wzbudzania fotoluminescencji oraz pomiary fotoluminescencji rozdzielonej w czasie (Rysunki 4 (b) i (c)). W widmie wzbudzania fotoluminescencji związanej z międzywarstwowa emisja wyraźnie widoczne były rezonanse związane z wewnątrzwarstwowymi ekscytonami A i B w MoSe₂ i MoS₂, a czas zaniku fotoluminescencji związanej z międzywarstwowym ekscytonem był o rzędy wielkości dłuższy w stosunku do emisji z warstw. Obie te obserwacje wskazują na ułożenie pasm typu II. Równocześnie systematyczne pomiary intensywności fotoluminescencji jak i jej dynamiki w funkcji temperatury wskazały na złożony charakter miedzywarstwowych przejść. Wzrost temperatury skutkował początkowym wzrostem intensywności emitowanego światła (Rysunek 4 (d)), a w krzywych zaniku widoczne były wyraźne dwie komponenty o znacząca różnych stałych czasowych, rzedu pojedynczych i dziesiatek nanosekund. Dane te wskazały, że tak naprawdę obserwowane przejście składa się z dwóch rodzajów przejść, przejścia prostego i skośnego w przestrzeni pędów [108], co schematycznie przedstawione jest na rysunku 4 (c). Pokazałem też, że światło emitowane w wyniku rekombinacji miedzywarstwowego ekscytonu wykazuje polaryzację kołowa przy pobudzaniu światłem spolaryzowanym kołowo. Jednakże w przeciwieństwie do ówczesnych oczekiwań, emisja z heteorostuktury MoS₂/MoS₂/MoS₂ była spolaryzowana przeciwnie do polaryzacji wzbudzającego światła (Rysunek 4(e). Była to pierwsza obserwacja tego typu. Wynik ten pokazał, że reguły wyboru przejść optycznych dla międzywarstwowego ekscytonu są dalece bardziej skomplikowane niż to początkowo postulowano [104], równocześnie wskazując, że ich zrozumienie pozwoli na kontrolę stanu polaryzacji międzywarstwowego ekscytonu. O ile w chwili powstawania publikacji [II] nie istniała jeszcze teoria pozwalająca wyjaśnić odwrócenie stanu polaryzacji fotoluminescencji, o tyle w ciagu ostatnich dwóch lat pojawiły się prace, wskazujące potencjalne podstawy fizyczne takiego zjawiska w heterostrukturach dichalkogenków metali przejściowych [114–117, 121 - 123].

Ponieważ poszczególne warstwy w heterostrukturze oddziałują poprzez słabe siły van der Waalsa, to każda z nich zachowuje swoją stałą sieciową. Drobna różnica w tych stałych sieciowych lub wzajemny obrót warstw względem siebie skutkuje wytworzeniem periodycznie zmieniającego się ułożenia atomów w jednej warstwie nad drugą. Innymi słowy atomy tworzą struktury Moiré [121, 124]. Okazuje się, że generacja takiej super-sieci nie tylko owocuje periodyczną fluktuacją potencjału, ale również periodycznie zmieniającymi się regułami wyboru [116, 117, 121–123], co może tłumaczyć obserwowane przeze mnie odwrócenie stopnia polaryzacji.

2.3 Natura przerwy w ReS_2

Wspomniana w poprzednim podrozdziale niezwykle duża energia wiązania ekscytonu w dichalkogenkach metali przejściowych skutkuje również tym, iż czas rekombinacji takiego obiektu jest niezwykle krótki, rzędu pojedynczych pikosekund [71, 95, 96]. Ta niezwykle szybka rekombinacja, niespotykana w półprzewodnikach epitaksjalnych, prowadzi do sytuacji, gdy czas życia ekscytonu jest porównywalny z czasem relaksacji wewnątrz-pasmowej. Sprawia to, że w dichalkogenkach metali przejściowych możliwa jest obserwacja emisji ze stanów ekscytonowych nie związanych z przerwą podstawową [125]. W mojej pracy badawczej miałem okazje zetknąć się z tą sytuacją prowadząc **badania charakteru przerwy** $\mathbf{w} \operatorname{ReS}_2$ [III]. Jak to zostało pokazane w pracy "*Non equilibrium anisotropic excitons in atomically thin ReS*₂" obecność gorącej emisji może prowadzić do pewnych komplikacji przy interpretacji widm optycznych z ReS₂ oraz określeniu natury przerwy podstawowej w tym materiale.

 ReS_2 należy do rodziny dichalkogneków metali przejściowych o obniżonej symetrii w stosunku do opisywanej powyżej rodziny MoX₂ i WX₂. Znacząca anizotropia w płaszczyźnie sieci krystalicznej skutkuje, anizotropowymi właściwościami optycznymi i elektrycznymi [126–137]. Właściwości te mogą być potencjalnie wykorzystane w tranzystorach polowych czy detektorach światła czułych na polaryzację [138–140]. Co ciekawe, pomimo prezentacji różnego rodzaju przyrządów, w przypadku ReS₂ jak i bliźnia-



Rysunek 5: (a) Widmo fotoluminescencji zmierzone w 10 K dla warstw ReS_2 o różnej grubości. (b) Zależność intensywności fotoluminescencji, związanej z dwoma przejściami ekscytonowymi, w funkcji kąta analizatora polaryzacji liniowej, dla warstwy o n=8. (c) Sschemat rekombinacji w warstwach ReS_2 z przerwą skośną poniżej przejść ekscytonowych prostych.

czego ReSe₂ w środowisku naukowym nie ma konsensusu, co do charakteru przerwy w tym materiale oraz tego jak przerwa ta ewoluuje wraz z liczbą warstw. Pierwsze badania absorpcji objętościowych kryształów ReS₂ i ReSe₂ wskazywały na skośny charakter przerwy podstawowej w tych materiałach [130, 131, 141, 142]. Jednakże późniejsze prace na eksfoliowanych płatkach o grubości od pojedynczej do kilku warstw donosiły o obserwacji fotoluminescencji, co wskazywało by na prosty charakter przerwy podstawowej w tym materiale [127, 129, 143]. Obliczenia struktury pasmowej z zasad pierwszych nie przyniosły rozstrzygniecia tej kwestii, a w literaturze można znaleźć zarówno wyniki sugerujące prosty jak i skośny charakter przerwy [128, 129, 144–147]. W pracy III przeprowadziłem badania, których celem było określenie charakteru przerwy w tym materiale. Badania te opierały się na pomiarach fotoluminescencji w temperaturze 10 K z warstw ReS₂ o grubości od 1 do 8 monowarstw, które w sposób jednoznaczny wskazały na skośny charakter przerwy w tym materiale, niezależnie od grubości. Konkluzja ta wynikała z dwóch obserwacji; po pierwsze zaobserwowano monotoniczny spadek intensywności fotoluminescencji w funkcji liczby warstw (przedstawiony na rysunku 5(a)), wskazujący na to, iż charakter przerwy nie zmienia się przy zmianie grubości jak to ma miejsce np. w MoS₂ [30]. Druga obserwacja dotyczy charakterystycznego widma emisji. Anizotropowa struktura tego kryształu, skutkuje rozczepieniem stanów ekscytonowych na dwa stany o różnym kierunku polaryzacji liniowej. Pomimo, iż stany te sa oddalone o kilkadziesiat meV (strzałki tego samego koloru na Rysunku 5(a), intensywność emisji z nich jest porównywalna. Świadczy to o "gorącym" charakterze emisji ekscytonowej, co oznacza, że większość obserwowanej emisji zachodzi zanim układ osiągnie równowage termodynamiczna. Jak pokazałem w opisywanej pracy, sytuacja ta może zachodzić tylko wtedy, kiedy poniżej stanów ekscytonowych znajduja się kolejne stany, do których nośniki mogę relaksować. Ponieważ emisja poniżej opisywanych stanów ekscytonowych nie jest widoczna, można oczekiwać, że przerwa podstawowa ma skośną naturę i rekombinacja jest zdominowana przez procesy niepromieniste. Należy zauważyć, że ta nietypowa sytuacja, iż obserwowana jest rekombinacja promienista ekscytonów nie znajdujących się w globalnym dnie pasma, możliwa jest tylko wtedy, kiedy czas rekombinacji promienistej jest niezwykle krótki i porównywalny z czasem relaksacji do dna pasma. Taka sytuacja możliwa jest w dwuwymiarowych materiałach

dzięki wzmocnionemu oddziaływaniu elektronów i dziur.

3 Półprzewodniki perowskitowe

Organiczne oraz nieorganiczne perowskity typu halogen-metal stanowią kolejną, niezwykle intensywnie badaną w ostatnich latach, grupę półprzewodników, których właściwości ekscytonowe różnią się znacząco od tych obserwowanych w nieorganicznych półprzewodnikach epitaksjalnych. Materiały te znane są od dziesiątków lat, jednakże to w ciągu ostatniej dekady uświadomiono sobie drzemiący w nich potencjał do zastosowań fotowoltaicznych jak i emisji oraz detekcji światła [40, 42, 148–155]. Kryształy perowskitowe, charakteryzują się strukturą ABX₃, pokazaną na Rysunku 6. W strukturze ABX₃ typowo A oznacza kation organiczny, np. A = CH₃NH⁺³ = MA (Metyloamoniowy) lub A = CH(NH₂)₂ = FA (FormAmidinium) lub nieorganiczny Cs³⁺, podczas gdy B = Pb²⁺, Sn²⁺ i X = Cl⁻, I⁻ lub Br⁻. Atom ołowiu znajduje się w oktaedrze uformowanym z atomów halogenów X. Oktaedry te łączą się przez wierzchołki, a przestrzeń między nimi jest wypełniona organicznym lub nieorganicznym kationem.



Rysunek 6: Schemat budowy kryształu perowskitowego.

Perowskity stanowią niezwykle ciekawy przykład materiałów, których praktyczne wykorzystanie znacząco wyprzedziło rozumienie ich podstawowych właściwości fizycznych odpowiedzialnych za ich niezwykła efektywność w urządzeniach [156]. Materiały te wytwarzane sa metodami mokrej chemii, która z reguły skutkuje dużą koncentracją defektów [157, 158]. Ponadto używane są w formie polikrystalicznych filmów osadzonych na szkle. Ich jonowa budowa sprawia, że materiały te sa miękkie, ich stała sprężystości jest 3 do 10 razy mniejszą niż w przypadku klasycznych półprzewodników [156], przez co drgania sieci krystalicznej charakteryzują się znacznie mniejszą częstotliwości i nie mogą być dokładnie opisane w przybliżeniu harmonicznym [159]. Z reguły taki zestaw właściwości nie wiąże się z wysoką jakościa optoelektroniczna. Pomimo tego ich właściwości optyczne jak i elektryczne zdaja się być obojetne na te wszystkie czynniki [156, 160]. Wykazuja się one silna absorpcje szerokopasmowa wraz z długim czasem życia nośników ładunku jak i długa droga dyfuzji [37–39, 161]. Czyni to z nich idealne materiały do budowy ogniw fotowoltaicznych. Obecnie zaczynamy rozumieć, że zaskakująca wydajność urządzeń i ich unikalne właściwości optoelektroniczne wynikają właśnie z niezwykłego połączenia właściwości optycznych z mechanicznymi [23, 162–168]. Czasami wręcz mówi się, że perowskity w pewnych aspektach zachowują się bardziej jak krystaliczna ciecz niż ciało stałe [165, 167]. Miękkość perowskitów jest szczególnie widoczna w temperaturach pokojowych (lub wyższych). Wówczas to widmo Ramana wykazuje tzw. mod o zerowej energii wynikający z anharmonicznej natury drgań [159, 169], występuje charakterystyczne dla perowskitów powolne stygnięcie nośników wzbudzonych optycznie [165, 167], czy powiększające się przesunięcie Stokesa (pomiędzy widmem fotoluminescencji lub absorpcji) [170]. Równocześnie w temperaturach kriogenicznych efekty te zanikają i perowskity wykazują cechy charakterystyczne dla regularnych kryształów z ostrymi liniami w widmie Rammana oraz szybką termalizacją nośników do dna pasma.

3.1 Wpływ nieporządku na widmo emisji w perowskitach

W perowskitach funkcje falowe odpowiadające stanom w pobliżu dna pasma są zasadniczo złożone z kombinacji orbitali atomów ołowiu i halogenu [13, 171, 172]. Jednak kationy organiczne również odgrywają ważną rolę w określeniu ich właściwości optycznych [173–182]. Ruch kationu organicznego i jego lokalny układ względem oktaedru wpływają zarówno na parametry sieci, jak i na wewnętrzną geometrię kryształu, determinując przejścia fazowe i zaburzając strukturę sieci w skali pikosekundowej [181]. Z uwagi na miękkość perowskitów, drgania atomów cechują się znacznie większą amplitudą niż w klasycznych półprzewodnikach [159] w temperaturze pokojowej. Jak pokazują obliczenia, może to prowadzić nawet do chwilowej lokalnej zmiany natury przerwy z prostej na skośną [177, 183, 184]. Ponieważ indukowane przez drgania organicznych kationów dystorsje oktaedrów ciągle się zmieniają, indukowany nieporządek ma dynamiczną naturę [178, 180, 181, 184–186]. Wraz z obniżaniem temperatury drgania sieci ulegają wygaszeniu, a ruch organicznych kationów ulega ograniczeniu [173, 175, 186–188]. Niemniej jednak tymczasowe lokalne konfiguracje kationów mogą zostać "zamrożone" [173]. Prowadzi to do formowania się statycznych fluktuacji potencjału w krysztale, a nawet wymrożeniu wysokotemperaturowych faz [189, 190]. Sprawia to, że nieporządek zarówno dynamiczny jak i statyczny jest immanentną cechą kryształów perowskitowych.



