INSTITUTE OF LOW TEMPERATURE AND STRUCTURE RESEARCH
POLISH ACADEMY OF SCIENCES

Wrocław Doctoral School
of Institutes of Polish
Academy of Sciences

ROZPRAWA DOKTORSKA

Physicochemical properties and phase transition mechanisms of lead halides comprising imidazolium cations in the structure: novel perovskites with tunable optoelectronic properties

Właściwości fizykochemiczne i mechanizmy przemian fazowych halogenków ołowiu zawierających w strukturze kationy imidazoliowe: nowe perowskity o przestrajalnych właściwościach optoelektronicznych

w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych

mgr inż. Szymon Smółka

Rozprawa wykonana pod kierunkiem:
Dr. hab. Macieja Ptaka, prof. INTiBS PAN

Wrocław 2026

Badania przedstawione w niniejszym artykule zostały współfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w Polsce w ramach projektu MAESTRO 12 (2020/38/A/ST3/00214).

Serdecznie dziękuję Promotorowi, profesorowi Maciejowi Ptakowi, za wsparcie i opiekę naukową podczas całego doktoratu, cenne wskazówki, wyrozumiałość oraz pomoc w doprowadzeniu tej pracy do końca. Chciałbym również podkreślić, że wbrew własnym deklaracjom profesor wielokrotnie udowodnił, iż cierpliwość jest jedną z jego największych cnót za co jestem szczególnie wdzięczny.

Dziękuję także pracownikom INTiBS PAN, z którymi miałem sposobność współpracować, za tworzenie niezwykle życzliwej społeczności, która umożliwia konstruktywną współpracę. Mam nadzieję, że moja obecność w tej społeczności była odbierana równie pozytywnie.

Nie mniej ważne podziękowania składam również moim najbliższym z życia prywatnego, których wsparcie choć nienaukowe okazało się niezbędne w pracy naukowej

Spis Treści

1. Wstęp 6

1.1. Streszczenie w języku angielskim 6

1.2. Streszczenie w języku polskim 8

1.3. Motywacje i cele pracy 10

2. Przegląd literaturowy 12

2.1. Klasyfikacja materiałów perowskitowych 12

2.1.1. Perowskity hybrydowe (organiczno-nieorganiczne) 14

2.2. Wymiarowość strukturalna perowskitów 14

2.2.1. Struktury 3D 15

2.2.2. Struktury 2D i quasi-2D 17

2.2.3. Struktury 1D, 0D 19

2.3. Substytucje i ich wpływ na strukturę oraz właściwości 21

2.3.1. Substytucja halogenków 22

2.3.2. Substytucja kationów metali przejściowych 24

2.3.3. Substytucja kationów organicznych 25

2.4. Przestrajalność temperaturowa i ciśnieniowa 26

2.4.1. Polimorfizm i mechanizmy przemian fazowych 26

2.4.2. Zastosowanie spektroskopii wibracyjnej w badaniach przemian fazowych 28

2.5. Właściwości fizykochemiczne układów hybrydowych zawierających imidazol 29

3. Część eksperymentalna 34

3.1. Materiały i wzrost kryształów 34

3.2. Metody pomiarowe 36

3.2.1. Metody spektroskopii oscylacyjnej 36

3.2.2. Metody wysokociśnieniowe 39

3.2.3. Inne wykorzystane metody 40

4. Wyniki w formie cyklu publikacji 43

4.1. Publikacja [P1] – wymiarowość polimorfów imidazoliowych bromków ołowiu a fotoluminescencja i odpowiedź dielektryczna 44

4.2. Publikacja [P2] – mechanizmy przemian fazowych w imidazoliowych bromkach ołowiu: porównawcza analiza IR i Ramana 49

4.3. Publikacja [P3] – przemiany fazowe indukowane ciśnieniem w imidazoliowych bromkach ołowiu 51

4.4. Publikacja [P4] – imidazoliowe chlorki ołowiu: nowe związki IM_3PbCl_5 i $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ 54

5. Wnioski 58

5.1. Perspektywy 62

6. Załączniki 64

6.1. Spis skrótów 64

6.2. Bibliografia 66

6.3. Informacja o dorobku autora 73

6.4. Deklaracje od współautorów 75

6.5. Załączone publikacje 83

1. Wstęp

1.1. Streszczenie w języku angielskim

This dissertation addresses hybrid lead halides containing the imidazolium cation (IM^+) and the structure-dynamics-property relationships within this family of materials. The motivation of the work was to demonstrate that even a small organic cation with a rigid, aromatic framework can reproducibly govern the dimensionality of the inorganic sublattice, the mechanisms of phase transitions, and the optical and dielectric response. A central role is assigned to vibrational spectroscopy, which enables simultaneous tracking of deformations of the Pb–X framework and the ordering and dynamics of IM^+, including the reorganization of the N–H···X hydrogen-bond network accompanying phase transitions.

The literature review discusses the fundamentals of the crystal chemistry of ABX_3-type structures and their low-dimensional derivatives (3D, 2D, 1D, 0D), the role of anion and cation substitutions, and the impact of these modifications on functional properties. Polymorphism and phase-transition mechanisms in hybrid perovskites are also presented, with consideration of the order-disorder component associated with the organic sublattice and the displacive/deformational component of the inorganic framework, as well as the concept of tunability by temperature and pressure. An important element of this chapter is a rationale for why IR and Raman spectroscopies are exceptionally sensitive to subtle symmetry changes, the number of crystallographically non-equivalent units, and the geometry of hydrogen bonds. The review is concluded with a concise summary of the state of knowledge on compounds in which imidazole occurs as a constituent of the crystal structure.

The experimental part comprises materials synthesis and crystallization, X-ray diffraction, temperature-dependent Raman and IR spectroscopy, dielectric measurements, and optical characterization. Temperature-dependent studies were conducted in a correlated manner by combining thermoanalytical and dielectric measurements with the acquisition of vibrational spectra. This approach allowed thermal and dielectric anomalies to be linked with the evolution of vibrational signatures, such as abrupt frequency shifts, band splitting, and changes in bandwidth, which simultaneously reflect orientational ordering of IM^+ and reorganization of the N–H···X interactions, as well as changes in the geometry of the inorganic sublattice. High-pressure studies employed a diamond anvil cell, and high-pressure single-crystal X-ray diffraction was combined with high-pressure Raman spectroscopy, enabling unambiguous determination of transition thresholds and correlation of these thresholds with structural rearrangements.

The results are presented as a series of four publications. Publication [**P1**] compares three imidazolium lead bromides with different $PbBr_6$ framework topologies, including one pseudo-three-dimensional compound and two chain-type compounds. It was shown that the connectivity of $PbBr_6$ octahedra governs the dielectric response, the sequence of phase transitions, and optical properties, including broadband photoluminescence.

Publication [**P2**] focuses on phase-transition mechanisms in two bromides of different architectures, analyzed using temperature-dependent IR and Raman spectra. Transition signatures were identified as

changes in low-wavenumber modes and as reorganization of bands associated with IM^+ and N–H groups, allowing the coupling between cation dynamics and deformations of the inorganic sublattice to be described.

In publication [**P3**], hydrostatic pressure was applied as an independent stimulus to induce structural transformations. Combining high-pressure single-crystal X-ray diffraction with Raman spectroscopy enabled separation of stages dominated by IM^+ ordering from stages arising primarily from compression of the Pb–Br framework, as well as assessment of the reversibility of the changes.

Publication [**P4**] extends the study to chlorides and demonstrates the effect of halide substitution on IM^+ dynamics and the phase-transition scenario. Two compounds were obtained and characterized: chain-type IM_3PbCl_5 and porous $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ featuring a three-dimensional network built from $PbCl_8$ polyhedra. For IM_3PbCl_5, a sequence of multistep temperature-driven phase transitions was determined and linked to IM^+ ordering and restructuring of N–H···Cl interactions, consistently observed in diffraction data, vibrational spectra, and the dielectric response.

Overall, the dissertation concludes that the phase-transition mechanisms and functional properties of imidazolium lead halides can be consistently interpreted in terms of coupling between (i) deformation and connectivity of the Pb–halide framework and (ii) ordering and dynamics of IM^+, controlled by the geometry of the crystal space and the hydrogen-bond network. Within this framework, vibrational spectroscopy is a key tool, as it enables parallel monitoring of both components and their mutual coupling as a function of temperature and pressure.

1.2. Streszczenie w języku polskim

Niniejsza rozprawa dotyczy hybrydowych halogenków ołowiu zawierających w strukturze kation imidazoliowy (IM^+) oraz relacji struktura-dynamika-właściwości w tej rodzinie materiałów. Motywacją pracy było wykazanie, że nawet niewielki kation organiczny o sztywnym, aromatycznym szkielecie może w sposób powtarzalny regulować wymiarowość podsieci nieorganicznej, mechanizm przemian fazowych oraz odpowiedź optyczną i dielektryczną. Szczególną rolę przypisano spektroskopii oscylacyjnej, która pozwala jednocześnie śledzić deformacje szkieletu Pb–X oraz porządkowanie i dynamikę IM^+, w tym reorganizację sieci oddziaływań N–H···X towarzyszącą przemianom fazowym.

W części przeglądowej omówiono podstawy krystalochemii struktur typu ABX_3 i ich odmian niskowymiarowych (3D, 2D, 1D, 0D), rolę podstawień anionowych i kationowych oraz wpływ tych modyfikacji na właściwości funkcjonalne. Przedstawiono także polimorfizm i mechanizmy przemian fazowych w perowskitach hybrydowych, z uwzględnieniem komponentu porządek-nieporządek części organicznej oraz komponentu deformacyjnego sieci nieorganicznej, a także koncepcję przestrajalności temperaturą i ciśnieniem. Ważnym elementem rozdziału jest uzasadnienie, dlaczego techniki spektroskopii IR i Ramana są wyjątkowo czułe na subtelne zmiany symetrii, liczbę fragmentów nierównoważnych oraz geometrię wiązań wodorowych. Przegląd literaturowy zamknięto syntetycznym zestawieniem stanu wiedzy o związkach, w których imidazol występuje jako składnik struktury krystalicznej.

Część eksperymentalna obejmuje syntezę i opis krystalizacji materiałów, dyfrakcję rentgenowską, spektroskopię Ramana i IR w funkcji temperatury, pomiary dielektryczne oraz charakterystykę optyczną. Badania temperaturowo zależne prowadzono w sposób skorelowany, łącząc DSC i pomiary dielektryczne z rejestracją widm oscylacyjnych. Pozwoliło to powiązać anomalie termiczne i dielektryczne z ewolucją sygnatur drgań, takich jak skokowe przesunięcia, rozszczepienia oraz zmiany szerokości pasm, które odzwierciedlają jednocześnie porządkowanie orientacyjne IM^+ i reorganizację oddziaływań N–H···X, a także zmiany geometrii podsieci nieorganicznej. W badaniach wysokociśnieniowych wykorzystano komorę diamentową oraz połączono wysokociśnieniową dyfrakcję monokryształów z wysokociśnieniowymi badaniami widm Ramana, co umożliwiło jednoznaczne wyznaczanie progów przemian i korelowanie ich z przebudową struktury.

Wyniki przedstawiono w formie cyklu czterech publikacji. W publikacji [**P1**] zestawiono trzy imidazoliowe bromki ołowiu o różnej topologii podsieci $PbBr_6$, obejmujące jeden układ pseudotrójwymiarowy oraz dwa układy łańcuchowe. Wykazano, że sposób łączenia oktaedrów $PbBr_6$ determinuje charakter odpowiedzi dielektrycznej, przebieg przemian fazowych oraz właściwości optyczne, w tym szerokopasmową fotoluminescencję (PL, ang. *photoluminescence*).

Publikacja [**P2**] była poświęcona mechanizmom przemian fazowych w dwóch bromkach o odmiennej architekturze, analizowanych na podstawie temperaturowo zależnych widm IR i Ramana. Zidentyfikowano sygnatury przejść w postaci zmian modów w zakresie niskich liczb falowych oraz reorganizacji pasm związanych z IM^+ i grupami N–H, co pozwoliło opisać sprzężenie dynamiki kationu z deformacjami podsieci nieorganicznej.

W publikacji [**P3**] zastosowano ciśnienie hydrostatyczne jako niezależny bodziec do wymuszania przemian strukturalnych. Połączenie wysokociśnieniowej dyfrakcji monokryształów ze spektroskopią Ramana umożliwiło rozdzielenie etapów związanych z porządkowaniem IM^+ od etapów wynikających głównie z kompresji szkieletu Pb–Br, a także ocenę odwracalności zmian.

Publikacja [**P4**] rozszerzyła badania na chlorki i wykazała wpływ zmiany halogenku na dynamikę IM^+ oraz scenariusz przemian. Otrzymano i scharakteryzowano IM_3PbCl_5 o architekturze łańcuchowej oraz porowaty $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ o sieci trójwymiarowej z wielościanów $PbCl_8$. Dla IM_3PbCl_5 wyznaczono sekwencję wieloetapowych przemian temperaturowych i powiązano ją z porządkowaniem IM^+ oraz przebudową oddziaływań N–H···Cl, spójną w danych dyfrakcyjnych, widmach wibracyjnych i odpowiedzi dielektrycznej.

Całość pracy prowadzi do wniosku, że mechanizmy przemian fazowych i właściwości funkcjonalne imidazoliowych halogenków ołowiu można konsekwentnie interpretować poprzez sprzężenie deformacji i łączności podsieci Pb–ligand halogenkowy z porządkowaniem i dynamiką IM^+, kontrolowanymi przez geometrię przestrzeni krystalicznej i sieć oddziaływań wodorowych. W tym ujęciu spektroskopia oscylacyjna stanowi narzędzie kluczowe, ponieważ umożliwia równoległe śledzenie obu komponentów i ich wzajemnego sprzężenia w funkcji temperatury i ciśnienia.

1.3. Motywacje i cele pracy

Rozwój nowoczesnych technologii jest w coraz większym stopniu uzależniony od dostępności materiałów funkcjonalnych, których własności można nie tylko zmierzyć, ale także świadomie kształtować i dostosowywać do konkretnych wymagań aplikacyjnych. Dotyczy to w szczególności materiałów wykorzystywanych w obszarze optoelektroniki, dielektryków i tzw. ferroików (ang. *ferroic*), gdzie nawet niewielkie zmiany parametrów fizycznych mogą decydować o efektywności działania lub przydatności praktycznej. W tym kontekście kluczowym wyzwaniem współczesnej inżynierii materiałowej nie jest samo odkrywanie nowych związków, lecz zrozumienie, które elementy ich struktury odpowiadają za obserwowane własności oraz w jaki sposób można je modyfikować w sposób kontrolowany i przewidywalny.

Projektowanie materiałów funkcjonalnych wymaga więc wiedzy sięgającej poziomu atomowego i molekularnego. Makroskopowa odpowiedź materiału jest bowiem bezpośrednią konsekwencją jego wewnętrznej organizacji: geometrii struktury, charakteru wiązań i oddziaływań, stopnia uporządkowania oraz dynamiki elementów składowych. Równie istotne jest zrozumienie, w jaki sposób ta wewnętrzna struktura reaguje na bodźce zewnętrzne, takie jak temperatura, ciśnienie czy pole elektryczne. Dopiero połączenie tych informacji umożliwia racjonalne dostosowywanie materiałów poprzez świadomy dobór składu, struktury i warunków pracy, a nie metodą prób i błędów.

Hybrydowe halogenki ołowiu stanowią szczególnie atrakcyjny obiekt badań z punktu widzenia tak rozumianej inżynierii materiałowej. Łączą one podatny na deformacje szkielet nieorganiczny z komponentem molekularnym, którego obecność wprowadza dodatkowe stopnie swobody, zarówno strukturalne jak i dynamiczne. W tej klasie materiałów możliwe jest szerokie modyfikowanie architektury strukturalnej poprzez zmianę wymiarowości szkieletu, sposobu łączenia oktaedrów PbX_6, stopnia ich deformacji oraz charakteru oddziaływań pomiędzy częścią organiczną i nieorganiczną. Jednocześnie własności tych materiałów silnie zależą od temperatury i ciśnienia, co umożliwia badanie przemian fazowych i stabilności strukturalnej bez zmiany składu chemicznego. Taka wieloparametrowa podatność na modyfikacje czyni hybrydowe halogenki ołowiu szczególnie użytecznym układem modelowym do analizy zależności struktura-własności.

W momencie rozpoczynania niniejszych badań wyraźna luka w literaturze dotyczyła halogenków ołowiu zawierających kation imidazoliowy (IM^+). W przeciwieństwie do szeroko badanych układów opartych na małych aminach alifatycznych lub rozgałęzionych kationach organicznych, imidazol jest kationem relatywnie niewielkim, lecz jednocześnie sztywnym i wyraźnie anizotropowym ze względu na obecność aromatycznego pierścienia. Taka budowa sugeruje istotną rolę orientacyjnego porządkowania kationu oraz oddziaływań wodorowych N–H···X (X = Cl, Br, I) w stabilizacji struktury i przebiegu przemian fazowych. Można było zatem oczekiwać, że w tej grupie materiałów szczególnie ważne będą procesy porządek-nieporządek oraz ich sprzężenie z deformacjami podsieci nieorganicznej. Jednocześnie właśnie te elementy struktury są dobrze dostępne dla analizy metodami spektroskopii wibracyjnej, która umożliwia śledzenie zarówno modów wewnętrznych PbX_6, sieciowych jak i drgań grup N–H wrażliwych na geometrię i siłę wiązań wodorowych.

Zasadniczą motywacją rozprawy było więc przeprowadzenie pogłębionej, opartej na wielu metodach badawczych analizy wybranej, słabiej zbadanej rodziny halogenków ołowiu z kationem IM^+, a nie dążenie do maksymalizacji liczby nowych materiałów. Badania zaplanowano jako spójny układ porównawczy, w którym przy zachowaniu tej samej części organicznej zestawiono związki o różnych architekturach szkieletu Pb–X. Takie podejście pozwoliło w kontrolowany sposób analizować, jak zmiana wymiarowości, sposobu łączenia oktaedrów, podstawienia halogenkowe oraz deformacje strukturalne wpływają na dynamikę IM^+, przebieg przemian fazowych oraz własności funkcjonalne. Dodatkowo temperatura i ciśnienie zostały wykorzystane jako niezależne bodźce umożliwiające modyfikację struktury bez ingerencji w skład chemiczny. W efekcie możliwe stało się sformułowanie wniosków o bardziej ogólnym charakterze, dotyczących mechanizmów odpowiedzialnych za stabilność faz i kształtowanie własności materiałów hybrydowych.

Nadrzędnym celem rozprawy było zatem zbudowanie spójnego obrazu zależności pomiędzy strukturą, dynamiką i własnościami halogenków ołowiu z kationem IM^+, z wykorzystaniem metod krystalograficznych, spektroskopii oscylacyjnej oraz badań zmiany właściwości strukturalnych, fononowych, cieplnych, dielektrycznych oraz optycznych na bodźce zewnętrzne.

Cele szczegółowe pracy obejmowały:

- syntezę nowych związków zawierających kation imidazolu w celu poszerzenia wiedzy o tej rodzinie materiałów i stworzenia spójnej bazy porównawczej;
- opracowanie obrazu struktur krystalicznych badanych materiałów poprzez łączne wykorzystanie metod krystalograficznych i spektroskopii oscylacyjnej;
- charakterystykę przemian fazowych indukowanych temperaturą i ciśnieniem, w tym identyfikację ich progów, odwracalności oraz dominujących mechanizmów;
- opis własności optoelektronicznych badanych materiałów i ich powiązanie z architekturą strukturalną oraz dynamiką kationu;
- Zestawienie wyników strukturalnych, fononowych, termodynamicznych, wysokociśnieniowych i optycznych w celu sformułowania bardziej ogólnych wniosków dotyczących roli struktury i bodźców zewnętrznych w kształtowaniu własności funkcjonalnych.

2. Przegląd literaturowy

2.1. Klasyfikacja materiałów perowskitowych

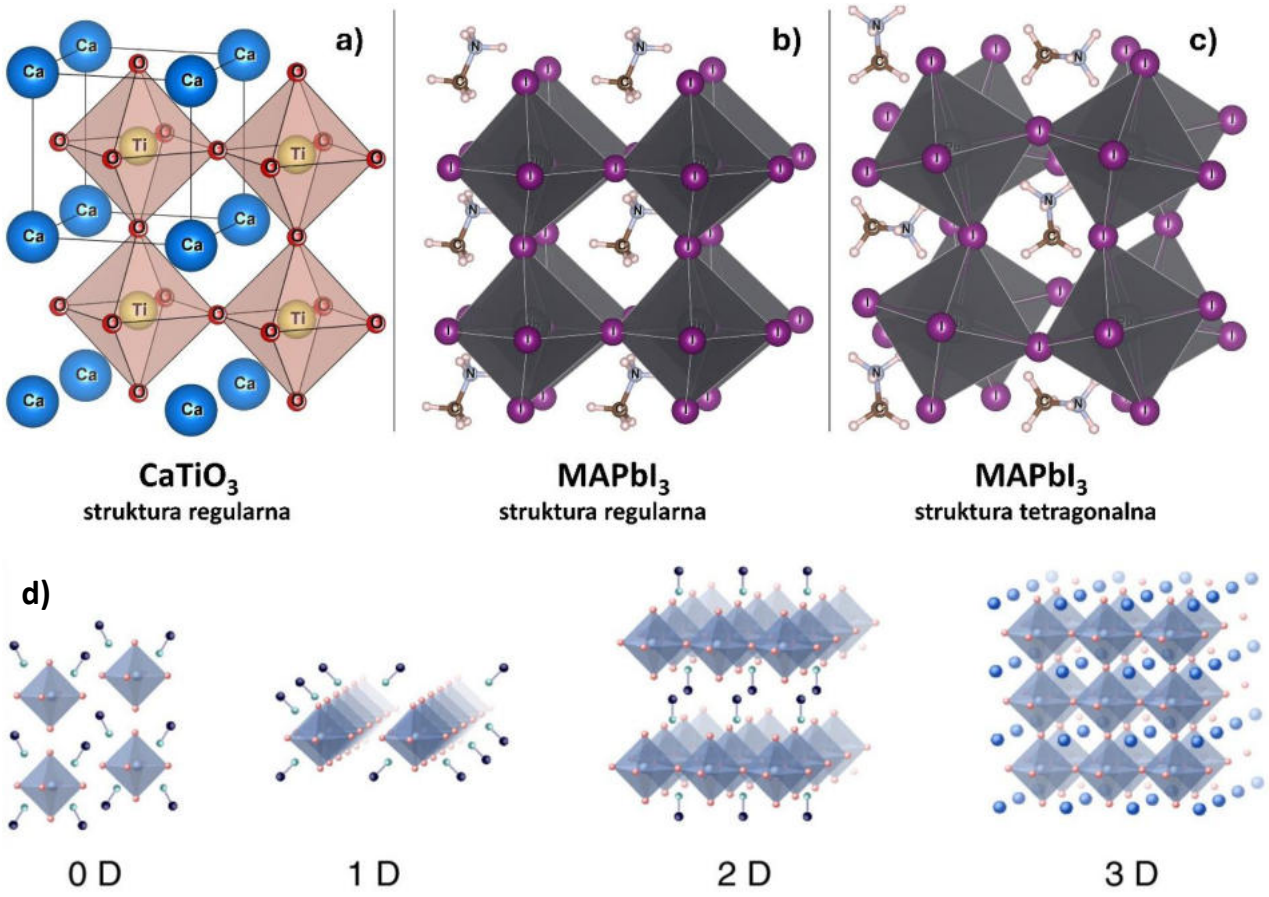
Pojęcie perowskit (ang. *perovskite*) wywodzi się pierwotnie z mineralogii. Nazwa ta została nadana naturalnemu minerałowi o wzorze chemicznym $CaTiO_3$, odkrytemu w 1839 roku na Uralu przez Gustava Rosego i nazwanemu na cześć rosyjskiego mineraloga Lwa Perowskiego.[1] W mineralogii i krystalografii perowskit $CaTiO_3$ jest punktem odniesienia dla szerokiej klasy związków o zbliżonym motywie strukturalnym, które w najprostszym opisie można sprowadzić do idealnej sieci o symetrii regularnej $Pm\bar{3}m$. W tej symetrii większe jony wapnia (Ca^{2+}) zajmują naroża sześcianu (pozycja 0, 0, 0), mniejsze jony tytanu (Ti^{4+}) zlokalizowane są w centrum komórki elementarnej (1/2, 1/2, 1/2), a aniony tlenkowe (O^{2-}) rozmieszczone są w środku każdej ściany komórki na pozycjach (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2) oraz (0, 1/2, 1/2).[2] Z takiego uporządkowania wynikają dwa kluczowe elementy budowy: po pierwsze, kation Ti^{4+} jest otoczony sześcioma anionami tlenu i tworzy oktaedr TiO_6, a po drugie, oktaedry te łączą się ze sobą narożami w każdym kierunku, budując trójwymiarowy szkielet. Kationy Ca^{2+} wypełniają przestrzenie pomiędzy oktaedrami, stabilizując sieć i zapewniając całkowitą obojętność ładunków (ilustracja 1a).

W rzeczywistym minerale $CaTiO_3$ struktura rzadko pozostaje idealna. W zależności od warunków oraz składu chemicznego mogą pojawiać się odchylenia od opisu regularnego, przede wszystkim w postaci zniekształceń oktaedrów TiO_6 i drobnych przesunięć jonów. Tego typu deformacje nie niszczą podstawowej topologii perowskitu, lecz obniżają symetrię i prowadzą do faz o bardziej złożonej geometrii sieci. Z punktu widzenia chemii ciała stałego jest to naturalny sposób „dopasowania" struktury do rzeczywistych rozmiarów jonów oraz warunków termodynamicznych.

Z czasem pojęcie „perowskit" zaczęto stosować w szerszym kontekście, obejmując nim nie tylko naturalny minerał, ale całą grupę materiałów o analogicznej strukturze krystalicznej. Kluczową cechą tych materiałów jest ogólny wzór ABX_3, w którym kation A ma większy promień jonowy niż kation B, natomiast X jest anionem, zwykle tlenkowym lub halogenkowym.[3] W takim zapisie rola poszczególnych składników jest dobrze zdefiniowana: mniejszy kation B stanowi centrum oktaedru BX_6, a większy kation A zajmuje wnęki pomiędzy oktaedrami. Dzięki temu sama idea perowskitu nie sprowadza się do konkretnego składu chemicznego, lecz do powtarzalnego schematu budowy, w którym zwarty i sztywny trójwymiarowy szkielet zbudowany z oktaedrów BX_6 posiadający luki dla kationów A jest elementem kluczowym.

Ta architektura okazała się wyjątkowo podatna na modyfikacje chemiczne, co doprowadziło do wyodrębnienia wielu podklas perowskitów, w tym tlenkowych, fluorkowych oraz szczególnie istotnych dla optoelektroniki hybrydowych perowskitów halogenkowych. W kolejnych latach termin „perowskit" zyskał jednak znacznie szersze znaczenie. Oprócz materiałów o strukturze ściśle analogicznej do $CaTiO_3$, zaczęto tym terminem obejmować również związki, których sieci krystaliczne zbudowane są wokół jednostek BX_6 traktowanych jako podstawowe moduły strukturalne, niezależnie od ich wzoru chemicznego, liczby wymiarów, sposobu wzajemnego łączenia się tych jednostek czy obecności deformacji i defektów sieciowych (ilustracje 1b i 1c).

Taka klasyfikacja, oparta na wspólnym rdzeniu połączeń oktaedrycznych sprzężonych z podsiecią kationów, została szeroko zaadaptowana w literaturze naukowej ze względu na swoje praktyczne zastosowanie w badaniach materiałowych oraz inżynierii. Z punktu widzenia technologii to właśnie obecność bardziej miękkiej i jednocześnie modyfikowalnej sieci nieorganicznej determinuje kluczowe właściwości materiałów perowskitowych: od ich stabilności strukturalnej, przez sprzężenie elektron-fonon, aż po efektywność transportu ładunku czy emisji światła.[4] W niniejszej pracy termin „perowskit" będzie więc stosowany w tym szerokim ujęciu, obejmującym wszystkie materiały, w których rdzeniem strukturalnym są oktaedry BX_6, niezależnie od ich wymiarowości (3D, 2D, 1D, 0D) czy stopnia zniekształcenia geometrycznego (ilustracje 1c i 1d).



Ilustracja 1. Schematyczne przedstawienie struktur perowskitowych: (a) $CaTiO_3$ w idealnej, regularnej strukturze typu ABX_3, z siecią oktaedrów TiO_6; (b) $MAPbI_3$ o strukturze regularnej, z kationem MA^+ (metyloamoniowym) w lukach sieci oktaedrów PbI_6; (c) $MAPbI_3$ w fazie tetragonalnej, z obniżeniem symetrii oraz rotacjami i zniekształceniami oktaedrów PbI_6; (d) Schemat klasyfikacji perowskitów ze względu na wymiarowość podsieci nieorganicznej (Opublikowano za zgodą wydawcy. Zmodyfikowano. Licencja: CC BY 4.0).[5]

2.1.1. Perowskity hybrydowe (organiczno-nieorganiczne)

W obrębie szerokiej klasy związków perowskitowych szczególne znaczenie technologiczne zyskały materiały hybrydowe, w których pozycję A zajmuje kation organiczny, natomiast szkielet nadal tworzy nieorganiczna sieć jednostek BX_6. W odróżnieniu od perowskitów w pełni nieorganicznych, takich jak $CsPbX_3$, układy hybrydowe łączą składnik molekularny z jonowym szkieletem nieorganicznym, zachowując wspólny motyw strukturalny charakterystyczny dla perowskitów. W praktyce własności elektronowe istotne dla przewodnictwa i absorpcji światła są w dużej mierze determinowane przez sieć nieorganiczną, natomiast kation organiczny wpływa na geometrię i stabilność struktury poprzez oddziaływania elektrostatyczne i wiązania wodorowe, a także poprzez swobodę orientacyjną i dynamikę w lukach sieciowych.[6] Wiele w pełni organicznych półprzewodników cechuje niższa mobilność nośników, silna zależność transportu od stopnia uporządkowania oraz ograniczona stabilność termiczna.[7,8] Na tym tle hybrydowe halogenki perowskitowe pozwalają szeroko kształtować właściwości optoelektroniczne, przy relatywnie prostej syntezie i wysokim stopniu uporządkowania krystalicznego.[9]

Szczególnie istotne jest to, że modyfikacje składu w pozycji A mogą zmieniać parametry sieci, lokalne zniekształcenia oraz dynamikę drgań sieciowych, co przekłada się na przerwę energetyczną (E_g), stabilność fazową i własności optyczne. Przykładowo podstawienie kationu MA^+ przez FA^+ (formamidyniowego) może prowadzić do istotnych zmian przerwy energetycznej oraz temperatur i charakteru przemian fazowych, bez potrzeby całkowitej rekonstrukcji sieci krystalicznej.[10] W dalszej części pracy nacisk zostanie położony na halogenkowe perowskity hybrydowe, ze szczególnym uwzględnieniem ich wymiarowości, możliwości modyfikacji poprzez podstawienia chemiczne oraz przemian fazowych, które wspólnie umożliwiają precyzyjne dostrajanie właściwości optoelektronicznych.

2.2. Wymiarowość strukturalna perowskitów

Wymiarowość strukturalna stanowi jeden z kluczowych parametrów krystalochemicznych w projektowaniu halogenkowych perowskitów hybrydowych. Zależnie od rozmiaru i geometrii kationów organicznych oraz ich dopasowania do anionowej sieci oktaedrów połączonych ze sobą, możliwe jest uzyskanie związków o różnym sposobie łączenia oktaedrów: od pełnych trójwymiarowych struktur (3D), przez architektury warstwowe (2D), aż po jedno- (1D) i zerowymiarowe układy (0D); ilustracja 1c. Zmienność strukturalna przekłada się bezpośrednio na właściwości optoelektroniczne, odporność na czynniki środowiskowe oraz stabilność fazową, co jest powszechnie wykorzystywane w inżynierii materiałowej tych struktur.[11,12]

Zmiana wymiarowości prowadzi do istotnej modyfikacji właściwości takich jak energia pasma wzbronionego lub energia wiązania ekscytonu, mobilność nośników ładunku czy stabilność w obecności wilgoci. Struktury niższej wymiarowości często wykazują wyższą odporność chemiczną i korzystniejsze właściwości emisyjne, dzięki silniejszej lokalizacji ekscytonów.[13,14] Dzięki temu możliwe

jest przestrajanie materiału pod kątem konkretnego zastosowania: od wydajnych i zdelokalizowanych układów 3D w fotowoltaice po struktury niskowymiarowe wykorzystywane w optoelektronice jako emitery światła. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono charakterystykę oraz znaczenie poszczególnych klas wymiarowych, począwszy od materiałów 3D, które mimo najlepszych parametrów transportowych, cechują się ograniczoną stabilnością środowiskową.[14]

2.2.1. Struktury 3D

Struktury trójwymiarowe perowskitów hybrydowych, reprezentowane przez związki takie jak $MAPbI_3$ czy $FAPbBr_3$, wykazują bardzo dobre właściwości fotoelektryczne, w tym niską energię wiązania ekscytonu, długą dyfuzję nośników oraz szerokie pasmo absorpcji w zakresie widzialnym. Cechy te umożliwiły osiągnięcie rekordowych sprawności konwersji energii w jednozłączowych perowskitowych ogniwach słonecznych, sięgających obecnie ponad 26%.[15–17]

Jednak uzyskanie stabilnej struktury 3D nie jest możliwe dla dowolnego zestawu jonów A, B i X. Krytyczne znaczenie ma tzw. czynnik tolerancji Goldschmidta (TF*,* ang. *tolerance factor*), który określa dopasowanie geometryczne składników struktury ABX_3. Definiowany jest on według wzoru:

$$\mathrm{TF} = \frac{r_\mathrm{A}+r_\mathrm{X}}{\sqrt{2}(r_\mathrm{B}+r_\mathrm{X})},$$

gdzie r_A, r_B, i r_X to odpowiednio promienie jonowe kationów A i B oraz anionu X. Zakres stabilności struktury perowskitu 3D mieści się w granicach 0.9-1.0. Wartości powyżej lub poniżej tego przedziału skutkują deformacją lub destabilizacją sieci i promują formowanie struktur o niższej wymiarowości.[18,19] Warto podkreślić, że choć zaproponowano liczne rozszerzenia i modyfikacje klasycznego czynnika tolerancji (m.in. poprzez definicje efektywnych promieni dla kationów molekularnych, korekty promieni zależne od anionu oraz alternatywne parametry oparte na analizie danych), to ich użyteczność pozostaje wciąż ograniczona do wybranych podzbiorów związków i nie istnieje jedno, powszechnie akceptowane kryterium stabilności obejmujące całą klasę hybrydowych perowskitów halogenkowych.[20–22]

Ze względu na niewielki rozmiar luk i ograniczenia steryczne większości kationów organicznych, liczba cząsteczek zdolnych do tworzenia związków 3D zbudowanych z jednostek PbX_6 w szkielecie jest ograniczona. Do tej pory zidentyfikowano jedynie cztery kationy organiczne, które mieszczą się w granicach optymalnego TF i pozwalają na formowanie perowskitów 3D: MA^+,[23,24] FA^+,[23,24] metylohydrazyniowy (MHy^+)[25,26] oraz azyrydyniowy (Azr^+).[27–29] Zestawienie efektywnych promieni r_A, momentów dipolowych oraz wartości TF obliczonych dla X = Cl, Br i I (tabela 1) wskazuje, że nawet w tej wąskiej grupie kationów występują przypadki graniczne oraz odstępstwa od prostego kryterium geometrycznego. Dla MA^+ i Azr^+ wartości TF mieszczą się w zakresie 0.9-1.0 dla wszystkich trzech halogenków, co jest zgodne z obserwowaną stabilnością klasycznych struktur 3D.[27,30,31] W przypadku FA^+ dopasowanie jest bardziej zniuansowane: jodek ($TF_I < 1$) stabilizuje fazę 3D, bromek znajduje się praktycznie na progu ($TF_{Br} \approx 1$) i stanowi układ graniczny, który mimo to przyjmuje topologię 3D,

natomiast chlorek wykazuje już $TF_{Cl} > 1$, co koreluje z trudnością w uzyskaniu stabilnej odmiany 3D.[30,32] Szczególnym przypadkiem jest MHy^+, dla którego TF przekracza 1 w całej serii Cl/Br/I, a mimo to chlorek i bromek mogą tworzyć sieć 3D dzięki dodatkowym oddziaływaniom stabilizującym część nieorganiczną, w tym możliwości koordynacji Pb–N; dla jodku taka stabilizacja okazuje się niewystarczająca i struktura 3D nie jest trwała.[25,26] Na tym tle kation imidazoliowy IM^+ ilustruje ograniczenia samego podejścia TF: mimo że dla jodku otrzymuje się wartość w optymalnym zakresie, to sztywność i anizotropowy kształt cząsteczki utrudniają efektywne wypełnienie luki A w zwartej sieci 3D, co sprzyja powstawaniu struktur o obniżonej łączności. Wykazano, że kontakt hybrydowych perowskitów, takich jak $MAPbI_3$, z wilgocią prowadzi do destabilizacji struktury przede wszystkim poprzez hydratację i solwatację warstwy powierzchniowej. Cząsteczki wody mogą koordynować do centrów metalicznych, osłabiać wiązania Pb–I i sprzyjać wymywaniu składników. W dalszym etapie proces ten może prowadzić do nieodwracalnej dekompozycji materiału i powstawania PbI_2, co wskazuje na jeden z głównych mechanizmów degradacji indukowanej wilgocią.[33]

W odpowiedzi na te ograniczenia rozwijane są strategie stabilizacji struktury 3D poprzez częściową substytucję kationów, wprowadzenie dodatków pasywujących, czy projektowanie kompozytowych struktur hybrydowych z komponentami 2D. Wszystkie te podejścia mają na celu zachowanie korzystnych właściwości 3D perowskitów przy jednoczesnym zwiększeniu ich odporności środowiskowej i trwałości operacyjnej.

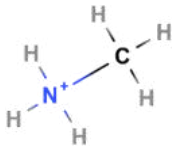
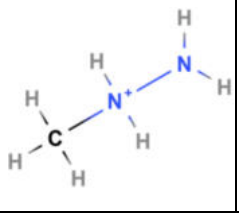
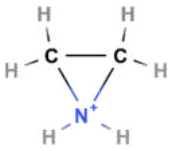
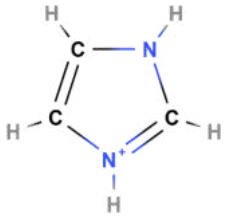
MA^+	**FA^+**	**MHy^+**	**Azr^+**	**IM^+**
r_A = 217 pm μ = 2.26 D	r_A = 253 pm μ = 0.21 D	r_A = 264 pm μ = 3.24 D	r_A = 227 pm μ = 1.89 D *	r_A = 258 μ = 1.42 D
TF_I = 0.912	TF_I = 0.987	TF_I = 1.010	TF_I = 0.932	TF_I = 0.997
TF_{Br} = 0.927	TF_{Br} = 1.008	TF_{Br} = 1.033	TF_{Br} = 0.950	TF_{Br} = 1.019
TF_{Cl} = 0.938	TF_{Cl} = 1.023	TF_{Cl} = 1.049	TF_{Cl} = 0.962	TF_{Cl} = 1.035
				

Tabela 1. Zestawienie parametrów kationów A (MA^+, FA^+, MHy^+, Azr^+, IM^+) rozważanych w perowskitach 3D typu $APbX_3$: efektywny promień r_A, moment dipolowy μ oraz TF obliczony dla X = I, Br i Cl;[28,34–37] * Wartość μ podana dla Azr^+ odnosi się do cząsteczki azyrydyny, ponieważ nie znaleziono w literaturze wartości μ dla kationu azyrydyniowego. Poniżej przedstawiono schematy budowy kationów.

2.2.2. Struktury 2D i quasi-2D

W odpowiedzi na ograniczoną stabilność klasycznych perowskitów trójwymiarowych oraz ograniczenia geometryczne narzucone przez TF, istotnym kierunkiem rozwoju materiałów optoelektronicznych stały się struktury dwuwymiarowe (2D) oraz quasi-dwuwymiarowe (quasi-2D). Materiały te, dzięki sekwencyjnemu ułożeniu nieorganicznych warstw zbudowanych z oktaedrów BX_6 rozdzielonych warstwami organicznymi, wykazują podwyższoną odporność na degradację środowiskową przy zachowaniu korzystnych właściwości optoelektronicznych.

Struktury 2D można traktować jako wynik redukcji łączności sieci nieorganicznej z układem 3D, co odpowiada „cięciu" struktury wzdłuż wybranych płaszczyzn krystalograficznych (ilustracja 2). Najczęściej spotyka się orientacje odpowiadające rodzinom płaszczyzn (100), (110) i (111), prowadzące do odmiennych geometrii warstw oraz sposobów ich upakowania.[14,38,39] Taki mechanizm redukcji wymiarowości należy odróżnić od redukcji morfologicznej, w której struktura krystaliczna pozostaje trójwymiarowa, a zmianie ulega jedynie rozmiar krystalitów lub cząstek.[38,39]

Zasadniczą zaletą struktur 2D jest możliwość wprowadzania większych i bardziej zróżnicowanych kationów organicznych A, których rozmiar nie musi spełniać kryteriów klasycznego TF właściwego dla układów 3D. W większości perowskitów 2D występują kationy o ładunku +1 lub +2; zastosowanie kationów o wyższym ładunku (np. +3 lub +4) jest zwykle utrudnione ze względu na wymagania równowagi ładunkowej w strukturze warstwowej. Należy również podkreślić, że kation w pozycji A pełni nie tylko rolę stabilizatora elektrostatycznego, lecz także tworzy warstwę ograniczającą dyfuzję wilgoci i tlenu, co sprzyja zwiększeniu trwałości chemicznej i fotochemicznej.[38]

Struktury quasi-2D to materiały pośrednie między perowskitami 2D i 3D, które zawierają losowo rozmieszczone domeny o różnej liczbie warstw nieorganicznych *n* z mniejszymi kationami A pomiędzy oktaedrami oraz większymi kationami A' lub A'' oddzielającymi stosy. Taka architektura umożliwia łączenie wysokiej stabilności 2D z korzystnymi właściwościami transportowymi 3D. Zwiększenie wartości *n* prowadzi do zmniejszenia energii wiązania ekscytonów i lepszej mobilności nośników, co czyni te układy szczególnie atrakcyjnymi dla zastosowań w fotowoltaice i diodach LED (ang. *light-emitting diodes*).[38,40,41]

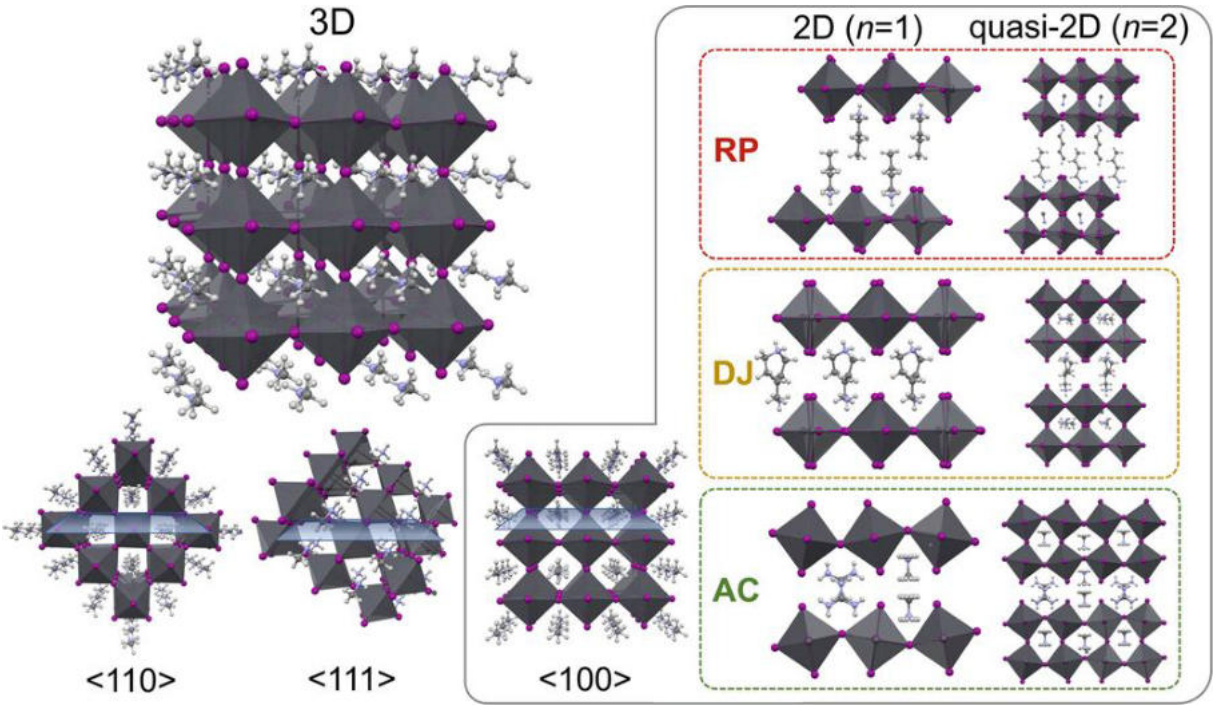
W zależności od typu zastosowanego kationu, struktury 2D dzieli się na trzy główne klasy:

- **Perowskity typu Ruddlesdena-Poppera (RP)** o ogólnym wzorze $A'_2\,A_{m-1}B_mX_{3m+1}$ zawierają większe monowalentne kationy organiczne A', np. fenyloetyloamoniowy (PEA^+). Warstwy nieorganiczne są rozdzielone podwójną warstwą organiczną, w której istotną rolę odgrywają oddziaływania van der Waalsa. Skutkuje to większą podatnością na rozdzielanie międzywarstwowe, co może ograniczać transport ładunku prostopadle do warstw i obniżać spójność strukturalną w porównaniu z innymi rodzinami 2D.[42,43]
- **Perowskity typu Dion-Jacobson (DJ)** mają ogólny wzór $A''A_{m-1}B_mX_{3m+1}$ i są tworzone przez diwalentne kationy organiczne A'' (np. 1,4-butylodiamoniowy), które łączą sąsiednie warstwy nieorganiczne. Taka „mostkująca" geometria zmniejsza udział oddziaływań van der Waalsa

i sprzyja silniejszemu sprzężeniu międzywarstwowemu, co zwykle przekłada się na wyższą stabilność oraz korzystniejszy transport wzdłuż osi prostopadłej do warstw w porównaniu z fazami RP.[43,44]

- **Perowskity typu ACI** (ang. *alternating cations in the interlayer*) stanowią klasę pośrednią, w której w przestrzeni międzywarstwowej występują naprzemiennie kationy mono- i diamoniowe. Prowadzi to do zmniejszenia efektów typowych dla „luźnych" odstępów międzywarstwowych i do silniejszego sprzężenia warstw nieorganicznych, co sprzyja poprawie transportu ładunku oraz stabilności.[45]

W wielu porównaniach materiałów RP, DJ i ACI wykazano, że struktury DJ oraz ACI często przewyższają RP pod względem stabilności w warunkach podwyższonej wilgotności, temperatury oraz długotrwałego oświetlenia.[46–48] Przewagę tę wiąże się głównie ze skróceniem odległości między warstwami i wzmocnieniem sprzężenia, co ogranicza udział oddziaływań van der Waalsa charakterystycznych dla RP i osłabia ograniczenia wynikające z redukcji wymiarowości.[48] Jednocześnie część doniesień wskazuje, że w określonych zakresach składu i *n*, quasi-2D materiały RP mogą wykazywać wyższą stabilność niż DJ, co przypisuje się m.in. większej hydrofobowości warstw organicznych oraz uwarunkowaniom termodynamicznym.[49] Rozbieżności te podkreślają potrzebę porównań prowadzonych w ustandaryzowanych warunkach ekspozycji i pracy urządzeń.[46–49]



Ilustracja 2. Schematyczny diagram przedstawiający różne typy halogenkowych perowskitów 2D oraz quasi-2D. Organiczne kationy separujące mogą rozdzielać n warstw narożnie połączonych oktaedrów halogenkowych ołowiu (*n* = 1 dla struktur 2D, *n* > 1 dla struktur quasi-2D) wzdłuż kierunków prostopadłych do płaszczyzn (100), (110) oraz (111). Dla najczęściej spotykanego przypadku orientacji względem (100) skróty RP, DJ i AC oznaczają odpowiednio perowskity typu Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson oraz perowskity typu ACI.[41]

Zarówno w strukturach RP jak i DJ, możliwe jest stosowanie mieszanin różnych kationów organicznych, co pozwala przestrajać wymiarowość, modulować pasmo wzbronione, kontrolować morfologię oraz kinetykę krystalizacji. Przykładowo, łączenie kationów aromatycznych i alifatycznych może umożliwiać jednoczesne wykorzystanie ich cech, takich jak hydrofobowość, efektywność upakowania, skłonność do tworzenia uporządkowanych domen czy indukcja efektów polarnych, co może poprawiać parametry urządzeń optoelektronicznych.[50] Perowskity 2D wykazują także wyraźną anizotropię fononową, obserwowaną jako kierunkowa zależność intensywności i charakteru modów oscylacyjnych w widmach Ramana i IR. Wykazano, że wydłużenie łańcucha alkilowego w kationach A' sprzyja silniejszej lokalizacji modów o niskich liczbach falowych oraz osłabienia sprzężenia między warstwami, co ogranicza propagację fononów wzdłuż prostopadłej do warstw. Efekty te wpływają na transport ciepła i stabilność termiczną, stanowiąc istotne narzędzie w inżynierii trwałości materiałów.[43] W konsekwencji perowskity 2D stanowią obecnie jeden z kluczowych kierunków rozwoju stabilniejszych materiałów optoelektronicznych opartych na halogenkach metali ciężkich, łącząc elastyczność projektowania struktury z podwyższoną odpornością środowiskową.

