



Politechnika Wroclawska

**DZIEDZINA:** Nauki ścisłe i przyrodnicze

**DYSCYPLINA:** Nauki Fizyczne

## ROZPRAWA DOKTORSKA

**Badania organiczno-nieorganicznych  
halogenków ołowiu: charakterystyka przejść  
fazowych i właściwości dielektrycznych  
materiałów o strukturze perowskitu.**

Mgr inż. Katarzyna Fedoruk-Piskorska

Promotor:

dr hab. Adam Sieradzki

Słowa kluczowe: struktura perowskitu, przejście fazowe, spektroskopia dielektryczna, skaningowa kalorymetria różnicowa, właściwości dielektryczne, piroelektryk, ferroelektryk, przełączanie dielektryczne

WROCLAW 2024



*Chciałbym serdecznie podziękować wszystkim osobom, które przyczyniły się do powstania niniejszej rozprawy doktorskiej.*

*Przede wszystkim chciałbym wyrazić głęboką wdzięczność mojemu promotorowi prof. uczelni Adamowi Sieradzkiemu za nieustanne wsparcie, cenne wskazówki, inspirujące dyskusje, które umożliwiły mi rozwój i pogłębienie wiedzy. Jego wiedza i doświadczenie stały się dla mnie inspiracją i bodźcem do dalszego rozwoju naukowego.*

*Wielkie podziękowania kieruję także w stronę współautorów publikacji naukowych za współpracę i inspirujące dyskusje naukowe, które przyczyniły się do rozwoju moich pomysłów badawczych.*

*Nie mogę także zapomnieć o wsparciu, jakiego udzieliła mi moja rodzina i przyjaciele, którzy zawsze stali za mną, motywując mnie do ciężkiej pracy i nieustannego dążenia do celu.*

*Dziękuję za to, że byliście obok mnie w tym niezwykle ważnym etapie mojej drogi akademickiej. Wszelkie sukcesy, jakie osiągnęłam, zawdzięczam również Wam.*



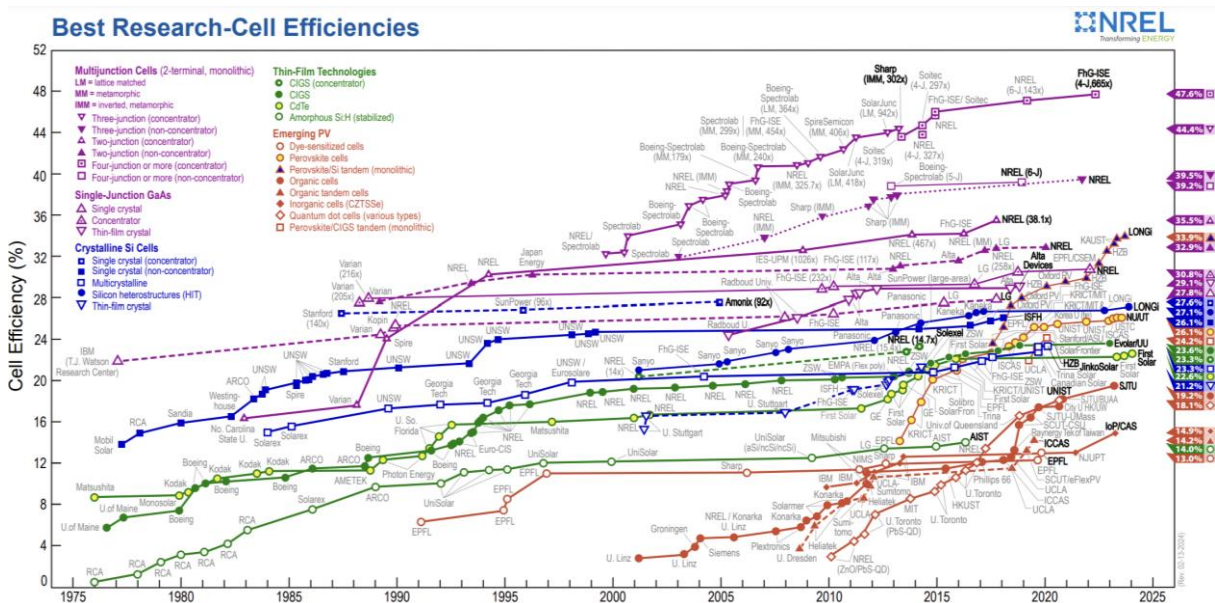


## Spis treści

1. Badane materiały .....	6
2. Motywacja badań .....	11
3. Wstęp teoretyczny .....	15
3.1. Przejścia fazowe .....	15
3.2. Relaksacja dielektryczna .....	18
3.3. Nieliniowe własności dielektryka .....	25
4. Metody badawcze .....	27
4.1. Skaningowa kalorymetria różnicowa .....	27
4.2. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna.....	29
4.3. Pomiar prądu piroelektrycznego .....	30
4.4. Pomiar pętli histerezy.....	30
5. Wyniki badań.....	31
5.1. Warstwowy ferroelektryk o strukturze perowskitu z kationem metylohydrazyniowym i jonami bromkowymi.....	31
5.2. Właściwości piroelektryczne warstwowego perowskitu z kationem metylohydrazyniowym i jonami chlorkowymi .....	37
5.3. Trójstanowe przełączanie dielektryczne w perowskicie o strukturze jednowymiarowej z kationem isopropylamoniowym .....	45
5.4. Stabilne przełączanie dielektryczne w strukturze jednowymiarowej z kationem piroolidyniowym .....	60
5.5. Indukowanie procesu relaksacyjnego dzięki wprowadzeniu nowego kationu w strukturę warstwową perowskitu halogenkowego .....	67
5.6. Wpływ mieszania kationów w strukturze trójwymiarowej perowskitu na mechanizmy przemian fazowych.....	72
6. Wnioski .....	80
7. Literatura .....	85

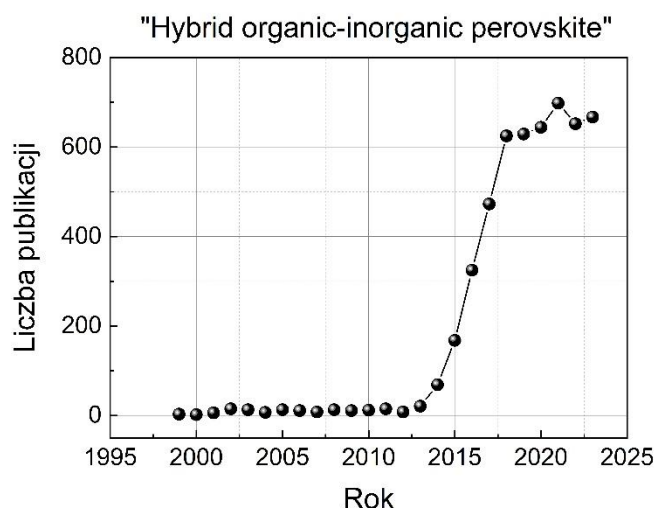
# 1. Badane materiały

Hybrydowe organiczno-nieorganiczne perowskity (ang. hybrid organic–inorganic perovskites) (HOIPs) w ostatniej dekadzie stały się obiektem badań naukowców z różnych dziedzin ze względu na bogactwo unikalnych właściwości fizycznych i chemicznych, w tym fotowoltaicznych, optoelektronicznych, dielektrycznych, magnetycznych i multiferroicznych.<sup>1–7</sup> Pojawienie się wydajnych ogniw słonecznych opartych na organicznych i nieorganicznych absorberach perowskitowych wzbudziło zainteresowanie w świecie nauki i technologii. W nieznacznym czasie urządzenia fotowoltaiczne oparte na materiale o strukturze perowskitu z kationem metyloamoniowym -  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ), osiągnęły sprawność ponad 25% (Wykres 1.1.1). Jako absorbery fotowoltaiczne nowej generacji, organiczno-nieorganiczne materiały o strukturze perowskitu, ze względu na łatwą syntezę, osadzanie warstw w niskiej temperaturze i zdolność do wytwarzania elastycznych urządzeń, zostały uznane za energiczny składnik wydajnych, tanich, lekkich i elastycznych paneli fotowoltaicznych trzeciej generacji (3G).



Wykres 1.1.1. Wydajności konwersji ogniw badawczych dla szeregu technologii fotowoltaicznych, sporządzony od 1976 roku do chwili obecnej przez National Renewable Energy Laboratory (NREL).

Popularność materiałów o strukturze perowskitu znacząco wzrosła od czasu opublikowania badań nad zastosowaniem  $\text{MAPbI}_3$  w ogniwach fotowoltaicznych, w 2009 roku przez Kojima<sup>8</sup> i współautorów. Możliwość poprawy wydajności urządzeń optoelektronicznych spowodowała nagły wzrost publikacji zawierających frazę "Hybrid organic–inorganic perovskite" w ostatnich latach (Wykres 1.1.2).



Wykres 1.1.2. Liczba publikacji z bazy Scopus według roku opublikowania.

Z naukowego punktu widzenia hybrydowe organiczno-nieorganiczne perowskity o strukturze trójwymiarowej (3D), o wzorze ogólnym  $ABX_3$ , gdzie A to kation organiczny (np. metyloamoniowy (MA) lub formamidyniowy (FA)), B to kation dwuwartościowy (zwykle  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  lub  $Ge^{2+}$ ), a X oznacza anion (najczęściej tlenkowy lub halogenkowy), można modyfikować za pomocą inżynierii składu zmieniając A, B i X lub poprzez zmniejszenie wymiarowości struktury kryształu na strukturę dwu- (2D), jedno- (1D) lub zerowymiarową (0D). Dzięki temu materiały te wykazują możliwość na precyzyjne dostrojenie właściwości strukturalnych, elektronicznych i optycznych pod wpływem bodźców zewnętrznych, takich jak ciśnienie, temperatura oraz pole elektryczne, co poszerza ich możliwości aplikacyjne.<sup>9-12</sup> W literaturze struktury o niższej wymiarowości spotykane są pod nazwą „perowskity o strukturze niskowymiarowej” lub „perowskitoidy” (ang. perovskitoid) i obie nazwy są akceptowane przez środowisko naukowców zajmujących się badaniem struktur perowskitowych.<sup>13-15</sup> W tej rozprawie doktorskiej pisząc o strukturach niskowymiarowych będę używała pierwszej z przytoczonych nazw.

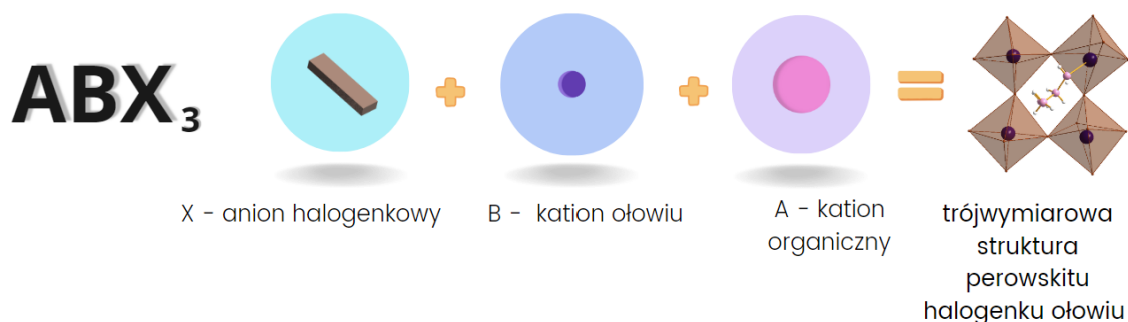
W przypadku perowskitów o strukturze 3D wielkość organicznego kationu A jest ograniczona przez wielkość trójwymiarowej sieci, w którą powinien być wbudowany. W przypadku idealnie upakowanej struktury perowskitu geometrycznie narzucony warunek bliskiego kontaktu jonów A, B i X można wyrazić jako zależność:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1.1.1)$$

gdzie:  $R_A$ ,  $R_B$  i  $R_X$  - promienie jonowe odpowiednich jonów (A, B, X),  $t$  - współczynnik tolerancji Goldschmidta<sup>16,17</sup>.

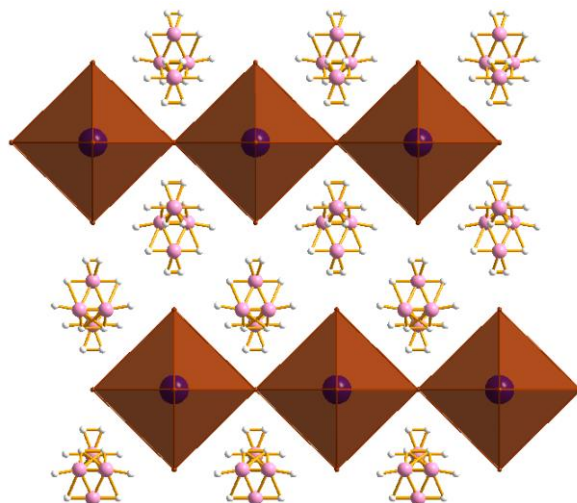
Obliczanie wartości współczynnika Goldschmidta przewiduje powstanie perowskitu 3D w zakresie od 0.8 do 1, natomiast wartości wyższe od 1 przewidują powstanie perowskitu 2D. W rezultacie do struktury mogą być wbudowane tylko proste kationy nieorganiczne (np.  $Cs^+$  lub  $NH_4^+$ ) lub małe kationy organiczne, np. takie, które składają się z trzech lub mniej wiązań C–C lub C–N.<sup>18</sup> Warunek ten jest spełniony, między innymi, dla protonowanych cząsteczek hydroksyloaminy  $[H_3NOH]^+$ , metyloaminy ( $MA^+$ ,  $[CH_3NH_3]^+$ ), hydrazyny  $[H_3N-NH_2]^+$ , azetydyny  $[(CH_2)_3NH_2]^+$ , formamidyny  $[NH_2(CH)NH_2]^+$ , imidazolu ( $IM^+$ ,  $[C_3N_2H_5]^+$ ) i metylohydrazyny ( $MHy^+$ ,  $[CH_3NH_2NH_2]^+$ ).<sup>19</sup> Kieslich i współpracownicy obliczyli współczynnik tolerancji dla ponad 2500 potencjalnych związków  $ABX_3$  na bazie kationów organicznych/anionów metali i ustalił, że >700 ma spójny współczynnik tolerancji ze strukturą perowskitu, przy czym ponad 600 z nich to związki hipotetyczne.<sup>20</sup>

Obecne badania i przedstawiona rozprawa koncentruje się na perowskitach ołowiowo-halogenkowych (ang. lead halide perovskites) (LHPs), które są podgrupą związków typu HOIP. Wzór ogólny LHP o strukturze 3D można zapisać jako  $APbX_3$ , gdzie A oznacza kation organiczny, a X anion halogenkowy ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), a miejsce B zajmuje ołów (Pb) (Wykres 1.1.3). Kation organiczny jest wbudowany do środka luki utworzonej przez połączone narożnikami oktaedry ( $[BX_6]^{4-}$ ). Najbardziej znanym i przebadanym materiałem z tej grupy jest już wspomniany  $MAPbI_3$ .



Wykres 1.1.3. Schemat struktury 3D perowskitu ołowiowo-halogenkowego.

Perowskity niskowymiarowe definiuje się jako struktury, które koncepcyjnie można wydzielić z określonych cięć lub wycinków trójwymiarowej struktury perowskitu. W strukturach 2D, 1D i 0D istnieje bogata przestrzeń kompozycyjna, ponieważ zawada przestrzenna (steryczna) sieci koordynacyjnej nie ogranicza rozmiaru kationów organicznych w trzech wymiarach. Najprostszy warstwowy perowskit halogenkowy składa się z warstw ośmiościanów metalohalogenkowych ( $[BX_4]^{2-}$ ) dzielących narożniki, naprzemiennie z dwoma warstwami kationów organicznych, a ich ogólny wzór stechiometryczny można zapisać jako  $A_2BX_4$  (Wykres 1.1.4).

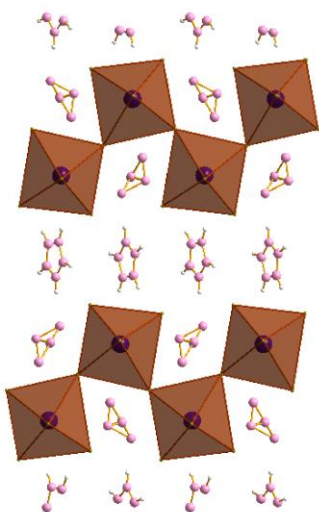


Wykres 1.1.4. Warstwowa (2D) struktura związku  $MHy_2PbCl_4$ .

W materiałach tych poza zmianami w składnikach kompozycyjnych, istnieje także możliwość kontrolowania liczby i grubości warstw nieorganicznych.<sup>21,22</sup> Kluczowe dla właściwości funkcjonalnych są implikacje fizyczne wynikające z efektów kwantowych związanych ze zredukowaną wymiarowością. Warstwy nieorganiczne tworzą płyty struktur kwantowych z ograniczeniem 2D, a w rezultacie powstające studnie kwantowe są oddzielone przez bariery organiczne. Powstała złożona struktura elektroniczna jest wrażliwa na zmiany strukturalne, które mogą pomóc w kontroli właściwości dielektrycznych i optycznych tych struktur.<sup>23-26</sup> Faktycznie, efekty kwantowe i dielektryczne ograniczenie w perowskitach 2D zwiększają przerwę energetyczną oraz energię wiązania ekscytonu

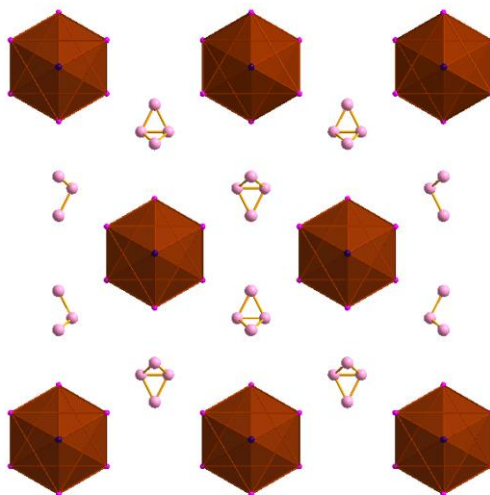
w porównaniu z perowskitami 3D.<sup>27</sup> Dla przykładu, energie wiązania ekscytonów zwiększają się o ponad rząd wielkości z około 10 meV dla perowskitów 3D do >150 meV dla konwencjonalnych perowskitów 2D<sup>27-29</sup>, co prowadzi do radykalnie poprawionej wydajności kwantowej fotoluminescencji (PLQY) dla analogów warstwowych.<sup>26,30</sup> Co więcej, perowskity 2D wykazują lepszą stabilność chemiczną i mechaniczną, w połączeniu ze zmniejszoną podatnością na szkodliwe czynniki związane z wilgocią, w porównaniu z ich odpowiednikami 3D.<sup>31,32</sup>

Warto również wspomnieć, że inny stopień elastyczności strukturalnej osiąga się poprzez włączenie dwóch kationów organicznych, co daje warstwowe struktury mieszane o wzorze AA'BX<sub>4</sub>, gdzie A i A' oznaczają kationy (Wykres 1.1.5).<sup>33</sup> Konsekwencją wbudowania dwóch kationów organicznych jest możliwość manipulowania właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak przesunięcie przejścia fazowego, zmiana jego rodzaju, manipulacja dynamiką molekularną, a tym samym pojawienie się nowych procesów relaksacji dielektrycznej.<sup>34</sup>



Wykres 1.1.5. Struktura warstwowa związku z dwoma kationami organicznymi IMMHyPbBr<sub>4</sub>.

Niskowymiarowe odpowiedniki, takie jak jednowymiarowe (1D) HOIP, zbudowane są z pojedynczych wydłużonych łańcuchów [PbX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> oktaedrow, wokół których rozmieszczone są organiczne kationy, jak to zostało przedstawione na wykresie 1.1.6.



Wykres 1.1.6. Jednowymiarowa struktura związku ISOPbI<sub>3</sub>.

Struktury 1D zyskały zainteresowanie jako odrębna kategoria HOIP, dzięki możliwości tworzenia ulepszonych ograniczeń kwantowych i dielektrycznych, korzystnych dla zastosowań praktycznych.<sup>35</sup> Podobnie jak w przypadku struktur 2D, duża różnorodność dostępnych kationów organicznych w miejscu A oferuje ogromne możliwości dostrajania właściwości strukturalnych, fizycznych i optycznych związków 1D. Kwantowe zamknięcie w strukturach perowskitu 1D zapewnia dodatkowe dostrojenie ich właściwości optycznych, istotnych w przypadku pochłaniania światła, do zastosowań w tandemowych ogniwach słonecznych i wrażliwych na polaryzację fotodetektorach.<sup>36,37</sup> Dodatkowo, silne oddziaływanie elektron (ekscyton) – fonon w połączeniu z wysoką energią wiązania ekscytonu daje mnóstwo unikalnych efektów emisyjnych, na przykład wykazano, że struktura 1D sprzyja samopułpkowaniu ekscytonów w celu wytworzenia wysoce wydajnej szerokopasmowej luminescencji poniżej przerwy energetycznej, pożądanej w przypadku diod elektroluminescencyjnych światła białego.<sup>38,39</sup> Zatem badanie niskowymiarowych struktur perowskitowych, w tym związków o strukturze 2D i 1D, stanowi obiecującą drogę dostosowywania właściwości do szerokiego zakresu zastosowań optoelektronicznych.

Dodatkowym atutem materiałów HOIPs jest ich relatywnie prosta synteza, ponieważ materiały te wytwarza się z tzw. mokrej chemii (ang. wet-chemical synthesis).

- Metodą przeciwrozpuszczalnikową (ang. antisolvent metod), która jest jedną z najpopularniejszych metod stosowanych do krystalizacji perowskitów, w tym syntezy materiałów, które są opisane w niniejszej pracy. Podczas syntezy substraty rozpuszcza się w jednym rozpuszczalniku, który pozostawia się niecałkowicie zamknięty. Przygotowany roztwór prekursora wstawia się w dodatkowy rozpuszczalnik, znany jako antyrozpuszczalnik lub środek strącający, co powoduje zmniejszenie rozpuszczalności substancji rozpuszczonej w pierwotnym rozpuszczalniku i prowadzi do krystalizacji ostatecznego produktu.
- Metodę strąceniową, która polega na wytrącaniu substancji stałych z roztworu chemicznego poprzez reakcję chemiczną.
- Metodę dyfuzyjną, która polega na krystalizacji produktu na granicy dwóch ciekłych faz.
- Metodę powolnego odparowywania, która polega na powstaniu nasyconego roztworu substratów w rozpuszczalniku, a następnie poprzez powolne odparowanie dochodzi do powstania krystalicznych produktów.

Postęp w materiałach funkcjonalnych stanowi kluczową podstawę innowacji przemysłowej, podczas gdy poszukiwanie materiałów o określonych właściwościach zawsze zajmowało czołowe miejsce w obszarze badań naukowych. Dokładna analiza właściwości chemicznych i fizycznych jest pierwszym krokiem do przyszłej aplikacji technologicznej. Dlatego dotychczasowe badania ołowio-halogenkowych perowskitów zainspirowały mnie do przeprowadzenia badań nowo zsyntezowanych materiałów. W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiam związki o pożądanych właściwościach dielektrycznych, w tym ferroelektrycznych i piroelektrycznych. W grupie tej znalazły się:

materiały o strukturze 3D z mieszanymi kationami:

- $MA_{1-x}MHy_xPbI_3$ ,

materiały o strukturze 2D, z różnymi halogenkami w strukturze:

- $MHy_2PbX_4$ , X = Cl, Br,
- $IMMHyPbX_4$ , X = Cl, Br

oraz materiały o strukturze 1D:

- z kationem isopropylamoniumowym ISOPbI<sub>3</sub>,
- z kationem piroolidyniumowym PyrPbI<sub>3</sub>.

## 2. Motywacja badań

Nieustannie od kilku lat jesteśmy świadkami, że tak duże postępy technologiczne w LHP są napędzane przez fundamentalne odkrycia i zrozumienie inżynierii materiałów nowo syntezowanych związków. Zatem ciągłe wysiłki w zakresie podstawowych badań LHP będą kluczem do sprostania pozostałym wyzwaniom w komercjalizacji perowskitów, w tym poprawy ich stabilności, a także wzbogaceniu szerokiej dziedziny fizyki materiałów. Ponadto w tej rodzinie materiałów istnieje ogromna przestrzeń kompozycyjna, prowadząca do występowania w nich poszukiwanych właściwości optoelektrycznych, magnetycznych, dielektrycznych, a w tym piroelektrycznych i ferroelektrycznych.<sup>19</sup>

Synteza nowych materiałów wiąże się przede wszystkim z badaniem ich właściwości podstawowych (strukturalnych, termodynamicznych, optycznych i dielektrycznych).<sup>40</sup> Jednym z ważnych aspektów tych materiałów są ich właściwości dielektryczne, które odgrywają kluczową rolę w określaniu ich wydajności do zastosowań optoelektrycznych. Na ich właściwości dielektryczne duży wpływ ma rozmieszczenie i ruchliwość nośników ładunku, a także dynamiczne interakcje pomiędzy składnikami organicznymi i nieorganicznymi w sieci krystalicznej. Dokładne i precyzyjne określenie właściwości dielektrycznych (przenikalności dielektrycznej, polaryzacji elektrycznej, przewodnictwa jonowego) HOIP to pierwszy krok w kierunku oceny mechanizmów porządkowania elektrycznego, a w konsekwencji jej użyteczności w szeregu zastosowań. Każdy z tych materiałów charakteryzuje się złożoną odpowiedzią przenikalności dielektrycznej  $\epsilon^*$  ( $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ , gdzie  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  oznaczają odpowiednio część rzeczywistą i urojoną), która jest związana z mikroskopową polaryzowalnością materiału i daje wstępne informacje o możliwości występowania innych własności dielektrycznych, w tym piroelektrycznych i ferroelektrycznych.

Jedną z motywacji do przeprowadzania pomiarów dielektrycznych tych materiałów jest fakt, że niedawno HOIP pojawiły się jako potencjalny kandydat do nowej klasy ferroelektryków o wysokiej temperaturze Curie i spontanicznej polaryzacji. Łatwa, przestrajalna synteza tych związków w temperaturze pokojowej sprawia, że HOIP jest obiecującą alternatywą dla tradycyjnych



ferroelektryków tlenkowych, takich jak  $\text{BaTiO}_3$  i  $\text{PbTiO}_3$ .<sup>41</sup> Jednak głównym problemem występującym w HOIP jest potwierdzenie właściwości ferroelektrycznych, które są pożądane ze względu na możliwość efektywnej separacji fotowzбудzonych nośników.<sup>42,43</sup> W związku z tym do prawidłowej analizy i stwierdzenia ferroelektryczności nowego materiału wymagany jest szeroki zakres technik pomiarowych. Badania te obejmują pomiary pętli histerezy (P-E), prądu piroelektrycznego, mikroskopii sił piezoelektrycznych (PFM) czy pomiary dwójłomności optycznej w funkcji temperatury - obrazowanie i odwracanie (w zewnętrznym polu elektrycznym) domen ferroelektrycznych. Najpowszechniejszą i najprostszą metodą wykazania ferroelektryczności jest pomiar pętli histerezy P-E. Problem potwierdzania ferroelektryczności wynika z faktu, że w większość dostępnej literatury HOIP naukowcy mają tendencję do udowadniania tych właściwości, pokazując otwarte, nienasycone pętle P-E. Spór o ferroelektryczność skórki banana<sup>44</sup> uwydatnił dodatkową ostrożność, jaką należy zachować przy interpretacji elektrycznych pętli polaryzacyjnych oraz stwierdzeniu porządku ferroelektrycznego badanego materiału. W ostatnich latach zaobserwowano wzrost prac naukowych publikowanych w czołowych czasopismach fizycznych, które twierdzą, że różne materiały są ferroelektryczne, w oparciu o obserwację zamkniętej lub otwartej pętli histerezy.<sup>43,45</sup> Wiele doniesień naukowych przedstawia niepoprawne wartości pola koercji i polaryzacji resztkowej wyekstrahowane z pętli o kształcie cygara (nienasycona pętla histerezy), które są typowe dla dielektryków stratnych i mają niewiele wspólnego z właściwościami ferroelektrycznymi badanego materiału. Zagadnienie to staje się szczególnie problematyczne w dziedzinie HOIP, gdzie wykryte pętle P-E dla tej klasy materiałów są często zdominowane przez wysoką przewodność, prądy upływowe i artefakty.<sup>46</sup> Obecny postęp w teoretycznych i eksperymentalnych ustaleniach dotyczących ferroelektryczności w HOIP jest ogromny i konieczne są systematyczne oraz rzetelne badania, aby w pełni zrozumieć istnienie ferroelektryczności w tego typu materiałach. Uzupełniające techniki charakteryzacji, takie jak pomiar spektroskopii impedancyjnej, generowanie drugiej harmonicznej (SHG) i pomiar struktury krystalicznej, powinny być stosowane do jasnego wykazania właściwości polarnych nowego materiału. Kwestia prawdopodobnego występowania ferroelektryczności w perowskitach hybrydowych jest wciąż otwarta do dyskusji, ponieważ miałyby istotne konsekwencje technologiczne. Co więcej brak właściwości ferroelektrycznych nie wyklucza istnienia fazy polarnej, która jest również charakterystyczną cechą właściwości piroelektrycznych. Bardzo ważny obszar zastosowań perowskitów opiera się na wyraźnej zależności temperaturowej spontanicznej polaryzacji, która powoduje powstanie prądu piroelektrycznego pod wpływem zmiany temperatury. Różnorodne czujniki piroelektryczne i generatory energii elektrycznej opierają się na efekcie piroelektrycznym, który jest szczególnie silny w pobliżu ich przejścia fazowego.

Problem występowania właściwości polarnych nie wynika tylko z trudności pomiarowych tych właściwości, ale również z niewielkiej ilości związków posiadających fazę polarną (biegunową oś symetrii). Na pojawienie się fazy polarnej w perowskitach hybrydowych wpływa kilka czynników. Jednym z kluczowych jest elastyczność kationów organicznych, umożliwiająca im łatwą zmianę orientacji w sieci krystalicznej w odpowiedzi na bodźce zewnętrzne, takie jak temperatura, ciśnienie lub przyłożone pole elektryczne. Dodatkowo silna interakcja pomiędzy organicznymi i nieorganicznymi składnikami sieci perowskitu odgrywa kluczową rolę w stabilizacji fazy polarnej. Chociaż strategia ta jest bardzo skuteczna, cierpi z powodu faktu, że dostępny zestaw kationów organicznych, zdolnych do tworzenia trójwymiarowych struktur perowskitu, jest poważnie ograniczony tylko do kilku cząsteczek. Dotychczas tylko cztery kationy organiczne spełniły wymagania trójwymiarowej struktury perowskitu ołowiowo-halogenkowego. Tymi kationami są wcześniej opisywane protonowane cząsteczki metyloaminy ( $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ )<sup>47</sup> i formamidyny ( $[\text{NH}_2(\text{CH})\text{NH}_2]^+$ )<sup>48</sup>, dodatkowo azyrydyny ( $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ )<sup>49</sup> oraz badanej przeze mnie metalohydrazyny ( $[\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2]^+$ ). Jednak niepodważalną zaletą materiałów LHPs jest ich łatwa modyfikacja, przez wybór pojedynczego składnika kationowego i halogenkowego



lub przez tworzenie układów mieszanych kationów organicznych bądź halogenków, co umożliwia dostrajanie właściwości strukturalnych, a tym samym daje możliwości kontrolowania występującymi fazami strukturalnymi. Dodatkowo, zmniejszenie wymiarowości struktury również implikuje zupełnie nowe właściwości fizyczne. Doskonałym przykładem indukowania fazy polarnej w materiałach LHP są badane w niniejszej pracy związki z kationem metylohydrazyniowym.  $MHy^+$  jest najmniejszym rozdzielającym kationem kiedykolwiek użytym w syntezie perowskitu o strukturze 2D<sup>15,50</sup> ( $A_2BX_4$ ) i największym kationem kiedykolwiek użytym w syntezie perowskitu o strukturze 3D<sup>51</sup> ( $ABX_3$ ). Wynika to z tego, że kation  $MHy^+$  ma znacznie większy promień jonowy (264  $\mu m$ ) niż  $FA^+$  (253  $\mu m$ ). Zatem obliczony współczynnik tolerancji Goldschmidta dla  $MHyPbBr_3$  wynosi 1.03, czyli jest większy niż 1. Tabela 2.1 zawiera zestawienie przebadanych związków z kationem  $MHy^+$  i  $triMHy^+$  oraz związków mieszanych  $MHy^+$  z  $IM^+$  i  $MA^+$ .

Tabela 2.1. Porównanie związków zawierających kation  $MHy^+$ .

Związek chemiczny	Temperatura przejścia fazowego (K)	Średnia zmiana entropii $\Delta S$ ( $Jmol^{-1}K^{-1}$ )	Symetria kryształu	Zaobserwowane właściwości dielektryczne
$MHyPbBr_3$ (3D) <sup>51</sup>	418 <sup>G</sup> , 409 <sup>C</sup>	25.3	faza I - $Pm\bar{3}m$ faza II - $P2_1$	występowanie przewodnictwa jonowego o energii aktywacji ( $E_a$ ) w fazie I = 0.64 eV, w fazie II = 1.0 eV; przejście z fazy I do II przypomina zachowanie obserwowane dla przełączników dielektrycznych
$MHyPbCl_3$ (3D) <sup>52</sup>	342 <sup>G</sup> , 329 <sup>C</sup>	2.7	faza I - $Pb2_1m$ faza II - $P2_1$	właściwości piroelektryczne w fazie II; przewodnictwo jonowe o $E_a$ w fazie I = 0.51 eV, w fazie II = 0.66 eV
$MHyPbBr_{0,58}Cl_{2,42}$ (3D) <sup>12</sup>	334 <sup>G</sup> , 318 <sup>C</sup>	1.94	faza I - $Pb2_1m$ faza II - $P2_1$	
$MHyPbBr_{0,85}Cl_{2,15}$ (3D) <sup>12</sup>	331 <sup>G</sup> , 319 <sup>C</sup>	1.92	faza I - $Pb2_1m$ faza II - $P2_1$	przewodnictwo jonowe o $E_a$ w fazie I = 0.73 eV, w fazie II = 0.89 eV
$MHyPbBr_{1,33}Cl_{1,67}$ (3D) <sup>12</sup>	442 <sup>G</sup> , 424 <sup>C</sup> ( $T_1$ ); 332 <sup>G</sup> , 328 <sup>C</sup> ( $T_2$ )	22.0 ( $T_1$ ); 2.17 ( $T_2$ )	faza I - $Pm\bar{3}m$ faza II - $Pb2_1m$ faza III - $P2_1$	przewodnictwo jonowe o $E_a$ w fazie I = 1.38 eV, w fazie II = 0.75 eV, w fazie III = 0.76 eV
$MHyPbBr_{1,95}Cl_{1,05}$ (3D) <sup>12</sup>	432 <sup>G</sup> , 417 <sup>C</sup> ( $T_1$ ); 345 <sup>G</sup> , 336 <sup>C</sup> ( $T_2$ )	23.0 ( $T_1$ ); 2.07 ( $T_2$ )	faza I - $Pm\bar{3}m$ faza II - $Pb2_1m$ faza III - $P2_1$	przewodnictwo jonowe o $E_a$ w fazie I = 1.31 eV, w fazie II = 0.94 eV
$MHyPbBr_{2,25}Cl_{0,75}$ (3D) <sup>12</sup>	426 <sup>G</sup> , 413 <sup>C</sup> ( $T_1$ ); 356 <sup>G</sup> , 350 <sup>C</sup> ( $T_2$ )	24.5 ( $T_1$ ); 1.88 ( $T_2$ )	faza I - $Pm\bar{3}m$ faza II - $Pb2_1m$ faza III - $P2_1$	
$MHyPbBr_{2,55}Cl_{0,45}$ (3D) <sup>12</sup>	422 <sup>G</sup> , 409 <sup>C</sup> ( $T_1$ ); 368 <sup>G</sup> , 366 <sup>C</sup> ( $T_2$ )	22.45 ( $T_1$ ); 0.50 ( $T_2$ )	faza I - $Pm\bar{3}m$ faza II - $Pb2_1m$	przewodnictwo jonowe o $E_a$ w fazie I = 1.24 eV, w

			faza III - $P2_1$	fazie II = 0.87 eV, w fazie III = 0.90 eV
MHyPbBr <sub>2,8</sub> l <sub>0,2</sub> (3D) <sup>12</sup>	411 <sup>G</sup> , 390 <sup>C</sup>	22.9	faza I - $Pm\bar{3}m$ faza II - $P2_1$	
MHy <sub>2</sub> PbBr <sub>4</sub> (2D) <sup>53</sup>	371 <sup>G</sup> , 368 <sup>C</sup> (T <sub>1</sub> ); 351 <sup>G</sup> , 343 <sup>C</sup> (T <sub>2</sub> )	1.38 (T <sub>1</sub> ); 0.28 (T <sub>2</sub> )	faza I - $Pmnm$ faza II - $Pmnm$ faza III - $Pmn2_1$	właściwości ferroelektryczne w III fazie
MHy <sub>2</sub> PbCl <sub>4</sub> (2D) <sup>50</sup>	338 <sup>G</sup> , 332 <sup>C</sup> (T <sub>1</sub> ); 224 <sup>G</sup> , 205 <sup>C</sup> (T <sub>2</sub> )	0.6 (T <sub>1</sub> ); 3.9 (T <sub>2</sub> )	faza I - $Pmnm$ faza II - $Pmnm$ faza III - $P2_1$	właściwości piroelektryczne
MHy <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> (2D) <sup>15</sup>	320 <sup>G</sup> , 318 <sup>C</sup> (T <sub>1</sub> ); 299 <sup>G</sup> , 295 <sup>C</sup> (T <sub>2</sub> ); 262 <sup>G</sup> , 233 <sup>C</sup> (T <sub>3</sub> )	0.41 (T <sub>1</sub> ); 2.65 (T <sub>2</sub> ); 0.23 (T <sub>3</sub> )	faza I - $Pmnm$ faza II - $Pmnm$ faza III - $Pccn$ faza IV - $P\bar{1}$	przewodnictwo jonowe o E <sub>a</sub> w fazie I = 0.48 eV, w fazie II = 0.80 eV, w fazie III = 0.70 eV
IMMHyPbBr <sub>4</sub> (2D) <sup>54</sup>	357 <sup>G</sup> , 345 <sup>C</sup>	6.6 <sup>C</sup> ; 6.4 <sup>G</sup>	faza I - $P2/c$ faza II - $P2_1$	proces relaksacji dipolowej w fazie II o E <sub>a</sub> = 0.27 eV
IMMHyPbCl <sub>4</sub> (2D) <sup>54</sup>	383 <sup>G</sup> , 375 <sup>C</sup>	9.4 <sup>C</sup> ; 8.7 <sup>G</sup>	faza I - $P2/c$ faza II - $P2_1$	proces relaksacji dipolowej w fazie II o E <sub>a</sub> = 0.33 eV
MA <sub>0,995</sub> MHy <sub>0,005</sub> PbI <sub>3</sub> (3D) <sup>55</sup>	323 <sup>G</sup> , 320 <sup>C</sup> (T <sub>1</sub> ); 165 <sup>G</sup> , 157 <sup>C</sup> (T <sub>2</sub> )	1.9 (T <sub>1</sub> ); 15.9 (T <sub>2</sub> )	faza I - $Pm\bar{3}m$ faza II - $I4/mcm$ faza III - $Pnma$	proces relaksacyjny dipolowej o E <sub>a</sub> = 0.30 eV, przewodnictwo jonowe w wysokich temperaturach
MA <sub>0,979</sub> MHy <sub>0,021</sub> PbI <sub>3</sub> (3D) <sup>55</sup>	314 <sup>G</sup> , 311 <sup>C</sup> (T <sub>1</sub> ); 165 <sup>G</sup> , 158 <sup>C</sup> (T <sub>2</sub> )	1.7 (T <sub>1</sub> ); 14.1 (T <sub>2</sub> )	faza I - $Pm\bar{3}m$ faza II - $I4/mcm$ faza III - $Pnma$	proces relaksacyjny dipolowej o E <sub>a</sub> = 0.32 eV, przewodnictwo jonowe w wysokich temperaturach
MA <sub>0,943</sub> MHy <sub>0,057</sub> PbI <sub>3</sub> (3D) <sup>55</sup>	293 <sup>G</sup> , 289 <sup>C</sup> (T <sub>1</sub> ); 169 <sup>G</sup> , 161 <sup>C</sup> (T <sub>2</sub> )	1.6 (T <sub>1</sub> ); 12.6 (T <sub>2</sub> )	faza I - $Pm\bar{3}m$ faza II - $I4/mcm$ faza III - $Pnma$	proces relaksacyjny dipolowej o E <sub>a</sub> = 0.30 eV, przewodnictwo jonowe w wysokich temperaturach
MA <sub>0,885</sub> MHy <sub>0,115</sub> PbI <sub>3</sub> (3D) <sup>55</sup>	259 <sup>G</sup> , 256 <sup>C</sup> (T <sub>1</sub> ); 178 <sup>G</sup> , 172 <sup>C</sup> (T <sub>2</sub> )	0.6 (T <sub>1</sub> ); 7.8 (T <sub>2</sub> )	faza I - $Pm\bar{3}m$ faza II - $I4/mcm$ faza III - $Pnma$	proces relaksacyjny dipolowej o E <sub>a</sub> = 0.32 eV, przewodnictwo jonowe w wysokich temperaturach
MA <sub>0,793</sub> MHy <sub>0,207</sub> PbI <sub>3</sub> (3D) <sup>55</sup>	336 <sup>G</sup> , 292 <sup>C</sup> (T <sub>1</sub> ); 287 <sup>G</sup> , 207 <sup>C</sup> (T <sub>2</sub> )	2.2 (T <sub>1</sub> ); 10.0 (T <sub>2</sub> )	faza I - $Pm\bar{3}m$ faza II - $I4/mcm$ faza III - $Pnma$	przewodnictwo jonowe w wysokich temperaturach
MA <sub>0,751</sub> MHy <sub>0,249</sub> PbI <sub>3</sub> (3D) <sup>55</sup>	33 <sup>G</sup> , 292 <sup>C</sup> (T <sub>1</sub> ); 287 <sup>G</sup> , 201 <sup>C</sup> (T <sub>2</sub> )	2.2 (T <sub>1</sub> ); 13.1 (T <sub>2</sub> )	faza I - $Pm\bar{3}m$ faza II - $I4/mcm$ faza III - $Pnma$	przewodnictwo jonowe w wysokich temperaturach
triMHyPbI <sub>3</sub> (1D) <sup>13</sup>	322 <sup>G</sup> , 320 <sup>C</sup> (T <sub>1</sub> ); 207 <sup>G</sup> , 202 <sup>C</sup> (T <sub>2</sub> )	1.8 (T <sub>1</sub> ); 28.5 (T <sub>2</sub> )	faza I - $P6_3/mmc$ faza II - $P6_3/m$ faza III - $Pbca$	przełączanie dielektryczne podczas przejścia z fazy III do II

Przy czym C – pomiar podczas chłodzenia; G – pomiar przy grzaniu. Wartości bez indeksu górnego są wartościami średnimi.

Jak można zauważyć dotychczas zsyntezowane materiały z kationem MHy<sup>+</sup> są bogate w pożądane właściwości dielektryczne. Prowadzone badania kalorymetryczne i dielektryczne pozwoliły na szczegółową charakteryzację przejść fazowych oraz analizę dynamiki molekularnej badanych związków.

Drugim pożądanym zachowaniem związanym z właściwościami dielektrycznymi w materiałach LHPs jest stabilne przełączanie przenikalności dielektrycznej (ang. dielectric swiching). Przełączanie dielektryczne odnosi się do zjawiska, w którym właściwości dielektryczne materiału gwałtownie zmieniają się w odpowiedzi na bodziec zewnętrzny, taki jak pole elektryczne, zmiany temperatury i ciśnienia.<sup>11,56–59</sup> Takie zachowanie obserwuje się w niektórych materiałach przechodzących strukturalne przejścia fazowe pierwszego rodzaju, wykorzystując skokowe różnice przenikalności dielektrycznej pomiędzy sąsiednimi fazami kryształu. W związku z tym istotne jest kontrolowanie przenikalności dielektrycznej poprzez dobór organicznych i nieorganicznych składników związków HOIP.<sup>11,13,60,61</sup> Przełączanie dielektryczne w HOIPs obiecuje różnorodne zastosowania, w tym w kondensatorach i czujnikach. Możliwość kontrolowania odwracalnie właściwości dielektrycznych materiału pod wpływem różnych bodźców zewnętrznych otwiera możliwości rozwoju wielofunkcyjnych urządzeń o zwiększonej wydajności i funkcjonalności.<sup>11,62</sup>

Kontynuacja badań podstawowych nad perowskitami hybrydowymi jest kluczowa dla ich dalszego rozwoju technologicznego i komercjalizacji, a precyzyjne charakteryzowanie ich właściwości dielektrycznych oraz zdolności do przełączania stanów dielektrycznych stanowi istotny krok w kierunku wykorzystania ich potencjału w szerokim spektrum aplikacji. Poprzez rozpoznanie literatury i dokładną analizę właściwości zsyntezowanych związków wykonywane przeze mnie badania opisują mechanizmy przemian fazowych związków z rodziny LHPs, w których potwierdziłam występowanie poszukiwanych właściwości polarnych, w tym ferroelektrycznych. Wspomagając się na badaniach strukturalnych, spektroskopii Ramana i nieliniowych pomiarach optycznych opisałam mechanizmy odpowiedzialne za występowanie procesów relaksacji dielektrycznej w badanych związkach.