Rysunek 7: (a) Widmo fotoluminescencji dla różnych mocy pobudzania wraz z widmem transmisji dla cienkiego filmu $(Cs_{0.05}(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3)$ (b) Widmo z kamery smugowej przedstawiające początkowy etap zaniku fotoluminescencji. (c) Schemat modelu relaksacji ekscytonów w ogonie gęstości stanów. (d) Zależność energii maksimum fotoluminescencji, jej szerokości połówkowej oraz intensywności w funkcji temperatury. (e)-(g) Schematyczna ewolucja ogona gęstości stanów dla rosnącej temperatury

W mojej pracy Static and Dynamic Disorder in Triple-Cation Hubrid Perovskites [IV] badałem wpływ przejścia od statycznego do dynamicznego nieporządku na widmo fotoluminescencji. Badania te zostały przeprowadzone dla cienkich filmów stopu perowskitowego, zawierającego trzy rodzaje kationów w swoim składzie tzw. Triple-Cation $Cs_{0.05}(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$ [191]. W niskich temperaturach (4K) zaobserwowano charakterystyczne dla stopów półprzewodnikowych cechy fotoluminescencji związanej z ogonem gestości stanów [192–196]. Położenie maksimum fotoluminescencji wykazywało charakterystyczne przesuniecie ku czerwieni w stosunku do minimum w widmie transmisji związanym z absorpcją przez swobodny ekscyton. Wielkość tego przesunięcia zależna była od mocy pobudzania i zmniejszała się wraz z nia, jak to jest zaprezentowane na rysunku 7 (a). Dodatkowo na widmach rozdzielonych w czasie widoczna była charakterystyczna dla emisji z ogonów gestości stanów dyspersja czasów zaniku, gdzie emisja zanikała zdecydowanie wolniej po nisko-energetycznej stronie widma (Rysunek 7 (b)). Wszystkie te efekty sa jakościowo zbieżne z tym co obserwowano np. w stopach półprzewodników III-V [193, 197–203] i jak pokazałem w swej pracy również w przypadku perowskitów niskotemperaturowa fotoluminescencja może być opisane przez tzw. Hopping excitons model [193, 196]. schematycznie przedstawiony na rysunku 7(c), stosowany z powodzeniem do półprzewodników III-V. Jednakże w przypadku perowskitów badania w funkcji temperatury pokazały, że opis ten sprawdza się tylko dla najniższych temperatur i już w okolicach 25-30 K można zauważyć odstępstwa od tego, co obserwuje się w stopach III-V. Ten niewielki przyrost temperatury skutkuje gwałtownym spadkiem przesuniecia Stokesa, którego nie można wyjaśnić termiczna redystrybucja nośników w obrębie ogona gestości stanów (rysunek7 (d) (trójkaty - dane eksperymentalne, czerwone gwiazdki - wynik symulacji). Jak to zostało pokazane, przeciwnie niż ma to miejsce w klasycznych półprzewodnikach, w perowskitach gestość stanów tworzących ogon również ewoluuje ze wzrostem temperatury. Wynika to z odmiennej natury tych stanów. W klasycznych półprzewodnikach ogony gestości stanów sa głównie związane z defektami punktowymi oraz fluktuacjami składu, podczas gdy w perowskitach dominującym mechanizmem jest "wymrażanie" lokalnych struktur o nieco innej dystorsji oktaedrów [173]. Sprawia to, że wraz ze wzrostem temperatury ogon gęstości stanów się niejako "topi" (rysunek 7 (e)-(g)), co można zaobserwować w widmach fotoluminescencji jako gwałtowny spadek poszerzenia widma fotoluminescencji i przesunięcia Stokesa. Równocześnie gwałtownie spada intensywność fotoluminescencji, co można przypisać zwiekszonej ruchliwości ekscytonów, gdy statyczny nieporzadek się zmniejsza, i zwiekszonemu prawdopodobieństwu ich dotarcia do centrów rekombinacji niepromienistej. Dalsza ewolucja widma przy wzroście temperatury również odbiega od doświadczeń z półprzewodnikami klasycznymi, ponieważ przesunięcie Stokesa zaczyna ponownie się zwiększać (Rysunek 7 (d)). Sugeruje to, że pojawia sie nowy rodzaj nieporzadku o dynamicznej naturze. Dokładny mechanizm prowadzacy do narastania przesuniecia widma fotoluminescencji ku czerwieni jest wciaż przedmiotem dyskusji. Jednakże panuje zgodność, że ma to zwiazek z dualnym ciekło-krystalicznym charakterem sieci, gdy jej drgania osiagna odpowiednia amplitude, i ekranowaniem ekscytonów/nośników ładunku przez jony tworzące sieć krystaliczna, tudzież sprzeżeniem drgań z nośnikami ładunku i formowaniem się polaronów [163, 165, 166, 170, 204, 205].

3.2 Struktura subtelna ekscytonu w MAPbBR₃

Kolejną ciekawą cechą perowskitów jak i ich pochodnych zawierających organiczne kationy jest występowanie przejść fazowych. Na przykład MAPbBr₃ może, w zależności od temperatury, występować w jednej z trzech struktur krystalicznych: kubicznej, tetragonalnej i rombowej [185, 206]. Wraz z obniżaniem temperatury symetria kryształu ulega obniżeniu i w najniższej temperaturze wszystkie trzy osie kryształu są nierównoważne. Pozostaje to nie bez wpływu na właściwości przejść ekscytonowych.

W MAPbBR₃ czy MAPbI₃ tak pasmo przewodnictwa jak i pasmo walencyjne jest w głównej mierze



Rysunek 8: (a) Schemat stanów ekscytonowych dla różnych faz krystalicznych MAPbBr₃. (b) Widmo odbicia i fotoluminescencji (c) Zmierzone dla dwóch ortogonalnych polaryzacji liniowych oraz polaryzacji kołowej w przypadku fotoluminescencji. (d) Rezultat dopasowania modelowych krzywych w celu wyznaczanie wielkości przesunięcia widma dla różnych kątów analizatora. (e) Zależność przesunięcia widma od kąta analizatora wyznaczone z widma odbicia i fotoluminescencji. (f) Widmo fotoluminescencji dla dwóch przeciwnych polaryzacji kołowych zmierzone w 7 T. (g) Energia stanów ekscytonowych w funkcji indukcji pola magnetycznego.

zbudowane z orbitali kationu ołowiu. Pasmo walencyjne zbudowane jest z orbitali typu s, podczas gdy pasmo przewodnictwa zbudowane jest z orbitali typu p [171, 207–209]. Ułożenie pasm jest odwrócone w stosunku do tego, które znamy z półprzewodników III-V. Silne sprzężenie spinowo-orbitalne znosi degeneracje stanów w paśmie przewodnictwa ze wzgledu na całkowity moment pedu, rozdzielając stany o J = 3/2 i J = 1/2. Dno pasma przewodnictwa zbudowane jest ze stanów o J = 1/2 podobnie jak stany w paśmie walencyjnym. Z kombinacji tych stanów dziurowych i elektronowych w pobliżu krawędzi pasm możemy zbudować cztery stany ekscytonowe: jeden stan ciemny $|0\rangle$ o całkowitym momencie pędu $J_{\text{exc}} = 0$ oraz trzy stany o całkowitym momencie pędu $J_{\text{exc}} = 1$, i rzutem na oś $z J_z = 0 (|Z\rangle)$ lub $J_z \pm 1$, $(|\pm 1\rangle)$. W fazie kubicznej oddziaływanie wymienne znosi degenerację stanów jasnych i ciemnych. W fazie tetragonalnej pole krystaliczne wraz z oddziaływaniem wymiennym znosi częściowo degeneracje stanów jasnych, a jej całkowite zniesienie zachodzi w fazie rombowej [12, 13, 210–212]. W fazie tetragonalnej zniesiona jest degeneracja stanów pomiędzy stanem $|\pm Z\rangle$ i stanami $|\pm 1\rangle$, które sprzegają się do światła spolaryzowanego kołowo. W rombowej fazie, o najniższej symetrii, również degeneracja stanów $|\pm 1\rangle$ ulega zniesieniu na dwa stany $|X\rangle$ i $|Y\rangle$ sprzęgające się do światła spolaryzowanego wzdłuż osi X i Y. Struktura stanów ekscytonowych oraz jej ewolucja w trzech różnych fazach zaprezentowana jest na Rysunku 8(a). Należy w tym miejscu podkreślić, że zgodnie z przewidywaniami teoretycznym, struktura subtelna stanów jasnych ekscytonu w perowskitach jest wynikiem niskiej symetrii sieci w fazie tetragonalnej lub rombowej [12, 211] i nie zachodzi konieczność łamania symetrii poprzez np. asymetryczny potencjał wiążący, jak ma to miejsce w kropach kwantowych [11, 213–217].

Rozszczepienie stanów jasnych ekscytonu rzeczywiście zostało zaobserwowane w przypadku nanokrysz-

tałów perowskitowych [12, 211, 212, 218–224]. Jednakże rozrzut obserwowanych wartości, rozszczepiania stanów jasnych, poddaje w wątpliwość czy wynika ono tylko i wyłącznie z niskiej symetrii struktury krystalicznej, czy wpływ na nie mają dodatkowe zewnętrzne czynniki takie jak rozmiar nanokryształu i związane z tym kwantowanie poziomów. Zweryfikowanie hipotezy, że rozczepienie stanów jasnych ekscytonu może być rzeczywiście obserwowane w kryształach objętościowych oraz określenie jego wielkości było kolejnym etapem mych badań dotyczących kryształów perowskitowych.

W celu weryfikacji tej hipotezy przeprowadziłem systematyczne badania widma odbicia jak i fotoluminescencji, wysokiej jakości kryształu MAPbBr₃. Wyniki tych badań potwierdziły, zgodne z przewidywaniami opartymi na analizie symetrii kryształów, istnienie struktury subtelnej stanów jasnych ekscytonu w objętościowym krysztale MAPbBr₃ w fazie rombowej. Zostało to opisane w pracy Giant Fine Structure Splitting of the Bright Exciton in a Bulk MAPbBr₃ Single Crystal [V]. Rozszczepienie stanów ekscytonowych o ortogonalnym ustawieniu momentów dipolowych można było zaobserwować zarówno w widmie odbicia jak i widmie fotoluminescencji związanej ze swobodnym ekscytonem, jak to zaprezentowano na Rysunkach 8(b) i (c). Wartość obserwowanego rozszczepienia wynosiła około $\sim 200 \mu \text{eV}$. Było ono znacznie mniejsze niż poszerzenie widma odbicia czy fotoluminescencji, dlatego też w celu jego wyznaczenia zostało przeze mnie opracowane niestandardowe podejście do analizy danych, które umożliwiło niezwykle precyzyjne wyznaczanie wartości rozszczepienia. Metoda ta bazuje na obserwacji, że nawet drobne przesuniecie spektralne pomiędzy dwoma widmami, objawia się jako charakterystyczna ostra linia, o rezonansowym kształcie, jeśli podzielimy jedno widmo przez drugie (co jest zaprezentowane na rysunku 8(d)). Zakładając, że kształt badanych widm dla dwóch różnych polaryzacji się nie zmienia, a jedynie przesuwa spektralnie, możemy badać przesunięcie względem wybranego referencyjnego widma. W celu wyznaczenia wartości przesuniecia dane widmo dzielona jest przez widmo referencyjne. Następnie do tej krzywej dopasowywana jest krzywa wygenerowana przez numeryczne przesunięcie widma referencyjnego o ΔE i podzielenie przez nieprzesunięte widmo referencyjne. Parametrem flitowania jest ΔE .

$$\frac{W(E)}{W_R(E)} = A * \frac{W_R(E + \Delta E) + B}{W_R(E)}$$
(5)

W powyższej formule W(E) jest widmem, którego przesunięcie względem widma referencyjnego $W_R(E)$ chcemy wyznaczyć. Dodatkowe parametry flitowania A i B służą uwzględnieniu możliwych wahań poziomu tła lub intensywności sygnału. Rezultaty tej procedury przedstawione są na Rysunku 8, gdzie zostało wyznaczone przesunięcie dla widm zmierzonych dla rożnych kątów ustawienia analizatora polaryzacji. Wykorzystanie tego podejścia pozwoliło na niezwykle precyzyjne wyznaczenie wartości struktury subtelnej, znacznie dokładniej niż by to wynikało ze zdolności rozdzielczej spektrometru. Co więcej, opracowana metoda okazała się również bardzo pomocna w badaniach innych materiałów, co jest opisane w następnym rozdziale.