2.2.3. Struktury 1D, 0D

Związki o ograniczonej wymiarowości, takie jak perowskity zero- i jednowymiarowe, stanowią szczególny przypadek materiałów halogenkowych, w których łączność sieci krystalicznej ulega istotnemu uproszczeniu. W strukturach 1D oktaedry BX_6 są połączone wyłącznie wzdłuż wybranego kierunku, tworząc łańcuchy, natomiast w strukturach 0D są całkowicie odizolowane od siebie przez otaczające je kationy organiczne, co ogranicza zarówno kontakt strukturalny, jak i sprzężenie elektronowe między jednostkami. W takich układach izolowane oktaedry mogą dodatkowo tworzyć dimery, trimery i bardziej złożone agregaty, zależnie od sposobu upakowania w sieci krystalicznej.

Główną konsekwencją takiej architektury jest zmiana właściwości elektronowych: wraz ze spadkiem liczby sąsiadujących jednostek perowskitowych rośnie lokalizacja nośników ładunku oraz zwiększa się energia wiązania ekscytonu. W rezultacie fotoluminescencja może być bardzo intensywna i barwowo czysta, co czyni te materiały atrakcyjnymi w zastosowaniach takich jak diody LED, lasery czy koncentratory światła słonecznego.[51,52]

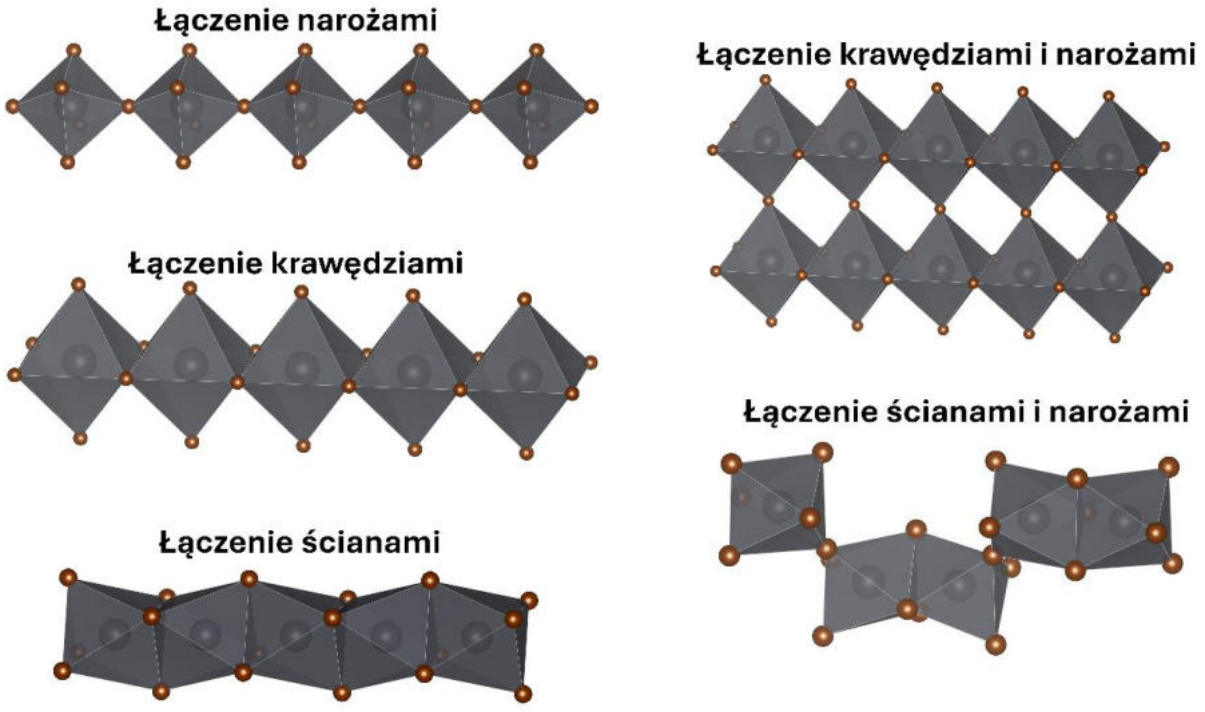
Szczególnie istotny w kontekście materiałów 1D jest sposób łączenia oktaedrów BX_6 w łańcuchy (ilustracja 3), ponieważ wpływa on na szerokość pasm energetycznych oraz mobilność nośników ładunku:[53]

- **Łącznie narożami** (ang. *corner-sharing*) – sąsiednie centra metalu są połączone poprzez pojedynczy mostek halogenkowy. Taka topologia sprzyja większej delokalizacji stanów elektronowych, prowadząc do szerszych pasm energetycznych i korzystniejszych warunków transportu ładunku. Jest to również typ charakterystyczny dla perowskitów 3D oraz 2D.
- **Łączenie krawędziami** (ang. *edge-sharing*) – sąsiednie centra metali przejściowych współdzielą dwa atomy halogenków (podwójny mostek), tworząc pary oktaedrów połączonych

krawędziami. Taka topologia prowadzi zazwyczaj do silniejszego lokalnego oddziaływania jonowego, węższych pasm energetycznych oraz zwiększonej masy efektywnej nośników, co ogranicza mobilność ładunku.

- **Łączenie ścianami** (ang. *face-sharing*) – sąsiednie oktaedry współdzielą trzy aniony halogenkowe, co skraca odległości między centrami metalu i sprzyja silniejszemu oddziaływaniu orbitalnemu. Układ ten występuje rzadziej, ale może istotnie modyfikować strukturę pasmową wzdłuż łańcucha.

Jako uzupełnienie warto podkreślić, że w perowskitach 1D szerokość pasma wzbronionego jest w dużej mierze determinowana przez geometrię lokalną, a w szczególności przez kąt Pb–I–Pb wzdłuż łańcucha. Analizy topologiczne oraz obliczenia metodą teorii funkcjonału gęstości (DFT, ang. *density functional theory*) wskazują, że parametr ten jest dobrym predyktorem wartości przerwy energetycznej, często bardziej czułym niż długość wiązania Pb–I czy odległość międzyłańcuchowa.[54] Mniejsza miara kątów Pb–I–Pb, charakterystycznych dla topologii z łączeniem ścianami i krawędziami, prowadzi do zgięcia łańcucha, ograniczenia delokalizacji orbitalnej i w konsekwencji do zwiększenia szerokości pasma wzbronionego. Z kolei kąty Pb–I–Pb zbliżone do 180° zwiększają nakładanie orbitali wzdłuż łańcucha (sprzężenie Pb–I–Pb), co poszerza pasma elektronowe i prowadzi do zmniejszenia energii przerwy wzbronionej. Dzięki odpowiedniemu doborowi geometrii połączeń możliwa jest modulacja wartości przerwy wzbronionej w zakresie około 2.10-2.55 eV.[54]



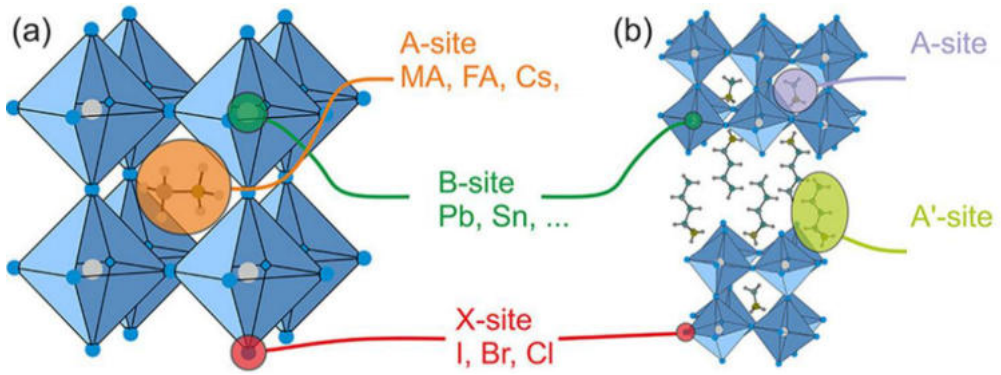
Ilustracja 3. Różne typy połączeń oktaedrów w łańcuchach jednowymiarowych: łączenie narożami, krawędziami i ścianami oraz układy mieszane (krawędziami i narożami, ścianami i narożami), prowadzące do odmiennych topologii szkieletu nieorganicznego.

Co istotne, struktury niskowymiarowe nie podlegają klasycznym ograniczeniom TF, co umożliwia stosowanie kationów organicznych o większych rozmiarach i bardziej złożonej geometrii. W wielu układach obserwuje się również mieszany sposób łączenia oktaedrów, w którym w obrębie jednej struktury współistnieją różne topologie, na przykład połączenia krawędziami i narożami, opisywane między innymi dla tzw. perowskitów podwójnych.[55] Taka różnorodność topologiczna poszerza możliwości kształtowania właściwości elektronowych i stabilności strukturalnej.

Swoboda projektowania składu i topologii pozwala nie tylko dostrajać właściwości optyczne, lecz także tworzyć układy hybrydowe, w których komponenty 3D i 0D współistnieją w jednej strukturze. Materiały typu 3D-0D mogą stanowić kompromis między mobilnością nośników a odpornością chemiczną, istotny z punktu widzenia zastosowań urządzeniowych.[51] Z perspektywy praktycznej struktury 0D wykazują wysoką odporność chemiczną i termiczną oraz podwyższoną odporność na promieniowanie. Zwarta architektura ogranicza kanały dyfuzji i sprzyja stabilności w obecności światła oraz wilgoci, a także w warunkach ekspozycji na promieniowanie gamma.[56] W konsekwencji materiały niskowymiarowe są szczególnie użyteczne tam, gdzie wymagane jest jednoczesne spełnienie kryteriów wysokiej odporności środowiskowej i wysokiej fotowydajności, co ma znaczenie zwłaszcza w zastosowaniach emisyjnych i czujnikowych.[57]

2.3. Substytucje i ich wpływ na strukturę oraz właściwości

Substytucje chemiczne stanowią jedno z kluczowych narzędzi inżynierii strukturalnej i funkcjonalnej perowskitów halogenkowych. Dzięki ich modułowej budowie możliwe jest celowe kształtowanie właściwości materiału poprzez dobór jonów obsadzających poszczególne pozycje w sieci. Niezależnie od wymiarowości struktury, podstawienia te umożliwiają modyfikację parametrów takich jak szerokość pasma wzbronionego, stabilność termiczna i fazowa, odporność chemiczna, energia wiązania ekscytonu oraz charakter transportu ładunku. Pozwala to na precyzyjne dostrajanie perowskitów do konkretnych zastosowań, od absorberów w fotowoltaice po materiały emisyjne w diodach elektroluminescencyjnych.[58,59] W kolejnych podrozdziałach omówiono znaczenie podstawień w pozycjach trzech kluczowych komponentów struktury: anionach halogenkowych X, kationach metalu B oraz kationach organicznych A (ilustracja 4).



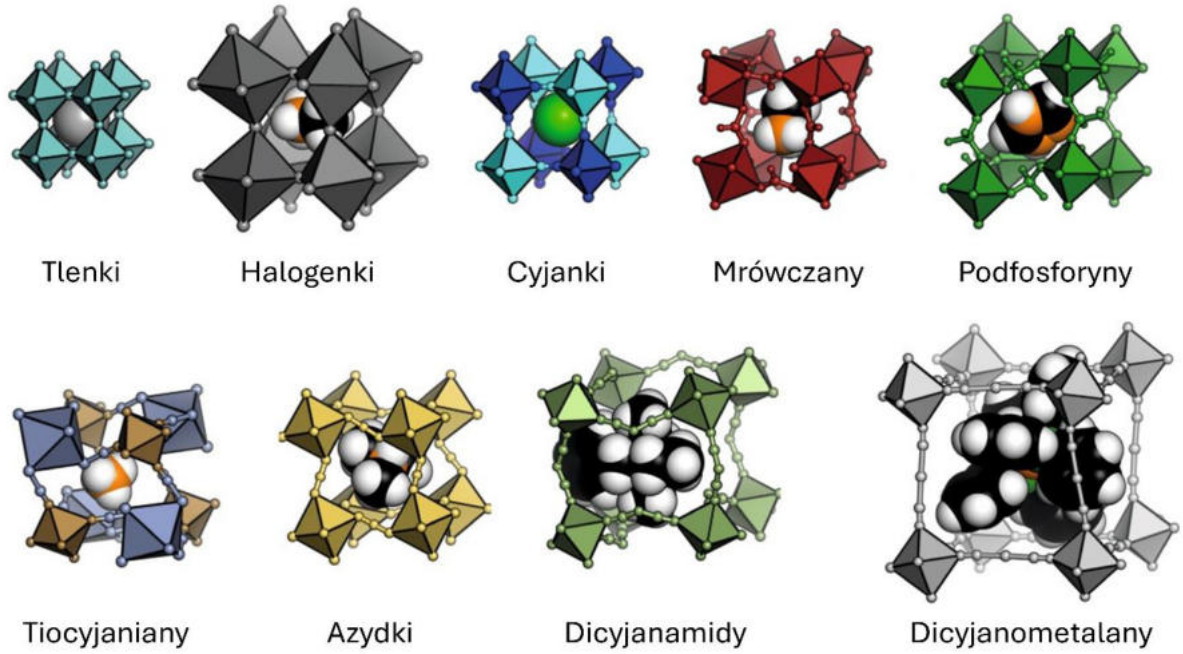
Ilustracja 4. substytucje w (a) trójwymiarowych i (b) niskowymiarowych (RP) perowskitowych halogenkach ołowiu. Opublikowano za zgodą wydawcy. Licencja: CC BY 4.0.[34]

2.3.1. Substytucja halogenków

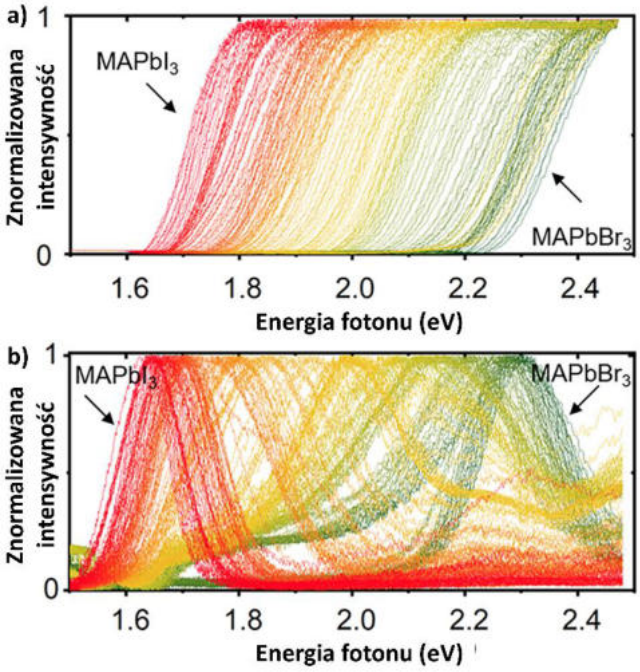
W strukturach perowskitowych typu ABX_3 pozycja X nie musi być ograniczona wyłącznie do halogenków. W literaturze opisano liczne analogi, w których rolę anionowego łącznika pełnią także tlenki oraz aniony wieloatomowe, w tym mrówczany,[60,61] cyjanki,[62,63] azydki,[64,65] dicyjanamidy,[66,67] fosforany(I) (podfosforyny),[68] tiocyjaniany,[69,70] oraz dicyjanometalany.[71,72] Zastosowanie takich molekularnych łączników może prowadzić do bardziej otwartych sieci i zwiększać swobodę doboru, w tym rozmiaru kationu A (ilustracja 5). Ze względu jednak na motyw przewodni niniejszej rozprawy oraz najlepsze własności optoelektroniczne perowskitów halogenkowych metali ciężkich, dalsze rozważania będą skupione na układach, w których X stanowią halogenki, najczęściej jodki, bromki oraz chlorki. W tej rodzinie materiałów substytucje anionowe należą do najprostszych, a zarazem najefektywniejszych metod przestrajania właściwości, ponieważ bezpośrednio wpływają na strukturę pasmową, morfologię kryształów, stabilność środowiskową oraz procesy rekombinacyjne nośników ładunku.[3]

W systemach trójwymiarowych o strukturze ABX_3 zastępowanie jodku przez bromek lub chlorek prowadzi do systematycznego zwiększania przerwy energetycznej. Dla przykładu, $MAPbI_3$ wykazuje przerwę energetyczną rzędu 1.55 eV, $MAPbBr_3$ około 2.2 eV, a $MAPbCl_3$ około 3.0 eV.[73] Trend ten wynika głównie z przesunięcia maksimum pasma walencyjnego (VBM, ang. *valence band maximum*), które ma istotny wkład orbitali halogenkowych, podczas gdy minimum pasma przewodnictwa (CBM, ang. *conduction band minimum*), zdominowane przez orbitale ołowiu, zmienia się słabiej. W ujęciu energetycznym względem poziomu próżni obserwuje się wzrost energii jonizacji przy przejściu od jodków do bromków, przy relatywnie niewielkich zmianach powinowactwa elektronowego, co bezpośrednio przekłada się na poszerzenie przerwy energetycznej oraz na dopasowanie poziomów pasmowych do warstw transportujących w urządzeniach.[74]

Szczególne możliwości oferują układy o mieszanej stechiometrii $MAPb(Br_xI_{1-x})_3$, w których przerwę energetyczną można regulować w sposób ciągły poprzez dobór stosunku Br/I.[34,75] Taka przestrajalność ma znaczenie zarówno w ogniwach jednozłączowych, jak i w konfiguracjach tandemowych. Moradi i współautorzy[76] zastosowali podejście wysokoprzepustowe, w którym na pojedynczym filmie o gradiencie składu $MAPb(Br_xI_{1-x})_3$ prześledzono ewolucję widm absorpcji i fotoluminescencji oraz odpowiadającej im przerwy energetycznej w funkcji udziału Br/I (Ilustracja 6). Jednocześnie materiały mieszane wykazują podatność na fotosegregację, czyli światło- i temperaturowo indukowaną redystrybucję halogenków, prowadzącą do lokalnych zmian składu i niestabilności parametrów optoelektronicznych. Zjawisko to wiąże się z dyfuzją jonów halogenkowych i może być ograniczane poprzez kontrolę morfologii, pasywację defektów oraz inżynierię warstw kontaktowych.[77,78] Podstawienia halogenków wykraczają jednak poza samą kontrolę koloru emisji czy szerokości przerwy wzbronionej. Dodatek bromków do $MAPbI_3$ wykazuje korzystny wpływ na fotostabilność oraz odporność na wilgoć, natomiast niewielkie ilości chlorków mogą działać jako efektywne domieszki teksturujące i pasywujące defekty powierzchniowe, poprawiając jednocześnie krystaliczność i morfologię filmu.[77]



Ilustracja 5. Przykłady struktur typu perowskitu i pokrewnych zbudowanych z różnych anionów/ligandów mostkujących (X): tlenkowych, halogenkowych, cyjankowych, mrówczanowych, podfosforynowych, tiocyjanianowych, azydkowych, dicyjanamidowych i dicyjanometalanowych. Rysunek ilustruje wpływ chemicznej natury anionu na geometrię połączeń wielościanów koordynacyjnych oraz wielkość i kształt luki zajmowanej przez kation A. Opublikowano za zgodą wydawcy. Zmodyfikowano. Licencja: CC BY 4.0.[79]



Ilustracja 6. Znormalizowane widma absorpcyjne (wykresy Tauca) oraz fotoluminescencyjne dla kompozycyjnie gradientowej warstwy $MAPb(Br_xI_{1-x})_3$, wskazujące ciągłą zmianę przerwy energetycznej wraz ze zmianą stosunku Br/I. Opublikowano za zgodą wydawcy. Zmodyfikowano. Licencja: CC BY 4.0.[76]

Podobne zależności obserwuje się w perowskitach warstwowych (2D), gdzie podstawienia anionowe determinują nie tylko barwę emisji, lecz również przerwę energetyczną oraz strukturę i dynamikę stanów ekscytonowych. Przykładem są materiały z rodziny $PEA_2Pb(Br_xI_{4-x})_4$, w których fotoluminescencję można przestrajać od czerwonej (I) do zielonej (Br). Jednocześnie dla składów mieszanych często obserwuje się wyraźne poszerzenie pasma emisji, opisywane przez szerokość połówkową (FWHM, ang. *full width at half maximum*), od około 70-80 meV w związkach krańcowych do około 400 meV przy $x \approx 3$.[80] Efekt ten przypisuje się przypadkowemu rozkładowi halogenków w warstwach nieorganicznych, co generuje zmienność lokalnych środowisk ekscytonowych i prowadzi do niejednorodnego poszerzenia widm absorpcji i emisji.[43,81,82]

2.3.2. Substytucja kationów metali przejściowych

Substytucje w pozycji B w strukturze perowskitów hybrydowych, choć należą do najrzadziej stosowanych spośród trzech podstawowych typów podstawień, pozostają ważnym narzędziem inżynierii właściwości materiału. Dobór kationu centralnego bezpośrednio modyfikuje strukturę elektronową w pobliżu krawędzi pasm (wierzchołka pasma walencyjnego i dna pasma przewodnictwa), co przekłada się na absorpcję i fotoprzewodnictwo. Równolegle zmiana kationu B wpływa na stabilność fazową i chemiczną oraz na aspekt toksykologiczny materiału, determinowany jego składem pierwiastkowym.

Najbardziej znaną alternatywą wobec ołowiu są jony cyny(II), tworzące perowskity analogiczne strukturalnie do $MAPbX_3$. Zastąpienie Pb^{2+} przez Sn^{2+} prowadzi do zmniejszenia przerwy energetycznej, przykładowo z około 1.55 eV w $MAPbI_3$ do około 1.3 eV w $MASnI_3$ oraz do płytszego położenia wierzchołka pasma walencyjnego względem próżni, co może ułatwiać ekstrakcję dziur. Jednocześnie układy cynowe są wyraźnie bardziej podatne na degradację chemiczną, ponieważ Sn^{2+} łatwo utlenia się do Sn^{4+}, co destabilizuje sieć krystaliczną, pogarsza morfologię filmu i zwiększa koncentrację defektów, obniżając sprawność oraz trwałość urządzeń.[83]

Mimo tych ograniczeń Sn^{2+} oferuje istotne korzyści, w tym korzystniejsze właściwości absorpcyjne w zakresie bliskiej podczerwieni, perspektywę zastosowań w ogniwach tandemowych oraz możliwość ograniczenia lub eliminacji Pb. W strukturach mieszanych, na przykład $MAPb_{1-x}Sn_xI_3$, współistnienie Pb^{2+} i Sn^{2+} pozwala uzyskać kompromis między stabilnością a zakresem absorpcji, a także precyzyjnie dostrajać przerwę energetyczną i położenie krawędzi pasm. Wraz ze wzrostem udziału Sn^{2+} obserwuje się zmniejszanie przerwy energetycznej i wyraźne ściemnianie warstwy, przy równoczesnym spadku trwałości cienkiej warstwy.[84]

Podstawienia w pozycji B są możliwe również w układach o niższej wymiarowości. Opisano je między innymi dla perowskitów 2D z kationami PEA^+, w których układ $PEA_2Sn_xPb_{1-x}Br_4$ wykazuje szeroki zakres mieszania Sn(II)-Pb(II). Wykazano, że mniejszy promień jonowy Sn^{2+} (93 pm) względem Pb^{2+} (120 pm) odpowiadał również za obserwowane obniżenie energii pasma wzbronionego oraz przesunięcie maksimum emisji fotoluminescencji wraz ze wzrostem jej zawartości.[85]

2.3.3. Substytucja kationów organicznych

Możliwość modyfikacji właściwości hybrydowych perowskitów halogenkowych poprzez dobór i substytucję kationu organicznego A stanowi jedno z kluczowych narzędzi inżynierii materiałowej w tej klasie związków. W perowskitach hybrydowych 3D zestaw kationów A jest ograniczony wymaganiami czynnika tolerancji, co zawęża liczbę stabilnych układów do kilku niewielkich kationów. Mimo to nawet relatywnie małe różnice w ich rozmiarze, polarności i dynamice orientacyjnej istotnie wpływają na zniekształcenia sieci BX_6, temperatury przemian fazowych oraz właściwości optoelektroniczne.[86] Przykładowo, mieszanie kationów MA^+ i FA^+ pozwala jednocześnie zwiększać stabilność fazową oraz poprawiać parametry związane z transportem nośników.[87]

W mieszaninach $MA_{1-x}FA_xPbI_3$ obserwuje się modyfikację diagramu fazowego w całym zakresie składu: od zachowania typowego dla $MAPbI_3$, obejmującego kolejne przejścia z fazy regularnej przez tetragonalną do rombowej, do zachowania charakterystycznego dla układów o wysokiej zawartości FA, w których temperatury przemian oraz stabilność poszczególnych faz są wyraźnie przesunięte, a same przemiany często ulegają rozmyciu.[34,88] W zakresie pośrednim może pojawiać się stan częściowego zamrożenia reorientacji kationów A, wynikający z dynamicznego nieporządku orientacyjnego, co sprzyja tłumieniu ostrych przemian fazowych i wpływa na odpowiedź dielektryczną materiału. Efekty te można dodatkowo kontrolować poprzez proporcje MA^+/FA^+, które regulują zarówno strukturę krystaliczną, jak i dynamikę orientacyjną.

W perowskitach niskowymiarowych ograniczenia geometryczne są mniej rygorystyczne, co umożliwia znacznie szerszy dobór kationów organicznych. W strukturach 2D kationy A pełnią funkcję warstwy dystansującej, kontrolując odległość między warstwami nieorganicznymi oraz siłę oddziaływań międzywarstwowych. W przeglądzie Li i współpracowników zaproponowano podział kationów separujących warstwy na cztery główne klasy:[14]

- **Alifatyczne** (liniowe, np. kation butyloamoniowy) – nasycone, elastyczne łańcuchy sprzyjają uporządkowaniu warstwy organicznej i często prowadzą do struktur RP. Słabsze oddziaływania typu π-π skutkują mniejszym sprzężeniem międzywarstwowym, co zwiększa odporność środowiskową, ale ogranicza transport ładunku prostopadle do warstw.
- **Cykliczne** (nasycone pierścienie, np. kation piperydyniowy) – większa sztywność sprzyja porządkowi w warstwie organicznej i może stabilizować strukturę; wpływ na transport jest zwykle zbliżony do kationów alifatycznych.
- **Aromatyczne** (np. kation fenyloetyloamoniowy lub aniliny) – obecność pierścieni aromatycznych i oddziaływań π-π może wzmacniać sprzężenie między warstwami nieorganicznymi, co bywa korzystne dla transportu i własności emisyjnych.
- **Aromatyczne z heteroatomami** (np. kationy tiofenu lub IM^+) – heteroatomy i lokalne momenty dipolowe umożliwiają dodatkową modulację lokalnego pola elektrycznego oraz własności elektronowych poprzez funkcjonalizację.

Długość łańcucha, stopień rozgałęzienia oraz sztywność kationu A mają kluczowe znaczenie dla zniekształceń podsieci BX_6 i sposobu upakowania warstw w perowskitach. Zastosowanie kationów asymetrycznych lub rozgałęzionych może sprzyjać powstawaniu mieszanin faz i niejednorodności morfologicznych, co wymaga starannego projektowania składu warstwy organicznej. Różnice strukturalne i elektronowe pomiędzy wymienionymi klasami kationów przekładają się na odmienny wpływ na morfologię warstw, stabilność termiczną oraz fotowydajność urządzeń perowskitowych.[87,89]

2.4. Przestrajalność temperaturowa i ciśnieniowa

Perowskity wykazują wysoką wrażliwość na warunki zewnętrzne ze względu na elastyczną sieć krystaliczną oraz obecność dynamicznych kationów organicznych. Obniżenie temperatury sprzyja wzrostowi uporządkowania strukturalnego i zmianom w oddziaływaniach elektron-fonon, co przekłada się na własności fotoluminescencyjne, przerwę energetyczną oraz procesy rekombinacji nośników. Z kolei wzrost ciśnienia prowadzi do anizotropowych zniekształceń sieci i zmian geometrii oktaedrów, modyfikując lokalne potencjały elektrostatyczne i strukturę pasmową. W obu przypadkach często dochodzi do przemian fazowych o charakterze skokowym, skutkujących gwałtowną zmianą właściwości optoelektronicznych.[90]

Dla $MAPbI_3$ wykazano, że już niewielkie ciśnienie może ograniczać niepromienistą rekombinację par elektron-dziura, co wiązano ze zmianą charakteru stanów brzegowych i osłabieniem ich nakładania.[91] Skokowe zmiany obserwuje się również w $MAPbBr_3$, gdzie przykładane ciśnienie indukuje przejścia fazowe rejestrowane metodami dyfrakcyjnymi (XRD ang. *X-ray diffraction*) i spektroskopowymi, a procesom tym towarzyszy modulacja przerwy energetycznej oraz reorganizacja sieci krystalicznej.[92] Tym samym bodźce fizyczne, takie jak temperatura i ciśnienie, umożliwiają dostrajanie właściwości hybrydowych perowskitów organiczno-nieorganicznych bez ingerencji w ich skład chemiczny, co pozwala optymalizować parametry użytkowe materiału już po jego otrzymaniu.

2.4.1. Polimorfizm i mechanizmy przemian fazowych

Polimorfizm oznacza zdolność tego samego związku chemicznego do występowania w więcej niż jednej strukturze krystalicznej. Odmienne uporządkowanie atomów lub jonów w sieci takiego związku prowadzi do różnic właściwości fizykochemicznych. Zjawisko to ma istotne znaczenie w chemii ciała stałego, inżynierii materiałowej i optoelektronice, ponieważ poszczególne odmiany polimorficzne mogą wykazywać wyraźnie różne parametry użytkowe.[93] Jednym z głównych mechanizmów prowadzących do zmiany formy polimorficznej jest strukturalna przemiana fazowa – proces polegający na reorganizacji atomów w obrębie sieci krystalicznej, zachodzący bez zmiany składu chemicznego materiału. W jego wyniku związek przyjmuje nową formę krystaliczną w odpowiedzi na zmienne warunki zewnętrzne, takie jak temperatura, ciśnienie, pole elektryczne czy naprężenia mechaniczne. Ze względu na zakres tej pracy wszelkie dalsze odniesienia do przemian fazowych będą dotyczyć

wyłącznie tych zachodzących w stanie stałym. W przypadku perowskitów halogenkowych przemiany tego typu są szczególnie istotne, ponieważ mogą modyfikować przerwę energetyczną, mobilność nośników ładunku, przewodnictwo jonowe, odpowiedź dielektryczną, a także stabilność chemiczną i mechaniczną materiału. Transformacje między odmianami strukturalnymi zachodzą zwykle w określonych zakresach temperatury lub ciśnienia, a ich przebieg może być odwracalny lub nieodwracalny. W klasyfikacji termodynamicznej wyróżnia się przemiany pierwszego rodzaju (z towarzyszącą skokową zmianą entalpii) oraz drugiego rodzaju (bez skokowej zmiany entalpii). W analizie mechanizmów strukturalnych i dynamiki sieci często bardziej użyteczna jest jednak klasyfikacja Buergera, dzieląca przemiany fazowe na trzy typy zależnie od charakteru zmian w sieci krystalicznej:[94]

- **Przemiana rekonstrukcyjna** (ang. *reconstructive*) – obejmuje istotną reorganizację struktury krystalicznej związaną ze zrywaniem i ponownym tworzeniem wiązań koordynacyjnych, przez co polimorf przechodzi w formę o zasadniczo odmiennej topologii. W skrajnych przypadkach przemiana może prowadzić do zmiany wymiarowości materiału. Przykładem jest przejście między strukturami jedno- i dwuwymiarowymi obserwowane w chiralnym związku (*R*)-MBA_2PbI_4, gdzie (*R*)-MBA^+ oznacza enancjomer kationu metylobenzyloamoniowego o konfiguracji absolutnej *R*).[95]
- **Przemiana przemieszczeniowa** (ang. *displacive*) – zachodzi poprzez skoordynowane, zwykle niewielkie przesunięcia atomów lub jonów w sieci krystalicznej, bez rekonstrukcyjnego zrywania głównych wiązań. Często wiąże się ze zmianą symetrii i relacją grupa-podgrupa, choć nie jest to warunek konieczny. Może mieć charakter zarówno drugiego, jak i pierwszego rodzaju: w pierwszym przypadku parametr porządku zmienia się ciągle, w drugim skokowo, czemu mogą towarzyszyć histereza i współistnienie faz. W kryształach hybrydowych często współwystępuje z uporządkowaniem kationów molekularnych.[96]
- **Przemiana typu porządek-nieporządek** (ang. *order-disorder*) – polega na zmianie stopnia uporządkowania, gdy określone atomy lub grupy molekularne przechodzą między stanem, w którym mogą zajmować wiele równoważnych konfiguracji (statycznych lub dynamicznych), a stanem, w którym konfiguracja staje się jednoznacznie określona. Przemianom tym często towarzyszy wyraźny wkład entropowy, wynikający ze zmiany liczby dostępnych konfiguracji.[34]

Należy jednak podkreślić, że powyższe kategorie opisują modele graniczne, natomiast w rzeczywistych kryształach mechanizmy przemian fazowych często mają charakter mieszany. Dotyczy to szczególnie materiałów hybrydowych, w których porządkowanie kationów molekularnych może być sprzężone z deformacją podsieci nieorganicznej. Zmiana orientacji lub dynamiki części organicznej wpływa bowiem na lokalne oddziaływania elektrostatyczne i sieć wiązań wodorowych, co może wymuszać przesunięcia atomów, rotacje jednostek koordynacyjnych lub zmianę stopnia zniekształcenia szkieletu nieorganicznego. Z tego względu przemiana klasyfikowana jako porządek-nieporządek może zawierać istotny komponent przemieszczeniowy, a przemiana przemieszczeniowa może być sprzężona ze zmianą stopnia lokalnego uporządkowania.

Warto dodać, że choć wiele przemian fazowych wiąże się ze zmianą grupy przestrzennej, część z nich może zachodzić bez zmiany symetrii krystalograficznej. Są to przemiany izosymetryczne, w których reorganizacja dotyczy subtelnych parametrów struktury, takich jak odległości międzyatomowe, kąty wiązań, stopień zniekształcenia jednostek koordynacyjnych lub stopień uporządkowania lokalnego. Mimo braku wyraźnej zmiany opisu krystalograficznego, takie transformacje mogą istotnie wpływać na własności materiałów, w tym parametry optoelektroniczne, ferroelektryczne i dielektryczne.

2.4.2. Zastosowanie spektroskopii wibracyjnej w badaniach przemian fazowych

Choć badania strukturalne materiałów krystalicznych najczęściej kojarzone są z metodami dyfrakcyjnymi, takimi jak rentgenografia strukturalna na monokrysztale (sc-XRD), to nie wyczerpują one wszystkich możliwości analizy. Spektroskopia wibracyjna, obejmująca rozpraszanie Ramana oraz absorpcję w podczerwieni (IR, ang. *infrared*), stanowi narzędzie komplementarne i szczególnie użyteczne w badaniach przemian fazowych układów hybrydowych. Metody te są wyjątkowo czułe na lokalne zmiany środowiska chemicznego i geometrii wiązań, dzięki czemu pozwalają wykrywać subtelne reorganizacje struktury wywołane temperaturą, ciśnieniem lub zmianą uporządkowania.

W odróżnieniu od technik dyfrakcyjnych, które opisują głównie uporządkowanie dalekozasięgowe i mają ograniczoną czułość na atomy lekkie, spektroskopia IR i Ramana umożliwia bezpośredni wgląd w lokalną dynamikę atomów, w tym wodoru, a tym samym w analizę oddziaływań wodorowych. Ma to kluczowe znaczenie w materiałach hybrydowych z kationami organicznymi, gdzie właśnie te oddziaływania często sterują stabilnością faz i mechanizmem przemian. Dodatkowo zmiany liczby i symetrii aktywnych modów w widmach IR/Ramana pozwalają identyfikować zmiany symetrii kryształu towarzyszące przemianom fazowym, a także wnioskować o liczbie nierównocennych cząsteczek lub jonów w różnych pozycjach w komórce elementarnej. Czasem możliwa jest analiza dalszych rozszczepień wynikających z obecności równoważnych jonów lub cząsteczek, tzw. rozszczepienie Davydova.[97,98]

Istotną zaletą spektroskopii oscylacyjnej jest także sprawność eksperymentalna: krótki czas akwizycji danych oraz niewielkie wymagania dotyczące przygotowania próbki umożliwiają szybkie i powtarzalne wykonywanie pomiarów w szerokim zakresie temperatur lub ciśnień. Dzięki temu możliwe jest przeprowadzenie gęstej siatki pomiarów w bezpośrednim otoczeniu temperatury przemiany fazowej, co pozwala nie tylko na identyfikację warunków termodynamicznych przemiany, lecz także na obserwację trendów zachodzących przed i po jej wystąpieniu. Umożliwia to rozróżnienie charakteru przemiany, czy zachodzi ona w sposób ciągły (drugi rząd) czy skokowy (pierwszy rząd). Spektroskopia oscylacyjna dostarcza tym samym wglądu nie tylko w stan układu przed i po przemianie, lecz także w sam przebieg transformacji strukturalnej, co czyni ją szczególnie przydatną w badaniach nad mechanizmami przemian fazowych.

Warunkiem wiarygodnej interpretacji zmian widmowych jest przypisanie obserwowanych pasm do konkretnych drgań. Zakres widmowy 3500-350 cm^{-1} odpowiada przede wszystkim drganiom

wewnętrznym grup funkcyjnych obecnych w kationach organicznych oraz złożonych ligandów, jeśli są obecne. W praktyce oznacza to identyfikację, które pasma odpowiadają konkretnym typom drgań, np. symetrycznym oraz asymetrycznym rozciągającym (bez zmiany kątów), a także deformacyjnym w płaszczyźnie lub poza nią (ze zmianą kątów), m.in. zginającym, skręcającym, kołyszącym oraz wachlarzowym. W celu dokonania przypisań stosuje się trzy podstawowe strategie: analizę porównawczą, analizę grup funkcyjnych, podstawienia izowalencyjne lub izotopowe, obliczenia kwantowo-chemiczne czy porównywanie intensywności pasm.

Analiza porównawcza i analiza grup funkcyjnych polegają na odniesieniu widm do związków o podobnej budowie chemicznej. Należy jednak uwzględnić, że w ciele stałym zaburzenia symetrii, rozszczepienia (m.in. z położeń oraz Davydova) i oddziaływania wodorowe mogą istotnie przesuwać częstości względem widm czysto molekularnych. Podstawienia izotopowe, na przykład ^{1}H na ^{2}D, powodują przewidywalne przesunięcia częstości wynikające ze zmiany masy, co ułatwia jednoznaczną identyfikację pasm związanych z danym fragmentem cząsteczki. Trzecia strategia opiera się na obliczeniach kwantowo-chemicznych, zwykle w ramach DFT, które umożliwiają wyznaczenie częstości oraz intensywności modów i ich porównanie z eksperymentem. Porównanie intensywności bywa pomocne przy uwzględnieniu charakteru wiązań i różnic wynikających z technik IR i Ramana.

Znaczenie przypisań wykracza poza identyfikację grup funkcyjnych, ponieważ stanowi podstawę analizy mechanizmów przemian fazowych. Śledzenie położenia, szerokości połówkowej i intensywności pasm w funkcji temperatury lub ciśnienia pozwala identyfikować trendy wskazujące na reorganizację struktury. W praktyce parametry te wyznacza się poprzez aproksymację kształtu pasm odpowiednimi funkcjami opisującymi ich profil, co umożliwia ilościowe porównanie widm i ocenę zmian w czasie lub w funkcji bodźca zewnętrznego. Nieciągłe zmiany tych parametrów stanowią silną przesłankę wystąpienia przemiany fazowej. Dodatkowo analiza grupy faktorowej (FGA, ang. *factor group analysis*) i porównanie liczby oczekiwanych oraz obserwowanych modów zgodnie z regułami wyboru dostarcza niezależnej weryfikacji zmian symetrii, integrując dane spektroskopowe z opisem strukturalnym w sposób spójny i systematyczny.

2.5. Właściwości fizykochemiczne układów hybrydowych zawierających imidazol

Imidazol jest pięcioczłonowym, aromatycznym związkiem heterocyklicznym zbudowanym z trzech atomów węgla oraz dwóch atomów azotu w pozycjach 1 i 3 pierścienia. Jeden z atomów azotu ma wolną parę elektronową o charakterze zasadowym, dzięki czemu imidazol łatwo ulega protonowaniu. W kontekście perowskitów halogenkowych istotne jest, że IM^{+} stanowi niewielki i płaski kation o sztywnym, szkielecie, który może stabilnie lokować się w przestrzeniach między oktaedrami i tworzyć oddziaływania N–H···X z anionami halogenkowymi, wpływając na lokalne zniekształcenia sieci i stabilność fazową. Dodatkowo aromatyczny charakter pierścienia sprzyja oddziaływaniom π-π między

sąsiednimi kationami, co może zwiększać uporządkowanie warstwy organicznej oraz modyfikować upakowanie i anizotropię oddziaływań w strukturach niskowymiarowych.

Dzięki łatwej funkcjonalizacji w pozycjach węglowych pierścienia imidazol stanowi wygodną platformę do projektowania kationów o zróżnicowanej geometrii i rozkładzie ładunku. Przykładem jest praca Crace i współpracowników,[99] w której opisano między innymi związki $IMAPbCl_4$ oraz $IEAPbCl_4$, gdzie IMA^+ oznacza kation 2-(aminometylo)imidazoliowy a IEA^+ kation 2-(2-aminoetylo)imidazoliowy. Oba układy tworzą dwuwymiarowe struktury o orientacji warstw w płaszczyznach (001) i wykazują szerokopasmową emisję światła. W obu kationach sztywny, aromatyczny rdzeń imidazoliowy jest połączony z elastycznym fragmentem aminoalkilowym, którego długość różni się w zależności od kationu, przez co są to układy o cechach jednocześnie aromatycznych i alifatycznych. Pozornie niewielka różnica w długości łańcucha przekłada się na wyraźne zmiany geometrii arkuszy nieorganicznych: dla $IMAPbCl_4$ odchylenie arkusza jest niewielkie (D_{out} = 2.69°), natomiast dla $IEAPbCl_4$ jest znacznie większe (D_{out} = 16.7°). Parametr D_{out} opisuje wychylenie połączeń Pb–Cl–Pb poza płaszczyznę arkusza i jest definiowany jako 180° minus Θ_{out}, gdzie Θ_{out} to kąt Pb–Cl–Pb mierzony względem płaszczyzny wyznaczonej przez trzy sąsiednie atomy Pb. Pomimo różnic geometrycznych właściwości emisyjne obu materiałów pozostają zbliżone.[99]

Związki imidazoliowe i ich pochodne są wykorzystywane jako dodatki lub warstwy pasywujące w celu poprawy stabilności środowiskowej perowskitów halogenkowych ołowiu, w szczególności poprzez zwiększenie odporności na wilgoć dzięki właściwościom hydrofobowym. Ich działanie polega głównie na modyfikacji chemii i energetyki powierzchni, bez trwałej integracji ze szkieletem krystalicznym, dlatego pełnią przede wszystkim funkcję funkcjonalną, a nie strukturotwórczą.[100,101] Cząsteczki zawierające grupy imidazolowe mogą skutecznie pasywować defekty powierzchniowe perowskitów trójwymiarowych oraz sprzyjać formowaniu cienkiej fazy niskowymiarowej na powierzchni. Przykładowo zastosowanie jodków 5-fenylo-1*H*-imidazoliowego (PIM^+) i 5-(tiofen-2-ylo)-1*H*-imidazoliowego (TIM^+) prowadzi do wytworzenia warstwy 2D na powierzchni $MAPbI_3$, co umożliwiło uzyskanie diod LED o wydajności kwantowej 15.6 % poprzez redukcję rekombinacji nieradiacyjnej.[102] W innym podejściu częściowe podstawienie kationu MA^+ kationem imidazoliowym w $MAPbI_3$ ($MA_{0.95}IM_{0.05}PbI_3$) poprawia krystaliczność filmu, redukuje defekty i wydłuża czas życia nośników, co przekłada się na wzrost sprawności ogniwa słonecznego z 15.7% do 17.0%.[103] Z kolei Lin i współpracownicy wykazali, że dodatek fluoroalkilowych soli imidazoliowych może znacząco wydłużać żywotność urządzeń fotowoltaicznych, co wiązano z hydrofobizacją warstwy aktywnej i ograniczeniem dostępu wody do perowskitu.[104]

Na tym tle warto odnotować, że IM^+ może stabilizować także materiały, w których pozycję X zajmują niehalogenkowe, wieloatomowe łączniki anionowe. Mączka i współautorzy (2023) wykazali, że $IMMn(H_2PO_2)_3$ tworzy trójwymiarowy szkielet koordynacyjny o topologii ABX_3, w którym sąsiadujące atomy jonów Mn^{2+} są łączone przez aniony podfosforynowe, a IM^+ wypełnia wnęki międzyoktaedryczne i jest kotwiczony przez oddziaływania N–H···O; istotnym elementem tej pracy było również pokazanie, że kompresja prowadzi do sekwencji przemian fazowych obserwowanych w widmach Ramana.[105]

W pracy Mączki i współautorów (2016) dotyczącej $IMMg(HCOO)_3$ ustalono, że sieć mrówczanowa o architekturze 3D sprzyja antyrównoległemu uporządkowaniu dipoli IM^+ w temperaturze pokojowej (RT ang. *room temperature*), oraz że w podwyższonej temperaturze zachodzi przemiana strukturalna powiązana ze zmianą stopnia uporządkowania kationów.[106] Z kolei Ptak i współautorzy (2019) opisali heterometaliczne układy mrówczanowe z kationem imidazoliowym i metalem przejściowym o formule $IMNaM^{III}(HCOO)_3$, gdzie $M^{III} = Cr^{3+}$ oraz Al^{3+}. Autorzy podkreślili uporządkowaną sieć mrówczanową, obecność emisji związanej z centrami Cr(III) oraz podatność struktury na zmiany pod ciśnieniem.[107] Wspólną cechą tych przykładów jest to, że zastosowanie wieloatomowych łączników prowadzi do bardziej otwartej sieci niż w halogenkach, przez co sztywny, aromatyczny kation imidazoliowy może stabilnie lokować się w lukach międzyoktaedrycznych i sprzęgać się z deformacjami szkieletu poprzez sieć oddziaływań N–H···O.