### 3. Wstęp teoretyczny

#### 3.1. Przejścia fazowe

Zazwyczaj większość kryształów może istnieć w różnych fazach krystalicznych. Fazy te z reguły utrzymują swoją stabilność w określonym zakresie temperatur i ciśnień, a przejście z jednej fazy do drugiej jest zwykle związane z istotnymi zmianami w pochodnych energii swobodnej Gibbsa. Często zmianie tej towarzyszy również histereza temperaturowa przejścia fazowego, czyli różnica temperatur przejścia przy chłodzeniu i ogrzewaniu kryształu. Warto też zaznaczyć, że histereza temperaturowa zależy od szybkości zmian temperatury i przy dużych prędkościach czasami obserwuje się tzw. zwis temperaturowy, który jest wynikiem zbyt szybkiej dynamiki, za którą nie nadążają zmiany w strukturze. W warunkach całkowitej równowagi termodynamicznej w układzie, która praktycznie nigdy nie jest osiągnięta w rzeczywistych warunkach eksperymentalnych (przy nieskończonej powolnej zmianie temperatury), przejście fazowe nastąpiłoby w temperaturze odpowiadającej warunkowi równości określonych potencjałów. Gdy temperatura kryształu maleje przy stałym ciśnieniu (na przykład przy  $p = 0$ ), przejście fazowe może wystąpić w temperaturze  $T_1$ , podczas ogrzewania może zajść w temperaturze  $T_2$ . Strukturalne przejście fazowe, w których obserwuje się histerezę temperatury w zależności od grzania/chłodzenia kryształu nazywa się przejściem fazowym pierwszego rodzaju. Podstawowe informacje o tego rodzaju przejściach fazowych zawiera równanie Clausiusa-Clapeyrona, które wiąże nachylenie krzywej równowagi fazowej ze skokami objętości  $\Delta V$  i entropii  $\Delta S$  przy przejściu z jednej fazy do drugiej:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v}{\Delta S} \quad (3.1.1)$$

W przedstawionej rozprawie doktorskiej skoncentruję się głównie na przejściach fazowych związanych z charakterystycznymi zniekształceniami sieci krystalicznej, które powodują zmianę symetrii kryształu. W przypadkach, gdy te zniekształcenia zachodzą w sposób ciągły, mówimy o przejściach fazowych drugiego rodzaju.

Przejścia fazowe drugiego rodzaju nie wykazują histerezy temperaturowej i są ciągłymi zmianami objętości i entropii, a grupy symetrii faz wykazują ciągłość w miarę obniżania temperatury i zniekształcania struktury kryształu w punkcie przejścia fazowego. Dodatkowo kryształ traci pewne elementy symetrii charakterystyczne dla symetrycznej (zazwyczaj wysokotemperaturowej) fazy. Symetria kryształu zmienia się wtedy z grupy w podgrupę.

Przejściom fazowym często towarzyszą anomalie różnych właściwości fizycznych. Anomalie definiujemy zazwyczaj jako nietypowe zmiany zależności temperatury lub nietypowe wartości różnych właściwości kryształu, takich jak właściwości dielektryczne, termiczne, sprężyste itp., w okolicach punktu przejścia w porównaniu do tych obserwowanych z dala od tego punktu.<sup>63,64</sup>

Według pierwszej klasyfikacji przejść fazowych, którą sformułował holenderski fizyk Ehrenfest, przejścia fazowe w oparciu o zachowanie termodynamicznej energii swobodnej jako funkcji innych zmiennych termodynamicznych, możemy sformułować następująco:

*Przejście fazowe jest n-tego rodzaju, jeśli zarówno potencjał termodynamiczny, jak i jego (n-1)-ta pochodna są funkcjami ciągłymi, podczas gdy n-ta pochodna jest nieciągła.*<sup>65</sup>

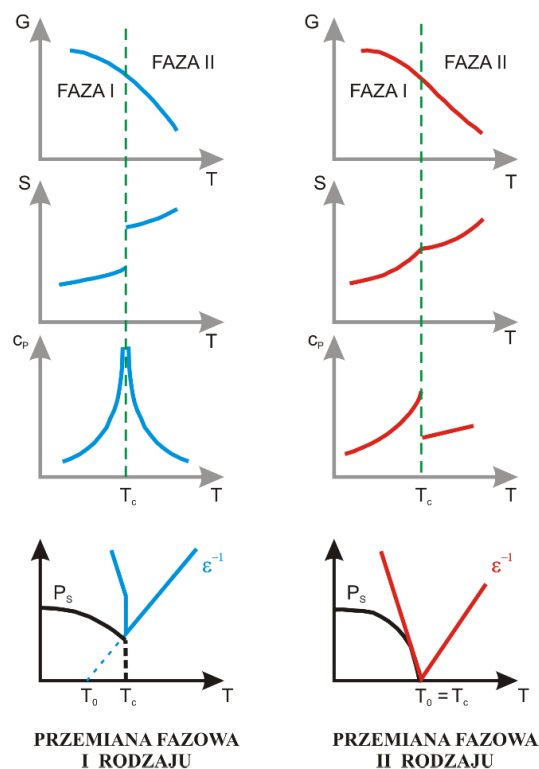
W praktyce istotne są jedynie przejścia fazowe pierwszego i drugiego rodzaju. Podsumowując ich właściwości fizyczne można przedstawić jako (Wykres 3.1.1):

pierwszego rodzaju, jeżeli funkcja:

- $G(T, p)$  jest ciągła,
- $S = -\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_p$  i  $V = \left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_T$  jest nieciągła,
- $C_p = T\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_p$  jest ciągła,

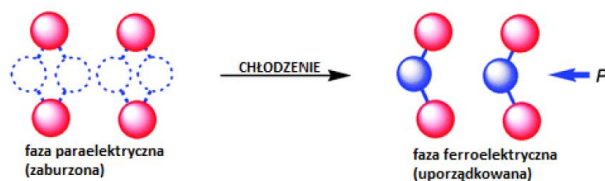
I drugiego rodzaju, jeżeli funkcja:

- $G(T, p)$  jest ciągła,
- $S = -\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_p$  i  $V = \left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_T$  jest ciągła,
- $C_p = T\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_p$  jest nieciągła.



Wykres 3.1.1. Klasyfikacja Ehrenfesta wybranych właściwości fizycznych dla przejść fazowych pierwszego i drugiego rodzaju.

Drugą klasyfikacją są przejścia fazowe typu porządek-nieporządek. Przejście tego typu odnosi się do rodzaju przejścia fazowego w materiale, w którym następuje zmiana w rozmieszczeniu lub organizacji cząsteczek, zazwyczaj atomów lub molekuł, ze stanu bardziej uporządkowanego do stanu mniej uporządkowanego lub odwrotnie (Wykres 3.1.2). Ten rodzaj przejścia fazowego jest powszechnie kojarzony ze zmianami symetrii i porządku dalekiego zasięgu w sieci krystalicznej. Na przejście między fazą uporządkowaną a nieuporządkowaną mogą wpływać takie czynniki, jak temperatura, ciśnienie lub skład chemiczny. Przejście fazowe w postaci zaburzenia porządku często współistnieje z typami przejść fazowych opisanymi powyżej, tzn. przejściami pierwszego rodzaju lub drugiego rodzaju.



Wykres 3.1.2 Schemat podziału przejść fazowych typu porządek-nieporządek.

Dla przykładu rozważę przejścia fazowe występujące w ferroelektryku. W materiale tym wspólne ustawienie wewnętrznych momentów dipolowych powoduje pojawienie się polaryzacji spontanicznej ( $P_s$ ). Pojawienie się stanu polarnego skutkuje strukturalnym przejściem typu porządek-nieporządek z fazy wysokotemperaturowej do niskotemperaturowej o niższej symetrii. W procesie chłodzenia, poniżej temperatury przejścia fazowego ( $T_c$ ) dochodzi do zanikania niektórych elementów symetrii fazy wysokotemperaturowej, co określa się jako łamanie symetrii (Wykres 3.1.2). W takim przypadku wprowadza się parametr porządku jako miarę stopnia uporządkowania w układzie, przyjmujący wartość zero w jednej fazie (zazwyczaj powyżej  $T_c$ ) i niezerową w drugiej. W opisanym przypadku

parametrem porządku jest  $P_s$ . W zależności od rodzaju przejścia fazowego (pierwszego lub drugiego),  $P_s$  może zmieniać się w sposób ciągły lub nieciągły. Parametr porządku dąży do zera w sposób ciągły, gdy  $T_0 = T_c$ , co jest charakterystyczne dla przejść fazowych drugiego rodzaju, przy czym  $T_c$  to temperatura Curie (krytyczna), a  $T_0$  to temperatura charakterystyczna dla danego materiału. Dla przejść fazowych pierwszego rodzaju, parametr porządku zmienia się skokowo w pobliżu punktu krytycznego, przy czym  $T_0 < T_c$  (Wykres 3.1.1). W tym przypadku widzimy, że te dwa typy przejść fazowych, tzn. pierwszego lub drugiego rodzaju oraz porządek-nieporządek mogą współistnieć. Rzeczywiste kryształy ferroelektryczne często wykazują zarówno cechy przemieszczenia, jak i zaburzenia porządku.

### 3.2. Relaksacja dielektryczna

Równania Maxwella opisują oddziaływanie pól elektromagnetycznych z materią:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.2.1)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{sw} \quad (3.2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.2.4)$$

Przy małych wartościach pól elektrycznych  $\vec{D}$ , można wyrazić jako:

$$\vec{D} = \varepsilon^* \varepsilon_0 \vec{E} \quad (3.2.5)$$

gdzie:  $\varepsilon^*$  - zespolona funkcja dielektryczna,  $\varepsilon_0$  – przenikalność dielektryczna w próżni.

W ogólności, procesy zależne od czasu w materiale prowadzą do zmian w czasowych zależnościach zewnętrznego pola elektrycznego  $\vec{E}(t)$  i wynikającego z tego przesunięcia dielektrycznego  $\vec{D}(t)$ . Dla okresowego pola elektrycznego:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (3.2.6)$$

gdzie:  $\omega$  - częstość kołowa ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  - częstotliwość).

Przenikalność elektryczna, która opisuje polaryzację, musi uwzględniać to opóźnienie czasowe oraz związane z nim straty, dlatego wyraża się ją za pomocą zespolonej funkcji częstotliwości.

Zespoloną funkcję dielektryczną na podstawie równania 3.2.5 i 3.2.6 można definiować jako:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \left| \frac{D_0}{E_0} \right| (\cos\delta - i\sin\delta) \quad (3.2.7)$$

gdzie:  $\varepsilon'(\omega)$  - część rzeczywista,  $\varepsilon''(\omega)$  - część urojona zespolonej przenikalności dielektrycznej,  $D_0$  i  $E_0$  - amplituda przesunięcia dielektrycznego i natężenia pola elektrycznego,  $\delta$  - kąt strat dielektrycznych.

Część rzeczywista przenikalności dielektrycznej opisuje ilość energii zewnętrznego pola elektrycznego zgromadzonej w dielektryku. Natomiast część urojona informuje o stratach związanych z rozproszenia energii w dielektryku (np. przez przewodzenie elektryczne i termiczne), wynikających z przesunięcia fazowego.

Alternatywnymi reprezentacjami właściwości elektrycznych materiału jest zespolona przewodność  $\sigma^*(\omega)$  lub zespolony moduł dielektryczny  $M^*(\omega)$ . Podkreślają one różne aspekty polaryzacji i transportu ładunku w materiale. Zachowanie relaksacji dipoli zwykle analizuje się badając  $\varepsilon^*$ , a zachowanie przewodnictwa elektrycznego w charakterystykach  $\sigma^*$ ,  $M^*$  lub  $Z^*$ .<sup>66</sup>

Zależność między natężeniem pola elektrycznego a gęstością prądu można wyrazić jako:

$$\vec{j} = \sigma^* \vec{E} \quad (3.2.8)$$

przy czym  $\sigma^*$  - zespolona przewodność elektryczna:

$$\sigma^* = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega) \quad (3.2.9)$$

a jej związek z przenikalności dielektryczną na podstawie równań 3.2.2 i 3.2.5 zapiszemy jako:

$$\sigma^* = i\omega\varepsilon^*\varepsilon_0 \quad (3.2.10)$$

Drugą wielkością związaną z zespoloną przenikalnością dielektryczną ( $\varepsilon^*$ ) jest zespolony moduł dielektryczny ( $M^*$ ), który w funkcji częstotliwości zapisać można jako:

$$M^* = M'(\omega) - iM''(\omega) \quad (3.2.11)$$

Zależność między przenikalnością a modułem jest dana jako:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} \quad (3.2.12)$$

więc

$$M'(\omega) = \frac{\varepsilon'(\omega)}{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} \quad i \quad M''(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} \quad (3.2.13)$$

W celu pełnego zrozumienia procesu relaksacji dielektrycznej należy wprowadzić definicję polaryzacji. W układzie makroskopowym wektor polaryzacji ( $\vec{P}$ ) jest związany z mikroskopowymi momentami dipolowymi ( $\vec{\mu}$ ) występującymi w danej objętości ( $V$ ) zależnością:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{\mu}_i \quad (3.2.14)$$

gdzie:  $\mu_i$  - dielektryczny moment dipolowy i-tego dipola.

W wyniku polaryzacji materiału dielektrycznego powstaje w nim wewnętrzne pole elektryczne ( $\vec{E}_{wew}$ ), które częściowo równoważy przyłożone zewnętrzne pole elektryczne ( $\vec{E}_{zew}$ ). Źródłem pola elektrycznego, związanego z polaryzacją próbki, są ładunki elektryczne znajdujące się na powierzchni próbki i ładunki elektryczne znajdujące się wewnątrz próbki. Wypadkowe pole elektryczne w materiale dielektrycznym można zapisać jako zależność:

$$\vec{E} = \vec{E}_{zew} - \vec{E}_{wew} = \vec{E}_{zew} - \frac{1}{\epsilon_0} \vec{P} = \frac{1}{\epsilon_r} \vec{E}_{zew} \quad (3.2.15)$$

gdzie:  $\epsilon_r$  - względna przenikalność materiału.

Jeżeli mikroskopowe momenty dipolowe mają charakter trwały, wtedy dany materiał nazywamy dielektrykiem polarnym. Natomiast indukowany moment dipolowy występuje w dielektrykach niepolarnych. Ten drugi jest spowodowany przez lokalne pole elektryczne ( $\vec{E}_L$ ), które zniekształca neutralny rozkład ładunków wewnątrz próbki. W przypadku liniowym zachodzi równość:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_L \quad (3.2.16)$$

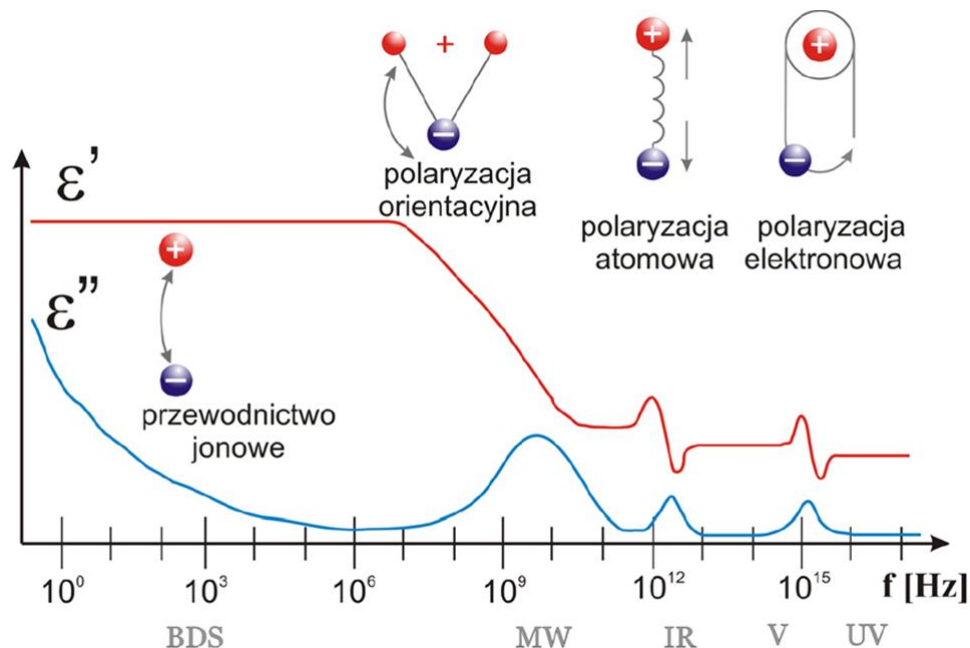
gdzie:  $\alpha$  - polaryzowalność, która jest miarą ruchliwości ładunków ujemnych i dodatnich.

Polaryzacja dielektryków wynika z czterech głównych zjawisk: polaryzacji elektronowej, atomowej, orientacyjnej oraz ładunkiem przestrzennym. Różnią się one rodzajem ładunku i mechanizmem ich przemieszczania (Wykres 3.2.1).

- Polaryzacja elektronowa występuje powszechnie we wszystkich materiałach i jest wynikiem przemieszczenia się ujemnie naładowanych chmur elektronowych względem dodatnich jąder pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Ze względu na swoją szybkość (rzędu  $10^{-15}$  s), związane z nim efekty są obserwowane nawet do częstotliwości odpowiadających ultrafioletowi.
- Polaryzacja atomowa jest rezultatem przemieszczenia się jonów w sieci krystalicznej materiału. Jony o różnych ładunkach przesuwiają się w przeciwnych kierunkach. Jest to najwolniejszy z procesów polaryzacyjnych, ponieważ wymaga ruchu wielu atomów związanych w strukturze krystalicznej.
- Polaryzacja orientacyjna (dipolowa) jest właściwością charakteryzującą dielektryki polarne, w których istnieją trwałe dipole utworzone przez cząsteczki, mające własny moment dipolowy. Gdy do takiego materiału zostanie przyłożone zewnętrzne pole elektryczne, dipole ulegają przeorientowaniu zgodnie z kierunkiem tego pola. Drgania termiczne powodują dezorientację dipoli, ponieważ polaryzacja dipolowa jest silnie zależna od temperatury. Czas polaryzacji dipolowej jest bardzo zróżnicowany i mieści się w przedziale od  $10^{-14}$  –  $10^{10}$  s.
- Polaryzacja ładunkiem przestrzennym występuje w dielektrykach, gdzie istnieje pewna liczba nośników swobodnych ograniczonych makroskopowym obszarem mniejszym niż rozmiar kryształu. Nośniki te mogą zostać spolaryzowane wskutek przyłożonego pola elektrycznego.



W analizie polaryzacji badanych materiałów dielektrycznych istotną rolę odgrywa zależność zespolonej przenikalności elektrycznej od częstotliwości pola elektrycznego  $\epsilon^*(f)$ , znanej jako dyspersja dielektryczna (Wykres 3.3). Dostarcza ona informacji na temat mechanizmów przemian fazowych wynikających ze zmian w uporządkowaniu elektrycznym. Wraz ze wzrostem częstotliwości obserwuje się dyspersję dipolową, spowodowaną rozluźnieniem dipoli, które nie są w stanie nadążyć za oscylacjami zewnętrznego pola elektrycznego. W zakresie częstotliwości fal widma optycznego obserwuje się dyspersję atomową i elektronową, a obie mają charakter rezonansowy. Mechanizmy rezonansowe są szybsze niż procesy relaksacji jonowej i dipolowej.



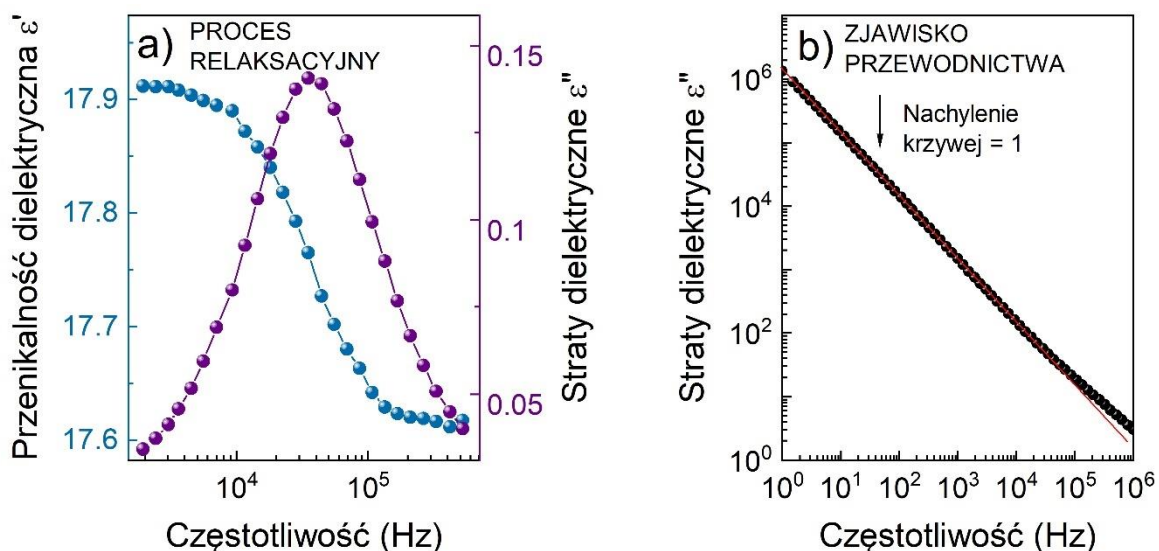
Wykres 3.2.1. Zależność przenikalności elektrycznej (części rzeczywistej  $\epsilon'$  i urojonej  $\epsilon''$ ) w szerokim zakresie częstotliwości pola elektrycznego z uwzględnieniem mechanizmów polaryzacji.

Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna obejmuje zjawiska w zakresie częstotliwości od  $10^{-6}$  do  $10^{12}$ , w której występują takie zjawiska jak:

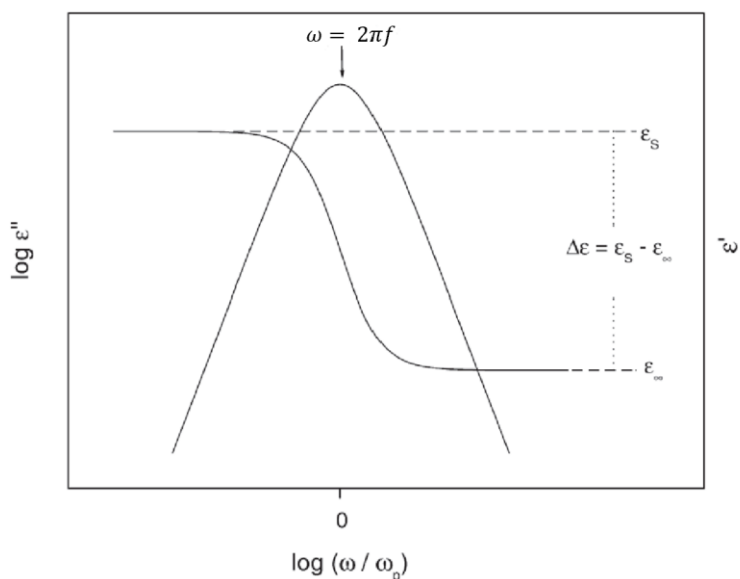
- relaksacja dipoli wynikająca z ruchów reorientacyjnych dipoli molekularnych,
- przewodnictwo elektryczne wynikające z ruchów translacyjnych ładunków elektrycznych (jonów, elektronów),
- rozdzielanie ładunków na interfejsach, co prowadzi do dodatkowej polaryzacji.

To ostatnie zjawisko może występować na wewnętrznych warstwach granicznych dielektryka (polaryzacja Maxwella/Wagnera/Sillarsa) i/lub na zewnętrznych elektrodach kontaktujących się z próbką (polaryzacja elektrodowa). Jego wpływ na straty dielektryczne może być rzędu wielkości większy niż odpowiedź dielektryczna wywołana fluktuacjami molekularnymi. Każdy z wyżej opisanych procesów posiada charakterystyczne cechy, które są widoczne w rzeczywistej i urojonej części przenikalności dielektrycznej w zależności od częstotliwości i temperatury.<sup>67</sup>

Procesy relaksacyjne charakteryzują się stopniowym spadkiem wartości  $\epsilon'$  wraz ze wzrostem częstotliwości i charakterystycznym pikiem na krzywych  $\epsilon''$ . W przeciwieństwie, zjawiska przewodzenia wykazują wzrost  $\epsilon''$  funkcji dielektrycznej wraz ze zmniejszaniem częstotliwości (Wykres 3.2.2).



Wykres 3.2.2. Przykładowe krzywe zespolonej przenikalności dielektrycznej charakterystyczne dla a) procesu relaksacji i b) przewodnictwa elektrycznego.



Wykres 3.2.3. Rzeczywista ( $\epsilon'$ ) i urojona ( $\epsilon''$ ) część zespolonej funkcji dielektrycznej w funkcji znormalizowanej częstotliwości dla procesu relaksacji Debye'a.<sup>67</sup>

Jednym z najważniejszych zastosowań spektroskopii dielektrycznej jest badanie procesów relaksacji. Poprzez analizę funkcji dielektrycznej uzyskujemy informację na temat dynamiki zespołu molekularnego. Jeśli częstotliwość zastosowanego zewnętrznego pola elektrycznego odpowiada czasom relaksacji  $\tau$  dipoli molekularnych, zespolona funkcja dielektryczna wykazuje charakterystyczny wzorec (Wykres 3.2.2a i 3.2.3). Istotne wielkości, które charakteryzują proces relaksacji dielektrycznej, można wyciągnąć z tego zachowania. W tym celu stosuje się odpowiednie modele matematyczne. Najprostszym z tych modeli jest model Debye'a, który zakłada, że dipole występujące w dielektryku są jednakowe, idealne i nie oddziałują ze sobą. Funkcja Debye'a dla zależności częstotliwościowej  $\epsilon^*(\omega)$  jest dana jako:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D} \quad (3.2.17)$$

gdzie:  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_\infty - \varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_\infty = \lim_{\omega\tau \gg 1} \varepsilon'(\omega)$  - przenikalność dla bardzo wysokich częstotliwości,  $\varepsilon_s = \lim_{\omega\tau \ll 1} \varepsilon'(\omega)$  - graniczna przenikalność niskoczęstościowa (statyczna),  $\tau_D$  – czas relaksacji Debye'a.

Czas relaksacji Debye'a jest związany z maksimum strat przenikalności dielektrycznej zależnością:

$$\omega = 2\pi f = \frac{1}{\tau_D} \quad (3.2.18)$$

Pik strat przenikalności dielektrycznej w modelu Debye'a jest symetryczny (Wykres 3.2.3). W większości przypadków szerokość połówkowa zmierzonych krzywych  $\varepsilon''$  jest znacznie szersza niż przewidywano w równaniu 3.2.16 (do sześciu dekad), a ponadto ich kształty są asymetryczne.<sup>67</sup> W takich przypadkach stosuje się bardziej złożone modele relaksacji:

- Cole-Cole – pik strat dielektrycznych jest symetryczny, ale wskazuje poszerzenie

$$\omega = \frac{1}{\tau_{CC}}$$

- Cole-Davidson – asymetryczne poszerzenie

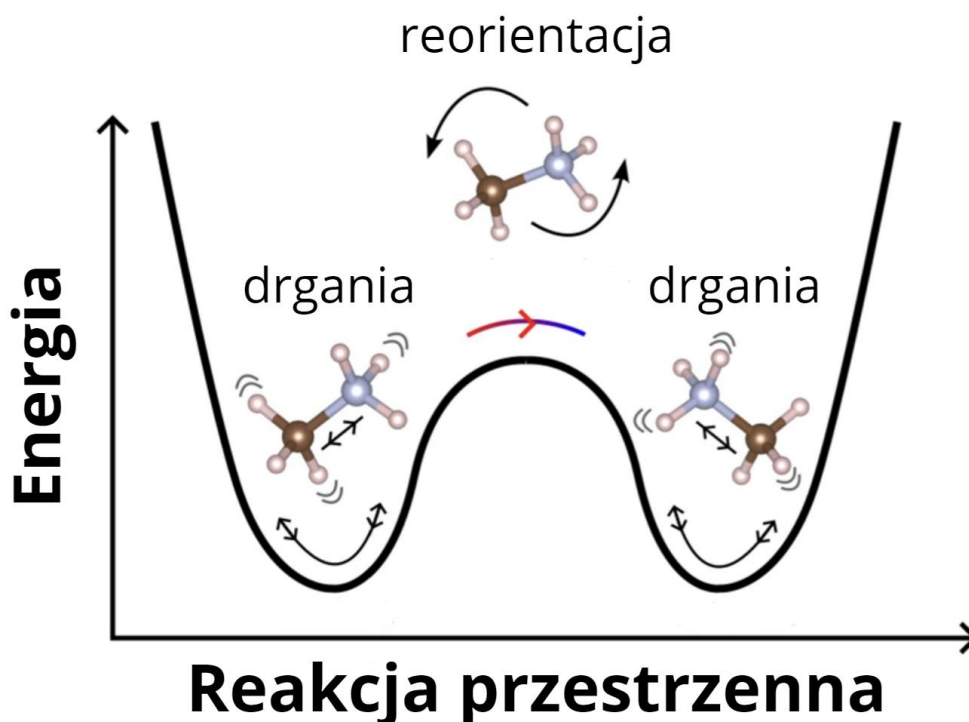
$$\omega = \frac{1}{\tau_{CD}} \tan\left(\frac{\pi}{2\beta + 2}\right)$$

- Havriliak-Negami – jest złożeniem powyższych modeli i uwzględnia poszerzenie symetryczne i asymetryczne.

$$\omega = \frac{1}{\tau_{HN}} \left(\sin \frac{\alpha\pi}{2 + 2\beta}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \left(\sin \frac{\alpha\beta\pi}{2 + 2\beta}\right)^{-\frac{1}{\alpha}}$$

Parametry  $\alpha$  i  $\beta$  opisują symetryczne i asymetryczne poszerzenie zespolonej funkcji dielektrycznej. Zakłada się, że  $\alpha$  odpowiada ruchowi skupisk (klastrów) atomów lub transportowi atomów pomiędzy klastrami, natomiast  $\beta$  odpowiada pewnemu ruchowi atomów w klastrach.<sup>68</sup>

Przy użyciu opisanych wyżej modeli relaksacji jesteśmy w stanie oszacować energię aktywacji, która jest parametrem pozwalającym zrozumieć zachowanie elektryczne i dynamikę materiałów, szczególnie w odniesieniu do procesów zależnych od temperatury. Energia aktywacji w spektroskopii dielektrycznej odnosi się do bariery energetycznej, którą należy pokonać, aby nośniki mogły poruszać się w materiale w odpowiedzi na przyłożone pole elektryczne. Ta bariera energetyczna wynika z różnych czynników, w tym ze struktury i składu materiału, a także interakcji między jego składnikami. W materiałach ołowioowo-halogenkowym o strukturze perowskitu najwięcej stopni swobody mają kationy organiczne i to one najczęściej mają wpływ na pojawienie się procesów relaksacyjnych wywołanych przejściem fazowym typu porządek-nieporządek. W zależności od wielkości energii potencjalnej mogą drgać lub się przeorientowywać (Wykres 3.2.4). Drgania pociągają za sobą okresowy ruch atomów wokół ich położeń równowagi, odpowiadający fluktuacjom wokół określonego lokalnego minimum na powierzchni energii potencjalnej. Z drugiej strony zaburzenie orientacji pojawia się, gdy wzbudzenia termiczne są wystarczająco wysokie, aby cząsteczki mogły pokonać bariery energetyczne pomiędzy różnymi lokalnymi minimami na powierzchni energii potencjalnej.



Wykres 3.2.4. Reakcja przestrzenna kationu organicznego w zależności od bariery energetycznej.

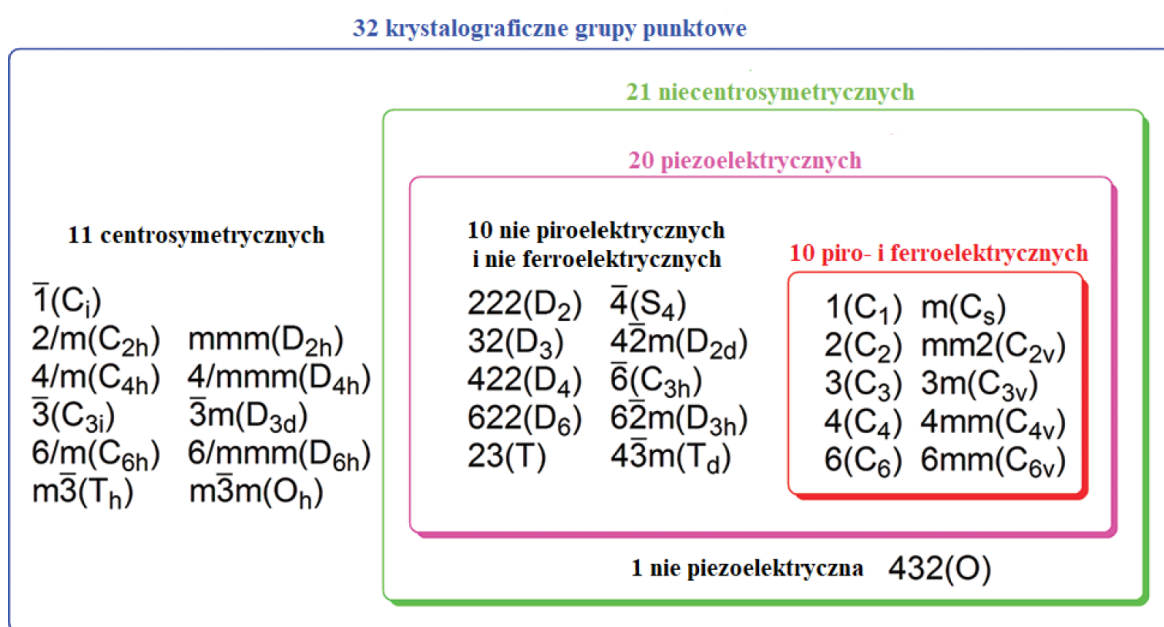
Relaksacja dipolowa w HOIP zazwyczaj obejmuje reorientację lub ustawienie kationów organicznych w sieci nieorganicznej w odpowiedzi na zewnętrzne pole elektryczne. Ta reorientacja jest związana z ruchem polarnych cząsteczek lub jonów i wpływają na nią takie czynniki, jak temperatura, natężenie pola elektrycznego i skład materiału. Dynamika relaksacji dipolowej w perowskitach hybrydowych może dostarczyć wglądu we właściwości strukturalne materiału. Na przykład zależność relaksacji dipolowej od temperatury może ujawnić informacje o przejściach fazowych, ruchliwości cząsteczek i interakcjach między organicznymi i nieorganicznymi składnikami struktury perowskitu. Stwierdzono, że rotacja cząsteczek w HOIP jest silnie zależna od temperatury, ale wpływ ma też na nią zachowanie reszty struktury, np. zniekształcenia oktaedrów  $BX_6$ . Zrozumienie relaksacji dipolowej w hybrydowych perowskitach organiczno-nieorganicznych ma kluczowe znaczenie dla optymalizacji ich wydajności w różnych zastosowaniach i sprostania wyzwaniom, takim jak stabilność i wydajność urządzenia. W badanych przeze mnie materiałach relaksacja dipolowa jest najczęściej wynikiem stopniowego zamarzania kationów organicznych w niskich temperaturach.<sup>69,70</sup>

Drugą przyczyną występowania procesów w strukturach perowskitu jest przewodnictwo jonowe. Perowskity hybrydowe wykazują przewodnictwo zarówno elektronowe, jak i jonowe, przy czym jony zwykle pochodzą z kationów organicznych i szkieletu nieorganicznego (np. ośmiościanów halogenku ołowiu). Obecność ruchomych jonów w perowskitach hybrydowych wpływa na ich przewodność jonową, co może mieć wpływ na działanie i stabilność fazową materiału. Przewodnictwo jonowe w tych materiałach może wynikać z różnych mechanizmów. Jednym z nich jest dynamika rotacyjna kationów organicznych. Kationy organiczne w perowskitach hybrydowych, mogą ulegać rotacji w sieci krystalicznej, a ich korelacja ze zniekształceniami oktaedrycznymi, wpływa na właściwości elektryczne HOIP. Drugim mechanizmem jest migracja jonów wspomagana wakansami. Defekty w siatce perowskitu, takie jak wakanse lub międzywęzła, mogą ułatwiać migrację jonów, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Wady te mogą powstać podczas wzrostu kryształów lub w wyniku czynników środowiskowych. Granice między ziarnami perowskitu, a także interfejsy z sąsiadującymi warstwami transportu ładunku lub elektrodami, mogą wpływać na przewodnictwo jonowe poprzez wpływ na

ruchliwość jonów. Zrozumienie i kontrolowanie przewodnictwa jonowego w hybrydowych organiczno-nieorganicznych perowskitach ma kluczowe znaczenie dla optymalizacji wydajności urządzeń, szczególnie w zastosowaniach, w których migracja jonów wpływa na działanie urządzenia, np. w perowskitowych ogniwach słonecznych. Naukowcy aktywnie badają możliwości mające na celu zwiększenie przewodności jonowej przy jednoczesnym łagodzeniu niepożądanych skutków, takich jak degradacja wywołana migracją jonów i problemy ze stabilnością.<sup>70</sup>

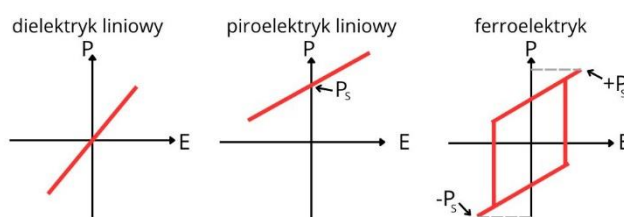
### 3.3. Nieliniowe własności dielektryka

Materiały dielektryczne można podzielić na kilka podgrup, w zależności od ich struktury krystalicznej. Istnieje siedem układów krystalograficznych, w których wyróżnia się 32 grupy punktowe. Wśród nich 21 grup jest niecentrosymetrycznych, a właściwości piezoelektryczne występują w 20 z nich. Podgrupę materiałów bez środka symetrii tworzy 10 grup punktowych, w których występuje struktura polarna. Zgodnie z tym właściwości piroelektryczne i ferroelektryczne mogą występować tylko w 10 grupach, które spełniają warunek niecentrosymetryczności i polarności struktury (Wykres 3.3.1).



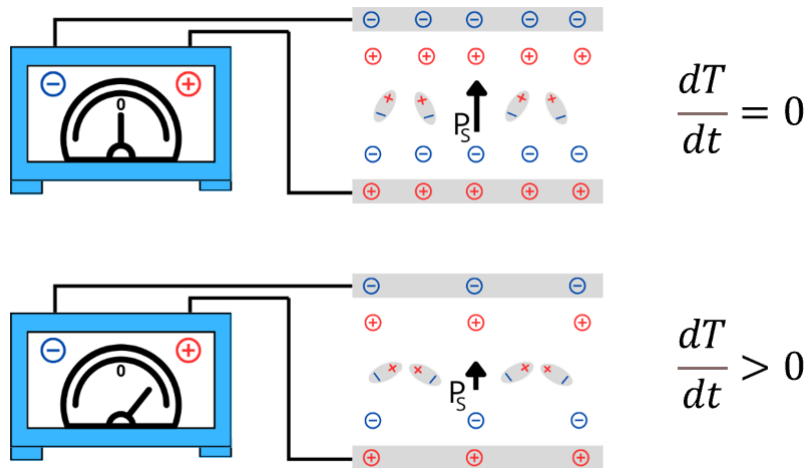
Wykres 3.3.1. Podział dielektryków ze względu na symetrię kryształu.

Z poprzednich podrozdziałów wiadomo, że przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego powoduje polaryzację materiału poprzez powstanie dipoli elektrycznych lub orientację już istniejących. Występują jednak podgrupy materiałów dielektrycznych, które nawet przy braku zewnętrznego pola elektrycznego posiadają właściwości polarne posiadając tzw. polaryzację spontaniczną ( $P_s$ ) (Wykres 3.3.2).

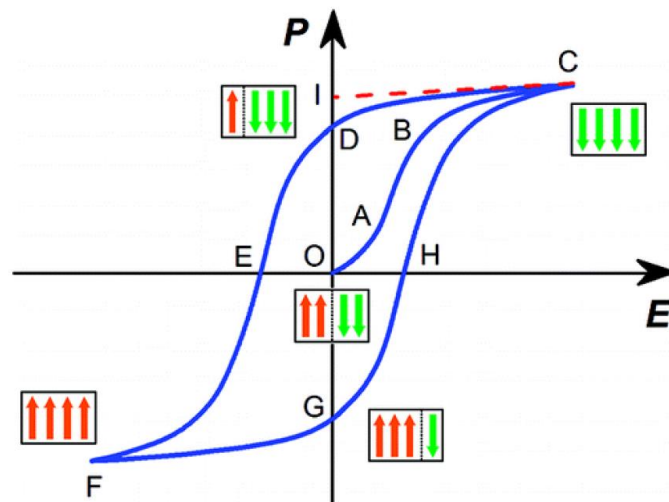


Wykres 3.3.2. Podział materiałów ze względu na zależność polaryzacji wywołanej zewnętrznym polem elektrycznym.

Charakterystyczna dla materiałów piroelektrycznych jest zmiana  $P_s$  wywołana zmianą temperatury (Wykres 3.3.3). Zmiany te obserwuje się w temperaturze przejścia fazowego, pomiędzy fazą polarną a paraelektryczną, czyli taką, w której kryształ traci swoje właściwości piroelektryczne.



Wykres 3.3.3. Schematyczna ilustracja przedstawiająca zjawisko piroelektryczne.



Wykres 3.3.4. Ferroelektryczna pętla histerezy. Strzałki ilustrują ustawienie domen elektrycznych.

Ponieważ ferroelektryki są podgrupą piroelektryków, pojawienie się  $P_s$  w kryształach jest związane z jego strukturalnym przejściem z fazy paraelektrycznej (wysokotemperaturowej) do ferroelektrycznej (niskotemperaturowej). Zmiany polaryzacji spontanicznej pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego zależą od wcześniejszej wartości polaryzacji, czyli od historii próbki. Te zmiany są rejestrowane jako pętla histerezy elektrycznej i manifestują się jako stany orientacyjne, czyli domeny, stanowiące bezpośredni dowód na istnienie ferroelektryczności. Domeny są obszarami kryształu, gdzie polaryzacja spontaniczna jest jednorodnie zorientowana (Wykres 3.3.4). Z pętli histerezy można wydobyc charakterystyczne parametry opisujące ferroelektryczność, takie jak polaryzacja spontaniczna  $P_s$  (OI – występuje nawet przy  $E = 0$ ), polaryzacja resztkowa ( $P_r$ , OD lub OG) oraz natężenie pola koercji ( $E_c$ , OE lub OH – natężenie, które należy przyłożyć, aby zniwelować polaryzację

w materiale). Przeorientowanie domen jest procesem aktywowanym, zależnym zarówno od natężenia pola elektrycznego, jak i temperatury. Dla większych wartości pola elektrycznego wszystkie domeny ustawiają się wzdłuż tego pola, powodując jednodomenowość kryształu i osiągnięcie stanu nasycenia. W typowych ferroelektrykach z nasyconą pętlą histerezy  $P_s = P_r$ .

## 4. Metody badawcze

### 4.1. Skaningowa kalorymetria różnicowa

Skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. Differential Scanning Calorimetry, DSC) jest jedną z rodzajów technik analizy termicznej służącej m.in. do wykrywania przejść fazowych zachodzących w strukturze kryształów. Metoda ta polega na pomiarze mocy cieplnej (ang. Heat Flow, HF), a inaczej zmianie różnicy strumienia cieplnego powstającego między próbką i referencją w trakcie przemiany fazowej, podczas gdy referencja i próbka są utrzymywane w tej samej temperaturze. Moc cieplną można zapisać jako pochodną ilości ciepła ( $dQ$ ) dostarczonego do badanej próbki po czasie ( $dt$ ):

$$HF = \frac{dQ}{dt} \quad (4.1.1)$$

Moc cieplna nie ma odniesienia fizycznego, dlatego tę wartość w łatwy sposób można przeliczyć na pojemność cieplną, która przy stałym ciśnieniu wyrażona jest jako:

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right) \quad (4.1.2)$$

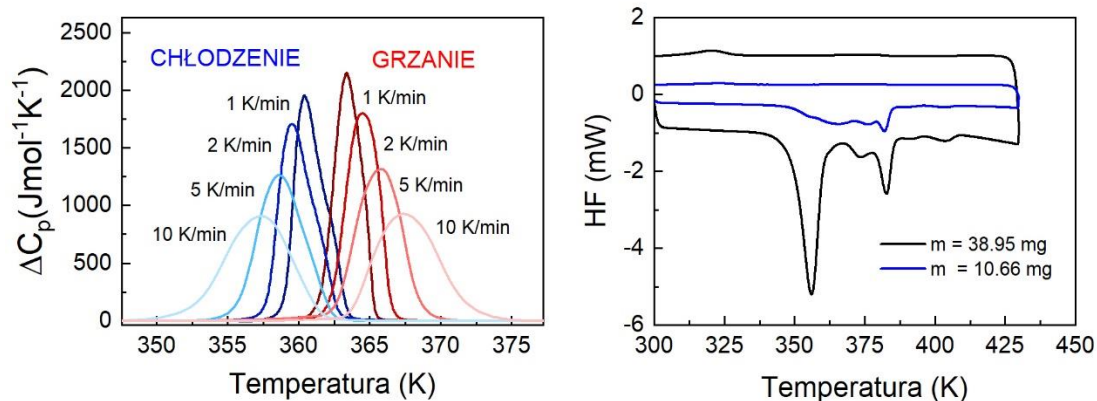
gdzie:  $dT$  – mała zmiana temperatury.

Pojemność cieplna wyrażona na jednostkę masy to ciepło właściwe:

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (4.1.3)$$

Po przekształceniu wzorów 4.1.1 i 4.1.3 otrzymujemy zależność, z której wynika, że pomiar DSC jest zależny od masy i szybkości grzania/chłodzenia badanej próbki (Wykres 4.1.1):

$$c = \frac{HF}{m \frac{dT}{dt}} \quad (4.1.4)$$



Wykres 4.1.1. Porównanie krzywych DSC przy różnych szybkościach grzania/chłodzenia (po lewej) i przy różnej ilości masy próbki (po prawej).