W pracy tej pokazane zostały również wyniki pomiarów rozszczepienia stanu ekscytonowego w polu magnetycznym. W konfiguracji Faradaya, gdy wektor falowy światła jest równoległy do indukcji pola magnetycznego, a dipole badanych przejść są prostopadłe do kierunku pola, Hamiltonian opisujący strukturę subtelną ekscytonu w bazie $|\pm 1\rangle$ przyjmuje następującą postać:

$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} g\mu_B B + 2c_0 B^2 & \delta \\ \delta & -g\mu_B B + 2c_0 B^2 \end{pmatrix}$$

a jego wartości i stany własne opisane są następującymi formułami

$$E_{Y/X} = \pm \frac{1}{2}\sqrt{(g\mu_B B)^2 + \delta^2} + c_0 B^2$$

$$|X/Y\rangle = A\left[|+1\rangle + \left(-\frac{g\mu_B B}{\delta} \mp \sqrt{\frac{(g\mu_B B)^2}{\delta^2} + 1}\right)|-1\rangle\right]$$

Zgodnie z powyższym, gdy wartość rozszczepienia Zeemana zaczyna przewyższać wartość rozszczepienia subtelnego δ , zmienia się polaryzacja stanów ekscytonowych z liniowej na kołową. Rzeczywiście ten efekt można obserwować eksperymentalnie. W zerowym polu stany wykazują polaryzację liniową, podczas gdy w polu o wartości 7 T przejścia ekscytonowe sprzęgają się selektywnie do światła spolaryzowanego kołowo, jak widać na Rysunku 8(f). Równocześnie zależność przesunięcia przejścia w polu magnetyczny może być dobrze opisana poprzez rozwiązania powyższego hamiltonianu, co zaprezentowane jest na Rysunku 8(g)

Uzyskana wartość rozszczepienie stanów jasnych ekscytonu może służyć jako punkt wyjściowy do badań wpływu ograniczenia przestrzennego na stany ekscytonowe w nanokryształach półprzewodnikowych. Należy również zauważyć, że moja praca [**V**] dostarcza bardzo istotnych danych z punktu widzenia dość kontrowersyjnej hipotezy, jakoby główną przyczyną rozszczepienia stanów jasnych ekscytonów w perowskitach był efekt Rashby [219, 220]. Należy podkreślić, że oprócz rozszczepienia stanów jasnych efekt Rashby powinien również skutkować odwróceniem układu stanów jasnych i ciemnych. Byłby to jedyny znany przypadek półprzewodnika objętościowego, gdzie to stany jasne były by stanami podstawowymi, a nie stan ciemny. O ile hipoteza ta jest niezwykle fascynującą, o tyle jest ona również bardzo kontrowersyjna. Pozostaje ona bowiem w sprzeczności z faktem, że kryształy perowskitowe mają śroodek inwersji (efekt Rashby wymaga braku środka inwersji). Również badania dynamiki fotoluminescencji z nanokryształów perowskitowych i jej zachowanie w polu magnetycznym [206, 211, 224–226], jednoznacznie wskazują na obecność stanu ciemnego poniżej stanów jasnych. Istotny wkład mojej pracy do tej dyskusji polega na tym, iż zmierzona wartość rozszczepienia stanów jasnych może być bardzo konsystentnie wyjaśniona przy pomocy modelu **kp** [211], bez konieczności odwoływania się do kontrowersyjnej hipotezy o występowaniu efektu Rashby w kryształach perowskitowych.

Kolejnym efektem pracy nad zagadnieniem struktury subtelnej ekscytonu było wyznaczenie masy zredukowanej ekscytonu, w oparciu o odległość pomiędzy stanami 1s i 2s ekscytonu, oraz współczynnika przesunięcia diamagnetycznego stanu 1s. Co ciekawe, otrzymana wartość $\mu = 0.185m_e$ jest znacznie większa niż wyznaczona wcześniej w pomiarach w bardzo silnych polach magnetycznych na podstawie poziomów Landaua $\mu = 0.117$ [227]. Chociaż aspekt ten wymaga jeszcze dalszych badań, może on być wskazaniem na występowanie istotnych efektów polaronowych w półprzewodnikach perowskitowych. Należy zauważyć, że pomiary w silnych polach, tzn. takich gdy częstość cyklotronowa ruchu ładunków jest większa niż częstość drgań sieci, dostarczają informacji o masie swobodnych ładunków. Jednakże gdy energia ruchu cyklotronowego jest mniejsza niż energia fononu optycznego, wtedy masa nośników jest zwiększona poprzez oddziaływanie z siecią [15]. Wyjaśnia to w prosty i zbieżny z polarną naturą perowskitów rozdźwięk pomiędzy masą zredukowaną wyznaczoną w reżimie słabych i silnych pół magnetycznych.

4 Pochodne Perowskitów

Pomimo doskonałych właściwości półprzewodników perowskitowych, kryształy te posiadają jedną bardzo istotną wadę, która utrudnia wdrożenie tej technologii na dużą skalę. Niestety półprzewodniki perowskitowe ulegają degradacji pod wpływem warunków atmosferycznych, a nawet w najbardziej stabilnych stopach praktyczny czas życia ogniw słonecznych jest ograniczony do tygodni, a nie do lat [228, 229]. Ponadto obecność ołowiu w niestabilnych ogniwach słonecznych jest niepożądana dla środowiska ze względu na jego toksyczność [44, 230]. Oczekuje się, że przeszkody te można ograniczyć wykorzystując pochodne perowskitów. Przez pochodne peorwskitów rozumiem tutaj takie materiały, których budowę można koncepcyjnie wyprowadzić z trójwymiarowych perowskitów typu halogen-metal, takie jak 2-wymiarowe perowskity [25, 46, 48, 231], podwójne perowskity (*double perovskites*) [44, 232], czy puste perowskity [50, 233, 234] (*hollow perovskites*). Wiele z intrygujących właściwości trójwymiarowych perowskitów związanych z dynamiką sieci, ich miękkością i silnym sprzężeniem elektron-fonon mają również ich pochodne, a często są te cechy nawet uwypuklone. Szczegółowa wiedza i zrozumienie ich właściwości są kluczowe, jeśli chcemy w pełni wykorzystać ogromny potencjał drzemiący w pochodnych perowskitów.

4.1 Zmiana masy efektywnej nośników w dwuwymiarowych perowskitach w wyniku przejścia fazowego



Rysunek 9: Schemat budowy dwuwymiarowych perowskitów oraz ich związek z trójwymiarowymi.

Strukturę dwuwymiarowych perowskitów można koncepcyjnie wyprowadzić ze struktury trójwymiarowego perowskitu. Przedstawione to jest na rysunku 9. Wprowadzenie zbyt dużego kationu A' (w miejsce MA, FA, Cs), prowadzi do rozbicia struktury perowskitu na płaszczyzny oktaedrów otoczone z dwóch stron dużymi organicznymi molekułami takimi jak np. n-butyloamonium [48]. Odpowiednio dobierając stechiometrię długich łańcuchów organicznych w stosunku do MA, FA lub Cs można tworzyć warstwy o różnej grubość, tzn. liczbie oktaedrów zawartych pomiędzy dużymi organicznymi molekułami m = 1, 2, 3...) [27, 235, 236]. W szczególności dla m = 1 dwuwymiarowy perowskit w ogóle nie zawiera małych kationów (MA, FA, Cs). Dwuwymiarowe perowskity opisane są ogólną formułą A' $_{2}A_{m-1}M_mX_{m+1}$ gdzie A' jest mono-walentym kationem oddzielającym poszczególne warstwy oktaedrów (*organic spacer*, A jest małym mono-walentym kationem (MA, FA, Cs), M jest di-walentnym kationem ołowiu lub cyny i X jest anionem halogenu np.: Cl⁻, Br⁻, I⁻ and m = 1, 2, 3... Są to tzw. dwuwymiarowe perowskity typu Ruddlesdena-Poppera [48]. Gdy mono-walentny kation A' zastąpić diwalentnym B' wówczas mówimy o dwuwymiarowych perowskitach typu Dion-Jacobsona [46] opisanych formułą B' $A_{m-1}M_mX_{m+1}$.

Dwuwymiarowe perowskity cechują się znacznie większą stabilnością względem warunku zewnętrznych, co wynika z hydrofobowej natury długich organicznych łańcuchów otaczających warstwę oktaedrów [5, 48, 236–239]. Równocześnie materiały te wykazują się całkiem wysoką wydajnością w zastosowaniach fotowoltaicznych i jako emitery światła [48, 236–238]. Poza ich znaczeniem aplikacyjnym stanowią one niezwykle interesujący obiekt do badań zjawisk ekscytonowych. Struktura tych "naturalnych" studni kwantowych jest periodyczna w kierunku prostopadłym do powierzchni oktaedrów. Są to studnie typu I, gdzie obszarem studni jest warstwa oktaedrów, a bariery stanowią organiczne łańcuchy. Typowo dla



Rysunek 10: (a) Schemat dystorsji oktaedrów w płaszczyźnie dwuwymiarowych perowskitów. (b) Widmo transmisji zmierzone w 4 K z $C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$ dla różnych wartości n. Kolorem czerwonym i niebieskim zaprezentowane są przejścia związane z wysokotemperaturowa i niskotemperaturową fazą odpowiednio. (c) Przykładowa zależność rozszczepienie Zeemana i przesunięcia diamagnetycznego przejść dla obydwu faz obserwowanych w przypadku n=4. (d) Porównanie widma transmisji zmierzonego bez pola oraz dla pól o wartości 67 T dla dwóch różnych polaryzacji kołowych, (e) Przykłady dopasowań modelowanych krzywych na podstawie których wyznaczono przesunięcie widma w polu magnetycznym.

materiałów o budowie warstwowej energia wiązania ekscytonu jest mocno wzmocniona przez pułapkowanie dielektryczne, gdyż stała dielektryczna barier organicznych ($\varepsilon \approx 2.5$) jest z reguły mniejsza niż stała dielektryczna warstwy oktaedrów ($\varepsilon \approx 6$). Dzięki temu energia wiązania ekscytonu w tych materiałach może osiągać wartość kilkuset meV [24–27, 240, 241].

Niezwykle ciekawą cechą dwuwymiarowych perowskitów jest mnogość sposobów manipulacji ich właściwościami. Podobnie jak ma to miejsce w przypadku klasycznych studni epitaksjalnych, zmieniając grubość warstwy oktaedrów można zmienić energię emisji, czy siłę wiązania ekscytonu [27]. Jednakże to co jest w nich unikalne, to możliwość kontroli ich właściwości poprzez wybór kationów organicznych tworzących bariery[25, 48, 241, 242]. W ten sposób można modyfikować otoczenie dielektryczne i wpływać na energię wiązania ekscytonu [26]. Ponieważ perowskity są z natury miękkie, przekrój oraz długość kationów organicznych determinuje dystorsje oktaedrów i ich wzajemne ułożenie (*templating*) [25, 239, 242–244], wpływając w ten sposób na dyspersję pasm i wartość przerwy energetycznej. Dodatkowo, sprzężenie elektron-fonon również zależy od wyboru organicznego kationu A', a widmo emitowanego przez nie światła może się zmieniać od quasi-monochromatycznego do światła białego [5, 239]. W końcu rodzaj kationu A' wpływa na obecność strukturalnego przejścia fazowego [241, 245, 246]. Naturalne jest wówczas pytanie: jak zmienia się struktura pasm, energia emisji i związana z nimi masa efektywna dla faz charakteryzujących się inną dystorsją oktaedrów?

W celu odpowiedzi na to pytanie przeprowadziłem badania przejścia ekscytonowego wykorzystując techniki spektroskopii optycznej w ekstremalnych polach magnetycznych (do 68 T) dla szeregu dwuwymiarowych perowskitów. Badania te przedstawione są w pracy *Phase Transition Induced Carrier Mass Enhancement in 2D Ruddlesden-Popper Perovskites.* Zostały one przeprowadzone dla serii struktur o różnej długości łańcucha organicznego, opisanych następującą formułą ($C_nH_{2n+1}NH_3$)₂PbI₄, n = 4, 6, 8, 10, 12. Wszystkie badane materiały wykazują podobną strukturę krystaliczną [245–247] oraz strukturalne przejście fazowe poniżej temperatury pokojowej zmieniające kąty wzajemnego ułożenia oktaedrów.

W wyniku gwałtownego ochłodzenia tych struktur do temperatury 4,2 K, przez umieszczenie ich w ciekłym helu, w przypadku niektórych struktur udało się zaobserwować równoczesne występowanie niskoi wysoko-temperaturowej fazy znacznie poniżej temperatury przejścia fazowego ($\sim 250K$). Objawiało się to jako obecność dwóch przejść ekscytonowych w widmie transmisji (rysunek 10. Pozwoliło to na zbadanie w tych samych warunkach zachowania się przejść ekscytonowych w polu magnetycznym związanych z różnymi ustawieniem oktaedrów.

W tzw. konfiguracji Faradaya, zmiana energii przejścia ekscytonowego opisana w reżimie słabych pól (tzn. gdy energia wiązania ekscytonu jest znaczenie większa niż energią związana z ruchem cyklotronowym ładunków) opisana jest zależnością

$$\Delta E = \pm \frac{1}{2} g\mu_B B + c_0 B^2 \tag{6}$$

gdzie μ_b jest to magneton Bohra, g jest g-czynnikiem Landego, a c_0 współczynnikiem przesunięcia diamagnetycznego. c_0 jest bezpośrednio związane z masą zredukowaną μ :

$$c_0 = \frac{e^2}{8\mu} \langle r^2 \rangle \tag{7}$$

i rozmyciem funkcji falowej ekscytonu, rozumianym jako wartość oczekiwana kwadratu położenia $\langle r^2 \rangle$. Ponieważ sam rozmiar funkcji falowej ekscytonu również zależy od masy, współczynnik diamagnetyczny jest bardzo czuły na jej zmiany. Np. rozważając czysto dwuwymiarowy model ekscytonu można pokazać, że [15]:

$$c_0 \sim \frac{1}{\mu^3} \tag{8}$$

Porównując współczynniki diamagnetyczne dla fazy nisko- i wysoko-temepraturowej przedstawione na rysunku 10 (c), udało mi się pokazać, iż w nisko-temperaturowej fazie, charakteryzującej się silniejszą dystorsją oktaedrów, masa zredukowana ekscytonu wzrasta o około 30%. To oszacowanie na podstawie eksperymentu okazało się być w bardzo dobrej zgodności z obliczeniami przy pomocy metod funkcjonału gęstości. Badania te w sposób jednoznaczny wykazały, że przejście fazowe w dwuwymiarowych perowskitach pociąga za sobą znaczącą zmianę masy efektywnej nośników. Należy zauważyć, że są to dużo większe zmiany niż w przypadku perowskitów trójwymiarowych, gdzie przejścia fazowe nie pociągają za sobą znaczącej zmiany masy efektywnej nośników [227, 248]. Dodatkowo zmiana masy efektywnej zachodzi w temperaturach osiągalnych przez układy Peltier, co potencjalnie może być wykorzystane do łatwej zmiany charakterystyki pracy urządzenia wytworzonego z dwuwymiarowych perowskitów.