Obok układów, w których IM^+ występuje jako kation wypełniający wnęki sieci, literatura dostarcza również przykładów, gdzie motyw imidazolowy pełni rolę ligandu koordynacyjnego. Trzebiatowska i współautorzy (2024) opisali rodzinę sieci koordynacyjnych z udziałem łączników azydkowych oraz ligandów imidazolowych, obejmującą związki o stechiometrii $C_3H_4N_2Cd(N_3)_2$ oraz $(C_3H_4N_2)_2M^{II}(N_3)_2$ (M^{II} = Cd, Mn), zwracając uwagę na niecentrosymetryczną organizację krystaliczną części faz i wynikające z niej efekty nieliniowe, w tym generację drugiej i trzeciej harmonicznej oraz odpowiedź piezoelektryczną.[108]

Na tle powyższych zastosowań szczególnie istotne dla niniejszej rozprawy pozostają jednak halogenkowe materiały hybrydowe, w których niesfunkcjonalizowany kation IM^+ stanowi integralny składnik struktury krystalicznej. Przykładem takiego związku jest układ o stechiometrii $IMPbI_3$. W opracowaniu Webera i współpracowników z 2015 roku $IMPbI_3$ pojawia się jako jeden z przykładów w szerszym przeglądzie hybrydowych jodków ołowiu i ich różnorodności strukturalnej. Kluczowym wkładem tej pracy było ustalenie topologii i opisu krystalograficznego związku. Wykazano, że $IMPbI_3$ krystalizuje w układzie heksagonalnym ($P6_3/m$) i tworzy jednowymiarowe kolumny oktaedrów PbI_6 połączonych ścianami, otoczone kationami IM^+, przy czym istotnym elementem obrazu struktury jest nieuporządkowanie orientacyjne części organicznej i lokalne nieuporządkowanie w otoczeniu anionowym.[109] Na tym etapie zabrakło jednak pogłębionej, ukierunkowanej charakterystyki funkcjonalnej $IMPbI_3$, w szczególności dotyczącej stabilności fazowej i środowiskowej. Tę lukę wypełniła praca Setha i Khushalaniego z 2018 roku, w całości poświęcona $IMPbI_3$.[110] Autorzy zastosowali niskotemperaturową dyfrakcję rentgenowską, skaningową kalorymetrię różnicową (DSC, ang. *differential scanning calorimetry*), analizę termograwimetryczną (TGA, ang. *thermogravimetric analysis*) oraz monitorowanie zmian materiału w czasie metodami dyfrakcyjnymi, uzupełnione pomiarami optycznymi. Wykazano, że $IMPbI_3$ nie wykazuje przemian fazowych przy obniżaniu temperatury i zachowuje układ heksagonalny w całym badanym zakresie, natomiast w DSC obserwuje się odwracalną przemianę w podwyższonej temperaturze (około 93°C), sugerującą przejście do struktury o wyższej symetrii. Jednocześnie $IMPbI_3$ cechuje się wyższą temperaturą początku rozkładu termicznego (w porównaniu z $MAPbI_3$) oraz wyraźnie wolniejszą degradacją warstw w warunkach otoczenia. Jako prawdopodobne przyczyny tej poprawy autorzy wskazali bardziej izotropowe

środowisko kationu IM^+, lepszą efektywność upakowania wynikającą z korzystniejszego dopasowania geometrycznego (TF bliższy jedności).[110]

W kolejnym kroku Seth i współpracownicy (2019) doprecyzowali konsekwencje tej topologii dla elektroniki i fotofizyki $IMPbI_3$, wskazując, że mimo formalnego wzoru ABX_3 materiał ma w praktyce jednowymiarowy charakter elektronowy. Na podstawie widm wzbudzenia, fotoluminescencji stacjonarnej i czasowo-rozdzielczej oraz analizy zależności od gęstości wzbudzenia wykazano szerokopasmową emisję o dużym przesunięciu Stokesa, którą zinterpretowano jako rekombinację wzbudzeń silnie zlokalizowanych wskutek sprzężenia elektron-fonon i lokalnych relaksacji sieci. Jednocześnie obserwowane poszerzenie przerwy energetycznej autorzy powiązali z ograniczeniem delokalizacji stanów elektronowych do jednowymiarowych kolumn Pb–I, wynikającym z łańcuchowej topologii szkieletu nieorganicznego.[111]

W pracy Junga i współpracowników (2021) roku opisano związek $IM_2Pb_2I_7$ jako przedstawiciela dwuwymiarowych jodków ołowiu. Na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształe ustalono, że $IM_2Pb_2I_7$ krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej *C*2/c, a jego struktura jest zbudowana z podwójnej warstwy kationów IM rozdzielającej dwuwarstwowy blok nieorganiczny Pb_2I_7. Charakterystykę uzupełniono pomiarami UV-Vis (wyznaczenie pasma wzbronionego), fotoluminescencji oraz pomiarami czasowo-rozdzielczymi, dla których uzyskano średni czas zaniku rzędu 0.90 ns, a także spektroskopią fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem UV do wyznaczenia położeń stanów brzegowych względem poziomu próżni.[112]

Uzupełnieniem opisywanej w literaturze rodziny imidazoliowych jodków metali jest związek $IMSnI_3$. Stoumpos i współpracownicy (2017) scharakteryzowali materiał, w którym rolę kationu metalu w szkielecie anionowym pełnią jony Sn^{2+}. W odróżnieniu od $IMPbI_3$, gdzie część nieorganiczna ma postać jednowymiarowych kolumn, $IMSnI_3$ tworzy strukturę trójwymiarową zbudowaną z oktaedrów SnI_6, połączonych zarówno przez wspólne ściany, jak i naroża. Autorzy wykazali ponadto przemianę strukturalną między temperaturą pokojową a około 400 K: w podwyższonej temperaturze związek opisano grupą przestrzenną *R*3*m*, natomiast w temperaturze pokojowej obserwowano fazę o niższej symetrii *Pc*, co wskazuje na podatność tej architektury na reorganizację sieci. Dla $IMSnI_3$ raportowano przerwę energetyczną około 2.20 eV oraz pomarańczową barwę kryształów.[113]

W literaturze opisano również warstwowe bromki 2D typu (110), w których współwystępują dwa kationy. W takich układach kation imidazoliowy zajmuje pozycje międzywarstwowe i stanowi organiczny separator rozdzielający sąsiednie arkusze $PbBr_6$, natomiast drugi, mniejszy kation (np. FA^+ lub MHy^+) wypełnia wnęki bliżej szkieletu i współstabilizuje pofałdowane warstwy nieorganiczne.[114,115] García-Espejo i współautorzy (2023) otrzymali i scharakteryzowali $(IM)(FA)PbBr_4$, potwierdzając dwuwymiarową architekturę (110) na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej proszkowej oraz analizując stabilność termiczną metodami TGA i DSC; dodatkowo pomiary XRD wskazały przemianę strukturalną zachodzącą powyżej 100°C.[114] Z kolei Mączka i współautorzy (2024) zbadali $(IM)(MHy)PbBr_4$ metodami spektroskopii Ramana i fotoluminescencji w funkcji temperatury i ciśnienia, wykazując przejście strukturalne w pobliżu 350 K oraz silną przemianę indukowaną ciśnieniem między 1.25 i 1.53 GPa, przy

jednoczesnej stabilności szerokopasmowej emisji przypisanej samouwięzionym wzbudzeniom ekscytonu (STE, ang. self-trapped excitons).[115]

Uzupełniający obraz oddziaływań IM^+ z podsiecią anionową w halogenkach dają przykłady imidazoliowych halogenków antymonu(III), które dobrze ilustrują sprzężenie dynamiki części organicznej z reorganizacją wiązań w części nieorganicznej. W pracy Piechy-Bisiorek i współautorów (2014) zbadano ferroiczny związek IM_2SbCl_5, w którym część nieorganiczna ma postać jednowymiarowych łańcuchów anionowych, a kationy IM^+ je otaczają i stabilizują strukturę oddziaływaniami wodorowymi. Najważniejszym wynikiem było powiązanie anomalii dielektrycznych i przemiany ferroelektryk-paraelektryk (około 180 K) z procesami ruchowymi kationów imidazoliowych, rozdzielonymi na dwa dynamicznie nierównoważne typy oraz wskazanie dodatkowej przemiany strukturalnej w wyższej temperaturze (około 342 K).[116] Z kolei Podsiadła, Drozd i Andriyevskyy (2025) przeanalizowali spektroskopowo hybrydową sól IM_2SbF_5, zbudowaną z kationów imidazoliowych oraz jednostek anionowych SbF_5, powiązanych siecią oddziaływań N–H···F. Autorzy wskazali, że kryształ przechodzi przemianę strukturalną w pobliżu 223 K podczas chłodzenia (związaną z porządkowaniem podsieci organicznej i reorganizacją oddziaływań wodorowych), a mechanizm tego procesu odtworzyli na podstawie widm IR rejestrowanych w funkcji temperatury, uzupełnionych o widmo Ramana w temperaturze pokojowej. Interpretację zmian położeń i kształtów pasm wzmocniono obliczeniami DFT częstości drgań oraz analizą oddziaływań wodorowych i rozkładu ładunku. [117]

W literaturze dotyczącej halogenków ołowiu z kationem IM^+ zakres znanych związków był wyraźnie zależny od rodzaju halogenku: dla chlorków nie znaleziono doniesień o materiałach, w których imidazol stanowił integralny składnik sieci krystalicznej, natomiast dla bromków dostępny był zasadniczo pojedynczy opis struktury $IMPbBr_3$. W pracy Elliotta i współpracowników przedstawiono strukturę monokryształu wyznaczoną w 173 K, bez rozszerzonej charakterystyki termicznej, dielektrycznej czy optycznej. Podano, że związek tworzy zaburzoną odmianę heksagonalnego perowskitu typu 4H, w której oktaedry $PbBr_6$ łączą się naprzemiennie ścianami i narożami. Kationy IM^+ zajmują kanałowe przestrzenie struktury i wykazują nieuporządkowanie orientacyjne związane z optymalizacją możliwych oddziaływań N–H···Br.[118] Ponieważ układy jodkowe były już wcześniej scharakteryzowane zarówno strukturalnie jak i pod kątem własności, w niniejszej rozprawie zasadniczy nacisk położono na systemy Pb–Br oraz Pb–Cl, podsumowane w serii czterech powiązanych publikacji.

Niezależnie od powyższego, po opublikowaniu wyników z publikacji [**P1**] w 2022 roku dotyczących syntezy i podstawowej charakterystyki IM_3PbBr_5, rok później ukazała się publikacja, w której chiński zespół skoncentrował się na weryfikacji i pogłębieniu opisu własności ferroicznych tego właśnie związku. Autorzy eksperymentalnie potwierdzili ferroelektryczność IM_3PbBr_5 na podstawie pomiaru pętli histerezy *P-E* w fazie niskotemperaturowej o wartości polaryzacji spontanicznej około 4.54 $\mu C/cm^2$. Zespół równolegle wykazał obecność przejścia ferroelastycznego w wysokiej temperaturze oraz ewolucję domen obserwowaną w mikroskopii w świetle spolaryzowanym. Wyniki te powiązano z uporządkowaniem oraz zmianą sposobu reorientacji kationów IM^+ w kolejnych fazach, co znajduje odzwierciedlenie w anomaliach dielektrycznych i zmianach symetrii struktury wraz z temperaturą.[119]

3. Część eksperymentalna

3.1. Materiały i wzrost kryształów

Do przeprowadzenia syntez użyto komercyjnie dostępnych odczynników: $PbBr_2$ (98%, Sigma-Aldrich), $PbCl_2$ (≥99%, Sigma-Aldrich), imidazol (99%, Sigma-Aldrich), roztwór HBr (48 wt% w H_2O, Sigma-Aldrich) oraz HCl (37 wt% w H_2O, Sigma-Aldrich). Do pomiarów wykorzystano następujące odczynniki: Al_2O_3 (standardowa gradacja, Sigma-Aldrich), Apiezon N (smar kriogeniczny do próżni, M&I Materials Ltd), CsI (99,9%, Sigma-Aldrich), Daphne 7575 (olej – medium ciśnieniowe, Idemitsu Kosan Co., Ltd), KBr (*for IR spectroscopy Uvasol*®, Supelco), Nujol (lekki olej mineralny, Sigma-Aldrich), pasta srebrna oraz rubin (Al_2O_3:Cr^{3+}, 10-50 μm, Almax easyLab).

Synteza badanych w tej rozprawie hybrydowych halogenków ołowiu opierała się przede wszystkim na krystalizacji z roztworu. Podejście to jest szczególnie użyteczne w chemii związków perowskitowych i struktur pokrewnych, ponieważ umożliwia jednoczesne otrzymanie fazy o wysokiej czystości oraz wyhodowanie monokryształów o wymiarach wystarczających do badań strukturalnych i spektroskopowych. W praktyce kluczowe jest nie samo wytrącenie produktu, lecz takie prowadzenie procesu, aby uprzywilejować wzrost niewielkiej liczby zarodków zamiast gwałtownego powstawania wielu krystalitów.

Krystalizację z roztworu można opisać jako kontrolowane przejście od stanu nienasyconego do przesyconego. Roztwór nasycony pozostaje w równowadze z fazą stałą, natomiast stan przesycony stanowi warunek konieczny do rozpoczęcia zarodkowania. Poziom przesycenia decyduje o tym, czy układ wytworzy wiele jąder krystalizacji, co zwykle prowadzi do drobnego osadu polikrystalicznego, czy też powstanie ograniczona liczba centrów nukleacji, które następnie mogą rosnąć stabilnie, dając dobrze wykształcone monokryształy. Z perspektywy jakości monokryształów najkorzystniejsze jest umiarkowane i możliwie jednorodne przesycenie utrzymywane przez dłuższy czas, ponieważ w takich warunkach etapem dominującym staje się wzrost, a nie nukleacja.

W syntezie materiałów perowskitowych przesycenie uzyskuje się przez zmianę parametrów fizykochemicznych roztworu. Najczęściej stosuje się zwiększanie stężenia wskutek powolnego odparowania rozpuszczalnika, zmianę temperatury, modyfikację składu rozpuszczalnika poprzez dodatek przeciwrozpuszczalnika (ang. *antisolvent*) lub prowadzenie procesu w warunkach dyfuzyjnych. Wspólną ideą tych podejść jest wymuszenie spadku rozpuszczalności produktu w sposób na tyle łagodny, aby ograniczyć liczbę zarodków krystalizacji i umożliwić uporządkowany narost kryształu.

W **metodzie powolnego odparowania** przygotowuje się klarowny roztwór nasycony, a następnie pozostawia do stopniowej utraty rozpuszczalnika, aż do pojawienia się kryształów o wymaganych rozmiarach. Tempo odparowania kontroluje się przede wszystkim przez temperaturę oraz szczelność naczynia. Stosuje się również wariant dwurozpuszczalnikowy, w którym dobiera się parę rozpuszczalników o różnej lotności i polarności tak, aby produkt lepiej rozpuszczał się w bardziej lotnym składniku, a jego odparowywanie inicjowało krystalizację, podczas gdy zanieczyszczenia pozostają rozpuszczone w składniku mniej lotnym.

Metoda przeciwrozpuszczalnikowa wykorzystuje dwa wzajemnie mieszalne rozpuszczalniki, przy czym produkt jest dobrze rozpuszczalny tylko w jednym z nich. Roztwór prekursorów umieszcza się w naczyniu, które nie jest szczelnie zamknięte, a następnie wstawia do hermetycznie zamkniętego pojemnika zawierającego przeciwrozpuszczalnik. Opary obu rozpuszczalników stopniowo migrują między roztworami do ustalenia stanu równowagi ciecz-gaz-ciecz. Zmiany składu roztworów obniżają rozpuszczalność produktu i wymuszają kontrolowany wzrost kryształów.

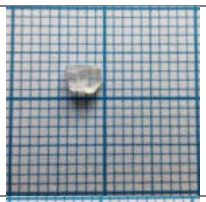
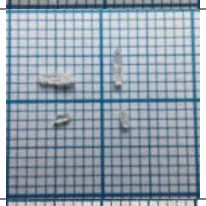
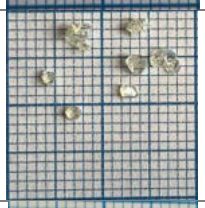
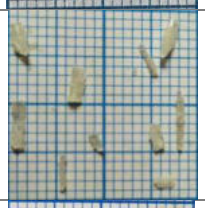
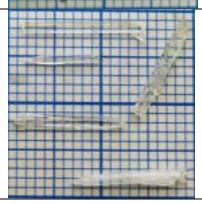
Metody dyfuzyjne ciecz-ciecz opierają się na powolnym mieszaniu składników na drodze dyfuzji. Najczęściej realizuje się to przez ostrożne nawarstwienie dwóch roztworów w wąskim naczyniu bez mechanicznego mieszania. W miarę transportu składników i wyrównywania stężeń powstaje strefa reakcji i przesycenia w pobliżu granicy warstw, gdzie inicjuje się krystalizacja.

Dla badanych układów wykonano próby krystalizacji z wykorzystaniem powyższych metod. Ostatecznie ustalono, że krystalizacja przez powolne odparowanie zapewnia wystarczającą powtarzalność oraz jakość monokryształów przy zachowaniu prostoty eksperymentu, dlatego została przyjęta jako metoda wiodąca i była konsekwentnie stosowana w cyklu publikacji stanowiących podstawę niniejszej rozprawy. Po zakończonej krystalizacji kryształy oddzielano od roztworu macierzystego przez dekantację, a następnie, w zależności od charakteru próbki, przez filtrację. Otrzymany materiał suszono w temperaturze pokojowej, a wybrane monokryształy przeznaczano bezpośrednio do dalszych pomiarów.

Jakość otrzymywanych kryształów zależy przede wszystkim od kinetyki krystalizacji, dlatego w trakcie syntez utrzymywano możliwie stałe warunki prowadzenia doświadczeń. W praktyce oznaczało to stabilną temperaturę, stałe pH oraz takie tempo narastania przesycenia, aby nie prowokować masowej nukleacji. Istotna była również czystość naczyń i roztworów, ponieważ zanieczyszczenia mogą inicjować heterogeniczną nukleację i sprzyjać powstawaniu drobnych krystalitów. W układach hybrydowych dodatkowym parametrem była wrażliwość produktu na skład roztworu, dlatego stosunki molowe substratów, stężenie i rodzaj kwasu halogenowodorowego oraz warunki odparowania dobierano i korygowano eksperymentalnie. Procedury syntezy stosowane w cyklu prac stanowiących podstawę rozprawy były przeze mnie stopniowo dopracowywane metodą prób i korekt, aż do uzyskania warunków pozwalających w sposób powtarzalny otrzymywać kryształy odpowiednie do dalszych pomiarów.

Syntezy prowadzono przez rozpuszczenie odpowiedniej soli ołowiu i imidazolu w minimalnej ilości stężonego kwasu halogenowodorowego, a następnie pozostawienie klarownych roztworów do powolnej krystalizacji w temperaturze pokojowej. Otrzymane kryształy zbierano zazwyczaj po około tygodniu, oddzielano od roztworu macierzystego i suszono w temperaturze pokojowej. Zastosowane ilości reagentów, stosunki molowe soli ołowiu do imidazolu oraz fotografie otrzymanych kryształów zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Ilości odczynników użytych do syntez bromków i chlorków imidazoliowo-ołowiowych.

Związek	Ilość PbX_2	Ilość imidazolu	Stosunek molowy Pb:imidazol	Fotografia
$IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$	3 mmol (0.8343 g)	9 mmol (0.2042 g)	1:3	
IM_3PbCl_5	3 mmol (0.8343 g)	15 mmol (0.3404 g)	1:5	
$IMPbBr_3$	4 mmol (1.1010 g)	4 mmol (0.2723 g)	1:1	
IM_2PbBr_4	2 mmol (0.7340 g)	4 mmol (0.2723 g)	1:2	
IM_3PbBr_5	1 mmol (0.3670 g)	4 mmol (0.2723 g)	1:4	

3.2. Metody pomiarowe

3.2.1. Metody spektroskopii oscylacyjnej

W niniejszej rozprawie spektroskopia oscylacyjna stanowi podstawowe narzędzie identyfikacji faz, śledzenia zmian strukturalnych oraz opisu mechanizmów przemian fazowych badanych halogenków ołowiu. Wkład własny w cykl publikacji [**P1**]-[**P4**] obejmował wykonanie wszystkich eksperymentów spektroskopii IR i Ramana zależnych od temperatury i ciśnienia, przygotowanie próbek do pomiarów, opracowanie i analizę widm oraz przypisania pasm. Dane spektroskopowe były następnie wykorzystywane do interpretacji zmian w uporządkowaniu części organicznej i nieorganicznej oraz do korelacji z wynikami strukturalnymi.

W pomiarach **spektroskopii Ramana** stosowano dwa komplementarne układy aparaturowe, dobrane do odmiennych celów eksperymentalnych. Do szybkiej weryfikacji jakości materiału, potwierdzenia jednofazowości oraz oceny odtwarzalności syntezy rejestrowano widma polikrystalicznych proszków w temperaturze pokojowej na fourierowskim spektrometrze FT-Raman MultiRAM (Bruker),

wyposażonym w laser Nd:YAG (ang. *yttrium aluminium garnet*) emitujący wiązkę o długości fali 1064 nm oraz wysokoczuły detektor Ge chłodzony ciekłym azotem. Ten wariant pomiaru umożliwiał sprawną kontrolę serii próbek w szerokim zakresie liczb falowych (3500-50 cm^{-1}, od obszaru drgań wewnętrznych kationu organicznego po mody sieciowe), przy rozdzielczości 2 cm^{-1}.

Pomiary temperaturowo zależne dla monokryształów wykonywano natomiast na spektrometrze dyspersyjnym Renishaw inVia sprzężonym z konfokalnym mikroskopem optycznym Leica DM2500 oraz kamerą CCD (ang. *charge-coupled device*) jako detektorem. Konfiguracja mikroskopowa pozwalała selektywnie badać jednorodne fragmenty kryształu, ograniczać wpływ defektów i ewentualnych zanieczyszczeń oraz kontrolować lokalne warunki pomiaru w tym orientację polaryzacyjną względem lasera. Widma Ramana zależne od temperatury rejestrowano typowo w zakresie 3500-100 cm^{-1}, obejmującym pasma rozciągające i deformacyjne części organicznej oraz wybrane obszary drgań sieciowych. Dodatkowo wykonywano pomiary w zakresie niskich liczb falowych, kluczowe dla obserwacji modów sieciowych i subtelnych zmian symetrii, w zakresie 400-10 cm^{-1}. W tym celu stosowano konfigurację z filtrem krawędziowym Eclipse (Renishaw) posiadanym jedynie dla linii wzbudzającej 830 nm, umożliwiającą obserwację pasm położonych blisko linii Rayleigha. Do wzbudzania stosowano trzy długości fali lasera umożliwiające pomiary w różnych zakresach spektralnych ze względu na zmienną optykę oraz siatki dyfrakcyjne determinujące rozdzielczość (ok. 0,5-1,5 cm^{-1}): 488 nm (4000-50 cm^{-1}, 2400 szczelin/mm), 514.5 nm (4000-100 cm^{-1}, 2400 szczelin/mm) oraz 830 nm (2000-100 cm^{-1}, 1200 szczelin/mm oraz 400-10 cm^{-1}, 1800 rowków/mm w konfiguracji z filtrem Eclipse), dobierane w zależności od własności próbki, poziomu fluorescencji oraz podatności na lokalne nagrzewanie laserem. Kontrola temperatury w eksperymentach Ramanowskich dla wszystkich związków była realizowana z użyciem komory Linkam THMS600 wyposażonej w okienka kwarcowe. Zakres obejmował pomiary od 80 K do temperatur powyżej warunków pokojowych, zależnie od stabilności próbki i celu eksperymentu. Widma rejestrowano przy użyciu dalekodystansowego, planarnego obiektywu Olympus LMPlanFL N 20x z aperturą numeryczną 0.4, która pozwalała na ograniczenie wielkości plamki lasera na próbce od 2-5 μm w zależności od zastosowanego wzbudzenia. Widma rejestrowano stosując możliwie małe moce rzędu kilku mW, 20 s czas akwizycji i 3 akumulacje.

Przed każdym pomiarem lub zmianą konfiguracji układu optycznego, stosowano protokół kalibracji na wzorcu Si stosując przesunięcie względem głównego pasma przy 520.7 cm^{-1} w temperaturze pokojowej. Do analizowania i fitowania widm Ramana wykorzystywano program Wire 5.6 firmy Renishaw.

Pomiary **spektroskopii w podczerwieni – IR** realizowano w kilku konfiguracjach, zależnie od charakteru próbki i zakresu spektralnego. Widma w temperaturze pokojowej rejestrowano na spektrometrze FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS50 w trybie transmisyjnym, w zakresie średniej (mid-IR, 4000-400 cm^{-1}) oraz dalekiej podczerwieni (far-IR, 650-50 cm^{-1}), z rozdzielczością 2 cm^{-1}. Aparat jest wyposażony w ceramiczne źródło promieniowania IR Polaris, interferometr liniowy Vectra, automatyczny zmieniacz rozdzielaczy wiązki (ang. *beamsplitter*) oraz dwa detektory – DLaTGS (deuterowany siarczan L-alanylo-triglicynowy, ang. *deuterated L-alanine triglycine sulfate*) z oknami z KBr oraz DTGS (deuterowany siarczan triglicyny, ang. *deuterated triglycine sulfate*) z oknami z polietylenu. Spektrometr jest

przedmuchiwany osuszonym powietrzem w trybie ciągłym za pomocą urządzenia firmy Whatman. Do wykonywania pomiaru mid-IR przygotowywano próbki rozcieńczone w pastylce KBr, natomiast do zakresu far-IR stosowano cienką warstwę zawiesiny próbki rozcieńczonej w nujolu na okienku z polietylenu. Równolegle na etapie wstępnej kontroli materiału i szybkich porównań między próbkami, wykorzystywano pomiary widm w konfiguracji ATR (osłabionego całkowitego odbicia, ang. *attenuated total reflection*) oraz porównania z transmisją w KBr, co pozwalało wychwycić przypadki, w których środowisko przygotowania próbki mogło wpływać na jej skład lub stan chemiczny. Posiadana przystawka ATR z pojedynczym odbiciem wiązki pod kątem 45° wyposażona jest w kryształ diamentu ($n_{ref} \approx 2.4$), co pozwala na pomiar widm w zakresie mid-IR (4000-2300 cm^{-1} i 2000-400 cm^{-1}) oraz far-IR (650-150 cm^{-1}).

Drugim używanym spektrometrem był mikroskop Thermo Scientific Nicolet iN10 wyposażonym w kamerę CCD, obiektyw 15x o aperturze numerycznej 0.7 i odległości roboczej 16 mm, chłodzone powietrzem źródło promieniowania IR EverGlo, rozdzielacz wiązki z KBr, dynamicznie justowany interferometr, laser He-Ne do kalibracji oraz detektor MCT (ang. *mercury cadmium telluride*) chłodzony ciekłym azotem i umożliwiający rejestrację widm od 4000 do 600 cm^{-1}.

Transmisyjne pomiary IR zależne od temperatury dla układów bromkowych realizowano w dwóch konfiguracjach, zależnie od badanego związku i zakresu temperatur. Dla $IMPbBr_3$ oraz IM_2PbBr_4 widma rejestrowano na mikroskopie IR Nicolet iN10, przy kontroli temperatury za pomocą komory Linkam THMS600 (okna ZnSe), typowo w zakresie 80-400 K lub 80-440 K. W przypadku IM_3PbBr_5 pomiary w niższym zakresie temperatur wykonywano na spektrometrze Nicolet iS50 sprzężonym z kriostatem CS202AE (Advanced Research Systems) wyposażone w okienka z KRS-5 (bromojodek talu) i pracującym w zamkniętym obiegu helu, obejmując zakres 7-320 K, natomiast dla temperatur powyżej pokojowych stosowano układ Nicolet iN10 z azotową komorą Linkam THMS600, rozszerzając serię do około 450 K.

Istotnym elementem metodyki było podejście do próbek chlorkowych, które wykazywały reaktywność w warunkach przygotowania klasycznych pastylek KBr oraz CsI, prowadząc do niepożądanych przemian chemicznych i zafałszowania widm. Z tego powodu dla tej grupy materiałów wdrożono alternatywny sposób przygotowania próbek: cienką warstwę zawiesiny materiału w Apiezonie N nanoszono na okienko z ZnSe, co minimalizowało kontakt z potencjalnie reaktywnym środowiskiem i pozwalało zachować reprezentatywność widm kosztem obecności pasm pochodzących od medium. Dla chlorków pomiary temperaturowo zależne prowadzono na spektrometrze Nicolet iS50 sprzężonym z kriostatem CS202AE-DMX-1AL w zakresie 7-300 K. Ze względu na ograniczenia stosowania Apiezonu N powyżej 303 K, pomiary temperaturowo zależne w tej geometrii prowadzono jedynie do temperatury pokojowej.

Analiza widm obejmowała wstępnie automatyczną obróbkę przy użyciu oprogramowania Omnic 9 v9.5 (Thermo Scientific), tj. odcięcie linii bazowej oraz korekcja atmosferyczna H_2O/CO_2, by usunąć szumy wynikające z obecności tych gazów. Następnie porównywano serie widm zależnych od temperatury i wyznaczano parametry pasm w kontekście zmian strukturalnych, tj. położenie oraz FWHM. Do przetwarzania danych i analiz wykorzystywano oprogramowanie Wire 5.6 (Renishaw), OriginPro

2022b 9.9.5.171 Academic (OriginLab Corporation), Fityk 1.3.1 (http://fityk.nieto.pl) oraz środowisko Python (wersja 3.11 z biblioteką matplotlib), dobierane zależnie od etapu pracy i rodzaju zadania. Program OriginPro był dodatkowo używany do przygotowania końcowych wykresów i prezentacji wyników. W zależności od charakteru pasma stosowano funkcje rozkładu Lorentza lub profile mieszane Gauss-Lorentz, a parametry dopasowań stanowiły podstawę do ilościowego opisu ewolucji widm.

Przypisania pasm opierano na podejściu literaturowym oraz na analizie trendów temperaturowych w widmach IR i Ramana. Równolegle prowadzono prace z wykorzystaniem deuterowania jako narzędzia wspierającego identyfikację wybranych drgań, jednak w ostatecznym cyklu publikacji ten wątek nie został rozwinięty, ponieważ ostatecznie zdecydowano się oprzeć kluczowe przypisania na analizach DFT, które w przypadku badanych układów zapewniały bardziej jednoznaczne rozróżnienie modów i ich skomplikowanej natury dla tak małego pierścienia aromatycznego. W ramach rozprawy podkreślenia wymaga również uruchomienie i opracowanie metodyki pomiarów w temperaturach helowych, obejmujące dostosowanie konfiguracji układu, kalibrację oraz przygotowanie procedur pracy, co umożliwiło uzyskanie porównywalnych serii widm w szerokim zakresie temperatur.

3.2.2. Metody wysokociśnieniowe

Pomiary wysokociśnieniowe wprowadzono jako uzupełnienie serii temperaturowo zależnych, ponieważ ciśnienie stanowi niezależny bodziec umożliwiający kontrolowaną modyfikację geometrii sieci i tym samym oddziaływań wewnątrz struktury. Pozwala to zweryfikować, czy obserwowane w temperaturze zmiany strukturalne i spektroskopowe mają swoje odpowiedniki przy kompresji oraz czy przebieg przemian fazowych i reakcja modów drganiowych na wymuszenie zewnętrzne są spójne dla obu typów eksperymentów. Z uwagi na konieczność wykorzystania specjalistycznej aparatury oraz doświadczenia w pracy z komorą diamentową zdecydowałem się na współpracę z zespołami zajmującymi się rutynowo eksperymentami wysokociśnieniowymi, a także na odbycie szkoleń obejmujących montaż komór typu DAC z kowadłami diamentowymi (ang. *diamond anvil cell*) i udział w sesjach pomiarowych.

Pomiary wysokociśnieniowej spektroskopii Ramana realizowano we współpracy z grupą prof. Waldeciego Paraguassu Feio z Wydzialu Fizyki Uniwersytetu Fderalnego Pará w Belém (Pará, Brazylia), natomiast wysokociśnieniowe pomiary dyfrakcji rentgenowskiej (sc-XRD) we współpracy z grupą prof. Andrzeja Katrusiaka z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W obu przypadkach uczestniczyłem w przygotowaniu komór wysokociśnieniowych i w sesjach pomiarowych w trakcie wyjazdów szkoleniowych. Opracowanie danych, analiza oraz interpretacja wyników dla pomiarów spektroskopii Ramana były wykonywane przeze mnie, analogicznie jak w przypadku serii temperaturowo zależnych. Niezależnie od tego przeprowadziłem również testowe pomiary absorpcji pod ciśnieniem, realizowane samodzielnie, włącznie z montażem komór i rejestracją danych. Wyniki tych pomiarów nie zostały jednak włączone do publikacji, ponieważ nie były wystarczająco konkluzywne i nie wnosiły istotnej wartości dodanej względem wyników uzyskanych metodami spektroskopii Ramana i XRD.

Wysokociśnieniowe widma Ramana w zakresie 3500-50 cm^{-1} rejestrowano na spektrometrze LabRAM Evolution (Horiba) w konfiguracji z mikroskopem konfokalnym, wyposażonym w źródło laserowe z linią 514.5 nm, siatką dyfrakcyjną 2400 szczelin/mm oraz detektor CCD. Ciśnienie generowano w komorze diamentowej Diacell uScopeDAC-RT(G) (Almax easyLab) z diamentami o średnicy powierzchni kontaktu 0.4 mm. Próbkę umieszczano w otworze o średnicy około 120 µm wykonanym w uszczelce ze stali nierdzewnej o grubości 200 µm, a jako ośrodek przenoszący ciśnienie stosowano nujol. Wartość ciśnienia wyznaczano metodą zmiany położenia pasm fluorescencji linii R_1 jonów Cr^{3+} w naturalnym rubinie przy użyciu kalkulatora na stronie http://kantor.50webs.com/ruby.htm.

Pomiary wysokociśnieniowej dyfrakcji rentgenowskiej realizowano w zmodyfikowanej komorze Merrill-Bassett z diamentami o średnicy powierzchni kontaktu 0.8 mm. Uszczelkę przygotowywano z folii wolframowej o grubości 0.1 mm, z otworem o średnicy około 0.4 mm, a centrowanie układu prowadzono metodą cieniowania uszczelki (ang. *gasket-shadowing*). Jako ośrodek przenoszący ciśnienie stosowano olej Daphne 7575, natomiast ciśnienie kalibrowano metodą fluorescencji rubinu. Dane dyfrakcyjne zbierano na 4-kołowym dyfraktometrze Excalibur (Oxford Diffraction) z detektorem CCD i promieniowaniem Mo Kα (λ = 0.71073 A), a ich wstępne przetwarzanie wykonywano w programie CrysAlisPro 42.49 (Rigaku). Rozwiązanie i doprecyzowanie struktur prowadzono standardowymi procedurami w środowisku $Olex^2$ 1.2 (OlexSys Ltd) z wykorzystaniem pakietu ShelX 19.03.2018. Do wizualizacji struktur wykorzystano program Mercury 4.3.0 (CCDC, *The Cambridge Crystallographic Data Centre*).

3.2.3. Inne wykorzystane metody

Dyfrakcja rentgenowska na polikrystalicznych proszkach (p-XRD) oraz monokryształach (sc-XRD). W cyklu publikacji [**P1**]-[**P4**] dyfrakcję rentgenowską wykorzystywano do potwierdzania jednofazowości otrzymywanych materiałów oraz do wyznaczania struktur krystalicznych. Pomiary proszkowe p-XRD prowadzono w geometrii odbiciowej na dyfraktometrze X'Pert PRO (Malvern Panalytical) z detektorem PIXcel, z użyciem promieniowania Cu Kα. Jednofazowość weryfikowano przez porównanie dyfraktogramów eksperymentalnych z dyfraktogramami symulowanymi na podstawie struktur monokrystalicznych. Pomiary na monokryształach w różnych temperaturach realizowano na dyfraktometrze Oxford Diffraction Xcalibur z detektorem Atlas CCD, z użyciem źródła promieniowania Mo Kα. Redukcję danych i korekcję absorpcji prowadzono w pakiecie CrysAlis PRO 42.49 (Rigaku) metodą multi-scan, a struktury rozwiązywano i udoskonalano standardowymi procedurami opartymi o pakiet SHELX 19.03.2018. Wkład własny w tym obszarze obejmował przygotowanie próbek oraz wykonanie analiz p-XRD oraz opracowanie części wizualizacji struktur za pomocą programów Vesta 3.5.7 (https://jp-minerals.org/vesta/en) oraz Diamond 3.2k (Crystal Impact GbR). Pomiary p-XRD i sc-XRD, rozwiązanie struktur i pełna analiza krystalograficzna były realizowane w ramach współpracy w INTiBS PAN.

Metody cieplne (DSC). Różnicową kalorymetrię skaningową stosowano do identyfikacji efektów cieplnych towarzyszących przemianom fazowym oraz do korelacji wyników z obserwacjami spektroskopowymi i strukturalnymi. Pomiary DSC raportowane w cyklu publikacji wykonywano na kalorymetrach Mettler Toledo (DSC-1 lub DSC-3), w cyklach grzania i chłodzenia z szybkością 5 K na minutę w atmosferze azotu. Na etapie rozpoznania układów wykonywano także wstępne pomiary DSC samodzielnie, natomiast pomiary przedstawione w publikacjach zostały zrealizowane w ramach współpracy z zespołem dr. hab. Adama Sieradzkiego, prof. PWr z Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej ze względu na wyższą czułość aparatury i bardziej wiarygodną detekcję subtelnych efektów przemian. Opracowanie termogramów prowadzono wspólnie, przy czym część analiz oraz powiązanie wyników DSC z danymi spektroskopowymi i strukturalnymi stanowiły wkład własny.

Pomiary dielektryczne. Widma dielektryczne rejestrowano w szerokim zakresie częstotliwości w celu identyfikacji anomalii towarzyszących przemianom fazowym oraz oceny relaksacji związanych z ruchem części organicznej. Pomiary prowadzono w zakresie 1 Hz do 1 MHz na próbkach z naniesionymi elektrodami z pasty srebrnej, przy przyłożeniu napięcia sinusoidalnego o amplitudzie 1 V. W układach bromkowych, ze względu na ograniczenia rozmiaru i jakości monokryształów, do pomiarów przygotowywano próbki sprasowane w pastylki, a następnie elektrodowano je pastą srebrną. Dla związków chlorkowych pomiary wykonywano bezpośrednio na monokryształach z elektrodami z pasty srebrnej. Temperaturę próbek kontrolowano w trakcie pomiarów, przy stabilizacji realizowanej za pomocą przepływu azotu w układzie kriostatu. Ten zestaw pomiarów oraz opracowanie danych wykonano w ramach współpracy z zespołem dr. hab. Adama Sieradzkiego, prof. PWr z Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej.

Pomiary optyczne. Właściwości optyczne określano na podstawie widm rozproszonego odbicia proszków w temperaturze pokojowej oraz fotoluminescencji zależnej od temperatury. Widma rozproszonego odbicia rejestrowano spektrofotometrem Varian Cary 5E (UV-Vis-NIR) (ang. *ultraviolet-visible-near-infrared*) względem Al_2O_3 jako wzorca. Pomiary fotoluminescencji wykonywano analizatorem wielokanałowym Hamamatsu PMA-12 z detektorem BT-CCD, przy kontroli temperatury próbki na stoliku Linkam THMS600. Jako źródło wzbudzenia stosowano wzbudzenie 266 nm, a w części eksperymentów również 375 nm. Pomiary optyczne oraz ich opracowanie wykonano w ramach współpracy w INTiBS PAN.

Pomiary optyczne nieliniowe. Aktywność drugiej harmonicznej wykorzystywano do weryfikacji braku środka inwersji w wybranych fazach oraz do śledzenia zmian podczas przemian. Pomiary generacji drugiej harmonicznej (SHG, ang. *second harmonic generation*) zależne od temperatury realizowano z użyciem wzmacniacza parametrycznego Topaz Prime pompowanego regeneracyjnym wzmacniaczem

Ti:Sapphire Coherent Astrella (800 nm, 75 fs, 1 kHz). Długość fali ustawiano na 1400 lub 1500 nm, a wiązka nie była ogniskowana; odpowiedź nieliniową rejestrowano w geometrii odbiciowej, przy padaniu pod kątem 45 stopni. Próbki przygotowywano jako warstwy mikrokrystalitów o frakcji 125 do 177 mikrometrów, uszczelnione pomiędzy szkiełkami. Widma rejestrowano spektrografem Ocean Optics Flame T, a promieniowanie pompujące tłumiono filtrem krótkoprzepustowym 800 nm. Temperaturę kontrolowano stolikiem Linkam LTS420 przy szybkości 5 K na minutę i stabilności 0.1 K. Ten zestaw pomiarów oraz analiza danych zostały wykonane w ramach współpracy z dr. Janem Zarębą z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Obliczenia DFT. Obliczenia kwantowo-chemiczne stosowano jako wsparcie przypisań pasm drganiowych części organicznej. Optymalizację geometrii cząsteczki imidazolu i kationu IM^+ oraz obliczenia energii drgań wykonano pakietem Gaussian 16 (Gaussian, Inc.) metodą B3LYP z bazą 6-311G(2d,2p), startując od geometrii eksperymentalnej. Wyznaczano liczby falowe w przybliżeniu harmonicznym oraz anharmonicznym. Wartości korygowano współczynnikami skalującymi 0.96 i 0.98. Rozkład energii potencjalnej modów (PED, ang. *potential energy distribution*) analizowano programem BALGA, natomiast intensywności pasm Ramana i wizualizacje modów przygotowywano w programie Chemcraft. Ten zestaw analiz został wykonany w ramach współpracy z dr inż. Edytą Kucharską z Katedry Chemii Bioorganicznej Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu.

4. Wyniki w formie cyklu publikacji

Podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w czterech artykułach naukowych:

[**P1**] *Effect of Dimensionality on Photoluminescence and Dielectric Properties of Imidazolium Lead Bromides*
S. Smółka,✉ M. Mączka,✉ D. Drozdowski, D. Stefańska, A. Gągor, A. Sieradzki, J.K. Zaręba, M. Ptak
Inorg. Chem. **2022**, 61, 38, 15225-15238
doi: 10.1021/acs.inorgchem.2c02496
IF = 4,6 (140 pkt.), cytowania: 14 (bez autocytowań)

[**P2**] *Insight into the mechanisms of phase transitions in imidazolium lead bromides with varying dimensionality: A comparative vibrational study*
S. Smółka,✉ E. Kucharska, M. Ptak
Spectrochim. Acta Part A. **2025**, 341, 126388
doi: 10.1016/j.saa.2025.126388
IF = 4,6 (140 pkt.), cytowania: 0

[**P3**] *Exploring of Pressure-Induced Phase Transitions in Imidazolium Lead Bromide Hybrids*
S. Smółka, ✉ S. Sobczak, ✉ K. Roszak, Y. da Silva Borges, A. Katrusiak, W. Paraguassu, M. Ptak
J. Mater. Chem. C **2026**, 14, 8677-8689
doi: 10.1039/D5TC04119H
IF = 5,2 (140 pkt.), cytowania: 0

[**P4**] *Effect of Dimensionality on Photoluminescence and Dielectric Properties of Imidazolium Lead Bromides*
S. Smółka,✉ D. Drozdowski, D. Stefańska, A. Gągor, A. Sieradzki, K. Fedoruk-Piskorska, Y. da Silva Borges, W. Paraguassu, M. Ptak
doi: 10.1021/acs.inorgchem.6c00645
Inorg. Chem. **2026**
IF = 4,7 (140 pkt.), cytowania: 0

4.1. Publikacja [P1] – wymiarowość polimorfów imidazoliowych bromków ołowiu a fotoluminescencja i odpowiedź dielektryczna

Tabela 3. Wybrane parametry strukturalne, dielektryczne i optyczne poszczególnych faz imidazoliowych bromków ołowiu.

Związek	**$IMPbBr_3$**			**IM_2PbBr_4**			**IM_3PbBr_5**		
Faza	**I**	**II**	**III**	**I**	**II**	**III**	**I**	**II**	**III**
***T* struktury (K)**	295	220	190	415	295	150	400	295	100
Układ krystalograficzny	heksagonalny	rombowy	rombowy	rombowy	trójskośny	trójskośny	rombowy	trójskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P6_3/mmc$	$P2_12_12_1$	$Pna2_1$	$Cmmm$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$Cmmm$	$P\bar{1}$	$P1$
***a* (Å)**	9.0871(5)	9.0432(8)	14.2042(3)	9.2682(8)	6.0676(2)	6.0086(2)	9.271(2)	6.0690(2)	5.9724(3)
***b* (Å)**	9.0871(5)	13.7661(7)	8.8719(2)	27.049(4)	9.3485(4)	9.4176(3)	18.346(4)	9.3749(5)	9.3996(4)
***c* (Å)**	13.8501(7)	31.053(3)	14.9262(2)	6.1301(5)	13.7370(7)	13.4597(5)	6.1547(8)	9.7338(6)	9.4745(5)
***α* (°)**	90	90	90	90	74.34(1)	73.80(1)	90	66.98(1)	67.42(1)
***β* (°)**	90	90	90	90	87.03(1)	86.52(1)	90	86.87(1)	85.47(1)
***γ* (°)**	120	90	90	90	88.61(1)	87.16(1)	90	88.62(1)	86.93(1)
***V* (Å^3)**	990.45(12)	3865.8(5)	1880.97(6)	1536.8(3)	749.2(1)	729.6(1)	1046.8(3)	508.97(5)	489.4(1)
Z	4	16	8	4	2	2	2	1	1
Centrosymetryczność	nie	tak	tak	nie	nie	nie	nie	nie	Tak
Obserwacja sygnału SHG	nie	nie	tak	nie	nie	nie	nie	nie	Tak
Energia aktywacji (eV)	0.49			0.9	0.29	-	-	0.49	0.10/0.30
Typ odpowiedzi dielektrycznej	relaksacja dipolowa			przewodnictwo		-	-	przewodnictwo	relaksacja dipolowa
Absorpcja ekscytonowa w RT	397 nm / 3.12 eV			376 nm / 3.30 eV			378 nm / 3.28 eV		
E_g RT (eV)	3.24			3.58			3.52		
PL max (nm)	668			501			574		
FWHM PL (nm)	168			124			140		
Przes. Stokesa	271-278 nm / 1.26 eV			125 nm / 0.82 eV			198 nm / 1.12 eV		
Wydajność kwantowa PL (RT) (%)	0.9			1.9			1.5		

Tabela 4. Parametry termodynamiczne i charakter przemian fazowych imidazoliowych bromków ołowiu.

Związek	**$IMPbBr_3$**		**IM_2PbBr_4**		**IM_3PbBr_5**	
Przemiana	**T_1**	**T_2**	**T_1**	**T_2**	**T_1**	**T_2**
***T* grzania (K)**	243	221	407	185	400	143
***T* chłodzenia (K)**	240	200	401	178	395	141
Rząd przemiany	pierwszy	pierwszy	pierwszy	drugi	pierwszy	pierwszy
ΔS (J mol^{-1} K^{-1})	4.47	7.41	12.44	3.88	20.41	5.31
ΔH (kJ mol^{-1})	1.05	1.43	4.18	0.69	6.72	1.04
$N = \exp(\Delta S/R)$	1.71	2.43	4.46	1.6	11.59	1.89

Pierwsza z prac stanowiących podstawę niniejszej rozprawy była zaplanowana jako punkt wyjścia do systematycznego opisu bromkowych halogenków ołowiu zawierających kation imidazoliowy, ze szczególnym naciskiem na korelację pomiędzy architekturą sieci nieorganicznej, dynamiką części organicznej oraz obserwowanymi własnościami optycznymi i dielektrycznymi. W momencie rozpoczęcia badań literatura dotycząca tego układu była ograniczona zasadniczo do pojedynczego opisu struktury $IMPbBr_3$ w temperaturze pokojowej, bez pogłębionej charakterystyki przemian fazowych ani odpowiedzi funkcjonalnej. Celem pracy stało się więc równoczesne: (i) rozszerzenie chemii układu Pb–Br–IM^+ o nowe, nieopisane wcześniej fazy; (ii) precyzyjne wyznaczenie struktur krystalicznych w funkcji temperatury; (iii) identyfikacja mechanizmów przemian fazowych z użyciem metod wrażliwych na uporządkowanie (DSC, dyfrakcja, spektroskopia Ramana); a następnie (iv) zestawienie tych wyników z odpowiedzią dielektryczną i optyczną, aby uchwycić rolę wymiarowości strukturalnej w kształtowaniu własności.

W ramach pracy otrzymano i scharakteryzowano trzy bromkowe związki zbudowane z tych samych jonów, lecz wyraźnie odmiennej topologii podsieci $PbBr_6$: **$IMPbBr_3$** o strukturze pseudotrójwymiarowej, **IM_2PbBr_4** o jednowymiarowej architekturze podwójnych łańcuchów oraz **IM_3PbBr_5** o jednowymiarowej architekturze pojedynczych łańcuchów. Tak dobrany zestaw związków stanowił spójny model do oceny, jak zmiana sposobu łączenia oktaedrów (narożami, krawędziami i ścianami) wpływa na deformacje sieci, stopień lokalizacji ekscytonów, podatność na samouwięzienie oraz na sprzężenie pomiędzy uporządkowaniem IM^+ i odpowiedzią elektryczną.

Analiza strukturalna wykazała, że kryształ **$IMPbBr_3$** w temperaturze pokojowej przyjmuje symetrię heksagonalną $P6_3/mmc$ i można go opisać jako zaburzoną odmianę heksagonalnego perowskitu typu 4H, w której oktaedry $PbBr_6$ łączą się naprzemiennie ścianami i narożami. Taki motyw tworzy przestrzenną, względnie zwartą sieć nieorganiczną z kanałami, w których znajdują się kationy IM^+ o nieuporządkowaniu orientacyjnym. Dwa pozostałe związki są już wyraźnie niskowymiarowe: **IM_2PbBr_4** tworzy podwójne łańcuchy zbudowane z oktaedrów łączonych zarówno krawędziami jak i narożami, natomiast **IM_3PbBr_5** buduje pojedyncze łańcuchy o połączeniach narożami. W obu przypadkach „redukcja wymiarowości" nie oznacza jedynie geometrycznego uproszczenia sieci, lecz prowadzi do innego rozkładu deformacji oktaedrów, innej gęstości oddziaływań N–H···Br oraz do odmiennego stopnia swobody orientacyjnej kationów IM^+, co okazało się kluczowe dla interpretacji przemian fazowych i relaksacji dielektrycznych.

Wszystkie trzy związki wykazują przemiany fazowe wywołane zmianą temperatury, jednak ich charakter i konsekwencje symetrii są odmienne. Dla **$IMPbBr_3$** stwierdzono sekwencję dwóch przejść prowadzących od fazy wysokotemperaturowej $P6_3/mmc$ do faz o niższej symetrii: po ochłodzeniu pojawia się faza rombowa $P2_12_12_1$, a następnie faza niskotemperaturowa $Pna2_1$. Istotnym wynikiem było to, że najniższa faza **$IMPbBr_3$** jest niecentrosymetryczna, co zostało potwierdzone niezależnie metodą generacji drugiej harmonicznej. Jednocześnie obserwowana histereza temperaturowa sygnału nieliniowego wskazywała, że przejście do fazy SHG-aktywnej ma komponent nieciągły i jest powiązane z uporządkowaniem części organicznej oraz reorganizacją lokalnych zniekształceń sieci $PbBr_6$.

W przypadku **IM_2PbBr_4** kluczowe okazało się przesunięcie głównej przemiany do wysokich temperatur. Związek krystalizuje w fazie wysokotemperaturowej o symetrii rombowej *Cmcm* z nieuporządkowanymi kationami IM^+, a przy około 401 K przechodzi do fazy uporządkowanej o symetrii $P\bar{1}$. Druga przemiana zachodzi w okolicy 178-183 K i ma odmienny charakter: jest izostrukturalna ($P\bar{1}$ do $P\bar{1}$) oraz typu przemieszczeniowego, co oznacza, że dominującym mechanizmem jest ciągła reorganizacja położeń atomów w obrębie tej samej grupy przestrzennej, a nie skokowe „zamrożenie" stopni swobody orientacyjnej. Z punktu widzenia logiki całego cyklu publikacji był to ważny kontrast: w dwóch pozostałych związkach rolę pierwszoplanową odgrywa porządkowanie dynamiczne IM^+ (mechanizm porządek-nieporządek), natomiast w **IM_2PbBr_4** ujawnia się również komponent sieciowy niezwiązany bezpośrednio z zanikiem nieuporządkowania orientacyjnego.

Dla **IM_3PbBr_5**, czyli jednowymiarowego bromku o pojedynczych łańcuchach połączonych narożami, sekwencja przemian prowadzi do fazy polarnej. Wysokotemperaturowa faza rombowa *Cmmm* zawiera nieuporządkowane kationy IM^+, które przy około 395 K ulegają częściowemu uporządkowaniu, a symetria obniża się do $P\bar{1}$. Dalsze chłodzenie prowadzi w okolicy 141 K do fazy *P*1, która jest polarna i wykazuje aktywność SHG. Ten wynik jest istotny w kontekście funkcjonalnym, ponieważ wskazuje, że w badanej rodzinie związków polaryzacja nie jest wyłącznie efektem wymuszonej niecentrosymetrii przez nietypowy kation, lecz może wynikać z konkretnej topologii sieci i sposobu, w jaki uporządkowanie IM^+ sprzęga się z deformacjami oktaedrów $PbBr_6$.

Równolegle do dyfrakcji wykorzystano DSC i spektroskopię Ramana jako narzędzia śledzenia przemian oraz ich mechanizmów. Obserwowane anomalie termiczne pozostawały spójne z punktami przejść wyznaczonymi strukturalnie, natomiast dane pochodzące z widm Ramanowskich dostarczyły informacji o naturze porządkowania. Dla związków, w których kation IM^+ jest dynamicznie nieuporządkowany w fazach wysokotemperaturowych, wraz z ochłodzeniem widoczne było zwężanie pasm, pojawianie się rozszczepień oraz zmiany liczby falowej modów wrażliwych na oddziaływania wodorowe. Interpretacja tych trendów prowadziła do wniosku, że dominującym składnikiem przemian jest mechanizm porządek-nieporządek, w którym stopnie swobody orientacyjnej IM^+ są stopniowo ograniczane, a sieć nieorganiczna reaguje wtórnie poprzez zmianę deformacji oktaedrów i geometrii kanałów. Wyjątkiem pozostaje wskazana wcześniej przemiana izostrukturalna w **IM_2PbBr_4**, gdzie obraz spektroskopowy i strukturalny jest zgodny z mechanizmem przemieszczeniowym.