Zmianę pojemności cieplnej podczas przejścia fazowego oblicza się poprzez odcięcie od danych linii bazowej reprezentującej zmienność systemu w przypadku jego braku. Temperaturę przejścia fazowego wyznaczam jako ekstremum zmiany. Dodatkowo definiując entropię jako:

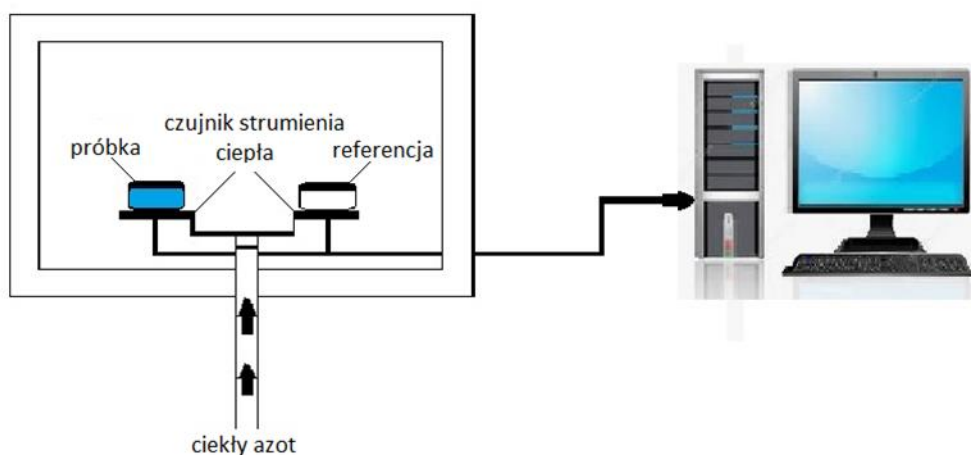
$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (4.1.5)$$

Jej przyrost możemy oszacować stosując poniższą zależność:

$$\Delta S = \int_0^T \frac{c}{T} dT = \int_0^T \frac{HF \cdot dt}{m \cdot T \cdot dT} dT \quad (4.1.6)$$

Układ pomiarowy do analizy DSC składa się z (Wykres 4.1.2):

- czujników wykrywania strumienia ciepła wyposażonych w 120 termopar,
- tygielka z próbką,
- pustego tygielka służącego jako referencja,
- dewaru z ciekłym azotem, będącego chłodziwem,
- butli z azotem gazowym do przedmuchiwania układu,
- komputera zapisującego dane pomiarowe.



Wykres 4.1.2. Schemat układu do skaningowej kalorymetrii różnicowej.



Analiza DSC jest jedną z pierwszych analiz wykonywanych zaraz po syntezie nowych materiałów, pomiar jest dość prosty, jednak istnieje kilka kluczowych czynników, na którą warto zwrócić uwagę podczas jego wykonywania. Przede wszystkim znaczące jest dobranie odpowiedniej szybkości dynamiki pomiaru, która nie wpłynie znacząco na zmianę kształtu piku świadczącego o występującym przejściu fazowym i pozwoli na poprawne przypisanie rodzaju występującego przejścia. Po drugie, ilość masy próbki musi zakrywać całe dno tygielka, aby pomiar był w stanie wykryć wszystkie występujące przemiany fazowe (Wykres 4.1.1). Ważne jest również, aby pomiar powtórzyć kilkakrotnie lub wygrzać mierzoną próbkę w układzie, bezpośrednio przed pomiarem, ponieważ nawet niewielkie ślady rozpuszczalników czy wody będą dawać silne i odwracalne sygnały, często mylone z przejściami fazowymi ze struktury. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na wyniki jest odcięcie wyników linią bazową, która w niektórych przypadkach, takich jak przejścia II rodzaju bywa dość dyskusyjna, ze względu na jego ciągłość. W przeprowadzonych przeze mnie eksperymentach używałam kalorymetru Mettler Toledo DSC-3 o wysokiej rozdzielczości 0.4  $\mu$ W. W większości pomiarów szybkość grzania/chłodzenia wynosiła 5 K/min, moim zdaniem jest to szybkość optymalna, która pozwala na poprawną analizę przejść i względnie szybkie przeprowadzenie pomiaru. Pomiar był przeprowadzany w kilku cyklach.

Do wyliczeń zmiany pojemności ciepła właściwego i zmiany entropii użyto poniższych mas:

- $\text{MHy}_2\text{PbBr}_4$ :  $m = 67.42$  mg,
- $\text{MHy}_2\text{PbCl}_4$ :  $m = 26.88$  mg,
- $\text{ISOPrPbI}_3$ :  $m = 42.60$  mg,
- $\text{PyrPbI}_3$ :  $m = 27.78$  mg,
- $\text{IMMHyPbBr}_4$ :  $m = 23.00$  mg,
- $\text{IMMHyPbCl}_4$ :  $m = 33.49$  mg,
- $\text{MA}_{1-x}\text{MHy}_x\text{PbI}_3$ :  $m =$  od 20 do 87 mg.

#### 4.2. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna

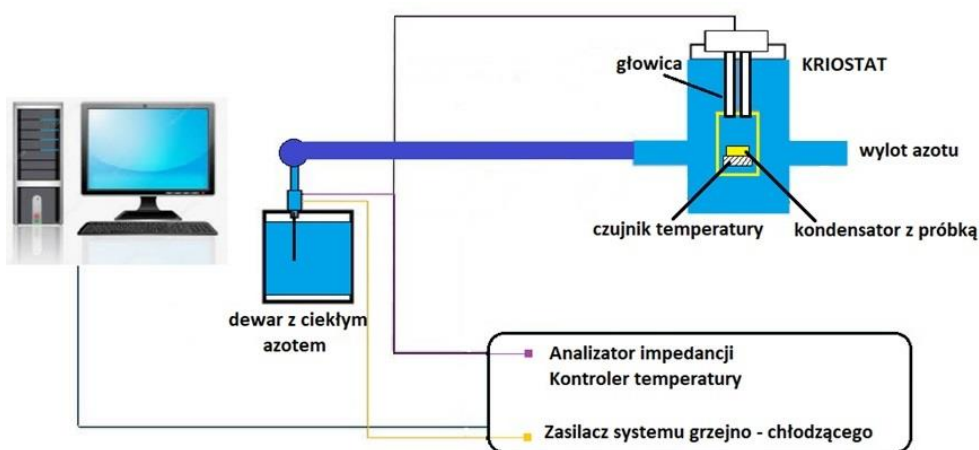
Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (ang. Broadband Dielectric Spectroscopy, BDS) stosowana jest w szerokim zakresie częstotliwości i dostarcza informacji na temat ruchów reorientacyjnych i translacyjnych cząsteczek dipolowych lub ładunków elektrycznych wzbudzonych zewnętrznym, zmiennym polem elektrycznym. Dodatkowymi czynnikami zmieniającymi charakterystykę tych ruchów oprócz częstotliwości mogą być temperatura, ciśnienie czy stan fizyczny materiału (monokryształ, polikryształ, czy cienka warstwa). Szeroki zakres częstotliwości BDS można wykorzystać do uzyskania szczegółowej wiedzy o poszczególnych procesach ruchowych, których skala czasowa może mieścić się w zakresie od pikosekund do kilosekund.<sup>67</sup>

Charakterystycznymi wielkościami fizycznymi podlegającymi analizie w pomiarach szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej jest zespolona przenikalność dielektryczna ( $\epsilon^*$ ) i zespolony moduł dielektryczny ( $M^*$ ). Drugiej z wymienionych wielkości używa się, gdy mierzony materiał wykazuje silne przewodnictwo. W takich przypadkach zastosowanie w analizie modułu pozwala na analizę występującego przewodnictwa, a także ułatwia analizę istniejących procesów relaksacyjnych.<sup>71</sup>

W skład układu BDS wchodzi (Wykres 4.2.1):

- kriostat z dwiema miedzianymi elektrodami. Dolna elektroda jest przymocowana na stałe, górna elektroda jest ruchoma i służy do stabilnego umocowania próbki w układzie. Przy dolnej elektrodzie zamocowany jest czujnik temperatury.
- dewar z ciekłym azotem,

- układ przepływowy wraz z pompą próżniową umożliwiającą swobodny przepływ azotu przez kriostat,
- analizator impedancji,
- kontroler temperatury,
- program obsługujący system pomiarowy.



Wykres 4.2.1. Schemat stanowiska badawczego do szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej.

Pomiary dielektryczne badanych próbek przeprowadziłam za pomocą szerokopasmowego analizatora impedancji Novocontrol Alpha. Do próbek przykładałam napięcie sinusoidalne o amplitudzie 1 V, a wszystkie pomiary wykonywałam w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 1 MHz. Do stabilizacji temperatury służył system Novocontrol Quattro. Aby zapewnić dobry kontakt elektryczny pomiędzy próbką a elektrodami stosowałam pastę srebrną. Przed przystąpieniem do pomiaru, próbki były poddawane 15-minutowemu procesowi wygrzewania bezpośrednio w układzie pomiarowym, w temperaturze odpowiednio dostosowanej do każdego z materiałów. Krzywe dielektryczne modelowano przy użyciu programu WinFIT.

#### 4.3. Pomiar prądu piroelektrycznego

Pomiar prądu piroelektrycznego polega na pomiarze prądu elektrycznego generowanego przez zmiany temperatury w materiale piroelektrycznym.

Pomiary prądu piroelektrycznego wykonywałam w kriostacie zalewowym, wykorzystując ciekły azot jako gaz chłodzący. Na badane monokryształy nanosiłam przewodzące elektrody w postaci pasty srebrnej i mocowałam je pomiędzy miedzianymi zaciskami, pełniącymi funkcje elektrod. Następnie kryształy były polaryzowane poniżej temperatury fazy polarnej. Aby uniknąć zakłóceń podczas pomiarów, po przejściu poniżej fazy polarnej zwierałam elektrody przez kilka minut, umożliwiając odpłynięcie swobodnych ładunków. Pomiary prądu wykonywałam elektrometrem Keithley 6514 z szybkością grzania 1 lub 2 K/min, a jako czujnik temperatury stosowałam termoparę.

#### 4.4. Pomiar pętli histerezy

Do pomiarów pętli histerezy ferroelektrycznej używałam kriostatu przepływowego i systemu Novocontrol Quattro opisanego w podrozdziale 4.2. Identycznie jak w poprzednich pomiarach elektrycznych na badany monokryształ nanosiłam przewodzące elektrody w postaci pasty srebrnej. Pomiar polaryzacji w funkcji pola (P–E) wykonywałam za pomocą testera ferroelektrycznego Precision Premier II firmy Radiant Technologies. Do próbki przykładałam maksymalne napięcie 500 V

i pracowałam w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 1000 Hz. Dane były rejestrowane za pomocą oprogramowania Virtual.

## 5. Wyniki badań

5.1. Warstwowy ferroelektryk o strukturze perowskitu z kationem metylohydrazyniowym i jonami bromkowymi.

Warstwowy (2D) ołowiowo-halogenkowy perowskit o wzorze  $MHy_2PbBr_4$ , wykazuje szereg ciekawych właściwości, szczególnie w kontekście charakteryzacji właściwości dielektrycznych, takich jak piroelektryczność i ferroelektryczność (Tabela 2.1).

Na podstawie pomiarów kalorymetrycznych wykazałam występowanie dwóch przejść fazowych w temperaturze  $T_1 = 371$  K (368 K) i  $T_2 = 351$  K (343 K), obserwowanych podczas grzania (chłodzenia) (Wykres 5.1.1). Symetryczne kształty tych anomalii, związane z ostrymi zmianami entropii i dużą histerezą termiczną, wskazują na charakter pierwszego rodzaju obu przejść fazowych. Wartości średnie zmian entropii oszacowałam na około  $1.38 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  dla przejścia fazowego w  $T_1$  oraz  $0.28 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  dla przejścia fazowego w  $T_2$ . W przypadku przejścia fazowego typu porządek-nieporządek zmianę entropii można skorelować z liczbą stanów nieuporządkowanych ( $N$ ) za pomocą równania Boltzmanna:

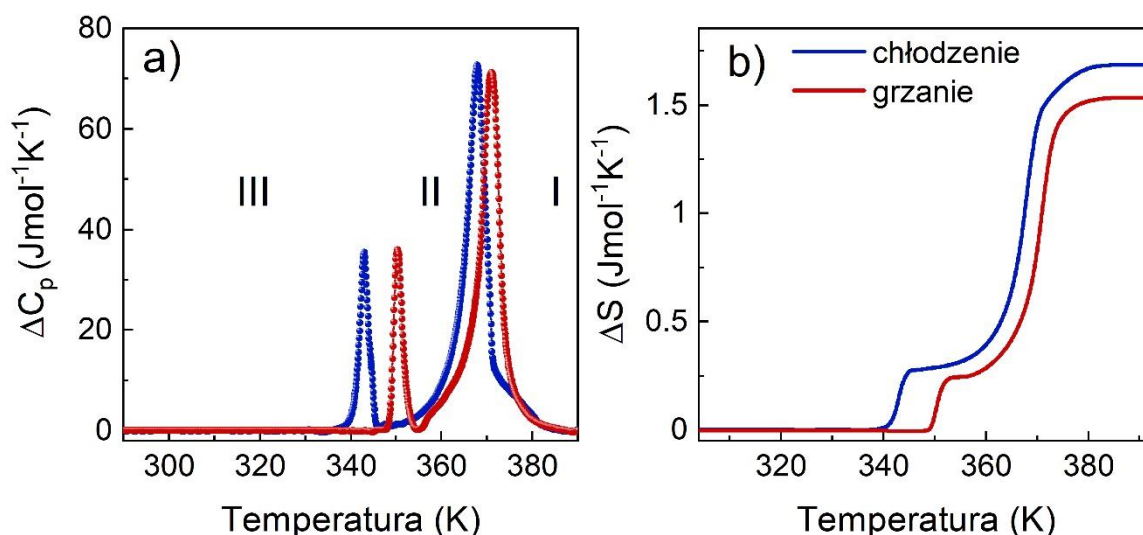
$$\Delta S = R \ln(N) \quad (5.1.1)$$

gdzie:  $R$  jest stałą gazową.

Ponieważ dane dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD) ujawniają podwójny nieporządek w fazie I i całkowity porządek w fazie III<sup>53</sup>, oczekuje się, że całkowita zmiana entropii wyniesie:

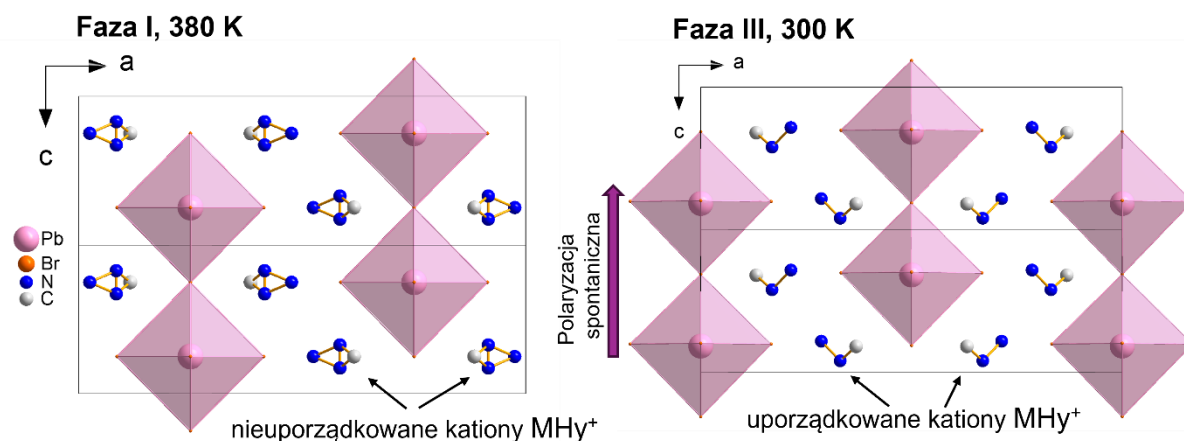
$$\Delta S = R \ln(2) = 5.8 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (5.1.2)$$

Jednak eksperymentalna wartość  $\Delta S$  jest istotnie mniejsza i wynosi  $1.66 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , co często obserwuje się w przypadku hybrydowych perowskitów organiczno-nieorganicznych. Zjawisko to zazwyczaj jest przypisywane relaksacyjnemu charakterowi badanych związków.<sup>72-74</sup> Warto dodać, że ogólna zmiana  $\Delta S$  w  $MHy_2PbBr_4$  jest znacznie mniejsza w porównaniu odnotowaną zmianą entropii dla analogu  $MHy_2PbI_4$  wynoszącą około  $2.88 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Wynika to z większego, 3-krotnego nieuporządkowania kationów organicznych w materiale z jodem.<sup>15</sup>



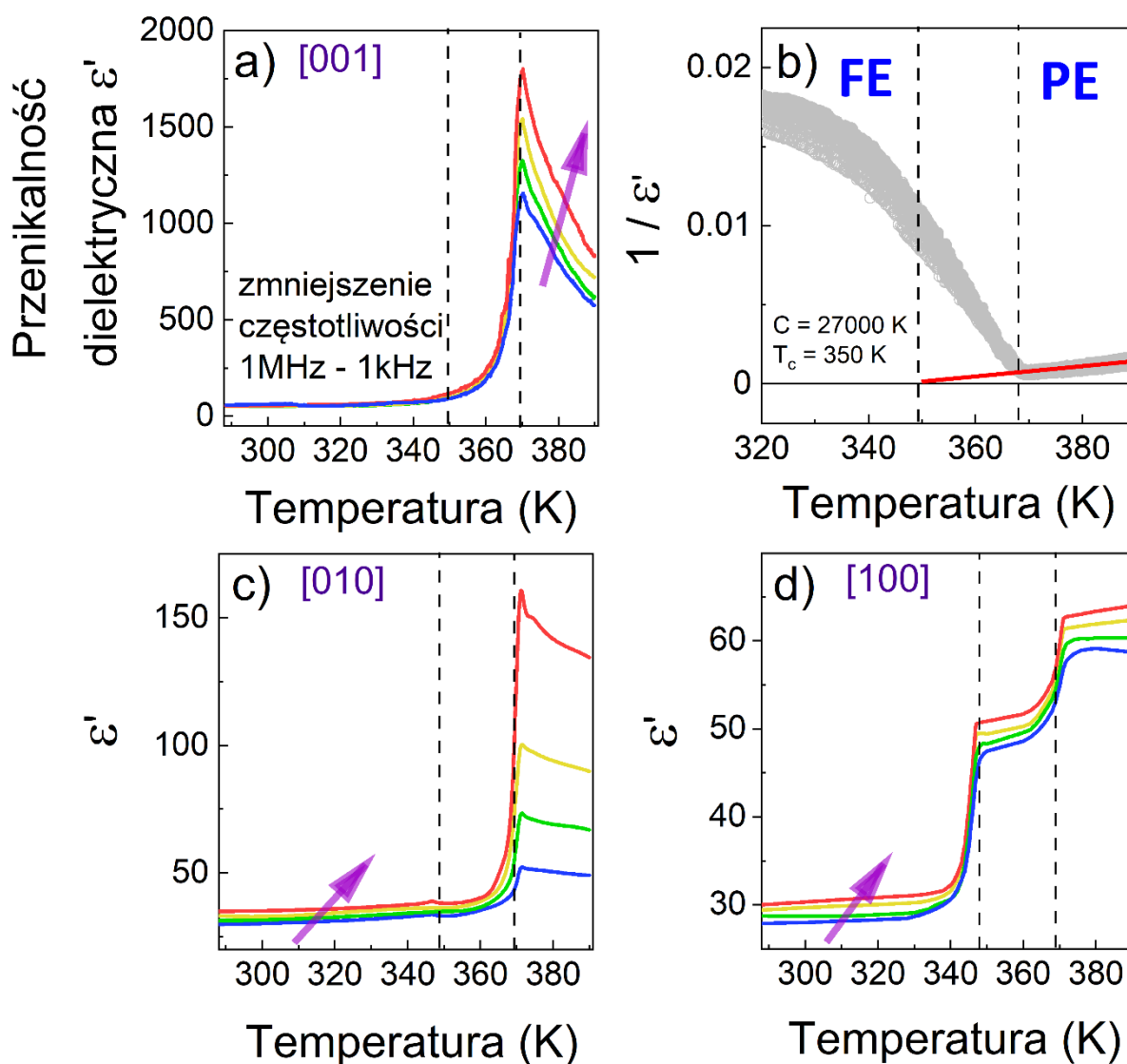
Wykres 5.1.1. Zmiana a) ciepła właściwego i b) entropii w funkcji temperatury związku MHy<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>.

W celu zbadania mechanizmów przemian fazowych warstwowego związku MHy<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>, przeprowadzono eksperymenty spektroskopii dielektrycznej na trzech próbkach monokryształu MHy<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub> zorientowanych w kierunkach [100], [010] i [001]. Największe wartości zmian przenikalności dielektrycznej wokół przejścia fazowego w temperaturze 371 K zaobserwowałam dla próbki mierzonej wzdłuż osi polarnej (kierunek [001]). Zmiany te mają charakterystyczny dla ferroelektryków kształt lambda i wskazują na istotne zmiany strukturalne, które mogą pociągać za sobą zmiany polaryzacji wewnętrznej (Wykres 5.1.3a). Niewielka dyspersja częstotliwości zaobserwowana tuż powyżej T<sub>1</sub> potwierdza przewodnictwo elektryczne wynikające z ruchów jonów w fazie I. Co zaskakujące, nie zaobserwowano żadnych zmian przenikalności dielektrycznej dla orientacji [001] w temperaturze 351 K (Wykres 5.1.3a). W celu sprawdzenia ferroelektryczności zastosowano zależność Curie-Weissa (Wykres 5.1.3b). Dla wszystkich mierzonych częstotliwości średnia wartość stałej Curie wyniosła 27 000 K, co jest wartością charakterystyczną dla właściwych ferroelektryków. Ponadto zaobserwowałam, że temperatura Curie dąży do wartości równej temperaturze drugiego przejścia fazowego co jest zgodne z wynikami pomiarowymi opisanymi w dalszej części podrozdziału. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej ujawniły, że kryształy MHy<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub> przyjmują trzy fazy krystaliczne. Faza I (wysokotemperaturowa) należąca do układu rombowego i symetrii *Pmnm* jest centrosymetryczna. W fazie I kationy MHy<sup>+</sup> są nieuporządkowane w płaszczyznach lustrzanych *m*, zajmując dwie równoważne pozycje z równym prawdopodobieństwem. Obniżenie temperatury stabilizuje rotacje MHy<sup>+</sup> (Wykres 5.1.2). Chociaż średnia struktura kryształu fazy II jest identyczna jak fazy I, czyli posiada symetrię *Pmnm* i jest fazą modulowaną z wektorem  $q \cong 0.25 b^*$ , wskazującą na zmianę struktury zauważalnym wzrostem objętości komórki elementarnej ( $V_{II} \approx 4 V_I$ ). Strukturalne przejście fazowe do fazy III prowadzi do niecentrosymetrycznej, polarnej grupy przestrzennej *Pmn2<sub>1</sub>*. Transformacja strukturalna z jednej strony powoduje uporządkowanie kationów organicznych, z drugiej zaś prowadzi do dalszego zniekształcenia warstw perowskitu. Powstały układ MHy<sup>+</sup> wprowadza nieskompensowane dipole molekularne, które sumują się do spontanicznej polaryzacji wzdłuż kierunku *c*.<sup>53</sup> Niecentrosymetryczność kryształu została również potwierdzona przez pomiary generowania drugiej harmonicznej.<sup>53</sup>



Wykres 5.1.2. Struktura kryształu w fazie I i II.

Zauważalna jest jednak pewna rozbieżność dotycząca przesunięcia obserwowanego piku lambda do  $T_1$ . Jest to związane z występującą fazą niewspółmiernie modulowaną. Oznacza to, że atomy są okresowo modulowane w oparciu o funkcję modulacyjną z okresem nieproporcjonalnym do okresowości podstawowej struktury. Z dielektrycznego punktu widzenia ta występująca histereza temperaturowa wynika z oddziaływania pomiędzy ścianami domen, a dokładniej z ich przemiennego przyciągania/odpychania.<sup>67</sup> W literaturze takie zachowanie jest powszechne, gdy kryształ posiada fazę niewspółmiernie modulowaną (ang. incommensurate phase).<sup>75</sup>

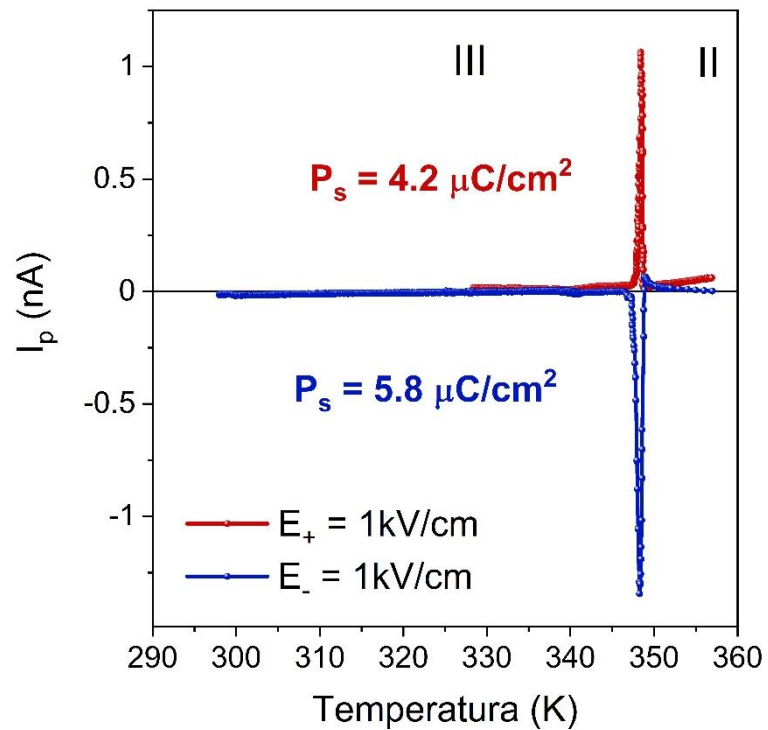


Wykres 5.1.3. a) Zależność temperaturowa przenikalności dielektrycznej mierzona podczas ogrzewania wzdłuż kierunku [001]. b) Zależność Curie-Weissa dla próbki mierzonej wzdłuż kierunku [001]. c) i d) Zależność temperaturowa przenikalności dielektrycznej mierzona odpowiednio wzdłuż kierunków [010] i [100].

Porównując wyniki pomiarów w trzech kierunkach, zauważalna jest silna anizotropia elektryczna, charakterystyczna dla struktur 2D. W kierunku [100] zaobserwowałam największe zmiany  $\epsilon'$  wokół  $T_2$ , podczas gdy w kierunku [010] są one śladowe. Wartości przenikalności elektrycznej w kierunkach [010] i [100] są znacząco mniejsze w porównaniu do wartości zmierzonej wzdłuż osi polarnej, co jest efektem spodziewanym (Wykres 5.1.3 c i d). Dyspersja częstotliwości obserwowana w kierunku [001] i [010] jest związana z przewodnictwem jonowym występującym w wysokich temperaturach (powyżej  $T_1$ ).

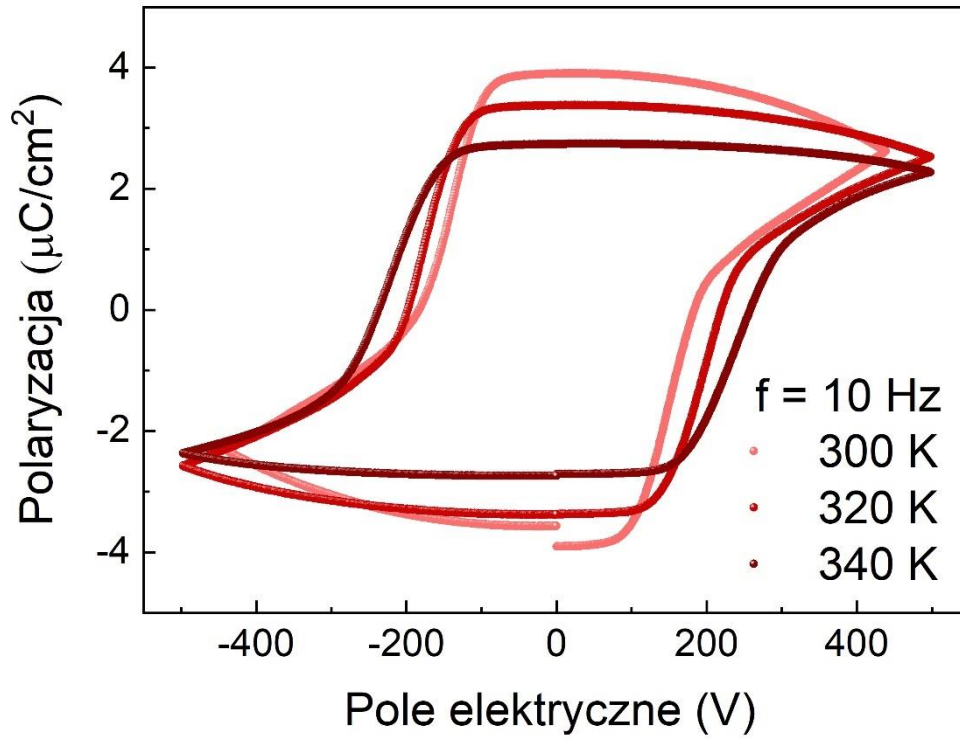
Ze względu na fakt, że faza poniżej 350 K ma charakter polarny, podjęto próby badania efektu prądu piroelektrycznego. Zależność od temperatury piroprądu monokryształu  $\text{MHy}_2\text{PbBr}_4$  mierzonego wzdłuż osi biegunowej przedstawiłam na wykresie 5.1.4. Podczas ogrzewania piroprąd gwałtownie wzrasta w pobliżu  $T_2$ . Aby wykazać związek obserwowanego prądu piroelektrycznego z właściwościami ferroelektrycznymi badanego kryształu, ten sam kryształ został spolaryzowany w polu elektrycznym prądu stałego o odwrotnej polaryzacji. Zaobserwowałam, że prąd piroelektryczny zmienia znak, co wskazuje na zachowanie ferroelektryczne badanego materiału. Całkowanie prądu piroelektrycznego

pozwoili oszacowa wartość nasycenia polaryzacji elektrycznej, która zmieniała się od 4.6 do 5.8  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  odpowiednio dla pola elektrycznego o polaryzacji dodatniej i ujemnej. Wartość  $P_s$  jest podobna do tej stwierdzonej dla trzech znanych bromków ferroelektrycznych:  $\text{CHA}_2\text{PbBr}_4 - 5.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $\text{ATHP}_2\text{PbBr}_4 - 5.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  i  $\text{BPA}_2\text{PbBr}_4 - 4.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .<sup>76-78</sup>

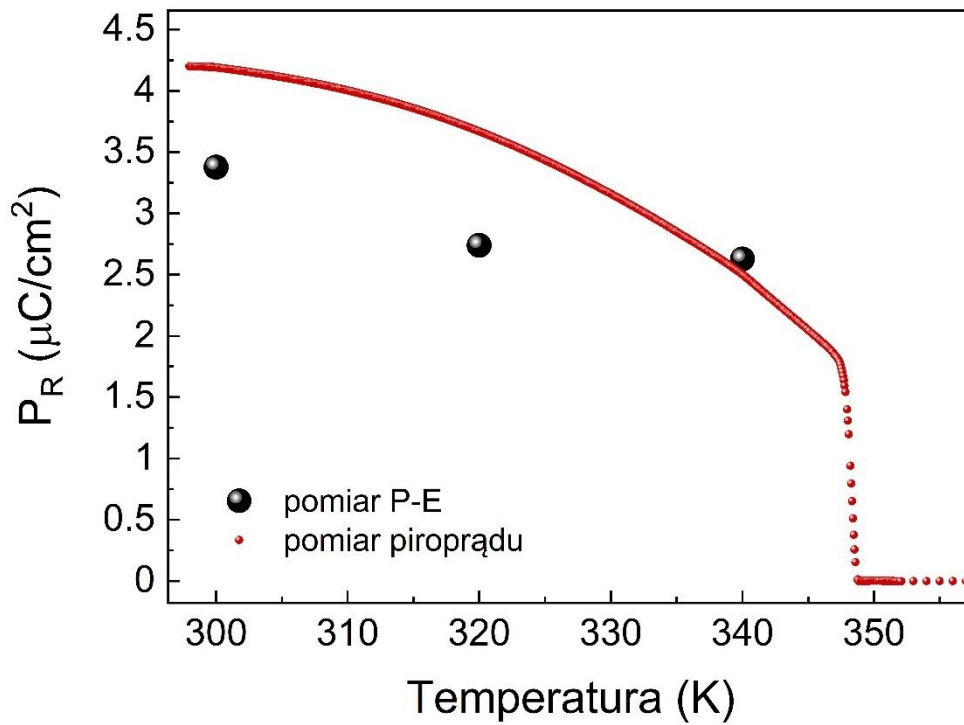


Wykres 5.1.4. Zmiany prądu piroelektrycznego  $I_p$  monokryształu w funkcji temperatury.

Ostatnim krokiem do udowodnienia właściwości ferroelektrycznych w materiale jest pokazanie zależności polaryzacji w funkcji zewnętrznego pola elektrycznego (P-E). Pomiary pętli histerezy dla różnych temperatur zostały przedstawione na wykresie 5.1.5.



Wykres 5.1.5. Pętle histerezy ferroelektrycznej.



Wykres 5.1.6. Zależność polaryzacji resztkowej uzyskana z całowania pomiaru piroprądu i P-E.

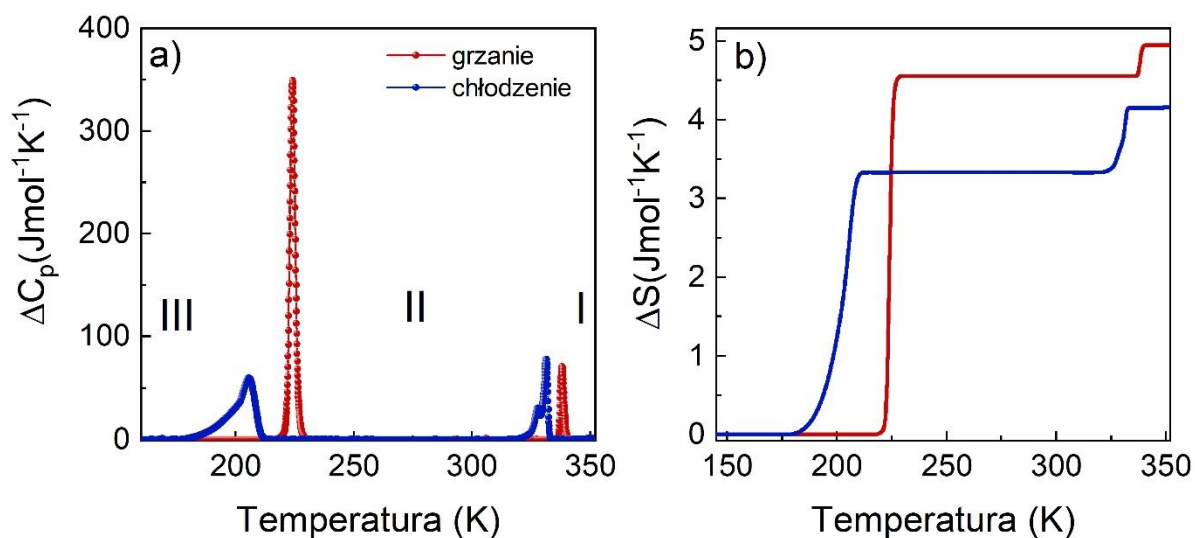


Wykres 5.1.6 przedstawia porównanie polaryzacji resztkowej uzyskanej z pomiaru P-E i z całkowania wyniku pomiaru piroprądu. Nieznaczne różnice w wartościach  $P_r$  wynikają prawdopodobnie z występującego przewodnictwa, które wpływa na wartości prądu w pomiarze piroprądu.

Podsumowując, dzięki połączeniu technik eksperymentalnych, jakimi są spektroskopia impedancyjna, pomiar prądu piroelektrycznego i pomiar pętli histerezy potwierdziłam, że związek warstwowy o wzorze chemicznym  $(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_4$  jest ferroelektrykiem w temperaturze pokojowej co bardzo dobrze rokuje na jego przyszłe zastosowania aplikacyjne.

## 5.2. Właściwości piroelektryczne warstwowego perowskitu z kationem metylohydrazyniowym i jonami chlorkowymi

Drugim związkiem z kationem metylohydrazyniowym jest organiczno-nieorganiczny chlorek ołowiu o strukturze dwuwymiarowej. Wykonane przeze mnie pomiary DSC wykazały istnienie dwóch odwracalnych przejść fazowych w temperaturze  $T_1 = 338.2 \text{ K}$  (331.8 K) i  $T_2 = 224.0 \text{ K}$  (205.2 K), widocznych przy ogrzewaniu (chłodzeniu) próbki (Wykres 5.2.1). Kształty krzywych świadczące o zmianach ciepła właściwego wykreślone w funkcji temperatury przy przejściu z fazy III do II, w połączeniu z histerezą termiczną pomiędzy cyklami grzania i chłodzenia, wskazują na przemianę typu porządek-nieporządek pierwszego rodzaju. Potwierdza to także towarzysząca nieciągła zmiana entropii ( $\Delta S$ ) (Wykres 5.2.1b). Kształt zmian  $\Delta C_p$  przy przejściu z fazy II do I również wskazują na przemianę pierwszego rodzaju, jednak niewielka zmiana entropii sugeruje, że jest to przejście izostrukuralne, co zostało potwierdzone przez pomiary dyfrakcji rentgenowskiej.<sup>50</sup> Zmiany entropii oszacowałam na  $0.38 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $0.82 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) dla przejścia fazowego w  $T_1$  i  $4.56 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $3.33 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) dla przejścia fazowego w  $T_2$  podczas ogrzewania (chłodzenia) próbki.



Wykres 5.2.1. Zmiany (a)  $C_p$  i (b)  $S$  związane z przejściami fazowymi podczas cyklu ogrzewania (czerwony) i chłodzenia (niebieski) związku  $\text{MHy}_2\text{PbCl}_4$ .

Jak już wspomniałam, materiał przechodząc z fazy III do II ma charakter przejścia fazowego pierwszego rodzaju, więc jego zależność między zmianą ciśnienia a zmianą temperatury można obliczyć za pomocą pośredniej metody Clausiusa-Clapeyrona i równania:

$$\frac{dT_2}{dp} = \frac{T_2 \left( \frac{\Delta V}{V} \right)}{\Delta H_{mol}} V_{mol} \quad (5.2.1)$$

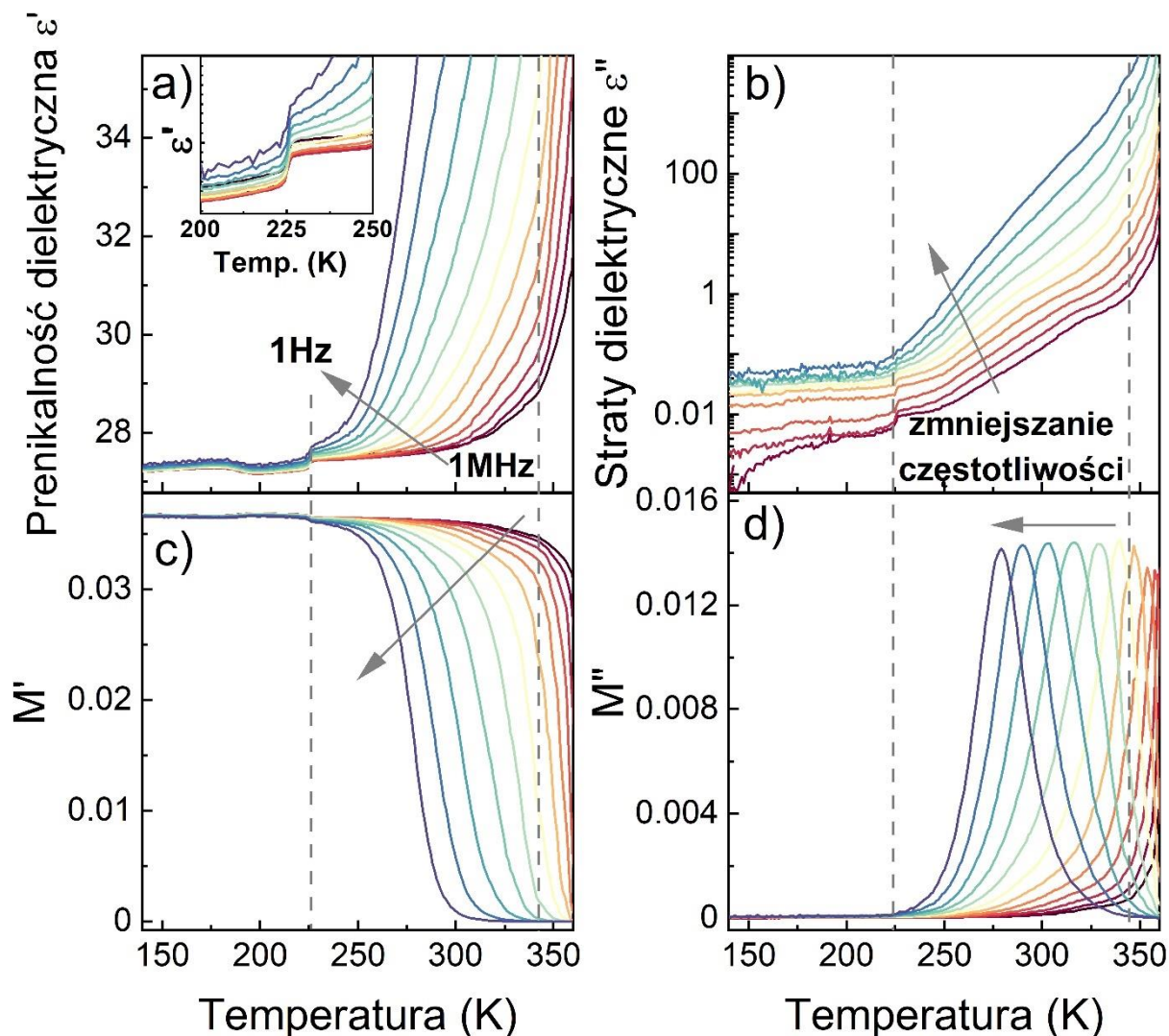
gdzie:  $\Delta H_{mol}$  – ( $\sim 1046 \text{ Jmol}^{-1}$ ) zmiana entalpii w molach, oszacowana na podstawie badań kalorymetrycznych,  $\Delta V/V$  - ( $\sim 1.8 \times 10^{-2}$ ) to względna zmiana objętości komórki elementarnej w  $T_2$ ,  $V_{mol}$  - ( $\sim 1.75 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$ ) jest molową objętością komórki elementarnej (dane strukturalne wzięto z wyników dyfrakcji promieni rentgenowskich).<sup>50</sup>

Z uzyskanych danych obliczyłam następującą zależność ciśnienia od temperatury:

$$\frac{dT_2}{dp} = 64.7 \pm 0.3 \text{ K kbar}^{-1} \quad (5.2.2)$$

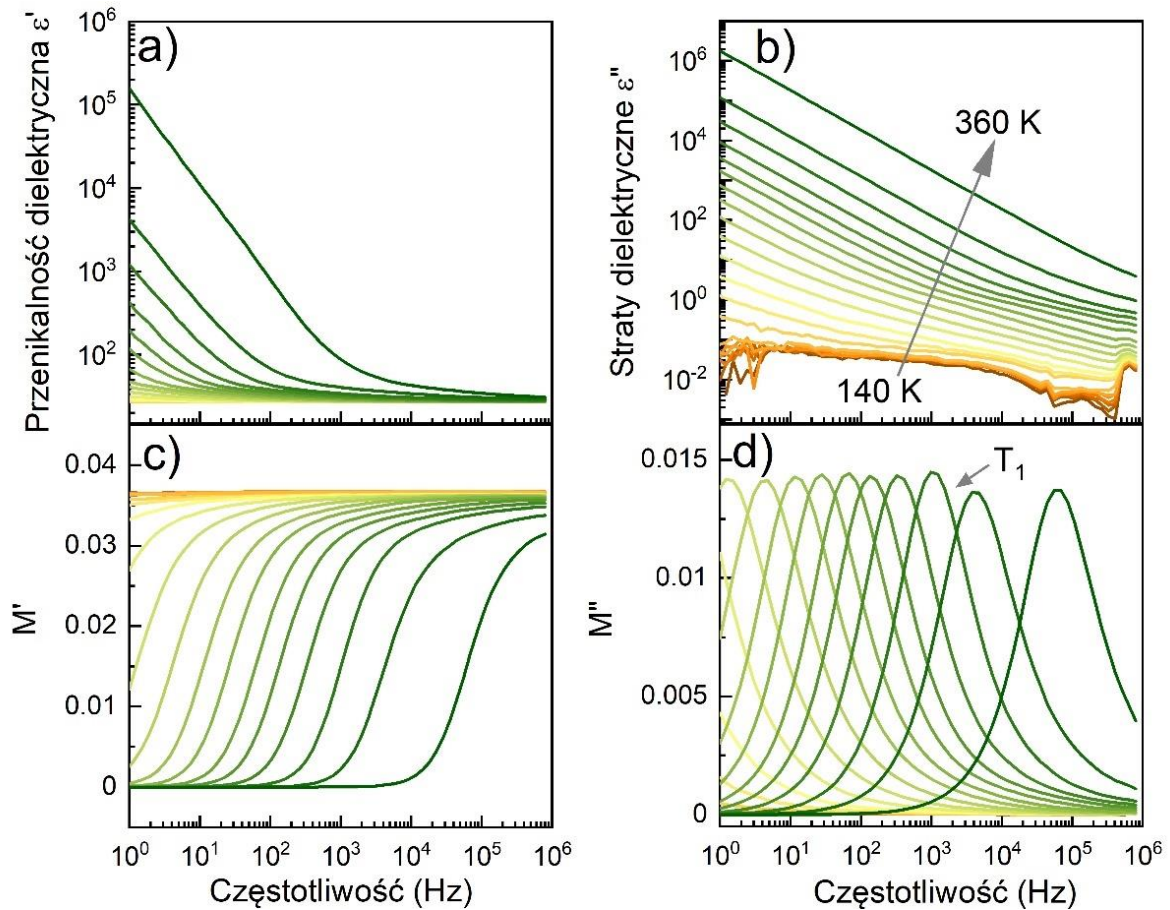
Uzyskane wyniki dowodzą, że związek ten jest materiałem wrażliwym zarówno na zmiany ciśnienia, jak i temperatury. Uzyskana oszacowana wartość jest o jeden rząd wielkości większa niż dla  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{N}(\text{CN})_2)_3]$ <sup>79</sup> i o dwa rzędy wielkości wyższa niż w przypadku perowskitów  $(\text{NH}_4)\text{MF}_3$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cd}, \text{Mg}$  i  $\text{Zn}$ ).<sup>80</sup>

W celu zbadania przewodnictwa wynikającego z ruchów translacyjnych ładunków elektrycznych (jonów, elektronów) przeprowadziłam pomiary spektroskopii dielektrycznej. Zależną od temperatury zespoloną przenikalność dielektryczną  $\epsilon^*$  przedstawiłam na wykresie 5.2.2 a i b. Niewielką, schodkową anomalię  $\epsilon'$  można zaobserwować przy temperaturze równej 224 K podczas ogrzewania, jest ona związana ze strukturalnym przejściem fazowym z fazy II do fazy III. Nieciągłość tej zmiany potwierdza, że jest to przemiana fazowa pierwszego rodzaju. Powyżej obserwowanego przejścia fazowego można zauważyć dyspersję częstotliwości dla  $\epsilon^*$ , co prawdopodobnie jest związane z procesami przewodnictwa jonowego. Aby uwypuklić zmiany wynikające z przewodnictwa w wyższych temperaturach, zastosowano reprezentację zespolonego modułu ( $M^* = 1/\epsilon^*$ ) (Wykres 5.2.2 c i d).<sup>71</sup> Widma  $M''$  w kształcie „dzwonu” i krzywe schodkowe  $M'$  przesuwają się w kierunku wysokiej temperatury ze wzrostem częstotliwości, co sugeruje aktywację procesu przewodnictwa. Widoczny spadek wartości  $M''$  pokrywa się z temperaturą przejścia fazowego z fazy I do fazy II.