Należy podkreślić w tym miejscu, że badania te okazały się owocne dzięki wykorzystaniu ekstremalnych pól magnetycznych koniecznych do precyzyjnego wyznaczenia przesunięcia diamagnetycznego tak silnie związanej pary elektron-dziura (~ 0.5 eV dla nisko-temperaturowej fazy [27]). Nawet dla pól o wartości 68T przesunięcie diamagnetyczne było rzędu pojedynczych meV. Dlatego też w celu dokładnej analizy danych eksperymentalnych zastosowana została metoda opisana przy okazji w pracy V, dając świetne rezultaty. Możliwe było np. precyzyjne określenie przesunięcia dla pól o indukcji około 8 T gdzie zarówno rozszczepienie Zeemana jak i przesunięcie diamagnetyczne były poniżej 0,3 meV. Metoda ta pozwoliła na bardzo precyzyjne wyznaczenie przesunięcia przejść ekscytonowych pomimo dość znaczącego poszerzenia ich linii i skomplikowanego kształtu, jak to zaprezentowano na rysunku 10 dla struktury o n = 6. Wyniki dopasowań widm T(B)/T(0), na podstawie których oszacowano przesunięcie przejścia ekscytonowego zaprezentowane są na rysunku 10(d). Widać, że nawet w najsłabszych polach metoda ta charakteryzuje się dużą czułością. Żeby dodatkowo uwypuklić skalę problemu w tych pomiarach, pragnę podkreślić, że czas na akwizycję widma dla danego pola magnetycznego może wynosić maksymalnie 4 ms. Wynika to z faktu, że tak silne pola dostępne są tylko w reżimie pracy impulsowej magnesu [15], a czas trwania całego impulsu magnetycznego trwa kilkaset ms.

Równocześnie efektem tych badań było pokazanie, że dość skomplikowane widmo transmisji dwuwymiarowych perowskitów, składające się z wielu minimów, jest najprawdopodobniej związane z replikami fononowymi. Jest to dość istotna informacja w świetle trwającej dyskusji na temat pochodzenia złożonego widma absorpcji dwuwymiarowych perowskitów. Jego pochodzenie przypisywane jest zarówno do różnych stanów ekscytonowych [249, 250] jak i fononowej progresji [242, 243, 251]. Obserwowane, w przeprowadzonych pomiarach, równoległe przesuwanie się poszczególnych minimów w polu magnetycznym wpisuje się w obraz fononowej progresji. W takiej sytuacji oczekujemy, że kolejne repliki fononowe będą podążać za przesuwającym się w polu magnetycznym przejściem ekscytonowym. W przypadku różnych stanów ekscytonowych poszczególne stany powinny się charakteryzować odmiennym zachowaniem w polu magnetycznym. Równoległe przesuwanie się obserwowanych minimów w widmie transmitancji zostało wykazane wykorzystując opracowaną metodę analizy widm ilorazowych T(B)/T(0). Krótko mówiąc, metoda ta działa tylko wówczas, gdy wszystkie z obserwowanych przejść ekscytonowych przesuwają się równolegle. Jak widać na rysunku 10(e), metoda ta pozwala na świetne odtworzenie wyników eksperymentalnych udowadniając, równoległe przesuwanie się wszystkich obszarów widma na skali energii.

Peorvskite Double Peorvskite

4.2 Natura emisji w podwójnym perowskicie Cs₂AgBiBr₆

Rysunek 11: Schemat powstawania podwójnych perowskitów poprzez podstawienie kation ołowiu przez kationy srebra i bizmutu.

Tak zwane podwójne perowskity stanowią kolejną interesującą alternatywę dla klasycznych perowskitów typu metal-halogen. W materiałach tych kation ołowiu w stanie utlenienia 2^+ jest zastąpiony przez parę kationów w stanie utlenianie 1^+ i 3^+ . Kationy te występują naprzemiennie w pozycji uprzednio zajmowanej przez kation ołowiu, dzięki czemu kryształ zachowuje neutralność ładunkową. Podwójne perowskity opisane są ogólną formułą A_2^{+1} B⁺¹B⁺⁺³X₆, gdzie A jest kationem, na przykład Cs⁻¹⁺, wypełniającym przestrzeń między halogenowymi X = Cl, Br, I oktaedrami. Istnieje wiele kombinacji jonów B i B' o stopniu utlenienia 1+ i 3+ z odpowiednią konfiguracją elektronów, takich jak Cu⁺, Ag⁺, Bi³⁺, Sb³⁺ i In³⁺. Wiele z tych związków zostało wpierw przewidzianych teoretycznie [252], po czym z powodzeniem wytworzonych [253–257]. Na przykład podwójne perowskity zawierające kationy srebra i bizmutu są wysoce stabilnymi [252, 255] półprzewodnikami z przerwą wzbronioną w zakresie 1.8 - 2.2 eV (Cs₂AgBiBr₆) [255, 256, 258] i 2.2 - 2.8 eV (Cs ₂ AgBiCl ₆) [252, 255, 256]. Jak widać, część z tych materiałów posiada przerwę odpowiednią do wykorzystania w ogniwach słonecznych, a dodatkowo

materiały te udowodniły swoją przydatność w detekcji wysokoenergetycznego promieniowania [259, 260] oraz jako emitery światła białego [261]

 $Cs_2AgBiBr_6$ jest do tej pory najbardziej intensywnie badanym przedstawicielem rodziny podwójnych perowskitów. Obliczenia struktury pasmowej z zasad pierwszych wskazują na skośny charakter przerwy podstawowej w tym materiale, co znajduje potwierdzenie w badaniach absorpcji [232, 258, 262, 263]. Równocześnie związek ten charakteryzuje się dość wydajną fotoluminescencją, która jest powszechnie obserwowana w większości badań [256–258, 262]. Wydaje się to być dość zaskakujące biorąc pod uwagę charakter przerwy. Dlatego też zrozumienie natury emisji z $Cs_2AgBiBr_6$ było celem moich badań nad tym półprzewodnikiem.



Rysunek 12: (a) Widmo absorpcji w formie wykresu Tauca, (b) Widmo fotoluminescencji oraz wzbudzania fotoluminescencji, wraz z modelowanymi widmami. (c) Widmo rozpraszania Ramana podwójnego perowskitu. (d) Schemat rekombinacji nośników w podwójnym perowskicie z zaznaczonymi położeniami widma absorpcji i emisji centrum kolorowego (niebieska i czerwona linie).

W celu rozwiązania tego problemu przeprowadzone zostały badania absorpcji (Rysunek 12 (a)), wzbudzania fotoluminescencji (Rysunek 12 (b)) oraz rozpraszania Ramana (Rysunek 12 (c)). Widmo wzbudzania fotoluminescencji znacząco różniło się od widma absorpcji. Zachowywało się ono w sposób niemonotoniczny, a gwałtowny narost intensywności był widoczny dla energii znacznie powyżej początku narastania w widmie absorpcji. Przeprowadzona analiza pokazała, iż najprawdopodobniej wynika to z faktu, że obserwowana emisja pochodzi z tzw. kolorowego centrum, a nie jest związana z przejściem typu pasmo-pasmo. W wyniku silnego sprzężenia tego centrum z drganiami sieci, pasmo tak absorpcyjne jak i emisyjne tego centrum ulega silnemu poszerzeniu oraz widoczne jest znaczące przesunięcie Stokesa rzędu 500 meV. Słuszność tej hipotezy została poparta poprzez modelowanie widm emisji i absorpcji centrum w oparciu o model Franka-Condona:

$$I(n) \sim \frac{\mathrm{e}^{-S} S^n}{n!},\tag{9}$$

gdzie I(n) jest intensywnością kolejnych replik fononowych angażujących n fononów, S jest tzw. czynnikiem Huanga-Rhysa informującym jaka jest średnia liczba fononów emitowana po procesie absorpcji lub emisji fotonu. Poszczególne repliki fononowe oddalone są od siebie o energię fononów biorących udział w przejściu. Często w przypadku dużych wartości S poszczególne repliki nie są widoczne, gdyż zlewają się w jeden [3] silnie poszerzony pik. Aby zminimalizować liczbę parametrów dopasowania, energię fononu wyznaczono z pomiarów rozpraszania Ramana, biorąc położenie najbardziej intensywnego piku jako energię dominującego fononu optycznego. W ten sposób jedynym parametrem dopasowania w modelu był współczynnik Huanga-Rhysa $S \approx 12$, który pozwolił na równoczesne odwzorowanie przesunięcia Stokesa oraz poszerzenia widma fotoluminescencji i absorpcji centrum kolorowego. Brak oznak

przejścia związanego z centrum kolorowym w widmie absorpcji sugeruje, że jego przekrój czynny jest nieduży. Jego obecność ujawnia się dopiero przy bezpośrednim pobudzaniu jako gwałtowny wzrost fotoluminescencji, co oznacza że transfer nośników pomiędzy stanami w pasmach i centrum kolorowym jest mało wydajny, i większość nośników zaabsorbowanych w przejściach typu pasmo-pasmo relaksuje do krawędzi pasm związanych z przerwą skośną, po czym rekombinuje niepromieniście. Zaproponowany scenariusz pozwala w konsystentny sposób wyjaśnić obserwowaną emisję z Cs₂AgBiBr₆ oraz jej dynamikę raportowaną w literaturze [260]. Kwestią otwartą pozostaje natura centrum kolorowego, która może być wewnętrzna lub zewnętrzna, czyli związana z samopułapkującym się ekscytonem lub permanentnym defektem w strukturze krystalicznej silnie sprzężonym z drganiami sieci [3]. Należy zauważyć, że takiej natury emisji, związanej z centrum kolorowym, można było w pewnym sensie oczekiwać, biorąc pod uwagę prowadzone w latach 80 i 90 badania nad innymi kryształami jonowymi, a w szczególności związkami srebra z halogenami np. AgBr i AgCl [3, 264, 265].

5 Podsumowanie

Przedstawiony cykl publikacji obejmuje szerokie spektrum zjawisk majacych wpływ na właściwości ekscytonowe nowych materiałów półprzewodnikowych, będących obecnie przedmiotem bardzo intensywnych badań. W mym cyklu prac badałem ekscytony w dwuwymiarowych półprzewodnikach, takich jak monowarstwy dichalkogenków metali przejściowych, ich heterostruktury, dwuwymiarowe perowskity oraz objętościowe kryształy perowskitów. W swych badaniach dotyczących dwuwymiarowych półprzewodników wykazałem nietrywialny wpływ układu stanów jasnych i ciemnych ekscytonu na obserwowany stopień polaryzacji kołowej fotoluminescencji z monowarstw dichalkogenków metali przejściowych [I]. Pokazałem, jak ogromna energia wiazania ekscytonu i związany z tym krótki czas życia ekscytonu przekłada się na możliwość obserwowania gorącej fotoluminescencji w ReS_2 [III]. Jak to zostało przedyskutowane, może to prowadzić do błędnych konkluzji na temat charakteru przerwy w tym materiale. Pokazałem również, że problem bardzo krótkiego czasu życia ekscytonu, utrudniający wykorzystanie monowarstw dichalkogenków metali przejściowych w dolinotronice, może zostać rozwiazany przy pomocy heterostruktur dichalkogenków metali przejściowych. W pracy II wykazałem, że międzywarstwowy ekscyton, formujący sie w tego typu strukturach, charakteryzuje sie znacznie wydłużonym czasem życia i stabilną polaryzacją fotoluminescencji z nim związaną. Dodatkowo w swych badaniach eksperymentalnych udało mi się wykazać, że emisja ekscytonu międzywarstwowego może wykazywać przeciwny stopień polaryzacji w stosunku do polaryzacji światła wzbudzającego. Było to pierwsze tego typu doniesienie w literaturze naukowej.

W pracach poświęconych perowskitom zbadałem nietrywialny wpływ zmian temperatury i związanych z nią strukturalnych przejść fazowych na właściwości ekscytonów. Jak to zostało pokazane w pracy \mathbf{V} , obniżająca się symetria kryształów perowskitowych przy obniżaniu temperatury ma bezpośrednie przełożenie na strukturę energetyczną ekscytonu. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi w rombowej fazie kryształu MAPbBr₃ udało mi się zaobserwować rozszczepienie struktury subtelnej stanów jasnych ekscytonu w krysztale objętościowym. Zgodnie z moją wiedzą była to pierwsza tego typu obserwacja w objętościowym półprzewodniku. Dodatkowo wyniki badań struktury subtelnej ekscytonu w polu magne-tycznym dostarczyły potencjalnych wskazówek na obecność sprzężenia nośników ładunku z drganiami sieci, które prowadzi do zwiększenia ich masy efektywnej. Prowadząc badania przejść ekscytonowych w dwuwymiarowych perowskitach w ekstremalnych polach magnetycznych wykazałem znaczącą zmianę masy efektywnej nośników na skutek przejścia fazowego [**VI**]. Zbadałem też nietrywialny wpływ zmian temperatury na widmo emisji z organiczno-nieorganicznych perowskitów i związanego z tym przejściem od statycznego do dynamicznego nieporządku i niespotykany w klasycznych półprzewodnikach efekt zmiany gęstości stanów pułapkowych pod wpływem temperatury [**IV**]. W końcu w swych badaniach nad tzw. podwójnym perowskitem $Cs_2AgBiBr_6$ [**VII**] pokazałem, iż właściwości emisyjne tego materiału zdominowane są przez silne sprzężenie drgań sieci z nośnikami ładunku, a emisja związana jest najpewniej z kolorowym centrum. Badania te pozwoliły wyjaśnić, czemu półprzewodnik ten wykazuje fotoluminescencje pomimo skośnej przerwy.