Własności dielektryczne badanych bromków okazały się równie zróżnicowane jak ich topologia. We wszystkich trzech związkach zarejestrowano procesy relaksacji dielektrycznej, interpretowane jako efekt termicznie aktywowanych ruchów fragmentów strukturalnych obdarzonych trwałym momentem dipolowym lub procesów przewodnictwa. Najbardziej wyrazistą odpowiedź funkcjonalną zaobserwowano dla **$IMPbBr_3$**: w pobliżu 200 K pojawia się skokowa anomalia przenikalności elektrycznej, z przyrostem rzędu kilku jednostek (dla wysokich częstotliwości pomiarowych) i wyraźnym przejściem pomiędzy dwoma stanami wartości przenikalności. Taki przebieg pozwala klasyfikować **$IMPbBr_3$** jako materiał typu przełącznika dielektrycznego (ang. *switchable dielectric*), w którym niewielka zmiana temperatury w sąsiedztwie przejścia powoduje skokową zmianę odpowiedzi

dielektrycznej. Jednocześnie analiza map relaksacyjnych wskazała, że charakterystyczny proces relaksacji dipolowej ma energię aktywacji około 0.49 eV i pozostaje zbliżony w kolejnych fazach, co sugeruje, że lokalne otoczenie kationu IM^+ oraz bariera jego ruchu są w niewielkim stopniu modulowane przez same zmiany symetrii globalnej.

Dielektryczna odpowiedź **IM_2PbBr_4** jest subtelniejsza pod względem samych anomalii na przejściach, natomiast silniej ujawnia się komponent związany z przewodnictwem. W zakresie niskich temperatur wartości przenikalności są porównywalne z **$IMPbBr_3$** i pozostają poniżej około 20 jednostek, co wskazuje, że „bazowa" polaryzowalność jest w podobnym stopniu determinowana składem chemicznym, a wpływ wymiarowości ujawnia się dopiero w dynamice relaksacji. Powyżej przemiany niskotemperaturowej obserwuje się narastającą dyspersję częstotliwościową charakterystyczną dla procesów przewodnictwa, a analiza energii aktywacji wskazuje na dwie wartości zależne od fazy, około 0.29 eV oraz 0.9 eV. Tak silna zmiana sugeruje, że wysokotemperaturowa reorganizacja struktury istotnie modyfikuje ścieżki transportu ładunku i sprzężenie przewodnictwa z ruchem elementów strukturalnych.

Najciekawszy przypadek w kontekście ferroiczności stanowi **IM_3PbBr_5**. W okolicy 145 K, czyli w pobliżu przejścia do fazy polarnej, przenikalność elektryczna wykazuje anomalię o kształcie lambda, z maksimum rzędu 25 jednostek. Taki kształt jest typowy dla przemian ferroelektrycznych, natomiast relatywnie niewielka amplituda zmian jest zgodna z obrazem ferroelektryczności niewłaściwej (ang. *improper ferroelectricity*), w której polaryzacja jest parametrem wtórnym sprzężonym z pierwotnym parametrem porządku. Dodatkowo mapa procesów relaksacyjnych **IM_3PbBr_5** jest bardziej złożona niż w dwóch pozostałych bromkach: w fazie niskotemperaturowej pojawiają się dwa procesy relaksacji dipolowej o energiach aktywacji około 0.3 eV i 0.1 eV, interpretowane jako efekt wielokanałowej dynamiki IM^+ w środowisku jednowymiarowej sieci, natomiast w wyższych temperaturach widoczny jest proces przewodnictwa o energii aktywacji około 0.49 eV. Warto zaznaczyć, że rok po opublikowaniu publikacji [**P1**] ukazało się niezależne doniesienie poświęcone wyłącznie **IM_3PbBr_5**, w którym autorzy potwierdzili ferroelektryczność na monokryształach (w tym poprzez pomiary pętli histerezy *P-E*) oraz wykazali współwystępowanie ferroelastyczności związanej z wysokotemperaturową przemianą strukturalną.[119] Wyniki te stanowią istotne uzupełnienie i wzmocnienie interpretacji przedstawionej w niniejszej rozprawie, a jednocześnie pomagają wyjaśnić, dlaczego w pomiarach dielektrycznych realizowanych na próbkach o odmiennej geometrii i warunkach eksperymentalnych amplituda anomalii może być wyraźnie mniejsza.

Odpowiedź optyczna badanych bromków została oceniona metodami optyki liniowej i fotoluminescencji. Widma odbiciowe ujawniły wyraźne pasma ekscytonowe, których położenie zależy od typu struktury: maksimum absorpcji ekscytonowej występuje odpowiednio około 397 nm dla **$IMPbBr_3$**, około 376 nm dla **IM_2PbBr_4** oraz około 378 nm dla **IM_3PbBr_5**. Wyznaczone przerwy energetyczne są duże i lokują związki w klasie szerokoprzerwowych emiterów: około 3.24 eV dla $IMPbBr_3$, 3.58 eV dla IM_2PbBr_4 oraz 3.52 eV dla IM_3PbBr_5. Wszystkie trzy związki wykazują szerokopasmową fotoluminescencję o dużym przesunięciu Stokesa, co wskazuje na emisję ze stanów

silnie zrelaksowanych strukturalnie. Maksima emisji różnią się istotnie pomiędzy związkami: **$IMPbBr_3$** emituje w obszarze pomarańczowym (maksimum około 668 nm), **IM_2PbBr_4** w obszarze niebiesko-zielonym (maksimum około 501 nm), a **IM_3PbBr_5** w obszarze żółtym (maksimum około 574 nm). Interpretacja tych wyników prowadziła do wniosku, że dominującym mechanizmem emisji są STE lub ekscytony lokalizowane na defektach, a różnice pomiędzy związkami wynikają z odmiennej łączności oktaedrów $PbBr_6$ i związanej z tym podatności sieci na relaksację w stanie wzbudzonym.

Zestawienie danych strukturalnych, wibracyjnych, dielektrycznych i optycznych pozwoliło sformułować dwa ogólne wnioski, które stały się osią dalszej części cyklu publikacji. Po pierwsze, kation IM^+ zachowuje istotną dynamikę w szerokim zakresie temperatur, a jego porządkowanie jest jednym z głównych czynników sterujących przemianami fazowymi i relaksacją dielektryczną. Charakter tej dynamiki zależy jednak od geometrii kanałów i sposobu „zakotwiczenia" IM^+ przez sieć wiązań wodorowych, co różni się zasadniczo pomiędzy strukturą pseudo-3D a strukturami jednowymiarowymi. Po drugie, wymiarowość i topologia podsieci $PbBr_6$ nie tylko zmieniają parametry energetyczne (położenie pasma ekscytonowego i przerwę energetyczną), lecz także determinują, czy emisja będzie łatwo realizowała się przez kanał samouwięzienia oraz czy w układzie możliwe jest pojawienie się niecentrosymetrii i właściwości ferroicznych.

4.2. Publikacja [P2] – mechanizmy przemian fazowych w imidazoliowych bromkach ołowiu: porównawcza analiza IR i Ramana

W drugiej pracy skoncentrowano się na dwóch bromkach imidazoliowych ołowiu, **$IMPbBr_3$** oraz **IM_2PbBr_4** znanych z publikacji [**P1**], aby opisać ich własności fononowe i wskazać, jakie zmiany w widmach IR i Ramana towarzyszą przemianom fazowym oraz porządkowaniu kationów IM^+. Najważniejszym wynikiem tej pracy jest wyznaczenie jednoznacznych, eksperymentalnych sygnatur przemian fazowych w zakresie drgań sieciowych i drgań wewnętrznych IM^+, a także pokazanie, że w obu związkach kluczową rolę odgrywa sprzężenie dynamiki IM^+ z geometrią i siłą wiązań wodorowych N–H···Br. W części doświadczalnej zarejestrowano temperaturowo zależne widma w zakresie mid-IR oraz temperaturowo zależne widma Ramana w szerokim zakresie częstości. Widma far-IR wykorzystano pomocniczo i zarejestrowano je bez pełnej serii temperaturowej, jako uzupełnienie informacji o modach wewnętrznych oktaedrów $PbBr_6$ i modach sieciowych.

Dla **$IMPbBr_3$** wykazano, że obie przemiany fazowe ujawniają się w widmach wibracyjnych jako skokowe zmiany położeń i kształtu wybranych pasm oraz jako zmiana liczby obserwowanych składowych przy niskich liczbach falowych. Dla spektroskopii Ramana, w obszarze poniżej około 150 cm^{-1}, gdzie występują mody sieciowe i mody związane z drganiami jednostek $PbBr_6$, przejściu do faz niskotemperaturowych towarzyszy wyraźne zawężanie pasm oraz pojawianie się rozszczepień. Zinterpretowano to jako konsekwencję wzrostu uporządkowania IM^+ oraz zwiększenia liczby nierównoważnych fragmentów struktury w komórce elementarnej. Dodatkowo dla **$IMPbBr_3$** zaobserwowano, że w okolicy około 190 K widmo wskazuje na współistnienie faz, co jest zgodne z nieciągłym charakterem tej przemiany. W widmach IR zmiany w temperaturach przejść są również obecne, lecz mniej wyraziste niż na widmach Ramana, co podkreśla praktyczną przewagę tej drugiej metody do śledzenia przejść w badanym materiale.

Dla **IM_2PbBr_4** praca wykazała dwie temperatury przemian fazowych, około 185 K i około 407 K, przy czym ich sygnatury w widmach są wyraźnie różne. Przejście niskotemperaturowe, będące przemianą izosymetryczną, daje najsilniejszą odpowiedź spektralną: pasma ulegają gwałtownemu poszerzeniu, część z nich zlewa się, a wybrane składowe wykazują skokowe przesunięcia. Wynik ten jest spójny z wnioskiem, że w tym zakresie temperatur zachodzi istotna reorganizacja strukturalna i dynamiki IM^+ oraz zmienia się sposób sprzężenia IM^+ z podsiecią Pb–Br. Z kolei przemiana wysokotemperaturowa około 407 K ma w widmach mniej gwałtowną manifestację i wymaga analizy wybranych pasm, co wskazuje, że w tym przypadku istotniejszy jest stopniowy wzrost nieuporządkowania dynamicznego niż pojedynczy, dominujący efekt strukturalny.

Jednym z kluczowych wyników porównania obu związków jest wykazanie różnic w sile wiązań wodorowych N–H···Br i ich zmianach z temperaturą. W pracy pokazano, że **IM_2PbBr_4** charakteryzuje się silniejszymi wiązaniami N–H···Br w fazie niskotemperaturowej niż **$IMPbBr_3$**, co udokumentowano ilościowo poprzez krótszą odległość donor-akceptor oraz poprzez przesunięcie pasma rozciągającego N–H ku niższym częstościom w porównaniu do **$IMPbBr_3$** w tej samej temperaturze. Zależność ta ma

znaczenie interpretacyjne: zmiany położeń i szerokości pasm N–H wraz z ogrzewaniem stanowią bezpośredni wskaźnik osłabiania sieci wiązań wodorowych, a tym samym odblokowywania ruchów IM^+ i przejścia od stanu uporządkowanego do stanu o większej dynamice.

Analiza widm Ramana w zakresie niskich liczb falowych dostarczyła dodatkowego argumentu, że porządkowanie IM^+ i reorganizacja wiązań wodorowych przekładają się na odpowiedź podsieci nieorganicznej. W wysokich temperaturach obserwuje się szerokie, nakładające się pasma świadczące o rozmyciu dynamicznym, natomiast przy chłodzeniu pasma ulegają zawężeniu i stabilizacji. W **IM_2PbBr_4** szczególnie wyraźnie widać, że przejściu niskotemperaturowemu towarzyszą zmiany w modach sieciowych, co jest zgodne z obrazem przemiany przesunięciowej współistniejącej ze zmianami w stopniu uporządkowania IM^+.

Tego typu szczegółowa analiza widm była możliwa dzięki dwóm elementom opracowanym w pracy. Po pierwsze, zestawiono oczekiwaną liczbę modów oscylacyjnych w kolejnych fazach na podstawie analizy grup faktorowych, co pozwoliło interpretować pojawianie się nowych pasm i rozszczepienia jako bezpośrednią konsekwencję obniżenia symetrii oraz wzrostu liczby nierównoważnych jednostek w komórce elementarnej. Po drugie, wykorzystano obliczenia DFT dla imidazolu i jego kationu wraz z analizą charakteru drgań, co umożliwiło jednoznaczne przypisanie pasm związanych z IM^+ w widmach IR i Ramana oraz wskazanie tych modów, które są szczególnie wrażliwe na zmianę geometrii wiązań N–H···Br. W efekcie możliwe było nie tylko opisanie zmian spektralnych, lecz także powiązanie ich z konkretnymi procesami strukturalnymi zachodzącymi podczas przemian fazowych.

Zestawienie **$IMPbBr_3$** i **IM_2PbBr_4** wskazuje, że temperaturowa ewolucja widm IR i Ramana stanowi czułe narzędzie opisu przemian fazowych w tej rodzinie materiałów. Zmiany w obszarze niskich częstości rejestrują odpowiedź podsieci Pb–Br, natomiast pasma N–H śledzą reorganizację wiązań wodorowych, która bezpośrednio kontroluje dynamikę IM^+. W efekcie otrzymano spójny obraz, w którym porządek-nieporządek IM^+ i komponent przesunięciowy sieci nieorganicznej są ze sobą powiązane, a ich współwystępowanie można diagnozować na podstawie precyzyjnie przypisanych modów oscylacyjnych.

4.3. Publikacja [P3] – przemiany fazowe indukowane ciśnieniem w imidazoliowych bromkach ołowiu

Tabela 5. Wybrane parametry strukturalne poszczególnych faz imidazoliowych bromków ołowiu wyznaczone w warunkach wysokiego ciśnienia.

Związek	**$IMPbBr_3$**			**IM_2PbBr_4**				**IM_3PbBr_5**				
Faza	**I**	**III**		**II**		**III**		**II**	**III**		**IV**	
***p* (GPa)**	~0	0.24	4.29	~0	1.8	2.22	5.26	~0	0.33	2.04	2.43	4.35
Układ krystalograficzny	heksagonalny	rombowy		trójskośny		trójskośny		trójskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P6_3/mmc$	$Pna2_1$		$P\bar{1}$		$P\bar{1}$		$P\bar{1}$	$P1$		$P1$	
***a* (Å)**	9.0871(5)	14.1683(9)	13.086(5)	6.0676(2)	5.9111(6)	5.8790(10)	5.732(4)	6.0690(2)	6.0296(6)	5.9165(5)	5.8912(5)	5.8034(10)
***b* (Å)**	9.0871(5)	8.852(11)	8.2602(4)	9.3485(4)	9.1347(17)	9.118(3)	9.062(8)	9.3749(5)	9.308(2)	9.1040(18)	9.0889(19)	9.018(4)
***c* (Å)**	13.8501(7)	14.8432(9)	14.2630(5)	13.7370(7)	12.854(5)	12.730(7)	12.225(19)	9.7338(6)	9.546(4)	9.066(3)	8.999(3)	8.829(6)
***α* (°)**	90	90		74.336(4)	73.64(3)	73.36(4)	71.26(13)	66.98(1)	66.89(3)	65.96(3)	65.73(3)	65.20(5)
***β* (°)**	90	90		87.025(3)	84.56(2)	84.27(3)	81.11(13)	86.87(1)	85.91(2)	84.090(16)	83.808(16)	82.86(3)
***γ* (°)**	120	90		88.612(3)	87.363(13)	87.12(2)	84.70(7)	88.62(1)	88.10(2)	86.978(14)	86.707(14)	85.75(3)
***V* (Å³)**	990.45(12)	1862(2)	1541.7(6)	749.21(6)	662.8(3)	650.4(4)	593.5(12)	508.97(5)	491.4(2)	443.6(2)	436.6(2)	416.1(4)
V/Z	247.61	232.75	192.713	374.605	331.4	325.2	296.75	508.97	491.4	443.6	436.6	416.1
Centrosymetryczność	tak	nie		tak		tak		tak	nie		nie	
Rodzaj przemiany	**I → III** pierwszego rodzaju			**II → III** pierwszego rodzaju				**II → III** pierwszego rodzaju		**III → IV** prawdopodobnie drugiego rodzaju		

W trzeciej pracy zastosowano ciśnienie hydrostatyczne jako niezależny bodziec do wymuszania przemian fazowych w imidazoliowych bromkach ołowiu badanych wcześniej w funkcji temperatury. Interpretację oparto na dwóch komplementarnych źródłach informacji: wysokociśnieniowej dyfrakcji monokryształów, która śledzi zmiany symetrii oraz parametry struktury, oraz spektroskopii Ramana, rejestrującej równolegle odpowiedź modów związanych z IM^+ i modów sieciowych obejmujących drgania $PbBr_6$. Takie zestawienie pozwoliło wiązać progi przemian z konkretnymi obserwacjami strukturalnymi i widmowymi oraz rozróżniać etapy zdominowane przez porządkowanie IM^+ od etapów, w których coraz większą rolę odgrywa kompresja i deformacje podsieci Pb–Br. Dla **IM_3PbBr_5** dodatkowo wykorzystano widma IR i Ramana zależne od temperatury, co ułatwiło odniesienie faz wysokociśnieniowych do faz niskotemperaturowych.

Dla **$IMPbBr_3$** najbardziej znaczącym rezultatem jest wykazanie, że już bardzo niskie ciśnienie stabilizuje fazę uporządkowaną, izostrukturalną względem fazy niskotemperaturowej o symetrii polarnej. W dyfrakcji monokryształu przejście z fazy heksagonalnej do fazy rombowej rejestruje się od około 0.24 do 0.30 GPa, natomiast w widmach Ramana odpowiada mu anomalia w zbliżonym przedziale około 0.3 do 0.6 GPa. Spójność tej interpretacji wzmacniają konkretne cechy widmowe: po przekroczeniu pierwszego progu pojawiają się dodatkowe składowe w zakresie niskich częstości i widoczne jest rozszczepianie pasm, co jest typową konsekwencją obniżenia symetrii i wzrostu liczby nierównoważnych elementów w komórce elementarnej. Równocześnie rosną częstotliwości drgań modów sieciowych, zgodnie z oczekiwaniem dla kompresji wiązań Pb–Br i wzrostu sztywności podukładu nieorganicznego. Dodatkowym argumentem jest zachowanie pasm związanych z drganiami IM^+: ich zawężanie oraz zmiany kształtu wskazują na tłumienie dynamiki IM^+ w warunkach kompresji, czyli na przejście w stronę bardziej „zamrożonego" uporządkowania. Warto podkreślić, że w badanym zakresie ciśnień **$IMPbBr_3$** zachowuje krystaliczność, a przemiany są odwracalne po dekompresji. Jest to potwierdzone faktem, że widma po zdjęciu ciśnienia odtwarzają cechy fazy wyjściowej, bez trwałego poszerzenia pasm i bez utraty ostrych linii. W widmach Ramana zidentyfikowano również drugą przemianę w zakresie około 4.2 do 4.7 GPa, przy czym jej rejestracja ma charakter widmowy, ponieważ zakres ciśnień dostępny dla dyfrakcji monokryształu był ograniczony. Interpretacja tej przemiany jako nadal krystalicznej i odwracalnej opiera się na zachowaniu wąskich linii i braku sygnatur degradacji sieci fononowej do najwyższych zastosowanych ciśnień.

Dla **IM_2PbBr_4** praca rozdziela dwie jakościowo różne odpowiedzi na ciśnienie. Pierwsza to przemiana w zakresie około 1.6 do 2.1 GPa, rejestrowana zarówno w spektroskopii Ramanowskiej, jak i w dyfrakcji na monokryształe. W ujęciu strukturalnym ma ona charakter izostrukturalny, bez zmiany grupy przestrzennej, natomiast obejmuje wyraźne uporządkowanie orientacyjne IM^+ i ich ustawienie względem kierunku łańcuchów nieorganicznych. Taki mechanizm jest spójny z obserwacjami widmowymi: po przekroczeniu progu następuje wyraźne zawężanie pasm i pojawiają się rozszczepienia, szczególnie w obszarze niskich częstości, gdzie ujawniają się mody sieciowe czułe na porządek dalekiego zasięgu. Co istotne, sygnatury te są zgodne z obrazem przejścia od stanu o większej dynamice IM^+ do stanu o silniej ograniczonych libracjach i reorientacjach, czyli z przesunięciem równowagi porządek-nieporządek w stronę uporządkowania pod wpływem kompresji. Druga anomalia pojawia się w rejonie około 5.3 do 6.2 GPa i ma odmienny charakter: widma zaczynają wykazywać poszerzanie pasm oraz nieciągłości w trendach zmian częstości z ciśnieniem. W pracy zinterpretowano to jako początek ciśnieniowo indukowanego nieuporządkowania z możliwym udziałem częściowej amorfizacji. Kontrola spójności tej tezy wynika z obserwacji po dekompresji: w przeciwieństwie do **$IMPbBr_3$**, **IM_2PbBr_4** nie odtwarza w pełni widma fazy wyjściowej, a szczególnie obszar niskich częstości pozostaje zmieniony. Taki „ślad pamięci" po cyklu ciśnieniowym wskazuje, że w tym zakresie nie zachodzi jedynie odwracalna przemiana fazowa, lecz utrwalają się deformacje strukturalne w podukładzie Pb–Br.

W **IM_3PbBr_5** wykazano szczególnie łatwą stabilizację faz uporządkowanych już przy bardzo niskich ciśnieniach, co jest spójne z wcześniejszym obrazem przemian temperaturowych w tym materiale. Pierwszy próg przemiany obserwuje się w okolicy 0.1 do 0.4 GPa, przy czym dyfrakcja monokryształu

wskazuje wartość około 0.33 GPa. Przemiana ta ma charakter izostrukturalny i jest interpretowana jako szybkie przesunięcie układu w stronę odmiany odpowiadającej fazie niskotemperaturowej, z silniej uporządkowanymi IM^+. W spektroskopii Ramana potwierdza to pojawianie się dodatkowych składowych oraz zmiany nachyleń $\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}p$ dla modów sieciowych, co wskazuje na sprzężenie porządku-nieporządku IM^+ z deformacjami Pb–Br, czyli na współistnienie komponentu przesunięciowego podukładu nieorganicznego. Drugi próg przemiany rejestruje się około 2.0 do 2.4 GPa i jego najbardziej jednoznaczną sygnaturą jest rozszczepienie dla pasm modów wewnętrznych pierścienia IM^+ w zakresie około 1000 do 1200 cm^{-1}, interpretowane jako ujawnienie nierównoważności kationów IM^+ w nowej fazie. Spójność mechanizmu wynika z tego, że tym zmianom towarzyszą równoległe modyfikacje pasm sieciowych i pasm związanych z oddziaływaniami N–H···Br, co wskazuje, że przejście nie jest wyłącznie związane z komponentem organicznym, lecz obejmuje sprzężoną odpowiedź całej sieci krystalicznej. Dodatkowa anomalia około 6.2 GPa została potraktowana ostrożnie i powiązana z narastaniem naprężeń w warunkach nieidealnej hydrostatyczności, ponieważ nie prowadzi do trwałej utraty ostrych linii na widmach Ramana, a po dekompresji widmo ulega odtworzeniu, co wskazuje na odwracalny charakter tej deformacji w badanym zakresie.

W interpretacji wyników istotne jest uwzględnienie warunków eksperymentalnych: w pomiarach wysokociśnieniowych utrzymanie idealnej hydrostatyczności pogarsza się w rejonie kilku gigapaskali, a różne ośrodki przenoszące ciśnienie mogą powodować niewielkie przesunięcia wartości progowych. W pracy jest to widoczne jako zgodność przede wszystkim zakresów ciśnień przemian wyznaczanych z XRD i ze spektroskopii Ramana, przy czym szczególnie w okolicy około 6 GPa część obserwowanych anomalii ma charakter naprężeniowy, wynikający z odchylenia od warunków hydrostatycznych. Ten kontekst jest kluczowy dla spójnej oceny, które zmiany odpowiadają przemianom fazowym, a które odzwierciedlają narastanie naprężeń i lokalnych deformacji struktury.

W ujęciu porównawczym praca [**P3**] prowadzi do spójnego, przekrojowego wniosku: ciśnienie wzmacnia oddziaływania N–H···Br, ogranicza dynamikę IM^+ i wymusza deformacje jednostek $PbBr_6$, przez co stabilizuje fazy o wyższym stopniu uporządkowania, często odpowiadające fazom niskotemperaturowym uzyskiwanym przez chłodzenie. Z praktycznego punktu widzenia oznacza to, że w badanej rodzinie materiałów możliwe jest przełączanie pomiędzy odmianami strukturalnymi przy relatywnie niskich ciśnieniach rzędu ułamków gigapaskala, a w szczególności stabilizacja faz uporządkowanych w **$IMPbBr_3$** i **IM_3PbBr_5**. Równocześnie praca ujawnia, że wymiarowość i topologia podukładu Pb–Br wpływają na odporność na degradację strukturalną: w **IM_2PbBr_4** powyżej około 6 GPa obserwuje się cechy nie w pełni odwracalnego zniekształcenia sieci fononowej i struktury, podczas gdy **$IMPbBr_3$** zachowuje krystaliczność i odwracalność przemian w całym badanym zakresie, a **IM_3PbBr_5** wykazuje głównie odwracalne zmiany, z anomalią naprężeniową w rejonie kilku gigapaskali. Ta różnica jest kluczowa dla dalszej części rozprawy, ponieważ wyznacza zakresy ciśnień, w których można badać stabilizację faz uporządkowanych bez ryzyka trwałej degradacji materiału.

4.4. Publikacja [P4] – imidazoliowe chlorki ołowiu: nowe związki IM_3PbCl_5 i $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$

Tabela 6. Wybrane parametry strukturalne, dielektryczne i optyczne poszczególnych faz imidazoliowych chlorków ołowiu.

Związek	**IM_3PbCl_5**				**$IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$**
Faza	**I**	**II**	**III**	**IV**	**I**
***T* struktury (K)**	405	295	240	120	100
Układ krystalograficzny	rombowy	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	*Cmmm*	*P*2/*c*	$P2_1/c$	$P2_1/c$	*C*2/*c*
***a* (Å)**	9.109(3)	5.812(3)	5.775(3)	5.747(3)	21.119(6)
***b* (Å)**	18.200(5)	9.148(3)	17.702(5)	17.567(5)	10.687(4)
***c* (Å)**	5.898(3)	17.736(5)	18.263(5)	18.213(5)	35.625(9)
***α* (°)**	90	90	90	90	90
***β* (°)**	90	91.91(3)	90.07(3)	90.22(3)	99.41(3)
***γ* (°)**	90	90	90	90	90
***V* (Å^3)**	977.7(7)	942.6(6)	1867.0(12)	1838.9(12)	7932(4)
Z	2	2	4	4	16
Centrosymetryczność	tak	tak	tak	tak	tak
E_a (eV)	0.54	0.79	0.3	0.3	0.64
Typ odpowiedzi	transport ładunku		relaksacja dipolowa		transport ładunku
Absorpcja ekscytonowa RT	325 nm / 3.82 eV				298 nm / 4.16 eV
E_g RT (eV)	4.01				4.26
PL max (nm)	620				594
Przesunięcie Stokesa	ok. 295 nm / 1.82 eV				ok. 296 nm / 2.07 eV

Tabela 7. Parametry termodynamiczne i charakter przemian fazowych imidazoliowych chlorków ołowiu.

Związek	**IM_3PbCl_5**	**IM_3PbCl_5**	**IM_3PbCl_5**
Przemiana	**I** → **II** (T_1)	**II** → **III** (T_2)	**III** → **IV** (T_3)
***T* grzanie (K)**	399.2	250.7	233.1
T chłodzenie (K)	396.4	245.1	222.5
Rząd przemiany	pierwszy	pierwszy	pierwszy

Czwarta praca rozszerza cykl badań o chlorkowe analogi bromków imidazoliowych i wykazuje, w jaki sposób identyczny kation IM^+ w połączeniu z innym halogenkiem oraz odmienną wymiarowością szkieletu nieorganicznego zmienia dynamikę części organicznej, przebieg przemian fazowych oraz odpowiedź dielektryczną i optyczną. Otrzymano i scharakteryzowano dwa nowe związki: **IM_3PbCl_5** oraz **$IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$**. Pierwszy z nich należy do podklasy jednowymiarowej i jest zbudowany z łańcuchów Pb–Cl powstających z narożnego łączenia oktaedrów $PbCl_6$, natomiast drugi tworzy trójwymiarową,

porowatą sieć nieorganiczną z poliedrów $PbCl_8$ połączonych krawędziami i ścianami, z kationami IM^+ oraz cząsteczkami wody zlokalizowanymi w pustkach struktury.

Dla **IM_3PbCl_5** dyfrakcja na monokrysztale ujawniła sekwencję czterech faz temperaturowych oraz bezpośredni związek pomiędzy zmianami symetrii, a porządkowaniem IM^+ i przebudową sieci wiązań wodorowych N–H···Cl. W fazie wysokotemperaturowej **I** (*Cmmm*) wszystkie fragmenty IM^+ są silnie nieuporządkowane. Po ochłodzeniu następuje przejście do fazy **II** ($P2/c$), gdzie pojawia się selektywne uporządkowanie: część kationów IM^+ jest uporządkowana i zakotwiczona do łańcuchów Pb–Cl przez N–H···Cl, podczas gdy inne zachowują nieuporządkowanie w płaszczyźnie. Poniżej około 251 K przejście **II** do **III** prowadzi do fazy **III** ($P2_1/c$) i jest związane z dalszym porządkowaniem IM^+, przemieszczeniem ich sieci oraz reorganizacją wiązań N–H···Cl, tak że IM^+ zaczynają oddziaływać z podukładem nieorganicznym w inny sposób niż w fazie **II**. Ostatnie przejście **III** do **IV** jest izostrukturalne ($P2_1/c$ do $P2_1/c$), lecz wiąże się z istotną zmianą dynamiki i dalszym porządkowaniem/libracyjnym zamrażaniem kationów IM^+. Równolegle, wraz z kolejnymi etapami porządkowania IM^+ narasta zniekształcenie środowiska $PbCl_6$, szczególnie w sensie deformacji kątowej oktaedrów, co wskazuje, że reorganizacja podsieci organicznej i deformacje łańcuchów Pb–Cl są procesami sprzężonymi.

Różnicowa kalorymetria skaningowa potwierdziła trzy odwracalne przemiany fazowe **IM_3PbCl_5** o charakterze pierwszego rodzaju: około 399 K, około 251 K i około 233 K (z wyraźną histerezą pomiędzy gałęzią grzania i chłodzenia). Analiza zmian entropii wskazuje, że przemiana w okolicy 251 K ma relatywnie mały wkład entropowy mimo obniżenia symetrii i transformacji komórki elementarnej, natomiast silniejszy efekt przy około 233 K wynika głównie z dalszego porządkowania i zamrażania dynamiki IM^+ w obrębie tej samej grupy przestrzennej. W przeciwieństwie do tego, **$IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$** nie wykazuje anomalii w DSC w badanym zakresie temperatur, co wskazuje na brak przemian fazowych w warunkach eksperymentu. Wynik ten jest zgodny z obrazem strukturalnym: trzy z czterech kationów IM^+ są uporządkowane i tworzą N–H···Cl z siecią nieorganiczną, natomiast czwarty jest częściowo nieuporządkowany i dodatkowo tworzy wiązania N–H···OH_2 z cząsteczką wody. Trójwymiarowy charakter sieci Pb–Cl ogranicza łatwość przebudowy struktury.

Uzupełnieniem charakterystyki temperaturowej była analiza wysokociśnieniowa oparta na spektroskopii Ramana. Dla **IM_3PbCl_5** zarejestrowano stopniową sekwencję przemian indukowanych ciśnieniem, która rozdziela obszar fazy **II** (0 do 0.3 GPa) oraz trzy reżimy wysokociśnieniowe (**HP-I**, **HP-II**, **HP-III**), z przejściami w zakresach około 0.3 do 0.6 GPa, 2.3 do 3.0 GPa oraz 4.8 do 5.5 GPa. Przemiany te manifestują się pojawianiem dodatkowych pasm, rozszczepieniami oraz zmianami nachyleń zależności $\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}p$ zarówno dla modów sieciowych Pb–Cl, jak i dla drgań czułych na geometrię wiązań N–H···Cl, co wskazuje na postępujące wzmacnianie sprzężenia IM^+ z siecią Pb–Cl i obniżanie symetrii w kolejnych etapach kompresji. Dla **$IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$** widma Ramana pozostają dobrze zachowane do około 4 GPa, a mniejsze przesunięcia wybranych modów, zwłaszcza w zakresie zginania Pb–Cl, wskazują na odmienną odpowiedź spektroskopową trójwymiarowej sieci Pb–Cl.

Własności dielektryczne i transportowe uzupełniają obraz różnic w dynamice IM^+ oraz w odpowiedzi sieci Pb–Cl, choć interpretacja wysokotemperaturowej dyspersji wymaga uwzględnienia możliwych

wkładów niezwiązanych z właściwą odpowiedzią objętościową kryształu. W widmach dielektrycznych **IM_3PbCl_5** wykryto wyraźny niskotemperaturowy proces relaksacji dipolowej, widoczny jako maksimum zależne od częstotliwości, a czasy relaksacji opisuje zależność Arrheniusa z energią aktywacji około 0.30 eV, co jest spójne z termicznie aktywowaną reorientacją IM^+. Dla **$IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$** analogicznego piku relaksacyjnego nie stwierdzono w badanym zakresie temperatur i częstotliwości, co wskazuje, że porównywalny proces relaksacji dipolowej jest nieobecny, silnie stłumiony albo przesunięty poza dostępne okno eksperymentalne. W wyższych temperaturach w obu związkach pojawia się wkład termicznie aktywowanego transportu ładunku, widoczny jako dyspersja częstotliwościowa odpowiedzi dielektrycznej, przy czym nie można całkowicie wykluczyć wpływu polaryzacji elektrodowej, ładunków pułapkowanych i defektów rozciągłych. Z analizy wyznaczono energie aktywacji dla przewodnictwa transportowego: 0.54 eV i 0.79 eV dla **IM_3PbCl_5** w dwóch reżimach temperaturowych oraz 0.64 eV dla **$IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$**.

W części optycznej wykazano, że oba chlorki są materiałami z szeroką przerwą energetyczną o wyraźnych cechach ekscytonowych w widmach odbiciowych: maksimum absorpcji ekscytonowej występuje około 298 nm dla **$IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$** i około 325 nm dla **$IM_3PbCl_5$**, a przerwy energetyczne wyznaczone metodą Tauca wynoszą odpowiednio 4.26 eV i 4.01 eV. W 80 K oba związki wykazują szerokopasmową fotoluminescencję w przybliżeniu od 350 do 900 nm, najprawdopodobniej związaną z emisją samo-uwięzionych ekscytonów, choć udział stanów defektowych nie może zostać jednoznacznie wykluczony. **IM_3PbCl_5** emituje pojedynczym, szerokim pasmem z maksimum około 620 nm, natomiast **$IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$** ma kontur przesunięty ku krótszym długościom fali z dominującą składową około 594 nm i dodatkowymi słabszymi składowymi około 390, 480 i 560 nm. Ze względu na niską intensywność emisji **IM_3PbCl_5** pomiary temperaturowe PL wykonano dla **$IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$**, wykazując silne wygaszanie termiczne z temperaturą $T_{0.5}$ około 155 K bez istotnej zmiany kształtu widma.

W ujęciu całościowym praca ukazuje, że w chlorkach imidazoliowych kluczowym czynnikiem sterującym zachowaniem funkcjonalnym jest jednocześnie wymiarowość sieci Pb-Cl oraz sposób, w jaki wiązania N–H···Cl ograniczają dynamikę IM^+. W **IM_3PbCl_5** łańcuchowy szkielet umożliwia sekwencję przemian fazowych oraz wyraźną relaksację dipolową związaną z ruchem IM^+, a kompresja prowadzi do stopniowego przeorganizowania modów sieciowych i wibracji czułych na wiązania wodorowe. W **$IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$** sztywniejsza, trójwymiarowa sieć porowata stabilizuje konfigurację lokalną i nie wykazuje przemian fazowych ani porównywalnej relaksacji dipolowej w badanym zakresie eksperymentalnym, przy jednoczesnym zachowaniu szerokopasmowej emisji zdominowanej przez stany samo-uwięzionych ekscytonów.

5. Wnioski

W punkcie wyjścia niniejszej rozprawy przyjęto założenie, że projektowanie materiałów funkcjonalnych musi opierać się na zrozumieniu relacji struktura-dynamika-własności, ponieważ makroskopowa odpowiedź materiału jest bezpośrednią konsekwencją jego wewnętrznej organizacji: geometrii sieci, typu połączeń i oddziaływań, stopnia uporządkowania oraz mobilności składników. Cykl publikacji [**P1**]-[**P4**] pozwolił tę tezę zweryfikować w sposób systematyczny na modelowej rodzinie hybrydowych halogenków ołowiu z kationem imidazoliowym IM wykazując, dlaczego i w jaki sposób zmiana topologii podsieci Pb–X, przebudowa sieci wiązań wodorowych N–H···X oraz wymuszane bodźcami zewnętrznymi porządkowanie części organicznej przekładają się na obserwowalne anomalie dielektryczne, zmiany fononowe, przemiany fazowe, a także odpowiedź optyczną i nieliniową.

1) Architektura strukturalna

W ramach niniejszej rozprawy istotnie rozszerzono skąpą dotąd rodzinę halogenków ołowiu stabilizowanych przez kation imidazoliowy, dostarczając kilka nowych przykładów w układach Pb–Br i Pb–Cl. Mimo licznych prób, udało się otrzymać wyłącznie układy o obniżonej łączności podsieci nieorganicznej (łańcuchowe) lub o architekturze zawierającej wyraźne luki strukturalne, natomiast nie uzyskano klasycznych struktur trójwymiarowych ABX_3. Jest to spójne z ograniczeniami geometrycznymi narzuconymi przez czynnik tolerancji: kation IM^+ jest relatywnie duży, a jego płaska geometria zwiększa objętość efektywną i utrudnia stabilne „wpasowanie" we wnękę kationu A^+ charakterystyczną dla sieci 3D. Jak omówiono w rozdziale 2.5 na przykładzie $IM_2Pb_2I_7$, (IM)(FA)$PbBr_4$ oraz (IM)(MHy)$PbBr_4$, kation imidazoliowy może pełnić rolę separatora warstw, jednak nie jest preferowany jako kation wewnątrzwarstwowy, chyba że w układach z wieloatomowymi ligandami. W efekcie uzyskiwane struktury przyjmują topologie lepiej tolerujące zróżnicowanie geometryczne części organicznej. Część z nich tworzy szkielety z lukami, w których IM^+ ma większą swobodę orientacyjną (np. **$IMPbBr_3$** jako pseudo-3D odmiana heksagonalnego perowskitu typu 4H z lukami oraz **$IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$** z porowatą siecią 3D). Pozostałe stabilizują układy łańcuchowe jednostek PbX_6, gdzie wymagania steryczne i elektrostatyczne można spełnić bez wymuszania zwartej łączności 3D ani regularności warstwowej typowej dla 2D (**IM_2PbBr_4** jako łańcuchy podwójne oraz **IM_3PbBr_5** i **IM_3PbCl_5** jako pojedyncze łańcuchy oktaedrów połączonych narożami).

2) Przemiany fazowe

Wszystkie badane halogenki ołowiu z kationem imidazoliowym wykazują wieloetapowe przemiany fazowe, a ich przebieg można opisać sekwencjami grup przestrzennych. Dla **$IMPbBr_3$**, wraz z obniżaniem temperatury, faza wysokotemperaturowa **I** o symetrii $P6_3/mmc$ przechodzi około 240 K do fazy **II** ($P2_12_12_1$), a następnie około 200 K do fazy niskotemperaturowej **III** ($Pna2_1$). Dla **IM_2PbBr_4** obserwuje się przejście **II** do **I** w okolicy 407 K: faza **II** w temperaturze pokojowej ma symetrię $P\bar{1}$, natomiast faza **I** jest rombowa (*Cmmm*); po dalszym ochłodzeniu, około 185 K, zachodzi izostrukturalne przejście **II** do **III** ($P\bar{1}$ do $P\bar{1}$). **IM_3PbBr_5** wykazuje przejście do fazy wysokotemperaturowej **I** (*Cmmm*) powyżej około 400 K, fazę pośrednią **II** o symetrii $P\bar{1}$ w pobliżu temperatury pokojowej oraz przejście

około 143 K do polarnej fazy **III** (*P*1). W chlorkowym analogu łańcuchowym **IM_3PbCl_5** sekwencja jest bardziej rozbudowana: faza **I** (*Cmmm*) przechodzi po ochłodzeniu do fazy **II** (*P*2/*c*), następnie poniżej około 251 K do fazy **III** ($P2_1/c$), po czym około 233 K zachodzi jeszcze przejście izostrukturalne **III** do **IV** ($P2_1/c$ do $P2_1/c$). Wspólnym mianownikiem tych zjawisk jest stopniowe porządkowanie orientacyjne IM^+ oraz reorganizacja sieci wiązań wodorowych N–H···X, które wymuszają deformacje środowiska ołowiu i zmianę geometrii połączeń Pb–X–Pb. Dlatego dominują przejścia typu porządek-nieporządek, choć w wybranych przypadkach istotny jest także komponent przemieszczeniowy (np. niskotemperaturowa przemiana w **IM_2PbBr_4**). Na tle tej serii **$IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$** zachowuje się odmiennie: w badanym zakresie nie wykazuje anomalii DSC ani przejść strukturalnych, co wiąże się z inną lokalną chemią koordynacyjną ($PbCl_8$) oraz stabilizującą rolą wody w sieci oddziaływań. Już w temperaturze pokojowej kationy imidazolu są związane wiązaniami wodorowymi.

3) Sygnatury spektroskopii IR i Ramana

Zgodnie z założeniem sformułowanym w części motywacyjnej, że w materiałach hybrydowych kluczową rolę odgrywają stopnie swobody komponentu molekularnego oraz „miękkość" podsieci nieorganicznej, w cyklu [**P1**]-[**P4**] wykazano praktyczną wartość metod wibracyjnych w rekonstrukcji mechanizmów przemian fazowych. Dla bromków, w szczególności **$IMPbBr_3$** i **IM_2PbBr_4**, pokazano, że przejścia fazowe ujawniają się w widmach Ramana i IR jako skokowe zmiany położeń, kształtu oraz liczby pasm. W zakresie niskich liczb falowych (poniżej 300 cm^{-1}), związanym z drganiami szkieletu Pb–Br pojawiają się rozszczepienia i wyraźne zawężanie linii, będące konsekwencją obniżenia symetrii oraz wzrostu liczby nierównoważnych fragmentów struktury. Równolegle pasma przypisane drganiom kationu imidazoliowego, zwłaszcza w obszarze drgań N–H, stanowią czułe markery przebudowy sieci wiązań wodorowych oraz postępującego ograniczania dynamiki orientacyjnej IM^+. Otrzymano w ten sposób spójny obraz, w którym porządkowanie IM^+ i odpowiedź podsieci Pb–X są ze sobą ściśle sprzężone: reorganizacja jednego składnika wymusza zmianę drugiego, a charakter tego sprzężenia można diagnozować na podstawie przypisanych modów drganiowych, wspieranych obliczeniami DFT dla części organicznej.

4) Temperatura i ciśnienie jako parametry sterujące

Jednym z kluczowych wątków motywacji była potrzeba zrozumienia, jak struktura reaguje na bodźce zewnętrzne, takie jak temperatura i ciśnienie. W całym cyklu pokazano, że ciśnienie działa analogicznie do obniżania temperatury: wzmacnia oddziaływania N–H···X, ogranicza swobodę IM^+ i stabilizuje fazy o wyższym stopniu uporządkowania, często izostrukturalne względem odmian niskotemperaturowych. Dla **$IMPbBr_3$** już relatywnie niskie ciśnienie stabilizuje fazę uporządkowaną: przejście z fazy heksagonalnej do rombowej rejestruje się od około 0.24 do 0.30 GPa, a w spektroskopii Ramana odpowiada mu anomalia w przedziale około 0.3-0.6 GPa; dodatkowo obserwuje się kolejną przemianę w zakresie około 4.2-4.7 GPa. Dla IM_3PbBr_5 próg uporządkowania jest równie niski: pierwszy etap pojawia się w okolicy 0.1-0.4 GPa (z wartością około 0.33 GPa w dyfrakcji dla monokryształu) i ma charakter izosymetryczny, natomiast drugi próg (około 2.0-2.4 GPa) ujawnia się m.in. poprzez rozszczepienie modów wewnętrznych pierścienia IM^+ w zakresie około 1000-1200 cm^{-1}, interpretowane

jako ujawnienie nierównoważności kationów w nowej fazie. Dla **IM_2PbBr_4** stwierdzono dwa jakościowo różne zakresy odpowiedzi: izostrukturalne uporządkowanie w obszarze około 1.6-2.1 GPa oraz anomalię w rejonie około 5.3-6.2 GPa, wiązaną z narastaniem nieuporządkowania i możliwą częściową amorfizacją. W chlorku **IM_3PbCl_5** zarejestrowano sekwencję przemian indukowanych ciśnieniem rozdzielającą fazę **II** (0-0.3 GPa) oraz trzy reżimy wysokociśnieniowe, z przejściami w zakresach około 0.3-0.6 GPa, 2.3-3.0 GPa i 4.8-5.5 GPa. Na tym tle **$IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$** zachowuje się również wyraźnie odmiennie. W badanych zakresach temperatury i ciśnienia nie zarejestrowano istotnych anomalii ani w danych termicznych, ani w odpowiedzi spektroskopowej i strukturalnej, co wskazuje na brak przejść fazowych porównywalnych z obserwowanymi w bromkach i w **IM_3PbCl_5**. W ujęciu całego cyklu można więc sformułować ostrożny wniosek, że w związkach opartych na szkielecie PbX_6 wieloetapowe przemiany temperaturowe mają swoje odpowiedniki pod ciśnieniem, a charakterystyczne zmiany widmowe pojawiają się w podobnych reżimach, co sugeruje zbliżony mechanizm związany z porządkowaniem IM^+ i przebudową sieci wiązań N–H···X.

5) Anizotropia odkształceń

W badanych materiałach kompresja nie polega przede wszystkim na jednorodnym skracaniu wiązań Pb–X, lecz w dużej mierze realizuje się przez redukcję wolnej objętości struktury oraz reorganizację oddziaływań N–H···X. Najbardziej czytelny przykład stanowi **$IMPbBr_3$**. Jeden z kierunków komórki elementarnej jest mało podatny na ściskanie i skraca się jedynie o około 2% w zakresie kilku gigapaskali, podczas gdy pozostałe kierunki kurczą się znacznie silniej do około 9%. Wskazuje to, że odpowiedź związana jest z architekturą luk zajmowanych przez IM^+, które mogą się domykać pod ciśnieniem, podczas gdy sztywniejszy kierunek odpowiada fragmentom szkieletu mniej podatnym na zmianę geometrii. W układach łańcuchowych anizotropia jest również wyraźna, lecz jej źródło jest inne. Najbardziej podatny kierunek odpowiada głównie zmianom upakowania międzyłańcuchowego, a więc domykaniu przestrzeni między sąsiednimi łańcuchami oraz przestawianiu kontaktów N-H···X, natomiast deformacje wzdłuż osi łańcucha są względnie ograniczone przez ciągłość połączeń Pb–X–Pb. Taki obraz mechaniczny jest spójny z obserwacją, że ciśnienie szczególnie skutecznie tłumi dynamikę IM^+ i inicjuje zmiany fazowe właśnie w strukturach, które zawierają „bufor" wolnej objętości umożliwiający reorganizację, zamiast wymuszać kosztowną energetycznie kompresję szkieletu nieorganicznego.

6) Odpowiedź dielektryczna

Motywacje rozprawy akcentowały znaczenie dielektryków i układów ferroicznych, gdzie niewielkie zmiany struktury mogą decydować o funkcjonalności. W badanych materiałach anomalia dielektryczna i pojawianie się procesów relaksacyjnych są wprost sprzężone z porządkowaniem IM^+ oraz zmianą sieci wiązań N–H···X. Szczególnie istotnym wynikiem było wykazanie, że najniższa faza **$IMPbBr_3$** jest niecentrosymetryczna ($Pna2_1$), co potwierdzono niezależnie pomiarami generacji drugiej harmonicznej, a histereza sygnału nieliniowego wskazuje na komponent nieciągły przejścia do fazy SHG-aktywnej. W **IM_3PbBr_5** dielektryczna charakterystyka i złożoność procesów relaksacyjnych są zgodne z obrazem materiału o silnie sprzężonej dynamice organicznej i sieciowej; niezależne doniesienia literaturowe opublikowane po [**P1**] dodatkowo wzmocniły interpretację

ferroelektryczności **IM_3PbBr_5**, wskazując na powiązanie domen i przemian z porządkowaniem IM^+. W ujęciu ogólnym cykl prac wskazuje, że w tej rodzinie to właśnie zamrożenie reorientacji IM^+ oraz sposób jego zakotwiczenia wiązaniami wodorowymi stanowią o charakterze odpowiedzi dielektrycznej.