Wykres 5.2.2. Zależności temperaturowe a) przenikalności dielektrycznej, b) strat dielektrycznych, c) rzeczywistej  $M'$  i d) urojonej składowej  $M''$  widm modułu elektrycznego monokryształu  $MHy_2PbCl_4$  mierzonego wzdłuż kierunku [010] podczas ogrzewania. Linie przerywane odpowiadają strukturalnym temperaturom przejść fazowym uzyskanym z pomiarów DSC. Zmiany przenikalności dielektrycznej dla obszaru w pobliżu  $T_2$  przedstawiono we wstawce w a).

Aby zbadać zachowanie związane z przewodnictwem, przedstawiłam zależność  $\epsilon^*$  i  $M^*$  w funkcji częstotliwości w zakresie temperatur 140–360 K (Wykres 5.2.3). Argumentem świadczącym o wkładzie przewodnictwa elektrycznego jest nachylenie  $\epsilon''(f) = 1$ . Dodatkowo widoczne widma  $M''$  w kształcie „dzwonu” pozwalają na określenie energii aktywacji.



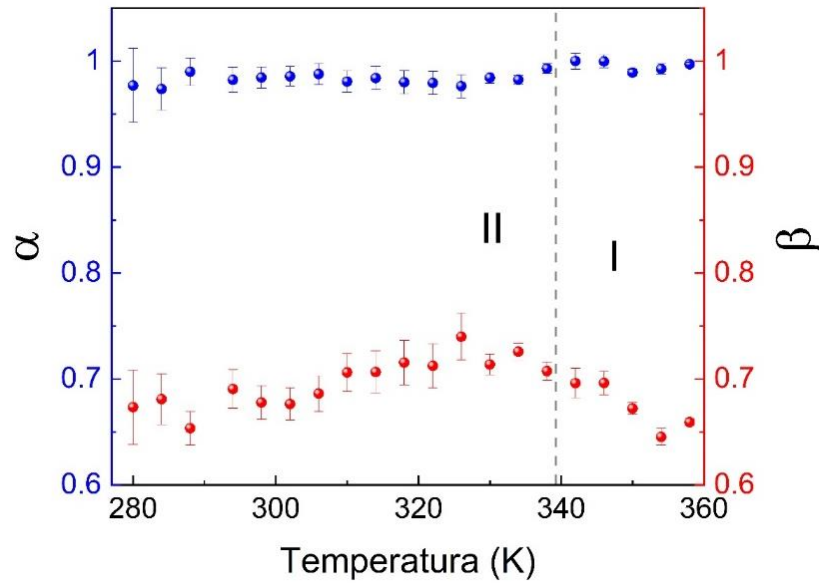
Wykres 5.2.3. Zależność częstotliwościowa a) przenikalności dielektrycznej, b) strat dielektrycznych, c) rzeczywistego modułu i d) urojonego modułu w temperaturach od 140 K do 360 K.

Dane dopasowywałam w pobliżu maksimum pików za pomocą pojedynczej funkcji Havriliaka–Negamię, która ma postać:

$$\epsilon_{HN}^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\beta} \quad (5.2.3)$$

$$0 < \alpha \leq 1$$

$$0 < \alpha\beta \leq 1$$



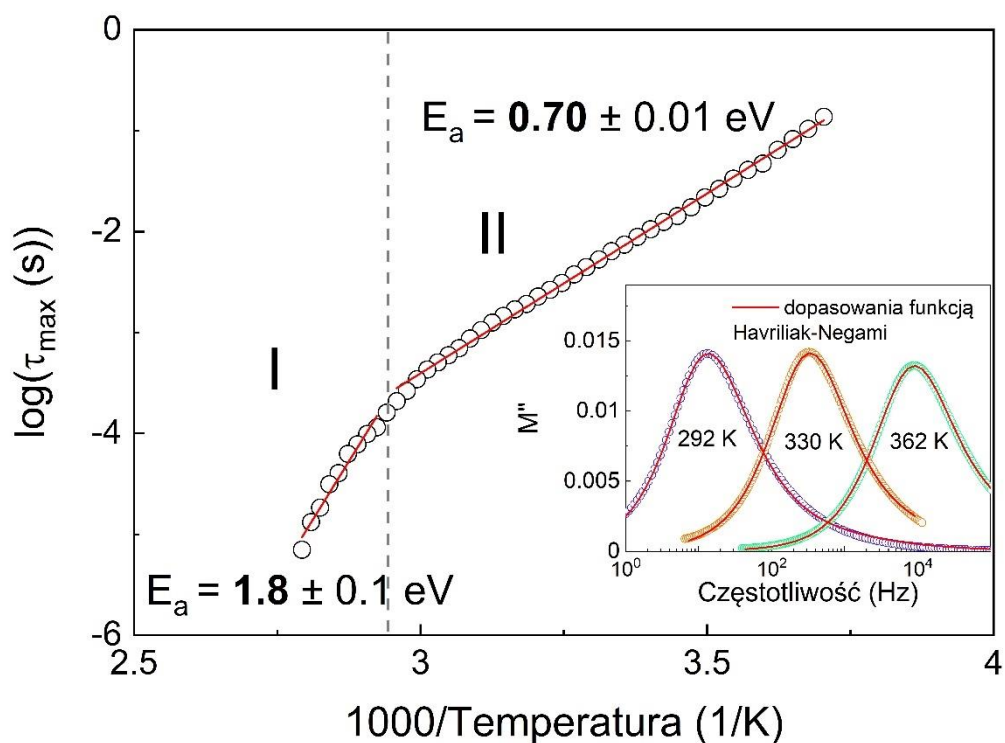
Wykres 5.2.4. Parametry  $\alpha$  i  $\beta$  w funkcji temperatury uzyskane podczas dopasowywania krzywych  $M''$  funkcją Havriliaka–Negamięgo.

Zauważyłam, że w badanym zakresie temperatur czasy relaksacji ( $\tau$ ) wykazują tendencje liniowe w funkcji temperatury odwrotnej ( $1000/\text{Temperatura}$ ). Dlatego czasy relaksacji można modelować za pomocą zależności Arrheniusa:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (5.2.4)$$

gdzie:  $\tau_0$  - czas relaksacji w nieskończonej temperaturze,  $k_B$  - stała Boltzmana,  $E_a$  - stała związana z energią aktywacji procesu relaksacji.

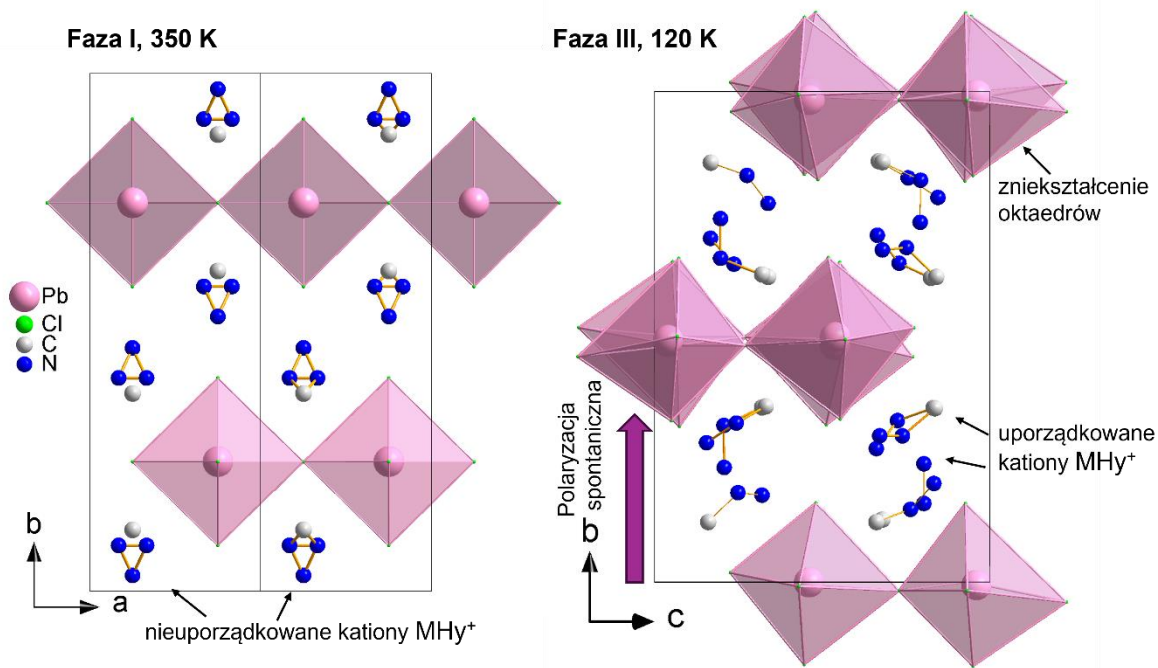
Na podstawie równania 5.2.4 oszacowana  $E_a$  w fazie I wynosi 1.8 eV, a w fazie II 0.7 eV (Wykres 5.2.5). Biorąc pod uwagę wielkość energii aktywacji oraz kształt krzywych dielektrycznych i ich zachowanie wraz z temperaturą mechanizm obserwowanej zmiany można powiązać z przewodnictwem jonowym. Jednak w wyższych temperaturach energia aktywacji jest ponad dwa razy większa, co może być również związane ze zmianami w strukturze badanego materiału, a tym samym innym mechanizmem przewodzenia.



Wykres 5.2.5. Szacowane czasy relaksacji w funkcji odwrotnej temperatury. Wkładka pokazuje przykłady dopasowań do wartości urojonego modułu  $M''$ , dla wybranych temperatur, w funkcji częstotliwości. Linia przerywana odpowiada temperaturze przemiany fazowej wyznaczonej z pomiaru DSC.

Z przeprowadzonych badań dyfrakcji rentgenowskiej wynika, że  $M\text{Hy}_2\text{PbCl}_4$  przyjmuje trzy fazy krystaliczne (Wykres 5.2.6). Faza I posiada rombowa, centrosymetryczną grupę przestrzenną  $Pm\bar{m}n$ . Jest to struktura warstwowa i składa się z tworzących wspólne narożniki warstw oktaedrów  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$  (010), oddzielonych kationami  $M\text{Hy}^+$ , które wystają poza płaszczyznę lustrzaną  $m$ . Kationy  $M\text{Hy}^+$  w tej fazie są nieuporządkowane, ponieważ atom N1 jest dzielony na dwie równoważne pozycje z równym prawdopodobieństwem. Faza II przyjmuje uśrednioną strukturę, która jest izostrukuralna do fazy I. Jednakże, jest to struktura modulowana o symetrii superprzestrzennej  $Pm\bar{m}n$  oraz wektorze modulacji  $q \cong 0.25 c^*$ . W porównaniu do fazy I atomy części nieorganicznej lekko wychylają się z płaszczyzny lustra w kierunku [100]. To zachowanie niesie konsekwencje w postaci zniekształceń warstw perowskitu. Dodatkowo kation  $M\text{Hy}^+$  w fazie II jest uporządkowany. Niskotemperaturowa faza III jest jednoskośna z polarną grupą przestrzenną  $P2_1$  składającą się z 4 kationów ołowiu, 16 anionów chlorkowych i 8 uporządkowanych kationów  $M\text{Hy}^+$ . Z punktu widzenia charakterystyki polarnej, dipole  $M\text{Hy}^+$  nie są już kompensowane, a zamiast tego następuje spontaniczna polaryzacja wzdłuż kierunku [010]. W fazie III obserwuje się wychylenie oktaedrów poza płaszczyznę oraz ich zniekształcenie. Dodatkowo niecentrosymetryczność fazy III potwierdzono pomiarami SHG.<sup>50</sup>

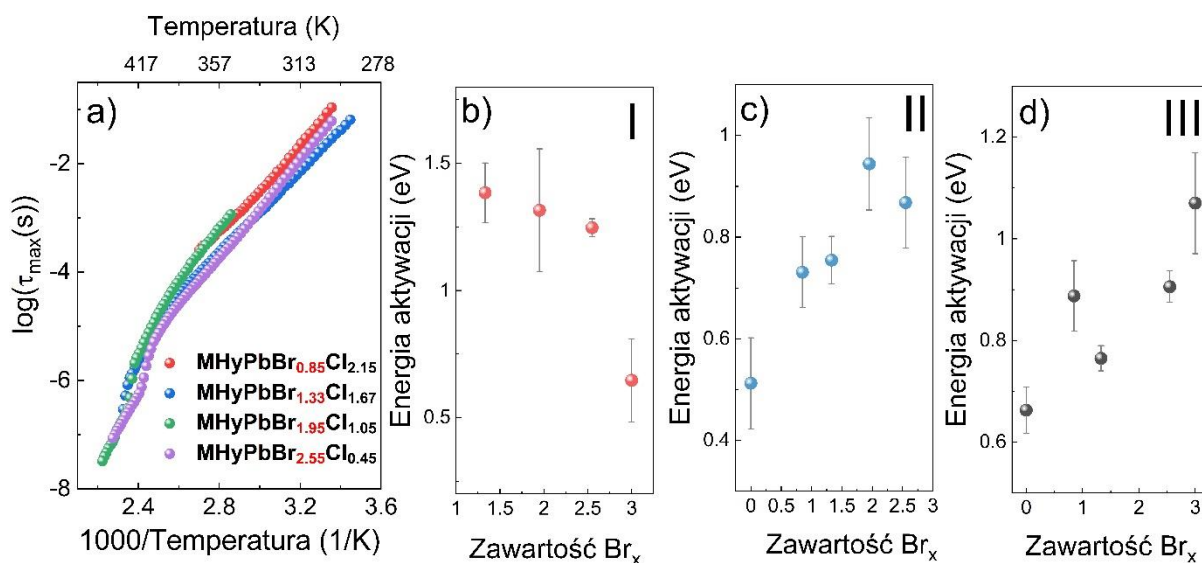




Wykres 5.2.6. Struktura kryształu  $MHy_2PbCl_4$  w fazie I, II i III.

Biorąc pod uwagę wyniki BDS i XRD wzrost energii aktywacji po przejściu fazowym jest prawdopodobnie spowodowany zaburzeniem dynamiki kationów metylohydrazyniowych przy przejściu z fazy II do III. Można się spodziewać, że zaburzenie to utrudniło przewodnictwo jonowe, dlatego jego energia aktywacji wzrosła ponad dwukrotnie.

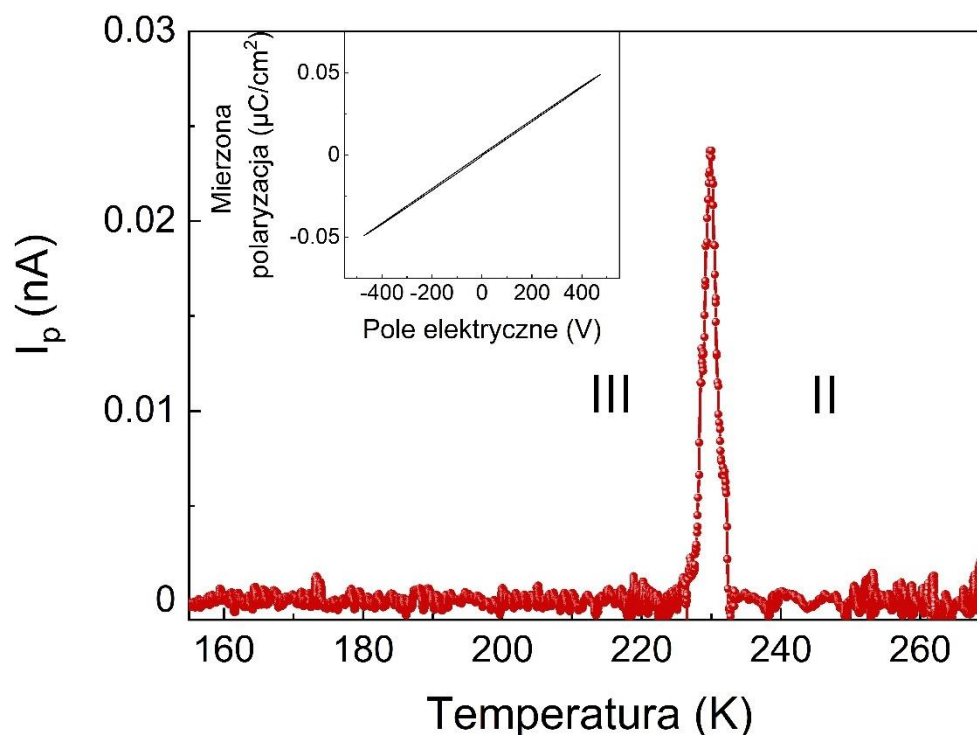
Uzyskane wartości  $E_a$  nieznacznie różnią się od tych uzyskanych dla innych LHP, w których obserwuje się przewodnictwo jonowe, np. dla związku z kationem trietylopropyloamoniakowym i jonami jodkowymi, w którym energia aktywacji wynosi 1.05 eV w zakresie temperatur 383–428 K i 0.87 eV w zakresie temperatur 433–473 K.<sup>81</sup> Czy też dla mieszanek o strukturze trójwymiarowej i wzorze  $MHyPbBr_xCl_{3-x}$ , gdzie  $x = 0.40; 0.58; 0.85; 1.33; 1.95; 2.25$  i  $2.55$ , w których w wysokich temperaturach również zaobserwowałam wzrost przewodnictwa jonowego silnie związanego ze zmieniającym się stężeniem bromu i chloru (Wykres 5.2.6). Zarówno zakres temperatur jak i energię aktywacji są zbliżone do tych obserwowanych w badanym związku  $MHy_2PbCl_4$ . Dodatkowo dla mieszanek z zawartością bromu  $x = 1.33; 1.95; 2.5$  obserwujemy podobne zachowanie, tzn. w wysokiej temperaturze energia aktywacji jest wyższa niż w niższej temperaturze i wynosi powyżej 1 eV (Wykres 5.2.7).<sup>12</sup>



Wykres 5.2.7. a) Zależność maksymalnego czasu relaksacji w funkcji odwrotnej temperatury otrzymanej dla związków mieszanych MHyPbBr<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub>. Energia aktywacji jako funkcja zawartości Br w fazie b) I, c) II i d) III.

Badanie XRD i SHG wykazały, że faza III posiada strukturę niecentrosymetryczną, a dodatkowo jest ona polarna.<sup>50</sup> Takie własności struktury wskazują na to, że kryształ powinien być piroelektrykiem. Pomiar prądu piroelektrycznego przeprowadziłam na monokryształach wzdłuż kierunku [010]. Na poniższym wykresie 5.2.8, obserwujemy gwałtowny wzrost wartości prądu piroelektrycznego podczas ogrzewania próbki w temperaturze około 224 K, co potwierdza właściwości piroelektryczne materiału. Próbka została również spolaryzowana w przeciwnym kierunku, jednak pik świadczący o własnościach polarnych miał taki sam znak. Dodatkowo, pomimo wielokrotnych prób nie udało się uzyskać pętli histerezy, co potwierdza tylko właściwości piroelektryczne badanego materiału. Podobne zachowanie zaobserwowałam dla pokrewnego związku 3D o wzorze MHyPbCl<sub>3</sub>.<sup>52</sup>



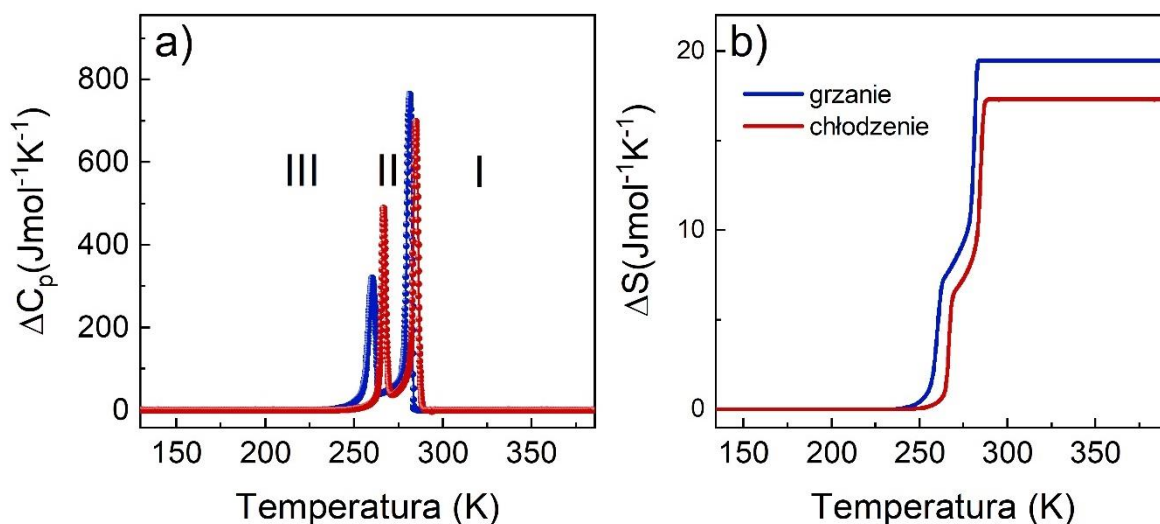


Wykres 5.2.8. Prąd piroelektryczny w funkcji temperatury monokryształu  $MHy_2PbCl_4$  po spolaryzowaniu w stałym polu elektrycznym. Wstawka przedstawia zmierzona polaryzację w funkcji przyłożonego pola elektrycznego w temperaturze 180 K.

Uzyskane wyniki dowiodły, że związek ten jest interesującym materiałem wrażliwym zarówno na zmiany ciśnienia, jak i temperatury. Dodatkowo, możliwość ingerencji za pomocą czynników wewnętrznych w mechanizm przejść fazowych jest obiecująca z perspektywy przyszłych zastosowań technologicznych.

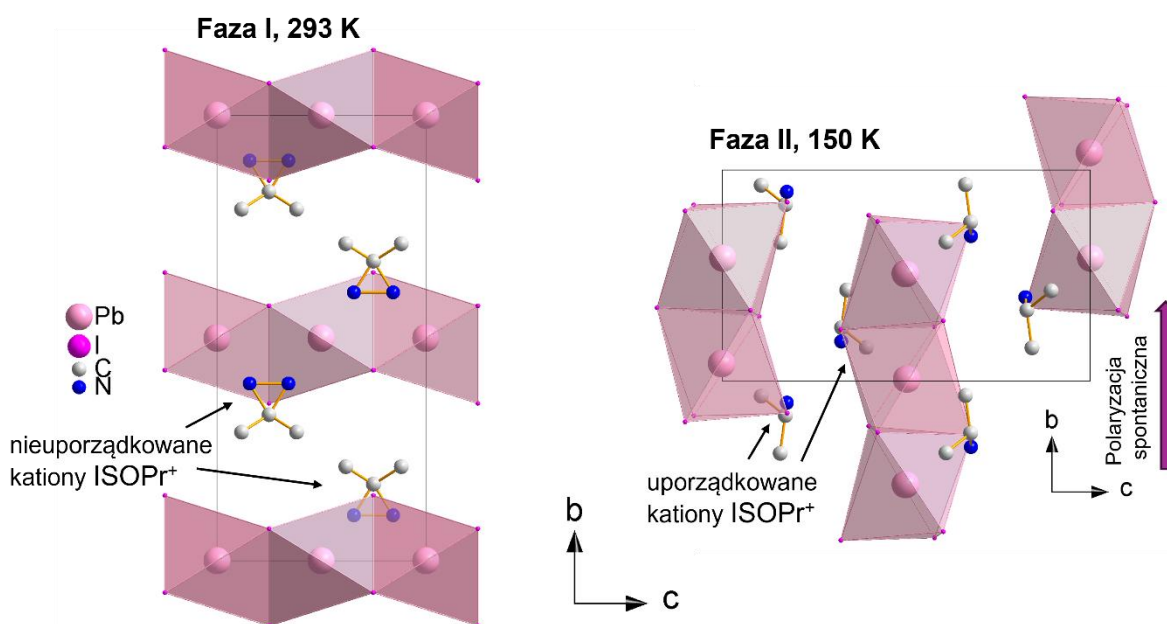
### 5.3. Trójstanowe przełączanie dielektryczne w perowskicie o strukturze jednowymiarowej z kationem isopropylamoniumowym

Analiza przeprowadzonych przeze mnie pomiarów kalorymetrycznych perowskitu ołowiohalogenkowego z kationem isopropylamoniumowym ( $ISOPrPbI_3$ ) o strukturze jednowymiarowej wykazała, że w materiale występują dwa odwracalne przejścia fazowe, w temperaturze  $T_1 = 284.7$  K (281.4 K) i  $T_2 = 266.7$  K (260.1 K) podczas procesu ogrzewania (chłodzenia) próbki (Wykres 5.3.1). Obecność symetrycznych, wyraźnych pików obserwowanych w zmianach pojemności cieplnej ( $\Delta C_p$ ) w funkcji temperatury, wraz z histerezą temperaturową obserwowaną pomiędzy cyklami ogrzewania i chłodzenia sugeruje występowanie przejść fazowych pierwszego rodzaju (Wykres 5.3.1a). Potwierdza to również towarzysząca nieciągła zmiana entropii ( $\Delta S$ ) (Wykres 5.3.1b). Pomimo obserwowanej histerezy temperaturowej wyjątkowe w tym związku jest występowanie dwóch przemian pierwszego rodzaju w niskim zakresie temperatur o tak dużej wartości zmiany  $\Delta C_p$ . Oszacowałam, że zmiana entropii  $\Delta S$  wynosi  $7.5 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $8.6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) podczas przejścia fazowego z fazy III do II i  $9.5 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $10.9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) z fazy II do I podczas ogrzewania (chłodzenia) układu. Bazując na równaniu Boltzmanna (Równanie 5.1.10), wartości  $N$  są równe w przybliżeniu 2 (przy przejściu z fazy III do II) i 3 (z fazy II do I).



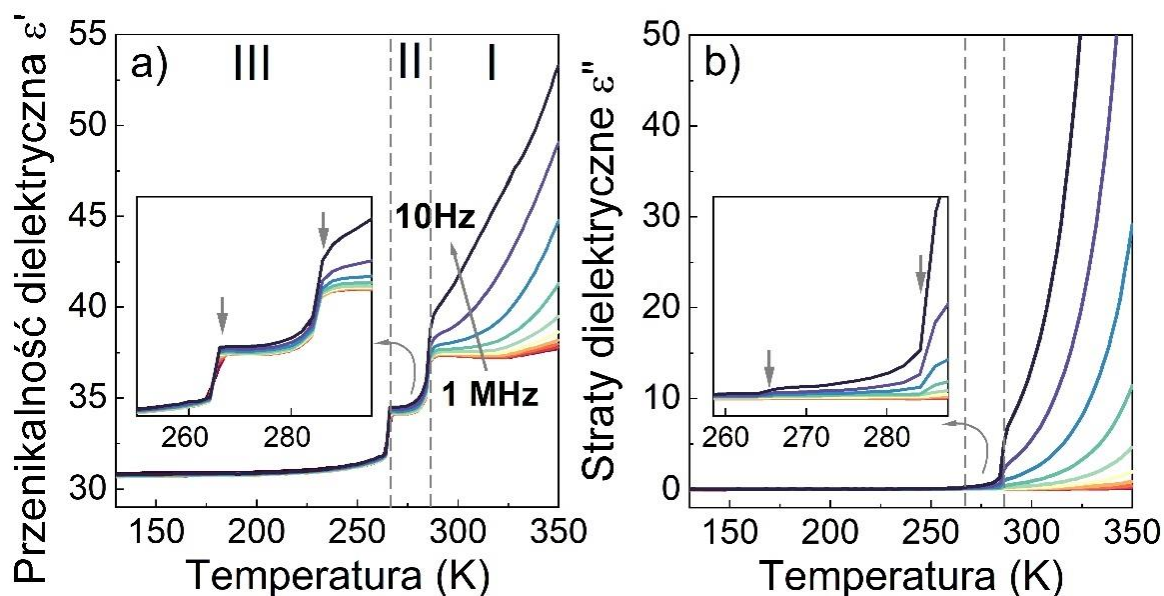
Wykres 5.3.1. Zmiany a) pojemności cieplnej ( $\Delta C_p$ ) i b) entropii ( $\Delta S$ ) w cyklu grzania (czerwony) i chłodzenia (niebieski).

Bazując na wynikach XRD wiemy, że faza I  $\text{ISOPrPbI}_3$  jest rombową, o symetrii  $Cmcm$  i charakteryzuje się nieuporządkowanymi kationami  $\text{ISOPr}^+$ , które mogą przyjmować co najmniej dwa miejsca równoważne symetrii ze względu na symetrię  $m2m$  centralnego atomu węgla. Jony jodu są uporządkowane i tworzą niemal idealną konformację schodkową. Duże parametry przemieszczenia ugrupowania nieorganicznego oraz zaburzenie kationów implikują termicznie wywołane zaburzenie tej fazy. Ze względu na zbyt bliskie położenie przejścia fazowego w temperaturze  $T_1$  i  $T_2$  nie udało się wyznaczyć symetrii fazy II, ale z pomiarów SHG wiadomo, że jest ona niecentrosymetryczna. Struktura fazy III  $\text{ISOPrPbI}_3$  jest polarna i jednoskośna, należąca do grupy przestrzennej  $P2_1$ . Bezpośrednim dowodem redukcji symetrii z układu rombowego do jednoskośnego jest zaobserwowana w fazie III struktura domeny ferroelastycznej. Faza III charakteryzuje się uporządkowaniem kationów  $\text{ISOPr}^+$  i znaczną reorientacją części molekularnej. W fazie III występują dwie niezależne jednostki  $\text{PbI}_3$ , każda tworząca łańcuch o nierównoważnej symetrii.



Wykres 5.3.2. Struktura monokryształu  $\text{ISOPrPbI}_3$  w fazie I i III.

W celu zbadania dynamiki strukturalnej przeprowadzono eksperymenty przy użyciu szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Pierwszy pomiar przedstawiony na wykresie 5.3.3 wykonałam na monokryształach wzdłuż kierunku [100]. Zespółona przenikalność dielektryczna  $\epsilon^*$  związku wykazuje wyraźne zmiany w temperaturze odpowiadającej strukturalnym przejściom fazowym (Wykres 5.3.3a i b). Skokową anomalię  $\epsilon'$  można zaobserwować przy około 265 K i 285 K podczas chłodzenia, co jest zgodne z pomiarami DSC i potwierdza obecność przemian fazowych pierwszego rodzaju (Wykres 5.3.3a). Podczas pomiaru dla częstotliwości równej 1 MHz wartości  $\epsilon'$  rosną z 31.5 do 34.1 (III  $\rightarrow$  II) i z 34.1 do 37.4 (II  $\rightarrow$  I).



Wykres 5.3.3. Zależność temperaturowa a) rzeczywistej i b) urojonej części przenikalności dielektrycznej monokryształu ISOPrPbI<sub>3</sub> zmierzona wzdłuż kierunku [100]. Wstawki na wykresach a i b obrazują zmiany w okolicach przejść fazowych.

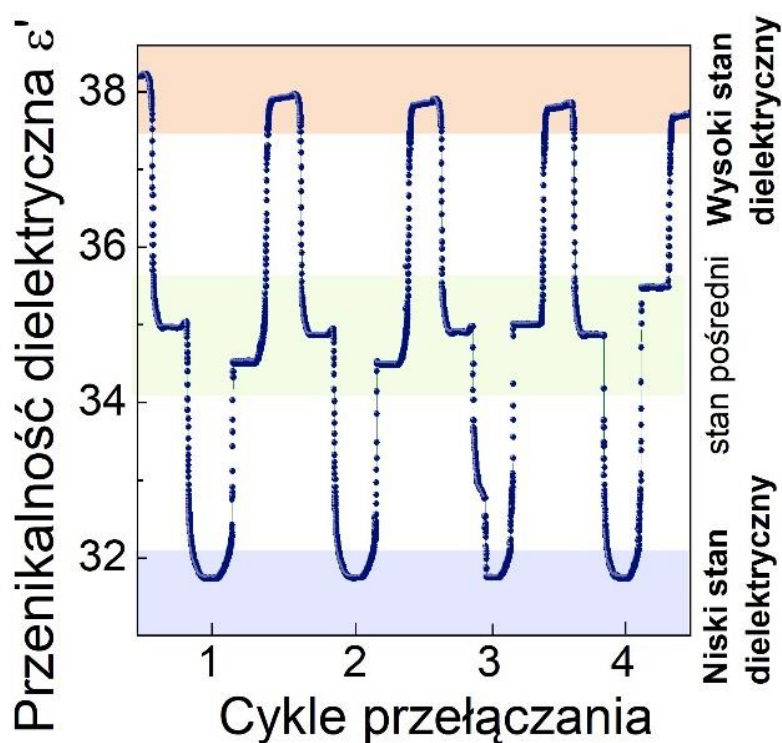
Wyraźny wzrost odpowiedzi dielektrycznej związany z przejściem fazowym pierwszego rodzaju jest typowym przykładem zjawiska określanego jako przełączanie dielektryczne (ang. dielectric switching).<sup>57,59,82–85</sup> Podczas gdy dwustanowe przełączanie między niskim i wysokim stanem dielektrycznym jest zjawiskiem dość powszechnym w przypadku HOIPs, to w perowskitach jodku ołowiu o strukturze 1D istnieje tylko kilka przypadków wykazujących tę specyficzną funkcjonalność elektryczną.<sup>13,83,85,86</sup> Trójstanowe przełączanie dielektryka jest znacznie radsze i wymagające, gdyż potrzebuje obecności trzech faz strukturalnych w stosunkowo wąskim zakresie temperatur. Te fazy powinny mieć kilka kluczowych cech:

- odwracalne przełączanie się między sobą dzięki występującym, nieciągłym przejściom fazowym pierwszego rodzaju,
- niewielką histerezę temperaturową,
- skokowe zmiany wartości przenikalności dielektrycznej, najlepiej przy dużej różnicy w wartości  $\epsilon'$ .

Przegląd literatury wskazuje, że do tej pory tylko trzy związki chemiczne: [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NOH][CdCl<sub>3</sub>], [CPTmp][Cd(SCN)<sub>3</sub>] i [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>F]CdCl<sub>2</sub>Br, zbliżają się do spełnienia tych kryteriów.<sup>87–89</sup> Niemniej jednak, jedynie w przypadku ostatniego związku eksperymentalnie udowodniono trójstanowe przełączanie dielektryka pomiędzy trzema różnymi stanami poprzez cykliczne zmiany temperatury.

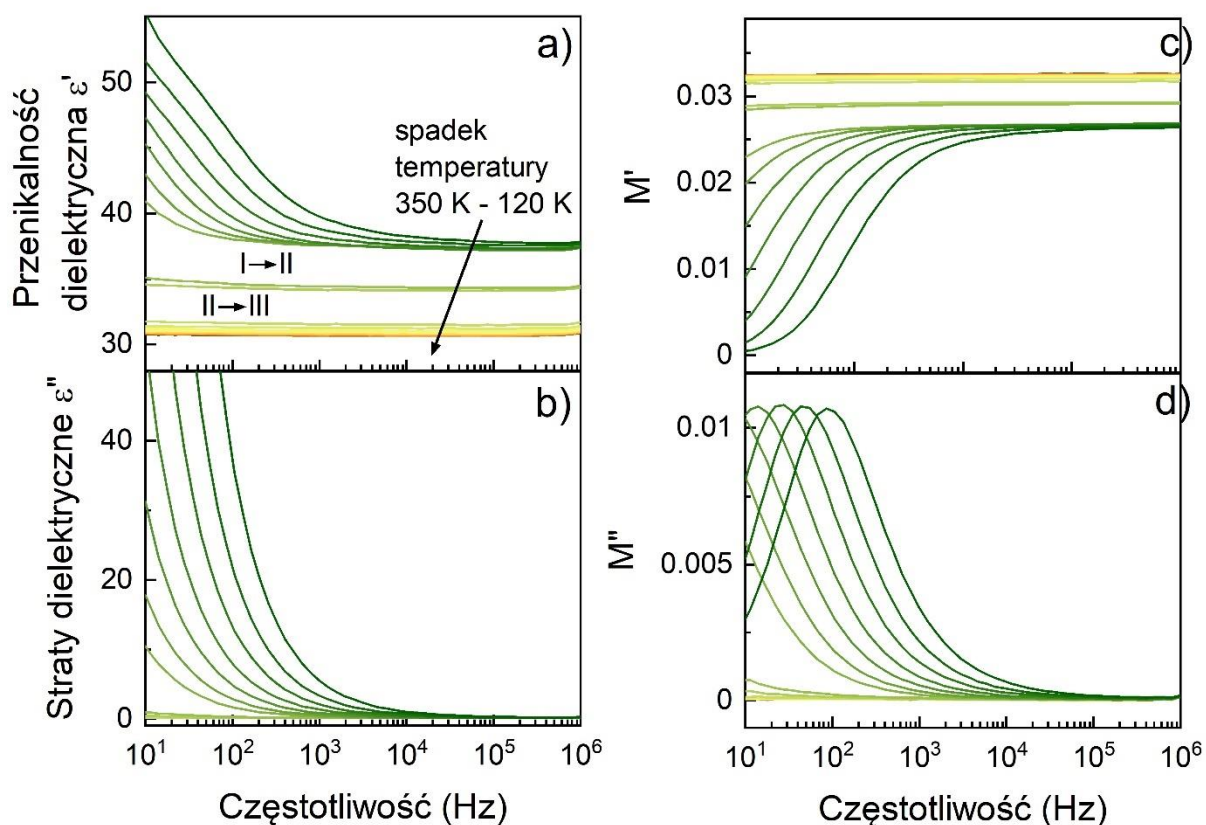
Istotną wadą materiału  $[(CH_3)_3PCH_2F]CdCl_2Br$  jest znaczna różnica temperatur pomiędzy niskim a wysokim stanem dielektrycznym (wynosząca około 90 K).

Jak wiadomo, najbardziej pożądaną cechą przełącznika dielektrycznego jest stabilność jego wartości  $\epsilon'$  po kilku cyklach włączania i wyłączania. W tym celu przeprowadzałam badania stwierdzające stabilność przełączania  $ISOPrPbI_3$  cyklicznie regulując temperaturę od 250 K do 270 K, a następnie do 295 K z szybkością 2 K/min. Po każdym cyklu utrzymywałam stałą temperaturę (250, 270 lub 295 K) przez 5 minut. Zebrane dane (Wykres 5.3.4) jednoznacznie potwierdzają zachowanie przełączania dielektryka obejmujące trzy różne stany dielektryczne: wysoki stan dielektryczny z  $\epsilon'$  przy około 38, niski stan dielektryczny bliski  $\epsilon' = 32$ , uzupełniony dodatkowym stanem pośrednim z  $\epsilon' \sim 35$ . W związku z tym  $ISOPrPbI_3$  można postrzegać jako przykład trójstanowego przełącznika dielektrycznego, który działa w bardzo wąskim zakresie temperatur. Jeśli chodzi o wydajność, należy zauważyć, że  $\epsilon'$  pozostaje stabilne i spójne w każdym cyklu w przypadku niskich i wysokich stanów dielektrycznych. Nie dotyczy to jednak pośredniego stanu dielektrycznego, tzn. wartości  $\epsilon'$  są nieco rozproszone z cyklu na cykl z odchyleniem standardowym wynoszącym 0.4. Z aplikacyjnego punktu widzenia tak stosunkowo niewielka zmiana  $\epsilon'$  w stanie pośrednim nie powinna być problematyczna, ponieważ w praktyce stany przełączania są zawsze definiowane dla zakresów, a nie dyskretnych wartości właściwości fizycznych. Jednak z fundamentalnego punktu widzenia zachowanie to jest intrygujące. Jedno z wstępnych wyjaśnień wiąże się z faktem, że stan ośrodka jest badany w temperaturze 270 K, czyli bardzo blisko dwóch sąsiednich faz krystalicznych. Wykres DSC (Wykres 5.3.1) pokazuje, że w tym punkcie temperatury  $\Delta C_p$  jest niezerowe, stąd wartość  $\epsilon'$ , która ustala się w tej temperaturze, jest prawdopodobnie metastabilna. W szerszej perspektywie wynik ten sugeruje również, że projektowanie wielostanowych przełączników dielektrycznych pracujących w wąskich zakresach temperatur może wiązać się z kompromisem we właściwościach, tzn. im mniejsza separacja punktów temperaturowych definiujących stany przełącznika dielektrycznego, tym niższa stabilność wartości  $\epsilon'$ .



Wykres 5.3.4. Kilka cykli indukowanego temperaturą przełączania dielektrycznego przy częstotliwości 0.5 MHz.

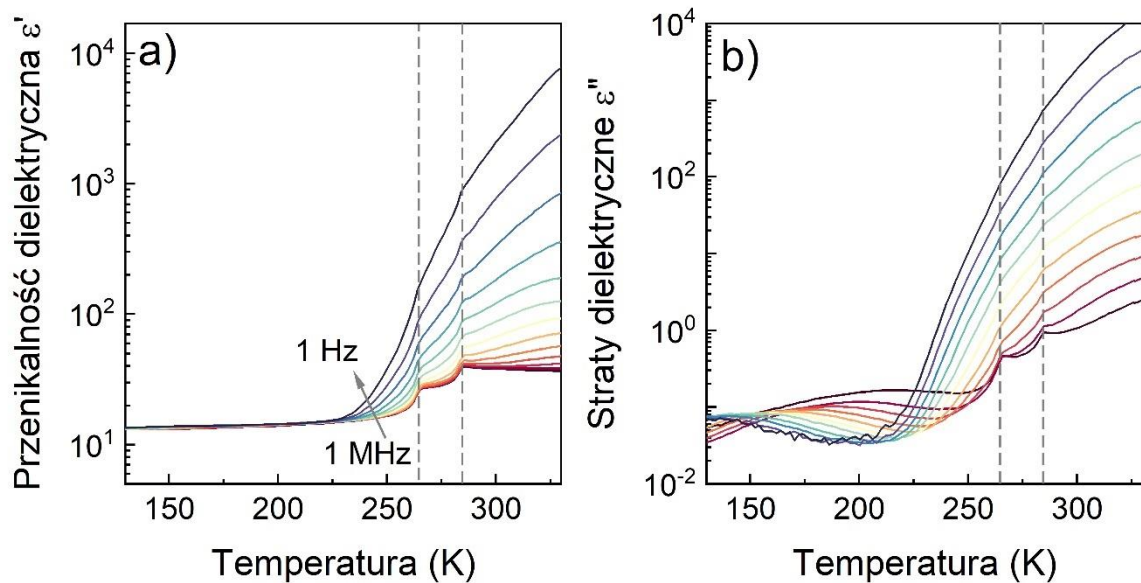
Ponadto powyżej temperatury 285 K zaobserwowałam dyspersję częstotliwości dla  $\epsilon^*$ , co prawdopodobnie ma związek z występowaniem przewodnictwa jonowego/elektronowego. Aby złagodzić wpływ składowej przewodności elektrod w wysokich temperaturach, zastosowano reprezentację modułu (Wykres 5.3.5). Charakterystyczny kształt krzywych modułu, takich jak kształt schodkowy ( $M'$ ) i kształt dzwonu ( $M''$ ), potwierdza występowanie procesu przewodnictwa w wysokich temperaturach.



Wykres 5.3.5. a) Krzywe przenikalności dielektrycznej, b) strat dielektrycznych, c) rzeczywistego modułu i d) urojonego modułu w funkcji częstotliwości badanego monokryształu zmierzone wzdłuż kierunku [100].