WYKAZ PUBLIKACJI W CYKLU STANOWIĄCYM OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE

I Dark excitons and the elusive valley polarization in transition metal dichalcogenides

M. Baranowski, A. Surrente, D.K. Maude, M. Ballottin, A.A. Mitioglu, P.C.M. Christianen, Y.C. Kung, D. Dumcenco, A. Kis, P. Plochocka

2D Materials, 4, 025016 (2017), IF=7.343

Wkład: Współudział w opracowaniu idei badań oraz opracowanie modelu wraz z symulacjami, analiza danych eksperymentalnych, wiodąca rola w przygotowaniu manuskryptu.

II Probing the Interlayer Exciton Physics in a $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$ van der Waals Heterostructure

M. Baranowski, A. Surrente, L. Klopotowski, J.M. Urban, N. Zhang, D.K. Maude, K. Wiwatowski, S. Mackowski, Y.C. Kung, D. Dumcenco, A. Kis, P. Plochocka *Nano Letters*, **17**, 6360 (2017), IF=12.279

Wkład: Współudział w opracowaniu koncepcji planu badań, pomiary wzbudzania fotoluminescencji, oraz stopnia polaryzacji fotoluminescencji, analiza danych eksperymentalnych oraz ich interpretacja, wiodąca rola w przygotowaniu manuskryptu.

III Non equilibrium anisotropic excitons in atomically thin ReS_2

J. M. Urban, **M. Baranowski**, A. Kuc, Ł Kłopotowski, A Surrente, Y. Ma, D. Włodarczyk, A. Suchocki, D. Ovchinnikov, T. Heine, D. K. Maude, A. Kis and P Plochocka 2D Materials, **6**, 015012 (2018), IF=7.343

Wkład: Opracowanie modelu kinetyki rekombinacji, analiza danych wraz z interpretacją, opieka nad doktorantką realizującą pomiary, wiodąca rola w przygotowaniu manuskryptu.

IV Static and Dynamic Disorder in Triple-Cation Hybrid Perovskites

M. Baranowski, J.M. Urban, N. Zhang, A. Surrente, D.K. Maude, Z. Andaji-Garmaroudi, S. D. Stranks, P. Plochocka

Journal of Physical Chemistry C 122, 17473 (2018), IF=4.309

Wkład:Opracowanie idei i przygotowanie planu badań, pomiary fotoluminescencji i jej dynamiki, analiza danych eksperymentalnych oraz ich interpretacja, modelowanie widma fotoluminescencji, wiodąca rola w przygotowaniu manuskryptu.

V Giant Fine Structure Splitting of the Bright Exciton in a Bulk MAPbBr₃ Single Crystal

M. Baranowski, K. Galkowski, A. Surrente, J. M. Urban, Ł. Klopotowski, S. Mackowski, D.K Maude, R. Ben Aich, K. Boujdaria, M. Chamarro, C. Testelin, P. Nayak, M. Dollmann, H. J. Snaith, R. J. Nicholas, P. Plochocka

Nano Letters 19, 7054 (2019), IF=12.279

Wkład: Pomiary widm odbicia i fotoluminescencji w funkcji indukcji pola magnetycznego i polaryzacji, analiza danych eksperymentalnych, opracowanie metody dokładnego wyznaczania przesunięcia widma, wiodący udział w przygotowaniu manuskryptu.

VI Phase Transition Induced Carrier Mass Enhancement in 2D Ruddlesden-Popper Perovskites

M. Baranowski, S.J. Zelewski, M. Kepenekian, B. Traoré, J.M. Urban, A. Surrente, K. Galkowski, D. K. Maude, A. Kuc, E. Booker, R. Kudrawiec, S. D. Stranks, P. Plochocka *ACS Energy Letters* 4, 2386 (2019), IF= 16.331

Wkład: Udział w pomiarach widm transmisji w funkcji indukcji pola magnetycznego, analiza danych oraz ich interpretacja, opracowanie metody dokładnego wyznaczania przesunięcia przejść ekscytonowych w polu magnetycznym, wiodący udział w przygotowaniu manuskryptu, koordynacja prac związanych z badaniami i przygotowaniem manuskryptu.

VII Revealing the Nature of Photoluminescence Emission in the Metal-Halide Double Perovskite $Cs_2AgBiBr_6$

S. Zelewski, J. Urban, A. Surrente, D. K. Maude, A.B. Kuc, L. Schade, R. D Johnson, M. Dollmann, P. Nayak, H. Snaith, P. Radelli, R. Kudrawiec, R. J. Nicholas, P. Plochocka, M. Baranowski

Journal of Materials Chemistry C 7, 8350 (2019), IF=6.641

Wkład: Sformułowanie koncepcji badań oraz ich koordynowanie, analiza danych oraz ich interpretacja, modelowanie widm w oparciu o model Franka-Condona, wiodący udział w przygotowaniu manuskryptu.

INFORMACJA O WYKAZYWANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ RE-ALIZOWANĄ W WIĘCEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI, INSTYTUCJI NAUKOWEJ LUB IN-STYTUCJI, W SZCZEGÓLNOŚCI ZAGRANICZNEJ.

Moje aktywność naukowa związana była przede wszystkim z zatrudnieniem na **Politechnice Wro**cławskiej oraz Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych w Tuluzie. Poza pracami ujętymi w cyklu stanowiącym osiągnięcie naukowe jestem współautorem licznych publikacji wynikłych z pracy w dwóch wymienionych ośrodkach, które wyszczególnione są w załączonym wykazie osiągnięć naukowych.

INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ LUB SZTUKĘ

- Jako pracownik naukowo-dydaktyczny na Politechnice Wrocławskiej przeprowadziłem kilkaset godzin zajęć dydaktycznych w latach 2013–2016, w tym:
 - Ćwiczenia rachunkowe z podstaw fizyki
 - Laboratoria z podstaw fizyki doświadczalnej
 - Programowanie proceduralne w języku C
 - -Wykład z optyki półprzewodników autorska realizacja treści i materiałów do wykładu
- Opracowanie materiałów do ćwiczenia Wyznaczanie momentu bezwładności ciał metodą wahadła fizycznego grawitacyjnego i sprawdzenie twierdzenia Steinera
- Opieka nad doktorantką w trakcie stażu w latach 2016-2019 bezpośrednio opiekowałem się mgr Joanną Urban realizującą doktorat w grupie dr hab Pauliny Płochockiej
- Jestem promotorem pracy magisterskiej "Dynamika rekombinacji w dwuwymiarowych perowskitach, realizowanej przez Panią Katarzynę Posmyk, oraz pracy inżynierskiej "Budowa układu do mapowania emisji z nanostruktur półprzewodnikowych" realizowanej przez Panią Paulinę Wójcicką.
- Członek Polskiego Towarzystwa Fizycznego

- Byłem kierownikiem w trzech grantach badawczych: Iuventus Plus, Preludium oraz Mobilność Plus
- W trakcie stażu podoktorskiego pomagałem w organizacji konferencji International Conference of High Magnetic Fields in Semiconductors Physics 2018 - moja rola polegała na obsłudze sali wykładowej oraz przygotowaniu materiałów konferencyjnych
- Udział w programie Fakty o Poranku nadawanym w TVP Wrocław (29 listopad 2019), gdzie opowiadałem o półprzewodnikach perowskitowych.

Literatura

- [1] M. Cardona, Y. Y. Peter, Fundamentals of semiconductors, Springer, 2005.
- [2] J. Singh, *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures*, Cambridge University Press, **2007**.
- [3] I. Pelant, J. Valenta, Luminescence spectroscopy of semiconductors, Oxford University Press, New York, 2012.
- [4] H. Deng, G. Weihs, D. Snoke, J. Bloch, Y. Yamamoto, Proceedings of the National Academy of Sciences 2003, 100, 15318–15323.
- X. Gong, O. Voznyy, A. Jain, W. Liu, R. Sabatini, Z. Piontkowski, G. Walters, G. Bappi, S. Nokhrin, O. Bushuyev, et al., *Nat. Mater.* 2018, 17, 550–556.
- [6] X. Li, Y. Wu, D. Steel, D. Gammon, T. Stievater, D. Katzer, D. Park, C. Piermarocchi, L. Sham, Science 2003, 301, 809–811.
- [7] N. H. Bonadeo, J. Erland, D. Gammon, D. Park, D. Katzer, D. Steel, Science 1998, 282, 1473–1476.
- [8] R. M. Stevenson, R. J. Young, P. Atkinson, K. Cooper, D. A. Ritchie, A. J. Shields, *Nature* 2006, 439, 179–182.
- [9] B. Lounis, M. Orrit, Rep. Prog. Phys. 2005, 68, 1129.
- [10] M. D. Eisaman, J. Fan, A. Migdall, S. V. Polyakov, Rev. Sci. Instrum. 2011, 82, 071101.
- [11] M. Bayer, G. Ortner, O. Stern, A. Kuther, A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, K. Hinzer, T. Reinecke, et al., *Phys. Rev. B* 2002, 65, 195315.
- [12] M. Fu, P. Tamarat, H. Huang, J. Even, A. L. Rogach, B. Lounis, Nano Lett. 2017, 17, 2895–2901.
- [13] Z. Yu, Sci. Rep. **2016**, *6*, 28576.
- [14] M. Fox, Optical properties of solids, **2002**.
- [15] N. Miura, Physics of semiconductors in high magnetic fields, Vol. 15, Oxford University Press, New York, 2008.
- [16] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 660–665.
- [17] J. Pollmann, H. Büttner, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 4480.
- [18] L. Landau, S. Pekar, Zh. Eksp. Teor. Fiz **1948**, 18, 419–423.
- [19] H. Haken, Fortschr. Phys. **1958**, 6, 271–334.
- [20] K. Bajaj, Solid State Commun. 1974, 15, 1221–1224.
- [21] R. Z. Bachrach, F. C. Brown, *Phys. Rev. B* **1970**, *1*, 818.
- [22] H. Fröhlich, Adv. Phys. 1954, 3, 325–361.
- [23] M. Sendner, P. K. Nayak, D. A. Egger, S. Beck, C. Müller, B. Epding, W. Kowalsky, L. Kronik, H. J. Snaith, A. Pucci, et al., *Mater. Horiz.* **2016**, *3*, 613–620.
- [24] C. Katan, N. Mercier, J. Even, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3140–3192.
- [25] L. Pedesseau, D. Sapori, B. Traore, R. Robles, H.-H. Fang, M. A. Loi, H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, A. Neukirch, et al., ACS Nano 2016, 10, 9776–9786.
- [26] X. Hong, T. Ishihara, A. V. Nurmikko, Phys. Rev. B 1992, 45, 6961–6964.