7) Odpowiedź optyczna

W układach bromkowych wykazano, że położenie pasm ekscytonowych i wartości E_g są skorelowane z typem połączeń między oktaedrami $PbBr_6$, a więc z efektywnym sprzężeniem Pb–Br–Pb. Widma odbiciowe ujawniły pasma ekscytonowe około 397 nm (**$IMPbBr_3$**), 376 nm (**IM_2PbBr_4**) i 378 nm (**IM_3PbBr_5**), a wyznaczone przerwy energetyczne wynoszą odpowiednio 3.24 eV, 3.58 eV i 3.52 eV. Porządek $E_g^{IMPbBr3} < E_g^{IM3PbBr5} < E_g^{IM2PbBr4}$ można powiązać z rosnącą redukcją efektywnego nakładania orbitali w miarę przechodzenia od bardziej zwartej architektury z udziałem połączeń ścianami i narożami (**$IMPbBr_3$**) do architektur łańcuchowych, w których sprzężenie jest słabsze, a w IM_2PbBr_4 dodatkowo modulowane obecnością połączeń krawędziowych w podwójnym łańcuchu. Najbardziej jednoznaczne porównanie halogenkowe daje para analogów łańcuchowych **IM_3PbBr_5** i **IM_3PbCl_5**: zamiana Br na Cl zwiększa E_g, przy czym dla **IM_3PbCl_5** E_g = 4.01 eV, a dla **IM_3PbBr_5** E_g = 3.52 eV (różnica około 0.49 eV). Dla **$IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$** E_g = 4.26 eV należy interpretować jako konsekwencję odmiennej architektury koordynacyjnej ($PbCl_8$) i obecności wody, a nie jako prostą kontynuację trendu wynikającego z połączeń oktaedrów.

W całym zbiorze obserwowana fotoluminescencja ma charakter szerokopasmowy i silnie przesunięty w stronę niższych energii, co wskazuje, że emisja jest w dużym stopniu kontrolowana przez relaksację stanu wzbudzonego i silne sprzężenie elektron-fonon (samo-uwięzienie ekscytonów), a nie wyłącznie przez przejścia pasmowe. W serii bromkowej maksimum PL przesuwa się od 501 nm (**IM_2PbBr_4**) przez 574 nm (**IM_3PbBr_5**) do 668 nm (**$IMPbBr_3$**), a równolegle rośnie przesunięcie Stokesa (około 0.82 eV < 1.12 eV < 1.26 eV), co potwierdza systematyczny wzrost skali relaksacji wzdłuż tej sekwencji. Dla **IM_3PbCl_5**, mimo zwiększenia E_g o około 0.49 eV względem bromkowego analogu, maksimum PL przy 80 K pozostaje w obszarze widzialnym (około 620 nm) i nadal jest szerokopasmowe, co oznacza, że położenie emisji wynika głównie z energii zrelaksowanego stanu emisyjnego w szkielecie Pb–Cl, a nie z samej wartości przerwy energetycznej E_g.

8) Schemat sprzężeń i możliwości modulacji

W badanej rodzinie halogenków ołowiu z kationem imidazoliowym pokazano, że obserwowane własności makroskopowe (dielektryczne, optyczne) są bezpośrednią konsekwencją sprzężenia między podsiecią nieorganiczną Pb–X a stopniem swobody i porządkowania kationów IM^+, kontrolowanym przez sieć oddziaływań N–H···X. Jednocześnie przedstawiona analiza wskazuje, że te same oddziaływania można celowo modulować trzema wcześniej omówionymi sposobami: (i) przez zmianę architektury struktury, a więc jej wymiarowości oraz sposobu ułożenia i połączeń jednostek PbX_6; (ii) przez podstawienia chemiczne, w szczególności zamianę halogenu X oraz (iii) przez przyłożenie bodźców zewnętrznych, takich jak temperatura i ciśnienie, które indukują przemiany fazowe i przełączają układ między stanami o różnym stopniu uporządkowania IM^+ i sieci N–H···X, a w konsekwencji o odmiennej odpowiedzi funkcjonalnej.

5.1. Perspektywy

Wyniki niniejszej rozprawy, zestawione z doniesieniami literaturowymi, wskazują, że kation imidazoliowy jest użytecznym, ale jednocześnie wymagającym elementem projektowania struktur hybrydowych. Jego sztywny, aromatyczny rdzeń oraz specyficzny rozkład ładunku sprzyjają stabilizacji topologii z kanałami, lukami lub obniżoną łącznością oktaedrów, a w układach warstwowych ujawniają się jego predyspozycje do obsadzania przestrzeni międzywarstwowej i separowania bloków nieorganicznych. Naturalnym kierunkiem dalszych badań jest zatem takie modyfikowanie kationu A, aby kontrolować równowagę pomiędzy preferencją do struktur „otwartych" a możliwością stabilizacji uporządkowanej architektury 2D, a równolegle rozszerzać obszar składu o alternatywne metale i mieszaniny halogenkowe.

Pierwszą perspektywą dotyczącą dalszego rozwoju jest poszukiwanie zamienników IM^+ w grupie małych, sztywnych kationów o geometrii „dyskowej", które zachowują planarny rdzeń aromatyczny, ale różnią się liczbą atomów azotu lub obecnością heteroatomów w pierścieniu. Takie podstawienia powinny pozwolić rozdzielić wpływ czysto steryczny (rozmiar i anizotropia kationu) od wpływu elektrostatycznego (moment dipolowy, zdolność do tworzenia wiązań wodorowych). Praktycznie oznacza to przesiew kationów typu diazolowych i triazolowych, a także ich bliższych analogów heteroaromatycznych, pod kątem tego, czy utrzymają tendencję do stabilizacji struktur z kanałami i lukami, czy też łatwiej będą dopasowywać się do regularnych wnęk i sprzyjać uporządkowaniu.

Szczególnym przykładem substytucji kationu organicznego mogłoby być utworzenie serii homologicznej opartej na imidazolu, w której stopniowo zwiększa się objętość i hydrofobowość kationu przez dołączanie grup alkilowych (metylowej, etylowej, propylowej, butylowej, itd.). Kluczowe byłoby tu rozróżnienie dwóch typów modyfikacji, które mogą prowadzić do jakościowo odmiennych efektów strukturalnych: podstawień w pozycjach węglowych pierścienia (z zachowaniem protonu N–H i potencjału wiązań wodorowych) oraz alkilacji atomu azotu (która ogranicza możliwość tworzenia wiązań N–H···X i wzmacnia efekt steryczny oraz hydrofobowy). Taka seria mogłaby ujawnić punkt przejścia, w którym struktury łańcuchowe i „otwarte" stają się mniej preferowane, a zaczyna dominować stabilizacja architektur warstwowych, gdzie rosnący kation działa jako przestrzenny separator bloków nieorganicznych. Z perspektywy projektowania materiałów byłby to szczególnie cenny wynik, bo dostarczałby prostej zależności, możliwej do wykorzystania w syntezie celowanej.

Trzecią możliwością modyfikacji kationu A mogłoby być halogenowanie, w szczególności fluorowanie imidazolu. Podstawienie wodoru fluorem zmienia rozkład gęstości elektronowej w pierścieniu i jego polaryzację, a w konsekwencji może wpływać na dwa mechanizmy kluczowe dla stabilności fazowej oraz sztywności sieci: siłę i kierunkowość oddziaływań wodorowych oraz dynamikę reorientacyjną kationu. Można oczekiwać, że fluorowanie będzie wzmacniać anizotropię elektrostatyczną kationu i modyfikować jego moment dipolowy, co w strukturach o istotnym nieuporządkowaniu orientacyjnym powinno przekładać się na zmianę temperatur przemian typu porządek-nieporządek oraz na inną podatność na kompresję. Dodatkowo wzrost hydrofobowości po fluorowaniu może poprawiać

odporność środowiskową warstw organicznych, co jest szczególnie interesujące w kontekście stabilizacji układów halogenkowych.

Odmienną perspektywą, lecz nadal związaną z substytucją chemiczną jest sprawdzenie czy można przenieść wnioski z rodziny Pb–X na inne centra metalu, w pierwszej kolejności na Sn^{2+}, dla którego znane są analogie jodkowe. Taki kierunek ma podwójne uzasadnienie. Z jednej strony pozwala sprawdzić, czy obserwowane preferencje topologiczne wynikają głównie z geometrii i oddziaływań kationu IM^{+}, czy też są silnie sprzężone ze specyfiką wiązania Pb-X i podatnością oktaedrów PbX_6 na deformacje. Z drugiej strony, aspekt toksyczności ołowiu sprawia, że nawet częściowe przejście do układów z jonami Sn(II) lub mieszanin Pb(II)/Sn(II) ma znaczenie aplikacyjne. Badania te musiałyby uwzględniać wrażliwość Sn^{2+} na utlenianie i wynikające z tego ograniczenia syntetyczne, ale jednocześnie mogą otworzyć drogę do materiałów o innej elastyczności sieci i innych diagramach fazowych.

Podobnie możemy potraktować podstawniki anionowe. Podstawą tutaj wynika z obserwacji, że chlorki, bromki i jodki wykazują odmienne preferencje strukturalne, a proste relacje izostrukturalne pojawiają się tylko w przypadku **IM_3PbCl_5** i **IM_3PbBr_5**. Z praktycznego punktu widzenia naturalnym krokiem jest zbadanie granic izostrukturalności w seriach mieszanych halogenków, czyli odpowiedź na pytanie, jaki zakres substytucji jest możliwy bez zmiany architektury. Przykładowo, dla układu $IMPb(Br_xI_{1-x})_3$ można oczekiwać, że zmiana promienia i polaryzowalności anionu będzie wpływać zarówno na deformacje oktaedrów, jak i na geometrię wiązań N–H···X, co może prowokować przejścia topologiczne już przy umiarkowanych wartościach *x*. Wyznaczenie takich „progów” miałoby charakter mapy stabilności: od jednofazowych roztworów stałych, przez obszary współistnienia faz, aż po całkowitą zmianę topologii. Tego typu podejście dobrze łączy się z metodami zastosowanymi w rozprawie, bo zarówno widma Ramana, jak i spektroskopia IR są czułe na subtelne zmiany symetrii i deformacji sieci.

Ostatnim zasugerowanym trendem rozwoju mogłoby być potraktowanie wysokiego ciśnienia nie tylko jako narzędzia diagnostycznego, lecz także jako parametru syntezy. Skoro badane układy wykazują bogate przemiany indukowane ciśnieniem i zachowują stabilność w szerokim zakresie kompresji, to zasadne staje się pytanie, czy krystalizacja prowadzona pod ciśnieniem dawałaby te same polimorfy co w warunkach otoczenia. W szczególności interesujące są dwa scenariusze: stabilizacja faz gęstszych, niedostępnych w syntezie klasycznej oraz uzyskanie polimorfów metastabilnych możliwych do „zamrożenia” po dekompresji. W praktyce oznaczałoby to rozwinięcie strategii in situ (krystalizacja w środowisku DAC lub w układach wysokociśnieniowych o większej objętości) i weryfikację, czy uzyskane fazy są trwałe w temperaturze pokojowej, oraz jak szybko relaksują do formy równowagowej. To podejście mogłoby dostarczyć zarówno nowych struktur, jak i głębszego wglądu w rolę kinetyki i barier aktywacji w układach z istotnym nieuporządkowaniem organicznym.

6. Załączniki

6.1. Spis skrótów

SKRÓT	ZNACZENIE
[P1]-[P4]	publikacje w cyklu stanowiącym podstawę rozprawy
0D	struktura zerowymiarowa
1D	struktura jednowymiarowa
2D	struktura dwuwymiarowa
3D	struktura trójwymiarowa
A	Kation organiczny we wzorze perowskitu
A'	monowalentne kationy organiczne A
A''	diwalentne kationy organiczne A
ACI	typ perowskitów 2D z naprzemiennymi kationami w przestrzeni międzywarstwowej (ang. *alternating cations in interlayer*)
ATR	osłabione całkowite odbicie (ang. *attenuated total reflection*)
Azr^+	kation azyrydyniowy (ang. *aziridinium*)
B	kation metalu we wzorze perowskitu
BX_6	sieć nieorganicznych jedno
B3LYP	hybrydowy funkcjonał w obliczeniach DFT
BT-CCD	liniowy detektor CCD w analizatorze wielokanałowym
BX_6	Jednostka stanowiąca oktaedr nieorganiczny w szkielecie perowskitu
CBM	minimum pasma przewodnictwa (ang. conduction band minimum)
CC BY 4.0	licencja atrybucyjna (Creative Commons Attribution 4.0 International License)
CCD	detektor CCD (ang. *charge-coupled device*)
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
D_{out}	parametr opisujący wychylenie połączeń Pb–X–Pb
DAC	komora diamentowa (ang. *diamond anvil cell*)
DFT	teoria funkcjonału gęstości (ang. density functional theory)
DJ	Dion-Jacobson, typ perowskitów 2D z kationem mostkującym
DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. *differential scanning calorimetry*)
E_G	przerwa energetyczna, (ang. *band gap energy*)
DTGS	deuterowany siarczan triglicyny (ang. *deuterated triglycine sulfate*)
E_a	energia aktywacji
FA^+	kation formamidyniowy (ang. *formamidinium*)
far-IR	daleka podczerwień
FGA	analiza grupy faktorowej (ang. *factor group analysis*)
FITYK	oprogramowanie do dopasowywania profili pasm
FT	transformata Fouriera (ang. Fourier transform)
FWHM	szerokość połówkowa (ang. *full width at half maximum*)
He-Ne	laser helowo-neonowy
H	entalpia
HP-I/HP-II/HP-III	kolejne reżimy wysokociśnieniowe wydzielone na podstawie zmian widmowych i strukturalnych
IEA^+	kation 2-(2-aminoetylo)imidazoliowy (ang. *2-(2-aminoethyl)imidazolium cation*)
IF	Impact Factor (wskaźnik wpływu czasopisma)

IM^+	kation imidazoliowy (ang. *imidazolium*)
IMA^+	kation 2-(aminometylo)imidazoliowy (ang. *2-(aminomethyl)imidazolium cation*)
IR	spektroskopia w podczerwieni (ang. *infrared*)
KRS-5	bromojodek talu, materiał okien w IR
LED	dioda elektroluminescencyjna (ang. *light-emitting diode*)
MA^+	kation metyloamoniowy (ang. *methylammonium*)
(*R*)-MBA^+	izomer *R* kationu metylobenzyloamoniowego (ang. *methylbenzylammonium*)
MCT	detektor MCT (ang. *mercury cadmium telluride*)
MHy^+	kation metylohydrazyniowy (ang. *methylhydrazinium*)
mid-IR	średnia podczerwień
N	liczba mikrostanów
n	parametr warstw
n_{ref}	współczynnik załamania światła
NCN	Narodowe Centrum Nauki
Nd:YAG	laser neodymowo-jagowy (ang. *neodymium-doped yttrium aluminium garnet*)
p	ciśnienie
P-E	pętla histerezy polaryzacja-natężenie pola elektrycznego
PEA^+	kation fenyloetyloamoniowy (ang. *phenethylammonium*)
PED	rozkład energii potencjalnej modów (ang. *potential energy distribution*)
PIM^+	kation 5-fenylo-1H-imidazoliowy (ang. *5-phenyl-1H-imidazolium cation*)
PIXCEL	detektor liniowy PIXcel w dyfraktometrze proszkowym
PL	fotoluminescencja (ang. photoluminescence)
PWr	Politechnika Wrocławska
p-XRD	proszkowa dyfrakcja rentgenowska (ang. *powder XRD*)
R_1	pasmo luminescencji Cr(III)
RP	Ruddlesden-Popper, typ perowskitów 2D z podwójną warstwą organiczną
RT	temperatura pokojowa (ang. *room temperature*)
S	entropia
sc-XRD	monokrystaliczna dyfrakcja rentgenowska (ang. *single-crystal XRD*)
SHG	generacja drugiej harmonicznej (ang. *second-harmonic generation*)
STE	Samouwięziony ekscyton (ang. *self-trapped exciton*)
T	temperatura
$T_{0.5}$	temperatura wygaszania luminescencji (ang. *quenching temperature*)
TF	czynnik tolerancji Goldschmidta (ang. *tolerance factor*)
TGA	analiza termograwimetryczna
TIM^+	kation 5-(tiofen-2-ylo)-1H-imidazoliowy
UV	ultrafiolet
UV-Vis	spektroskopia absorpcyjna UV i widzialna
UV-Vis-NIR	zakres UV-Vis rozszerzony o bliską podczerwień
VBM	maksimum pasma walencyjnego (ang. valence band maximum)
x	parameter składu w formułach
XRD	dyfrakcja rentgenowska (ang. X-ray diffraction)
θ_{out}	kąt Pb–X–Pb wyznaczony przez trzy sąsiednie atomy
λ	długość fali

6.2. Bibliografia

(1) Chakhmouradian, A. R.; Woodward, P. M. Celebrating 175 Years of Perovskite Research: A Tribute to Roger H. Mitchell. *Phys. Chem. Miner.* **2014**, *41* (6), 387–391. https://doi.org/10.1007/s00269-014-0678-9.

(2) Britvin, S. N.; Vlasenko, N. S.; Aslandukov, A.; Aslandukova, A.; Dubrovinsky, L.; Gorelova, L. A.; Krzhizhanovskaya, M. G.; Vereshchagin, O. S.; Bocharov, V. N.; Shelukhina, Y. S.; Lozhkin, M. S.; Zaitsev, A. N.; Nestola, F. Natural Cubic Perovskite, $Ca(Ti,Si,Cr)O_{3-\delta}$, a Versatile Potential Host for Rock-Forming and Less-Common Elements up to Earth's Mantle Pressure. *Am. Mineral.* **2022**, *107* (10), 1936–1945. https://doi.org/10.2138/am-2022-8186.

(3) 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.

(4) Herz, L. M. Charge-Carrier Dynamics in Organic-Inorganic Metal Halide Perovskites. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *67* (1), 65–89. https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040215-112222.

(5) Zhu, P.; Zhu, J. Low-dimensional Metal Halide Perovskites and Related Optoelectronic Applications. *InfoMat* **2020**, *2* (2), 341–378. https://doi.org/10.1002/inf2.12086.

(6) Ma, Z.-Q.; Zhu, X.; Wang, C. Design of Lead Hybrid Halide Perovskite for Solar Cells. *J. Phys. Conf. Ser.* **2023**, *2473* (1), 012022. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2473/1/012022.

(7) Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.-L. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (4), 926–952. https://doi.org/10.1021/cr050140x.

(8) Bobbert, P. A.; Sharma, A.; Mathijssen, S. G. J.; Kemerink, M.; de Leeuw, D. M. Operational Stability of Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (9), 1146–1158. https://doi.org/10.1002/adma.201104580.

(9) Sun, J.; Wu, J.; Tong, X.; Lin, F.; Wang, Y.; Wang, Z. M. Organic/Inorganic Metal Halide Perovskite Optoelectronic Devices beyond Solar Cells. *Adv. Sci.* **2018**, *5* (5). https://doi.org/10.1002/advs.201700780.

(10) Bharath Raja, D.; Shanmuga Sundaram, K.; Vidya, R. First Principle Study on Hybrid Organic-Inorganic Perovskite $ASnBr_3$ (A = Formamidinium, Dimethylammonium and Azetidinium). *Sol. Energy* **2020**, *207*, 1348–1355. https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.044.

(11) Vasileiadou, E. S.; Kanatzidis, M. G. Structure-Property Relationships and Idiosyncrasies of Bulk, 2D Hybrid Lead Bromide Perovskites. *Isr. J. Chem.* **2021**, *61* (11–12), 782–817. https://doi.org/10.1002/ijch.202100052.

(12) Ptak, M.; Sieradzki, A.; Šimėnas, M.; Maczka, M. Molecular Spectroscopy of Hybrid Organic–Inorganic Perovskites and Related Compounds. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *448*, 214180. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214180.

(13) 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.

(14) 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.

(15) Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (10), 2791–2802. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00229.

(16) Oga, H.; Saeki, A.; Ogomi, Y.; Hayase, S.; Seki, S. Improved Understanding of the Electronic and Energetic Landscapes of Perovskite Solar Cells: High Local Charge Carrier Mobility, Reduced Recombination, and Extremely Shallow Traps. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (39), 13818–13825. https://doi.org/10.1021/ja506936f.

(17) Ponseca, C. S.; Savenije, T. J.; Abdellah, M.; Zheng, K.; Yartsev, A.; Pascher, T.; Harlang, T.; Chabera, P.; Pullerits, T.; Stepanov, A.; Wolf, J.-P.; Sundström, V. Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (14), 5189–5192. https://doi.org/10.1021/ja412583t.

(18) Goldschmidt, V. M. Die Gesetze Der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **1926**, *14* (21), 477–485. https://doi.org/10.1007/BF01507527.

(19) Sato, T.; Takagi, S.; Deledda, S.; Hauback, B. C.; Orimo, S. Extending the Applicability of the Goldschmidt Tolerance Factor to Arbitrary Ionic Compounds. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 23592. https://doi.org/10.1038/srep23592.

(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) Travis, W.; Glover, E. N. K.; Bronstein, H.; Scanlon, D. O.; Palgrave, R. G. On the Application of the Tolerance Factor to Inorganic and Hybrid Halide Perovskites: A Revised System. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (7), 4548–4556. https://doi.org/10.1039/C5SC04845A.

(22) Bartel, C. J.; Sutton, C.; Goldsmith, B. R.; Ouyang, R.; Musgrave, C. B.; Ghiringhelli, L. M.; Scheffler, M. New Tolerance Factor to Predict the Stability of Perovskite Oxides and Halides. *Sci. Adv.* **2019**, *5* (2). https://doi.org/10.1126/sciadv.aav0693.

(23) Oku, T. Crystal Structures of Perovskite Halide Compounds Used for Solar Cells. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2020**, *59* (1), 264–305. https://doi.org/10.1515/rams-2020-0015.

(24) Šimėnas, M.; Balčiūnas, S.; Svirskas, Š.; Kinka, M.; Ptak, M.; Kalendra, V.; Gągor, A.; Szewczyk, D.; Sieradzki, A.; Grigalaitis, R.; Walsh, A.; Mączka, M.; Banys, J. Phase Diagram and Cation Dynamics of Mixed $MA_{1-x}FA_xPbBr_3$ Hybrid Perovskites. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (15), 5926–5934. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00885.

(25) Mączka, M.; Gągor, A.; Zaręba, J. K.; Stefańska, 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.

(26) Mączka, M.; Ptak, M.; Gągor, 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.

(27) Petrosova, H. R.; Kucheriv, O. I.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Aziridinium Cation Templating 3D Lead Halide Hybrid Perovskites. *Chem. Commun.* **2022**, *58* (38), 5745–5748. https://doi.org/10.1039/D2CC01364A.

(28) Zheng, C.; Rubel, O. Aziridinium Lead Iodide: A Stable, Low-Band-Gap Hybrid Halide Perovskite for Photovoltaics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (4), 874–880. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b03114.

(29) Teng, Q.; Shi, T.; Zhao, Y. First-Principles Study of Aziridinium Lead Iodide Perovskite for Photovoltaics. *ChemPhysChem* **2019**, *20* (4), 602–607. https://doi.org/10.1002/cphc.201801033.

(30) Hautzinger, M. P.; Mihalyi-Koch, W.; Jin, S. A-Site Cation Chemistry in Halide Perovskites. *Chem. Mater.* **2024**, *36* (21), 10408–10420. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c02043.

(31) Knop, O.; Wasylishen, R. E.; White, M. A.; Cameron, T. S.; Oort, M. J. M. Van. Alkylammonium Lead Halides. Part 2. $CH_3NH_3PbX_3$ (X = Cl, Br, I) Perovskites: Cuboctahedral Halide Cages with Isotropic Cation Reorientation. *Can. J. Chem.* **1990**, *68* (3), 412–422. https://doi.org/10.1139/v90-063.

(32) Saito, N.; Matsushita, Y.; Ohsawa, T.; Segawa, H.; Ohashi, N. Crystal Structure of Formamidinium–Lead–Chloride–Dimethyl Sulfoxide and Phase Relationship of Related Crystalline Systems. *CrystEngComm* **2022**, *24* (45), 7996–8004. https://doi.org/10.1039/D2CE00889K.

(33) Mosconi, E.; Azpiroz, J. M.; De Angelis, F. Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Degradation by Water. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (13), 4885–4892. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01991.

(34) Simenas, M.; Gągor, A.; Banys, J.; Mączka, M. Phase Transitions and Dynamics in Mixed Three- and Low-Dimensional Lead Halide Perovskites. *Chem. Rev.* **2024**, *124* (5), 2281–2326. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00532.

(35) Arpavate, W.; Jin, Y. U.; Escobar-Castillo, M.; Slautin, B.; Benson, N.; Lupascu, D. C. Synthesis of Aziridinium Lead Iodide Hybrid Perovskite Thin Films. *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.* **2025**, *19* (12). https://doi.org/10.1002/pssr.202500323.

(36) 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.

(37) Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, A. K. Solid-State Principles Applied to Organic–Inorganic Perovskites: New Tricks for an Old Dog. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (12), 4712–4715. https://doi.org/10.1039/C4SC02211D.

(38) Quan, L. N.; Yuan, M.; Comin, R.; Voznyy, O.; Beauregard, E. M.; Hoogland, S.; Buin, A.; Kirmani, A. R.; Zhao, K.; Amassian, A.; Kim, D. H.; Sargent, E. H. Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (8), 2649–2655. https://doi.org/10.1021/jacs.5b11740.

(39) Katan, C.; Mercier, N.; Even, J. Quantum and Dielectric Confinement Effects in Lower-Dimensional Hybrid Perovskite

Semiconductors. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (5), 3140–3192. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00417.

(40) Ajayakumar, A.; Muthu, C.; V. Dev, A.; Pious, J. K.; Vijayakumar, C. Two-Dimensional Halide Perovskites: Approaches to Improve Optoelectronic Properties. *Chem. – An Asian J.* **2022**, *17* (1). https://doi.org/10.1002/asia.202101075.

(41) Leung, T. L.; Ahmad, I.; Syed, A. A.; Ng, A. M. C.; Popović, J.; Djurišić, A. B. Stability of 2D and Quasi-2D Perovskite Materials and Devices. *Commun. Mater.* **2022**, *3* (1), 63. https://doi.org/10.1038/s43246-022-00285-9.

(42) Zhang, Y.; Liu, Y.; Xu, Z.; Ye, H.; Li, Q.; Hu, M.; Yang, Z.; Liu, S. (Frank). Two-Dimensional (PEA) 2 PbBr 4 Perovskite Single Crystals for a High Performance UV-Detector. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (6), 1584–1591. https://doi.org/10.1039/C8TC06129G.

(43) Dhanabalan, B.; Leng, Y.-C.; Biffi, G.; Lin, M.-L.; Tan, P.-H.; Infante, I.; Manna, L.; Arciniegas, M. P.; Krahne, R. Directional Anisotropy of the Vibrational Modes in 2D-Layered Perovskites. *ACS Nano* **2020**, *14* (4), 4689–4697. https://doi.org/10.1021/acsnano.0c00435.

(44) Xu, Z.; Chen, M.; Liu, S. F. First-Principles Study of Enhanced Out-of-Plane Transport Properties and Stability in Dion–Jacobson Two-Dimensional Perovskite Semiconductors for High-Performance Solar Cell Applications. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (13), 3670–3675. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b01360.

(45) 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, $(C(NH_2)3)(CH_3NH_3)_nPb_nI_{3n+1}$: Structure, Properties, and Photovoltaic Performance. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (45), 16297–16309. https://doi.org/10.1021/jacs.7b09096.

(46) Ahmad, S.; Fu, P.; Yu, S.; Yang, Q.; Liu, X.; Wang, X. X.; Wang, X. X.; Guo, X.; Li, C. Dion-Jacobson Phase 2D Layered Perovskites for Solar Cells with Ultrahigh Stability. *Joule* **2019**, *3* (3), 794–806. https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.11.026.

(47) Ma, C.; Shen, D.; Ng, T.; Lo, M.; Lee, C. 2D Perovskites with Short Interlayer Distance for High-Performance Solar Cell Application. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (22). https://doi.org/10.1002/adma.201800710.

(48) Li, W.; Sidhik, S.; Traore, B.; Asadpour, R.; Hou, J.; Zhang, H.; Fehr, A.; Essman, J.; Wang, Y.; Hoffman, J. M.; Spanopoulos, I.; Crochet, J. J.; Tsai, E.; Strzalka, J.; Katan, C.; Alam, M. A.; Kanatzidis, M. G.; Even, J.; Blancon, J.-C.; Mohite, A. D. Light-Activated Interlayer Contraction in Two-Dimensional Perovskites for High-Efficiency Solar Cells. *Nat. Nanotechnol.* **2022**, *17* (1), 45–52. https://doi.org/10.1038/s41565-021-01010-2.

(49) Vasileiadou, E. S.; Wang, B.; Spanopoulos, I.; Hadar, I.; Navrotsky, A.; Kanatzidis, M. G. Insight on the Stability of Thick Layers in 2D Ruddlesden–Popper and Dion–Jacobson Lead Iodide Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (6), 2523–2536. https://doi.org/10.1021/jacs.0c11328.

(50) Chen, X.-G.; Song, X.-J.; Zhang, Z.-X.; Zhang, H.-Y.; Pan, Q.; Yao, J.; You, Y.-M.; Xiong, R.-G. Confinement-Driven Ferroelectricity in a Two-Dimensional Hybrid Lead Iodide Perovskite. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (22), 10212–10218. https://doi.org/10.1021/jacs.0c03710.

(51) Cho, H. Bin; Min, J. W.; Kim, H. J.; Viswanath, N. S. M.; Samanta, T.; Han, J. H.; Park, Y. M.; Jang, S. W.; Im, W. Bin. Three-Dimensional Lead Halide Perovskites Embedded in Zero-Dimensional Lead Halide Perovskites: Synthesis, Stability, and Applications. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2023**, *5* (1), 66–76. https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c01297.

(52) Lei, J. H.; Tang, Q.; He, J.; Cai, M. Q. Stability and Optoelectronic Property of Low-Dimensional Organic Tin Bromide Perovskites. *Chinese Phys. B* **2021**, *30* (3), 038102. https://doi.org/10.1088/1674-1056/abc545.

(53) Kamminga, M. E.; de Wijs, G. A.; Havenith, R. W. A.; Blake, G. R.; Palstra, T. T. M. The Role of Connectivity on Electronic Properties of Lead Iodide Perovskite-Derived Compounds. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (14), 8408–8414. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01096.

(54) Marchenko, E. I.; Fateev, S. A.; Goodilin, E. A.; Tarasov, A. B. Band Gap and Topology of 1D Perovskite-Derived Hybrid Lead Halide Structures. *Crystals* **2022**, *12* (5), 657. https://doi.org/10.3390/cryst12050657.

(55) Chai, C.; Zhang, Q.; Jing, C.; Han, X.; Liu, C.; Liang, B.; Fan, C.; Chen, Z.; Lei, X.; Stroppa, A.; Agbaoye, R. O.; Adebayo, G. A.; Zhang, C.; Zhang, W. Single-Component White Circularly Polarized Luminescence in Chiral 1D Double-Chain Perovskites. *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *11* (4). https://doi.org/10.1002/adom.202201996.

(56) Xue, M.; Wang, W.; Zhou, M.; Deng, Z.; Shen, J.; Li, G.; Liu, Y.; Cao, R.; Li, H.; Xu, X.; Zeng, X.; Xue, Y. Structure Stability and Optical Properties of Spatial Confined All-Inorganic Perovskites Nanocrystals under Gamma-Ray Irradiation. *J. Lumin.* **2023**, *258*, 119784. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119784.

(57) Yang, X.; Wang, X.-D.; Li, W.-G.; Huang, Y.-H.; Wang, L.-B.; Liu, J.-M.; Jiang, L.; Kuang, D.-B. Conjugated Diamine Cation

Based Halide Perovskitoid Enables Robust Stability and High Photodetector Performance. *Sci. Bull.* **2024**, *69* (24), 3849–3859. https://doi.org/10.1016/j.scib.2024.08.041.

(58) Manser, J. S.; Christians, J. A.; Kamat, P. V. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (21), 12956–13008. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00136.

(59) Lu, H.; Krishna, A.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. Compositional and Interface Engineering of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskite Solar Cells. *iScience* **2020**, *23* (8), 101359. https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101359.

(60) Sletten, E.; Jensen, L. H. The Crystal Structure of Dimethylammonium Copper(II) Formate, $NH_2(CH_2)_2[Cu(OOCH)_3]$. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1973**, *29* (9), 1752–1756. https://doi.org/10.1107/S0567740873005480.

(61) Jain, P.; Dalal, N. S.; Toby, B. H.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. Order−Disorder Antiferroelectric Phase Transition in a Hybrid Inorganic−Organic Framework with the Perovskite Architecture. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (32), 10450–10451. https://doi.org/10.1021/ja801952e.

(62) Xu, W.-J.; Chen, S.-L.; Hu, Z.-T.; Lin, R.-B.; Su, Y.-J.; Zhang, W.-X.; Chen, X.-M. The Cation-Dependent Structural Phase Transition and Dielectric Response in a Family of Cyano-Bridged Perovskite-like Coordination Polymers. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (10), 4224–4229. https://doi.org/10.1039/C5DT03481G.

(63) Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A. The Crystal Structure of Prussian Blue: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot XH_2O$. *Inorg. Chem.* **1977**, *16* (11), 2704–2710. https://doi.org/10.1021/ic50177a008.

(64) Zhao, X.-H.; Huang, X.-C.; Zhang, S.-L.; Shao, D.; Wei, H.-Y.; Wang, X.-Y. Cation-Dependent Magnetic Ordering and Room-Temperature Bistability in Azido-Bridged Perovskite-Type Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (43), 16006–16009. https://doi.org/10.1021/ja407654n.

(65) Du, Z.-Y.; Zhao, Y.-P.; He, C.-T.; Wang, B.-Y.; Xue, W.; Zhou, H.-L.; Bai, J.; Huang, B.; Zhang, W.-X.; Chen, X.-M. Structural Transition in the Perovskite-like Bimetallic Azido Coordination Polymers: $(NMe_4)_2[B' \cdot B''(N_3)_6]$ (B′ = Cr^{3+}, Fe^{3+}; B″ = Na^+, K^+). *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14* (8), 3903–3909. https://doi.org/10.1021/cg5004676.

(66) Schlueter, J. A.; Manson, J. L.; Hyzer, K. A.; Geiser, U. Spin Canting in the 3D Anionic Dicyanamide Structure $(SPh_3)Mn(Dca)_3$ (Ph = Phenyl, Dca = Dicyanamide). *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (14), 4100–4102. https://doi.org/10.1021/ic035398p.

(67) Tong, M.-L.; Ru, J.; Wu, Y.-M.; Chen, X.-M.; Chang, H.-C.; Mochizuki, K.; Kitagawa, S. Cation-Templated Construction of Three-Dimensional α-Po Cubic-Type $[M(Dca)_3]^-$ Networks. Syntheses, Structures and Magnetic Properties of $A[M(Dca)_3]$ (Dca = Dicyanamide; for A = Benzyltributylammonium, M = Mn^{2+}, Co^{2+}; for A = Benzyltriethylammonium, M = Mn^{2+}. *New J. Chem.* **2003**, *27* (5), 779–782. https://doi.org/10.1039/b300760j.

(68) Wu, Y.; Shaker, S.; Brivio, F.; Murugavel, R.; Bristowe, P. D.; Cheetham, A. K. $[Am]Mn(H_2POO)_3$: A New Family of Hybrid Perovskites Based on the Hypophosphite Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (47), 16999–17002. https://doi.org/10.1021/jacs.7b09417.

(69) Thiele, G.; Messer, D. S-Thiocyanato- Und N-Isothiocyanato-Bindungsisomerie in Den Kristallstrukturen von $RbCd(SCN)_3$ Und $CsCd(SCN)_3$. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1980**, *464* (1), 255–267. https://doi.org/10.1002/zaac.19804640124.

(70) Xie, K.-P.; Xu, W.-J.; He, C.-T.; Huang, B.; Du, Z.-Y.; Su, Y.-J.; Zhang, W.-X.; Chen, X.-M. Order–Disorder Phase Transition in the First Thiocyanate-Bridged Double Perovskite-Type Coordination Polymer: $[NH_4]_2[NiCd(SCN)_6]$. *CrystEngComm* **2016**, *18* (24), 4495–4498. https://doi.org/10.1039/C6CE00898D.

(71) Hill, J. A.; Thompson, A. L.; Goodwin, A. L. Dicyanometallates as Model Extended Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (18), 5886–5896. https://doi.org/10.1021/jacs.5b13446.

(72) Lefebvre, J.; Chartrand, D.; Leznoff, D. B. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of 2-D and 3-D $[Cation]\{M[Au(CN)_2]_3\}$ (M=Ni,Co) Coordination Polymers. *Polyhedron* **2007**, *26* (9–11), 2189–2199. https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.10.045.

(73) Zarick, H. F.; Soetan, N.; Erwin, W. R.; Bardhan, R. Mixed Halide Hybrid Perovskites: A Paradigm Shift in Photovoltaics. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (14), 5507–5537. https://doi.org/10.1039/C7TA09122B.

(74) Schulz, P.; Cahen, D.; Kahn, A. Halide Perovskites: Is It All about the Interfaces? *Chem. Rev.* **2019**, *119* (5), 3349–3417. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00558.

(75) Tombe, S.; Adam, G.; Heilbrunner, H.; Apaydin, D. H.; Ulbricht, C.; Sariciftci, N. S.; Arendse, C. J.; Iwuoha, E.; Scharber,

M. C. Optical and Electronic Properties of Mixed Halide (X = I, Cl, Br) Methylammonium Lead Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (7), 1714–1723. https://doi.org/10.1039/C6TC04830G.

(76) Moradi, S.; Kundu, S.; Rezazadeh, M.; Yeddu, V.; Voznyy, O.; Saidaminov, M. I. High-Throughput Exploration of Halide Perovskite Compositionally-Graded Films and Degradation Mechanisms. *Commun. Mater.* **2022**, *3* (1), 13. https://doi.org/10.1038/s43246-022-00235-5.

(77) Hieulle, J.; Wang, X.; Stecker, C.; Son, D.-Y.; Qiu, L.; Ohmann, R.; Ono, L. K.; Mugarza, A.; Yan, Y.; Qi, Y. Unraveling the Impact of Halide Mixing on Perovskite Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (8), 3515–3523. https://doi.org/10.1021/jacs.8b11210.

(78) Ava, T. T.; Al Mamun, A.; Marsillac, S.; Namkoong, G. A Review: Thermal Stability of Methylammonium Lead Halide Based Perovskite Solar Cells. *Appl. Sci.* **2019**, *9* (1), 188. https://doi.org/10.3390/app9010188.

(79) Boström, H. L. B.; Senn, M. S.; Goodwin, A. L. Recipes for Improper Ferroelectricity in Molecular Perovskites. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 2380. https://doi.org/10.1038/s41467-018-04764-x.

(80) Nobuaki Kitazawa, N. K. Optical Absorption and Photoluminescence Properties of Pb(I, Br)-Based Two-Dimensional Layered Perovskite. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36* (4R), 2272. https://doi.org/10.1143/JJAP.36.2272.

(81) Lanty, G.; Jemli, K.; Wei, Y.; Leymarie, J.; Even, J.; Lauret, J.-S.; Deleporte, E. Room-Temperature Optical Tunability and Inhomogeneous Broadening in 2D-Layered Organic–Inorganic Perovskite Pseudobinary Alloys. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (22), 3958–3963. https://doi.org/10.1021/jz502086e.

(82) Thouin, F.; Valverde-Chávez, D. A.; Quarti, C.; Cortecchia, D.; Bargigia, I.; Beljonne, D.; Petrozza, A.; Silva, C.; Srimath Kandada, A. R. Phonon Coherences Reveal the Polaronic Character of Excitons in Two-Dimensional Lead Halide Perovskites. *Nat. Mater.* **2019**, *18* (4), 349–356. https://doi.org/10.1038/s41563-018-0262-7.

(83) Rimkus, G.; Balčiūnas, S.; Petrosova, H. R.; Kucheriv, O. I.; Lemežis, R.; Klimavičius, V.; Kalendra, V.; Banys, J.; Gural'skiy, I. A.; Šimėnas, M. B-Site Mixing Effects in Hybrid Perovskites: Phase Transitions and Dielectric Response of $MAPb_{1-x}Sn_xBr_3$. *Chem. Mater.* **2025**, *37* (3), 1314–1320. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c03381.

(84) Tao, S.; Schmidt, I.; Brocks, G.; Jiang, J.; Tranca, I.; Meerholz, K.; Olthof, S. Absolute Energy Level Positions in Tin- and Lead-Based Halide Perovskites. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 2560. https://doi.org/10.1038/s41467-019-10468-7.

(85) Sui, S.; Zhou, J.; Wang, A.; Hu, G.; Meng, W.; Wang, C.; Liu, Y.; Wu, J.; Deng, Z. Synthesis of Two-Dimensional Phenylethylamine Tin–Lead Halide Perovskites with Bandgap Bending Behavior. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3* (13), 3875–3880. https://doi.org/10.1039/D0NA00939C.

(86) Lee, J.-W.; Tan, S.; Seok, S. Il; Yang, Y.; Park, N.-G. Rethinking the A Cation in Halide Perovskites. *Science (80-.).* **2022**, *375* (6583). https://doi.org/10.1126/science.abj1186.

(87) Byranvand, M. M.; Otero-Martínez, C.; Ye, J.; Zuo, W.; Manna, L.; Saliba, M.; Hoye, R. L. Z.; Polavarapu, L. Recent Progress in Mixed A-Site Cation Halide Perovskite Thin-Films and Nanocrystals for Solar Cells and Light-Emitting Diodes. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10* (14). https://doi.org/10.1002/adom.202200423.

(88) Oranskaia, A.; Yin, J.; Bakr, O. M.; Brédas, J.-L.; Mohammed, O. F. Halogen Migration in Hybrid Perovskites: The Organic Cation Matters. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (18), 5474–5480. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02522.

(89) Gao, Y.; Dong, X.; Liu, Y. Recent Progress of Layered Perovskite Solar Cells Incorporating Aromatic Spacers. *Nano-Micro Lett.* **2023**, *15* (1), 169. https://doi.org/10.1007/s40820-023-01141-2.

(90) Basavarajappa, M. G.; Nazeeruddin, M. K.; Chakraborty, S. Evolution of Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Materials under External Pressure. *Appl. Phys. Rev.* **2021**, *8* (4). https://doi.org/10.1063/5.0053128.

(91) Tian, X.; Fang, Q.; Long, R.; Fang, W.-H. Great Influence of Pressure and Isotope Effects on Nonradiative Charge Loss in Hybrid Organic–Inorganic Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14* (32), 7134–7140. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.3c01776.

(92) Celeste, A.; Capitani, F. Hybrid Perovskites under Pressure: Present and Future Directions. *J. Appl. Phys.* **2022**, *132* (22). https://doi.org/10.1063/5.0128271.

(93) Alaei, A.; Circelli, A.; Yuan, Y.; Yang, Y.; Lee, S. S. Polymorphism in Metal Halide Perovskites. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (1), 47–63. https://doi.org/10.1039/D0MA00643B.

(94) Buerger, M. J. Polymorphism and Phase Transformations. *Fortschr. Miner.* **1961**, *39* (9).

(95) Li, Z.-G.; Dong, X.-H.; Song, H.-P.; Huang, S.-S.; Hu, H.; Zhang, Y.; Wu, X.; Li, W.; Bu, X.-H. Chirality-Mediated 1D-to-2D Phase Transition in Hybrid Lead Halide Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146* (40), 27946–27955.

https://doi.org/10.1021/jacs.4c11414.

(96) Reaney, I. M.; Woodward, D. I.; Randall, C. A. Displacive Phase Transitions and Intermediate Structures in Perovskites. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94* (7), 2242–2247. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04377.x.

(97) Adams, D. M.; Newton, D. C. Tables for Factor-Group Analysis of the Vibrational Spectra of Solids. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1970**, 2822. https://doi.org/10.1039/j19700002822.

(98) Ciupa-Litwa, A.; Ptak, M.; Kucharska, E.; Hanuza, J.; Mączka, M. Vibrational Properties and DFT Calculations of Perovskite-Type Methylhydrazinium Manganese Hypophosphite. *Molecules* **2020**, *25* (21), 5215. https://doi.org/10.3390/molecules25215215.

(99) Crace, E. J.; Su, A. C.; Karunadasa, H. I. Reliably Obtaining White Light from Layered Halide Perovskites at Room Temperature. *Chem. Sci.* **2022**, *13* (34), 9973–9979. https://doi.org/10.1039/D2SC02381D.

(100) Wang, J.; Ye, X.; Wang, Y.; Wang, Z.; Wong, W.; Li, C. Halide Perovskite Based on Hydrophobic Ionic Liquid for Stability Improving and Its Application in High-Efficient Photovoltaic Cell. *Electrochim. Acta* **2019**, *303*, 133–139. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.071.

(101) Salado, M.; Ramos, F. J.; Manzanares, V. M.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Dyson, P. J.; Ahmad, S. Extending the Lifetime of Perovskite Solar Cells Using a Perfluorinated Dopant. *ChemSusChem* **2016**, *9* (18), 2708–2714. https://doi.org/10.1002/cssc.201601030.

(102) Liang, A.; Wang, K.; Gao, Y.; Finkenauer, B. P.; Zhu, C.; Jin, L.; Huang, L.; Dou, L. Highly Efficient Halide Perovskite Light-Emitting Diodes via Molecular Passivation. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, *60* (15), 8337–8343. https://doi.org/10.1002/anie.202100243.

(103) Wang, Q.; Lin, F.; Chueh, C.-C.; Zhao, T.; Eslamian, M.; Jen, A. K.-Y. Enhancing Efficiency of Perovskite Solar Cells by Reducing Defects through Imidazolium Cation Incorporation. *Mater. Today Energy* **2018**, *7*, 161–168. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.09.007.

(104) Lin, H.; Zhang, X.; Cai, L.; Lao, J.; Qi, R.; Luo, C.; Chen, S.; Peng, H.; Huang, R.; Duan, C. High-Stability Fluorescent Perovskites Embedded in PbBrOH Triggered by Imidazole Derivatives in Water. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (16), 5594–5599. https://doi.org/10.1039/D0TC00939C.

(105) Mączka, M.; Vasconcelos, D. L. M.; Freire, P. T. C. Raman Study of Pressure-Induced Phase Transitions in Imidazolium Manganese- Hypophosphite Hybrid Perovskite. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2023**, *298*, 122768. https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122768.

(106) Mączka, M.; Marinho Costa, N. L.; Gągor, A.; Paraguassu, W.; Sieradzki, A.; Hanuza, J. Structural, Thermal, Dielectric and Phonon Properties of Perovskite-like Imidazolium Magnesium Formate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (20). https://doi.org/10.1039/c6cp01353h.

(107) Ptak, M.; Zarychta, B.; Stefańska, D.; Ciupa, A.; Paraguassu, W. Novel Bimetallic MOF Phosphors with an Imidazolium Cation: Structure, Phonons, High- Pressure Phase Transitions and Optical Response. *Dalt. Trans.* **2019**, *48* (1). https://doi.org/10.1039/C8DT04246B.

(108) Trzebiatowska, M.; Kowalska, D. A.; Ciżman, A.; Wójcik, N. A.; Barczyński, R. J.; Pikul, A.; Zaręba, J. K.; Palewicz, M.; Piasecki, T.; Roleder, K.; Gusowski, M.; Mączka, M. The Influence of Azide and Imidazole on the Properties of Mn- and Cd-Based Networks: Conductivity and Nonlinear Phenomena. *J. Mater. Chem. C* **2024**, *12* (37), 15119–15136. https://doi.org/10.1039/D4TC02745K.

(109) Weber, O. J.; Marshall, K. L.; Dyson, L. M.; Weller, M. T. Structural Diversity in Hybrid Organic–Inorganic Lead Iodide Materials. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2015**, *71* (6), 668–678. https://doi.org/10.1107/S2052520615019885.

(110) Seth, C.; Khushalani, D. Non-Perovskite Hybrid Material, Imidazolium Lead Iodide, with Enhanced Stability. *ChemNanoMat* **2019**, *5* (1), 85–91. https://doi.org/10.1002/cnma.201800375.

(111) Seth, C.; Jana, D.; Jindal, V.; Khushalani, D.; Ghosh, S. One-Dimensional Behavior of Imidazolium Lead Iodide. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (26), 16449–16455. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03894.

(112) Jung, M. H. Exploration of Two-Dimensional Perovskites Incorporating Methylammonium for High Performance Solar Cells. *CrystEngComm* **2021**, *23* (5), 1181–1200. https://doi.org/10.1039/d0ce01469a.

(113) Stoumpos, C. C.; Mao, L.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. Structure–Band Gap Relationships in Hexagonal Polytypes and Low-Dimensional Structures of Hybrid Tin Iodide Perovskites. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (1), 56–73. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02764.

(114) García-Espejo, G.; Konidaris, K. F.; Guagliardi, A.; Masciocchi, N. Using Imidazolium in the Construction of Hybrid 2D and 3D Lead Bromide Pseudoperovskites. *Chemistry (Easton).* **2023**, *5* (2), 1329–1343. https://doi.org/10.3390/chemistry5020090.

(115) Mączka, M.; Silva, J. A. S.; Gomes, W. P.; Vasconcelos, D. L. M.; Dybała, F.; Herman, A. P.; Kudrawiec, R.; Freire, P. T. C. Temperature- and Pressure-Dependent Raman and Photoluminescence Studies of Corrugated Imidazolium-Methylhydrazinium Lead Bromide. *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128* (21), 8698–8707. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c01662.

(116) Piecha-Bisiorek, A.; Jakubas, R.; Medycki, W.; Florek-Wojciechowska, M.; Wojciechowski, M.; Kruk, D. Dynamics of Ferroelectric Bis(Imidazolium) Pentachloroantimonate(III) by Means of Nuclear Magnetic Resonance 1 H Relaxometry and Dielectric Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (20), 3564–3571. https://doi.org/10.1021/jp501331c.

(117) Podsiadła, D.; Drozd, M.; Andriyevskyy, B. Experimental and Theoretical Studies of Hybrid $(C_3N_2H_5)_2SbF_5$ Crystal With the Phase Transition. *Acta Phys. Pol. A* **2025**, *148* (3), 240. https://doi.org/10.12693/APhysPolA.148.240.

(118) Elliott, C.; McNulty, J. A.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Lightfoot, P. Structural Diversity in Hybrid Lead Halides Templated by 4-Methylimidazolium. *J. Solid State Chem.* **2021**, *303*, 122466. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122466.

(119) Ni, H. F.; Lin, J. H.; Wang, C. F.; Luo, Q. F.; Huang, P. Z.; Zhang, Z. X.; Fu, D. W.; Zhang, Y. Molecular Orientation Dynamics Triggers Ferroelectricity and Ferroelasticity in an Organic-Inorganic Halide Material. *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10* (24). https://doi.org/10.1039/d3qi01650a.