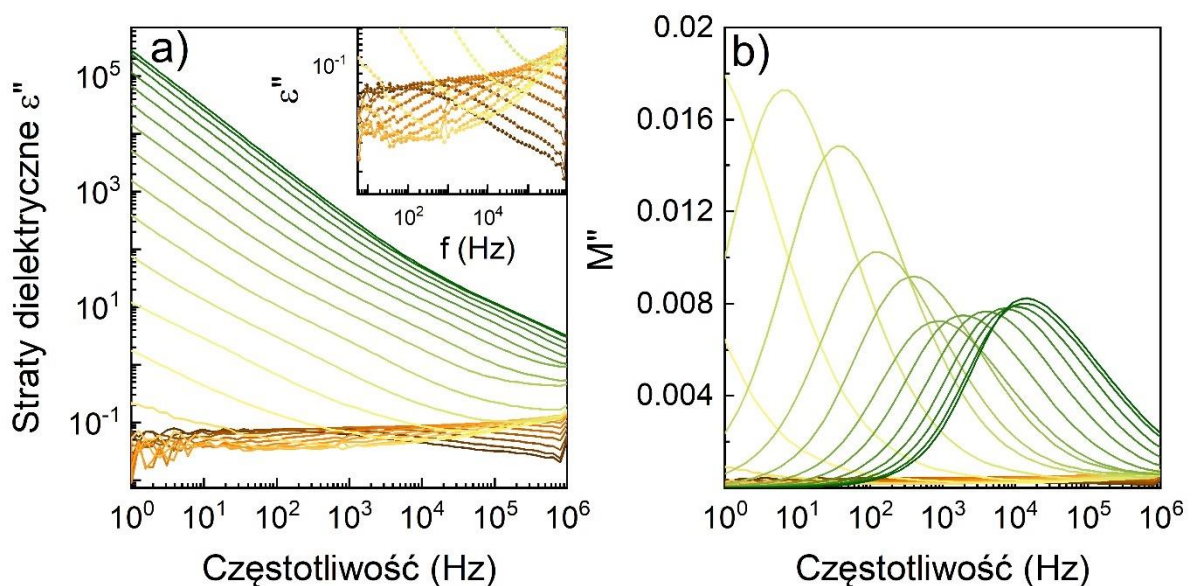
Pomiary dielektryczne wykonałam również wzdłuż kierunku [010]. Wykres 5.3.6 przedstawia zależność temperaturową zespolonej przenikalności dielektrycznej. Warto zaznaczyć, że w tym przypadku dla obu przejść fazowych obserwuje się silną dyspersję częstotliwości, co świadczy o przesunięciu przewodnictwa jonowego w stronę niższych temperatur. Dodatkowo w niskiej temperaturze, poniżej  $T_2$  na krzywych  $\epsilon''$  widoczny jest charakterystyczny kształt „dzwonu”, świadczący o występowaniu procesu relaksacyjnego (Wykres 5.3.6 b). Dalsza analiza dowiodła, że jest to złożenie dwóch procesów relaksacyjnych, nachodzących na siebie (Wykres 5.3.10).





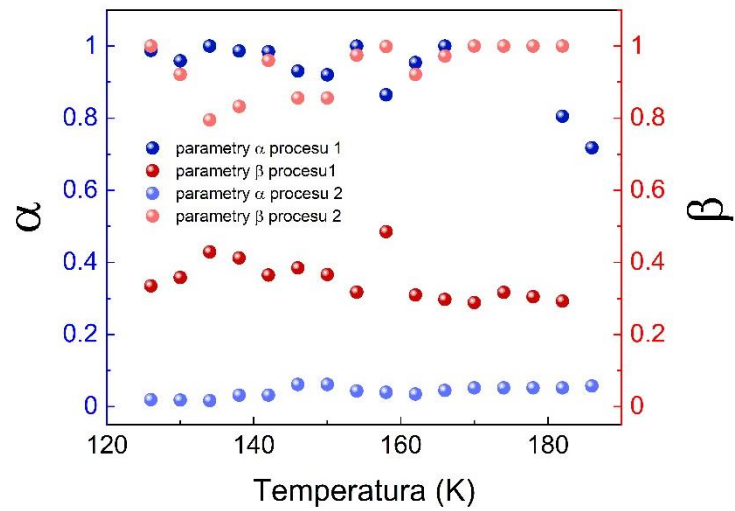
Wykres 5.3.6. Widma przenikalności dielektrycznej (a) i strat dielektrycznych (b) zmierzonych wzdłuż kierunku polarnego [010] w funkcji temperatury badanego monokryształu ISOPrPbI<sub>3</sub>. Linie przerywane odpowiadają temperaturom przejść fazowym wyznaczonym z pomiarów DSC.

Dodatkowo w celu zobrazowania występujących procesów relaksacyjnych oraz przewodnictwa jonowego, przedstawiłam krzywe strat dielektrycznych i urojonej części modułu w domenie częstotliwości (Wykres 5.3.7).

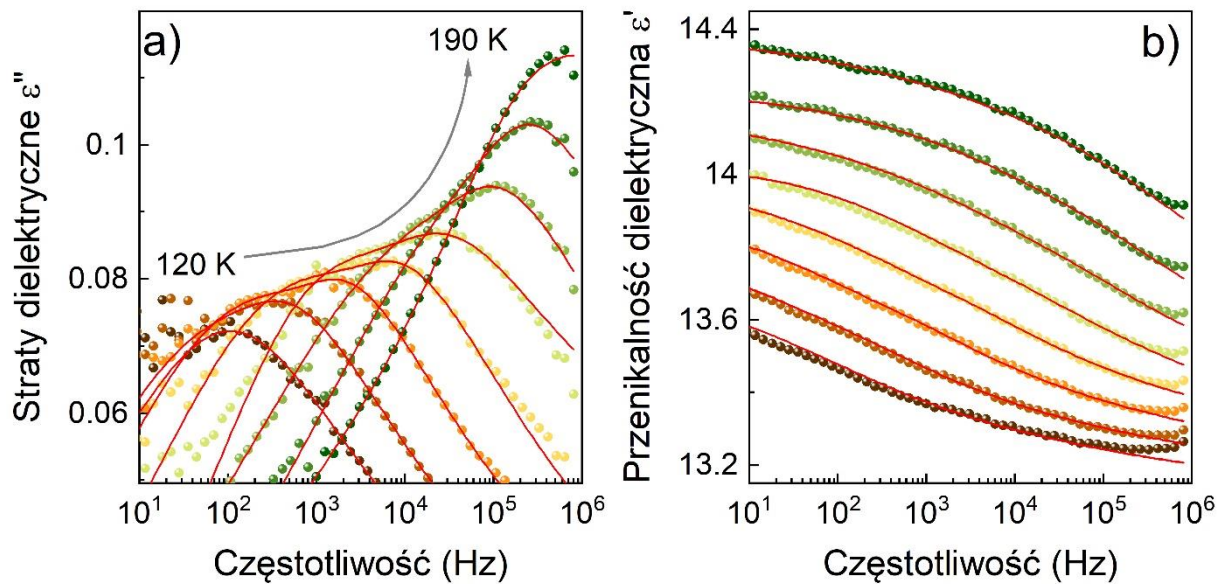


Wykres 5.3.7. Krzywe a) strat dielektrycznych i b) urojonej części modułu w funkcji częstotliwości, zmierzone w przedziale temperatur od 130 K do 330 K.

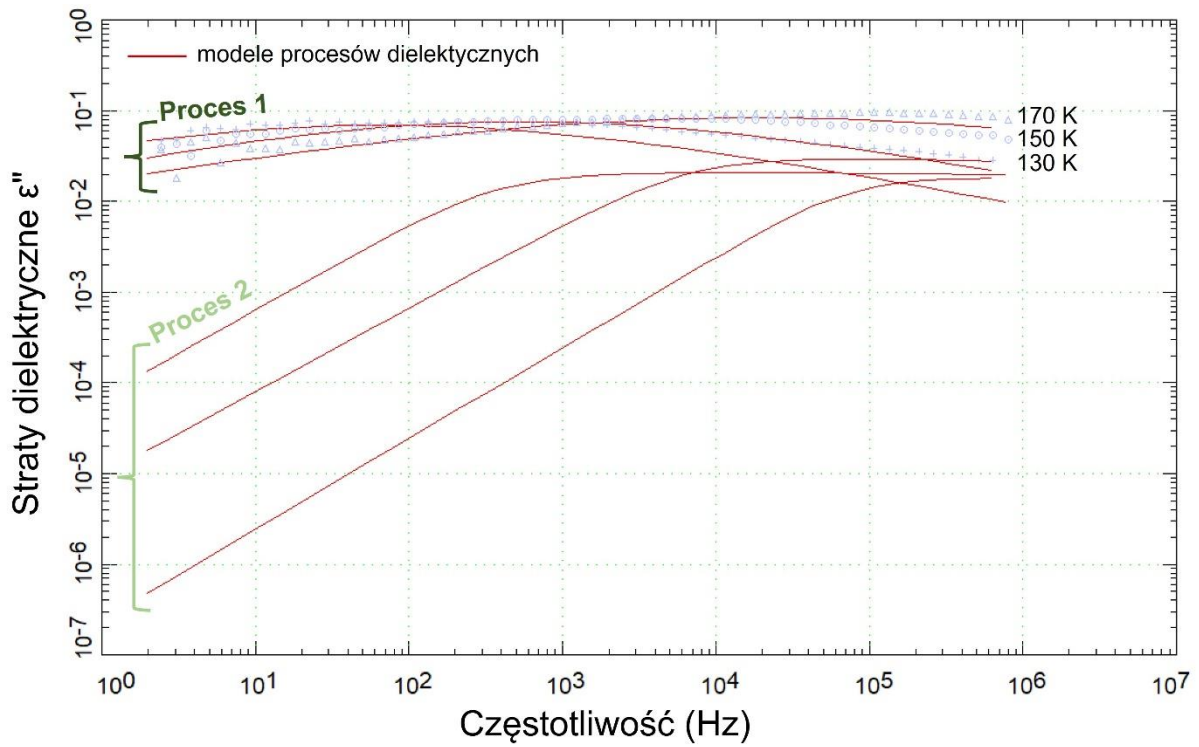
W pierwszej kolejności przeprowadziłam analizę procesów relaksacyjnych występujących w niskiej temperaturze. Do modelowania krzywych zastosowałam dwie funkcje Havriliaka–Negamiiego, ponieważ spełniały one warunek Równania 5.2.3 (Wykres 5.3.8). Przykładowe krzywe zespolonej części przenikalności dielektrycznej wraz z dopasowanymi funkcjami przedstawiłam na wykresie 5.3.9. Modele procesów dielektrycznych uzyskane przez dopasowanie funkcjami Havriliaka–Negamiiego do krzywych  $\epsilon''$  dla temperatur 130, 150 i 170 K zaprezentowałam na wykresie 5.3.10.



Wykres 5.3.8. Parametry  $\alpha$  i  $\beta$  dwóch procesów w funkcji temperatury uzyskane podczas dopasowywania krzywych  $\epsilon''$  funkcją Havriliaka-Negamięgo.



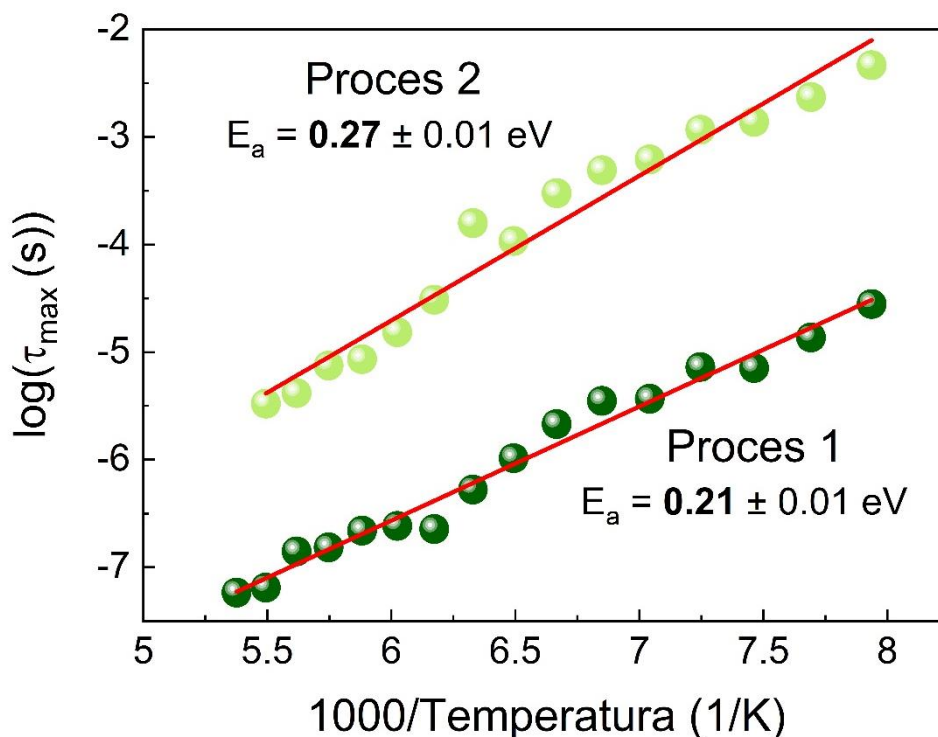
Wykres 5.3.9. Wybrane krzywe a) strat dielektrycznych i b) przenikalności dielektrycznej z dopasowaniami przeprowadzonymi za pomocą dwóch funkcji Havriliaka-Negamięgo.



Wykres 5.3.10. Przykłady modeli procesów dielektrycznych uzyskanych z dopasowań do krzywych  $\epsilon''$  w funkcji częstotliwości.

W przypadku obu procesów w badanym zakresie temperatur czasy relaksacji ( $\tau$ ) wykazują tendencje prawie liniowe w funkcji temperatury odwrotnej (Wykres 5.3.11). Dlatego czasy relaksacji można modelować za pomocą zależności Arrheniusa (Równanie 5.2.4).



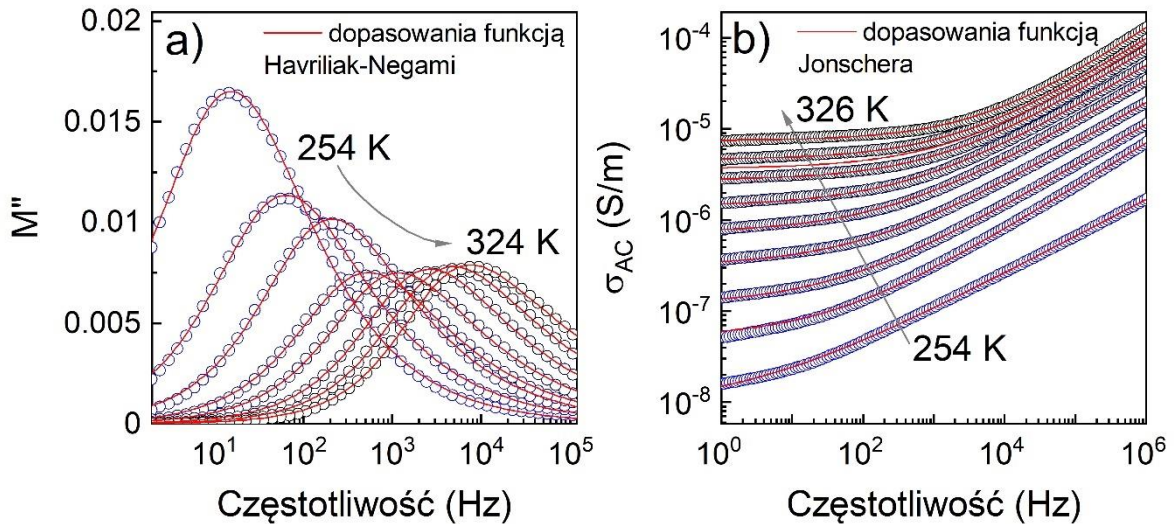


Wykres 5.3.11. Mapa relaksacji dielektrycznej, tj.  $\log(\tau_{\max})$  w funkcji odwrotnej temperatury ( $1000/\text{Temperatura}$ ).

W kolejnym kroku przy użyciu funkcji Havriliaka–Negamiiego i korzystając z prawa Jonschera, które ma postać:

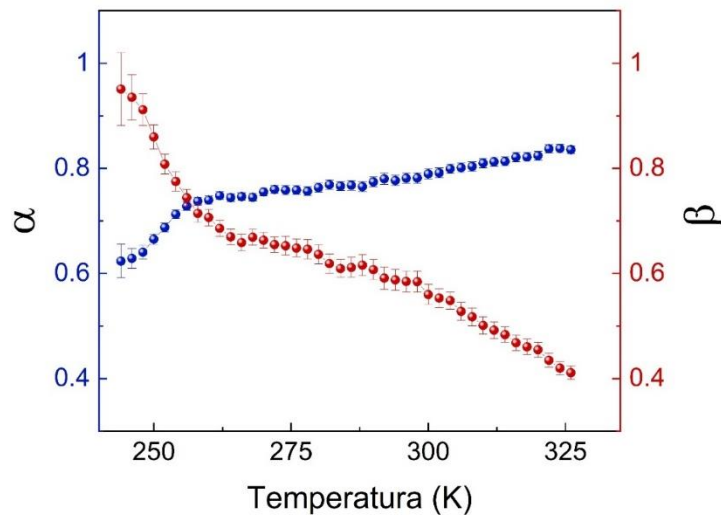
$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^n + \varepsilon_0\varepsilon''\omega \quad (5.3.1)$$

gdzie:  $\sigma_{AC}$  - to przewodność elektryczna w funkcji częstotliwości,  $\sigma_{DC}$  - przewodności prądu stałego niezależna od częstotliwości,  $A$  - stała zależna od temperatury,  $n$  - wykładnik potęgi reprezentujący stopień interakcji pomiędzy ruchomymi jonami a otoczeniem,  $\omega = 2\pi f$  ( $f$  (Hz)) - częstotliwość kątowna, dopasowałam dane dielektryczne mierzonego monokryształu, aby wyznaczyć energię aktywacji przewodnictwa jonowego występującego w badanym materiale (Wykres 5.3.12).



Wykres 5.3.12. Przykładowe dopasowania krzywych a)  $M''$  funkcją Havriliak-Negami b)  $\sigma_{AC}$  funkcją Jonschera dla różnych temperatur w funkcji częstotliwości.

Do modelowania danych  $M''$  użyłam pojedynczej funkcji Havriliaka-Negamiego, ponieważ parametry  $\alpha$  i  $\beta$  spełniają warunek z równania 5.2.3 (Wykres 5.3.13). Dodatkowo należy zauważyć, że parametry symetrii  $\alpha$  i  $\beta$  przecinają się w temperaturze równej 260 K, czyli w temperaturze przejścia fazowego. Zmiana ta jest związana ze zmianą charakteru procesu, tzn. po przejściu fazowym większy wkład w proces mają ruchy skupisk atomów lub transport atomów między klastrami niż sam ruch w klastrach. Można to traktować jako wzrost procesu przewodnictwa jonowego wynikający ze zmian symetrii kryształu oraz indukowany zwiększającą się temperaturą.

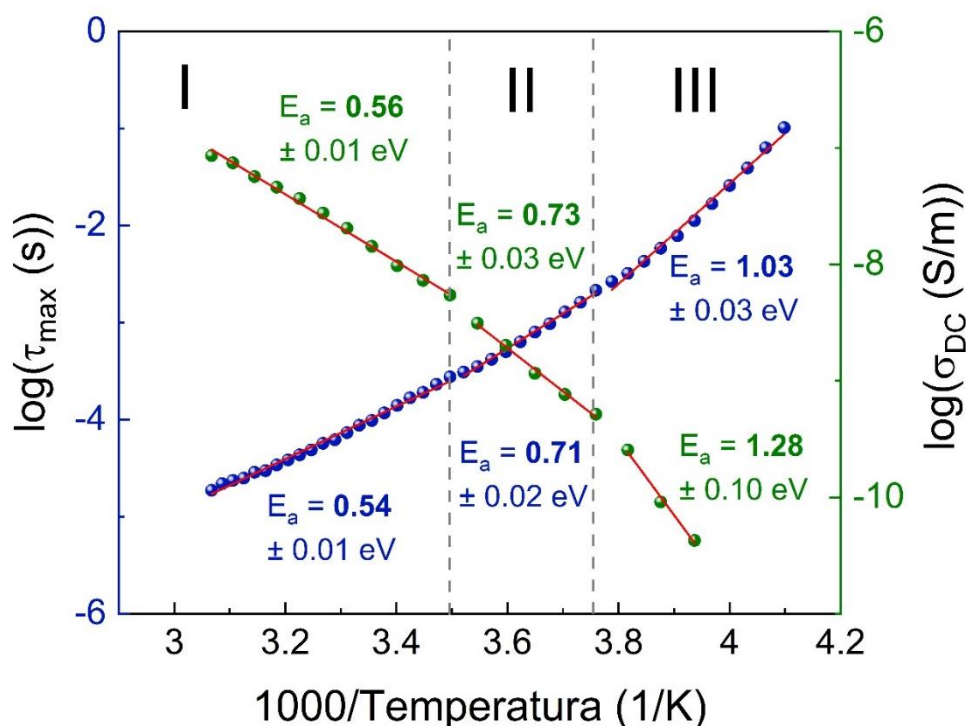


Wykres. 5.3.13. Parametry  $\alpha$  i  $\beta$  w funkcji temperatury uzyskane podczas dopasowywania krzywych  $M''$  funkcją Havriliaka-Negamiego.

W badanym zakresie temperatur  $\tau_{max}$  i  $\sigma_{DC}$  wykazują tendencje liniowe w funkcji odwrotności temperatury ( $1000/\text{Temperatura}$ ). Dlatego energie aktywacji można wyznaczyć za pomocą zależności Arrheniusa (Wykres 5.3.14, Równanie 5.2.4). Porównanie energii aktywacji dla dwóch dopasowań przedstawiono w Tabeli 5.1.

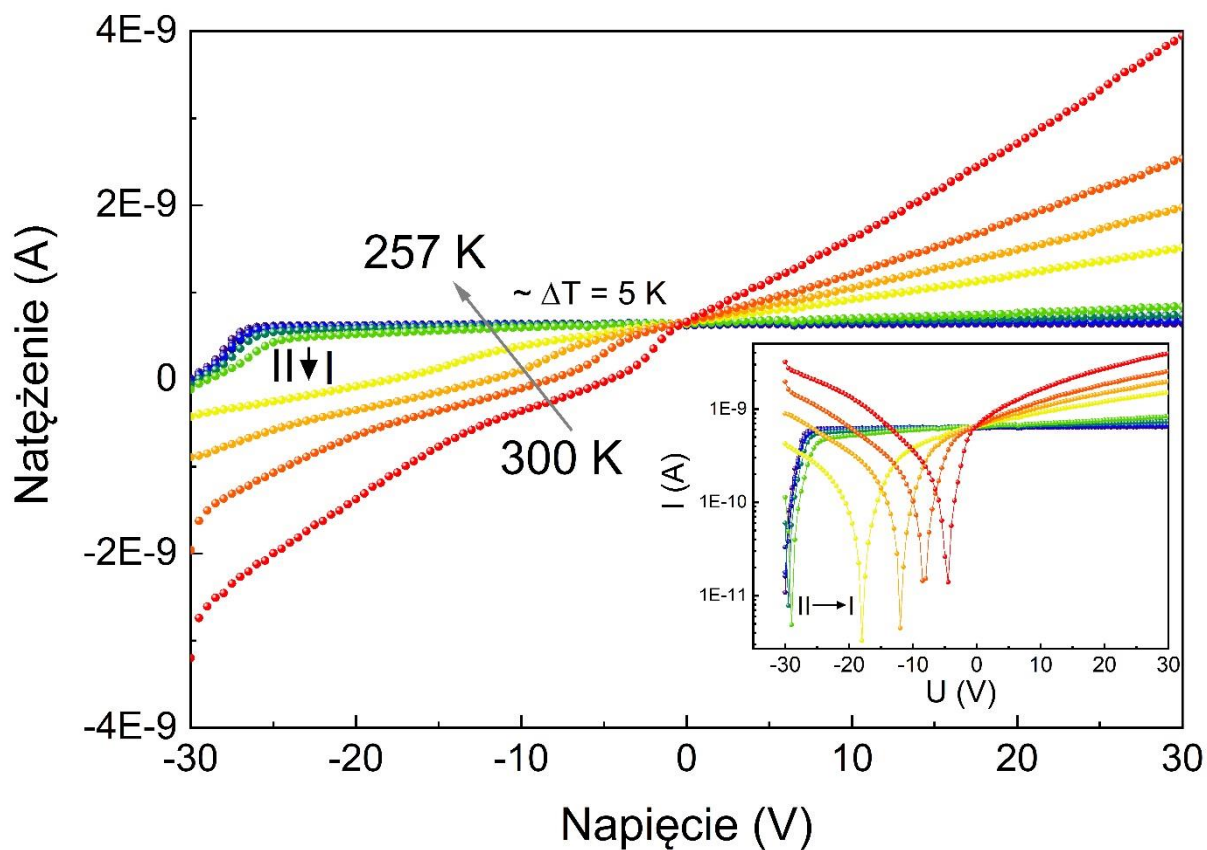
Tabela 5.1. Wyznaczone energie aktywacji.	Energia aktywacji ( $\tau_{\max}$ ) (eV)	Energia aktywacji ( $\sigma_{DC}$ ) (eV)
Faza III	$1.03 \pm 0.03$	$1.28 \pm 0.10$
Faza II	$0.71 \pm 0.02$	$0.73 \pm 0.03$
Faza I	$0.54 \pm 0.01$	$0.56 \pm 0.01$

Uwzględniając niepewności pomiarowe uzyskane wyniki energii aktywacji z dwóch dopasowań są zbieżne. Energia aktywacji zmienia się zgodnie ze strukturalnymi przejściami fazowymi i maleje wraz ze wzrostem temperatury. Dlatego w tym przypadku można wysunąć wniosek, że zmiany w strukturze nie komplikują migracji jonów, a wzrost temperatury ułatwia ją.



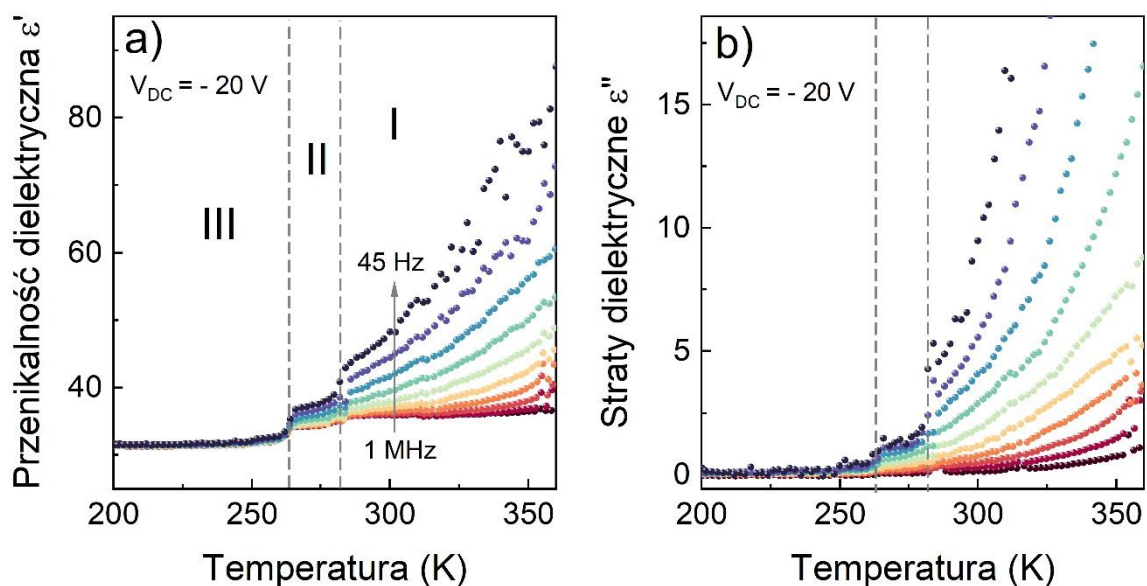
Wykres 5.3.14. Odwrotna zależność temperaturowa przewodności prądu stałego i czasu relaksacji wraz z wyliczoną energią aktywacji w każdej fazie strukturalnej.

Dodatkowo przy użyciu urządzenia źródłowo-pomiarowego Keithley 260x oraz programu Laplace DLTS 3.5, przeprowadziłam pomiar charakterystyki prądowo-napięciowej (I-V) monokryształu ISOPrPbI<sub>3</sub> w różnych temperaturach. Pomiar został wykonany w kierunku [100], czyli prostopadłym do kierunku polarnego. Krzywe prądowo-napięciowe dla dodatniej i ujemnej polaryzacji napięcia przedstawiłam na wykresie 5.3.15. Charakterystyka obrazuje ścisłą zależność pomiędzy prądem ciemnym a temperaturą. Zależności natężenia w funkcji temperatury pokazuje, że prąd maleje wraz ze wzrostem temperatury i zmienia swój charakter podczas przejścia fazowego z fazy I do II. Dodatkowo wstawka na wykresie 5.3.15 pokazuje występowanie napięcia wbudowanego, które wynika z nieliniowości charakterystyki dla napięcia ujemnego i objawia się jako minima zależności logarytmu natężenia w funkcji przykładanego napięcia. Napięcie to również silnie zależy od temperatury i rośnie wraz z jej obniżaniem.



Wykres 5.3.15. Charakterystyka prądowo-napięciowa związku ISOPrPbI<sub>3</sub>

Aby sprawdzić czy przyłożenie dodatkowego stałego pola elektrycznego generuje polaryzację w materiale wykonałam pomiary spektroskopii dielektrycznej przy zewnętrznym stałym polu elektrycznym równym -20 V. Przedstawione na wykresie 5.3.16 krzywe dielektryczne  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  w funkcji temperatury są zgodne z wynikami uzyskanymi tym samym kierunkiem ([100]) przy  $V_{DC} = 0$ , które przedstawiałam na wykresie 5.3.3. Jediną znaczącą różnicą jest większa dyspersja częstotliwości widoczna w fazie II, wywołana przyłożonym napięciem i wynikająca z większego przewodnictwa materiału.



Wykres 5.3.16. Zależność temperaturowa a) przenikalności dielektrycznej i b) strat dielektrycznych mierzonego monokryształu ISOPrPbI<sub>3</sub> przy stałym zewnętrznym polu elektrycznym o wartości – 20 V.

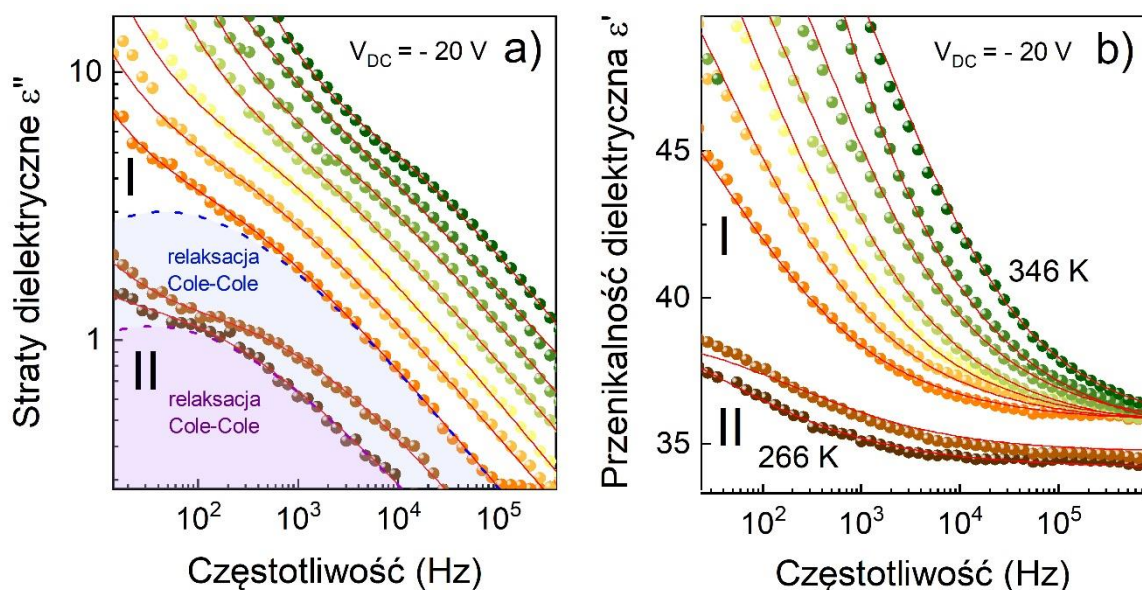
Istotne różnice w pomiarach między przypadkiem stałego zewnętrznego pola elektrycznego a jego brakiem zauważyłam podczas analizy krzywych dielektrycznych w zależności od częstotliwości (Wykres 5.3.17 i 5.3.5). Pomiary przy zewnętrznym stałym polu elektrycznym ujawniły występowanie procesów relaksacyjnych zarówno w fazie I i II. Do modelowania danych zespolonej przenikalności dielektrycznej wykorzystałam funkcję Cole-Cole, która jest szczególnym przypadkiem funkcji Havriliaka–Negamiego, gdzie parametr symetrii  $\beta$  wynosi 1 (Wykres 5.3.18):

$$\varepsilon_{CC}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_{CC})^{1-\alpha}} \quad (5.3.2)$$

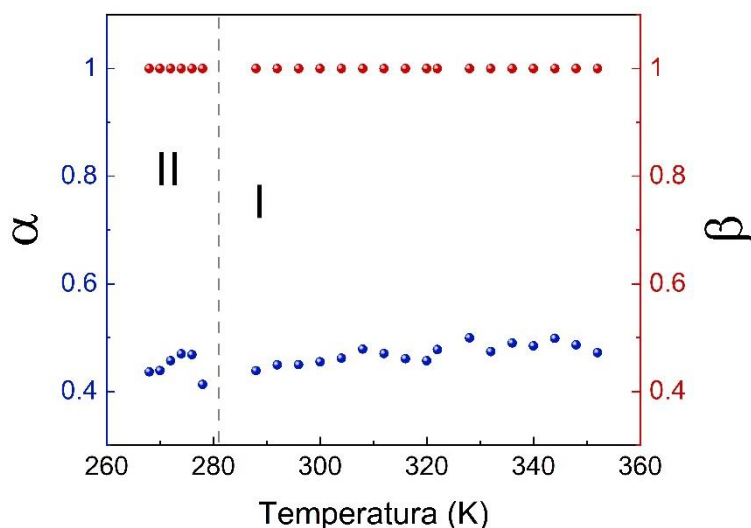
$$0 < \alpha \leq 1$$

$$\beta = 1$$



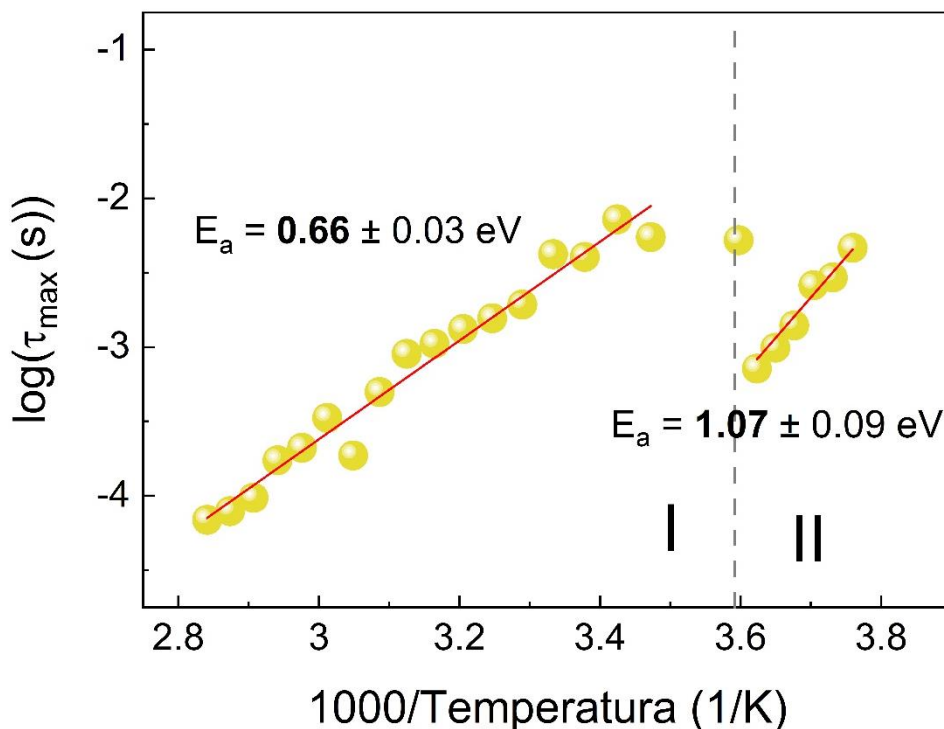


Wykres 5.3.17. Krzywe a) strat dielektrycznych i b) przenikalności dielektrycznej w funkcji częstotliwości, wraz z dopasowanymi funkcją Cole-Cole, uzyskane w pomiarze przy stałym zewnętrznym polu elektrycznym.



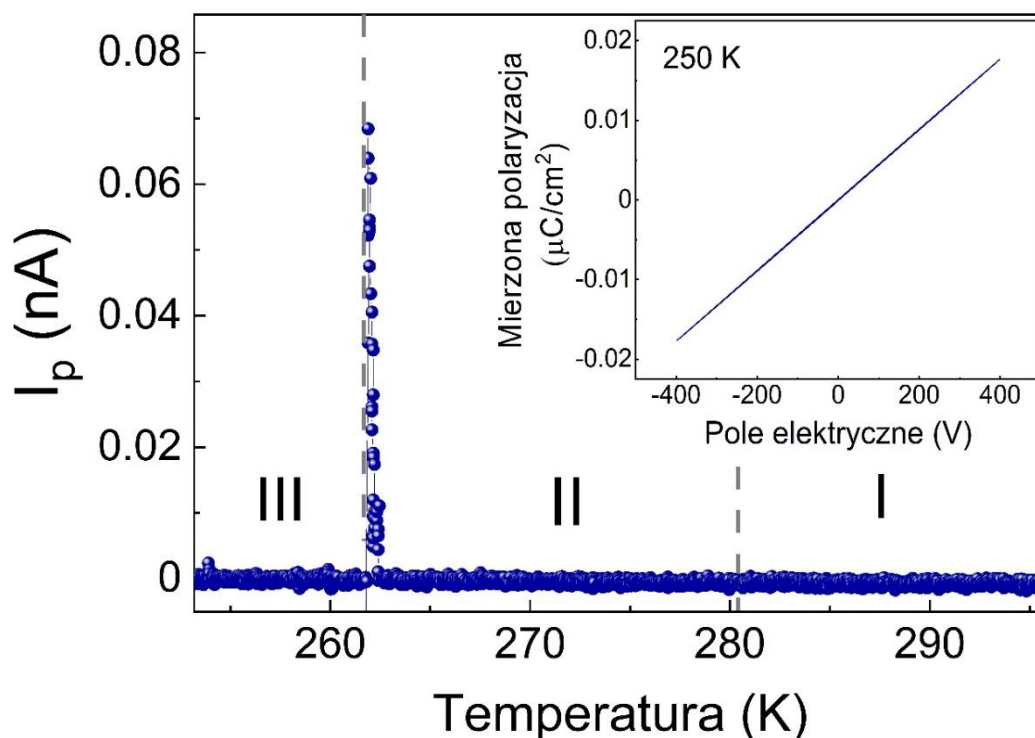
Wykres 5.3.18. Wartości parametrów symetrii  $\alpha$  i  $\beta$  dopasowania funkcją Cole-Cole w funkcji temperatury związku ISOPrPbI<sub>3</sub>.

W analizowanym przeze mnie zakresie temperatur zauważam, że zależność czasów relaksacji wykazuje tendencję prawie liniową względem temperatury odwrotnej (Wykres 5.3.19). Biorąc to pod uwagę, energie aktywacji w fazie I i II wyznaczyłam za pomocą zależności Arrheniusa (Równanie 5.2.4). Oszacowane energie aktywacji wynoszą 0.66 eV dla fazy I i 1.07 eV dla fazy II. Zaobserwowany proces relaksacji strukturalnej przypisuje się ruchom reorientacyjnym kationów ISOPr<sup>+</sup> w I fazie. Wartości energii aktywacji odpowiadają wartościom związanym z ruchami obrotowymi kationów organicznych w HOIP.<sup>90</sup>



Wykres 5.3.19. Odwrotna zależność temperaturowa czasów relaksacji wraz z wyliczoną energią aktywacji w fazie I i II.

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej i generacja drugiej harmonicznej wykazały, że faza III i II są niecentrosymetryczne. Dodatkowo faza III jest polarna. W kolejnym kroku wykonałam pomiar prądu piroelektrycznego monokryształu ISOPrPbI<sub>3</sub>. Mierzony był on wzdłuż osi biegunowej w funkcji temperatury po wcześniejszym spolaryzowaniu w polu elektrycznym o wartości 250 V (Wykres 5.3.20). Podstawowym wnioskiem z pomiarów jest zauważalny wzrost wartości prądu piroelektrycznego w temperaturze około 260 K, odpowiadająca przejściu z fazy III do fazy II. Ponadto liniowa zależność pomiędzy polaryzacją a przyłożonym polem elektrycznym potwierdza, że materiał ISOPrPbI<sub>3</sub> wykazuje wyłącznie właściwości piroelektryczne (wstawka w Wykresie 5.3.20). Podobny przypadek zaobserwowano dla związków pokrewnych MHyPbCl<sub>3</sub>, MHy<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub>, [Etyloamina]<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>), [1,3-Bis(aminometylo)cykloheksan]PbI<sub>4</sub> (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>I<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Pb).<sup>50,52,91,92</sup>



Wykres 5.3.20. Zależność temperaturowa prądu piroelektrycznego monokryształu po polaryzacji w polu elektrycznym prądu stałego. Wstawka przedstawia zmierzoną polaryzację w funkcji przyłożonego pola elektrycznego w temperaturze 250 K i częstotliwości 1 Hz.

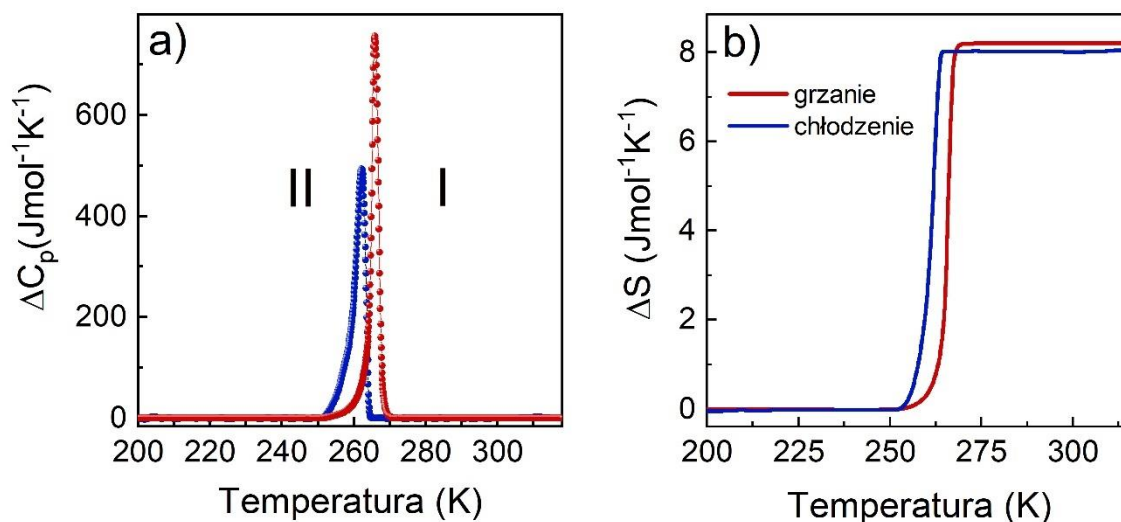
Podsumowując, wprowadzenie  $\text{ISOPrPbI}_3$  jako trójstanowego przełącznika dielektrycznego nie tylko przewyższa ograniczenia dotychczasowych materiałów, charakteryzujących się dużym odstępem temperatury pomiędzy stanami dielektrycznymi, ale także daje nowe możliwości rozwoju niebinarnych materiałów przełączalnych dielektryków. Dodatkowo udowodnione właściwości piroelektryczne pokazują, że badany związek można w łatwy sposób przełączać między strukturą polarną (faza III) – niecentrosymetryczną (faza II) – centrosymetryczną (faza I).

