

Autor: Dawid Drozdowski

Promotor: dr hab. Anna Gągor, prof. INTiBS PAN

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.: *Polymorphism in lead halides comprising protonated methylhydrazine: hybrid organic-inorganic compounds with tunable structural and optoelectronic properties* (pol. *Polimorfizm w halogenkach ołowiu zawierających protonowaną metylohydrazynę: organiczno-nieorganiczne związki hybrydowe o przestrajalnych właściwościach strukturalnych i optoelektronicznych*).

Organiczno-nieorganiczne związki halogenków ołowiu o strukturze perowskitu zyskują w ostatnich latach coraz większą popularność w nauce oraz przemyśle ze względu na ich unikalne właściwości m.in. wysoką wydajność konwersji energii, wydłużone drogi dyfuzji nośników ładunku oraz niski koszt i łatwość otrzymywania. Potencjał aplikacyjny jest jednak ograniczony przez wysoką wrażliwość tych materiałów na działanie wilgoci i związków chemicznych, co przekłada się na obniżoną stabilność opartych na nich urządzeń. Właściwości fizykochemiczne perowskitów hybrydowych wynikają bezpośrednio z budowy (wymiarowości) struktury nieorganicznej oraz oddziaływań między częścią molekularną i nieorganiczną, w związku z tym są determinowane składem kryształu. Dlatego coraz więcej uwagi poświęca się poszukiwaniu nowych analogów stosując podstawienia chemiczne w pozycjach A, B oraz X w trójwymiarowej strukturze perowskitu opisanej wzorem ABX_3 .

Do wąskiej grupy kationów organicznych, mogących stabilizować strukturę perowskitu w halogenkach ołowiu, należy kation metylohydrazyniowy (MHy^+). Struktura krystaliczna $MHyPbX_3$ ($X = Br, Cl$) zbudowana jest z trójwymiarowej (**3D**) sieci połączonych narożami oktaedrów PbX_6 , które cechują się silną dystorsją ze względu na oddziaływania z kationami MHy^+ obsadzającymi przestrzeń między oktaedrami. Perowskity $MHyPbX_3$ wyróżniają się spośród innych 3D HOIPs krystalizacją w układach niecentrosymetrycznych, stwarzając tym samym możliwość obserwacji efektów optyki nieliniowej oraz właściwości ferroicznych. MHy^+ krystalizuje również w układach **2D** o wzorze MHy_2PbX_4 ($X = Br, I$), w których znajduje się w przestrzeniach między warstwami oktaedrów. Dotychczasowe wyniki wskazują na duży potencjał otrzymania nowych związków hybrydowych halogenków ołowiu na bazie MHy^+ o unikalnych właściwościach poprzez modyfikację składu chemicznego w pozycjach A lub X.

Wpływ podstawiania halogenków i obecności dwóch jonów na pozycji A lub X na strukturę krystaliczną oraz na wybrane właściwości optoelektroniczne opisano w sześciu artykułach (**D1 – D6**) stanowiących treść niniejszej rozprawy. W artykule **D1** dotyczącym serii związków **3D** o wzorze $MHyPbBr_xCl_{3-x}$, obecność dwóch halogenków pozwala na stabilizację

faz wysokotemperaturowych. Poprzez zmianę stężenia halogenków uzyskano przestrajalność szerokości przerwy energetycznej, przewodnictwa jonowego oraz położenia i intensywności pasm emisji fotoluminescencji. Układy dwuhalogenkowe **2D** o wzorze $\text{MHy}_2\text{PbBr}_{4-x}\text{I}_x$, opisywane w pracy **D2**, charakteryzują się bogatym polimorfizmem regulowanym temperaturą oraz składem. W artykule **D3** opisany został związek **2D** o wzorze $\text{MHy}_2\text{PbCl}_4$, który charakteryzuje się rzadką sekwencją przemian fazowych indukowanych temperaturą tj. wysokotemperaturową fazą centrosymetryczną, przejściową fazą modulowaną oraz niskotemperaturową fazą polarną. Artykuł **D4** opisuje związki o wzorze IMMHyPbX_4 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) zawierające dwa kationy organiczne, imidazoliowy (IM^+) oraz MHy^+ . Materiały te należą do nielicznej grupy perowskitów **2D** typu (110) i cechują się znaczącą dystorsją warstw nieorganicznych w wyniku oddziaływań wodorowych z kationami organicznymi. Artykuły **D5** i **D6** opisują związki hybrydowe o niższej wymiarowości połączeń oktaedrów – odpowiednio **1D** o wzorze MHyPbI_3 z łańcuchową budową części nieorganicznej, oraz **0D** o wzorze $\text{Cs}_2\text{MHy}_2\text{PbX}_6$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) z izolowanymi oktaedrami.