6.3. Informacja o dorobku autora

Autor ukończył studia I oraz II stopnia na kierunku Inżynieria Materiałowa na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Studia magisterskie realizował w specjalności Zaawansowane Materiały Funkcjonalne. Równolegle z kształceniem w obszarze inżynierii materiałowej podjął również studia I stopnia na kierunku Fizyka Techniczna na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej, w specjalności Nanoinżynieria. W ramach tych studiów ukończył 6 z 7 przewidzianych semestrów; nie kontynuował ich ze względu na rozpoczęcie doktoratu.

Tematyka prac dyplomowych autora była związana z optyką, inżynierią materiałową oraz modelowaniem zjawisk fizycznych. Praca inżynierska dotyczyła porównania klasycznych szczypiec optycznych z metodą wykorzystującą termiczny efekt Marangoniego do unieruchamiania i manipulacji obiektami mikroskopowymi. Obejmowała charakterystykę obu podejść, opis właściwości materiałów istotnych dla badanego układu oraz eksperymenty związane z kontrolą pęcherzyków gazu w cieczy.

Praca magisterska rozwijała tę tematykę w kierunku modelowania numerycznego. Autor przygotował w środowisku COMSOL Multiphysics czasowo zależny model oparty na metodzie elementów skończonych, umożliwiający prowadzenie symulacji dla zmiennych parametrów układu, takich jak moc lasera, odległość od pułapkowanego obiektu oraz rozmiar pułapkowanych obiektów. Model ten służył do oszacowania sił generowanych przez efekt Marangoniego i odpowiedzialnych za stabilizację położenia obiektu.

Autor był również członkiem koła naukowego SPIE/Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, gdzie zajmował się symulowaniem zachowania światłowodów na podstawie obrazów mikroskopowych. Obrazy te były przetwarzane w środowisku Matlab, a następnie wykorzystywane do przygotowywania symulacji w COMSOL Multiphysics.

Przed rozpoczęciem doktoratu autor zdobywał doświadczenie zawodowe w przemyśle chemicznym i materiałowym. W PCC Rokita pracował przy produkcji polioli stosowanych do otrzymywania pianek poliuretanowych, zajmując się zagadnieniami z zakresu technologii chemicznej, optymalizacji procesu oraz obsługi instalacji pilotowej służącej do skalowania procesów laboratoryjnych do skali przemysłowej. Następnie w LG Chem pracował przy produkcji elektrod do baterii samochodowych, gdzie zajmował się analizą danych o defektach rejestrowanych przez optyczne systemy kontroli jakości, określaniem charakteru błędów, programowaniem algorytmów oraz zarządzaniem tymi systemami.

W ramach działalności w INTiBS PAN autor uczestniczył w pracach badawczych, organizacyjnych i technicznych związanych z funkcjonowaniem Oddziału Spektroskopii Optycznej. Wykonywał pomiary IR i Ramana dla innych pracowników Instytutu, wspierał utrzymanie aparatury pomiarowej oraz brał udział w adaptacji i usprawnianiu układów eksperymentalnych. Angażował się również w organizację konferencji naukowych, a także w wydarzenia popularyzujące naukę i działania o charakterze dydaktycznym.

W trakcie doktoratu autor był wykonawcą w projektach badawczych finansowanych przez NCN, prowadząc przede wszystkim temperaturowo zależne pomiary spektroskopowe IR i Ramana oraz analizę uzyskanych danych. Uzupełniająco brał również udział w syntezie wybranych próbek oraz wykonywaniu pomiarów DSC. Prace te były realizowane w ramach projektów:

- „Miękkie perowskity - nowy paradygmat inżynierii półprzewodników”, nr 2020/38/A/ST3/00214, NCN MAESTRO 12. Projekt dotyczył półprzewodników perowskitowych, w tym układów niskowymiarowych, oraz sposobów kontrolowania ich właściwości optycznych

i emisyjnych poprzez modyfikację struktury, dobór komponentów chemicznych i oddziaływanie czynników zewnętrznych.

• „Ferroelektryczne oraz nieliniowe właściwości optyczne hybrydowych organiczno-nieorganicznych polimerów koordynacyjnych wyzwalane przez halogenowanie kationów amoniowych", nr 2021/41/B/ST5/01684, NCN OPUS 21. Projekt dotyczył hybrydowych organiczno-nieorganicznych związków halogenkowych, ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów przejść fazowych, uporządkowania ferroelektrycznego, właściwości nieliniowych oraz zależności między strukturą, dynamiką molekularną i odpowiedzią spektroskopową tych materiałów.

Spis publikacji nie będący częścią przewodu doktorskiego

1. Mączka M.; Smółka S.; Ptak M. *Phonon Properties and Lattice Dynamics of Two- and Tri-Layered Lead Iodide Perovskites Comprising Butylammonium and Methylammonium Cations-Temperature-Dependent Raman Studies.* **2024**, *Materials 17*(11), 2503. DOI: 10.3390/ma17112503.
2. Pilarek B.; Ptak M.; Lisiecki R.; Macalik L.; Smółka S.; Szczygieł I.; Hanuza J. *Structural, vibrational and luminescence properties of* Nd^{3+} *ions in new* $Ca_4Ln_3Nb_5O_{21}$ *(Ln =* $La_{0.99}Nd_{0.01}$*, Nd,* $Gd_{0.99}Nd_{0.01}$*) niobate – Prospective laser materials* **2023**, *Journal of Alloys and Compounds* 941, 168805. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.168805.
3. Mtar S.; Mączka M.; Smółka S.; Peksa P.; Sieradzki A.; Shova S.; Boujelbene M. *Temperature-dependent IR and dielectric properties, and DFT calculations (FMOs and ELF), of 2-amino-3-nitropyridinium hydrogen sulfate monohydrate* **2025**, *Journal of Molecular Structure* 1334, 141839. DOI: 10.1016/j.molstruc.2025.141839.
4. Zając A.; Sąsiadek W.; Dymińska L.; Ropuszyńska-Robak P.; Hanuza J.; Ptak M.; Smółka S.; Lisiecki R.; Skrzypczak K. *Chitosan and Its Carboxymethyl-Based Membranes Produced by Crosslinking with Magnesium Phytate* **2023,** Molecules *28*(16), 5987. DOI: 10.3390/molecules28165987.
5. Rimkus G.; Balčiūnas S.; Ptak M.; Smółka S.; Klimavičius V.; Szewczyk D.; Sieradzki A.; Kalendra V.; Banys J.; Mączka M.; Šimėnas M. *Phase Diagram and Dielectric Response of Hybrid Lead Halide Hollow Perovskites: A Universal Behavior of Molecular Cation Mixing* **2024**, *Chemistry of Materials 36*(15), 7397-7405. DOI: 10.1021/acs.chemmater.4c01346.
6. Mączka M.; Kudrawiec J.; Fedoruk-Piskorska K.; Stefańska D.; Gągor A.; Drozd M.; Smółka S.; Sieradzki A. *Effect of Halide Tuning on the Structural, Dielectric, and Optical Properties of Two-Dimensional 2-Chloroethylammonium Lead Halides* **2025**, *Inorganic Chemistry 64*(9), 4501-4513. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c05340.
7. Mączka M.; Sobczak S.; Ptak M.; Smółka S.; Fedoruk K.; Dybała F.; Herman A.P.; Paraguassu W.; Zaręba J.K.; Kudrawiec R.; Sieradzki A.; Katrusiak A. *Revisiting a (001)-oriented layered lead chloride templated by 1,2,4-triazolium: structural phase transitions, lattice dynamics and broadband photoluminescence* **2024**, *Dalton Transactions, 53*, 6906-6919. DOI: 10.1039/D4DT00406J.
8. Ptak M.; Solarz P.; Tomaszewicz E.; Macalik L.; Smółka S.; Hanuza J. *Structural, optical, and phonon characteristics of lead molybdato-tungstate solid solution doped with* Pr^{3+} *ions* **2023**, *Journal of Luminescence*, *254*, 119509. DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119509.
9. Ptak M.; Kowalska D.; Smółka S.; Stefanski M.; Osmólska J.; Szymański D.; Sieradzki A. *Ligand Substitutional Effects on Molecular Dynamics and Broadband Near-White Emission in 2D 2-Fluoroethylammonium Cadmium Chlorobromide* **2025**, *Journal of Physical Chemistry C, 129*(31), 14075-14087. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5c03559.

10. Maczka M.; Smolka S.; Stefańska D.; Gagor A.; Zaręba J.K.; Fedoruk-Piskorska K.; Ptak M.; Drozdowski D.; Sieradzki A. *Multinoncentrosymmetric Two-Dimensional Trilayered Lead Bromide Perovskites with Methylhydrazinium Cations: Lattice Dynamics, Phase Transitions, Dielectric Response, and Optical Properties* **2024,** Chemistry of Materials, *36*(17), 8286-8299. DOI: 10.1021/acs.chemmater.4c01174.
11. Mtar S.; Mączka M.; Smółka S.; Ptak M.; Winkel M.; Gągor A.; Sieradzki A.; Boujelbene M. *New hybrid thiocyanates: Crystal structures, optical properties and unusual dielectric switching properties* **2025**, *Inorganic Chemistry Communications, 177*, 114358. DOI: 10.1016/j.inoche.2025.114358.
12. Ptak M.; Dziuk B.; Smółka S.; Osmólska J.; Stefanski M.; Łukowiak A.; Sieradzki A. *Influence of Bromination on the Phase Transitions, Structural, Phonon, and Optical Properties Explored for 2-Bromoethylammonium Bismuth Bromide* **2023**, *Journal of Physical Chemistry C, 127*(45), 22204-22211. DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c05646.
13. Ptak M.; Kowalska D.; Smółka S.; Kucharska E.; Stefanski M.; Szymański D; Ładak A.; Sieradzki A. *Fluorine-Induced Rigidity and Entropy Effects in Mixed-Halide 2,2-Difluoroethylammonium Cadmium Hybrids* **2026** *Inorg. Chem.* DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6c01320

Aktywność konferencyjna w trakcie przewodu doktorskiego

1. **ICORS (XXVIIth International Conference on Raman Spectroscopy)** Long Beach, USA (14-19.08.2022): "Mechanisms of the phase transition in imidazolium lead bromide perovskites studied using Raman spectroscopy", S. Smółka, A. Gągor, D. Drozdowski, M. Ptak. M. Mączka.
2. **EUCMOS (XXXVth European Congress on Molecular Spectroscopy)** University of Jyväskylä, Finland (14-17.08.2023): "Temperature and pressure dependent vibrational studies of lead bromide perovskite compound"
3. **ICORS (XXVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy)** Rome, Italy (28.07-02.08.2024): "Insights into the Vibrational Dynamics and Phase Transitions of IM_3PbBr_5 Perovskite: Temperature and Pressure-Dependent Studies" Szymon Smółka, Szymon Sobczak, Waldeci Paraguassu, Maciej Ptak, Mirosław Mączka
4. **ICMS (XVIIth International Conference on Molecular Spectroscopy)** Wojanów, Poland (22–25.09.2024): "Comparative Insights into the Vibrational Dynamics and Structural Behavior of Imidazolium Lead Halide Perovskites" Szymon Smółka, Maciej Ptak, Mirosław Mączka.
5. **EUCMOS (XXXVIth European Congress on Molecular Spectroscopy)** Wrocław, Poland (24–29.08.2025): "Physicochemical properties and phase transition mechanisms of lead halides comprising small organic cations in the structure: novel perovskites with tunable optoelectronic properties" Szymon Smółka, Szymon Sobczak, Waldeci Paraguassu, Maciej Ptak.

6.4. Deklaracje od współautorów

Statement of a Co-Author of a Scientific Publication

in connection with the doctoral proceedings of M.Sc. Szymon Smółka

Title:	**Effect of dimensionality on photoluminescence and dielectric properties of imidazolium lead bromides**
Authors:	**S Smółka,**✉ M Mączka,✉ D Drozdowski, D Stefańska, A Gągor, A Sieradzki, JK Zaręba, M Ptak
Bibliographic details:	*Inorganic Chemistry* **2022**, 61, 38, 15225-15238
Doi:	10.1021/acs.inorgchem.2c02496
IF:	5.436
Category:	Q1, 140 pts.
Citations:	19

The co-authors of the publication indicated above declare their individual contributions to the work. The information provided reflects their actual involvement in the preparation of the manuscript. Each co-author acknowledges the inclusion of this publication in the doctoral proceedings of M.Sc. Szymon Smółka and confirms the leading role of M.Sc. Szymon Smółka in this work.

Author	*Affiliation*	*Contribution*	*Date and signature*
S Smółka ✉	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Designed the research framework, developed the concept, and defined the scope of the study • Planned and coordinated the research activities studies • Synthesized the studied compounds and optimized the crystallization conditions • Performed room-temperature and temperature-dependent Raman spectroscopy measurements, spectral fitting, and data analysis • Proposed vibrational band assignments • Assisted in DSC, dielectric, and optical measurements and data analysis; interpreted powder X-ray diffraction data • Interpreted phase transition mechanisms • Prepared figures, tables, and Supplementary Information • Wrote and edited the manuscript • Prepared the submission, deposited data in a public repository, and managed correspondence with the editor and publisher	10.06.2026 Szymon Smółka
M Mączka ✉	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Designed the research framework, developed the concept, and defined the scope of the study • Provided scientific guidance and supervised the research • Contributed to structural analysis and interpretation • Contributed to writing and revising the manuscript • Provided funding for the research	Mączka 10.06.2026
D Drozdowski	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Performed single-crystal X-ray diffraction measurements • Contributed to structural analysis and interpretation • Prepared figures and tables	10.06.2026 Dawid Drozdowski
D Stefańska	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Performed absorbance and linear optical measurements and analyzed the spectroscopic data • Prepared figures • Contributed to writing the manuscript	D. Stefańska 10.06.2026
A Gągor	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Performed single-crystal X-ray diffraction measurements, solved and refined crystal structures • Contributed to structural analysis and interpretation • Contributed to writing the manuscript • Prepared and deposited CIF files in a CCDC repository	Anna Gągor 10.06.2026

A Sieradzki	Department of Experimental Physics, Wrocław University of Science and Technology	• Performed DSC and dielectric measurements and analyzed the results • Contributed to interpretation of phase transition mechanisms • Prepared figures • Contributed to writing the manuscript	10.06.2026 Adam Sieradzki
JK Zaręba	Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology	• Performed and analyzed SHG measurements • Prepared figures • Contributed to writing the manuscript	10.06.2026 Jan Zaręba
M Ptak	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Provided scientific guidance and supervised the research • Contributed to the interpretation of results, including phase transition mechanisms • Contributed to editing and revising the manuscript	10.06.2026 Maciej Ptak

Statement of a Co-Author of a Scientific Publication

in connection with the doctoral proceedings of M.Sc. Szymon Smółka

Title:	**Insight into the mechanisms of phase transitions in imidazolium lead bromides with varying dimensionality: A comparative vibrational study**
Authors:	**S Smółka**,✉ E. Kucharska, M Ptak
Bibliographic details:	*Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2025**, 341, 126388
Doi:	10.1016/j.saa.2025.126388
IF:	4.6
Category:	Q1, 140 pts.
Citations:	0

The co-authors of the publication indicated above declare their individual contributions to the work. The information provided reflects their actual involvement in the preparation of the manuscript. Each co-author acknowledges the inclusion of this publication in the doctoral proceedings of M.Sc. Szymon Smółka and confirms the leading role of M.Sc. Szymon Smółka in this work.

Author	*Affiliation*	*Contribution*	*Date and signature*
S Smółka ✉	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Designed the research framework, developed the concept, and defined the scope of the study • Planned and coordinated the research activities • Performed room-temperature and temperature-dependent IR and Raman spectroscopy measurements • Performed spectral fitting, data analysis, and proposed vibrational band assignments • Determined vibrational selection rules and performed factor group analysis • Interpreted phase transition mechanisms • Contributed to interpretation of quantum chemical calculations (DFT) • Prepared figures, tables, and Supplementary Information • Wrote and edited the manuscript • Prepared the submission and managed correspondence with the editor and publisher	10.06.2026 Szymon Smółka
E Kucharska	Department of Bioorganic Chemistry, Wroclaw University of Economics and Business	• Performed quantum chemical calculations (DFT) and analyzed results and analyzed molecular vibrations and computational results • Prepared figures and tables • Contributed to editing and revising the manuscript	01.06.2026 Kucharska
M Ptak	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Provided scientific guidance and supervised the research • Contributed to the interpretation of results, including assignment of bands, data analysis, and phase transition mechanisms • Contributed to editing and revising the manuscript • Provided funding for the research	10.06.2026 Maciej Ptak

Statement of a Co-Author of a Scientific Publication

in connection with the doctoral proceedings of M.Sc. Szymon Smółka

Title:	Exploring pressure-induced phase transitions in imidazolium lead bromide hybrids
Authors:	S Smółka,✉ S Sobczak,✉ K Roszak, YS Borges, A Katrusiak, W Paraguassu, M Ptak
Bibliographic details:	*Journal of Materials Chemistry C* **2026**, 14, 8677 - 8689
Doi:	10.1039/d5tc04119h
IF:	5.2
Category:	Q2, 140 pts.
Citations:	0

The co-authors of the publication indicated above declare their individual contributions to the work. The information provided reflects their actual involvement in the preparation of the manuscript. Each co-author acknowledges the inclusion of this publication in the doctoral proceedings of M.Sc. Szymon Smółka and confirms the leading role of M.Sc. Szymon Smółka in this work.

Author	*Affiliation*	*Contribution*	*Date and signature*
S Smółka ✉	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Designed the research framework, developed the concept, and defined the scope of the study • Planned and coordinated the research activities • Performed temperature-dependent IR and Raman spectroscopy measurements, analyzed results, including spectral fitting • Assisted in diamond anvil cell loading, high-pressure Raman spectroscopy measurements, and analyzed results, including spectral fitting • Assisted in diamond anvil cell loading and in high-pressure X-ray diffraction measurements • Interpreted temperature- and pressure-induced phase transition mechanisms • Prepared figures, tables, and Supplementary Information • Wrote and edited the manuscript • Prepared the submission and handled correspondence with the publisher	10.06.2026 Szymon Smółka
S Sobczak ✉	Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University	• Conducted diamond anvil cell loading and high-pressure X-ray diffraction measurements • Solved and refined the crystal structures • Interpreted temperature- and pressure-induced phase transition mechanisms • Contributed to writing the manuscript • Helped with preparation of submission • Validation of the high-pressure data • Designed the research framework, developed the concept, and defined the scope of the study	1.06.2026 Szymon Sobczak
K Roszak	Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University	• Conducted diamond anvil cell loading and high-pressure X-ray diffraction measurements • Solved and refined the crystal structures • Contributed to high-pressure X-ray diffraction measurements • Contributed to structural analysis and interpretation • Prepared figures and tables • Prepared and deposited CIF files in a CCDC repository	01.06.2026 Roszak Kinga
YS Borges	Faculty of Physics, Federal University of Pará, Belém, Brazil	• Performed diamond anvil cell loading and conducted high-pressure Raman spectroscopy measurements	25.06.26 Yuri da Silva Borges

A Katrusiak	Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University	• Contributed to interpretation of pressure-induced phase transition mechanisms • Contributed to revising the manuscript	1.06.26 *Prof. dr hab. Andrzej Katrusiak*
W Paraguassu	Faculty of Physics, Federal University of Pará, Belém, Brazil	• Contributed to interpretation of pressure-induced phase transition mechanisms • Contributed to revising the manuscript	15.06.2026 Walder Paraguassu
M Ptak	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Provided scientific guidance and supervised the research • Contributed to the interpretation of results, including phase transition mechanisms and analysis of spectroscopic data • Contributed to editing and revising the manuscript • Provided funding for the research	10.06.2026 Mariusz Ptak

Statement of a Co-Author of a Scientific Publication

in connection with the doctoral proceedings of M.Sc. Szymon Smółka

Title:	**Structural dynamics of temperature- and pressure-induced phase transitions in hybrid imidazolium lead chlorides**
Authors:	S Smółka,✉ D Drozdowski, D Stefańska, A Gągor, A Sieradzki, K Fedoruk-Piskorska, YS Borges, W Paraguassu, M Ptak
Bibliographic details:	*Inorganic Chemistry* **2026**,
Doi:	10.1021/acs.inorgchem.6c00645
IF:	4.7
Category:	Q1, 140 pts.
Citations:	0

The co-authors of the publication indicated above declare their individual contributions to the work. The information provided reflects their actual involvement in the preparation of the manuscript. Each co-author acknowledges the inclusion of this publication in the doctoral proceedings of M.Sc. Szymon Smółka and confirms the leading role of M.Sc. Szymon Smółka in this work.

Author	*Affiliation*	*Contribution*	*Date and signature*
S Smółka ✉	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Designed the research framework, developed the concept, and defined the scope of the study • Planned and coordinated the research activities • Synthesized the studied compounds and optimized the crystallization conditions • Performed room-temperature and temperature-dependent IR and Raman spectroscopy measurements and spectral analysis, including spectral fitting • Proposed band assignments • Determined band selection rules and performed factor group analysis • Assisted in diamond anvil cell loading and performed high-pressure Raman spectroscopy measurements, and data analysis, including spectral fitting • Analyzed DSC results and powder X-ray diffraction data • Interpreted temperature- and pressure-induced phase transition mechanisms • Prepared figures, tables, and Supplementary Information • Wrote and edited the manuscript • Prepared the submission and handled correspondence with the publisher	10.06.2026 Szymon Smółka
D Drozdowski	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Performed single-crystal X-ray diffraction measurements, solved and refined crystal structures • Prepared figures and tables • Contributed to writing the manuscript • Prepared and deposited CIF files in a CCDC repository	10.06.2026 Dawid Drozdowski
D Stefańska	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Performed absorbance and linear optical measurements and analyzed the spectroscopic data • Prepared figures • Contributed to writing the manuscript	D. Stefańska 10.06.2026
A Gągor	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Contributed to structural analysis and interpretation of phase transition mechanisms • Contributed to revising the manuscript	A. Gągor 10.06.2026

A Sieradzki	Department of Experimental Physics, Wrocław University of Science and Technology	• Performed analysis of thermal and dielectric measurement data • Contributed to interpretation of phase transition mechanisms • Contributed to revising the manuscript	10.06.2026 Adam Sieradzki
K Fedoruk-Piskorska	Department of Experimental Physics, Wrocław University of Science and Technology	• Performed DSC and dielectric measurements and analyzed the results • Prepared figures • Contributed to writing the manuscript	12.06.2026 Katarzyna Fedoruk-Piskorska
YS Borges	Faculty of Physics, Federal University of Pará, Belém, Brazil	• Performed diamond anvil cell loading and conducted high-pressure Raman measurements	15.06.26 Yuri da Silva Borges
W Paraguassu	Faculty of Physics, Federal University of Pará, Belém, Brazil	• Contributed to interpretation of pressure-induced phase transition mechanisms • Contributed to revising the manuscript	15.06.2026 Walter Paraguassu
M Ptak	Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences	• Provided scientific guidance and supervised the research • Contributed to the interpretation of results, including phase transition mechanisms • Contributed to editing and revising the manuscript • Provided funding for the research	10.06.2026 Maciej Ptak

6.5. Załączone publikacje

Publikacja [P1]	str.	84
Suplement do publikacji [P1]	str.	98
Publikacja [P2]	str.	125
Suplement do publikacji [P2]	str.	136
Publikacja [P3]	str.	144
Suplement do publikacji [P3]	str.	157
Publikacja [P4]	str.	175
Suplement do publikacji [P4]	str.	187

Inorganic Chemistry

pubs.acs.org/IC

Article

Effect of Dimensionality on Photoluminescence and Dielectric Properties of Imidazolium Lead Bromides

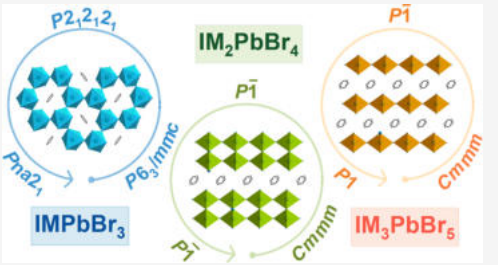
Szymon Smółka,* Mirosław Mączka,* Dawid Drozdowski, Dagmara Stefańska, Anna Gągor, Adam Sieradzki, Jan K. Zaręba, and Maciej Ptak

Cite This: *Inorg. Chem.* 2022, 61, 15225−15238

Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: Hybrid organic−inorganic lead halide perovskites have emerged as promising materials for various applications, including solar cells, light-emitting devices, dielectrics, and optical switches. In this work, we report the synthesis, crystal structures, and linear and nonlinear optical as well as dielectric properties of three imidazolium lead bromides, $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4, and IM_3PbBr_5 (IM^+ = imidazolium). We show that these compounds exhibit three distinct structure types. $IMPbBr_3$ crystallizes in the 4H-hexagonal perovskite structure with face- and corner-shared $PbBr_6$ octahedra (space group $P6_3/mmc$ at 295 K), IM_2PbBr_4 adopts a one-dimensional (1D) double-chain structure with edge-shared octahedra (space group $P\bar{1}$ at 295 K), while IM_3PbBr_5 crystallizes in the 1D single-chain structure with corner-shared $PbBr_6$ octahedra (space group $P\bar{1}$ at 295 K). All compounds exhibit two structural phase transitions, and the lowest temperature phases of $IMPbBr_3$ and IM_3PbBr_5 are noncentrosymmetric (space groups $Pna2_1$ at 190 K and $P1$ at 100 K, respectively), as confirmed by measurements of second-harmonic generation (SHG) activity. X-ray diffraction and thermal and Raman studies demonstrate that the phase transitions feature an order−disorder mechanism. The only exception is the isostructural $P\bar{1}$ to $P\bar{1}$ phase transition at 141 K in IM_2PbBr_4, which is of a displacive type. Dielectric studies reveal that $IMPbBr_3$ is a switchable dielectric material, whereas IM_3PbBr_5 is an improper ferroelectric. All compounds exhibit broadband, highly shifted Stokes emissions. Features of these emissions, *i.e.*, band gap and excitonic absorption, are discussed in relation to the different structures of each composition.



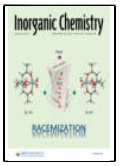
INTRODUCTION

In recent years, the field of hybrid organic−inorganic perovskites has become one of the most promising research directions for a variety of optoelectronic applications like solar cells,[1−3] lasers,[4] and light-emitting devices.[5,6] The general chemical formula of three-dimensional (3D) hybrid halide perovskites is ABX_3, in which A is an organic cation, B denotes an inorganic cation (*e.g.*, Pb^{2+}, Sn^{2+}), and X is a halide anion (Cl^-, Br^-, I^-). Three-dimensional (3D) lead halide perovskites were reported for only four organic cations: methylammonium (MA^+),[4,7,8] formamidinium (FA^+),[4,7−9] methylhydrazinium (MHy^+),[10−12] and aziridinium.[13] The most well-known $MAPbI_3$ and $FAPbI_3$ exhibit convenient solution processability as well as great optical and electrical properties for solar cell applications like narrow band gaps, high carrier mobility, and strong light absorption.[6,9] On the other hand, recently discovered 3D $MHyPbBr_3$ exhibits four kinds of functional properties such as photoluminescence (PL), second-harmonic generation (SHG), two-photon excited PL, and switchable dielectric property, whereas $MHyPbCl_3$ shows PL and quadratic nonlinear optical (NLO) switching between two SHG-on states.[10,11]

Since the 3D lead halide perovskites can be constructed for only a few organic cations, a lot of attention has been paid to the low-dimensional analogues, which also exhibit unique optoelectronic parameters, but surpass their 3D counterparts in terms of resistance to moisture and irradiation stresses.[14−16]

There is no denying that for photovoltaic applications iodide-based perovskites are more prospective than bromide analogues mostly because of their narrow band gaps. Nevertheless, bromide-based perovskites, both 3D and two-dimensional (2D), were found to be attractive NLO[11,17−19] and ferroelectric[18,20] materials. Furthermore, the desirability of lead bromide perovskites also comes from their interesting emission properties. For light-emitting devices, diverse distribution of emitting wavelengths and intense PL is required. The extant literature describes plenty of ways of creating wavelength-tunable materials.[16] One possibility of tuning the emission wavelength is to synthesize lead halide perovskites comprising two different halides, like in $MAPbI_{3-x}Br_x$ or $MHyPbBr_{3-x}Cl_x$.[21,22] Another way is to decrease

Received: July 14, 2022
Published: September 14, 2022



Downloaded via INST LOW TEMP AND STRUCTURE RSRCH on June 19, 2025 at 20:07:46 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

ACS Publications

© 2022 The Authors. Published by American Chemical Society

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02496
Inorg. Chem. 2022, 61, 15225−15238

the dimensionality to 2D, one-dimensional (1D), or zero-dimensional (0D)[23,24] or manipulate the thickness of the inorganic slabs in 2D perovskites by changing the number of inorganic bromide layers (n), like in $(RNH_3)_2(MA)_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ (RNH_3 = long organic ammonium cation).[25] It is worth mentioning that the type and energy of emissions both depend on the crystal structure. In this respect, three different types of PL are recognized in lead halide perovskites, *i.e.*, broadband PL with a large Stokes shift assigned to self-trapped excitons (STEs), relatively narrow PL with a small Stokes shift due to bound excitons (BEs), and a narrow PL explained by free excitons (FEs).[16,19,26−28] Narrow PL attributed to FE and BE states is typically observed for 3D perovskites and 2D analogues with the crystallographic orientation ⟨100⟩,[29,30] while broadband STE-related PL often occurs in corrugated 2D structures (⟨110⟩ and ⟨111⟩),[14,30] as well as in 1D and 0D structures.[23,31−33] However, PL related to STE states can also be observed for some ⟨100⟩-oriented perovskites. For instance, both FE- and STE-type PL was reported for $(PMA)_2PbBr_4$ (PMA = phenylmethylammonium) and MHy_2PbBr_4.[18,34]

It is worth mentioning that due to the hydrophobic properties of imidazolium derivatives, they are used for improving the hydrophobic properties of lead halide perovskites and thus their resistance to moisture.[35−37] Small IM^+ cations can also be doped into a 3D perovskite structure, enhancing the efficiency of solar cells.[38] Regarding imidazolium lead bromides, only one compound was reported in the literature with the chemical composition $IMPbBr_3$.[39] Its crystal structure, solved at 173 K, is orthorhombic, space group *Pnma*, and it adopts a distorted 4H perovskite-like structure with face- and corner-sharing octahedra.[39]

Since temperature-dependent structural changes of $IMPbBr_3$ and its optical and electrical properties are unknown, we decided to conduct comprehensive thermal, single-crystal X-ray diffraction (SCXRD), Raman, optical, PL, and dielectric studies of this perovskite. We will show that $IMPbBr_3$ undergoes two structural phase transitions below room temperature (RT) and that this compound exhibits intense red PL as well as switchable dielectric properties. We also successfully grew large crystals of previously unreported IMI_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5 with unique crystal structures, which undergo structural phase transitions and exhibit broadband PL. Furthermore, IM_3PbBr_5 is a rare example of a 1D perovskite exhibiting polar order at low temperatures.

EXPERIMENTAL DETAILS

Synthesis. All reagents ($PbBr_2$ 98%, imidazolium 99%, HBr 48 wt % in H_2O) used for the synthesis were commercially purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. To grow single crystals of $IMPbBr_3$, a solution was prepared by dissolving 5 mmol of imidazole and 5 mmol of $PbBr_2$ in hydrobromic acid. The clear solution was obtained after stirring for 20 min and then left for crystallization at room temperature (RT). The same method was used to crystalize IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5 but with imidazolium/$PbBr_2$ ratios of 2:1 and 4:1, respectively. The crystals were harvested after one week, decantated, and then dried at RT (Figure S1). The comparison of their powder X-ray diffraction (XRD) patterns with the calculated ones based on the single-crystal data attests the phase purity of bulk samples (Figure S2).

X-ray Powder Diffraction. Powder XRD patterns were measured in the reflection mode on an X'Pert PRO X-ray diffraction system equipped with a PIXcel ultrafast line detector and Soller slits for Cu $K\alpha_1$ radiation (λ = 1.54056 Å).

Differential Scanning Calorimetry (DSC). Heat flow was measured using a Mettler Toledo DSC-1 calorimeter with a high resolution of 0.4 μW. The cooling and heating speed rate was 5 K min^{-1}. Sample weights were 29.0, 31.3, and 26.8 mg for $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4, and IM_3PbBr_5, respectively. The excess heat capacity associated with the phase transition was evaluated by subtracting from the data the baseline representing the variation in the absence of the phase transitions.

Single-Crystal X-ray Diffraction. Single-crystal X-ray diffraction (SCXRD) experiments were carried out using an Xcalibur four-circle diffractometer (Oxford Diffraction) with an Atlas CCD detector and graphite-monochromated Mo Kα radiation. Absorption was corrected by multiscan methods using CrysAlis PRO 1.171.41.93a (Rigaku Oxford Diffraction, 2020). Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in the SCALE3 ABSPACK scaling algorithm, was applied. Crystal structures were solved in Olex2 1.5[40] using SHELXT[41] and refined with SHELXL.[42] For all structures measured at 295 K or less, H-atom parameters were constrained, while for measurements at 415 K (IM_2PbBr_4) and 400 K (IM_3PbBr_5), H atoms were not inserted due to the dynamic disorder of IM^+. The main experimental details for all of the reported compounds are shown in Tables S1−S3, together with selected geometric (Tables S4−S6) and hydrogen-bonding (Tables S8−S9) parameters. The concise structure details, *i.e.*, symmetry, unit cell parameters, and refinement factors, are as follows.

$IMPbBr_3$ (**I**, 295 K): hexagonal, $P6_3/mmc$, $a = b = 9.0871(5)$ Å, $c = 13.8501(7)$ Å, $V = 990.45(12)$ Å^3, $Z = 4$, $R_1 = 0.03$, $wR_2 = 0.06$, $S = 1.08$; (**II**, 220 K): orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 9.0432(8)$ Å, $b = 13.7661(7)$ Å, $c = 31.053(3)$ Å, $V = 3865.8(5)$ Å^3, $Z = 16$, $R_1 = 0.13$, $wR_2 = 0.38$, $S = 1.05$; (**III**, 190 K): orthorhombic, $Pna2_1$, $a = 14.2042(3)$ Å, $b = 8.8719(2)$ Å, $c = 14.9262(2)$, $V = 1880.97(6)$ Å^3, $Z = 8$, $R_1 = 0.03$, $wR_2 = 0.06$, $S = 1.09$.

IM_2PbBr_4 (**I**, 415 K): orthorhombic, *Cmmm*, $a = 9.2682(8)$ Å, $b = 27.049(4)$ Å, $c = 6.1301(5)$ Å, $V = 1536.8(3)$ Å^3, $Z = 4$, $R_1 = 0.05$, $wR_2 = 0.12$, $S = 1.05$; (**II**, 295 K): triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.0676(2)$ Å, $b = 9.3485(4)$ Å, $c = 13.7370(7)$ Å, $\alpha = 74.336(4)°$, $\beta = 87.025(3)°$, $\gamma = 88.612(3)°$, $V = 749.21(6)$ Å^3, $Z = 2$, $R_1 = 0.03$, $wR_2 = 0.08$, $S = 1.08$; (**III**, 150 K): triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.0086(2)$ Å, $b = 9.4176(3)$ Å, $c = 13.4597(5)$ Å, $\alpha = 73.804(3)°$, $\beta = 86.516(2)°$, $\gamma = 87.157(2)°$, $V = 729.64(4)$ Å^3, $Z = 2$, $R_1 = 0.02$, $wR_2 = 0.06$, $S = 1.07$.

IM_3PbBr_5 (**I**, 400 K): orthorhombic, *Cmmm*, $a = 9.2708(18)$ Å, $b = 18.346(4)$ Å, $c = 6.1547(8)$ Å, $V = 1046.8(3)$ Å^3, $Z = 2$, $R_1 = 0.05$, $wR_2 = 0.13$, $S = 1.03$; (**II**, 295 K): triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.0690(2)$ Å, $b = 9.3749(5)$ Å, $c = 9.7338(6)$ Å, $\alpha = 66.98(1)°$, $\beta = 86.87(1)°$, $\gamma = 88.62(1)°$, $V = 508.97(5)$ Å^3, $Z = 1$, $R_1 = 0.03$, $wR_2 = 0.07$, $S = 1.04$; (**III**, 100 K): triclinic, $P1$, $a = 5.9724(3)$ Å, $b = 9.3996(4)$ Å, $c = 9.4745(5)$ Å, $\alpha = 67.42(1)°$, $\beta = 85.47(1)°$, $\gamma = 86.93(1)°$, $V = 489.42(4)$ Å^3, $Z = 1$, $R_1 = 0.03$, $wR_2 = 0.05$, $S = 1.05$.

Raman Measurements. Temperature-dependent Raman spectra were measured using a Renishaw inVia Raman spectrometer, equipped with a confocal DM2500 Leica optical microscope, a thermoelectrically cooled CCD as a detector, and a diode laser operating at 830 nm. The temperature was controlled using a THMS600 stage, and the spectral resolution was 2 cm^{-1}.

Dielectric Studies. The dielectric measurements were performed using a Novocontrol Alpha impedance analyzer. The temperature was controlled by the Novo-Control Quattro system using a nitrogen gas cryostat. All dielectric measurements were taken every 1 K during the cooling cycle. Low temperatures were achieved using liquid nitrogen. The gas flow cryostat ensures temperature stability better than 0.1 K. Since the obtained single crystals were not large enough to perform single-crystal dielectric measurements, pellets made of well-dried samples were measured instead. The silver paste was deposited on the pellet surface to ensure good electrical contact. The AC voltage with amplitude 1 V and frequency in the range 1 Hz to 1 MHz was applied across the sample.

Absorption and Photoluminescence Studies. RT absorption spectra of the powdered samples were measured using a Varian Cary 5E UV−vis−near-infrared (NIR) spectrophotometer. Emission spectra at various temperatures under 266 or 375 nm excitation

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02496
Inorg. Chem. 2022, 61, 15225−15238

from a diode laser were measured with the Hamamatsu photonic multichannel analyzer PMA-12 equipped with a BT-CCD linear image sensor. The temperature of the single-crystal sample was controlled using a Linkam THMS600 heating/freezing stage. The quantum efficiency was measured on a Hamamatsu Absolute PL quantum yields (PLQYs) measurement system C9920-02G.

SHG. Temperature-resolved SHG studies were performed using a laser system employing a wavelength-tunable Topaz Prime vis−NIR optical parametric amplifier (OPA) pumped by the Coherent Astrella Ti:Sapphire regenerative amplifier providing femtosecond laser pulses (800 nm, 75 fs) at a 1 kHz repetition rate. The output of OPA was set to 1400 ($IMPbBr_3$) or 1500 nm (IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5) and was used unfocused. Laser fluence values of samples were equal to 0.28 and 0.32 mJ cm^{-2} at 1400 and 1500 nm, respectively.

The single crystals of $IMPbBr_3$, IMI_2PbBr_4, and IMI_3PbBr_5 were crushed with a spatula and sieved through an Aldrich mini-sieve set, collecting a microcrystal size fraction of 125−177 μm. Next, size-graded samples were fixed in between microscope glass slides to form tightly packed layers, sealed, and mounted to the horizontally aligned sample holder. No refractive index matching oil was used. The employed measurement setup operates in the reflection mode. Specifically, the laser beam delivered from OPA was directed onto the sample at 45° to its surface. Emission-collecting optics consisted of a ø25.0 mm plano-convex lens of focal length 25.4 mm mounted to the 400 μm 0.22 NA glass optical fiber and was placed along the normal to the sample surface. The distance between the collection lens and the sample was equal to 30 mm. The spectra of the nonlinear optical responses were recorded by an Ocean Optics Flame T fiber-coupled CCD spectrograph with a 200 μm entrance slit. Scattered pumping radiation was suppressed with the use of a Thorlabs 800 nm shortpass dielectric filter (FESH0800). Temperature control of the sample was performed (dT/dt = 5 K min^{-1}) using a Linkam LTS420 heating/freezing stage. Temperature stability was equal to 0.1 K.

RESULTS AND DISCUSSION

DSC. The DSC measurements for $IMPbBr_3$ show two anomalies at T_1 = 243/240 and T_2 = 221/200 K upon heating/cooling, confirming the existence of two reversible phase transitions (Figures 1a and S3). The symmetric shapes of these anomalies indicate that these phase transitions are of the first-order type. The associated changes in entropy (ΔS) and enthalpy (ΔH) were estimated to be ∼4.47 J mol^{-1} K^{-1} and ∼1.05 kJ mol^{-1} for the phase transition at T_1 and ∼7.41 J mol^{-1} K^{-1} and ∼1.43 kJ mol^{-1} for the phase transition at T_2. Based on the Boltzmann equation, $\Delta S = R\ln(N)$, where R is the gas constant and N denotes the ratio of the number of distinguishable orientations, the value of N was calculated as 1.71 (2.43) for the phase transition at T_1 (T_2). These values indicate that the phase transitions are of an order−disorder type.

Two anomalies are also observed for IM_2PbBr_4 at T_1 = 407/401 and T_2 = 185/178 K (Figure 1b). The calculated values of ΔS, ΔH, and N are ∼12.44 J mol^{-1} K^{-1}, ∼4.18 kJ mol^{-1}, and 4.46 for the phase transition at T_1 and ∼3.88 J mol^{-1} K^{-1}, ∼0.69 kJ mol^{-1}, and N = 1.60 for the phase transition at T_2, respectively. For IM_3PbBr_5, the phase transitions are observed at T_1 = 400/395 and T_2 = 143/141 K (Figures 1c and S3). The estimated average values of ΔS, ΔH, and N are ∼20.41 J mol^{-1}, ∼6.72 kJ mol^{-1} K^{-1}, and 11.59 for the phase transition at T_1 and ∼5.31 J mol^{-1} K^{-1}, ∼1.04 J mol^{-1}, and 1.89 for the phase transition at T_2, respectively. As can be noticed, the N values are very large for IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5 at T_1, indicating a very pronounced disorder of the HT phases I, which decreases significantly in the intermediate phases **II**. The anomalies at T_2 are much weaker, implying either weaker order−disorder contribution or the displacive character of the phase transitions to phases **III**.

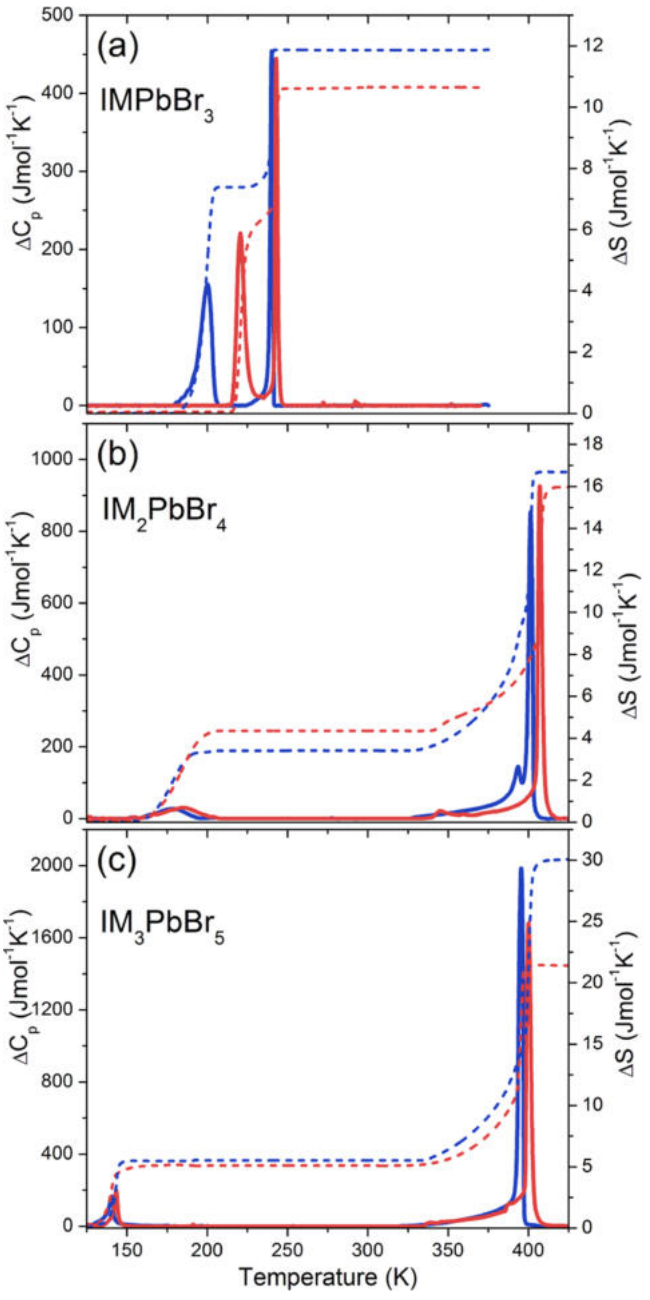


Figure 1. Temperature dependence of ΔC_p (solid lines) and ΔS (dash lines) related to (a) $IMPbBr_3$, (b) IM_2PbBr_4, and (c) IMI_3PbBr_5; the red color stands for heating and blue for cooling.

Single-Crystal X-ray Diffraction. *Crystal Structure and Phase Transitions in the $IMPbBr_3$ 4H-Hexagonal Perovskite.* The crystal structure of $IMPbBr_3$, solved at 173 K, has already been reported.[39] It is a 3D derivative of the perovskite structure built of face-sharing $PbBr_6$ octahedra, which additionally share the free corners to form a three-dimensional network. This so-called 4H-hexagonal polytype develops channels propagating along the *c*-direction, which are occupied by protonated amines. Elliot et al. reported the low-temperature (LT) structure of the orthorhombic *Pnma* symmetry.[39] Due to the fact that this compound exhibits two phase transitions at 200 and 240 K, we decided to follow the

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02496
Inorg. Chem. 2022, 61, 15225−15238

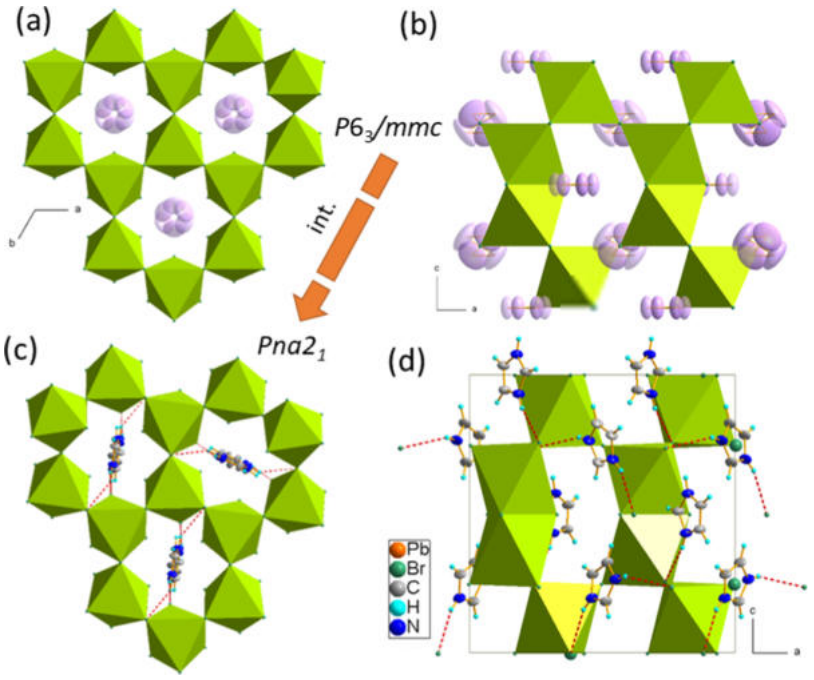


Figure 2. (a, b) Crystal structure of $IMPbBr_3$ at RT phase I; the disordered C/N positions are drawn in pink. (c, b) Ordered LT phase **III**; IM^+ are anchored *via* N−H···Br HBs (dashed red lines).

Table 1. Selected Geometric Parameters for $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4, and IM_3PbBr_5 in All Phases[a]

compound	phase	space group	T (K)	$\Delta d \times 10^4$	σ^2 (deg^2)	Br−Pb−Br$_{cis}$ (deg)	Br−Pb−Br$_{trans}$ (deg)	Pb−Br$_{av}$ (Å)
$IMPbBr_3$	**I**	$P6_3/mmc$	295	0.05	38.2	81−98	168	3.015
	II	$P2_12_12_1$	220	2.6	45.0	80−101	166−170	3.000
	III	$Pna2_1$	190	1.9	36.5	81−100	172−174	3.024
IM_2PbBr_4	**I**	$Cmmm$	415	3.4	2.9	85−92	177−179	3.031
	II	$P\bar{1}$	295	2.2	3.0	86−92	177−179	3.025
	III	$P\bar{1}$	150	4.4	7.1	86−96	172−178	3.016
IM_3PbBr_5	**I**	$Cmmm$	400	1.1	0.4	89−91	180	3.033
	II	$P\bar{1}$	295	0.1	2.0	88−92	180	3.022
	III	$P1$	100	1.2	10.7	85−95	170−178	3.008

[a] Δd, bond-length distortion; σ^2, octahedral angle variance; av, average distance in Å.

thermal evolution of its structure. Below, we summarize the results.

At RT, $IMPbBr_3$ crystallizes in the hexagonal $P6_3/mmc$ symmetry, which is characteristic of 4H-hexagonal perovskites.[39,43] This high, hexagonal symmetry implies the disorder of IM^+ amines, which is illustrated in Figure 2a,b. At 295 K, all imidazolium counterions are heavily disordered; thus, it was impossible to assign the positions of N and C atoms from the diffused electron density. However, two inequivalent sites for cations could be distinguished. The first one permits free rotations of IM^+ in all directions, and the second one allows only in-plane movements. The lack of hydrogen bonds (HBs) leaves the $PbBr_6$ octahedra almost undisturbed, with negligible octahedral distortion and Pb−Br distances changing between 3.01 and 3.02 Å; see Table 1.