#### 5.4. Stabilne przełączanie dielektryczne w strukturze jednowymiarowej z kationem pirolidyniowym

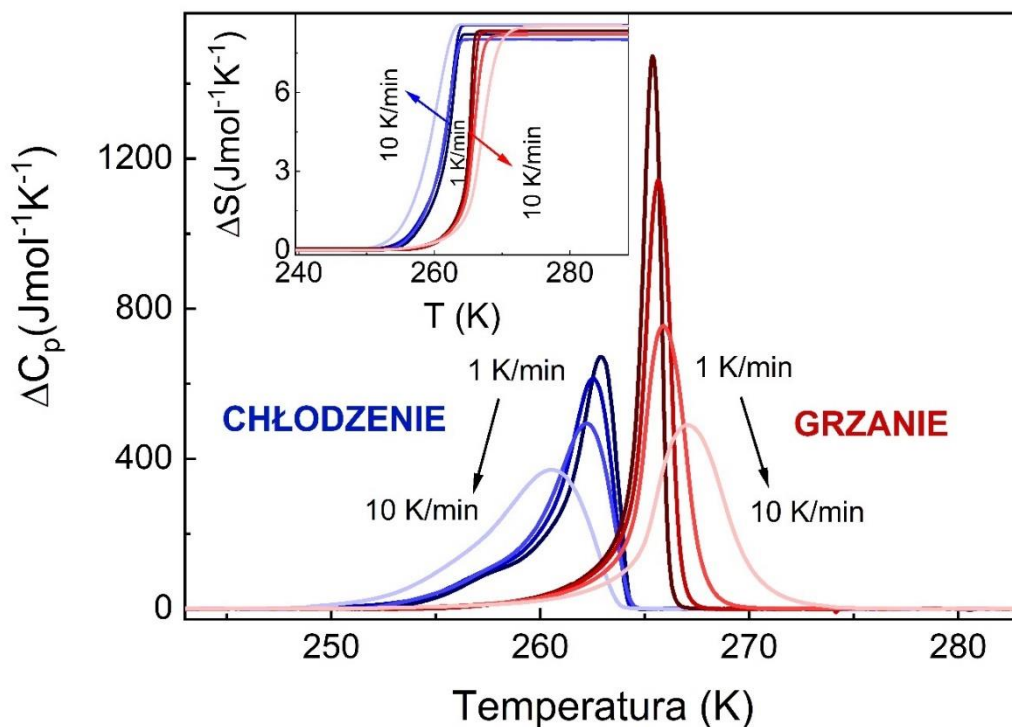
Kolejnym związkiem jest jodek ołowiu z kationem pirolidyniowym ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}_2\text{PbI}_3$ ,  $\text{PyrPbI}_3$ ) o jednowymiarowej strukturze perowskitu. W celu określenia stabilności fazowej kontrolowanej temperaturą wykonałam pomiary różnicowej kalymetrii skaningowej. Z termogramu DSC udało się zidentyfikować temperaturę przejścia fazowego występującego w badanym materiale, co stanowiło uzupełnienie do wcześniej opublikowanych rezultatów na temat badanego materiału, które nie zawierają analizy w funkcji temperatury.<sup>93,94</sup> Przeprowadzone badania kalymetryczne wykazały pojedyncze, powtarzalne przejście fazowe obserwowane przy  $T = 266.0$  K (262.2 K) podczas cyklu ogrzewania (chłodzenia) (Wykres 5.4.1a). Obserwowana histereza termiczna pomiędzy cyklami ogrzewania i chłodzenia zależy od szybkości zmian temperatury, jednak zmiany są niewielkie i wynoszą kilka Kelwinów (Wykres 5.4.2 i 5.4.3). W warunkach całkowitej równowagi termodynamicznej w układzie (quasi-statycznej), co jest trudne do wykonania w rzeczywistych warunkach eksperymentalnych, materiał zostałby poddany przejściu fazowemu w temperaturze odpowiadającej warunkowi równości właściwych potencjałów termodynamicznych. Histereza termiczna występująca w tym związku pomiędzy cyklami ogrzewania i chłodzenia wskazuje na typ przejścia pierwszego rodzaju. Piki pojemności cieplnej związane z przejściem fazowym są symetryczne i ostre. Potwierdza



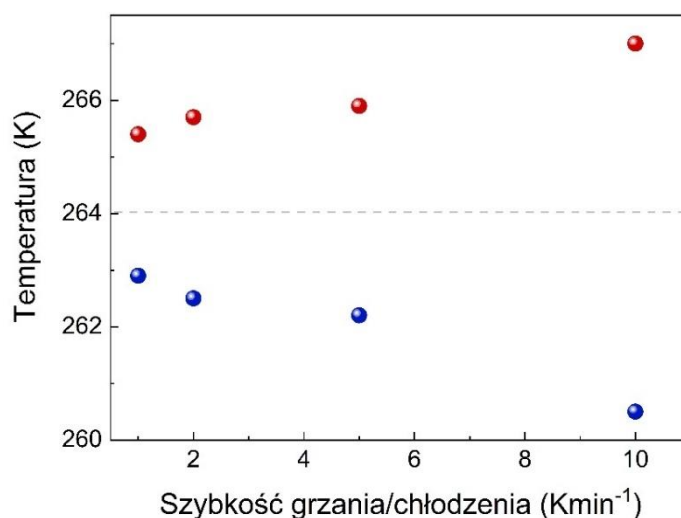
to także towarzysząca nieciągła zmiana entropii (Wykres 5.4.1b i wstawka na Wykresie 5.4.2). Pomimo zmiany kształtu krzywych  $\Delta C_p$  wynikających ze zmiennej dynamiki procesu, oszacowana entropia dla każdej z nich jest jednakowa w granicach błędu i równa się około  $8 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  (wstawka na Wykresie 5.4.2). Zgodnie z wcześniejszymi badaniami strukturalnymi zmiana ta wiąże się z transformacją strukturalną z wysokotemperaturowej fazy heksagonalnej  $P6_3/mmc$  do niskotemperaturowej fazy  $Pnma$ .<sup>93,94</sup>



Wykres 5.4.1. a) Zależność nadmiarowej pojemności cieplnej od temperatury mierzona dla cyklu grzania i chłodzenia z szybkością równą  $5 \text{ Kmin}^{-1}$ . b) Zmiana entropii zmierzona w tych samych warunkach.



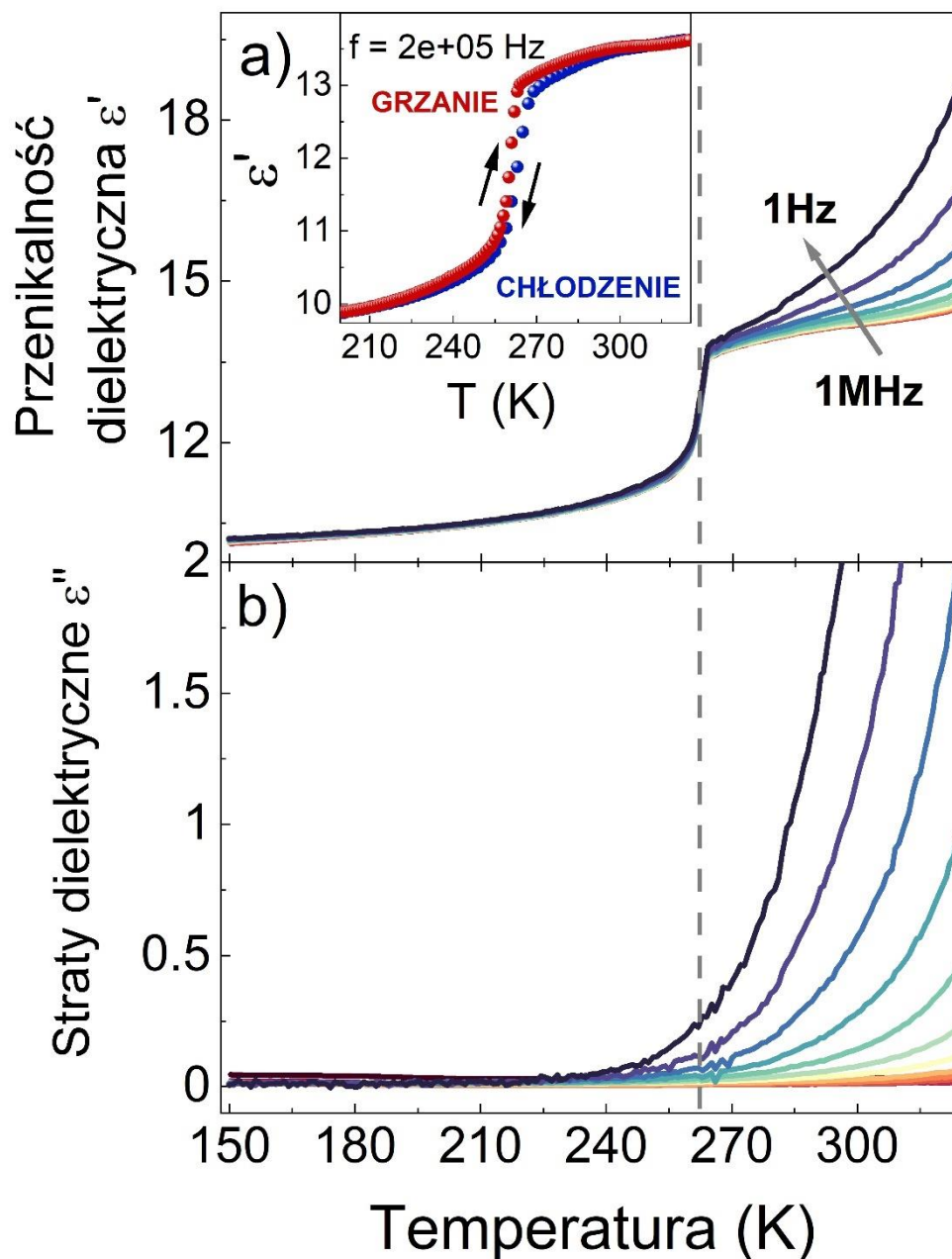
Wykres 5.4.2. Zależność temperaturowa nadwyżki  $\Delta C_p$ , otrzymana dla cykli ogrzewania i chłodzenia  $\text{PyrPbI}_3$  przy szybkościach równych 1, 2, 5 i 10  $\text{Kmin}^{-1}$ . Wstawka pokazuje oszacowaną  $\Delta S$  zmierzoną w tych samych warunkach.



Wykres 5.4.3. Temperatury przejścia fazowego wyznaczone dla cykli ogrzewania i chłodzenia o różnej szybkości skanowania.

W celu głębszego opisu mechanizmu obserwowanego strukturalnego przejścia fazowego wykonano pomiary szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Wykres 5.4.4a pokazuje zależność temperaturową rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej  $\epsilon'$ , gdzie obserwuje się schodkową anomalię ze znikomą histerezą termiczną w temperaturze około 261 K. Takie zachowanie wskazuje na przejście fazowe pierwszego rodzaju co jest zgodne z wynikami kalorymetrycznymi. Dodatkowo kształt tej anomalii jest charakterystyczny dla przełączników dielektrycznych.<sup>11,60,83,84,95,96</sup> Różnica pomiędzy niskim stanem dielektrycznym a wysokim stanem dielektrycznym części rzeczywistej przenikalności

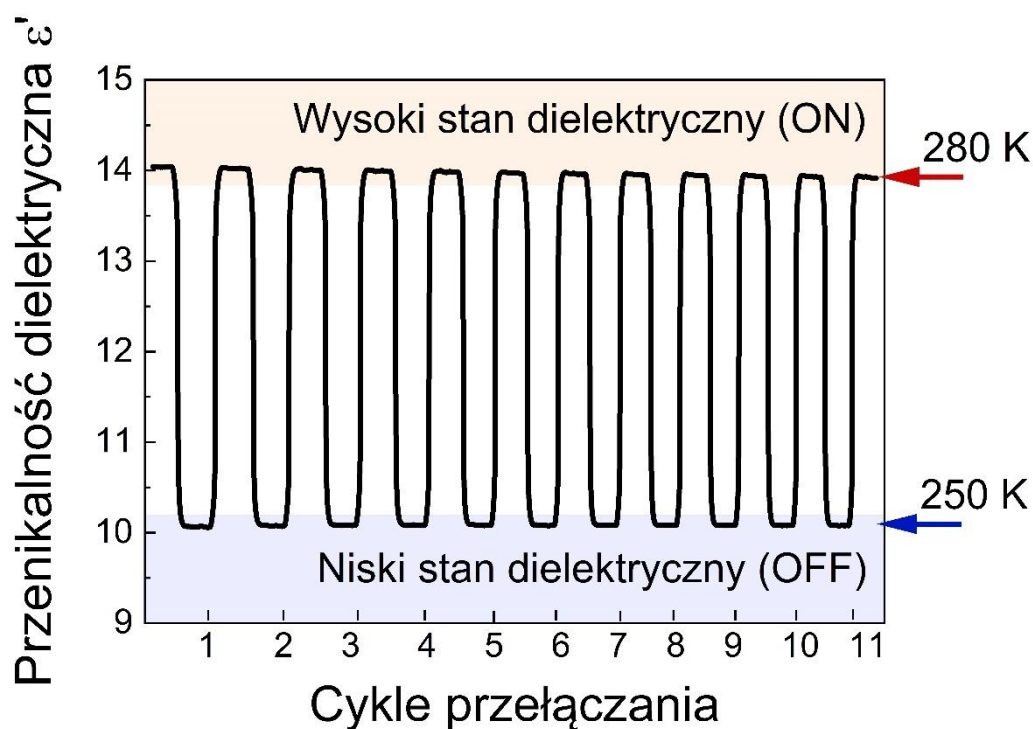
dielektrycznej wynosi około 4 (wstawka na Wykresie 5.4.4a). Opierając się na analizie Ramana wiadomo, że stopniowe obniżenie temperatury powoduje nagłe zwężenie wszystkich pasm poniżej temperatury przejścia fazowego i jest związane z gwałtownym zamarzaniem nieuporządkowanych kationów  $\text{Pyr}^+$  co potwierdza jego charakter pierwszego rodzaju i wpływa na nieciągłe zachowanie przenikalności dielektrycznej w okolicy przejścia.<sup>85</sup>



Wykres 5.4.4. Zależność temperaturowa a) przenikalności dielektrycznej i b) strat dielektrycznych zmierzonych na pastylce podczas ogrzewania. Reprezentatywne krzywe wykreślono w dekadach częstotliwości od 1 Hz do 1 MHz. Zmiany przenikalności dielektrycznej dla 0.2 MHz podczas cykli grzania i chłodzenia zostały powiększone i przedstawiono jako wstawka w oknie a).

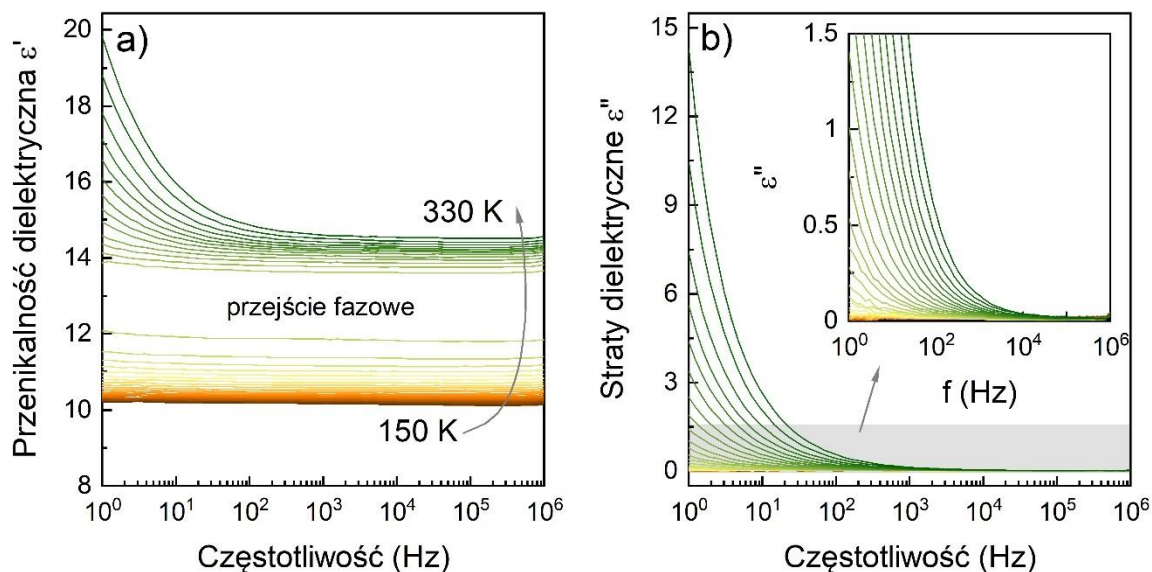
Aby sprawdzić stabilność fazową po kilku cyklach przełączania pomiędzy wysokim i niskim stanem dielektrycznym zmierzyłam przenikalność dielektryczną w funkcji czasu i temperatury. Każdy cykl

przełączania składał się ze zmiany temperatury w zakresie od 250 do 280 K z szybkością  $5 \text{ K min}^{-1}$  i po osiągnięciu zadanej temperatury (250 lub 280 K), badaną próbkę pozostawiałam na 30 minut (Wykres 5.4.5). Wyniki te wskazują na odwracalność i stabilność badanego materiału poddawanego wielokrotnemu przełączaniu temperatury. Obserwowana dyspersja częstotliwości na krzywych  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  powyżej temperatury przejścia fazowego potwierdza występowanie przewodnictwa jonowego wywołanego zmianami temperatury (Wykres 5.4.4). Jest to charakterystyczny proces dla tego typu materiału, który wpływa na wzrost wartości zespolonej przenikalności dielektrycznej w wyższych temperaturach.<sup>52,57</sup>



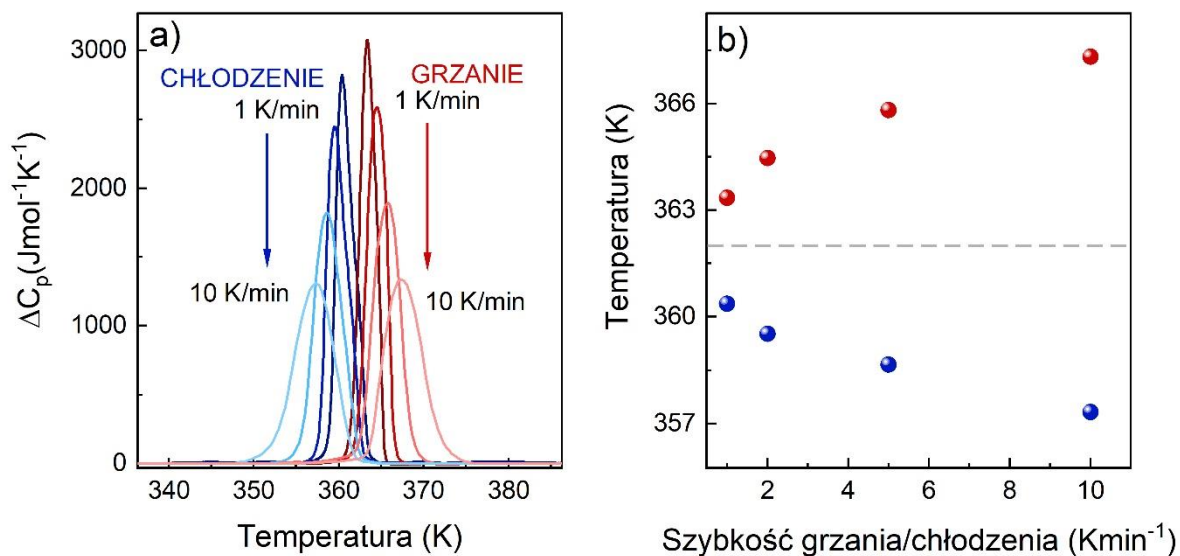
Wykres 5.4.5. Kilka cykli indukowanego temperaturą przełączania dielektrycznego pastylki  $\text{PyrPbI}_3$  dla częstotliwości 0.05 MHz.

Na zespolonej części przenikalności dielektrycznej w funkcji częstotliwości nie zaobserwowałam zmian świadczących o procesach relaksacji dielektrycznej (Wykres 5.4.6). Jednak na krzywych  $\epsilon'(f)$  widać wyraźną, skokową zmianę świadczącą o strukturalnym przejściu fazowym (Wykres 5.4.6).



Wykres 5.4.6. a) Część rzeczywista przenikalności rzeczywistej i b) straty dielektryczne w funkcji częstotliwości próbki PyrPbI<sub>3</sub> mierzone na pastylce.

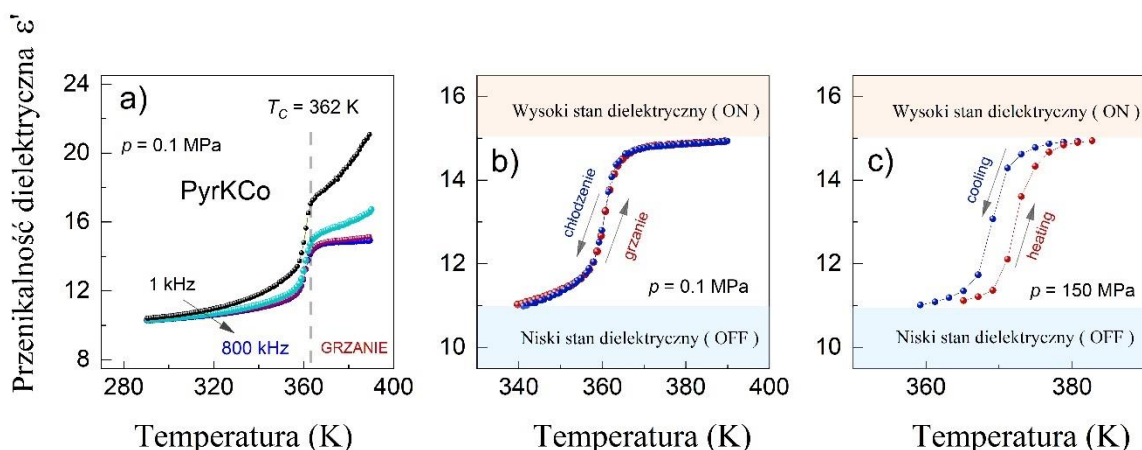
Związek PyrPbI<sub>3</sub> nie jest jedynym związkiem z kationem pirolidyniowym, w którym udowodniono przełączanie dielektryczne. M. Trzebiatowska i współautorzy w 2020 r. opublikowali pracę, w której udowodnili, że dwa związki HOIP o strukturze 3D i wzorze [(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>KM(CN)<sub>6</sub>, gdzie M = Co, Fe wykazują właściwości przełączania dielektrycznego.<sup>95</sup> Rok później przy współpracy z Uniwersytetem Śląskim w Katowicach i Instytutem Niskich Temperatur PAN we Wrocławiu przeprowadziliśmy szersze badania przełączania dielektrycznego dodatkowo sterowanego ciśnieniem związku (Pyr)[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[KCo(CN)<sub>6</sub>](PyrKCo).<sup>11</sup> Przeprowadzone przeze mnie badania kalorymetryczne potwierdziły występowanie jednej symetrycznej anomalii termicznej w temperaturze T = 365.8 K (258.7 K) podczas grzania (chłodzenia) z szybkością 5 Kmin<sup>-1</sup> (Wykres 5.4.7). Dodatkowo pomiary z różnymi szybkościami grzania i chłodzenia oraz zachowanie histerezy termicznej jest bardzo podobne do tego, które obserwowałam dla związku PyrPbI<sub>3</sub> (Wykres 5.4.2 i 5.4.3).



Wykres 5.4.7. a) Zależność temperaturowa nadwyżki pojemności cieplnej, otrzymana dla cykli ogrzewania i chłodzenia PyrKCo przy szybkościach 1, 2, 5 i 10  $\text{K min}^{-1}$ . b) Temperatury przejścia fazowego wyznaczone dla cykli ogrzewania i chłodzenia o różnej szybkości skanowania.

W kolejnym kroku przetestowaliśmy zdolność materiału jako przełącznika dielektrycznego pod wpływem temperatury. Wykres 5.4.8a przedstawia zależność temperaturową rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej pod ciśnieniem otoczenia. Dla częstotliwości 800 kHz i w temperaturze 340 K związek PyrKCo pozostaje w niskim stanie dielektrycznym (OFF) z wartościami  $\epsilon'$  bliskimi 11. Dalsze ogrzewanie prowadzi do znacznego wzrostu  $\epsilon'$ , o około 3.8, co skutkuje przejściem „w górę” do stanu o wysokiej przenikalności dielektrycznej (ON). Różnica  $\Delta \epsilon' \sim 3.8$  pomiędzy stanami ON i OFF w PyrKCo jest pod względem wielkości podobna do różnicy w perowskicie PyrPbI<sub>3</sub>. Dodatkowo mechanizm tej zmiany również jest przypisywany zamarzaniu kationów pirolidyniowych.<sup>11,95</sup> W przypadku PyrKCo podczas pomiarów przeprowadzonych w warunkach otoczenia nie wykryto histerezy pomiędzy cyklami chłodzenia i ogrzewania (Wykres 5.4.8b). Następnie sprawdziliśmy, jak zewnętrzne ciśnienie hydrostatyczne o wartości 150 MPa wpływa na przełączanie stanów dielektryka indukowanych temperaturą przy  $f = 800$  kHz (Wykres 5.4.8c). Istnieją dwie różnice pomiędzy pomiarami wykonywanymi pod wysokim ciśnieniem i w ciśnieniu otoczenia. Po pierwsze, przy 150 MPa obserwuje się znaczną histerezę temperatury wynoszącą około 3 K pomiędzy cyklami ogrzewania i chłodzenia. Po drugie, przy 150 MPa temperatura przejścia fazowego jest o około 10 K wyższa niż pod ciśnieniem otoczenia. Na podstawie badań właściwości dielektrycznych hybrydowego organiczno-nieorganicznego perowskitu PyrKCo po raz pierwszy pokazaliśmy, że nie tylko temperatura, ale także ciśnienie może być ważnym parametrem przełączania dielektryka.





Wykres 5.4.8. Zależność temperaturowa części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej w PyrKCo: a) dla częstotliwości  $f = 1$  kHz, 10 kHz, 100 kHz i 800 kHz przy ciśnieniu otoczenia oraz wybranego cyklu ogrzewania i chłodzenia dla  $f = 800$  kHz przy b) ciśnieniu otoczenia i c) 150 MPa.

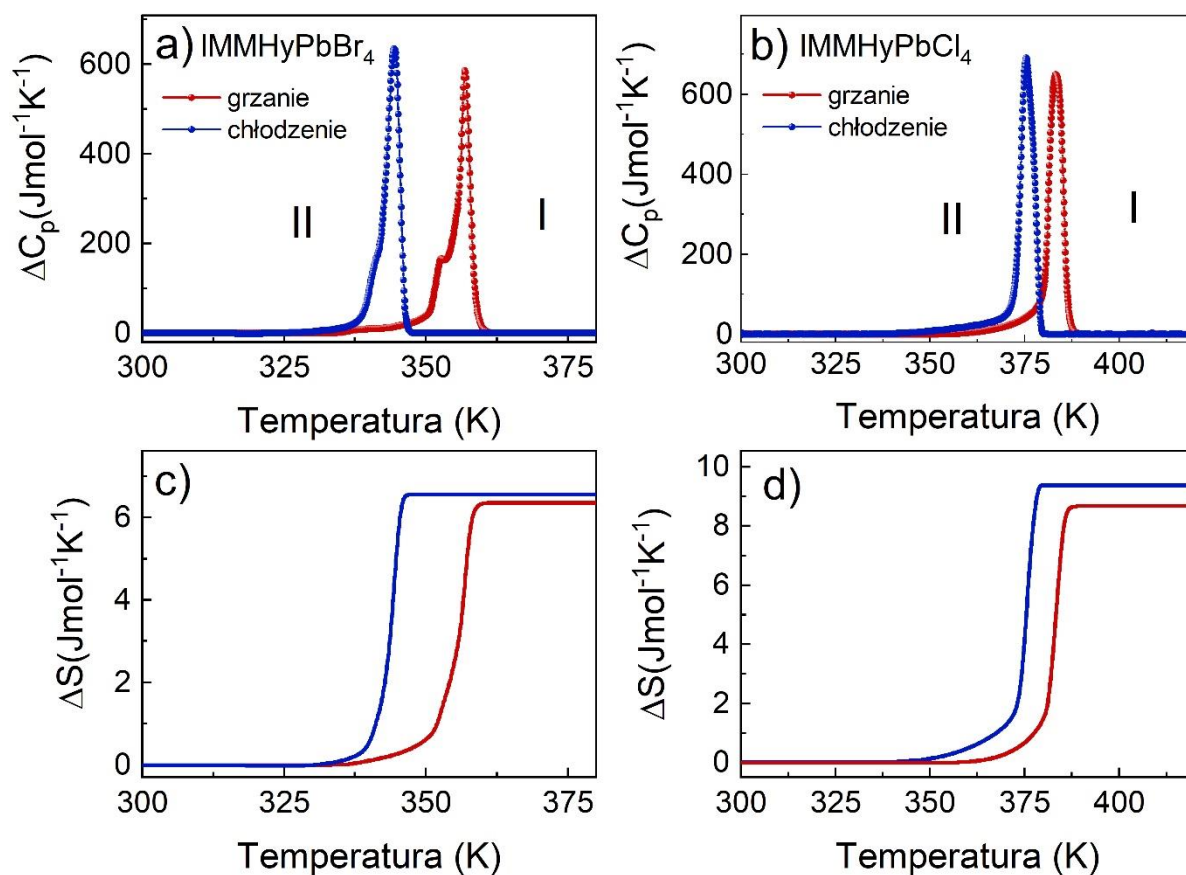
W roku 2022 M. Mączka i współautorzy opublikowali badania kolejnego nowego perowskitu cyjankowego z kationem pirolidyniowym o wzorze  $\text{Pyr}_2\text{KCr}(\text{CN})_6$ , który wykazuje termicznie sterowaną charakterystykę przełączania dielektrycznego związaną z przejściem fazowym porządek-nieporządek.<sup>97</sup> Pomimo tak dużej różnicy w składzie związku mechanizm procesu przełączania dielektryka w  $\text{Pyr}_2\text{KCr}(\text{CN})_6$  pozostaje taki sam jak w przypadku innych analogów z kationem  $\text{Pyr}^+$ , tzn. polega na wyzwoleniu ruchów kationu  $\text{Pyr}^+$  podczas przejścia porządek-nieporządek, umożliwiając przełączanie dielektryka przy ogromnej zmianie wartości przenikalności dielektrycznej ( $\Delta\epsilon' = 38.5$ ).<sup>97</sup>

Na podstawie przeglądu literatury i badaniach kalorymetrycznych oraz analizie dielektrycznej udało mi się odpowiedzieć na pytanie czy występowanie własności przełączania dielektrycznego związane jest z elementem lub/i wymiarowością struktury. Okazało się, że w ołowiu-halogenkowym perowskicie o strukturze jednowymiarowej z kationem pirolidyniowym obserwuje się stabilne przełączanie wartości przenikalności dielektrycznej. Zaskakującym okazał się fakt, że w każdym dotychczas zbadanym związku HIOP, w którym występuje kation pirolidyniowy obserwuje się podobne zachowanie, niezależnie od wymiaru i składu struktury.<sup>95,97</sup>

### 5.5. Indukowanie procesu relaksacyjnego dzięki wprowadzeniu nowego kationu w strukturę warstwową perowskitu halogenkowego

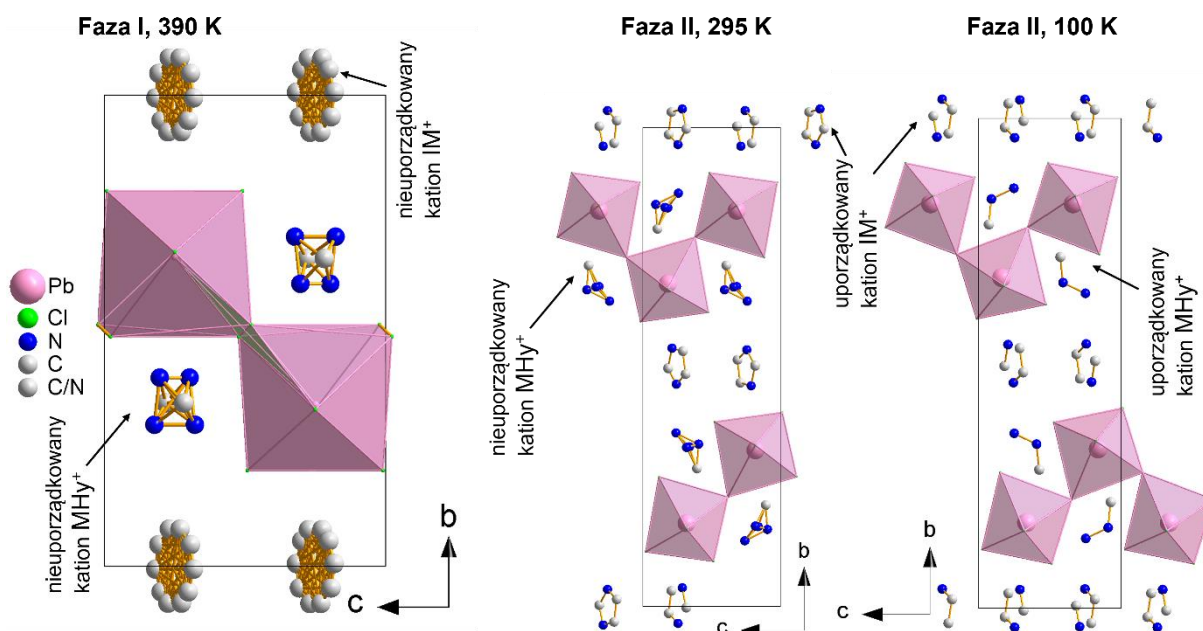
Kolejnymi związkami z rodziny LHP są dwa perowskity o strukturze dwuwymiarowej z kationem metylohydrazyniowym i imidazoiowym oraz jonami bromkowymi i chlorkowymi ( $\text{IMMHyPbBr}_4$  i  $\text{IMMHyPbCl}_4$ ). Przeprowadzone przeze mnie pomiary kalorymetryczne wykazały jedno odwracalne przejście fazowe w temperaturze 356.9 K (344.5 K) dla  $\text{IMMHyPbBr}_4$  (Wykres 5.5.1a) i 383.3 K (375.4 K) dla  $\text{IMMHyPbCl}_4$  (Wykres 5.5.1b) widoczne przy ogrzewaniu (chłodzeniu). Symetryczne, ostre piki widoczne dla  $\Delta C_p$  wykreślone jako funkcja temperatury i wyraźna histereza termiczna pomiędzy cyklami ogrzewania i chłodzenia wskazują w obu przypadkach na przemiany fazowe pierwszego rodzaju. Potwierdza to także towarzysząca nieciągła zmiana entropii ( $\Delta S$ ) (Wykres 5.5.1c i d). Zmiany  $\Delta S$  oszacowałam na  $6.6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $6.4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) dla  $\text{IMMHyPbBr}_4$  (Wykres 5.5.1c) i  $9.37 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $8.67 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) dla  $\text{IMMHyPbCl}_4$  (Wykres 5.5.1d) przy chłodzeniu (ogrzewaniu) próbki. Temperatura przejścia fazowego i oszacowana zmiana entropii są wyższe dla analogu z chlorem. Stosując równanie Boltzmanna (5.1.1), oszacowane przeze mnie  $N$  wynosi odpowiednio 2.20 i 3.09 dla  $\text{IMMHyPbBr}_4$  i  $\text{IMMHyPbCl}_4$ . Wartości te wynikają z różnicy w uporządkowaniu kationów organicznych w fazie I i II. Z przeprowadzonych badań dyfrakcji rentgenowskiej wynika, że oba materiały w fazie I posiadają

strukturę  $P2/c$  (centrosymetryczna), a w fazie II  $P2_1/c$  (centrosymetryczna).<sup>54</sup> Badania XRD wskazują, że przejścia fazowe są związane ze zmianą dynamiki kationów organicznych i w obu przypadkach są identyczne. W fazie I obydwa kationy organiczne wykazują zaburzenia dynamiczne. W fazie II wszystkie ugrupowania  $IM^+$  są dobrze uporządkowane. W temperaturze pokojowej kationy  $MHy^+$  nadal wykazują zaburzenie, które jest jednak znacznie mniejsze w porównaniu z fazą I – grupy  $CH_3$  i końcowe  $NH_2$  są uporządkowane, podczas gdy środkowy azot jest dynamicznie dzielony na trzy różne miejsca z równym prawdopodobieństwem.<sup>54</sup> Spadek temperatury zamroza jedno z trzech położzeń i przy 100 K struktura jest dobrze uporządkowana (Wykres 5.5.2).<sup>54</sup>



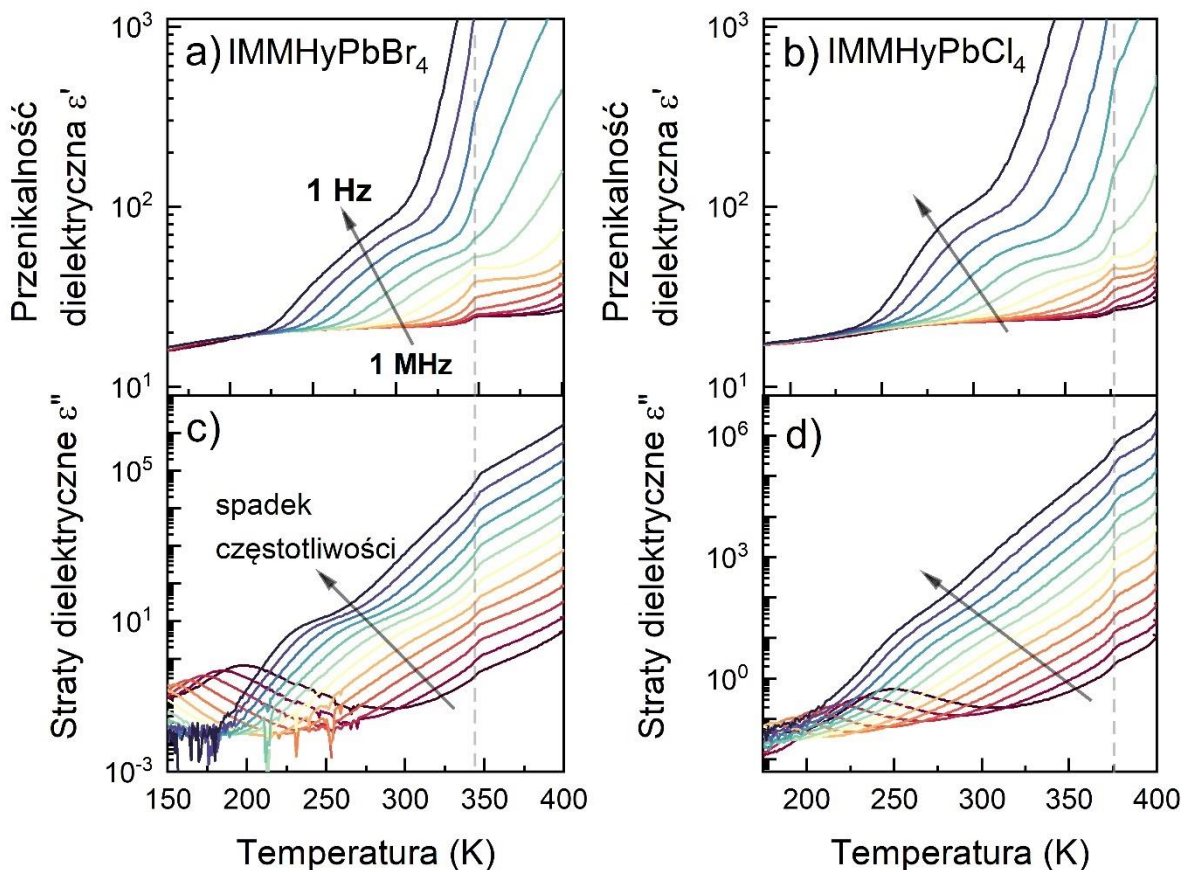
Wykres 5.5.1. Zmiany pojemności cieplnej i entropii związane z przejściem fazowym w przebiegach ogrzewania (czerwony) i chłodzenia (niebieski) dla (a i c) IMMHyPbBr<sub>4</sub> i (b i d) IMMHyPbCl<sub>4</sub>.





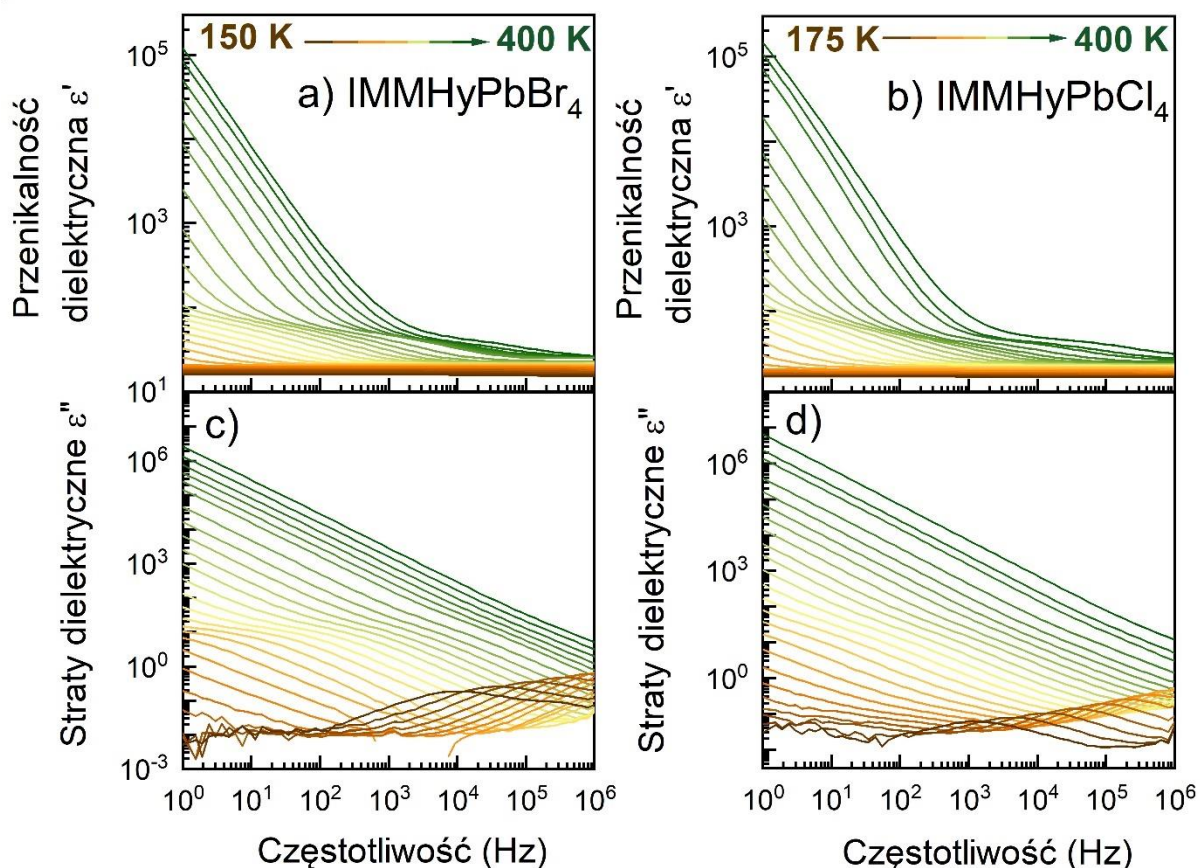
Wykres 5.5.2. Struktura kryształu IMMHyPbCl<sub>4</sub> w 390 K, 295 K i 100 K.

W celu szerszego zbadania dynamiki strukturalnej przeprowadziłam badania szerokopasmową spektroskopią dielektryczną na pastylkach. Zależność temperaturowa zespolonej przenikalności dielektrycznej  $\epsilon^*$  obu związków przedstawia wyraźne zmiany w temperaturze odpowiadającej przejściom fazowym potwierdzonej innymi eksperymentami (Wykres 5.5.3). Krzywe dielektryczne obu próbek wykazują podobne zachowanie. Powyżej 200 K zaobserwowałam silne rozproszenie częstotliwości zarówno na części rzeczywistej jak i urojonej przenikalności dielektrycznej, co jest związane z indukowaną przewodnością jonową.<sup>12,98</sup> Występowanie silnego przewodnictwa elektrycznego w pobliżu temperatury przejścia fazowego (linie przerywane na Wykresie 5.5.3) wpływa na odpowiedź dielektryczną, powodując tylko niewielkie zmiany obserwowane zarówno w rzeczywistych, jak i urojonych wartościach przenikalności dielektrycznej (Wykres 5.5.3). W badanym zakresie częstotliwości, w niskich temperaturach, anomalie wskazują na występowanie procesu relaksacji dipolowej.



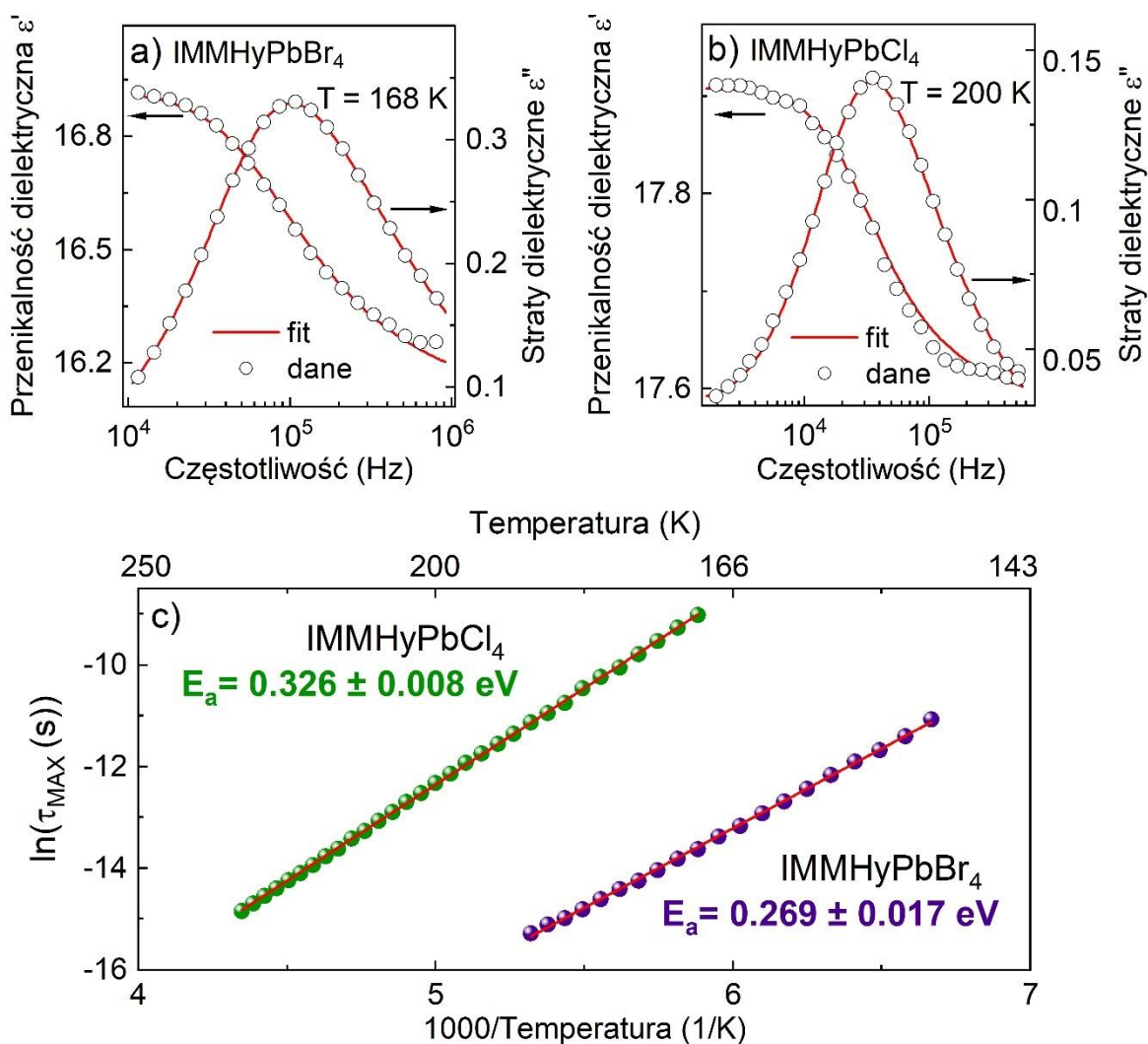
Wykres 5.5.3. Zależność temperaturowa przenikalności dielektrycznej i strat dielektrycznych dla pastylek (a i c)  $\text{IMMHyPbBr}_4$  i (b i d)  $\text{IMMHyPbCl}_4$  mierzona podczas chłodzenia. Linie przerywane odpowiadają temperaturze przejść fazowych zmierzonej za pomocą DSC. Krzywe BDS zmierzono w zakresie częstotliwości od 1MHz do 1Hz.