- [27] J.-C. Blancon, A. V. Stier, H. Tsai, W. Nie, C. Stoumpos, B. Traore, L. Pedesseau, M. Kepenekian, F. Katsutani, G. Noe, et al., *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2254.
- [28] P. Cudazzo, I. V. Tokatly, A. Rubio, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 085406.
- [29] M. Florian, M. Hartmann, A. Steinhoff, J. Klein, A. W. Holleitner, J. J. Finley, T. O. Wehling, M. Kaniber, C. Gies, *Nano Lett.* 2018, 18, 2725–2732.
- [30] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136805.
- [31] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. S. Rodin, H. Su, A. H. C. Neto, Nature Reviews Materials 2016, 1, 1–16.
- [32] C. Tan, X. Cao, X.-J. Wu, Q. He, J. Yang, X. Zhang, J. Chen, W. Zhao, S. Han, G.-H. Nam, et al., *Chem. Rev.* 2017, 117, 6225–6331.
- [33] K. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A. C. Neto, *Science* **2016**, *353*, aac9439.
- [34] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, *Nature* **2013**, *499*, 419–425.
- [35] M. Koperski, M. R. Molas, A. Arora, K. Nogajewski, A. O. Slobodeniuk, C. Faugeras, M. Potemski, Nanophotonics 2017, 6, 1289–1308.
- [36] X. Duan, C. Wang, A. Pan, R. Yu, X. Duan, Chem. Soc. Rev. 2015, 44, 8859–8876.
- [37] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith, *Science* 2013, 342, 341–344.
- [38] D. W. de Quillettes, S. M. Vorpahl, S. D. Stranks, H. Nagaoka, G. E. Eperon, M. E. Ziffer, H. J. Snaith, D. S. Ginger, *Science* 2015, 348, 683–686.
- [39] E. M. Hutter, M. C. Gélvez-Rueda, A. Osherov, V. Bulović, F. C. Grozema, S. D. Stranks, T. J. Savenije, Nat. Mater. 2017, 16, 115.
- [40] J. Huang, Y. Yuan, Y. Shao, Y. Yan, Nature Reviews Materials 2017, 2, 17042.
- [41] S. Yang, W. Fu, Z. Zhang, H. Chen, C.-Z. Li, J. Mater. Chem.A 2017, 5, 11462–11482.
- [42] S. D. Stranks, H. J. Snaith, Nat. Nanotechnol. 2015, 10, 391–402.
- [43] N.-G. Park, Mater. Today **2015**, 18, 65–72.
- [44] F. Giustino, H. J. Snaith, ACS Energy Letters 2016, 1, 1233–1240.
- [45] L. Dou, A. B. Wong, Y. Yu, M. Lai, N. Kornienko, S. W. Eaton, A. Fu, C. G. Bischak, J. Ma, T. Ding, et al., *Science* 2015, 349, 1518–1521.
- [46] L. Mao, W. Ke, L. Pedesseau, Y. Wu, C. Katan, J. Even, M. R. Wasielewski, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 3775–3783.
- [47] C. M. M. Soe, C. C. Stoumpos, M. Kepenekian, B. Traoré, H. Tsai, W. Nie, B. Wang, C. Katan, R. Seshadri, A. D. Mohite, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16297–16309.
- [48] Y. Chen, Y. Sun, J. Peng, J. Tang, K. Zheng, Z. Liang, Adv. Mater. 2018, 30, 1703487.
- [49] A. Leblanc, N. Mercier, M. Allain, J. Dittmer, V. Fernandez, T. Pauporté, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 16067–16072.
- [50] I. Spanopoulos, W. Ke, C. C. Stoumpos, E. C. Schueller, O. Y. Kontsevoi, R. Seshadri, M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 5728–5742.
- [51] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136805.
- [52] H. Zeng, G.-B. Liu, J. Dai, Y. Yan, B. Zhu, R. He, L. Xie, S. Xu, X. Chen, W. Yao, X. Cui, Sci. Rep. 2013, 3, 1608.
- [53] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang, Nano Lett. 2010, 10, 1271–1275.
- [54] G.-B. Liu, D. Xiao, Y. Yao, X. Xu, W. Yao, Chem. Soc. Rev. 2015, 44, 2643–2663.
- [55] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, W. Yao, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 196802.
- [56] H. Yu, X. Cui, X. Xu, W. Yao, *Natl. Sci. Rev.* **2015**, *2*, 57–70.
- [57] X. Xu, W. Yao, D. Xiao, T. F. Heinz, Nat. Phys. 2014, 10, 343–350.
- [58] T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu, et al., Nat. Commun. 2012, 3, 887.

- [59] D. Xiao, M.-C. Chang, Q. Niu, Rev. Mod. Phys. 2010, 82, 1959.
- [60] G.-B. Liu, W.-Y. Shan, Y. Yao, W. Yao, D. Xiao, *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 085433.
- [61] W. Yao, D. Xiao, Q. Niu, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 235406.
- [62] K. He, N. Kumar, L. Zhao, Z. Wang, K. F. Mak, H. Zhao, J. Shan, Phys. Rev. Lett. 2014, 113, 026803.
- [63] K. P. Dhakal, D. L. Duong, J. Lee, H. Nam, M. Kim, M. Kan, Y. H. Lee, J. Kim, Nanoscale 2014, 6, 13028–13035.
- [64] K. He, C. Poole, K. F. Mak, J. Shan, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2931–2936.
- [65] H. Zeng, X. Cui, Chem. Soc. Rev. 2015, 44, 2629–2642.
- [66] J. Echeverry, B. Urbaszek, T. Amand, X. Marie, I. Gerber, *Phys. Rev. B* 2016, *93*, 121107.
- [67] H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao, X. Cui, Nat. Nanotechnol. 2012, 7, 490–493.
- [68] K. F. Mak, K. He, J. Shan, T. F. Heinz, Nat. Nanotechnol. 2012, 7, 494–498.
- [69] G. Plechinger, P. Nagler, J. Kraus, N. Paradiso, C. Strunk, C. Schüller, T. Korn, physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters 2015, 9, 457–461.
- [70] T. Scrace, Y. Tsai, B. Barman, L. Schweidenback, A. Petrou, G. Kioseoglou, I. Ozfidan, M. Korkusinski, P. Hawrylak, *Nat. Nanotechnol.* 2015, 10, 603–607.
- [71] G. Wang, L. Bouet, D. Lagarde, M. Vidal, A. Balocchi, T. Amand, X. Marie, B. Urbaszek, *Phys. Rev. B* 2014, 90, 075413.
- [72] G. Wang, E. Palleau, T. Amand, S. Tongay, X. Marie, B. Urbaszek, Appl. Phys. Lett. 2015, 106, 112101.
- [73] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, M. Currie, A. Friedman, D. Gunlycke, B. Jonker, Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 221907.
- [74] A. M. Jones, H. Yu, N. J. Ghimire, S. Wu, G. Aivazian, J. S. Ross, B. Zhao, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, et al., *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 634–638.
- [75] B. Zhu, H. Zeng, J. Dai, Z. Gong, X. Cui, Proceedings of the National Academy of Sciences 2014, 111, 11606–11611.
- [76] T. Yu, M. Wu, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 205303.
- [77] M. Glazov, T. Amand, X. Marie, D. Lagarde, L. Bouet, B. Urbaszek, Phys. Rev. B 2014, 89, 201302.
- [78] G. Wang, C. Robert, A. Suslu, B. Chen, S. Yang, S. Alamdari, I. C. Gerber, T. Amand, X. Marie, S. Tongay, et al., *Nat. Commun.* 2015, 6, 10110.
- [79] G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, M. Currie, A. L. Friedman, B. T. Jonker, Sci. Rep. 2016, 6, 25041.
- [80] A. V. Stier, K. M. McCreary, B. T. Jonker, J. Kono, S. A. Crooker, Nat. Commun. 2016, 7, 1–8.
- [81] A. V. Stier, N. P. Wilson, K. A. Velizhanin, J. Kono, X. Xu, S. A. Crooker, Phys. Rev. Lett 2018, 120, 057405.
- [82] M. Goryca, J. Li, A. V. Stier, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Courtade, S. Shree, C. Robert, B. Urbaszek, X. Marie, et al., *Nat. Commun.* 2019, 10, 1–12.
- [83] H. M. Hill, A. F. Rigosi, C. Roquelet, A. Chernikov, T. C. Berkelbach, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Nano Lett.* 2015, 15, 2992–2997.
- [84] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* 2014, 113, 076802.
- [85] G. Wang, A. Chernikov, M. M. Glazov, T. F. Heinz, X. Marie, T. Amand, B. Urbaszek, *Rev. Mod. Phys.* 2018, 90, 021001.
- [86] X. Yang, S. Guo, F. Chan, K. Wong, W. Ching, *Phys. Rev. A* 1991, 43, 1186.
- [87] P. Harrison, A. Valavanis, Quantum wells, wires and dots: theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures, John Wiley & Sons, 2016.
- [88] T. Godde, D. Schmidt, J. Schmutzler, M. Aßmann, J. Debus, F. Withers, E. Alexeev, O. Del Pozo-Zamudio, O. Skrypka, K. Novoselov, et al., *Phys. Rev. B* 2016, 94, 165301.

- [89] C. Robert, D. Lagarde, F. Cadiz, G. Wang, B. Lassagne, T. Amand, A. Balocchi, P. Renucci, S. Tongay, B. Urbaszek, et al., *Phys. Rev. B* 2016, 93, 205423.
- [90] M. Palummo, M. Bernardi, J. C. Grossman, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2794–2800.
- [91] T. Korn, S. Heydrich, M. Hirmer, J. Schmutzler, C. Schüller, Appl. Phys. Lett. 2011, 99, 102109.
- [92] W. van der Poel, L. Molenkamp, C. Foxon, et al., Phys. Rev. B 1987, 35, 8281.
- [93] C. Harris, B. Monemar, H. Amano, I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 840–842.
- [94] D. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. Hoelscher, R. Sherriff, M. Harris, M. Callahan, J. Appl. Phys. 2000, 88, 2152–2153.
- [95] D. Lagarde, L. Bouet, X. Marie, C. Zhu, B. Liu, T. Amand, P. Tan, B. Urbaszek, *Phys. Rev. Lett.* 2014, 112, 047401.
- [96] C. Zhu, K. Zhang, M. Glazov, B. Urbaszek, T. Amand, Z. Ji, B. Liu, X. Marie, Phys. Rev. B 2014, 90, 161302.
- [97] P. Rivera, H. Yu, K. L. Seyler, N. P. Wilson, W. Yao, X. Xu, Nat. Nanotechnol. 2018, 13, 1004– 1015.
- [98] Y. Gong, J. Lin, X. Wang, G. Shi, S. Lei, Z. Lin, X. Zou, G. Ye, R. Vajtai, B. I. Yakobson, et al., *Nat. Mater.* 2014, 13, 1135–1142.
- [99] X. Hong, J. Kim, S.-F. Shi, Y. Zhang, C. Jin, Y. Sun, S. Tongay, J. Wu, Y. Zhang, F. Wang, Nat. Nanotechnol. 2014, 9, 682–686.
- [100] A. F. Rigosi, H. M. Hill, Y. Li, A. Chernikov, T. F. Heinz, Nano Lett. 2015, 15, 5033–5038.
- [101] M.-H. Chiu, M.-Y. Li, W. Zhang, W.-T. Hsu, W.-H. Chang, M. Terrones, H. Terrones, L.-J. Li, ACS Nano 2014, 8, 9649–9656.
- [102] M.-H. Chiu, C. Zhang, H.-W. Shiu, C.-P. Chuu, C.-H. Chen, C.-Y. S. Chang, C.-H. Chen, M.-Y. Chou, C.-K. Shih, L.-J. Li, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–6.
- [103] F. Ceballos, M. Z. Bellus, H.-Y. Chiu, H. Zhao, ACS Nano 2014, 8, 12717–12724.
- [104] P. Rivera, K. L. Seyler, H. Yu, J. R. Schaibley, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, X. Xu, Science 2016, 351, 688–691.
- [105] P. Rivera, J. R. Schaibley, A. M. Jones, J. S. Ross, S. Wu, G. Aivazian, P. Klement, K. Seyler, G. Clark, N. J. Ghimire, et al., *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–6.
- [106] J. Kang, S. Tongay, J. Zhou, J. Li, J. Wu, Appl. Phys. Lett. 2013, 102, 012111.
- [107] C. Zhang, C. Gong, Y. Nie, K.-A. Min, C. Liang, Y. J. Oh, H. Zhang, W. Wang, S. Hong, L. Colombo, R. Wallace, K. Cho, 2D Mater. 2016, 4, 015026.
- [108] B. Miller, A. Steinhoff, B. Pano, J. Klein, F. Jahnke, A. Holleitner, U. Wurstbauer, Nano Lett. 2017, DOI 10.1021/acs.nanolett.7b01304.
- [109] P. Nagler, G. Plechinger, M. V. Ballottin, A. Mitioglu, S. Meier, N. Paradiso, C. Strunk, A. Chernikov, P. C. M. Christianen, C. Sch?ller, T. Korn, 2D Mater. 2017, 4, 025112.
- [110] P. K. Nayak, Y. Horbatenko, S. Ahn, G. Kim, J.-U. Lee, K. Y. Ma, A.-R. Jang, H. Lim, D. Kim, S. Ryu, H. Cheong, N. Park, H. S. Shin, ACS Nano 2017, 11, 4041–4050.
- [111] H. Yu, Y. Wang, Q. Tong, X. Xu, W. Yao, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 187002.
- [112] P. Nagler, M. V. Ballottin, A. A. Mitioglu, F. Mooshammer, N. Paradiso, C. Strunk, R. Huber, A. Chernikov, P. C. M. Christianen, C. Schüller, T. Korn, *Nat. Commun.* 2017, 8, DOI 10.1038/ s41467-017-01748-1.
- [113] A. T. Hanbicki, H.-J. Chuang, M. R. Rosenberger, C. S. Hellberg, S. V. Sivaram, K. M. McCreary, I. I. Mazin, B. T. Jonker, ACS Nano 2018, 12, 4719–4726.
- [114] E. M. Alexeev, D. A. Ruiz-Tijerina, M. Danovich, M. J. Hamer, D. J. Terry, P. K. Nayak, S. Ahn, S. Pak, J. Lee, J. I. Sohn, M. R. Molas, M. Koperski, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. S. Novoselov, R. V. Gorbachev, H. S. Shin, V. I. Fal'ko, A. I. Tartakovskii, *Nature* **2019**, *567*, 81–86.
- [115] C. Jin, E. C. Regan, A. Yan, M. I. B. Utama, D. Wang, S. Zhao, Y. Qin, S. Yang, Z. Zheng, S. Shi, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, A. Zettl, F. Wang, *Nature* **2019**, 567, 76–80.