The phase transition at 240 K leads to symmetry reduction to the orthorhombic structure, with the lattice parameters being the 2-fold superstructure of the ortho-hexagonal C-centered phase with the following relationships between the lattice parameters: $a_o = a_h$, $b_o = c_h$, $c_o = 2(2b_h - a_h)$. Due to the twinning, the only reasonable model of the structure could be solved in the $P2_12_12_1$ symmetry, which has not been evidenced in the SHG results (see the next paragraph). However, still, this nonperfect refinement may shed light on the atom rearrangement in the intermediate phase. Figure S4 shows the asymmetric unit, which consists of four independent lead ions, 12 Br^- ligands, and four ordered IM^+ counterions. The large displacement parameters may originate from the poor quality of the twinned data set, as well as from the nonresolved disorder associated with small-angle librations of the amines. As the DSC analysis implies the order−disorder mechanism of the first phase transition, the presented model seems reasonable. Additionally, the chiral $P2_12_12_1$ intermediate phase has been found in two DMA 4H perovskite derivatives (DMA^+ = dimethylammonium cation).[43]

With further cooling, the second phase transition occurs, and it is associated with the translational and space group symmetry change. The volume of the unit cell is reduced twice from 3866 down to 1881 Å^3, and the symmetry is noncentrosymmetric $Pna2_1$ (which is confirmed by the SHG). The phase transition is triggered by the alternating arrangement of the IM^+, which couples to the antiphase rotation of the octahedra around the b-axis. Although the view of the structure, displayed in Figure 2c,d, very much looks like the

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02496
Inorg. Chem. 2022, 61, 15225−15238

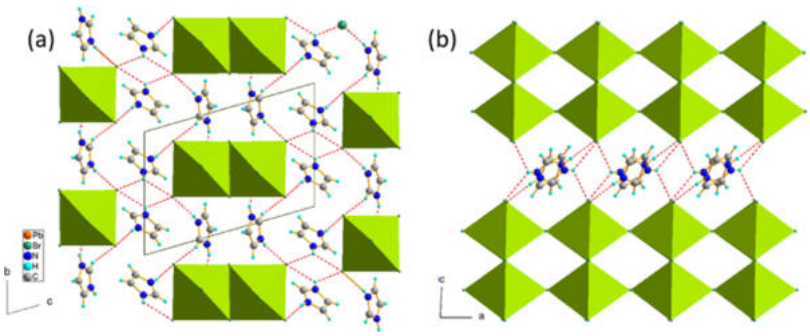


Figure 3. (a) Crystal structure of IM_2PbBr_4 consists of double chains of $PbBr_6$ octahedra extending along the *a*-direction and IM^+ interacting with the inorganic part *via* N−H···Br HBs (red dashed lines). (b) Inorganic chains are built of pairs of edge-sharing octahedra, which are connected through corners. The picture shows phase **III**, at 150 K, with established HBs.

reported *Pnma* phase,[39] the lack of the symmetry center has an irrefutable influence on the physical properties of this phase. The dipoles assigned to the IM^+ cations give rise to uncompensated spontaneous polarization. Examining the octahedral distortions, collected in Table 1, we may notice a rather insignificant influence of N−H···Br HBs (which in this phase form a complete N−H···Br bonded network) on bromine displacements. Thus, a negligible influence of the phase transitions may be expected on electronic and optical properties.

Crystal Structure and Phase Transitions in IM_2PbBr_4. IM_2PbBr_4 crystallizes in the triclinic $P\bar{1}$ symmetry and possesses two additional polymorphic forms depending on temperature, *i.e.*, a disordered, high-temperature (HT) orthorhombic *Cmmm* phase above 400 K and another triclinic $P\bar{1}$ isomorphic phase below 178 K. The lead bromine substructure is similar to that found in $C_4N_2H_{14}PbBr_4$.[44] In both compounds, the 1D inorganic part consists of $[PbBr_4^{2-}]_\infty$ double chains which are separated by protonated amines. The chains are built of edge-sharing bioctahedra, which in turn share apical bromines and form a polymeric structure expanding along the *a*-direction; see Figure 3a,b. The edge-sharing assembly is not a typical octahedral connection in 2D and 3D metal halide perovskites; however, it is present in a number of low-dimensional (0D or 1D) lead halides.[31,45,46]

The phase transitions appear as a result of the interplay between the temperature-activated rotations of IM^+, N−H···Br hydrogen bonding, and octahedral distortions of $PbBr_6$ units. The HT orthorhombic phase is characterized by disordered IM^+ cations, which may freely perform in-plane rotations. Symmetry reduction at 401 K to the triclinic, $P\bar{1}$ arises due to the ordering of IM^+. In this phase, the cations are anchored *via* weak N−H···Br and C−H···Br HBs; however, the hydrogen-bonded network is not complete, some NH groups do not have the hydrogen acceptor in this phase. Moreover, quite large displacement parameters of all atoms, as well as insignificant changes in octahedral distortion parameters (see Table 1), imply still weak interaction of the cations with the inorganic part of the structure. The second, isostructural phase transition at T_2 = 178 K is associated with the rearrangement of the packing due to the stabilization and establishment of a complete supramolecular assembly *via* N−H···Br HBs. Figure 4 shows the mechanisms of the phase transitions in IM_2PbBr_4. The isostructural transformation at **II** to **III** PT is of a displacive type. A new N7−H···Br1 bond is created between IM^+ and Br1 acting as a linkage between the bioctahedral units. As a result, the Pb−Br1 distance increases from 3.050(1) Å in

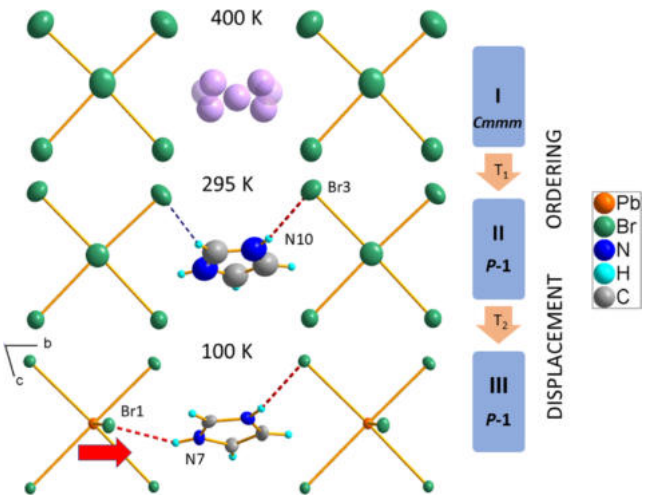


Figure 4. Mechanism of phase transitions in IM_2PbBr_4. The disordered C/N positions are drawn in pink; the thermal ellipsoid is drawn at the 50% probability level.

II up to 3.070(1) Å in **III**, whereas the Pb1−Br1−Pb1 angle decreases from 178 to 172°. The unusual elongation of a bond at LT is also observed for Pb1−Br3 (from 2.994(1) Å up to 3.058(1) Å) being a product of the increase in the strength of N10−H···Br3 HB (the donor-to-acceptor distance decreases from 3.56(1) Å in **II** to 3.365(50) Å in **III**). As a result of changes in the configuration of HBs, there is a continuous increase in the shortest distance between the chains, which refers to the *b*-lattice parameter in **II** and **III.** Thus, the negative thermal expansion develops in the LT phases of IM_2PbBr_4 along the *b*-direction.

Crystal Structure and Phase Transitions in IM_3PbBr_5. The last polymorph IM_3PbBr_5 is a representative of the 1D perovskites built on $[PbBr_5]_n^{3-}$ chains arranged from the single, corner-sharing $PbBr_6$ octahedra. The motif of linear chains of corner-sharing PbX_6 octahedra is quite rare for A_3PbX_5 compounds. A few examples may be found for A_3PbI_5 crystallizing with guanidinium,[47] iodoformamidinium,[48] protonated thiourea,[49] mixed methylammonium/dimethyl sulfoxide (DMSO),[50] A_3PbCl_5 representatives with protonated methylthiourea,[51] and melamine.[52] To the best of our knowledge, IM_3PbBr_5 is the first example of lead bromine with the linear chains of corner-sharing $PbBr_6$ octahedra.

The RT structure is shown in Figure 5. The lead halide chains are separated by two sets of inequivalent IM^+ moieties, stacking along the *b*-direction and along the chains (in the *a*-

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02496
Inorg. Chem. 2022, 61, 15225−15238

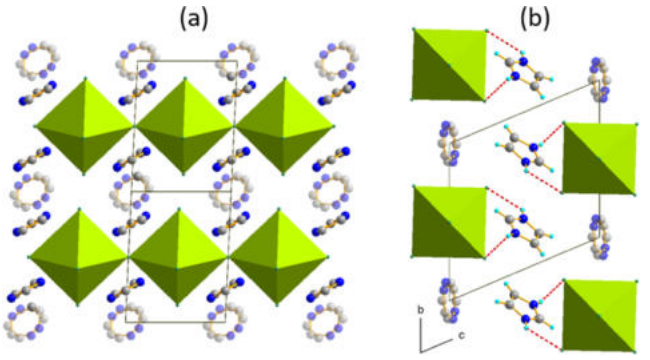


Figure 5. (a) Crystal structure of Im_3PbBr_5 at RT, projected along the (011) direction, phase **II**, triclinic $P\bar{1}$. Corner-sharing octahedra form $[PbBr_5]_n^{3-}$ chains extending along the *a*-direction. (b) Organic substructure is partially ordered and interacts *via* N−H···Br HBs with the chains. The transparent atoms are from disordered IM^+.

direction). As in the previous compounds, three phases induced by temperature can be distinguished in this material. In the HT phase of the orthorhombic *Cmmm* symmetry, which is stabilized above 395 K, all IM^+ cations are disordered and perform in-plane and out-of-plane rotations. The transition to the RT phase is triggered by the reduction of the degrees of freedom of IM^+, which are placed in the stacks along the triclinic *b*-direction. A temporary hydrogen-bonded network is formed, in which each ordered cation is hydrogen-bonded to one inorganic chain. The second phase transformation is driven by the further IM^+ ordering and rearrangement of the existing HBs. In **III**, which is triclinic *P*1, the complete 3D supramolecular structure is formed, as each IM^+ interacts with two neighboring chains. Figure S5 shows thermally induced changes in the crystal structure. The lack of the symmetry center implies polar properties of this phase originating from noncompensated dipoles of IM^+.

The strong N−H···Br HBs influence the packing of the crystal structure. The shortest distance between the chains, which actually refers to the *b*-lattice parameter, increases with the temperature lowering from 9.27 Å (**I**) to 9.375 Å (**II**) and finally to 9.400 Å (**III**), implying negative thermal expansion along this direction.

In all IM_3PbBr_5 polymorphs presented here, the octahedral distortion parameters (Δd = 0.1−1.2, σ^2 = 0.4−10.7 deg^2, Table 1) seem to be negligible compared to 2D (MHy_2PbBr_4, Δd = 2.1−4.2, σ^2 = 11.3−34.9 deg^2) and 3D ($MHyPbBr_{3-x}Cl_x$, Δd = 0.55−14.6, σ^2 = 14−314 deg^2) perovskites reported by us earlier.[10,11,22]

NLO Studies. The following section is devoted to the NLO spectroscopic verification of whether phases **II** and **III** of IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5 feature acentric structural order or not. The screening of SHG activity was performed using 1500 nm ultrafast laser pulses for all crystal phases that were detected using DSC and crystallography (*vide supra*). Indeed, in our SHG studies of lead halide perovskites, we generally employ long-wavelength femtosecond laser excitations (1300−1500 nm), for several reasons. One is that lead halide perovskites, with their optical band gaps mainly located in the visible spectral range, are very good two-photon absorbers at corresponding two-photon resonances at doubled wavelengths;[17] accordingly, the irradiation of perovskite samples with, *e.g.*, 800 nm laser pulses, typically results in giant two-photon excited luminescence that largely obscures the SHG response.[11,18] The other factor is that intense excitation through resonant nonlinear absorption processes can lead to the photochemical generation of defects and associated with this modification of the optical properties such as luminescence quenching or emergence of defect-derived SHG response. Thus, to minimize convoluting phenomena, it is preferred to shift away the laser excitation deep into the NIR region, where multiphoton absorption cross sections are much lower in intensity so that the upconverted emissions are correspondingly weaker.

Screening of the SHG activity for $IMPbBr_3$ and IM_3PbBr_5 has been realized through the temperature-resolved irradiation experiments of the size-graded samples with 1400 and 1500 nm femtosecond laser pulses, respectively. Figure 6 displays

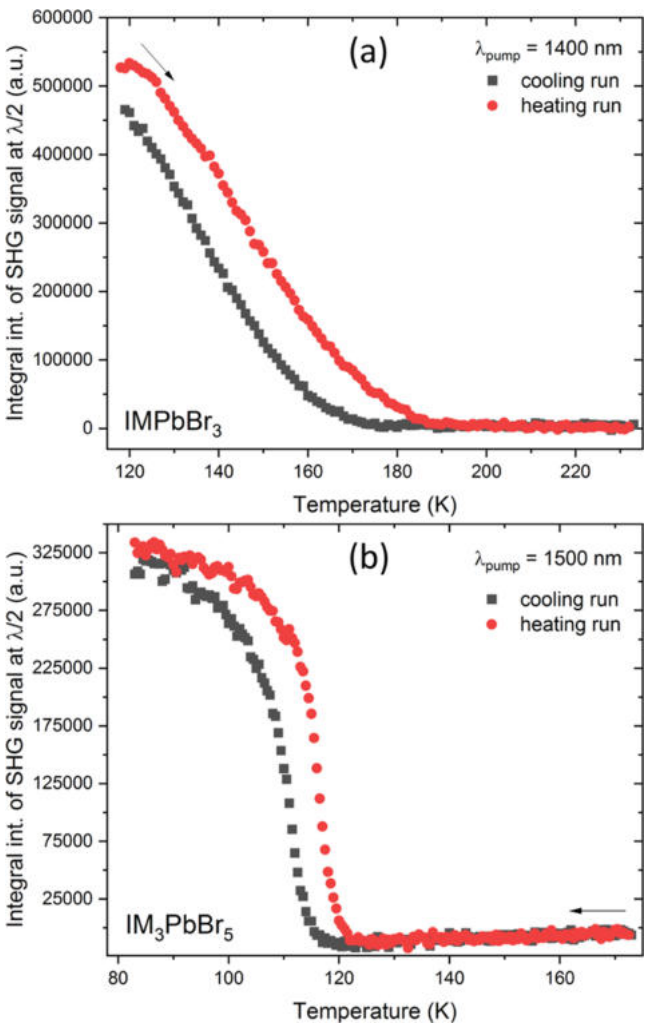


Figure 6. Integral intensities of SHG signals of (a) $IMPbBr_3$ and (b) IM_3PbBr_5 for cooling (black squares) and heating runs (red circles) plotted as a function of temperature.

calculated integral areas of second-harmonic responses for heating and cooling runs plotted as a function of temperature, while corresponding spectra of registered nonlinear optical responses are shown in Figure S6.

Collected results for $IMPbBr_3$ demonstrate that out of three crystal phases only the LT phase **III** produces SHG. Indeed, upon cooling, the SHG signal at 700 nm could be detected as low as at 175 K and is partially overlapped with weak multiphoton excited luminescence (MPEL) (Figure S6a);

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02496
Inorg. Chem. 2022, 61, 15225−15238

upon the heating run, SHG is no longer detected at about 185 K (Figure S6b). Thus, plots of integral SHG intensities for cooling and heating runs are separated by *ca.* 10 K-wide thermal hysteresis (Figure 6a).

It is apparent that HT phase **II** of IM_3PbBr_5 displays broad, moderate MPEL (Figure S6c,d), but no SHG response is present. This confirms the centrosymmetric character of this crystal phase. However, one sees that upon cooling below 120 K the SHG signal at 750 nm starts to emerge and sits at the shoulder of the broad MPEL emission (Figure S6c), which also increases its intensity due to decreased thermal quenching. Overall, it is clear that only the LT phase **III** of IM_3PbBr_5 is noncentrosymmetric.

Under identical irradiation conditions (1500 nm), the screening of the SHG activity was also performed for IM_2PbBr_4. In this case, only MPEL signals of various intensities have been registered, but no trace of SHG at 750 nm could be noticed (Figure S7). Combined with crystallographic results, it led us to the conclusion that all three crystal phases of IM_2PbBr_4 feature centrosymmetric structures.

Dielectric Studies. In many organic−inorganic hybrid compounds, the temperature-induced structural ordering leads to the appearance of a dielectric relaxation process.[53] This fact motivated us to perform comprehensive temperature-dependent dielectric measurements of $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4, and IMI_3PbBr_5. To depict the structural changes associated with the changes in the internal dipole moment, the temperature-dependent complex dielectric permittivity ε^* ($\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$) spectra were collected (Figures 7a,b, 8a,b, and 9a,b). Moreover, to suppress the electrode effect, the modulus representation ($M^* = 1/\varepsilon^*$) was also used (Figures 7c,d, 8c,d, and 9c,d). For the $IMPbBr_3$, the tendency of the dielectric spectra is that ε' increases monotonically with increasing

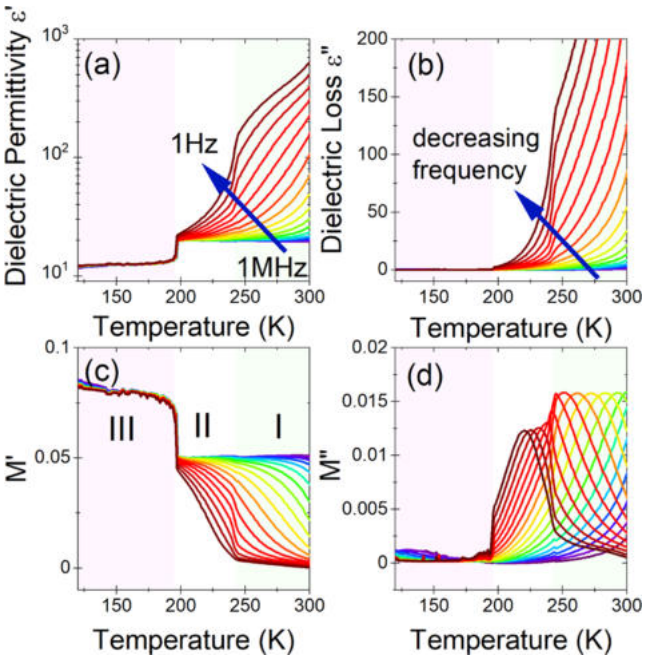


Figure 7. Temperature dependence of real (a) and imaginary (b) parts of dielectric permittivity of the $IMPbBr_3$ sample. Complex electric modulus ($M^* = 1/\varepsilon^*$) *vs* temperature for its real (c) and imaginary (d) components. The representative curves are plotted in frequency decades between 1 Hz and 1 MHz. The marked areas correspond to different phases.

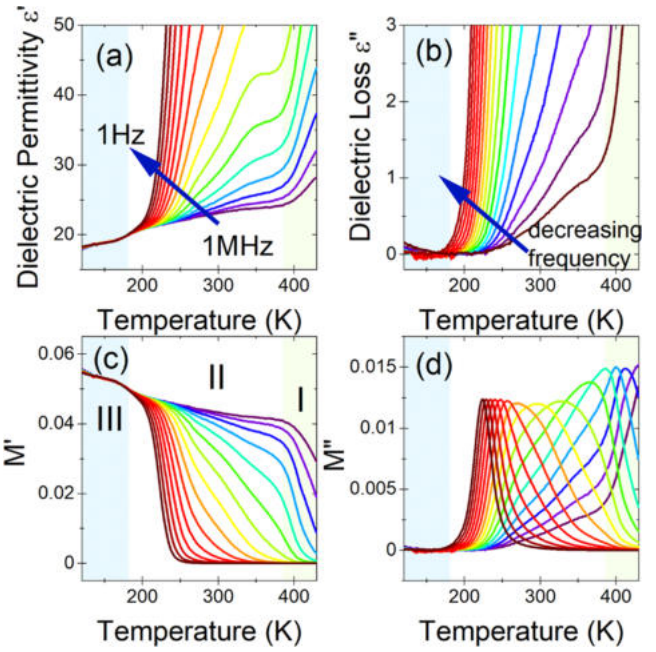


Figure 8. Temperature dependence of real (a) and imaginary (b) parts of dielectric permittivity of the IM_2PbBr_4 sample. Complex electric modulus ($M^* = 1/\varepsilon^*$) *vs* temperature for its real (c) and imaginary (d) components. The representative curves are plotted in frequency decades between 1 Hz and 1 MHz. The marked areas correspond to different phases.

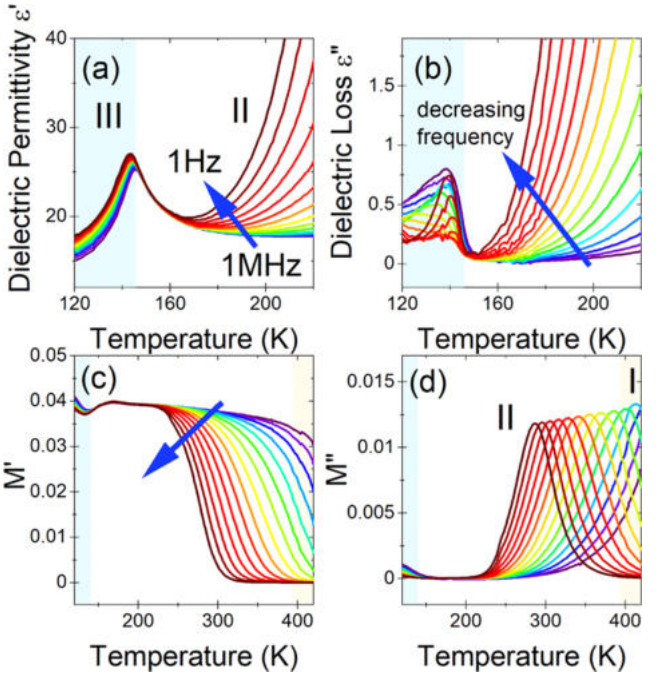


Figure 9. Temperature dependence of dielectric permittivity ε' (a) and dielectric loss ε'' (b) of the IM_3PbBr_5 compound. Temperature of the real (c) and imaginary (d) components of the electric modulus ($M^* = 1/\varepsilon^*$) *vs* temperature. The representative curves are plotted in frequency decades between 1 Hz and 1 MHz. The marked areas correspond to different phases.

temperature at all frequencies, but anomalies confirming the structural phase transitions are also seen. In particular, the phase transition at T_1 is noticed only as a subtle change in the

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02496
Inorg. Chem. 2022, 61, 15225−15238

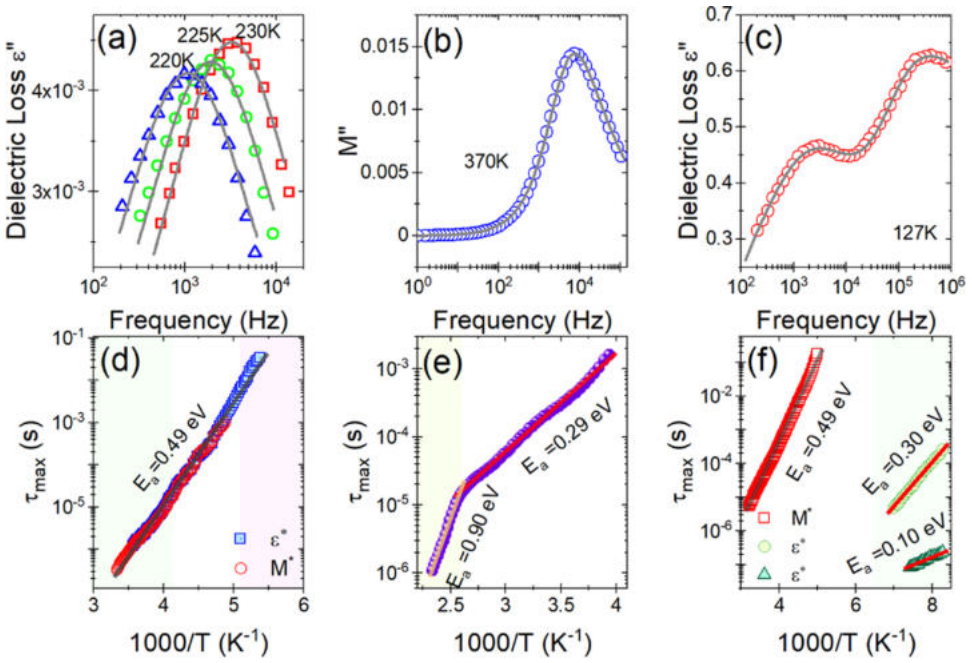


Figure 10. (a) Dipolar relaxation process depicted as a bell-shaped curve on dielectric loss spectra of $IMPbBr_3$ for three selected temperatures, (b) conductivity process observed in electric modulus representation for IM_2PbBr_4, (c) frequency dependence of ε' depicting two structural relaxation processes for IM_3PbBr_5. The solid lines correspond to the H−N fittings. Relaxation times of the dipolar process as a function of $1000/T$ for (d) $IMPbBr_3$, (e) IM_2PbBr_4, and (f) IM_3PbBr_5.

slope, while that at T_2 is accompanied by a significant leap, with a dielectric increment ($\Delta\varepsilon'$) being on the order of 6 for 1 MHz (Figure 7a). Such a behavior of dielectric permittivity classifies this material as a potential switchable organic−inorganic dielectric.[54,55] Above T_2, a distinct frequency dispersion observed in the dielectric spectra indicates the onset of some thermally activated relaxation process (Figure 7a,b). This process is further enhanced above T_1, suggesting that it can be attributed to increased conductivity. This assumption is additionally confirmed by the characteristic shape of the electric modulus spectra. Interestingly, the change in symmetry at T_1 distinctly influences the observed relaxation process shown on M^* (Figure 7c,d).

The dielectric spectra of IM_2PbBr_4 are similar in shape and temperature tendency to those recorded for $IMPbBr_3$, but the observed changes in the phase transitions are more subtle (Figure 8a−d). Starting from the lowest temperature, the dielectric permittivity reaches values below 20 (Figure 8a). This behavior resembles that observed for $IMPbBr_3$ (Figure 7a) and indicates that in both compounds the electrical polarizability at low temperatures depends only on the chemical components of the compounds and the contribution from structural dimensionality is negligible. The phase transition from the LT phase **III** to the intermediate phase **II** at T_2 = 183 K affects weakly the values of complex dielectric permittivity and the electric modulus. However, above T_2, a strong frequency dispersion appears, which becomes more and more pronounced with increasing temperature. As a consequence, the HT phase transition from phase **II** to phase **I** is hardly visible in the dielectric spectra. It is worth adding that the shape of the dielectric spectra suggests that the observed frequency dispersion is related to the relaxation process associated with electrical conductivity.

The dielectric response of IM_3PbBr_5 looks quite intriguing. At the phase transition temperature T_2, observed in the dielectric data near 145 K, the observed change in dielectric permittivity has a lambda shape, reaching the value of about 25 at the peak (Figure 9a). This shape indicates temperature-induced polarizability changes, which is characteristic of ferroelectric phase transitions. However, the changes in values of ε' are relatively small as for improper ferroelectricity. In the whole investigated temperature range, obeying two phases, strong frequency dependences are observed for both ε^* and M^* (Figure 9b−d). As the frequency decreases, the complex dielectric permittivity increases (Figure 9a,b). In a similar manner to the two other studied compounds, the significant frequency dispersion observed for the intermediate phase **II** and the HT phase **I** indicates the appearance of the relaxation process related to conductivity. The characteristic bell-shaped curves on the imaginary part of M^* (Figure 9d) and the inverted S-shape of its real part (Figure 9c) clearly confirm the relaxation process in this compound.

To quantify the observed relaxation processes, an analysis of spectra in the frequency domain was performed. Figures S8−S10 show the temperature-dependent spectra of ε^* and M^* for $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4, and IM_3PbBr_5, respectively. For the $IMPbBr_3$, in the temperature range from 180 to 300 K, the frequency dependence of both the complex dielectric permittivity and the electric modulus spectra exhibit a single anomaly (depicted as a bell-shaped curve of the imaginary and steplike tendency of real parts), slightly obscured by some conductivity process. The well-depicted steplike tendency and a bell-shaped curve of real and imaginary parts, respectively, of both ε and M, indicate the dipolar relaxation process in this compound (Figure S8). The complex dielectric spectra for the IM_2PbBr_4 compound collected in the frequency domain revealed the characteristic relaxation process just on the electric modulus (Figure S9). This behavior suggests that the observed relaxation process is related to conductivity. In the case of IM_3PbBr_5, in the studied frequency range, two dipole

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02496
Inorg. Chem. 2022, 61, 15225−15238

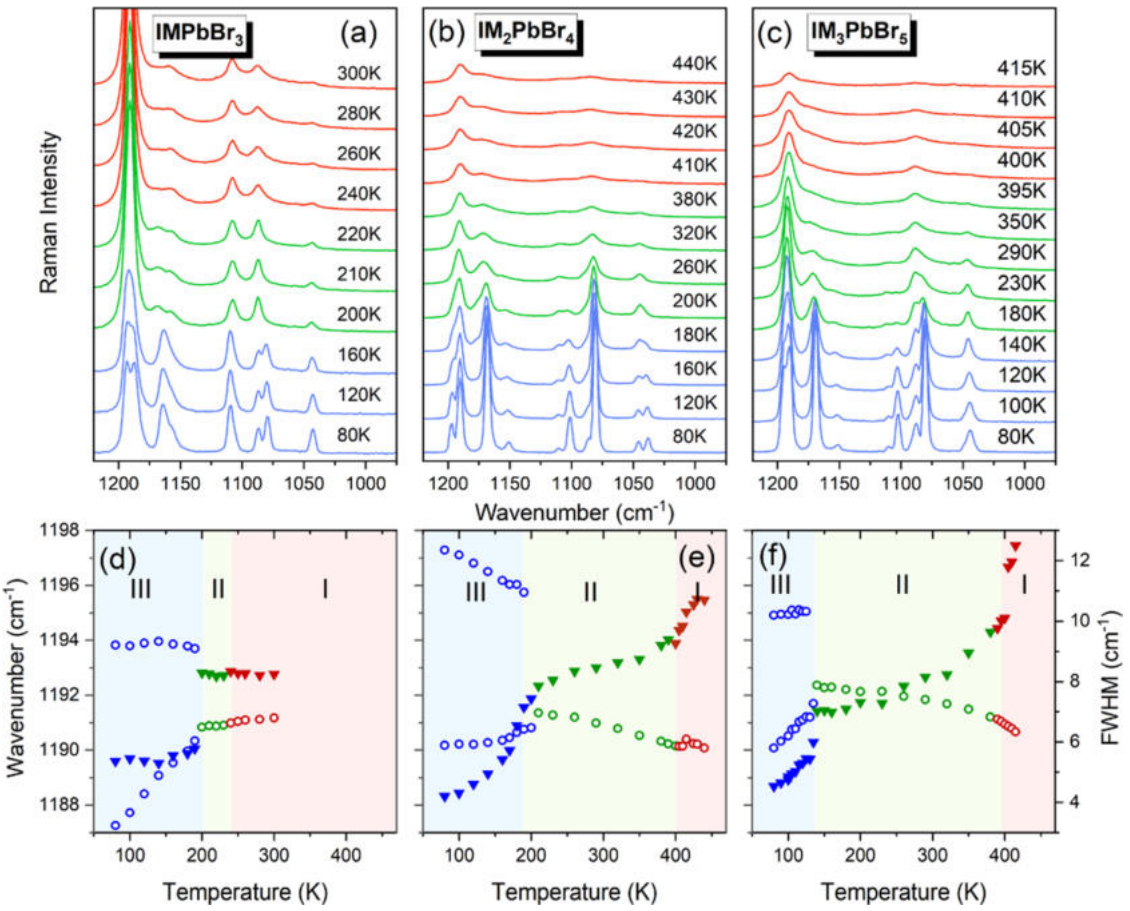


Figure 11. Temperature evolution of Raman spectra in the 1225−975 cm^{-1} range for (a) $IMPbBr_3$ (b) IM_2PbBr_4, and (c) IM_3PbBr_5. Panels (d)−(f) present the temperature dependence of peak positions (open circles) and FWHM (full triangles) for the same compounds. The marked areas correspond to different phases.

relaxation processes are visible only below the phase transition temperature. The second relaxation process, observed only in the electric modulus spectra, is related to thermally induced conductivity (Figure S10).

To accurately estimate the characteristic dipolar relaxation times, in the vicinity of the peak of imaginary parts of ε and M, the data were parameterized using a single Havriliak−Negami (H−N) function: $\varepsilon(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+(2\pi i f\tau)^\alpha)^\beta}$, where τ and $\Delta\varepsilon$ denote the relaxation time and strength, respectively, ε_∞ is the high-frequency contribution, and parameters α and β describe symmetrical and asymmetrical broadening of the relaxation peak. The relaxation times were calculated from the peak maximum frequency as $\tau_{max} = (2\pi f_{max})^{-1}$. Figure 10a−c shows the type of relaxation responses and their compatibility with the H−N function using the dielectric permittivity representation detected at a selected temperature for $IMPbBr_3$ and IM_3PbBr_5 and the electric modulus for IM_2PbBr_4. To depict the structural relaxation dynamics, we have determined the temperature-dependent behavior of the dielectric relaxation times obtained from both dielectric permittivity and electric modulus data τ_{max} and scaled log τ_{max} as a function of $1000/T$ (see Figure 10c−e).

In the Arrhenius plot for $IMPbBr_3$ (Figure 10c), the thermal activation energy equal to 0.49 eV remains unchanged in all phases. This behavior indicates that the structural changes do not affect the dynamics of the observed dipolar relaxation process. By assigning the observed relaxation process to the movements of the disordered IM^+ cations, it can be concluded that changes in symmetry do not affect the local surroundings of these cations. This conclusion is consistent with the structural results, which showed that the phase transitions are related to the distortion of the octahedra and the distances between the IM^+ cations and their neighbors remain the same in the studied temperature range.

The activation energies of the conductivity process determined for the IM_2PbBr_4 compound are 0.9 and 0.29 eV for phases **I** and **II**, respectively (Figure 10e). The tripling of E_a when going from phase **II** to phase **I** indicates that the structural changes significantly disturb the conductivity process.

The relaxation map for IM_3PbBr_5 is more enriched with relaxation processes, where three different Arrhenius-type-related processes can be discerned. Two of them, visible only in the LT phase, are dipolar relaxation processes. The activation energies of these processes are, respectively, 0.3 and 0.1 eV. These two processes correspond to some specific movements of the structural elements that change their dipole moment. By assigning the observed changes to the imidazolium, it can be concluded that the movement of this cation is complex. The third HT process, which is only seen in the electric modulus spectra, is associated with the conductivity process and has an activation energy of 0.49 eV. The very value of the activation energy, however, does not make it possible to clearly state what the observed conductivity process is related to.

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02496
Inorg. Chem. 2022, 61, 15225−15238

Raman Scattering Studies. Temperature-dependent Raman spectra of the studied compounds in the entire wavenumber range are shown in Figures S11−S13. Details for the 1225−975 cm^{-1} range, which corresponds to the internal vibrations of the imidazole ring,[56,57] are presented in Figure 11a−c. To better monitor temperature-dependent changes in the Raman spectra, we also present temperature dependence of Raman wavenumbers and full width at half-maximum (FWHM) values (Figure 11d−f).

Raman spectra confirm that all studied compounds exhibit two phase transitions (Figure 11). They also show that the temperatures of these transitions are quite close to the values determined by DSC and that the phase transitions at T_2 lead to more pronounced changes than those around T_1 (Figure 11). In particular, FWHM values of the monitored bands exhibit a large increase at T_2 (Figure 11), indicating that the LT phase transitions are associated with a pronounced change in the dynamic of the imidazolium ring. On a further increase in temperature, Raman bands of IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5 observed near 1190 cm^{-1} exhibit a continuous increase in FWHM, followed by a moderate increase at T_1 (Figure 11e,f). This behavior resembles that observed for ferroelectric MHy_2PbBr_4.[58] It shows, therefore, that motions of IM^+ cations exhibit a pronounced increase on heating and that the contribution of the IM^+ dynamics to the phase transition mechanism at T_1 is weaker compared to that at T_2. $IMPbBr_3$ shows different behaviors, *i.e.*, for this compound, FWHM does not exhibit any clear anomaly at T_1, suggesting a negligible contribution of IM^+ dynamics to the phase transition mechanism. It is worth noting that the temperature evolution of Raman wavenumbers and FWHM shows abrupt changes at almost all phase transition temperatures for all compounds, in line with the first-order character of these transitions. The only exception is the **II** to **III** phase transition for IM_2PbBr_4, for which the temperature evolution of Raman bands is more gradual (Figure 11e), suggesting its second-order character.

Figures 11 and S11−S13 also show that the Raman spectrum of $IMPbBr_3$ measured at 80 K is composed of a smaller number of bands than the corresponding spectra of IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5. This strongly supports the crystallographic data, demonstrating triclinic symmetry of phase **III** in IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5 and orthorhombic symmetry of phase **III** in $IMPbBr_3$. When the temperature increases, many weak intensity bands disappear and the splitting of some Raman bands vanishes at T_2 (Figures 11 and S11−S13). These changes are consistent with the increase in the crystal symmetry when going from phases **III** to phases **II**. Interestingly, the phase transitions from phases **II** to phases **I** do not lead to any apparent change in the number of Raman bands despite clear symmetry changes revealed by the X-ray diffraction method. This behavior can be most likely attributed to the fact that IM^+ cations in phases **II** and **III** of the studied compounds have very similar structures.

Linear Optical Properties. Diffuse reflectance spectra registered for the investigated perovskites consist of absorption in the UV range and the excitonic bands centered at 397 (3.12), 376 (3.30), and 378 (3.28) nm (eV) for $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4, and IM_3PbBr_5, respectively (Figure S14). The energy band gaps (E_g) of these compounds, calculated using the Kubelka−Munk formula, are 3.24, 3.58, and 3.52 eV, respectively (Figure S15). These band gaps are significantly larger than reported for 3D $MAPbBr_3$, $FAPbBr_3$, and $MHyPbBr_3$ hybrid perovskites (2.18−2.48 eV).[11,59] According to literature data, a decrease in dimensionality and change in $PbBr_6$ connectivity from corner-shared to edge- or face-shared lead to an increase in the band gap and a blue shift of the excitonic absorption. For instance, band gaps near above 3 eV were reported for many 2D layered corner-shared bromide perovskites,[34,60−62] as well as 0D and 1D analogues containing corner-, edge-, or face-shared $PbBr_6$ octahedra.[31,45,46,63,64] Thus, large band gaps of the studied compounds are consistent with their low dimensionality. Since $IMPbBr_3$ is isostructural to $DMAPbBr_3$,[43] it is worth comparing band gaps and excitonic absorptions of these compounds. Using our data reported previously for $DMAPbBr_3$,[65] we estimate the excitonic absorption and the band gap of this compound as 388 nm (3.20 eV) and 3.34 eV, respectively. Accordingly, $IMPbBr_3$ shows more red-shifted excitonic absorption and a narrower band gap compared to $DMAPbBr_3$. Taking into account that the band gap and energy of excitonic absorption increase with increasing distortion of the inorganic network,[10,29,62,66] the observed differences between $IMPbBr_3$ and $DMAPbBr_3$ indicate a smaller octahedral distortion in the former case.

The PL spectrum of $IMPbBr_3$ recorded at 80 K shows an intense and very broad band (FWHM = 168 nm) centered at 668 nm (Figure 12a). The very large width and Stokes shift (271 nm, 1.26 eV) of this band suggest that it can be assigned either to the intrinsic STEs or to excitons trapped at the defects.[43,67] It is worth adding that similar strongly Stokes-shifted and broad PL with an FWHM of about 150 nm was also reported for $DMAPbBr_3$.[43] However, in a similar manner to the excitonic absorption and band gap, the PL of $DMAPbBr_3$ is also blue-shifted (to 620 nm) compared to the PL of isostructural $IMPbBr_3$. Figure S16a shows that the intensity of PL of the $IMPbBr_3$ sample increases on heating up to 120 K, followed by typical luminescence quenching beyond 120 K with E_a of 148 meV (Figure S17). The PL quantum yield (PLQY) of $IMPbBr_3$ reaches 0.9% at RT. Anomalous enhancement of PL on heating is often observed due to the presence of phase transitions. For instance, such behavior was reported for $MAPbBr_3$ and explained as resulting from reduced nonradiative recombination due to increased dielectric screening and the reduction of defects at the order−disorder phase transition.[68] Since $IMPbBr_3$ does not exhibit any phase transition near 120 K and the dielectric data do not show any increase of the dielectric permittivity near 120 K, this explanation cannot be adopted. We suppose, therefore, that the observed behavior can be explained in the same way as proposed for a few other lead bromide perovskites exhibiting anomalous temperature dependence of the PL intensity, *i.e.*, this behavior can be attributed to thermally activated trapping−detrapping of excitons.[63,64,69]

IM_2PbBr_4 also exhibits very broad PL (FWHM = 124 nm), which can be attributed to the intrinsic STEs or excitons trapped at the defects (Figure 12b). However, the maximum of PL is blue-shifted (to 501 nm) and the Stokes shift (125 nm, 0.82 eV) is smaller as for $IMPbBr_3$. The intensity of the observed PL decreases rapidly on heating with the activation energy E_a of 103 meV (Figures S16b and S18). The PL quantum yield (PLQY) of IM_2PbBr_4 reaches 1.9% at RT.

Broadband PL (FWHM = 140 nm) centered at 574 nm is also observed for IMI_3PbBr_5 (Figure 12c). This PL also decreases rapidly on heating with the activation energy E_a = 77 meV (Figures S16c and S19). The PL quantum yield (PLQY) of IMI_3PbBr_5 reaches 1.5% at RT.

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02496
Inorg. Chem. 2022, 61, 15225−15238

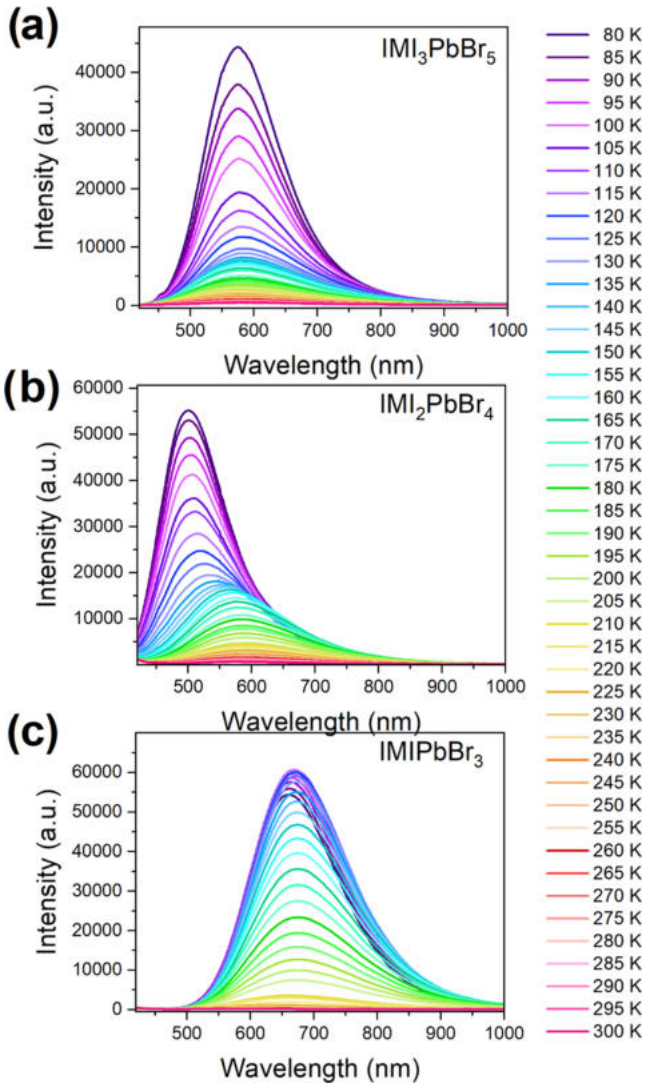


Figure 12. PL spectra recorded as a function of temperature for (a) $IMPbBr_3$, (b) IM_2PbBr_4, and (c) IM_3PbBr_5.

The PL data show that all studied compounds exhibit broadband PL. However, the maximum of PL (Stokes shift) depends strongly on the chemical composition, *i.e.*, it changes from 668 nm (278 nm, 1.26 eV) for $IMPbBr_3$ to 574 nm (198 nm, 1.12 eV) for IM_3PbBr_5 and 501 nm (125 nm, 0.82 eV) for IM_2PbBr_4. Table 1 shows that the bond-length distortions Δd and Br−Pb−Br angles are comparable for all compounds. Octahedral angle variance (σ^2) is the largest for $IMPbBr_3$ but small and similar for IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5. Thus, the difference in the distortion parameters does not explain a very large difference in the Stokes shift observed for the studied compounds. We conclude therefore that the different behavior of each composition can be attributed mainly to the different connectivity of $PbBr_6$ octahedral units in the studied compounds, *i.e.*, whereas in $IMPbBr_3$, each $PbBr_6$ octahedron is linked to four nearest neighbors (one by face-sharing and three by corner-sharing), in IM_3PbBr_5, all $PbBr_6$ octahedra are corner-sharing, forming 1D chains, while in IM_2PbBr_4, the $PbBr_6$ octahedra form edge-shared dimers, which then join by corners forming extending chains. The shift in the registered PL bands leads to a change in the emission color from orange for $IMPbBr_3$, yellow for IM_3PbBr_5, and bluish-green for IM_2PbBr_4 (see the chromaticity CIE of the investigated compounds and the photographs of the samples' emission in Figure 13).

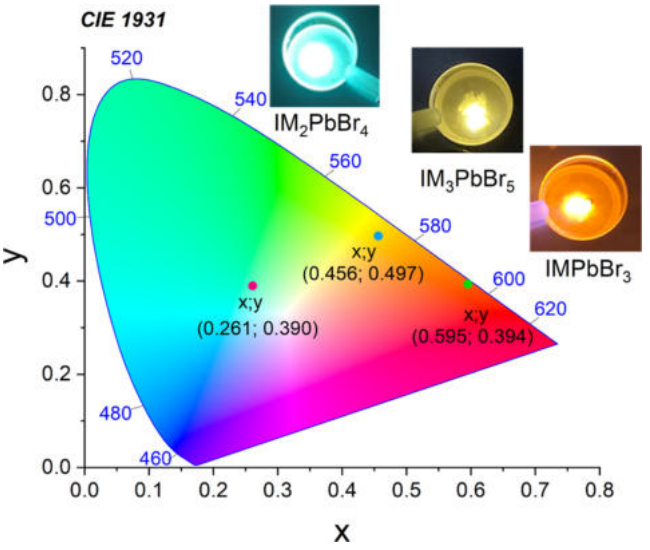


Figure 13. CIE coordinates of $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4, and IM_3PbBr_5.

CONCLUSIONS

We have synthesized three imidazolium lead bromides: previously reported $IMPbBr_3$ and two novel IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5 compounds. These compounds have been studied using various experimental methods to monitor their crystal structures, mechanism of phase transitions, and dielectric and optical properties.

Single-crystal X-ray diffraction revealed that crystal structures change strongly with the chemical composition. $IMPbBr_3$ crystallizes in the 4H perovskite structure with face- and corner-shared $PbBr_6$ octahedra (space group $P6_3/mmc$), with disordered IM^+ cations. On cooling, it exhibits phase transitions at 240 and 200 K associated with an ordering of IM^+ cations. Most interestingly, the LT phase is polar, $Pna2_1$. The noncentrosymmetric nature of this phase was confirmed by its SHG activity. IM_2PbBr_4 adopts a 1D double-chain structure with edge-shared octahedra. At high temperatures, IM^+ cations are disordered and the symmetry is orthorhombic ($Cmcm$). On cooling, a phase transition to the ordered $P\bar{1}$ phase occurs at 401 K. Another isostructural and displacive-type phase transition occurs at 178 K. IM_3PbBr_5 crystallizes in the 1D single-chain structure with corner-shared $PbBr_6$ octahedra. The crystal structure of the HT phase is orthorhombic (space group $Cmmm$), and IM^+ cations are disordered. These cations exhibit partial ordering at 395 K, and the symmetry changes to $P\bar{1}$. On further cooling, IM_3PbBr_5 transforms at 141 K to the ordered polar phase of the $P1$ symmetry, which is SHG active.

Dielectric studies revealed the presence of dielectric relaxations in all compounds. Most interestingly, $IMPbBr_3$ exhibits a significant steplike dielectric anomaly at 200 K, allowing us to classify this bromide as a switchable dielectric. Furthermore, the observed change in dielectric permittivity of IM_3PbBr_5 near 145 K indicated that this compound is an improper ferroelectric.

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02496
Inorg. Chem. 2022, 61, 15225−15238

Linear optical studies revealed that the excitonic bands are centered at 397 (3.12), 376 (3.30), and 378 (3.28) nm (eV) for $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4, and IM_3PbBr_5, respectively. The band gaps are 3.24, 3.58, and 3.52 eV. All compounds exhibit broadband highly Stokes-shifted PL attributed either to the intrinsic STEx states or to excitons trapped at the defects (orange with a maximum at 668 nm for $IMPbBr_3$, bluish-green with a maximum at 501 nm for IM_2PbBr_4, and yellow with a maximum at 574 nm for IM_3PbBr_5). We attributed the different behavior of each composition to the different connectivity of $PbBr_6$ octahedral units in the studied compounds.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.2c02496.

Crystallographic data, photos of the grown crystals, PXRD patterns, DSC traces, NLO spectra, dielectric data, Raman spectra, diffuse reflectance spectra, energy band gaps, temperature dependence of integrated PL intensities, activation energies (PDF)

Accession Codes

CCDC 2176107−2176109, 2176153, 2176155−2176156, 2176196−2176197, and 2191660 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Szymon Smółka − *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-422 Wrocław, Poland*; Phone: +48796469099; Email: s.smolka@intibs.pl.