Dokładna analiza złożonych danych dotyczących przenikalności dielektrycznej w dziedzinie częstotliwości potwierdza, że w zakresie temperatur od 150 K (170 K) do 188 K (230 K) dla  $\text{IMMHyPbBr}_4$  ( $\text{IMMHyPbCl}_4$ ) pojawia się dobrze zdefiniowany proces relaksacji dipolowej (Wykres 5.5.4 c i d).



Wykres 5.5.4. Przedstawienie zależności częstotliwościowych zespolonych widm dielektrycznych pastylki IMMHyPbBr<sub>4</sub> w zakresie temperatur od 150 K do 400 K (a i c) oraz pastylki IMMHyPbCl<sub>4</sub> w zakresie od 175 K do 400 K (b i d).

W przypadku obu związków relaksacja ta jest widoczna jako stopniowa, schodkowa zmiana zależności częstotliwościowej przenikalności dielektrycznej  $\epsilon'$  i pik w kształcie dzwonu w widmach strat dielektrycznych  $\epsilon''$  (Wykres 5.5.5 a i b). Aby sparametryzować charakterystyczne czasy relaksacji dipolowej, dane dopasowałam za pomocą pojedynczej funkcji Havriliaka–Negamiego. W celu zrozumienia dynamiki relaksacji dla obu związków, porównałam zależne od temperatury zachowanie czasów relaksacji dielektrycznej w funkcji  $1000/\text{Temperatury}$  (Wykres 5.5.5 c). W badanym zakresie częstotliwości można rozpoznać zachowanie Arrheniusa w aktywowanym termicznie pojedynczym procesie relaksacji dipolowej dla każdej próbki. Oszacowana energia aktywacji tego procesu wynosi odpowiednio 0.269 eV i 0.326 eV dla IMMHyPbBr<sub>4</sub> i IMMHyPbCl<sub>4</sub>. Dane strukturalne wskazują, że relaksacja dipolowa może być powiązana z ruchem reorientacyjnym lub drganiem kationu MHy<sup>+</sup>.<sup>54</sup> Wyższa (mniejsza) wartość energii aktywacji dla IMMHyPbCl<sub>4</sub> (IMMHyPbBr<sub>4</sub>) jest zgodna z obecnością silniejszych (słabszych) wiązań wodorowych pomiędzy MHy<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup> (Br<sup>-</sup>), ze względu na mniejszy (większy) rozmiar jonowy Cl<sup>-</sup> (Br<sup>-</sup>), a co za tym idzie mniejszy (większy) rozmiar przerw międzywarstwowych zajmowanych przez MHy<sup>+</sup>. Otrzymane wartości energii aktywacji są zbliżone do wartości uzyskanych dla rotacji MHy<sup>+</sup> w strukturach metalowo-mrówczanowych.<sup>90</sup> Jest to również zgodne z podejrzeniem, że energia aktywacji procesu relaksacji dipolowej jest proporcjonalna do liczby zerwanych wiązań wodorowych.<sup>90</sup>



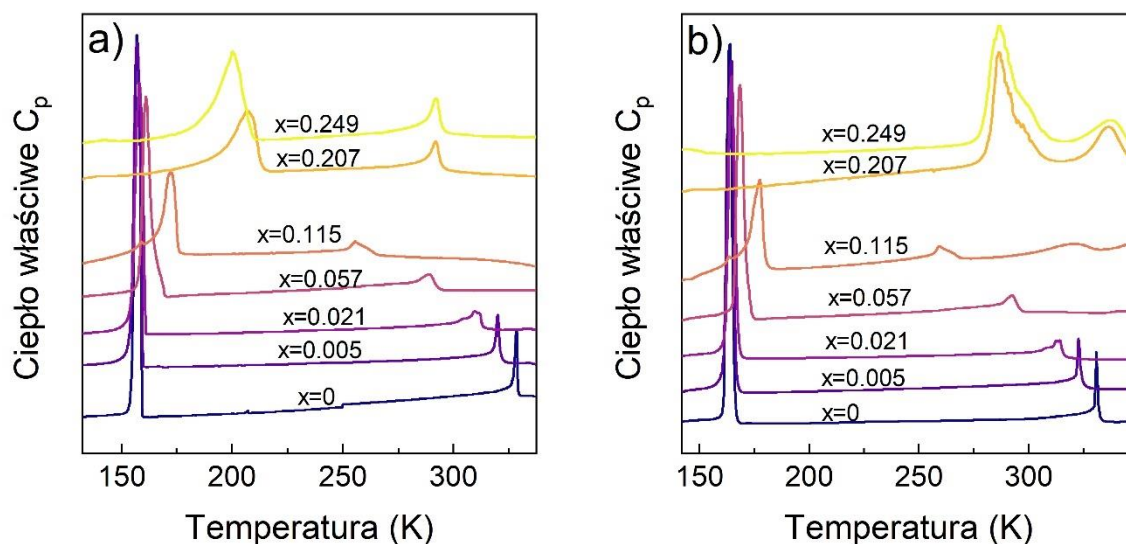
Wykres 5.5.5. Przykładowe krzywe rzeczywistej i urojonej części przenikalności dielektrycznej dopasowane za pomocą funkcji Havriliaka-Negami odpowiednio dla a) IMMHyPbBr<sub>4</sub> i b) IMMHyPbCl<sub>4</sub>. c) Mapa relaksacji, tzn.  $\ln(\tau_{\max})$  w funkcji  $1000/\text{Temperatura}$ .

## 5.6. Wpływ mieszania kationów w strukturze trójwymiarowej perowskitu na mechanizmy przemian fazowych

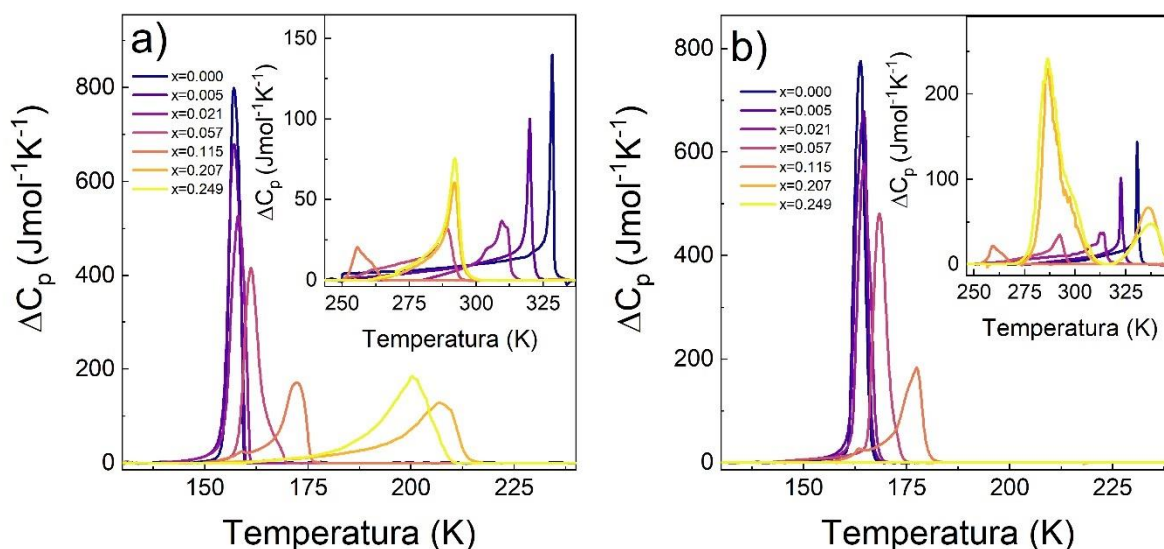
Przeprowadzono analizę badań struktury trójwymiarowej z kationami mieszanymi o wzorze MA<sub>1-x</sub>MHy<sub>x</sub>PbI<sub>3</sub>, gdzie x = 0.000; 0.005; 0.021; 0.057; 0.115; 0.207 i 0.249. Pomiar DSC MAPbI<sub>3</sub> wykazały obecność dwóch przejść fazowych odpowiednio przy T<sub>1</sub> = 328.5 K (330.9 K) i T<sub>2</sub> = 157.1 K (163.8 K) podczas chłodzenia (ogrzewania) (Wykres 5.6.1 i 5.6.2). Wyznaczone temperatury przejść fazowych są zgodne z wartościami podanymi w literaturze.<sup>34,99</sup> W przypadku próbek domieszkowanych nawet niewielkie stężenie kationu MHy<sup>+</sup> prowadzi do wyraźnego przesunięcia T<sub>1</sub>, a temperatura pierwszego przejścia fazowego wynosi odpowiednio 320.1 K (322.8 K), 310.9 K (313.6 K), 289.2 K (292.5 K) i 255.6 K (259.3 K) dla x = 0.005, 0.021, 0.057 i 0.115 w przypadku chłodzenia (grzania) układu. W przeciwieństwie do T<sub>1</sub> małe domieszkowanie MHy<sup>+</sup> prowadzi do wzrostu T<sub>2</sub> do 157.2 K (164.6 K), 158.2 K (164.8 K), 161.3 K (168.6 K) i 172.4 K (177.6 K) dla x = 0.005, 0.02, 0.057 i 0.115 podczas chłodzenia (grzania) (Wykres 5.6.1 i 5.6.2). To zachowanie jest odwrotne do obserwowanego dla MAPbI<sub>3</sub> domieszkowanego innymi kationami większymi niż MA, takimi jak EA (etyloaminowy) i GA



(guanidyniowy).<sup>34,100</sup> Na przykład dla  $MA_{1-x}EA_xPbI_3$  ( $MA_{1-x}FA_xPbI_3$ )  $T_2$  przesunęło się do około 127 K dla  $x = 0.21$ .<sup>34</sup> Natomiast dla  $MA_{1-x}GA_xPbI_3$   $T_2$  przesunęło się do 150 K przy  $x = 0.1$  i oba przejścia fazowe zostały całkowicie stłumione dla  $x = 0.2$ .<sup>100</sup> W przypadku mierzonych przez mnie próbek, gdy  $x$  wzrasta powyżej 0.2, DSC wykazuje zasadnicze zmiany w zachowaniu termicznym. Przede wszystkim  $T_1$  wykazuje wyraźne przesunięcie w stronę wyższych temperatur, tzn. do 292.0 K (336.4 K) i 292.1 K (337.6 K) odpowiednio dla  $x = 0.207$  i 0.249 podczas chłodzenia (ogrzewania) układu. Silne przesunięcie w stronę wyższych temperatur i bardzo dużą histerezę termiczną (do 86 K) zaobserwowałam także przy przejściu fazowym w niższych temperaturach, gdzie  $T_2$  wzrasta do 207.4 K (286.8 K) i 201.0 K (286.7 K) dla  $x = 0.207$  i 0.249 (Wykres 5.6.1 i 5.6.2).



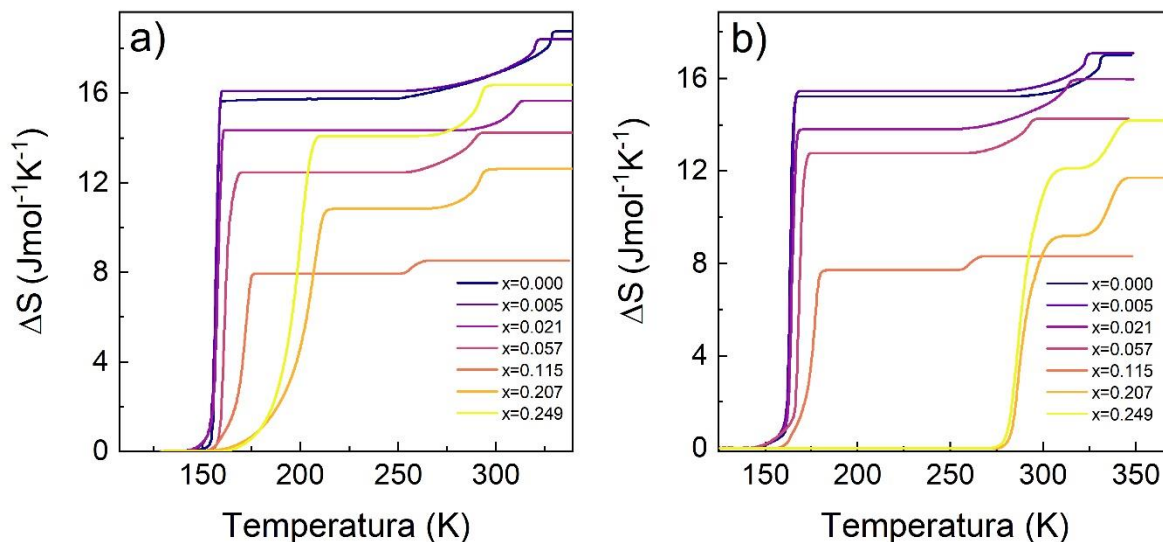
Wykres 5.6.1. Zależności temperaturowe ciepła właściwego poszczególnych składów związków  $MA_{1-x}MHy_xPbI_3$  przy a) chłodzeniu i b) grzaniu układu.



Wykres 5.6.2. Nadmiar pojemności cieplnej  $MA_{1-x}MHy_xPbI_3$  w cyklu a) ogrzewania i b) chłodzenia.

Oszacowana zmiana entropii dla związku  $MAPbI_3$  jest nieciągła i średnio wynosi  $1.57 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  dla przejścia fazowego w  $T_1$  oraz  $15.31 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  dla przejścia fazowego w  $T_2$  (Wykres 5.6.3). W połączeniu z symetrycznym i ostrym pikiem zmian ciepła właściwego w obu przejściach stwierdzam, że oba z nich mają charakter pierwszego rodzaju. Charakteryzując przejścia fazowe dla materiałów

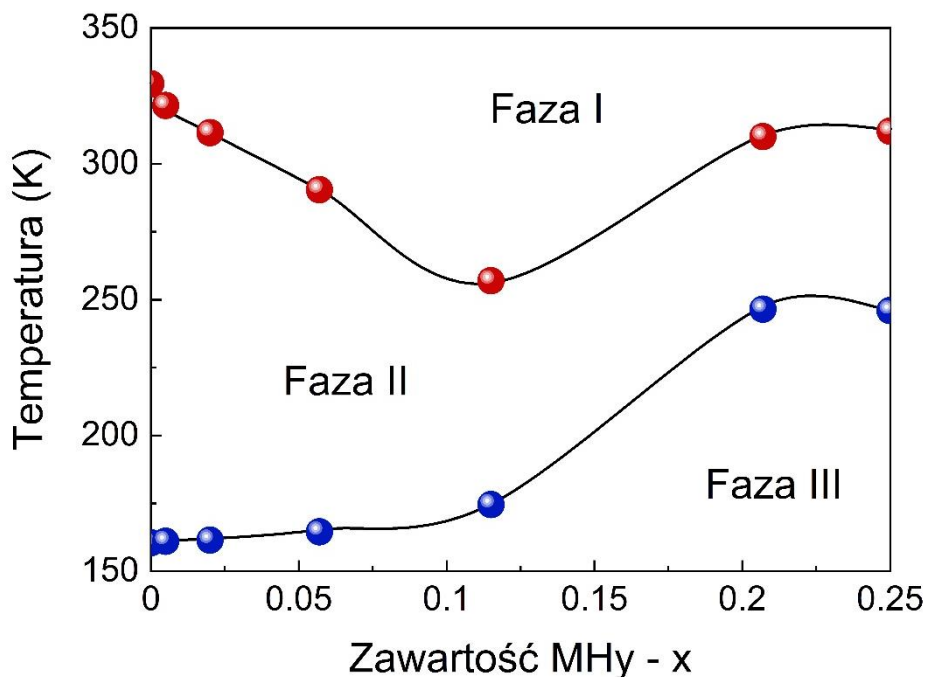
domieszkowanych, mogę stwierdzić, że dla przejść fazowych w niskich temperaturach charakter przemiany fazowej pierwszego rzędu można przypisać składom równym 0.005, 0.021 i 0.057. Przy większych domieszkach przejście fazowe zaczyna się rozmywać i wykazywać charakter przejścia drugiego rodzaju. W przypadku przejść fazowych w wyższych temperaturach rodzaj przejścia fazowego jest już dyskusyjny dla stężenia równego 0.021.



Wykres 5.6.3. Zależność temperaturowa entropii dla  $MA_{1-x}MHy_xPbI_3$  podczas a) chłodzenia i b) ogrzewania.

Co więcej, zmiana entropii w związkach domieszkowanych aż do stężenia 0.057 jest niewielka, oznacza to, że domieszkowanie  $MHy^+$  do tego poziomu ma słaby wpływ na mechanizm zmian w strukturze, ale przejścia fazowe jest znacząco stłumione dla  $x = 0.115$ , o czym świadczy około 2-krotny spadek  $\Delta S$ . Dalsze domieszkowanie prowadzi do tego, że  $\Delta S$  wzrasta i dla  $x = 0.249$  staje się porównywalne z wartością obserwowaną dla niedomieszkowanego  $MAPbI_3$  (Wykres 5.6.3). Zaobserwowane zmiany w zachowaniu termicznym sugerują, że wysokie domieszkowanie  $MAPbI_3$  za pomocą  $MHy^+$  prowadzi do znaczących zmian w mechanizmie przejść fazowych. Uzyskane wyniki podsumowałam na diagramie składu od temperatury przejść fazowych, pokazanym na wykresie 5.6.4. Warto zauważyć, że materiały  $MA_{1-x}EA_xPbI_3$  również wykazały odlegające zachowanie w przypadku dużego domieszkowania ( $x = 0.31$  i  $0.38$ ).<sup>34</sup> Jednak w tym przypadku przejście fazowe w niskiej temperaturze zostało całkowicie stłumione i zaobserwowano tylko jedną anomalię cieplną w okolicach 215–217 K.<sup>34</sup> Co więcej, anomalia ta stała się ostrzejsza w porównaniu z próbkami o  $x$  poniżej 0.2. Jest zatem jasne, że wysokie domieszkowanie  $MHy^+$  i  $EA^+$  prowadzi do bardzo różnych zmian w dynamice sieci i mechanizmie przejść fazowych  $MAPbI_3$ . Przeprowadzone badania XRD oraz spektroskopia Ramana potwierdziły, że symetria struktur niezależnie od ilości domieszkowania  $MHy^+$  jest taka sama jak w  $MAPbI_3$ <sup>55</sup>:

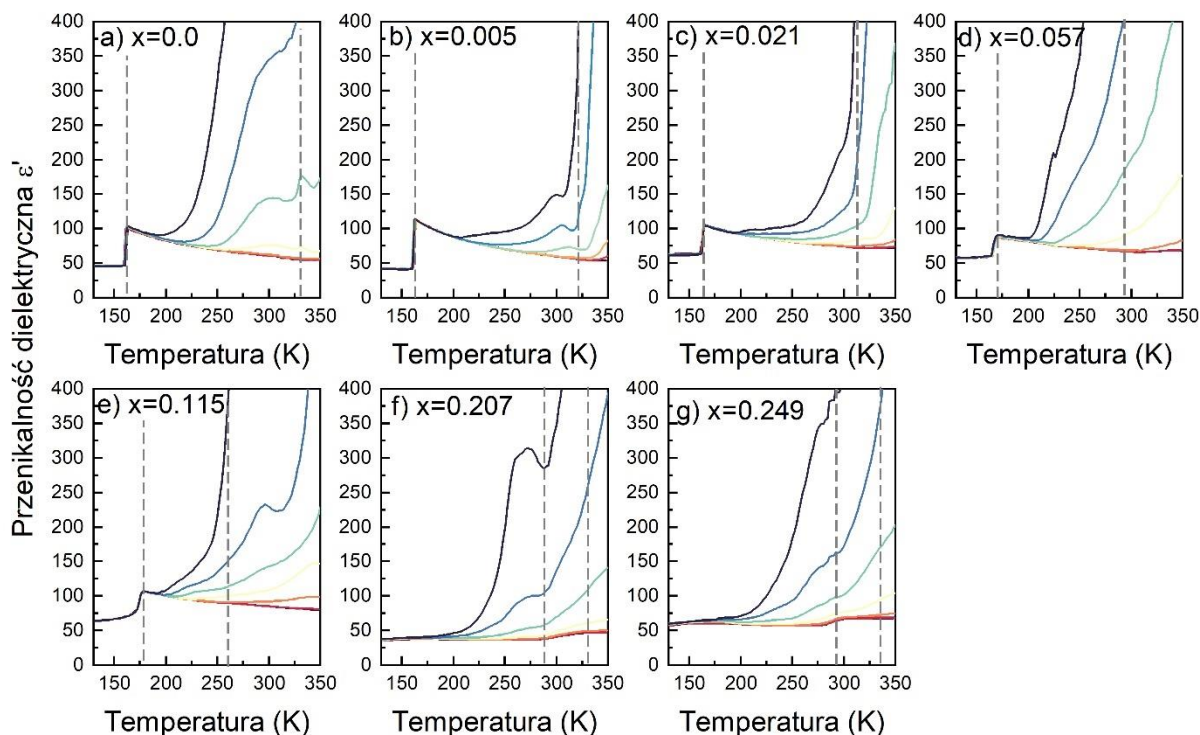
- faza I jest sześcienna o grupie przestrzennej  $Pm\bar{3}m$ ,
- faza II jest tetragonalna o grupie przestrzennej  $I4/mcm$ ,
- faza III jest rombową o grupie przestrzennej  $Pnma$ .



Wykres 5.6.4. Diagram składu od temperatury przejść fazowych  $MA_{1-x}MHy_xPbI_3$ . Kropki oznaczają średnie temperatury przejść fazowych uzyskane z danych DSC.

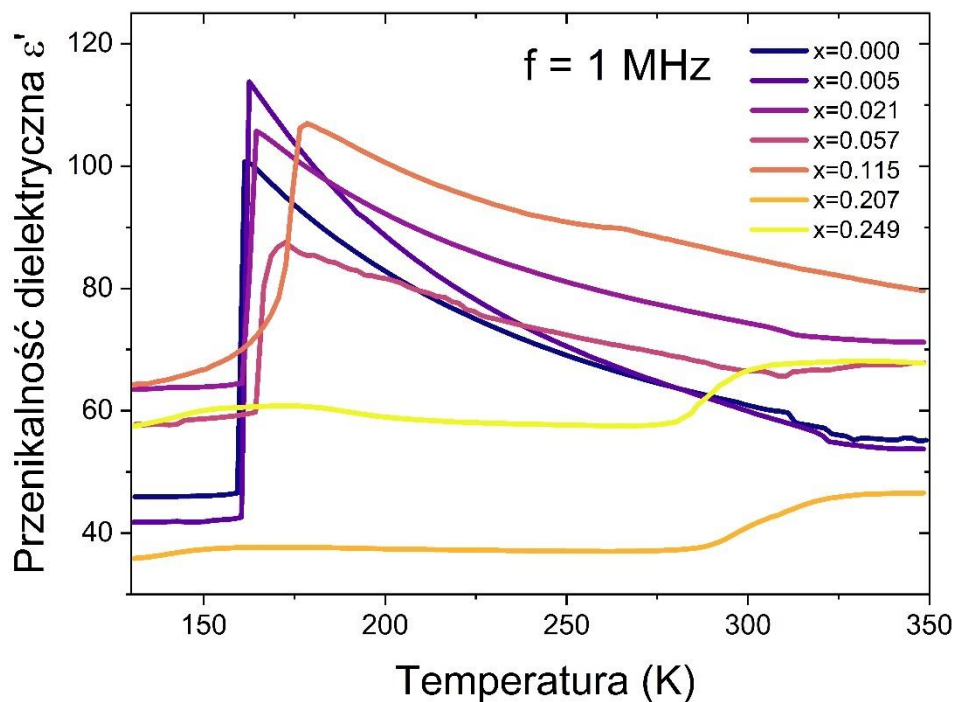
Aby uzyskać całościowy obraz wpływu domieszkowania  $MHy^+$  na dynamikę molekularną i mechanizm przejść fazowych, wyhodowane kryształy zbadano za pomocą pomiarów spektroskopii dielektrycznej. Wykresy 5.6.5 i 5.6.6 przedstawiają zależność temperaturową części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej  $\epsilon'$  dla monokryształów  $MAPbI_3$  domieszkowanych różnymi stężeniami kationu  $MHy^+$ . Dla małego stężenia  $MHy^+$  ( $x \leq 0.115$ ) zaobserwowano skokowy wzrost  $\epsilon'$  w wyniku przejścia fazowego z fazy II do III (zakres 162–177 K) (Wykres 5.6.5 a-e). Pomiar Ramana udowodnił, że te nieciągłe zmiany są związane z uporządkowaniem kationów  $MA^+$ .<sup>55</sup> Temperatury tych anomalii są zgodne z  $T_2$ , które wyznaczyłam na podstawie danych DSC. Dane dielektryczne i kalorymetryczne potwierdzają, że domieszkowanie  $MHy^+$  prowadzi do przesunięcia struktury tetragonalno-rombowej w kierunku wyższych wartości temperatur (Wykres 5.6.4). Kiedy  $x$  wzrasta do 0.207 i 0.249, ostra anomalia w  $\epsilon'$  w pobliżu 160–180 K znika, ale szeroka anomalia staje się widoczna w pobliżu 290 K (Wykres 5.6.5 f i g oraz Wykres 5.6.6). Temperatura tej anomalii jest zgodna z danymi DSC, które ujawniły obecność przejścia fazowego ze struktury rombowej do tetragonalnej w pobliżu 287 K podczas ogrzewania. Należy zauważyć, że chociaż anomalia dielektryczna w pobliżu 290 K jest przykryta przez przewodnictwo, ma ona również charakter schodkowy, w którym  $\epsilon'$  wzrasta o  $\sim 9-10$ . To zachowanie również jest wynikiem uporządkowania  $MA^+$  w fazie III (rombowej). We wszystkich badanych próbkach przejście fazowe w wysokich temperaturach jest przykryte przez przewodnictwo ujawniające się jako silna dyspersja częstotliwości, dlatego widoczny jest jedynie ślad przejścia fazowego w temperaturze  $T_1$ , obserwowany jako niewielka zmiana nachylenia  $\epsilon'(T)$  (Wykres 5.6.5).





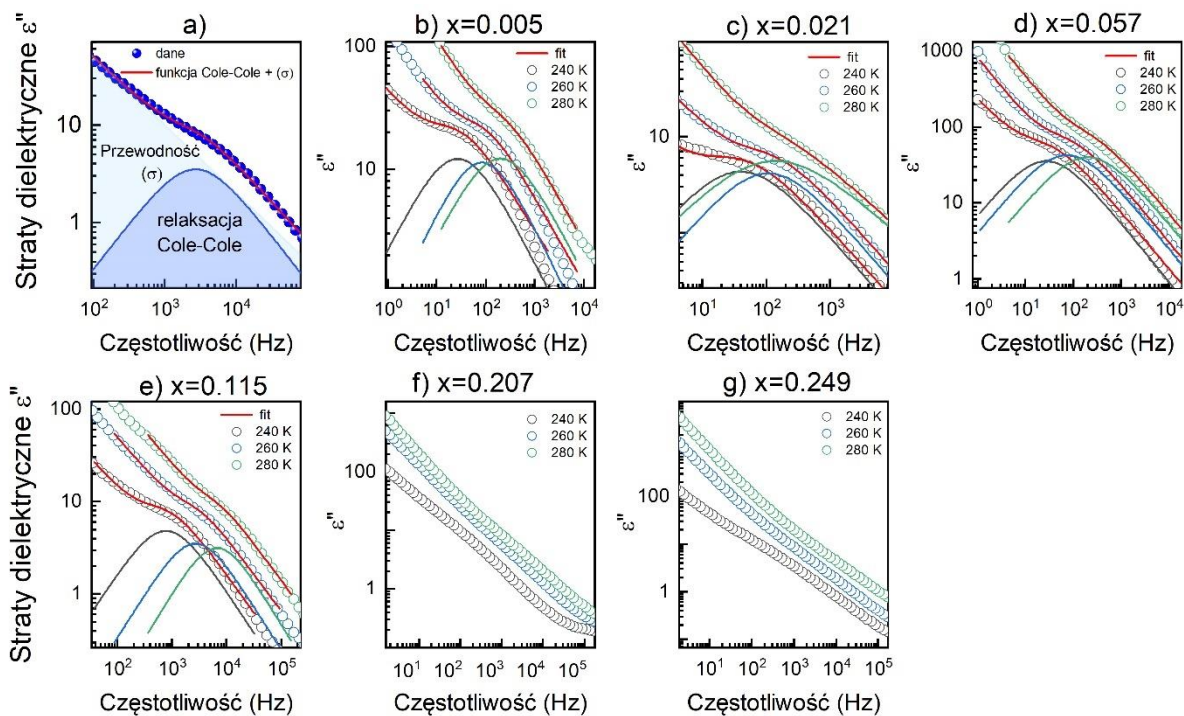
Wykres 5.6.5. Zależność temperaturowa przenikalności dielektrycznej dla monokryształów  $MA_{1-x}MHy_xPbI_3$  zmierzona podczas ogrzewania. Reprezentatywne krzywe wykreślono dla wybranych dekad częstotliwości w zakresie od 1 Hz do 1 MHz. Linie przerywane odpowiadają temperaturom przejść fazowych uzyskanych z pomiarów DSC.

Na wykresie 5.6.6. przedstawiono porównanie krzywych zmierzonych w częstotliwości 1MHz, w funkcji temperatury. Pokazuje on wyraźne zmiany w odpowiedzi dielektrycznej dla wysokich stężeń  $MHy^+$  ( $x = 0.207$  i  $0.249$ ). Brak charakterystycznych zależności pomiędzy wartościami  $\epsilon'$  jest spowodowany trudnością w obliczeniu wymiarów monokryształów, wynikających z powodu ich nieregularnych kształtów, które znacząco wpływają na wartości  $\epsilon'$ .

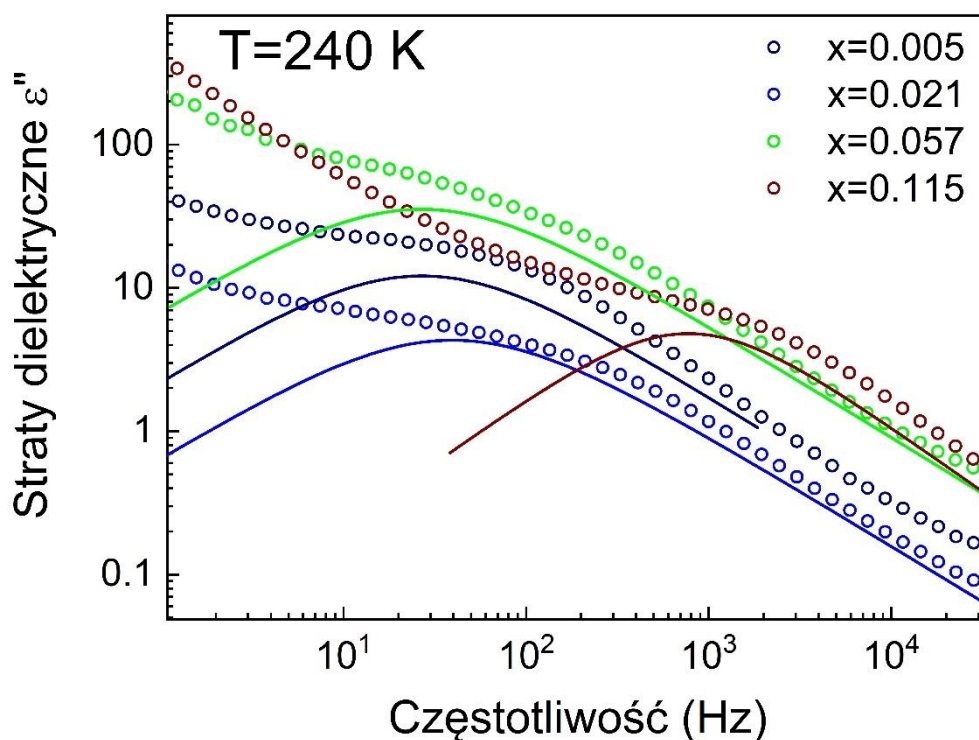


Wykres 5.6.6. Porównanie przenikalności dielektrycznej mierzonej przy 1 MHz dla wszystkich badanych składów.

Dokładniejszy opis dynamiki strukturalnej można uzyskać z analizy widm dielektrycznych w dziedzinie częstotliwości (Wykres 5.6.7). Bliższa analiza złożonej przenikalności dielektrycznej w funkcji częstotliwości ujawnia, że nawet niewielka ilość domieszki  $\text{MHy}^+$  w  $\text{MAPbI}_3$  indukuje ślad procesu relaksacji dipolowej w niskich temperaturach (Wykres 5.6.7). Warto zauważyć, że dla  $\text{MAPbI}_3$ , w badanym zakresie częstotliwości, nie zaobserwowałam zmian, które wskazywałyby na proces relaksacji dipolowej powyżej 200 K, co jest zgodne z literaturą.<sup>34,101–103</sup> W celu oszacowania charakterystycznego czasu relaksacji dipolowej dane parametryzowałam w pobliżu śladu obserwowanego piku za pomocą pojedynczej funkcji Cole–Cole, uwzględniając człon wynikający z przewodności materiału. Analiza przedstawionych wyników pokazuje, że maksimum funkcji Cole – Cole w 240 K występuje w podobnych częstotliwościach dla składów  $x \leq 0.057$ , a następnie przesuwa się w stronę wyższych częstotliwości (dla  $x = 0.115$ ) i zanika dla  $x \geq 0.207$  (Wykres 5.6.8). Zachowanie to jest związane ze znaczącymi zmianami wynikającymi z ruchów kationów organicznych w domieszkowanych materiałach.<sup>55</sup>

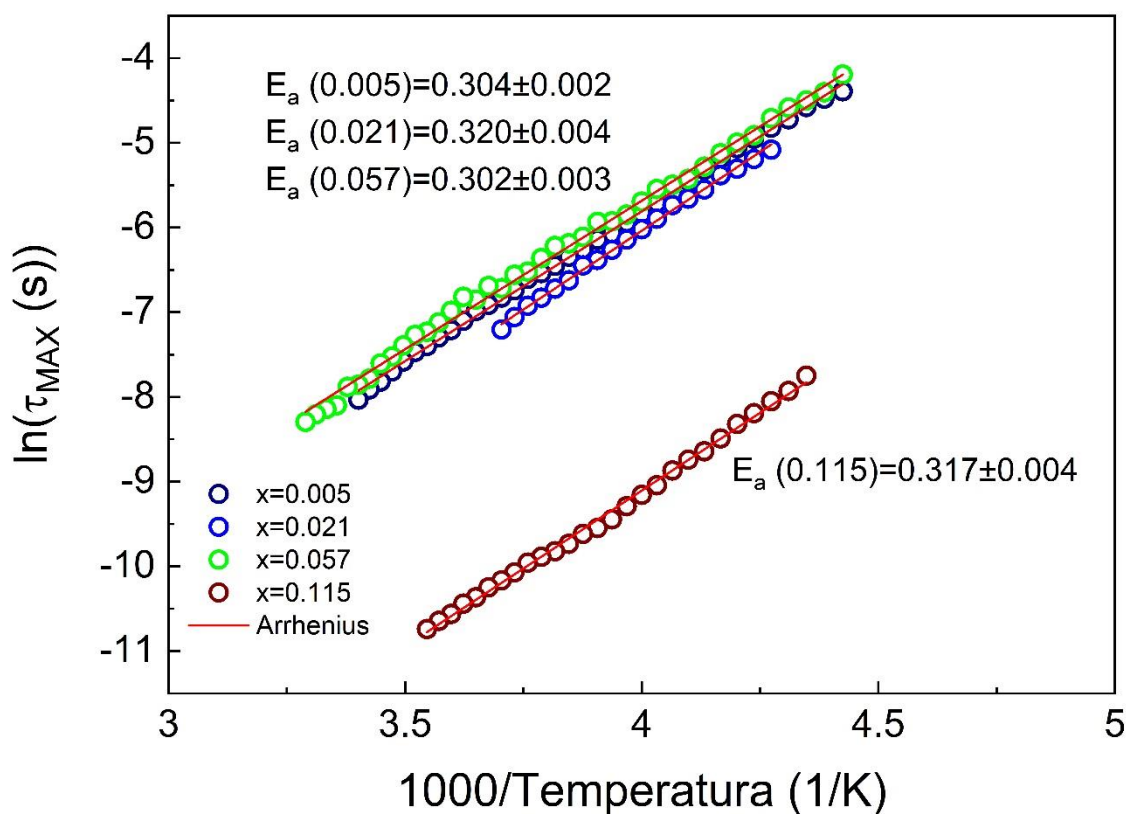


Wykres 5.6.7. a) Schemat dopasowania przykładowej krzywej funkcją Cole–Cole. b) – e) Dopasowane krzywe strat dielektrycznych w funkcji częstotliwości dla próbek o niskim poziomie domieszkania. f) – g) Krzywe dielektryczne w funkcji temperatury dla próbek o wysokim stopniu domieszkania.



Wykres 5.6.8. Krzywe dielektryczne w funkcji częstotliwości dla wybranych związków  $MA_{1-x}MH_xPbI_3$ . Linie ciągłe przedstawiają dopasowanie Cole’a-Cole’a po odjęciu przewodności.

W badanym zakresie temperatur czasy relaksacji ( $\tau$ ) wykazują tendencje liniowe w funkcji odwrotnej temperatury ( $1000/\text{Temperatura}$ ) (Wykres 5.6.9). Dlatego można je modelować za pomocą zależności Arrheniusa (Równanie 5.2.4). Szacowane energie aktywacji obserwowanego procesu relaksacji dipolowego dla zmierzonych materiałów wynoszą w przybliżeniu 0.3 eV (Wykres 5.6.9). Oszacowana wartość jest trzykrotnie wyższa niż energia aktywacji procesu relaksacji związana z obrotami  $\text{MA}^+$ , opisana wcześniej w czystym  $\text{MAPbI}_3$  oraz domieszkowanym  $\text{EA}^+$  lub  $\text{FA}^+$ .<sup>34,104</sup> Ponadto zakresy temperatur i częstotliwość obserwowanych procesów są znacząco odmienne niż w przypadku czystego i domieszkowanego  $\text{EA}^+$  lub  $\text{FA}^+$   $\text{MAPbI}_3$ . Natomiast podobną wartość  $E_a$ , tzn. 0.27 i 0.33 eV uzyskałam dla związków mieszanych  $\text{IMMHyPbBr}_4$  i  $\text{IMMHyPbCl}_4$ , w których proces relaksacji wynikał z ruchów kationu  $\text{MHy}^+$ . Zakładam zatem, że proces relaksacji obserwowany w próbkach  $\text{MA}_{1-x}\text{MHy}_x\text{PbI}_3$  ma inne pochodzenie niż ten obserwowany dla czystego  $\text{MAPbI}_3$ . Co więcej, proces ten najprawdopodobniej jest powiązany z ruchami  $\text{MHy}^+$ . Warto zauważyć, że czasy relaksacji próbki  $x = 0.115$  gwałtownie się zmniejszyły (Wykres 5.6.9), prawdopodobnie ze względu na wzrost siły wiązania między kationem a strukturą jodu ołowiu, co potwierdziły badania Ramana.<sup>55</sup>



Wykres 5.6.9. Odwrotna zależność temperaturowa czasu relaksacji zachodzącego procesu. Czerwona linia oznacza dopasowanie równaniem Arrheniusa.

Zaprezentowane wyniki udowadniają, że domieszkowanie kationem  $\text{MHy}^+$  związku  $\text{MAPbI}_3$  ma znaczący wpływ na występujące przejścia fazowe a tym samym na stabilność faz krystalicznych i mechanizm obserwowanych relaksacji dipolowej.

## 6. Wnioski

W niniejszej rozprawie doktorskiej zbadałam i przeanalizowałam właściwości termodynamiczne i dielektryczne związków z rodziny ołowiowo-halogenkowych perowskitów. Przeprowadzone przeze mnie badania skupiają się na podklasie perowskitów, które wykazują szereg niezwykłych właściwości. Poprzez wykonane pomiary udało mi się pokazać różnorodność właściwości fizykochemicznych takich jak: indukowanie procesów relaksacyjnych, występowanie polaryzacji spontanicznej, przełączanie przenikalności dielektrycznej czy indukowanie przewodnictwa jonowego. Wszystkie powyższe wyniki pokazują różnorodność jaką daje nam modyfikacja struktur perowskitu. Wykorzystanie przestrzeni kompozycyjnej związków poprzez mieszanie dwóch kationów czy zmianę halogenku wpływają na strukturę krystaliczną niosąc za sobą konsekwencje w postaci zmiany dynamiki struktury, która jest ściśle związana z mechanizmami przemian fazowych. Zastosowanie kationów posiadających moment dipolowy, takich jak  $MHy^+$  i  $ISO^+$  pozwala na obserwowanie takich właściwości jak polarność, a w tym piroelektryczność i ferroelektryczność. Większość właściwości, które udało mi się pokazać, jest następstwem zachowania kationów organicznych w zależności od temperatury. Dlatego z punktu widzenia przyszłych zastosowań związków o strukturze perowskitu ważna jest optymalizacja ich składu. Dodatkowo ograniczenie wymiarowości w strukturach niskowymiarowych perowskitu implikuje nowe zachowania dielektryczne w porównaniu z ich trójwymiarowymi odpowiednikami oraz jeszcze bardziej poszerza możliwości kompozycyjne.

Wykorzystując różnorodne metody badawcze, takie jak pomiary kalorymetryczne, dielektryczne i nieliniowe pomiary elektryczne, zmierzyłam i przeanalizowałam warstwowy halogenek ołowiu o strukturze perowskitu z kationem  $MHy^+$  ( $MHy_2PbBr_4$ ). Przeprowadzone przeze mnie pomiary kalorymetryczne potwierdziły wystąpienie dwóch przejść fazowych. Poszukiwane właściwości ferroelektryczne, a tym samym piroelektryczne fazy w temperaturze pokojowej potwierdziłam na podstawie pomiarów przełączania prądu piroelektrycznego, pomiarów dielektrycznych i pomiarów pętli histerezy. Dzięki połączeniu tych technik eksperymentalnych jednoznacznie udowodniłam właściwości ferroelektryczne w materiale  $MHy_2PbBr_4$ . Istotnym aspektem tych badań jest to, że właściwości ferroelektryczne występują poniżej temperatury 350 K, co czyni je potencjalnie atrakcyjnymi dla przyszłego wykorzystania w technologii.

Kolejnym godnym uwagi materiałem jest dwuwymiarowy halogenek ołowiu z kationem  $MHy^+$  ( $MHy_2PbCl_4$ ). W moich badaniach nad tym związkiem wykorzystałam technikę kalorymetrii różnicowej, co pozwoliło mi jednoznacznie potwierdzić obecność dwóch przejść fazowych. Analiza strukturalna wykazała, że faza w niskiej temperaturze ma charakter polarny, a moje pomiary prądu piroelektrycznego jednoznacznie potwierdziły piroelektryczność tego materiału. Dodatkowo podjęłam próby zmierzenia pętli histerezy. Niemniej jednak, okazało się, że w tym materiale polaryzacja w zależności od przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego jest funkcją liniową, co jedynie potwierdziło jego właściwości piroelektryczne. Zmierzone przeze mnie krzywe dielektryczne ujawniły występowanie procesu dielektrycznego. Do jego modelowania użyłam funkcji Havriliak–Negami, dzięki niej mogłam oszacować energię aktywacji występującego procesu, którego wartość była związana z procesem przewodnictwa jonowego. Dodatkowo dzięki obliczeniom teoretycznym przy użyciu równania Clausiusa-Clapeyrona, danych kalorymetrycznych oraz informacji strukturalnych byłam w stanie oszacować zależność między zmianą ciśnienia a zmianą temperatury podczas przejścia fazowego. Uzyskane wyniki dowiodły, że związek ten jest interesującym materiałem wrażliwym zarówno na zmiany ciśnienia, jak i temperatury, a występująca faza polarna w niskich temperaturach może być przesunięta za pomocą ciśnienia w stronę wyższych temperatur. Dowodzi to, że właściwości

piroelektryczne w przedstawionym związku można w łatwy sposób przesunąć w stronę wyższych temperatur, co jest znaczące z punktu widzenia przyszłych zastosowań technologicznych.