- [116] K. L. Seyler, P. Rivera, H. Yu, N. P. Wilson, E. L. Ray, D. G. Mandrus, J. Yan, W. Yao, X. Xu, *Nature* 2019, 567, 66–70.
- [117] K. Tran, G. Moody, F. Wu, X. Lu, J. Choi, K. Kim, A. Rai, D. A. Sanchez, J. Quan, A. Singh, J. Embley, A. Zepeda, M. Campbell, T. Autry, T. Taniguchi, K. Watanabe, N. Lu, S. K. Banerjee, K. L. Silverman, S. Kim, E. Tutuc, L. Yang, A. H. MacDonald, X. Li, *Nature* **2019**, *567*, 71–75.
- [118] A. Ciarrocchi, D. Unuchek, A. Avsar, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Kis, Nat. Photonics 2018, 13, 131–136.
- [119] D. Unuchek, A. Ciarrocchi, A. Avsar, Z. Sun, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* 2019, 14, 1104–1109.
- [120] D. Unuchek, A. Ciarrocchi, A. Avsar, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Kis, *Nature* 2018, 560, 340– 344.
- [121] H. Yu, G.-B. Liu, J. Tang, X. Xu, W. Yao, Sci. Adv. 2017, 3, e1701696.
- [122] F. Wu, T. Lovorn, A. H. MacDonald, Phys. Rev. B 2018, 97, DOI 10.1103/physrevb.97.035306.
- [123] F. Wu, T. Lovorn, A. MacDonald, Phys. Rev. Lett. 2017, 118, DOI 10.1103/physrevlett.118.
 147401.
- [124] L. A. Ponomarenko, R. V. Gorbachev, G. L. Yu, D. C. Elias, R. Jalil, A. A. Patel, A. Mishchenko, A. S. Mayorov, C. R. Woods, J. R. Wallbank, M. Mucha-Kruczynski, B. A. Piot, M. Potemski, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, F. Guinea, V. I. Fal'ko, A. K. Geim, *Nature* **2013**, 497, 594–597.
- [125] M. Manca, M. M. Glazov, C. Robert, F. Cadiz, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Courtade, T. Amand, P. Renucci, X. Marie, G. Wang, B. Urbaszek, *Nat. Commun.* 2017, 8, DOI 10.1038/ncomms14927.
- [126] M. Hafeez, L. Gan, A. S. Bhatti, T. Zhai, *Materials Chemistry Frontiers* 2017, 1, 1917–1932.
- [127] O. B. Aslan, D. A. Chenet, A. M. van der Zande, J. C. Hone, T. F. Heinz, ACS Photonics 2016, 3, 96–101.
- [128] X.-F. Qiao, J.-B. Wu, L. Zhou, J. Qiao, W. Shi, T. Chen, X. Zhang, J. Zhang, W. Ji, P.-H. Tan, Nanoscale 2016, 8, 8324–8332.
- [129] A. Arora, J. Noky, M. Drüppel, B. Jariwala, T. Deilmann, R. Schneider, R. Schmidt, O. Del Pozo-Zamudio, T. Stiehm, A. Bhattacharya, P. Krüger, S. Michaelis de Vasconcellos, M. Rohlfing, R. Bratschitsch, Nano Lett. 2017, 17, 3202–3207.
- [130] C. Ho, C. Huang, J. Alloys Compd. 2004, 383, 74–79.
- [131] K. Friemelt, M. Lux-Steiner, E. Bucher, J. Appl. Phys. 1993, 74, 5266–5268.
- [132] C. Ho, M. Hsieh, C. Wu, Y. Huang, K. Tiong, J. Alloys Compd. 2007, 442, 245–248.
- [133] D. Wolverson, S. Crampin, A. S. Kazemi, A. Ilie, S. J. Bending, ACS Nano 2014, 8, 11154–11164.
- [134] Y. Cui, F. Lu, X. Liu, Sci. Rep. 2017, 7, 40080.
- [135] D. A. Chenet, O. B. Aslan, P. Y. Huang, C. Fan, A. M. van der Zande, T. F. Heinz, J. C. Hone, Nano Lett. 2015, 15, 5667–5672.
- [136] Y.-C. Lin, H.-P. Komsa, C.-H. Yeh, T. Björkman, Z.-Y. Liang, C.-H. Ho, Y.-S. Huang, P.-W. Chiu, A. V. Krasheninnikov, K. Suenaga, ACS Nano 2015, 9, 11249–11257.
- [137] S. Yang, S. Tongay, Y. Li, Q. Yue, J.-B. Xia, S.-S. Li, J. Li, S.-H. Wei, Nanoscale 2014, 6, 7226– 7231.
- [138] C. M. Corbet, C. McClellan, A. Rai, S. S. Sonde, E. Tutuc, S. K. Banerjee, ACS Nano 2014, 9, 363–370.
- [139] C. M. Corbet, S. S. Sonde, E. Tutuc, S. K. Banerjee, Appl. Phys. Lett. 2016, 108, 162104.
- [140] E. Zhang, P. Wang, Z. Li, H. Wang, C. Song, C. Huang, Z.-G. Chen, L. Yang, K. Zhang, S. Lu, W. Wang, S. Liu, H. Fang, X. Zhou, H. Yan, J. Zou, X. Wan, P. Zhou, W. Hu, F. Xiu, ACS Nano 2016, 10, 8067–8077.
- [141] C. H. Ho, P. C. Yen, Y. S. Huang, K. K. Tiong, J. Phys.: Condens. Matter 2001, 13, 8145.
- [142] S. J. Zelewski, R. Kudrawiec, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 15365.
- [143] I. Gutiérrez-Lezama, B. A. Reddy, N. Ubrig, A. F. Morpurgo, 2D Mater. 2016, 3, 045016.

- [144] S. Tongay, H. Sahin, C. Ko, A. Luce, W. Fan, K. Liu, J. Zhou, Y.-S. Huang, C.-H. Ho, J. Yan, et al., Nat. Commun. 2014, 5, 3252.
- [145] H.-X. Zhong, S. Gao, J.-J. Shi, L. Yang, *Phys. Rev. B* 2015, *92*, 115438.
- [146] M. Gehlmann, I. Aguilera, G. Bihlmayer, S. Nemšák, P. Nagler, P. Gospodarič, G. Zamborlini, M. Eschbach, V. Feyer, F. Kronast, E. Młyńczak, T. Korn, L. Plucinski, C. Schüller, S. Blügel, C. M. Schneider, *Nano Lett.* 2017, 17, 5187–5192.
- [147] J. L. Webb, L. S. Hart, D. Wolverson, C. Chen, J. Avila, M. C. Asensio, Phys. Rev. B 2017, 96, 115205.
- [148] Nature Energy **2019**, *4*, 1–1.
- [149] B. R. Sutherland, E. H. Sargent, Nat. Photonics **2016**, 10, 295–302.
- [150] W. Zhang, G. E. Eperon, H. J. Snaith, Nature Energy 2016, 1, DOI 10.1038/nenergy.2016.48.
- [151] G. E. Eperon, M. T. Hörantner, H. J. Snaith, Nature Reviews Chemistry 2017, 1, DOI 10.1038/ s41570-017-0095.
- [152] Z. Li, T. R. Klein, D. H. Kim, M. Yang, J. J. Berry, M. F. A. M. van Hest, K. Zhu, Nature Reviews Materials 2018, 3, DOI 10.1038/natrevmats.2018.17.
- [153] T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna, M. D. McGehee, *Nature Energy* **2018**, *3*, 828–838.
- [154] H. J. Snaith, Nat. Mater. 2018, 17, 372–376.
- [155] M. B. Johnston, Nat. Photonics **2015**, 9, 634–636.
- [156] D. A. Egger, A. Bera, D. Cahen, G. Hodes, T. Kirchartz, L. Kronik, R. Lovrincic, A. M. Rappe, D. R. Reichman, O. Yaffe, Adv. Mater. 2018, 30, 1800691.
- [157] C. Zuo, H. J. Bolink, H. Han, J. Huang, D. Cahen, L. Ding, Adv. Sci. 2016, 3, 1500324.
- [158] Y. Zhao, K. Zhu, Chem. Soc. Rev. 2016, 45, 655–689.
- [159] O. Yaffe, Y. Guo, L. Z. Tan, D. A. Egger, T. Hull, C. C. Stoumpos, F. Zheng, T. F. Heinz, L. Kronik, M. G. Kanatzidis, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *118*, 136001.
- [160] D. R. Ceratti, Y. Rakita, L. Cremonesi, R. Tenne, V. Kalchenko, M. Elbaum, D. Oron, M. A. C. Potenza, G. Hodes, D. Cahen, Adv. Mater. 2018, 30, 1706273.
- [161] Y. Bi, E. M. Hutter, Y. Fang, Q. Dong, J. Huang, T. J. Savenije, The Journal of Physical Chemistry Letters 2016, 7, 923–928.
- [162] J. M. Frost, *Phys. Rev. B* 2017, *96*, DOI 10.1103/physrevb.96.195202.
- [163] X.-Y. Zhu, V. Podzorov, J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 4758–4761.
- [164] M. Zhang, X. Zhang, L.-Y. Huang, H.-Q. Lin, G. Lu, Phys. Rev. B 2017, 96, DOI 10.1103/ physrevb.96.195203.
- [165] K. Miyata, D. Meggiolaro, M. T. Trinh, P. P. Joshi, E. Mosconi, S. C. Jones, F. D. Angelis, X.-Y. Zhu, Sci. Adv. 2017, 3, e1701217.
- [166] K. Miyata, D. Meggiolaro, M. T. Trinh, P. P. Joshi, E. Mosconi, S. C. Jones, F. De Angelis, X.-Y. Zhu, Sci. Adv. 2017, 3, e1701217.
- [167] H. Zhu, K. Miyata, Y. Fu, J. Wang, P. P. Joshi, D. Niesner, K. W. Williams, S. Jin, X.-Y. Zhu, Science 2016, 353, 1409–1413.
- [168] J. M. Frost, L. D. Whalley, A. Walsh, ACS Energy Lett. 2017, 2, 2647–2652.
- [169] Y. Guo, O. Yaffe, D. W. Paley, A. N. Beecher, T. D. Hull, G. Szpak, J. S. Owen, L. E. Brus, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Mater.* 2017, *1*, DOI 10.1103/physrevmaterials.1.042401.
- [170] Y. Guo, O. Yaffe, T. D. Hull, J. S. Owen, D. R. Reichman, L. E. Brus, Nat. Commun. 2019, 10, DOI 10.1038/s41467-019-09057-5.
- [171] F. Brivio, K. T. Butler, A. Walsh, M. Van Schilfgaarde, Phys. Rev. B 2014, 89, 155204.
- [172] J. Even, J. Phys. Chem. Lett. **2015**, 6, 2238–2242.
- [173] M. I. Dar, G. Jacopin, S. Meloni, A. Mattoni, N. Arora, A. Boziki, S. M. Zakeeruddin, U. Rothlisberger, M. Grätzel, Sci. Adv. 2016, 2, e1601156.

- [174] Y. Chen, H. Yi, X. Wu, R. Haroldson, Y. Gartstein, Y. Rodionov, K. Tikhonov, A. Zakhidov, X.-Y. Zhu, V. Podzorov, Nat. Commun. 2016, 7, 12253.
- [175] T. Chen, B. J. Foley, B. Ipek, M. Tyagi, J. R. Copley, C. M. Brown, J. J. Choi, S.-H. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 31278–31286.
- [176] T. Wang, B. Daiber, J. M. Frost, S. A. Mann, E. C. Garnett, A. Walsh, B. Ehrler, Energy & Environmental Science 2017, 10, 509–515.
- [177] T. Etienne, E. Mosconi, F. De Angelis, The journal of physical chemistry letters 2016, 7, 1638–1645.
- [178] C. Quarti, E. Mosconi, F. De Angelis, Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17, 9394–9409.
- [179] F. Panzer, C. Li, T. Meier, A. Köhler, S. Huettner, Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1700286.
- [180] J. Ma, L.-W. Wang, Nano Lett. **2017**, 17, 3646–3654.
- [181] C. Motta, F. El-Mellouhi, S. Kais, N. Tabet, F. Alharbi, S. Sanvito, Nat. Commun. 2015, 6, 7026.
- [182] J. Ma, L.-W. Wang, Nano Lett. **2014**, 15, 248–253.
- [183] P. Azarhoosh, S. McKechnie, J. M. Frost, A. Walsh, M. Van Schilfgaarde, APL Mater. 2016, 4, 091501.
- [184] M. Kepenekian, J. Even, The Journal of Physical Chemistry Letters 2017, 8, 3362–3370.
- [185] A. Poglitsch, D. Weber, The Journal of chemical physics 1987, 87, 6373–6378.
- [186] A. M. Leguy, J. M. Frost, A. P. McMahon, V. G. Sakai, W. Kockelmann, C. Law, X. Li, F. Foglia, A. Walsh, B. C. O'Regan, J. Nelson, J. T. Cabral, P. R. Barnes, *Nat. Commun.* 2015, 6, 7124.
- [187] D. H. Fabini, T. Hogan, H. A. Evans, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, R. Seshadri, J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 376–381.
- [188] A. Mattoni, A. Filippetti, M. Saba, P. Delugas, The Journal of Physical Chemistry C 2015, 119, 17421–17428.
- [189] H. Tahara, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, The Journal of Physical Chemistry C 2016, 120, 5347–5352.
- [190] K. Galkowski, A. Mitioglu, A. Surrente, Z. Yang, D. Maude, P. Kossacki, G. Eperon, J.-W. Wang, H. Snaith, P. Plochocka, R. J. Nicholas, *Nanoscale* 2017, 9, 3222–3230.
- [191] A. M. Soufiani, Z. Yang, T. Young, A. Miyata, A. Surrente, A. Pascoe, K. Galkowski, M. Abdi-Jalebi, R. Brenes, J. Urban, N. Zhang, V. Bulovic, O. Portugall, Y.-B. Cheng, R. J. Nicholas, A. Ho-Baille, M. A. Green, P. Plochocka, S. D. Stranks, *Energy & Environmental Science* 2017, 10, 1358–1366.
- [192] M. Henini, *Dilute nitride semiconductors*, Elsevier, **2004**.
- [193] S. Baranovskii, R. Eichmann, P. Thomas, *Phys. Rev. B* 1998, 58, 13081.
- [194] S. Chichibu, M. Sugiyama, T. Onuma, T. Kitamura, H. Nakanishi, T. Kuroda, A. Tackeuchi, T. Sota, Y. Ishida, H. Okumura, Appl. Phys. Lett. 2001, 79, 4319–4321.
- [195] M. Skolnick, P. Tapster, S. Bass, A. Pitt, N. Apsley, S. Aldred, Semicond. Sci. Technol. 1986, 1, 29.
- [196] M. Baranowski, M. Latkowska, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, Acta Phys. Pol. A 2011, 120, 899–901.
- [197] O. Rubel, S. Baranovskii, K. Hantke, B. Kunert, W. Rühle, P. Thomas, K. Volz, W. Stolz, *Phys. Rev. B* 2006, 73, 233201.
- [198] M. Shakfa, M. Wiemer, P. Ludewig, K. Jandieri, K. Volz, W. Stolz, S. Baranovskii, M. Koch, J. Appl. Phys. 2015, 117, 025709.
- [199] K. Kazlauskas, G. Tamulaitis, P. Pobedinskas, A. Žukauskas, M. Springis, C.-F. Huang, Y.-C. Cheng, C. Yang, Phys. Rev. B 2005, 71, 085306.
- [200] K. Jandieri, B. Kunert, S. Liebich, M. Zimprich, K. Volz, W. Stolz, F. Gebhard, S. Baranovskii, N. Koukourakis, N. Gerhardt, M. Hofmann, *Phys. Rev. B* 2013, 87, 035303.
- [201] M. Baranowski, M. Latkowska, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, J. Phys.: Condens. Matter 2011, 23, 205804.