Kolejnymi materiałami, które wniosły dużą ilość informacji do aktualnego stanu wiedzy była synteza mieszanych, trójwymiarowych halogenków ołowiu z kationem  $MA^+$  i  $MHy^+$  ( $MA_{1-x}MHy_xPbI_3$ , gdzie  $x = 0.000; 0.005; 0.021; 0.057; 0.115; 0.207$  i  $0.249$ ). Badania kalorymetryczne udowodniły, że temperatura przejścia fazowego z fazy III rombowej do fazy II tetragonalnej przesunęła się w stronę wyższych temperatur (dla  $x \leq 0.115$ ), co jest zachowaniem do tej pory niespotykanym w mieszkankach innych kationów z  $MAPbI_3$ . Zachowanie to jest najprawdopodobniej związane z niezwykłą właściwością  $MHy^+$ , jaką jest jego zdolnością do tworzenia wiązań koordynacyjnych  $Pb - N$ , co sprzyja silniejszym zniekształceniom jednostek oktaedrycznych. Poziom domieszkowania powyżej  $x = 0.2$  prowadzi do znaczących zmian w zachowaniu termicznym i dielektrycznym, które wskazują na zmianę mechanizmu przejść fazowych. Dodatkowo przeprowadzone przeze mnie badania spektroskopii dielektrycznej dla małych domieszek  $MHy^+$  (do  $x = 0.115$ ) ujawniły występowanie procesu relaksacyjnego w badanym reżimie częstotliwości, związanego z ruchami kationu  $MHy^+$ . Badania kalorymetryczne pozwoliły na stworzenie diagramu fazowego (temperatura przejścia fazowego w funkcji stężenia domieszki  $MHy^+$ ) z dodatkowo wyznaczoną strukturą w każdej fazie. Pozwoliło to odpowiedzieć mi na pytanie, jak przez syntezę i mieszanie kationów LHPs uzyskać lepsze właściwości elektryczne i termodynamiczne tych związków, a co za tym idzie przesunąć temperaturę fazy strukturalnej w stronę niższych/wyższych temperatur. Dodatkowo mieszanie dwóch kationów potwierdza, że materiały te dają niezwykle potencjał dostrajania właściwości termicznych, dielektrycznych i optycznych.

Ostatnimi materiałami z mieszanymi kationami  $MHy^+$  i  $IM^+$  są warstwowe związki  $IMMHyPbBr_4$  i  $IMMHyPbCl_4$ , w których udowodniłam istnienie jednego przejścia fazowego pierwszego rodzaju typu porządek-nieporządek. Wykonane przeze mnie badania dielektryczne wykazały pojedynczy proces relaksacji dipolowej w niskim zakresie temperatur od 150 K (170 K) do 188 K (230 K) dla  $IMMHyPbBr_4$  ( $IMMHyPbCl_4$ ), pochodzący ze stopniowego uporządkowania pozycji kationu  $MHy^+$ .

Wszystkie powyżej opisane pomiary dowodzą, że kation  $MHy^+$  znacząco wpływa na występowanie fazy polarnej w warstwowych i trójwymiarowych halogenkach ołowiu o strukturze perowskitu, co więcej fazę tę można wymusić lub przesunąć do wyższych temperatur za pomocą ciśnienia, lub domieszkowania. Patrząc na dotychczasowe badania niedomieszkowanych związków z kationem  $MHy^+$ , które zebrałam w Tabeli 2.1, można stwierdzić, że kation ten dzięki wbudowanemu momentowi dipolowemu sprzyja powstawaniu fazy polarnej w każdym z tych związków. Należy podkreślić fakt, że opisane materiały zostały wysyntezywane po raz pierwszy, a dzięki dokładnej analizie właściwości podstawowych (termodynamicznych, dielektrycznych i optycznych) opublikowano je w wiodących czasopiśmie z listy ministerialnej. Połączenie technik eksperymentalnych takich jak pomiary dyfrakcji rentgenowskiej, generowanie drugiej harmonicznej oraz przeprowadzonych przeze mnie pomiarów kalorymetrycznych, pomiarów spektroskopii dielektrycznej, pomiarów prądu piroelektrycznego i pomiarów pętli histerezy dają niepodważalne argumenty na występowanie w tych materiałach poszukiwanych przez naukowców właściwości ferroelektrycznych oraz piroelektrycznych, które mogą mieć przełomowe znaczenie w rozwoju technologii optoelektroniki na bazie perowskitów.

Dodatkowym aspektem, który wzbudził moje zainteresowanie badawcze był temat przełączania dielektrycznego, a w szczególności dostarczenie dowodów, czy występowanie tych własności związane jest z elementem lub/i wymiarowością struktury. Po przeprowadzonych przeze mnie badaniach kalorymetrycznych i analizie dielektrycznej udało mi się odpowiedzieć na to pytanie. Opisane badania pokazują, że w halogenku ołowiu o strukturze trójwymiarowej i jednowymiarowej z kationem pirolidyniowym obserwuje się stabilne przełączanie wartości przenikalności dielektrycznej. Zaskakującym okazał się fakt, że w każdym dotychczas zbadanym związku o strukturze perowskitu,

w którym występuje kation pirolidyniowy obserwuje się podobne zachowanie, niezależnie od wymiaru struktury i składu chemicznego.

Drugim związkiem wykazującym przełączanie dielektryczne jest perowskit ołowiowo-halogenkowy z kationem isopropylamoniowym (ISOPrPbI<sub>3</sub>), w którym udowodniłam istnienie dwóch przemian fazowych pierwszego rodzaju. Dzięki bliskiej odległości występujących po sobie przejść fazowych, związek ten wykazuje odwracalne, indukowane temperaturą trójstanowe przełączanie dielektryka pomiędzy niskim ( $\epsilon' = 32$  w 250 K), pośrednim ( $\epsilon'$  około 35 w 270 K) i wysokim ( $\epsilon' = 38$  przy 295 K) stanem dielektrycznym. Co oznacza pierwszy zaobserwowany przypadek przełączania dielektryka pomiędzy trzema fazami, w wąskim zakresie temperatur, w pobliżu temperatury pokojowej. Dodatkowo występująca faza polarna w najniższej temperaturze ujawniła występowanie własności piroelektrycznych. Pomiar dielektryczny pokazały również, że związek wykazuje inną odpowiedź dielektryczną w dwóch badanych przeze mnie kierunkach, co oznacza, że jest anizotropowy. Dodatkowo badania dielektryczne w stałym polu elektrycznym ujawniły indukowany proces relaksacyjny związany z dynamiką reorientacyjną kationów ISOPr<sup>+</sup>. Dzięki przeprowadzonym pomiarom związek ten jest kandydatem na stabilny przełącznik dielektryczny pomiędzy fazą polarną-niecentrosymetryczną i centrosymetryczną w wąskim przedziale temperatur.

Podsumowując, przeprowadzone badania poszerzają wiedzę z zakresu poznania właściwości fizykochemicznych nowych związków HOIP jako potencjalnych kandydatów do zastosowania w optoelektronice. Po czterech latach badań nad związkami zawierającymi kation MHy<sup>+</sup>, mogę śmiało postawić tezę, że większość związków, które zostały wysyntezywane wyłącznie z użyciem tego kationu, wykazuje fazę polarną. Co więcej, potwierdza to teorie postawioną w literaturze, że ogromne znaczenie na występowanie tych właściwości wpływ ma zastosowany kation organiczny, ponieważ właściwości te są uwarunkowane jego ruchem w sieci krystalicznej. Nie ma wątpliwości, że dotychczas przeprowadzone badania są nowatorskie i wnoszą informację z zakresu nauk podstawowych silnie poszerzając wątek HOIP i pozwalają na udoskonalanie ich właściwości poprzez łatwą modyfikację ich składu i wymiar struktury.



Wyniki zawarte w rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w poniższych czasopismach:

1. Mirosław Mączka, Jan K. Zaręba, Anna Gągor, Dagmara Stefańska, Maciej Ptak, Krystian Roleder, Dariusz Kajewski, Andrzej Soszyński, **Katarzyna Fedoruk**, Adam Sieradzki, *[Methylhydrazinium]<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>, a ferroelectric hybrid organic-inorganic perovskite with multiple nonlinear optical outputs*. Chemistry of Materials. 2021, vol. 33, nr 7, s. 2331-2342.
2. **Katarzyna Fedoruk**, Dawid Drozdowski, Mirosław Mączka, Jan K. Zaręba, Dagmara Stefańska, Anna Gągor, Adam Sieradzki, *[Methylhydrazinium]<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub>, a two-dimensional perovskite with polar and modulated phases*. Inorganic Chemistry. 2022, vol. 61, nr 39, s. 15520-15531.
3. **Katarzyna Fedoruk**, Szymon J. Zelewski, Jan K. Zaręba, Maciej Ptak, Mirosław Mączka, Adam Sieradzki, *Getting the details right: optical, dielectric, and vibrational outcomes of structural phase transition in one-dimensional pyrrolidinium lead iodide and the role of defects*. Journal of Materials Chemistry C. 2022, vol. 10, nr 29, s. 10519-10529.
4. Dawid Drozdowski, **Katarzyna Fedoruk**, Adam Kabański, Mirosław Mączka, Adam Sieradzki, Anna Gągor, *Broadband yellow and white emission from large octahedral tilting in (110)-oriented layered perovskites: imidazolium-methylhydrazinium lead halides*. Journal of Materials Chemistry C. 2023, vol. 11, nr 14, s. 4907-1495.
5. Mirosław Mączka, Maciej Ptak, **Katarzyna Fedoruk**, Dagmara Stefańska, Anna Gągor, Jan K. Zaręba, Adam Sieradzki, *The lattice symmetrization worked, but with a plot twist: effects of methylhydrazinium doping of MAPbI<sub>3</sub> on phase transitions, cation dynamics and photoluminescence*. Journal of Materials Chemistry C. 2024, vol. 12, nr 4, s. 1396-1405.
6. **Katarzyna Fedoruk-Piskorska**, Jan Zaręba, Szymon Zelewski, Anna Gągor, Mirosław Mączka, Sławomir Drobczyński, Adam Sieradzki, *Three-State Dielectric Switching Within a Narrow Temperature Range in Isopropylammonium Lead Iodide, A One-Dimensional Perovskite with Polar Phase*, ACS Applied Materials & Interfaces, (zaakceptowana)

Pozostałe publikacje naukowe:

7. Dawid Drozdowski, Anna Gągor, Dagmara Stefańska, Jan K. Zaręba, **Katarzyna Fedoruk**, Mirosław Mączka, Adam Sieradzki, *Three-dimensional methylhydrazinium lead halide perovskites: structural changes and effects on dielectric, linear, and nonlinear optical properties entailed by the halide tuning*. Journal of Physical Chemistry C. 2022, vol. 126, nr 3, s. 1600-1610.
8. Mirosław Mączka, Szymon Sobczak, Maciej Ptak, Szymon Smółka, **Katarzyna Fedoruk**, Filip Dybała, Artur P Herman, Waldeci Paraguassu, Jan K Zaręba, Robert Kudrawiec, Adam Sieradzki, Andrzej Katrusiak, *Revisiting a (001)-oriented layered lead chloride templated by 1, 2, 4-triazolium: structural phase transitions, lattice dynamics and broadband photoluminescence*, Dalton Trans., 2024,
9. Jan A. Zienkiewicz, Karolina Kałduńska, **Katarzyna Fedoruk**, Antonio J. Barros Dos Santos, Mariusz Stefański, Waldeci Paraguassu, Tadeusz M. Muzioł, Maciej Ptak, *Luminescence and*

*dielectric switchable properties of a 1D (1,1,1-Trimethylhydrazinium)PbI<sub>3</sub> hybrid perovskitoid.* Inorganic Chemistry. 2022, vol. 61, nr 51, s. 20886-20895.

10. Anna Z. Szeremeta, Andrzej K. Nowok, Sebastian Pawlus, **Katarzyna Fedoruk**, Monika Trzebiatowska, Mirosław Mączka, Joanna Symonowicz, Marian Paluch, Adam Sieradzki, *Stable and reversible pressure-controlled dielectric switching in dicyanide hybrid perovskite.* Applied Materials Today. 2021, vol. 22, art. 100957, s. 1-5.
11. Jan A. Zienkiewicz, Dorota A. Kowalska, **Katarzyna Fedoruk**, Mariusz Stefański, Adam Pikul, Maciej Ptak, *Unusual isosymmetric order-disorder phase transition in a new perovskite-type dimethylhydrazinium manganese formate exhibiting weak ferromagnetism and photoluminescence properties.* Journal of Materials Chemistry C. 2021, vol. 9, s. 6841-6851.
12. Jan Albert. Zienkiewicz, Maciej Ptak, Dawid Drozdowski, **Katarzyna Fedoruk**, Mariusz Stefański, Adam Pikul, *Hybrid organic-inorganic crystals of [Methylhydrazinium]MIICl<sub>3</sub> (MII = Co, Ni, Mn).* Journal of Physical Chemistry C. 2022, s. 1-10.
13. Justyna Trzmiel, Paulina Peksa, Maciej Ptak, **Katarzyna Fedoruk**, Adam Sieradzki, *On the impact of metal ion proportion on the physical properties of heterometallic metal-organic frameworks.* CrystEngComm. 2020, vol. 22, nr 28, s. 4716-4722.
14. Kamil Krzywiński, Łukasz Sadowski, **Katarzyna Fedoruk**, Adam Sieradzki, *Fundamental understanding of the thermal properties of amorphous epoxy resin coatings filled with quartz-feldspar powder sourced from quarry waste.* Applied Surface Science. 2023, vol. 614, art. 156133, s. 1-10.

Dodatkowo wyniki zostały zaprezentowane na konferencjach:

1. **Katarzyna Fedoruk**, Anna Gągor, Mirosław Mączka, Adam Sieradzki, *Ferroelectricity in hybrid organic-inorganic lead halide*, IEEE UFFC Ferroelectrics School 2022, Lyon, France, 20.06 – 24.06.2022r. – plakat
2. **Katarzyna Fedoruk**, Adam Sieradzki, Mirosław Mączka, *Stabilne i odwracalne przełączanie dielektryczne sterowane ciśnieniem i temperaturą w perowskicie hybrydowym [(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[KCo(CN)<sub>6</sub>]*, Sympozjum Młodych Naukowców, Uniwersytet Warszawski, 30.08 – 3.09.20021r. – prezentacja ustna
3. **Katarzyna Fedoruk**, Mirosław Mączka, Adam Sieradzki, Anna Gągor, *The quest for ferroelectricity in hybrid organic-inorganic perovskites.* W: VI Polish-Lithuanian-Ukrainian Meeting on Physics of Ferroelectrics : Częstochowa, 11-15.09.2023r. – prezentacja ustna

## 7. Literatura

- (1) Brenner, T. M.; Egger, D. A.; Kronik, L.; Hodes, G.; Cahen, D. Hybrid Organic–Inorganic Perovskites: Low-Cost Semiconductors with Intriguing Charge-Transport Properties. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (1), 15007. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.7>.
- (2) Zhao, Y.; Zhu, K. Organic–Inorganic Hybrid Lead Halide Perovskites for Optoelectronic and Electronic Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (3), 655–689. <https://doi.org/10.1039/C4CS00458B>.
- (3) Liu, X.; Li, D.; Zhao, H.; Dong, X.; Long, L.; Zheng, L. Inorganic–Organic Hybrid Molecular Materials: From Multiferroic to Magnetoelectric. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (50). <https://doi.org/10.1002/adma.202004542>.
- (4) Zheng, H.; Loh, K. P. Ferroics in Hybrid Organic–Inorganic Perovskites: Fundamentals, Design Strategies, and Implementation. *Adv. Mater.* **2024**. <https://doi.org/10.1002/adma.202308051>.
- (5) Xu, W.-J.; Kopyl, S.; Kholkin, A.; Rocha, J. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites: Polar Properties and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *387*, 398–414. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.012>.
- (6) Tao, K.; Han, S.; Ji, C.; Liu, X.; Wu, Z.; Zhang, J.; Luo, J.; Sun, Z. Structural Phase Transition and Switchable Dielectric Properties of a Unique Two-Dimensional Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Compound  $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{CH}_3]_4\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ . *Cryst. Growth. Des.* **2018**, *18* (12), 7316–7322. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00938>.
- (7) Li, W.; Wang, Z.; Deschler, F.; Gao, S.; Friend, R. H.; Cheetham, A. K. Chemically Diverse and Multifunctional Hybrid Organic–Inorganic Perovskites. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (3), 16099. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.99>.
- (8) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- (9) Basavarajappa, M. G.; Nazeeruddin, M. K.; Chakraborty, S. Evolution of Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Materials under External Pressure. *Appl. Phys. Rev.* **2021**, *8* (4), 041309. <https://doi.org/10.1063/5.0053128>.
- (10) Lyu, R.; Moore, C. E.; Liu, T.; Yu, Y.; Wu, Y. Predictive Design Model for Low-Dimensional Organic–Inorganic Halide Perovskites Assisted by Machine Learning. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (32), 12766–12776. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c05441>.
- (11) Szeremeta, A. Z.; Nowok, A.; Pawlus, S.; Fedoruk, K.; Trzebiatowska, M.; Mączka, M.; Symonowicz, J.; Paluch, M.; Sieradzki, A. Stable and Reversible Pressure-Controlled Dielectric Switching in Dicyanide Hybrid Perovskite. *Appl. Mater. Today* **2021**, *22*, 100957. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.100957>.
- (12) Drozdowski, D.; Gągor, A.; Stefańska, D.; Zaręba, J. K.; Fedoruk, K.; Mączka, M.; Sieradzki, A. Three-Dimensional Methylhydrazinium Lead Halide Perovskites: Structural Changes and Effects on Dielectric, Linear, and Nonlinear Optical Properties Entailed by the Halide Tuning. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (3), 1600–1610. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c07911>.

- (13) Zienkiewicz, Jan. A.; Kałduńska, K.; Fedoruk, K.; Barros dos Santos, A. J.; Stefanski, M.; Paraguassu, W.; Muzioł, T. M.; Ptak, M. Luminescence and Dielectric Switchable Properties of a 1D (1,1,1-Trimethylhydrazinium)PbI<sub>3</sub> Hybrid Perovskitoid. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (51), 20886–20895. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03287>.
- (14) Wang, Z.; Zhang, X.; Mo, J.; Su, C.; Pan, M. Ultralong Room-Temperature Phosphorescence from Organic–Inorganic Hybrid Perovskitoid Based on Metal–Organic Complex Component. *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *11* (12). <https://doi.org/10.1002/adom.202203144>.
- (15) Mączka, M.; Ptak, M.; Gağor, A.; Stefańska, D.; Sieradzki, A. Layered Lead Iodide of [Methylhydrazinium]<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> with a Reduced Band Gap: Thermochromic Luminescence and Switchable Dielectric Properties Triggered by Structural Phase Transitions. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (20), 8563–8575. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03775>.
- (16) Goldschmidt, V. M. Die Gesetze Der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **1926**, *14* (21), 477–485. <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.
- (17) Li, Z.; Yang, M.; Park, J.-S.; Wei, S.-H.; Berry, J. J.; Zhu, K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (1), 284–292. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04107>.
- (18) Mitzi, D. B. Templating and Structural Engineering in Organic–Inorganic Perovskites. *Journal of the Chemical Society, Dalton Trans.* **2001**, No. 1, 1–12. <https://doi.org/10.1039/b007070j>.
- (19) Saparov, B.; Mitzi, D. B. Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (7), 4558–4596. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00715>.
- (20) Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, A. K. An Extended Tolerance Factor Approach for Organic–Inorganic Perovskites. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (6), 3430–3433. <https://doi.org/10.1039/C5SC00961H>.
- (21) Straus, D. B.; Kagan, C. R. Electrons, Excitons, and Phonons in Two-Dimensional Hybrid Perovskites: Connecting Structural, Optical, and Electronic Properties. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (6), 1434–1447. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00201>.
- (22) Boix, P. P.; Agarwala, S.; Koh, T. M.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G. Perovskite Solar Cells: Beyond Methylammonium Lead Iodide. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (5), 898–907. <https://doi.org/10.1021/jz502547f>.
- (23) Mao, L.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites: Principles and Promises. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (3), 1171–1190. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10851>.
- (24) Li, X.; Hoffman, J. M.; Kanatzidis, M. G. The 2D Halide Perovskite Rulebook: How the Spacer Influences Everything from the Structure to Optoelectronic Device Efficiency. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (4), 2230–2291. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01006>.
- (25) Huo, C.; Cai, B.; Yuan, Z.; Ma, B.; Zeng, H. Two-Dimensional Metal Halide Perovskites: Theory, Synthesis, and Optoelectronics. *Small Methods* **2017**, *1* (3), 1600018. <https://doi.org/10.1002/smtd.201600018>.

- (26) Chao, L.; Wang, Z.; Xia, Y.; Chen, Y.; Huang, W. Recent Progress on Low Dimensional Perovskite Solar Cells. *J. Energy Chem.* **2018**, *27* (4), 1091–1100. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.013>.
- (27) Hong, X.; Ishihara, T.; Nurmikko, A. V. Dielectric Confinement Effect on Excitons in Pbl<sub>4</sub>-Based Layered Semiconductors. *Phys. Rev. B* **1992**, *45* (12), 6961–6964. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.6961>.
- (28) Yang, Y.; Ostrowski, D. P.; France, R. M.; Zhu, K.; van de Lagemaat, J.; Luther, J. M.; Beard, M. C. Observation of a Hot-Phonon Bottleneck in Lead-Iodide Perovskites. *Nat. Photonics* **2016**, *10* (1), 53–59. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.213>.
- (29) Miyata, A.; Mitioglu, A.; Plochocka, P.; Portugall, O.; Wang, J. T.-W.; Stranks, S. D.; Snaith, H. J.; Nicholas, R. J. Direct Measurement of the Exciton Binding Energy and Effective Masses for Charge Carriers in Organic–Inorganic Tri-Halide Perovskites. *Nat. Phys.* **2015**, *11* (7), 582–587. <https://doi.org/10.1038/nphys3357>.
- (30) Smith, M. D.; Connor, B. A.; Karunadasa, H. I. Tuning the Luminescence of Layered Halide Perovskites. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (5), 3104–3139. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00477>.
- (31) Tu, Q.; Spanopoulos, I.; Vasileiadou, E. S.; Li, X.; Kanatzidis, M. G.; Shekhawat, G. S.; Dravid, V. P. Exploring the Factors Affecting the Mechanical Properties of 2D Hybrid Organic–Inorganic Perovskites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (18), 20440–20447. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02313>.
- (32) Smith, I. C.; Hoke, E. T.; Solis-Ibarra, D.; McGehee, M. D.; Karunadasa, H. I. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (42), 11232–11235. <https://doi.org/10.1002/anie.201406466>.
- (33) Soe, C. M. M.; Stoumpos, C. C.; Kepenekian, M.; Traoré, B.; Tsai, H.; Nie, W.; Wang, B.; Katan, C.; Seshadri, R.; Mohite, A. D.; Even, J.; Marks, T. J.; Kanatzidis, M. G. New Type of 2D Perovskites with Alternating Cations in the Interlayer Space, (C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub>: Structure, Properties, and Photovoltaic Performance. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (45), 16297–16309. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b09096>.
- (34) Šimėnas, M.; Balčiūnas, S.; Gągor, A.; Pieniązek, A.; Tolborg, K.; Kinka, M.; Klimavicius, V.; Svirskas, Š.; Kalendra, V.; Ptak, M.; Szewczyk, D.; Herman, A. P.; Kudrawiec, R.; Sieradzki, A.; Grigalaitis, R.; Walsh, A.; Mączka, M.; Banys, J. Mixology of MA<sub>1-x</sub>EA<sub>x</sub>PbI<sub>3</sub> Hybrid Perovskites: Phase Transitions, Cation Dynamics, and Photoluminescence. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (22), 10104–10112. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c02807>.
- (35) Akkerman, Q. A.; Manna, L. What Defines a Halide Perovskite? *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (2), 604–610. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c00039>.
- (36) Yang, J.; Kang, W.; Liu, Z.; Pi, M.; Luo, L.-B.; Li, C.; Lin, H.; Luo, Z.; Du, J.; Zhou, M.; Tang, X. High-Performance Deep Ultraviolet Photodetector Based on a One-Dimensional Lead-Free Halide Perovskite CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> Film with High Stability. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (16), 6880–6886. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01832>.
- (37) Zhang, W.; Hong, M.; Luo, J. Centimeter-Sized Single Crystal of a One-Dimensional Lead-Free Mixed-Cation Perovskite Ferroelectric for Highly Polarization Sensitive Photodetection. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (40), 16758–16767. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c08281>.

- (38) Biswas, A.; Bakthavatsalam, R.; Shaikh, S. R.; Shinde, A.; Lohar, A.; Jena, S.; Gonnade, R. G.; Kundu, J. Efficient Broad-Band Emission from Contorted Purely Corner-Shared One Dimensional (1D) Organic Lead Halide Perovskite. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (7), 2253–2257. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00069>.
- (39) Mao, L.; Guo, P.; Kepenekian, M.; Hadar, I.; Katan, C.; Even, J.; Schaller, R. D.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. Structural Diversity in White-Light-Emitting Hybrid Lead Bromide Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (40), 13078–13088. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08691>.
- (40) Kim, M.; Ham, S.; Cheng, D.; Wynn, T. A.; Jung, H. S.; Meng, Y. S. Advanced Characterization Techniques for Overcoming Challenges of Perovskite Solar Cell Materials. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11* (15). <https://doi.org/10.1002/aenm.202001753>.
- (41) Hou, Y.; Wu, C.; Yang, D.; Ye, T.; Honavar, V. G.; van Duin, A. C. T.; Wang, K.; Priya, S. Two-Dimensional Hybrid Organic–Inorganic Perovskites as Emergent Ferroelectric Materials. *J. Appl. Phys.* **2020**, *128* (6). <https://doi.org/10.1063/5.0016010>.
- (42) Liao, W.-Q.; Zhang, Y.; Hu, C.-L.; Mao, J.-G.; Ye, H.-Y.; Li, P.-F.; Huang, S. D.; Xiong, R.-G. A Lead-Halide Perovskite Molecular Ferroelectric Semiconductor. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 7338. <https://doi.org/10.1038/ncomms8338>.
- (43) Nandi, P.; Topwal, D.; Park, N.-G.; Shin, H. Organic-Inorganic Hybrid Lead Halides as Absorbers in Perovskite Solar Cells: A Debate on Ferroelectricity. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2020**, *53* (49), 493002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abb047>.
- (44) Scott, J. F. Ferroelectrics Go Bananas. *Journal of Physics: Condensed Matter.* **2008**, *20* (2). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/02/021001>.
- (45) Fan, Z.; Xiao, J.; Sun, K.; Chen, L.; Hu, Y.; Ouyang, J.; Ong, K. P.; Zeng, K.; Wang, J. Ferroelectricity of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (7), 1155–1161. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00389>.
- (46) G, S.; Mahale, P.; Kore, B. P.; Mukherjee, S.; Pavan, M. S.; De, C.; Ghara, S.; Sundaresan, A.; Pandey, A.; Guru Row, T. N.; Sarma, D. D. Is  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Polar? *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (13). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00803>.
- (47) Mosconi, E.; Umari, P.; De Angelis, F. Electronic and Optical Properties of  $\text{MAPbX}_3$  Perovskites (X = I, Br, Cl): A Unified DFT and GW Theoretical Analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (39), 27158–27164. <https://doi.org/10.1039/C6CP03969C>.
- (48) Zhumekenov, A. A.; Saidaminov, M. I.; Haque, M. A.; Alarousu, E.; Sarmah, S. P.; Murali, B.; Dursun, I.; Miao, X.-H.; Abdelhady, A. L.; Wu, T.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. Formamidinium Lead Halide Perovskite Crystals with Unprecedented Long Carrier Dynamics and Diffusion Length. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (1), 32–37. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00002>.
- (49) Maćzka, M.; Ptak, M.; Gaćor, A.; Zaręba, J. K.; Liang, X.; Balčiūnas, S.; Semenikhin, O. A.; Kucheriv, O. I.; Gural'skiy, I. A.; Shova, S.; Walsh, A.; Banys, J.; Šimėnas, M. Phase Transitions, Dielectric Response, and Nonlinear Optical Properties of Aziridinium Lead Halide Perovskites. *Chem. Mater.* **2023**, *35* (22), 9725–9738. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c02200>.

- (50) Fedoruk, K.; Drozdowski, D.; Maczka, M.; Zareba, J. K.; Stefańska, D.; Gagor, A.; Sieradzki, A. [Methylhydrazinium]<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub>, a Two-Dimensional Perovskite with Polar and Modulated Phases. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (39), 15520–15531. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02206>.
- (51) Mączka, M.; Ptak, M.; Gagor, A.; Stefańska, D.; Zaręba, J. K.; Sieradzki, A. Methylhydrazinium Lead Bromide: Noncentrosymmetric Three-Dimensional Perovskite with Exceptionally Large Framework Distortion and Green Photoluminescence. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (4), 1667–1673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05273>.
- (52) Mączka, M.; Gagor, A.; Zaręba, J. K.; Stefanska, D.; Drozd, M.; Balciunas, S.; Šimėnas, M.; Banys, J.; Sieradzki, A. Three-Dimensional Perovskite Methylhydrazinium Lead Chloride with Two Polar Phases and Unusual Second-Harmonic Generation Bistability above Room Temperature. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (9), 4072–4082. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00973>.
- (53) Mączka, M.; Zaręba, J. K.; Gagor, A.; Stefańska, D.; Ptak, M.; Roleder, K.; Kajewski, D.; Soszyński, A.; Fedoruk, K.; Sieradzki, A. [Methylhydrazinium]<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>, a Ferroelectric Hybrid Organic–Inorganic Perovskite with Multiple Nonlinear Optical Outputs. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (7), 2331–2342. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04440>.
- (54) Drozdowski, D.; Fedoruk, K.; Kabanski, A.; Maczka, M.; Sieradzki, A.; Gagor, A. Broadband Yellow and White Emission from Large Octahedral Tilting in (110)-Oriented Layered Perovskites: Imidazolium–Methylhydrazinium Lead Halides. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11* (14), 4907–4915. <https://doi.org/10.1039/D3TC00401E>.
- (55) Mączka, M.; Ptak, M.; Fedoruk, K.; Stefańska, D.; Gagor, A.; Zaręba, J. K.; Sieradzki, A. The Lattice Symmetrization Worked, but with a Plot Twist: Effects of Methylhydrazinium Doping of MAPbI<sub>3</sub> on Phase Transitions, Cation Dynamics and Photoluminescence. *J. Mater. Chem. C* **2024**, *12* (4), 1396–1405. <https://doi.org/10.1039/D3TC02723F>.
- (56) Shi, C.; Han, X.-B.; Zhang, W. Structural Phase Transition-Associated Dielectric Transition and Ferroelectricity in Coordination Compounds. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *378*, 561–576. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.020>.
- (57) Rok, M.; Zarychta, B.; Janicki, R.; Witwicki, M.; Bieńko, A.; Bator, G. Dielectric-Optical Switches: Photoluminescent, EPR, and Magnetic Studies on Organic–Inorganic Hybrid (Azetidinium)<sub>2</sub>MnBr<sub>4</sub>. *Inorg Chem* **2022**, *61* (14), 5626–5636. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00363>.
- (58) Trzebiatowska, M.; Gagor, A.; Macalik, L.; Peksa, P.; Sieradzki, A. Phase Transition in the Extreme: A Cubic-to-Triclinic Symmetry Change in Dielectrically Switchable Cyanide Perovskites. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (42). <https://doi.org/10.1039/C9DT03250A>.
- (59) Xu, X.-Q.; Zhang, H.; Huang, X.-Q.; Liu, Y.-L. A High-Temperature Halide Perovskite Molecular Ferroelastic with Evident Dielectric Switching. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8* (5), 1197–1204. <https://doi.org/10.1039/D0QI01365J>.
- (60) Zienkiewicz, J. A.; Kowalska, D. A.; Fedoruk, K.; Stefanski, M.; Pikul, A.; Ptak, M. Unusual Isosymmetric Order–Disorder Phase Transition in a New Perovskite-Type Dimethylhydrazinium Manganese Formate Exhibiting Weak Ferromagnetism and



- Photoluminescence Properties. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (21), 6841–6851. <https://doi.org/10.1039/D1TC01014J>.
- (61) Zhang, X.; Shao, X.-D.; Li, S.-C.; Cai, Y.; Yao, Y.-F.; Xiong, R.-G.; Zhang, W. Dynamics of a Caged Imidazolium Cation—toward Understanding the Order-Disorder Phase Transition and the Switchable Dielectric Constant. *Chem. Comm.* **2015**, *51* (22), 4568–4571. <https://doi.org/10.1039/C4CC08693G>.
- (62) Zhang, T.; Chen, C.; Zhang, W.-Y.; Ye, Q.; Fu, D.-W. Semiconducting Organic–Inorganic Hybrid Material with Distinct Switchable Dielectric Phase Transition. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (36), 20989–20995. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06538>.
- (63) Strukov, B. A.; Levanyuk, A. P. General Characteristics of Structural Phase Transitions in Crystals. In *Ferroelectric Phenomena in Crystals*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1998. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-60293-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-60293-1_1).
- (64) Ciżman A., P. R. , S. A. *Dielectric Physics : Introduction to Selected Problems of Dielectric Physics*; Wrocław University of Technology: Wrocław, 2011.
- (65) Ehrenfest P, E. T. *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*; DOVER, 1990; Vol. 1.
- (66) Wagner, H.; Richert, R. Measurement and Analysis of Time-Domain Electric Field Relaxation: The Vitreous Ionic Conductor 0.4 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–0.6 KNO<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85* (3), 1750–1755. <https://doi.org/10.1063/1.369318>.
- (67) Friedrich Kremer, A. S. *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2003. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56120-7>.
- (68) Górska, K.; Horzela, A.; Bratek, Ł.; Dattoli, G.; Penson, K. A. The Havriliak–Negami Relaxation and Its Relatives: The Response, Relaxation and Probability Density Functions. *J. Phys. A Math. Theor.* **2018**, *51* (13), 135202. <https://doi.org/10.1088/1751-8121/aaafc0>.
- (69) Escorihuela–Sayalero, C.; Pardo, L. C.; Romanini, M.; Obrecht, N.; Loehlé, S.; Lloveras, P.; Tamarit, J.; Cazorla, C. Prediction and Understanding of Barocaloric Effects in Orientationally Disordered Materials from Molecular Dynamics Simulations. *NPJ Comput. Mater.* **2024**, *10* (1), 13. <https://doi.org/10.1038/s41524-024-01199-5>.
- (70) Egger, D. A.; Rappe, A. M.; Kronik, L. Hybrid Organic–Inorganic Perovskites on the Move. *Acc Chem. Res.* **2016**, *49* (3), 573–581. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00540>.
- (71) Molak, A.; Paluch, M.; Pawlus, S.; Klimontko, J.; Ujma, Z.; Gruszka, I. Electric Modulus Approach to the Analysis of Electric Relaxation in Highly Conducting (Na<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub>)(Mn<sub>0.25</sub>Nb<sub>0.75</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2005**, *38* (9), 1450–1460. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/9/019>.
- (72) Schulze, G. F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*. 402 S. Oxford/London/New York/Paris 1962. Pergamon Press. Preis Geb. 84 s. Net. *ZAMM – J. Appl. Math. and Mech. / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* **1963**, *43* (10–11), 512–512. <https://doi.org/10.1002/zamm.19630431016>.
- (73) Samantaray, R.; Clark, R. J.; Choi, E. S.; Dalal, N. S. Elucidating the Mechanism of Multiferroicity in (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cr(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub> and Its Tailoring by Alkali Metal Substitution. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (38), 15953–15962. <https://doi.org/10.1021/ja3065705>.

- (74) Mączka, M.; Sieradzki, A.; Bondzior, B.; Dereń, P.; Hanuza, J.; Hermanowicz, K. Effect of Aliovalent Doping on the Properties of Perovskite-like Multiferroic Formates. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (36), 9337–9345. <https://doi.org/10.1039/C5TC02295A>.
- (75) Mączka, M.; Gağor, A.; Ptak, M.; Paraguassu, W.; da Silva, T. A.; Sieradzki, A.; Pikul, A. Phase Transitions and Coexistence of Magnetic and Electric Orders in the Methylhydrazinium Metal Formate Frameworks. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (5), 2264–2275. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05249>.
- (76) Sun, Z.; Li, J.; Ji, C.; Sun, J.; Hong, M.; Luo, J. Unusual Long-Range Ordering Incommensurate Structural Modulations in an Organic Molecular Ferroelectric. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (44), 15900–15906. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08950>.
- (77) Ji, C.; Dey, D.; Peng, Y.; Liu, X.; Li, L.; Luo, J. Ferroelectricity-Driven Self-Powered Ultraviolet Photodetection with Strong Polarization Sensitivity in a Two-Dimensional Halide Hybrid Perovskite. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (43), 18933–18937. <https://doi.org/10.1002/anie.202005092>.
- (78) Chen, X.-G.; Song, X.-J.; Zhang, Z.-X.; Li, P.-F.; Ge, J.-Z.; Tang, Y.-Y.; Gao, J.-X.; Zhang, W.-Y.; Fu, D.-W.; You, Y.-M.; Xiong, R.-G. Two-Dimensional Layered Perovskite Ferroelectric with Giant Piezoelectric Voltage Coefficient. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (2), 1077–1082. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12368>.
- (79) Ye, H.; Liao, W.; Hu, C.; Zhang, Y.; You, Y.; Mao, J.; Li, P.; Xiong, R. Bandgap Engineering of Lead-Halide Perovskite-Type Ferroelectrics. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (13), 2579–2586. <https://doi.org/10.1002/adma.201505224>.
- (80) Bermúdez-García, J. M.; Sánchez-Andújar, M.; Yáñez-Vilar, S.; Castro-García, S.; Artiaga, R.; López-Beceiro, J.; Botana, L.; Alegría, Á.; Señarís-Rodríguez, M. A. Role of Temperature and Pressure on the Multisensitive Multiferroic Dicyanamide Framework [TPrA][Mn(Dca)<sub>3</sub>] with Perovskite-like Structure. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (24), 11680–11687. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01652>.
- (81) Aleksandrov, K. S.; Bartolome, J.; Gorev, M. V.; Flerov, I. N. Hydrostatic Pressure Effect on Phase Transitions in Perovskites with Ammonium Cations. *Phys. Status Solidi (b)* **2000**, *217* (2), 785–791. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(200002\)217:2<785::AID-PSSB785>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(200002)217:2<785::AID-PSSB785>3.0.CO;2-Y).
- (82) Wang, M.-J.; Chen, X.-R.; Tong, Y.-B.; Yuan, G.-J.; Ren, X.-M.; Liu, J.-L. Phase Transition, Dielectrics, Single-Ion Conductance, and Thermochromic Luminescence of an Inorganic–Organic Hybrid of [Triethylpropylammonium][PbI<sub>3</sub>]. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (16), 9525–9534. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00881>.
- (83) Trzebiatowska, M.; Kowalska, D. A.; Gusowski, M. A.; Jach, E.; Cizman, A. Dielectric Switching in Correlation with the Structural Phase Transitions in Tetrapropylammonium Perchlorate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25* (2), 1269–1278. <https://doi.org/10.1039/D2CP03665G>.
- (84) Peng, H.; Liu, Y.-H.; Huang, X.-Q.; Liu, Q.; Yu, Z.-H.; Wang, Z.-X.; Liao, W.-Q. Homochiral One-Dimensional ABX<sub>3</sub> Lead Halide Perovskites with High-*T<sub>c</sub>* Quadratic Nonlinear Optical and Dielectric Switchings. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5* (12), 4756–4763. <https://doi.org/10.1039/D1QM00223F>.

- (85) Rok, M.; Moskwa, M.; Hetmańczyk, J.; Hetmańczyk, Ł.; Bator, G. Switchable Dielectric Constant, Structural and Vibrational Studies of Double Perovskite Organic–Inorganic Hybrids: (Azetidinium)<sub>2</sub>[KCr(CN)<sub>6</sub>] and (Azetidinium)<sub>2</sub>[KFe(CN)<sub>6</sub>]. *Cryst. Eng. Comm.* **2022**, *24* (27), 4932–4939. <https://doi.org/10.1039/D2CE00270A>.
- (86) Fedoruk, K.; Zelewski, S. J.; Zaręba, J. K.; Ptak, M.; Mączka, M.; Sieradzki, A. Getting the Details Right: Optical, Dielectric, and Vibrational Outcomes of Structural Phase Transition in One-Dimensional Pyrrolidinium Lead Iodide and the Role of Defects. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (29), 10519–10529. <https://doi.org/10.1039/D2TC01523D>.
- (87) Zeb, A.; Sun, Z.; Khan, A.; Zhang, S.; Khan, T.; Asghar, M. A.; Luo, J. [C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N]PbI<sub>3</sub>: A One-Dimensional Perovskite-like Order–Disorder Phase Transition Material with Semiconducting and Switchable Dielectric Attributes. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5* (4), 897–902. <https://doi.org/10.1039/C7QI00722A>.
- (88) Liu, S.-M.; Cao, Y.-J.; He, L.; Shi, P.-P.; Ye, Q. Phosphonium-Based One-Dimensional Perovskite with Switchable Dielectric Behaviors and Phase Transitions. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (24), 18396–18401. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03008>.
- (89) Zhou, L.; Li, R.-X.; Shi, P.-P.; Ye, Q.; Fu, D.-W. Successive Phase Transitions and Dual Dielectric Switching in an Organic–Inorganic Hybrid Perovskite. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (24), 18174–18180. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02649>.
- (90) Zhang, T.; Chen, C.; Zhang, W.-Y.; Ye, Q.; Fu, D.-W. Heat-Sensitive Structural Phase Transitions of Hybrid Halide Perovskite with Double Dielectric ON/OFF Switches. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5* (9), 2340–2345. <https://doi.org/10.1039/C8QI00447A>.
- (91) Peksa, P.; Nowok, A.; Gągor, A.; Mączka, M.; Drozd, M.; Sieradzki, A. Multiple Rotor Modes and How to Trigger Them: Complex Cation Ordering in the Family of Relaxing Hybrid Formates. *Dalton Trans.* **2021**, *50* (48), 17906–17910. <https://doi.org/10.1039/D1DT03333F>.
- (92) Liu, Y.; Chang, Y.-F.; Sun, Y.; Shen, J.; Yan, L.-Q.; Lu, Z.-M. Electrocaloric Effect and Pyroelectric Properties of Organic–Inorganic Hybrid (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>. *Chinese Phys. B* **2019**, *28* (11), 117701. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ab48db>.
- (93) Chen, Z.; He, Y.; Zhang, Y.; Zhang, X.-M.; Fu, D. Ultraviolet–Visible–Near-Infrared Photoresponses Realized in a Polar Dion–Jacobson Hybrid Perovskite through Light-Induced Pyroelectric Effects. *Chem. Mater.* **2023**, *35* (19), 8192–8202. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01701>.
- (94) Miao, Y.; Fan, H.; Wang, P.; Zhang, Y.; Gao, C.; Yang, L.-M.; Song, Y.; Yang, C.; Liu, C.-M.; Jiang, K. From 1D to 3D: Fabrication of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cell Thin Films from (Pyrrolidinium)PbI<sub>3</sub> via Organic Cation Exchange Approach. *Energy Tech.* **2020**, *8* (6), 2000148. <https://doi.org/10.1002/ente.202000148>.
- (95) Xu, A. F.; Wang, R. T.; Yang, L. W.; Jarvis, V.; Britten, J. F.; Xu, G. Pyrrolidinium Lead Iodide from Crystallography: A New Perovskite with Low Bandgap and Good Water Resistance. *Chem. Comm.* **2019**, *55* (22), 3251–3253. <https://doi.org/10.1039/C8CC10135C>.
- (96) Trzebiatowska, M.; Mączka, M.; Gągor, A.; Sieradzki, A. Pyrrolidinium-Based Cyanides: Unusual Architecture and Dielectric Switchability Triggered by Order–Disorder Process. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (13), 8855–8863. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00637>.

- (97) Li, L.-S.; Tan, Y.-H.; Wei, W.-J.; Gao, H.-Q.; Tang, Y.-Z.; Han, X.-B. Chiral Switchable Low-Dimensional Perovskite Ferroelectrics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (1), 2044–2051. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19507>.
- (98) Mączka, M.; Nowok, A.; Zareba, J. K.; Stefańska, D.; Gaḡor, A.; Trzebiatowska, M.; Sieradzki, A. Near-Infrared Phosphorescent Hybrid Organic–Inorganic Perovskite with High-Contrast Dielectric and Third-Order Nonlinear Optical Switching Functionalities. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (1), 1460–1471. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c20557>.
- (99) Mostafa, Mohga. F.; El-Khiyami, Shima. S.; Tammam, A. K. Dielectric, Conductivity Relaxation, Conduction Mechanisms and Thermal Behavior in 2-D Ruddlesden-Popper Manganese Bromide Perovskite Hybrid. *Mater. Chem. Phys.* **2022**, *290*, 126526. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126526>.
- (100) Onoda-Yamamuro, N.; Matsuo, T.; Suga, H. Calorimetric and IR Spectroscopic Studies of Phase Transitions in Methylammonium Trihalogenoplumbates (II)<sup>†</sup>. *J. Phys. and Chem. of Solids* **1990**, *51* (12), 1383–1395. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90021-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90021-7).
- (101) Minussi, F. B.; Bertolotti, E. M.; Reis, S. P.; Carvalho, J. F.; Araújo, E. B. Guanidinium Substitution-Dependent Phase Transitions, Ionic Conductivity, and Dielectric Properties of MAPbI<sub>3</sub>. *Chem. Comm.* **2022**, *58* (13), 2212–2215. <https://doi.org/10.1039/D1CC06642K>.
- (102) Chen, J.; Zhou, S.; Jin, S.; Li, H.; Zhai, T. Crystal Organometal Halide Perovskites with Promising Optoelectronic Applications. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (1), 11–27. <https://doi.org/10.1039/C5TC03417E>.
- (103) Anusca, I.; Balčiūnas, S.; Gemeiner, P.; Svirskas, Š.; Sanlialp, M.; Lackner, G.; Fettkenhauer, C.; Belovickis, J.; Samulionis, V.; Ivanov, M.; Dkhil, B.; Banys, J.; Shvartsman, V. V.; Lupascu, D. C. Dielectric Response: Answer to Many Questions in the Methylammonium Lead Halide Solar Cell Absorbers. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (19). <https://doi.org/10.1002/aenm.201700600>.
- (104) Šimėnas, M.; Balčiūnas, S.; Svirskas, Š.; Kinka, M.; Ptak, M.; Kalendra, V.; Gaḡor, A.; Szewczyk, D.; Sieradzki, A.; Grigalaitis, R.; Walsh, A.; Mączka, M.; Banys, J. Phase Diagram and Cation Dynamics of Mixed MA<sub>1-x</sub>FA<sub>x</sub>PbBr<sub>3</sub> Hybrid Perovskites. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (15), 5926–5934. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00885>.