- [202] M. Baranowski, R. Kudrawiec, M. Latkowska, M. Syperek, J. Misiewicz, J. Gupta, Appl. Phys. Lett. 2012, 100, 202105.
- [203] M. Baranowski, R. Kudrawiec, A. Luce, M. Latkowska, K. Yu, Y. Kuang, J. Misiewicz, C. Tu, W. Walukiewicz, J. Appl. Phys. 2015, 117, 175702.
- [204] M. Bonn, K. Miyata, E. Hendry, X.-Y. Zhu, ACS Energy Lett. 2017, 2, 2555–2562.
- [205] M. Schlipf, S. Poncé, F. Giustino, Phys. Rev. Lett. 2018, 121, DOI 10.1103/physrevlett.121. 086402.
- [206] C. Chen, X. Hu, W. Lu, S. Chang, L. Shi, L. Li, H. Zhong, J.-B. Han, J. Phys. D: Appl. Phys. 2018, 51, 045105.
- [207] J. Even, L. Pedesseau, J.-M. Jancu, C. Katan, The Journal of Physical Chemistry Letters 2013, 4, 2999–3005.
- [208] J. Even, L. Pedesseau, C. Katan, J. Phys. Chem. C 2014, 118, 11566–11572.
- [209] J. Endres, D. A. Egger, M. Kulbak, R. A. Kerner, L. Zhao, S. H. Silver, G. Hodes, B. P. Rand, D. Cahen, L. Kronik, et al., *The journal of physical chemistry letters* **2016**, *7*, 2722–2729.
- [210] P. Odenthal, W. Talmadge, N. Gundlach, R. Wang, C. Zhang, D. Sun, Z.-G. Yu, Z. V. Vardeny, Y. S. Li, *Nat. Phys.* 2017, DOI 10.1038/nphys4145.
- [211] J. Ramade, L. M. Andriambariarijaona, V. Steinmetz, N. Goubet, L. Legrand, T. Barisien, F. Bernardot, C. Testelin, E. Lhuillier, A. Bramati, et al., *Nanoscale* **2018**, *10*, 6393–6401.
- [212] M. Nestoklon, S. Goupalov, R. Dzhioev, O. Ken, V. Korenev, Y. G. Kusrayev, V. Sapega, C. de Weerd, L. Gomez, T. Gregorkiewicz, et al., *Phys. Rev. B* 2018, *97*, 235304.
- [213] B. R. Salmassi, G. E. Bauer, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 1970.
- [214] D. Gammon, E. Snow, B. Shanabrook, D. Katzer, D. Park, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3005.
- [215] M. Bayer, A. Kuther, A. Forchel, A. Gorbunov, V. Timofeev, F. Schäfer, J. Reithmaier, T. Reinecke, S. Walck, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1748.
- [216] J. Puls, M. Rabe, H.-J. Wünsche, F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, R16303.
- [217] L. Besombes, K. Kheng, D. Martrou, Phys. Rev. Lett. 2000, 85, 425.
- [218] C. Yin, L. Chen, N. Song, Y. Lv, F. Hu, C. Sun, W. Y. William, C. Zhang, X. Wang, Y. Zhang, et al., *Phys. Rev. Lett.* 2017, 119, 026401.
- [219] M. Isarov, L. Z. Tan, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, A. M. Rappe, E. Lifshitz, Nano Lett. 2017, 17, 5020–5026.
- [220] M. A. Becker, R. Vaxenburg, G. Nedelcu, P. C. Sercel, A. Shabaev, M. J. Mehl, J. G. Michopoulos, S. G. Lambrakos, N. Bernstein, J. L. Lyons, et al., *Nature* 2018, 553, 189.
- [221] O. Pfingsten, J. Klein, L. Protesescu, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, G. Bacher, Nano Lett. 2018, 18, 4440–4446.
- [222] G. Raino, G. Nedelcu, L. Protesescu, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, R. F. Mahrt, T. Stoferle, ACS Nano 2016, 10, 2485–2490.
- [223] J. Ramade, L. M. Andriambariarijaona, V. Steinmetz, N. Goubet, L. Legrand, T. Barisien, F. Bernardot, C. Testelin, E. Lhuillier, A. Bramati, et al., *Appl. Phys. Lett.* 2018, 112, 072104.
- [224] P. Tamarat, M. I. Bodnarchuk, J.-B. Trebbia, R. Erni, M. V. Kovalenko, J. Even, B. Lounis, Nat. Mater. 2019, 18, 717–724.
- [225] D. Canneson, E. V. Shornikova, D. R. Yakovlev, T. Rogge, A. A. Mitioglu, M. V. Ballottin, P. C. Christianen, E. Lhuillier, M. Bayer, L. Biadala, *Nano Lett.* 2017, 17, 6177–6183.
- [226] K. Xu, J. F. Vliem, A. Meijerink, J. Phys. Chem. C 2018, 123, 979–984.
- [227] K. Galkowski, A. Mitioglu, A. Miyata, P. Plochocka, O. Portugall, G. E. Eperon, J. T.-W. Wang, T. Stergiopoulos, S. D. Stranks, H. J. Snaith, et al., *Energy & Environmental Science* 2016, 9, 962–970.
- [228] M. Asghar, J. Zhang, H. Wang, P. Lund, Renewable Sustainable Energy Rev. 2017, 77, 131–146.

- [229] J. A. Christians, P. Schulz, J. S. Tinkham, T. H. Schloemer, S. P. Harvey, B. J. T. de Villers, A. Sellinger, J. J. Berry, J. M. Luther, *Nature Energy* 2018, 3, 68.
- [230] G. Flora, D. Gupta, A. Tiwari, *Interdisciplinary toxicology* **2012**, *5*, 47–58.
- [231] B. Saparov, D. B. Mitzi, Chem. Rev. 2016, 116, 4558–4596.
- [232] E. Greul, M. L. Petrus, A. Binek, P. Docampo, T. Bein, J. Mater. Chem. A 2017, 5, 19972–19981.
- [233] A. Leblanc, N. Mercier, M. Allain, J. Dittmer, V. Fernandez, T. Pauporté, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 16067–16072.
- [234] W. Ke, C. C. Stoumpos, M. Zhu, L. Mao, I. Spanopoulos, J. Liu, O. Y. Kontsevoi, M. Chen, D. Sarma, Y. Zhang, M. R. Wasielewski, M. G. Kanatzidis, *Sci. Adv.* 2017, *3*, e1701293.
- [235] D. H. Cao, C. C. Stoumpos, O. K. Farha, J. T. Hupp, M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 7843–7850.
- [236] J.-C. Blancon, H. Tsai, W. Nie, C. C. Stoumpos, L. Pedesseau, C. Katan, M. Kepenekian, C. M. M. Soe, K. Appavoo, M. Y. Sfeir, et al., *Science* 2017, 355, 1288–1292.
- [237] J. Yan, W. Qiu, G. Wu, P. Heremans, H. Chen, J. Mater. Chem. A 2018, 6, 11063–11077.
- [238] H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, C. C. Stoumpos, R. Asadpour, B. Harutyunyan, A. J. Neukirch, R. Verduzco, J. J. Crochet, S. Tretiak, et al., *Nature* 2016, 536, 312.
- [239] M. D. Smith, H. I. Karunadasa, Acc. Chem. Res. 2018, 51, 619–627.
- [240] J. Even, L. Pedesseau, C. Katan, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 3733–3741.
- [241] D. B. Straus, C. R. Kagan, The Journal of Physical Chemistry Letters 2018, 9, 1434–1447.
- [242] D. B. Straus, N. Iotov, M. R. Gau, Q. Zhao, P. J. Carroll, C. R. Kagan, The Journal of Physical Chemistry Letters 2019, 10, 1198–1205.
- [243] D. B. Straus, S. Hurtado Parra, N. Iotov, J. Gebhardt, A. M. Rappe, J. E. Subotnik, J. M. Kikkawa, C. R. Kagan, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 13798–13801.
- [244] J. L. Knutson, J. D. Martin, D. B. Mitzi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4699–4705.
- [245] D. G. Billing, A. Lemmerer, Acta Crystallographica Section B Structural Science **2007**, 63, 735–747.
- [246] D. G. Billing, A. Lemmerer, New J. Chem. 2008, 32, 1736.
- [247] A. Lemmerer, D. G. Billing, *Dalton Trans.* 2012, 41, 1146–1157.
- [248] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T.-W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith, R. J. Nicholas, Nat. Phys. 2015, 11, 582–587.
- [249] F. Thouin, D. A. Valverde-Chávez, C. Quarti, D. Cortecchia, I. Bargigia, D. Beljonne, A. Petrozza, C. Silva, A. R. Srimath Kandada, *Nat. Mater.* 2019, 18, 349–356.
- [250] S. Neutzner, F. Thouin, D. Cortecchia, A. Petrozza, C. Silva, A. R. S. Kandada, *Physical Review Materials* 2018, 2, 064605.
- [251] T. Kataoka, T. Kondo, R. Ito, S. Sasaki, K. Uchida, N. Miura, Phys. Rev. B 1993, 47, 2010.
- [252] G. Volonakis, M. R. Filip, A. A. Haghighirad, N. Sakai, B. Wenger, H. J. Snaith, F. Giustino, The journal of physical chemistry letters 2016, 7, 1254–1259.
- [253] G. Volonakis, A. A. Haghighirad, R. L. Milot, W. H. Sio, M. R. Filip, B. Wenger, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, F. Giustino, *The journal of physical chemistry letters* **2017**, *8*, 772–778.
- [254] Y. Bekenstein, J. C. Dahl, J. Huang, W. T. Osowiecki, J. K. Swabeck, E. M. Chan, P. Yang, A. P. Alivisatos, Nano Lett. 2018, 18, 3502–3508.
- [255] E. T. McClure, M. R. Ball, W. Windl, P. M. Woodward, Chem. Mater. 2016, 28, 1348–1354.
- [256] M. R. Filip, S. Hillman, A. A. Haghighirad, H. J. Snaith, F. Giustino, The journal of physical chemistry letters 2016, 7, 2579–2585.
- [257] K.-z. Du, W. Meng, X. Wang, Y. Yan, D. B. Mitzi, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 8158–8162.
- [258] A. H. Slavney, T. Hu, A. M. Lindenberg, H. I. Karunadasa, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 2138– 2141.
- [259] W. Pan, H. Wu, J. Luo, Z. Deng, C. Ge, C. Chen, X. Jiang, W.-J. Yin, G. Niu, L. Zhu, et al., Nat. Photonics 2017, 11, 726.

- [260] J. A. Steele, W. Pan, C. Martin, M. Keshavarz, E. Debroye, H. Yuan, S. Banerjee, E. Fron, D. Jonckheere, C. W. Kim, W. Baekelant, G. Niu, J. Tang, J. Vanacken, M. Van der Auweraer, J. Hofkens, M. B. J. Roeffaers, Adv. Mater., 0, 1804450.
- [261]J. Luo, X. Wang, S. Li, J. Liu, Y. Guo, G. Niu, L. Yao, Y. Fu, L. Gao, Q. Dong, C. Zhao, M. Leng, F. Ma, W. Liang, L. Wang, S. Jin, J. Han, L. Zhang, J. Etheridge, J. Wang, Y. Yan, E. H. Sargent, J. Tang, Nature 2018, DOI 10.1038/s41586-018-0691-0.
- D. Bartesaghi, A. H. Slavney, M. C. Gélvez-Rueda, B. A. Connor, F. C. Grozema, H. I. Karunadasa, [262]T. J. Savenije, The Journal of Physical Chemistry C 2018, 122, 4809-4816.
- [263]R. L. Hoye, L. Eyre, F. Wei, F. Brivio, A. Sadhanala, S. Sun, W. Li, K. H. Zhang, J. L. MacManus-Driscoll, P. D. Bristowe, et al., Advanced Materials Interfaces 2018, 1800464.
- [264]H. Kanzaki, S. Sakuragi, K. Sakamoto, Solid State Commun. 1971, 9, 999-1002.
- [265]R. Williams, K. Song, J. Phys. Chem. Solids 1990, 51, 679–716.

Michol Boranon (i

35