Mirosław Mączka − *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-422 Wrocław, Poland*; orcid.org/0000-0003-2978-1093; Phone: +48713954161; Email: m.maczka@intibs.pl

Authors

Dawid Drozdowski − *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-422 Wrocław, Poland*; orcid.org/0000-0001-5918-5503

Dagmara Stefańska − *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-422 Wrocław, Poland*; orcid.org/0000-0002-1051-3761

Anna Gągor − *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-422 Wrocław, Poland*

Adam Sieradzki − *Department of Experimental Physics, Wrocław University of Science and Technology, 50-370 Wrocław, Poland*; orcid.org/0000-0003-4136-5754

Jan K. Zaręba − *Institute of Advanced Materials, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, 50-370 Wrocław, Poland*; orcid.org/0000-0001-6117-6876

Maciej Ptak − *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-422 Wrocław, Poland*

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02496

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

Single-crystal, powder XRD data, Raman, absorption, and emission spectra, DSC and dielectric measurements, and SHG data are available from [10.5281/zenodo.6806225] (link will be activated upon acceptance).

■ ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the National Science Center (Narodowe Centrum Nauki) in Poland under project No. 2020/38/A/ST3/00214. J.K.Z. acknowledges support from Academia Iuvenum, Wroclaw University of Science and Technology.

■ REFERENCES

(1) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050−6051.

(2) Zhang, J.; Zhang, W.; Cheng, H. M.; Silva, S. R. P. Critical Review of Recent Progress of Flexible Perovskite Solar Cells. *Mater. Today* **2020**, *39*, 66−88.

(3) Tsai, H.; Nie, W.; Blancon, J. C.; Stoumpos, C. C.; Asadpour, R.; Harutyunyan, B.; Neukirch, A. J.; Verduzco, R.; Crochet, J. J.; Tretiak, S.; et al. High-Efficiency Two-Dimensional Ruddlesden-Popper Perovskite Solar Cells. *Nature* **2016**, *536*, 312−317.

(4) Hu, Z.; Liu, Z.; Zhan, Z.; Shi, T.; Du, J.; Tang, X.; Leng, Y. Advances in Metal Halide Perovskite Lasers: Synthetic Strategies, Morphology Control, and Lasing Emission. *Adv. Photonics* **2021**, *3*, No. 034002.

(5) Zou, Y.; Yuan, Z.; Bai, S.; Gao, F.; Sun, B. Recent Progress toward Perovskite Light-Emitting Diodes with Enhanced Spectral and Operational Stability. *Mater. Today Nano* **2019**, *5*, No. 100028.

(6) Xing, G.; Mathews, N.; Sun, S.; Lim, S. S.; Lam, Y. M.; Gratzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Long-Range Balanced Electron-and Hole-Transport Lengths In Organic-inorganic $CH_3NH_3PbI_3$. *Science* **2013**, *342*, 344−347.

(7) Oku, T. Crystal Structures of Perovskite Halide Compounds Used for Solar Cells. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2020**, *59*, 264−305.

(8) Šimėnas, M.; Balčiūnas, S.; Svirskas, Š.; Kinka, M.; Ptak, M.; Kalendra, V.; Gągor, A.; Szewczyk, D.; Sieradzki, A.; Grigalaitis.; et al. Phase Diagram and Cation Dynamics of Mixed $MA_{1-x}FA_xPbBr_3$ Hybrid Perovskites. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 5926−5934.

(9) Koh, T. M.; Fu, K.; Fang, Y.; Chen, S.; Sum, T. C.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G.; Boix, P. P.; Baikie, T. Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for near-IR Absorption Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16458−16462.

(10) Mączka, M.; Gagor, A.; Zareba, J. K.; Stefanska, D.; Drozd, M.; Balciunas, S.; Šimenas, 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*, 4072−4082.

(11) Mączka, M.; Ptak, M.; Gągor, 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*, 1667−1673.

(12) Mączka, M.; Zienkiewicz, J. A.; Ptak, M. Comparative Studies of Phonon Properties of Three-Dimensional Hybrid Organic−Inorganic Perovskites Comprising Methylhydrazinium, Methylammo-

nium, and Formamidinium Cations. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 4048−4056.
(13) Petrosova, H. R.; Kucheriv, O. I.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Aziridinium Cation Templating 3D Lead Halide Hybrid Perovskites. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 5745−5748.
(14) Cortecchia, D.; Yin, J.; Petrozza, A.; Soci, C. White Light Emission in Low-Dimensional Perovskites. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4956−4969.
(15) Quan, L. N.; Yuan, M.; Comin, R.; Voznyy, O.; Beauregard, E. M.; Hoogland, S.; Buin, A.; Kirmani, A. R.; Zhao, K.; Amassian, A.; et al. Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2649−2655.
(16) Smith, M. D.; Connor, B. A.; Karunadasa, H. I. Tuning the Luminescence of Layered Halide Perovskites. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3104−3139.
(17) Zaręba, J. K.; Nyk, M.; Samoć, M. Nonlinear Optical Properties of Emerging Nano- and Microcrystalline Materials. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, No. 2100216.
(18) Mączka, M.; Zaręba, J. K.; Gągor, A.; Stefańska, D.; Ptak, M.; Roleder, K.; Kajewski, D.; Soszyński, A.; Fedoruk, K.; Sieradzki, A. $[Methylhydrazinium]_2PbBr_4$, a Ferroelectric Hybrid Organic-Inorganic Perovskite with Multiple Nonlinear Optical Outputs. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 2331−2342.
(19) Han, X.; Zheng, Y.; Chai, S.; Chen, S.; Xu, J. 2D Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Materials for Nonlinear Optics. *Nanophotonics* **2020**, *9*, 1787−1810.
(20) 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*, No. 060906.
(21) Freppon, D. J.; Men, L.; Burkhow, S. J.; Petrich, J. W.; Vela, J.; Smith, E. A. Photophysical Properties of Wavelength-Tunable Methylammonium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 118−126.
(22) 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*, 1600−1616.
(23) Li, M.; Xia, Z. Recent Progress of Zero-Dimensional Luminescent Metal Halides. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 2626−2662.
(24) Quan, L. N.; Rand, B. P.; Friend, R. H.; Mhaisalkar, S. G.; Lee, T. W.; Sargent, E. H. Perovskites for Next-Generation Optical Sources. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7444−7477.
(25) Yuan, Z.; Shu, Y.; Xin, Y.; Ma, B. Highly Luminescent Nanoscale Quasi-2D Layered Lead Bromide Perovskites with Tunable Emissions. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3887−3890.
(26) 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*, 2230−2291.
(27) Lekina, Y.; Shen, Z. X. Excitonic States and Structural Stability in Two-Dimensional Hybrid Organic-Inorganic Perovskites. *J. Sci.: Adv. Mater. Devices* **2019**, *4*, 189−200.
(28) Mauck, C. M.; Tisdale, W. A. Excitons in 2D Organic−Inorganic Halide Perovskites. *Trends Chem.* **2019**, *1*, 380−393.
(29) Mączka, M.; Ptak, M.; Gągor, A.; Stefańska, D.; Sieradzki, A. Layered Lead Iodide of $[Methylhydrazinium]_2PbI_4$ with a Reduced Band Gap: Thermochromic Luminescence and Switchable Dielectric Properties Triggered by Structural Phase Transitions. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 8563−8575.
(30) Vasileiadou, E. S.; Kanatzidis, M. G. Structure-Property Relationships and Idiosyncrasies of Bulk, 2D Hybrid Lead Bromide Perovskites. *Isr. J. Chem.* **2021**, *61*, 782−817.
(31) Febriansyah, B.; Neo, C. S. D.; Giovanni, D.; Srivastava, S.; Lekina, Y.; Koh, T. M.; Li, Y.; Shen, Z. X.; Asta, M.; Sum, T. C.; et al. Targeted Synthesis of Trimeric Organic-Bromoplumbate Hybrids That Display Intrinsic, Highly Stokes-Shifted, Broadband Emission. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 4431−4441.
(32) Zhang, W. F.; Pan, W. J.; Xu, T.; Song, R. Y.; Zhao, Y. Y.; Yue, C. Y.; Lei, X. W. One-Dimensional Face-Shared Perovskites with Broad-Band Bluish White-Light Emissions. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 14085−14092.
(33) Wen, Y.; Chiranjeevulu, K.; Ye, X.; Li, W.; Wang, G. E.; Xu, G. A New Corner-Shared 1D Hybrid Lead Halide: Broad-Band Photoluminescence and Semiconductive Properties. *Inorg. Chem. Commun.* **2021**, *134*, No. 109042.
(34) Du, K. Z.; Tu, Q.; Zhang, X.; Han, Q.; Liu, J.; Zauscher, S.; Mitzi, D. B. Two-Dimensional Lead(II) Halide-Based Hybrid Perovskites Templated by Acene Alkylamines: Crystal Structures, Optical Properties, and Piezoelectricity. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9291−9302.
(35) Lin, H.; Zhang, X.; Cai, L.; Lao, J.; Qi, R.; Luo, C.; Chen, S.; Peng, H.; Huang, R.; Duan, C. High-Stability Fluorescent Perovskites Embedded in PbBrOH Triggered by Imidazole Derivatives in Water. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 5594−5599.
(36) Salado, M.; Ramos, F. J.; Manzanares, V. M.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Dyson, P. J.; Ahmad, S. Extending the Lifetime of Perovskite Solar Cells Using a Perfluorinated Dopant. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2708−2714.
(37) Wang, J.; Ye, X.; Wang, Y.; Wang, Z.; Wong, W.; Li, C. Halide Perovskite Based on Hydrophobic Ionic Liquid for Stability Improving and Its Application in High-Efficient Photovoltaic Cell. *Electrochim. Acta* **2019**, *303*, 133−139.
(38) Wang, Q.; Lin, F.; Chueh, C. C.; Zhao, T.; Eslamian, M.; Jen, A. K. Y. Enhancing Efficiency of Perovskite Solar Cells by Reducing Defects through Imidazolium Cation Incorporation. *Mater. Today Energy* **2018**, *7*, 161−168.
(39) Elliott, C.; McNulty, J. A.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Lightfoot, P. Structural Diversity in Hybrid Lead Halides Templated by 4-Methylimidazolium. *J. Solid State Chem.* **2021**, *303*, No. 122466.
(40) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339−341.
(41) Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3−8.
(42) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3−8.
(43) García-Fernández, A.; Juarez-Perez, E. J.; Bermúdez-García, J. M.; Llamas-Saiz, A. L.; Artiaga, R.; López-Beceiro, J. J.; Señarís-Rodríguez, M. A.; Sánchez-Andújar, M.; Castro-García, S. Hybrid Lead Halide $[(CH_3)_2NH_2]PbX_3$ (X=Cl^- and Br^-) Hexagonal Perovskites with Multiple Functional Properties. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 10008−10018.
(44) Yuan, Z.; Zhou, C.; Tian, Y.; Shu, Y.; Messier, J.; Wang, J. C.; van de Burgt, L. J.; Kountouriotis, K.; Xin, Y.; Holt, E.; et al. One-Dimensional Organic Lead Halide Perovskites with Efficient Bluish White-Light Emission. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, No. 14051.
(45) Lin, H.; Zhou, C.; Neu, J.; Zhou, Y.; Han, D.; Chen, S.; Worku, M.; Chaaban, M.; Lee, S.; Berkwits, E.; et al. Bulk Assembly of Corrugated 1D Metal Halides with Broadband Yellow Emission. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, No. 1801474.
(46) 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*, 13078−13088.
(47) Wilke, M.; Asati, N. Insight into the Mechanochemical Synthesis and Structural Evolution of Hybrid Organic-Inorganic Guanidinium Lead(II) Iodides. *Chem.—Eur. J.* **2018**, *24*, 17701−17711.
(48) Wang, S.; Mitzi, D. B.; Feild, C. A.; Guloy, A. Synthesis and Characterization of $[NH_2C(I)=NH_2]_3MI_5$ (M=Sn, Pb): Stereochemical Activity in Divalent Tin and Lead Halides Containing Single <110> Perovskite Sheets. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5297−5302.

(49) Yu, S. K.; Xu, N. N.; Jiang, M.; Weng, Y. G.; Zhu, Q. Y.; Dai, J. Hybrid Lead Iodide Perovskites with Mixed Cations of Thiourea and Methylamine, from One Dimension to Three Dimensions. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 15842−15847.
(50) Cao, J.; Jing, X.; Yan, J.; Hu, C.; Chen, R.; Yin, J.; Li, J.; Zheng, N. Identifying the Molecular Structures of Intermediates for Optimizing the Fabrication of High-Quality Perovskite Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9919−9926.
(51) Mousdis, G. A.; Gionis, V.; Papavassiliou, G. C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A. Preparation, Structure and Optical Properties of $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_3PbI_5$, $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_4Pb_2Br_8$ and $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_3PbCl_5{\cdot}CH_3SC(=NH_2)NH_2Cl$. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2259−2262.
(52) Hamdi, B.; Zouari, R.; ben Salah, A. Synthesis, Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analyses and Physical Properties of a New Hybrid Compound: $[C_3N_6H_8]_2PbCl_5.Cl$. *Superlattices Microstruct.* **2018**, *123*, 97−110.
(53) Ptak, M.; Sieradzki, A.; Šimėnas, M.; Maczka, M. Molecular Spectroscopy of Hybrid Organic−Inorganic Perovskites and Related Compounds. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *448*, No. 214180.
(54) Mączka, M.; Nowok, A.; Zaręba, J. K.; Stefańska, D.; Gągor, 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*, 1460−1471.
(55) 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 $[C_6H_{11}NH_2CH_3]_4Pb_3I_{10}$. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 7316−7322.
(56) Mączka, M.; Marinho Costa, N. L.; Gągor, A.; Paraguassu, W.; Sieradzki, A.; Hanuza, J. Structural, Thermal, Dielectric and Phonon Properties of Perovskite-like Imidazolium Magnesium Formate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 13993−14000.
(57) Ptak, M.; Zarychta, B.; Stefańska, D.; Ciupa, A.; Paraguassu, W. Novel Bimetallic MOF Phosphors with Imidazolium Cation: Structure, Phonons, High-Pressure Phase Transitions and Optical Response. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 242−252.
(58) Mączka, M.; Ptak, M. Lattice Dynamics and Structural Phase Transitions in Two-Dimensional Ferroelectric Methylhydrazinium Lead Bromide Investigated Using Raman and IR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 7991−7998.
(59) Dai, J.; Zheng, H.; Zhu, C.; Lu, J.; Xu, C. Comparative Investigation on Temperature-Dependent Photoluminescence of $CH_3NH_3PbBr_3$ and $CH(NH_2)_2PbBr_3$ Microstructures. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 4408−4413.
(60) Mercier, N.; Poiroux, S.; Riou, A.; Batail, P. Unique Hydrogen Bonding Correlating with a Reduced Band Gap and Phase Transition in the Hybrid Perovskites $(HO(CH_2)_2NH_3)_2PbX_4$ (X=I, Br). *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8361−8366.
(61) Ye, H.-Y.; Liao, W.-Q.; Hu, C.-L.; Zhang, Y.; You, Y.-M.; Mao, J.-G.; Li, P.-F.; Xiong, R.-G. Bandgap Engineering of Lead-Halide Perovskite-Type Ferroelectrics. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2579−2586.
(62) Smith, M. D.; Jaffe, A.; Dohner, E. R.; Lindenberg, A. M.; Karunadasa, H. I. Structural Origins of Broadband Emission from Layered Pb-Br Hybrid Perovskites. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4497−4504.
(63) 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*, 2253−2257.
(64) Qi, Z.; Chen, Y.; Guo, Y.; Yang, X.; Gao, H.; Zhou, G.; Li, S. L.; Zhang, X. M. Highly Efficient Self-Trapped Exciton Emission in a One-Dimensional Face-Shared Hybrid Lead Bromide. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 2495−2498.
(65) Simenas, M.; Balciunas, S.; Wilson, J. N.; Svirskas, S.; Kinka, M.; Garbaras, A.; Kalendra, V.; Gagor, A.; Szewczyk, D.; Sieradzki, A.; et al. Suppression of Phase Transitions and Glass Phase Signatures in Mixed Cation Halide Perovskites. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, No. 5103.
(66) Pradeesh, K.; Rao, K. N.; Prakash, G. V. Synthesis, Structural, Thermal and Optical Studies of Inorganic-Organic Hybrid Semiconductors, R-PbI_4. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, No. 083523.
(67) Gautier, R.; Paris, M.; Massuyeau, F. Exciton Self-Trapping in Hybrid Lead Halides: Role of Halogen. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12619−12623.
(68) Yang, B.; Ming, W.; Du, M. H.; Keum, J. K.; Puretzky, A. A.; Rouleau, C. M.; Huang, J.; Geohegan, D. B.; Wang, X.; Xiao, K. Real-Time Observation of Order-Disorder Transformation of Organic Cations Induced Phase Transition and Anomalous Photoluminescence in Hybrid Perovskites. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, No. 1705801.
(69) Smith, M. D.; Karunadasa, H. I. White-Light Emission from Layered Halide Perovskites. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 619−627.

Recommended by ACS

Polarizable Anionic Sublattices Can Screen Molecular Dipoles in Noncentrosymmetric Inorganic–Organic Hybrids
Megan A. Cassingham, Brent C. Melot, *et al.*
MARCH 28, 2023
ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES
READ

Three-Dimensional Perovskite Phase Transition Materials with Switchable Second Harmonic Generation Properties Introduced by Homochiral (1*S*,4*S*)-2,5-Diazabicyclo[2.2.1]...
Bo Li, Hu Cai, *et al.*
JANUARY 05, 2023
INORGANIC CHEMISTRY
READ

Elucidating Structure–Property Correlation in Perovskitoid and Antiperovskite Piperidinium Manganese Chloride
Debendra Prasad Panda, A. Sundaresan, *et al.*
FEBRUARY 06, 2023
INORGANIC CHEMISTRY
READ

H/F Substitution Induced Enhancement of Phase Transition Temperature and Quantum Yield in Rare-Earth Hybrid Perovskite
Wang Luo, Le-Ping Miao, *et al.*
DECEMBER 12, 2022
CRYSTAL GROWTH & DESIGN
READ

Get More Suggestions >

Supporting Information

Effect of Dimensionality on Photoluminescence and Dielectric Properties of Imidazolium Lead Bromides

Szymon Smółka,,† Mirosław Mączka,*,† Dawid Drozdowski,† Dagmara Stefańska,† Anna Gągor,† Adam Sieradzki,§ Jan K. Zaręba# and Maciej Ptak†*

†Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland

§Department of Experimental Physics, Wrocław University of Science and Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370, Wrocław, Poland

#Advanced Materials Engineering and Modeling Group, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, 50-370 Wrocław, Poland

e-mail: (SS) s.smolka@intibs.pl; (MM) m.maczka@intibs.pl

Table S1. Experimental details of $IMPbBr_3$ (M_r = 516.01).

	Phase I, 295 K	**Phase II, 220 K**	**Phase III, 190 K**
Crystal data			
Crystal system, space group	Hexagonal, $P6_3/mmc$	Orthorhombic, $P2_12_12_1$	Orthorhombic, $Pna2_1$
a, b, c (Å)	9.0871 (5), 9.0871 (5), 13.8501 (7)	9.0432 (8), 13.7661 (7), 31.053 (3)	14.2042 (3), 8.8719 (2), 14.9262 (2)
α, β, γ (°)	90, 90, 120	90, 90, 90	90, 90, 90
V (Å^3)	990.45 (12)	3865.8 (5)	1880.97 (6)
Z	4	16	8
μ (mm^{-1})	29.07	29.79	30.61
Crystal size (mm)	0.22 × 0.18 × 0.15		
Data collection			
T_{min}, T_{max}	0.417, 1.000	0.403, 1.000	0.426, 1.000
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	3184, 426, 357	83627, 9942, 5199	27720, 3822, 3392
R_{int}	0.043	0.175	0.044
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	0.625	0.689	0.625
Refinement			
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.026, 0.057, 1.08	0.130, 0.376, 1.05	0.026, 0.057, 1.09
No. of reflections	426	9942	3822
No. of parameters	24	198	100
No. of restraints	0	58	1
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	0.64, -0.48	16.61, -4.28	1.01, -1.46
Flack parameter	–	0.36 (6)	0.47 (3)

Table S2. Experimental details of IM_2PbBr_4 (M_r = 665.01).

	Phase I, 415 K	**Phase II, 295 K**	**Phase III, 150 K**
Crystal data			
Crystal system, space group	Orthorhombic, *Cmmm*	Triclinic, *P*-1	Triclinic, *P*-1
a, *b*, *c* (Å)	9.2682 (8), 27.049 (4), 6.1301 (5)	6.0676 (2), 9.3485 (4), 13.7370 (7)	6.0086 (2), 9.4176 (3), 13.4597 (5)
α, β, γ (°)	90, 90, 90	74.34 (1), 87.03 (1), 88.61 (1)	73.80 (1), 86.52 (1), 87.16 (1)
V (Å^3)	1536.8 (3)	749.2 (1)	729.6 (1)
Z	4	2	2
μ (mm^{-1})	21.36	21.90	22.49
Crystal size (mm)	0.17 × 0.11 × 0.03		
Data collection			
T_{min}, T_{max}	0.183, 1.000	0.160, 1.000	0.172, 1.000
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	2456, 1068, 712	21352, 3060, 2652	20811, 2981, 2751
R_{int}	0.032	0.045	0.038
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	0.686	0.625	0.625
Refinement			
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, *S*	0.049, 0.122, 1.05	0.034, 0.084, 1.08	0.024, 0.063, 1.07
No. of reflections	1068	3060	2981
No. of parameters	41	112	136
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	1.29, -0.93	1.50, -1.19	1.45, -1.17

Table S3. Experimental details of IM_3PbBr_5 (M_r = 814.01).

	Phase I, 400 K	**Phase II, 295 K**	**Phase III, 100 K**
Crystal data			
Crystal system, space group	Orthorhombic, *Cmmm*	Triclinic, *P*-1	Triclinic, *P*1
a, *b*, *c* (Å)	9.271 (2), 18.346 (4), 6.1547 (8)	6.0690 (2), 9.3749 (5), 9.7338 (6)	5.9724 (3), 9.3996 (4), 9.4745 (5)
α, β, γ (°)	90, 90, 90	66.98 (1), 86.87 (1), 88.62 (1)	67.42 (1), 85.47 (1), 86.93 (1)
V (Å^3)	1046.8 (3)	508.97 (5)	489.4 (1)
Z	2	1	1
μ (mm^{-1})	17.60	18.10	18.82
Crystal size (mm)	0.13 × 0.08 × 0.03	0.13 × 0.08 × 0.03	0.13 × 0.08 × 0.03
Data collection			
T_{min}, T_{max}	0.123, 1.000	0.450, 1.000	0.366, 1.000
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	1591, 640, 487	7248, 2080, 1876	8580, 4440, 4256
R_{int}	0.046	0.036	0.025
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	0.624	0.625	0.687
Refinement			
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, *S*	0.051, 0.128, 1.03	0.030, 0.066, 1.04	0.026, 0.050, 1.05
No. of reflections	640	2080	4440
No. of parameters	29	89	95
No. of restraints	0	0	3
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	1.12, -1.62	0.80, -1.15	0.93, -1.02
Flack parameter	–	–	0.50 (1)

Table S4. Selected geometric parameters of $IMPbBr_3$ (Å, º).

Phase I, 295 K			
Pb1—Br1	3.0223 (10)	Pb1—Br2^{ii}	3.0083 (3)
Pb1—Br1^{i}	3.0223 (10)	Pb1—Br2	3.0083 (3)
Pb1—Br1^{ii}	3.0223 (10)	Pb1—Br2^{i}	3.0083 (3)
Br1^{ii}—Pb1—Br1^{i}	81.36 (3)	Br2—Pb1—Br1^{i}	168.13 (2)
Br1—Pb1—Br1^{ii}	81.36 (3)	Br2—Pb1—Br1	89.664 (10)
Br1—Pb1—Br1^{i}	81.36 (3)	Br2^{i}—Pb1—Br1	89.664 (10)
Br2^{ii}—Pb1—Br1^{i}	89.665 (10)	Br2—Pb1—Br2^{ii}	98.080 (11)
Br2^{i}—Pb1—Br1^{i}	89.664 (10)	Br2^{i}—Pb1—Br2^{ii}	98.080 (11)
Br2—Pb1—Br1^{ii}	89.664 (10)	Br2^{i}—Pb1—Br2	98.080 (11)
Br2^{ii}—Pb1—Br1	168.13 (2)	Pb1^{iii}—Br1—Pb1	82.36 (3)
Br2^{i}—Pb1—Br1^{ii}	168.13 (2)	Pb1^{iv}—Br2—Pb1	180.0
Br2^{ii}—Pb1—Br1^{ii}	89.665 (10)		
Phase II, 220 K			
Pb01—Br05	3.015 (6)	Pb03—Br08	3.002 (6)
Pb01—Br06	3.024 (6)	Pb03—Br09	2.990 (6)
Pb01—Br07^{v}	3.014 (6)	Pb03—Br0A	3.017 (6)
Pb01—Br0B	2.991 (8)	Pb03—Br0C^{viii}	2.955 (7)
Pb01—Br0E	2.964 (7)	Pb03—Br0C	3.060 (7)
Pb01—Br0F	2.992 (7)	Pb03—Br0D^{vi}	3.043 (6)
Pb02—Br05^{vi}	3.045 (6)	Pb04—Br08	3.013 (7)
Pb02—Br06^{vi}	2.997 (6)	Pb04—Br09	3.023 (6)
Pb02—Br07	3.003 (6)	Pb04—Br0A	3.063 (7)
Pb02—Br0B^{vii}	3.013 (8)	Pb04—Br0F	2.956 (7)
Pb02—Br0D	3.000 (6)	Pb04—Br0G^{ix}	2.987 (10)
Pb02—Br0E	3.012 (7)	Pb04—Br0G	2.931 (9)
Br05—Pb01—Br06	81.85 (16)	Br09—Pb03—Br0D^{vi}	168.2 (2)
Br07^{v}—Pb01—Br05	81.96 (15)	Br0A—Pb03—Br0C	89.0 (2)
Br07^{v}—Pb01—Br06	82.00 (16)	Br0A—Pb03—Br0D^{vi}	90.0 (2)
Br0B—Pb01—Br05	88.1 (2)	Br0C^{viii}—Pb03—Br08	90.2 (2)
Br0B—Pb01—Br06	89.9 (2)	Br0C^{viii}—Pb03—Br09	89.3 (2)
Br0B—Pb01—Br07^{v}	167.9 (2)	Br0C^{viii}—Pb03—Br0A	168.9 (2)
Br0B—Pb01—Br0F	91.8 (3)	Br0C^{viii}—Pb03—Br0C	97.65 (6)
Br0E—Pb01—Br05	170.1 (2)	Br0C^{viii}—Pb03—Br0D^{vi}	97.2 (3)
Br0E—Pb01—Br06	90.5 (2)	Br0D^{vi}—Pb03—Br0C	102.0 (3)

Br0E—Pb01—Br07^{v}	90.7 (2)	Br08—Pb04—Br09	81.98 (17)
Br0E—Pb01—Br0B	98.3 (2)	Br08—Pb04—Br0A	80.78 (16)
Br0E—Pb01—Br0F	100.1 (3)	Br09—Pb04—Br0A	80.90 (16)
Br0F—Pb01—Br05	87.3 (2)	Br0F—Pb04—Br08	92.1 (2)
Br0F—Pb01—Br06	168.9 (2)	Br0F—Pb04—Br09	167.3 (2)
Br0F—Pb01—Br07^{v}	94.5 (2)	Br0F—Pb04—Br0A	87.1 (2)
Br06^{vi}—Pb02—Br05^{vi}	81.79 (15)	Br0F—Pb04—Br0G^{ix}	97.9 (3)
Br06^{vi}—Pb02—Br07	82.63 (16)	Br0G—Pb04—Br08	168.2 (3)
Br06^{vi}—Pb02—Br0B^{vii}	90.9 (2)	Br0G^{ix}—Pb04—Br08	90.2 (3)
Br06^{vi}—Pb02—Br0D	166.6 (2)	Br0G—Pb04—Br09	90.9 (3)
Br06^{vi}—Pb02—Br0E	88.8 (2)	Br0G^{ix}—Pb04—Br09	93.4 (3)
Br07—Pb02—Br05^{vi}	81.64 (15)	Br0G—Pb04—Br0A	88.8 (3)
Br07—Pb02—Br0B^{vii}	169.1 (2)	Br0G^{ix}—Pb04—Br0A	169.9 (3)
Br07—Pb02—Br0E	90.5 (2)	Br0G—Pb04—Br0F	92.9 (3)
Br0B^{vii}—Pb02—Br05^{vi}	88.8 (2)	Br0G—Pb04—Br0G^{ix}	99.69 (7)
Br0D—Pb02—Br05^{vi}	88.2 (2)	Pb01—Br05—Pb02^{v}	81.09 (13)
Br0D—Pb02—Br07	87.1 (2)	Pb02^{v}—Br06—Pb01	81.72 (15)
Br0D—Pb02—Br0B^{vii}	97.8 (3)	Pb02—Br07—Pb01^{vi}	81.77 (14)
Br0D—Pb02—Br0E	100.0 (3)	Pb03—Br08—Pb04	82.22 (15)
Br0E—Pb02—Br05^{vi}	168.4 (2)	Pb03—Br09—Pb04	82.25 (16)
Br0E—Pb02—Br0B^{vii}	98.1 (2)	Pb03—Br0A—Pb04	81.16 (16)
Br08—Pb03—Br0A	81.70 (17)	Pb01—Br0B—Pb02^{x}	172.3 (4)
Br08—Pb03—Br0C	166.8 (2)	Pb03^{xi}—Br0C—Pb03	174.8 (4)
Br08—Pb03—Br0D^{vi}	87.4 (2)	Pb02—Br0D—Pb03^{v}	175.9 (3)
Br09—Pb03—Br08	82.72 (17)	Pb01—Br0E—Pb02	174.4 (4)
Br09—Pb03—Br0A	82.19 (18)	Pb04—Br0F—Pb01	176.6 (4)
Br09—Pb03—Br0C	86.8 (2)	Pb04—Br0G—Pb04^{xii}	176.4 (5)
Phase III, 190 K			
Pb1—Br1	3.051 (5)	Pb2—Br1^{xv}	3.097 (4)
Pb1—Br2	2.969 (3)	Pb2—Br2	2.955 (3)
Pb1—Br6^{xiii}	3.055 (6)	Pb2—Br6	2.979 (6)
Pb1—Br3	3.010 (4)	Pb2—Br3	2.980 (4)
Pb1—Br4	3.028 (4)	Pb2—Br4	3.020 (4)
Pb1—Br5^{xiv}	3.094 (4)	Pb2—Br5	3.051 (4)
Br1—Pb1—Br6^{xiii}	88.06 (13)	Br2—Pb2—Br4	82.67 (9)
Br1—Pb1—Br5^{xiv}	92.71 (17)	Br2—Pb2—Br5	93.13 (10)
Br2—Pb1—Br1	93.52 (10)	Br6—Pb2—Br1^{xv}	86.24 (14)

Br2—Pb1—Br6^{xiii}	90.92 (13)	Br6—Pb2—Br3	174.01 (14)
Br2—Pb1—Br3	82.33 (9)	Br6—Pb2—Br4	98.56 (14)
Br2—Pb1—Br4	82.30 (9)	Br6—Pb2—Br5	88.59 (14)
Br2—Pb1—Br5^{xiv}	173.14 (10)	Br3—Pb2—Br1^{xv}	99.74 (10)
Br6^{xiii}—Pb1—Br5^{xiv}	86.43 (14)	Br3—Pb2—Br4	81.77 (8)
Br3—Pb1—Br1	91.33 (9)	Br3—Pb2—Br5	90.69 (9)
Br3—Pb1—Br6^{xiii}	173.18 (13)	Br4—Pb2—Br1^{xv}	91.24 (11)
Br3—Pb1—Br4	81.14 (9)	Br4—Pb2—Br5	171.74 (11)
Br3—Pb1—Br5^{xiv}	100.39 (9)	Br5—Pb2—Br1^{xv}	93.36 (17)
Br4—Pb1—Br1	171.80 (11)	Pb1—Br1—Pb2^{xvi}	169.41 (18)
Br4—Pb1—Br6^{xiii}	99.02 (13)	Pb2—Br2—Pb1	82.24 (2)
Br4—Pb1—Br5^{xiv}	91.86 (11)	Pb2—Br6—Pb1^{xvii}	179.4 (2)
Br2—Pb2—Br1^{xv}	172.88 (10)	Pb2—Br3—Pb1	81.14 (2)
Br2—Pb2—Br6	91.01 (13)	Pb2—Br4—Pb1	80.21 (2)
Br2—Pb2—Br3	83.09 (9)	Pb2—Br5—Pb1^{xviii}	168.93 (17)

Symmetry code(s): (i) -*x*+*y*, -*x*+1, *z*; (ii) -*y*+1, *x*-*y*+1, *z*; (iii) *x*, *y*, -*z*+1/2; (iv) -*x*, -*y*+1, -*z*+1; (v) -*x*+1, *y*-1/2, -*z*+1/2; (vi) -*x*+1, *y*+1/2, -*z*+1/2; (vii) *x*-1, *y*, *z*; (viii) *x*+1/2, -*y*+3/2, -*z*+1; (ix) *x*+1/2, -*y*+1/2, -*z*+1; (x) *x*+1, *y*, *z*; (xi) *x*-1/2, -*y*+3/2, -*z*+1; (xii) *x*-1/2, -*y*+1/2, -*z*+1; (xiii) -*x*, -*y*, *z*-1/2; (xiv) -*x*+1/2, *y*-1/2, *z*-1/2; (xv) -*x*+1/2, *y*-1/2, *z*+1/2; (xvi) -*x*+1/2, *y*+1/2, *z*-1/2; (xvii) -*x*, -*y*, *z*+1/2; (xviii) -*x*+1/2, *y*+1/2, *z*+1/2.

Table S5. Selected geometric parameters of IM_2PbBr_4 (Å, º).

Phase I, 415 K		**Phase II, 295 K**		**Phase III, 150 K**	
Pb1—Br4^{i}	3.0761 (14)	Pb1—Br4^{i}	3.0897 (9)	Pb1—Br4^{i}	3.0972 (6)
Pb1—Br4	3.0761 (14)	Pb1—Br4	3.0484 (9)	Pb1—Br4	2.9872 (6)
Pb1—Br1	3.0651 (3)	Pb1—Br1^{v}	3.0495 (8)	Pb1—Br1^{v}	3.0732 (6)
Pb1—Br1^{ii}	3.0651 (3)	Pb1—Br1	3.0187 (8)	Pb1—Br1	2.9492 (6)
Pb1—Br2	2.9531 (17)	Pb1—Br2	2.9485 (9)	Pb1—Br2	2.9321 (6)
Pb1—Br2^{iii}	2.9530 (17)	Pb1—Br3	2.9937 (9)	Pb1—Br3	3.0576 (6)
Br4—Pb1—Br4^{i}	85.19 (5)	Br4—Pb1—Br4^{i}	86.44 (2)	Br4—Pb1—Br4^{i}	88.041 (16)
Br1—Pb1—Br4	90.33 (4)	Br4—Pb1—Br1^{v}	88.24 (2)	Br4—Pb1—Br1^{v}	85.715 (16)
Br1—Pb1—Br4^{i}	90.33 (4)	Br1—Pb1—Br4^{i}	89.79 (2)	Br4—Pb1—Br3	177.891 (17)
Br1^{ii}—Pb1—Br4^{i}	90.33 (4)	Br1—Pb1—Br4	91.61 (3)	Br1^{v}—Pb1—Br4^{i}	92.642 (16)
Br1^{ii}—Pb1—Br4	90.33 (4)	Br1^{v}—Pb1—Br4^{i}	88.55 (2)	Br1—Pb1—Br4	87.435 (17)
Br1—Pb1—Br1^{ii}	179.11 (11)	Br1—Pb1—Br1^{v}	178.35 (4)	Br1—Pb1—Br4^{i}	90.812 (17)
Br2—Pb1—Br4	176.51 (5)	Br2—Pb1—Br4^{i}	177.00 (3)	Br1—Pb1—Br1^{v}	172.22 (2)
Br2—Pb1—Br4^{i}	91.32 (5)	Br2—Pb1—Br4	90.60 (3)	Br1—Pb1—Br3	91.699 (17)
Br2^{iii}—Pb1—Br4	91.32 (5)	Br2—Pb1—Br1^{v}	91.80 (3)	Br2—Pb1—Br4^{i}	177.706 (17)
Br2^{iii}—Pb1—Br4^{i}	176.51 (5)	Br2—Pb1—Br1	89.85 (3)	Br2—Pb1—Br4	90.955 (17)
Br2^{iii}—Pb1—Br1	89.69 (4)	Br2—Pb1—Br3	90.80 (3)	Br2—Pb1—Br1^{v}	89.339 (17)
Br2—Pb1—Br1	89.69 (4)	Br3—Pb1—Br4^{i}	92.17 (2)	Br2—Pb1—Br1	87.081 (17)
Br2—Pb1—Br1^{ii}	89.69 (4)	Br3—Pb1—Br4	178.59 (3)	Br2—Pb1—Br3	90.921 (18)
Br2^{iii}—Pb1—Br1^{ii}	89.69 (4)	Br3—Pb1—Br1	88.59 (3)	Br3—Pb1—Br4^{i}	90.050 (16)
Br2^{iii}—Pb1—Br2	92.17 (8)	Br3—Pb1—Br1^{v}	91.52 (3)	Br3—Pb1—Br1^{v}	95.270 (17)
Pb1^{i}—Br4—Pb1	94.81 (5)	Pb1—Br4—Pb1^{i}	93.56 (2)	Pb1—Br4—Pb1^{i}	91.961 (16)
Pb1—Br1—Pb1^{iv}	179.11 (11)	Pb1—Br1—Pb1^{vi}	178.35 (4)	Pb1—Br1—Pb1^{vi}	172.21 (2)

Symmetry code(s): (i) -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1; (ii) *x*, *y*, *z*+1; (iii) -*x*+1, *y*, -*z*+1; (iv) *x*, *y*, *z*-1; (v) *x*+1, *y*, *z*; (vi) *x*-1, *y*, *z*.

Table S6. Selected geometric parameters of IM_3PbBr_5 (Å, º).

Phase I, 400 K		**Phase II, 295 K**		**Phase III, 100 K**	
Pb1—Br1	3.0774 (4)	Pb1—Br3^{vi}	3.0324 (7)	Pb1—Br2	3.0153 (11)
Pb1—Br1^{i}	3.0774 (4)	Pb1—Br3	3.0324 (7)	Pb1—Br4	3.0058 (12)
Pb1—Br2^{ii}	3.0107 (19)	Pb1—Br2	3.0097 (7)	Pb1—Br1	3.0305 (13)
Pb1—Br2^{iii}	3.0107 (19)	Pb1—Br2^{vi}	3.0097 (7)	Pb1—Br1^{vii}	2.9641 (13)
Pb1—Br2	3.0107 (19)	Pb1—Br1^{vii}	3.0345 (1)	Pb1—Br3	3.0608 (12)
Pb1—Br2^{iv}	3.0107 (19)	Pb1—Br1	3.0345 (1)	Pb1—Br5	2.9688 (11)
Br1^{i}—Pb1—Br1	180.0	Br3—Pb1—Br3^{vi}	180.0	Br2—Pb1—Br1	86.97 (3)
Br2^{ii}—Pb1—Br1	90.0	Br3—Pb1—Br1^{vii}	88.500 (13)	Br2—Pb1—Br3	88.48 (3)
Br2^{iv}—Pb1—Br1^{i}	90.0	Br3^{vi}—Pb1—Br1	88.500 (13)	Br4—Pb1—Br2	91.92 (3)
Br2—Pb1—Br1	90.0	Br3^{vi}—Pb1—Br1^{vii}	91.500 (13)	Br4—Pb1—Br1	86.88 (4)
Br2^{iv}—Pb1—Br1	90.0	Br3—Pb1—Br1	91.500 (13)	Br4—Pb1—Br3	177.94 (5)
Br2—Pb1—Br1^{i}	90.0	Br2^{vi}—Pb1—Br3^{vi}	88.35 (2)	Br1^{vii}—Pb1—Br2	85.06 (3)
Br2^{iii}—Pb1—Br1	90.0	Br2—Pb1—Br3^{vi}	91.65 (2)	Br1^{vii}—Pb1—Br4	87.59 (3)
Br2^{iii}—Pb1—Br1^{i}	90.0	Br2^{vi}—Pb1—Br3	91.65 (2)	Br1^{vii}—Pb1—Br1	170.14 (3)
Br2^{ii}—Pb1—Br1^{i}	90.0	Br2—Pb1—Br3	88.35 (2)	Br1—Pb1—Br3	95.15 (3)
Br2—Pb1—Br2^{iv}	88.94 (8)	Br2—Pb1—Br2^{vi}	180.0	Br1^{vii}—Pb1—Br3	90.43 (3)
Br2^{ii}—Pb1—Br2^{iv}	180.0	Br2—Pb1—Br1^{vii}	89.767 (13)	Br1^{vii}—Pb1—Br5	92.89 (3)
Br2^{iii}—Pb1—Br2^{ii}	88.94 (8)	Br2—Pb1—Br1	90.233 (13)	Br5—Pb1—Br2	177.56 (4)
Br2—Pb1—Br2^{iii}	180.0	Br2^{vi}—Pb1—Br1^{vii}	90.234 (13)	Br5—Pb1—Br4	89.31 (3)
Br2^{iii}—Pb1—Br2^{iv}	91.06 (8)	Br2^{vi}—Pb1—Br1	89.766 (13)	Br5—Pb1—Br1	95.20 (3)
Br2—Pb1—Br2^{ii}	91.06 (8)	Br1^{vii}—Pb1—Br1	180.0	Br5—Pb1—Br3	90.22 (3)
Pb1^{v}—Br1—Pb1	180.0	Pb1^{viii}—Br1—Pb1	180.0	Pb1^{viii}—Br1—Pb1	170.14 (3)

Symmetry code(s): (i) *x*, *y*, *z*+1; (ii) *x*, -*y*+1, *z*; (iii) -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1; (iv) -*x*+1, *y*, -*z*+1; (v) *x*, *y*, *z*-1; (vi) -*x*+1, -*y*+1, -*z*; (vii) *x*+1, *y*, *z*; (viii) *x*-1, *y*, *z*.

Table S7. Selected hydrogen-bond parameters of $IMPbBr_3$ (phase **III**).

D—H···*A*	*D*—H (Å)	H···*A* (Å)	*D*···*A* (Å)	*D*—H···*A* (°)
N3—H3···Br5	0.86	2.91	3.535 (9)	131.1
N4—H4···Br1	0.86	2.61	3.437 (9)	162.0
N1—H1···Br4^{i}	0.86	2.83	3.662 (9)	163.2
N2—H2···Br5^{ii}	0.86	2.74	3.461 (10)	142.8

Symmetry code(s): (i) -*x*+1/2, *y*+1/2, *z*-1/2; (ii) -*x*+1, -*y*, *z*-1/2.

Table S8. Selected hydrogen-bond parameters of IM_2PbBr_4.

D—H···*A*	*D*—H (Å)	H···*A* (Å)	*D*···*A* (Å)	*D*—H···*A* (°)
Phase II, 295 K				
N5—H5···Br3^{i}	0.86	2.86	3.478 (11)	130.0
N5—H5···Br3^{ii}	0.86	2.93	3.544 (11)	129.5
N10—H10···Br3^{iii}	0.86	2.72	3.561 (11)	166.3
N2—H2···Br2	0.86	2.58	3.397 (9)	158.4
Phase III, 150 K				
N5—H5···Br3^{i}	0.86	2.83	3.429 (6)	127.9
N5—H5···Br3^{ii}	0.86	2.82	3.452 (5)	131.8
N10—H10···Br3^{iii}	0.86	2.54	3.365 (5)	160.2
N2—H2···Br2	0.86	2.47	3.312 (5)	165.4
N7—H7···Br4^{iv}	0.86	2.92	3.484 (6)	125.1
N7—H7···Br1^{iv}	0.86	2.75	3.472 (5)	141.9

Symmetry code(s): (i) *x*-1, *y*, *z*; (ii) -*x*, -*y*+1, -*z*; (iii) -*x*+2, -*y*+1, -*z*+1; (iv) -*x*+1, -*y*+2, -*z*+1.

Table S9. Selected hydrogen-bond parameters of IM_3PbBr_5.

D—H···*A*	*D*—H (Å)	H···*A* (Å)	*D*···*A* (Å)	*D*—H···*A* (°)
Phase II, 295 K				
N8—H8···Br3^{i}	0.86	2.82	3.464 (6)	133.2
N10—H10···Br2	0.86	2.56	3.377 (7)	158.3
Phase III, 150 K				
N8—H8···Br3^{i}	0.86	2.87	3.435 (7)	124.6
N10—H10···Br2	0.86	2.46	3.285 (7)	161.8
N13—H13···Br3^{ii}	0.86	2.86	3.465 (7)	129.0

Symmetry code(s): (i) *x*+1, *y*, *z*; (ii) *x*-1, *y*, *z*.

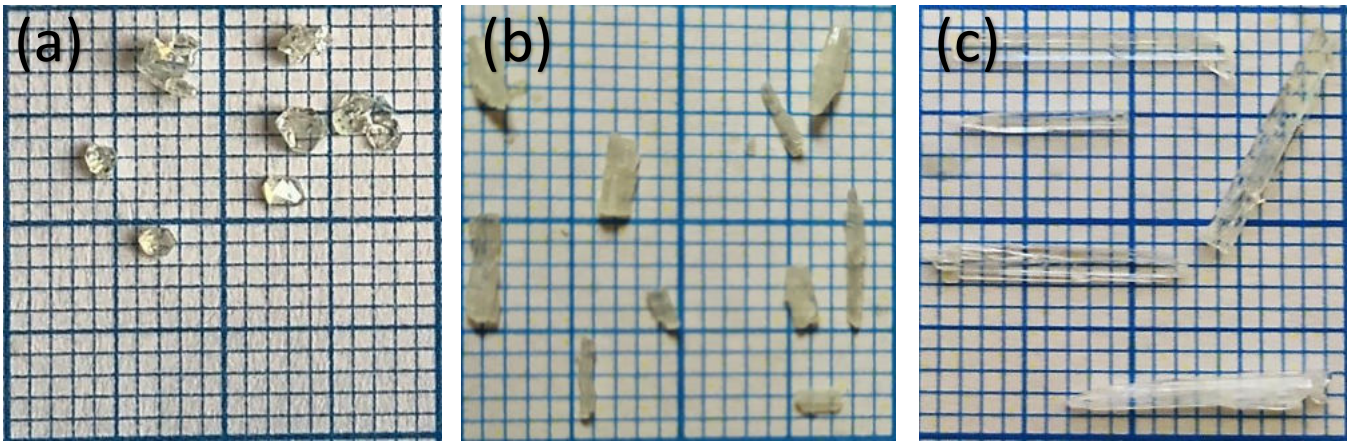


Figure S1. Photos of the grown (a) $IMPbBr_3$, (b) IM_2PbBr_4 and (c) IM_3PbBr_5 crystals.

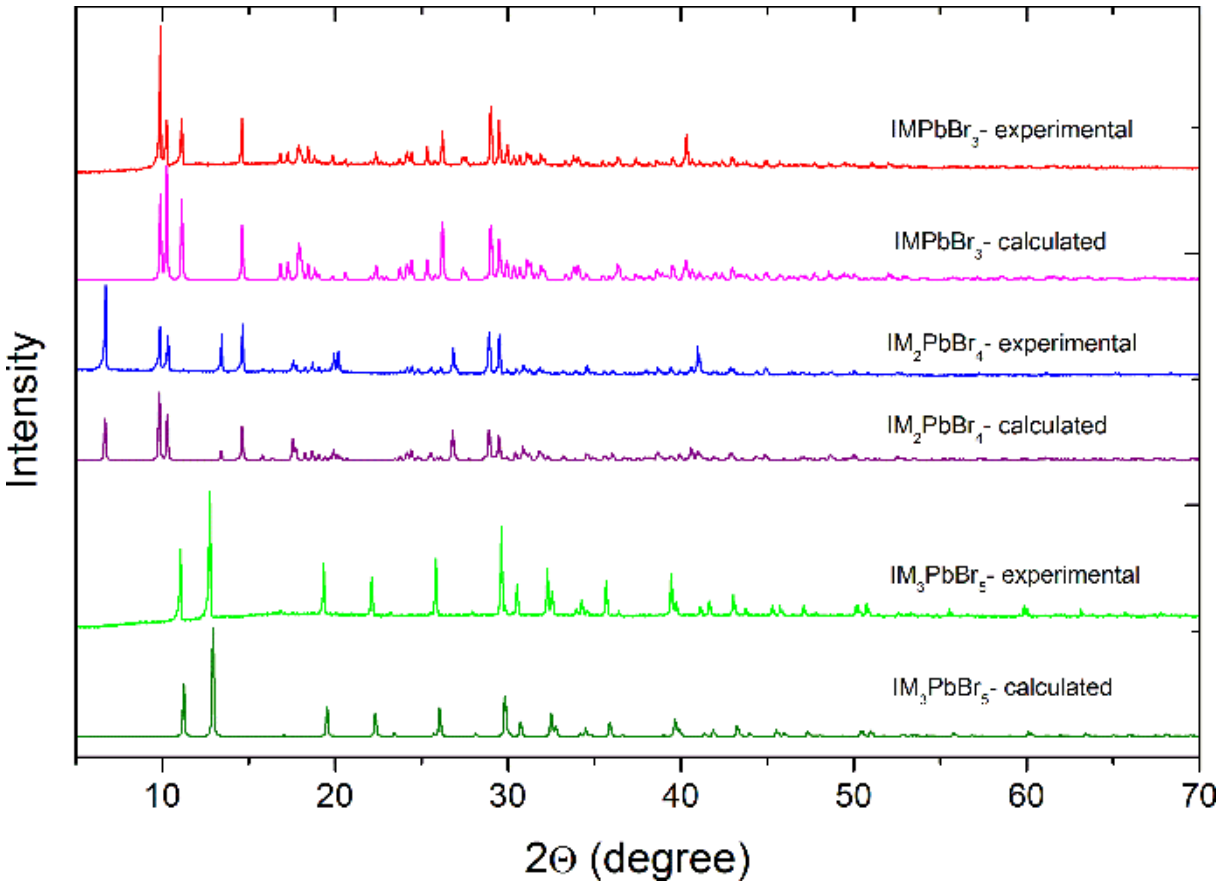


Figure S2. Powder XRD patterns for $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5 together with the calculated ones based on the RT single crystal structures.

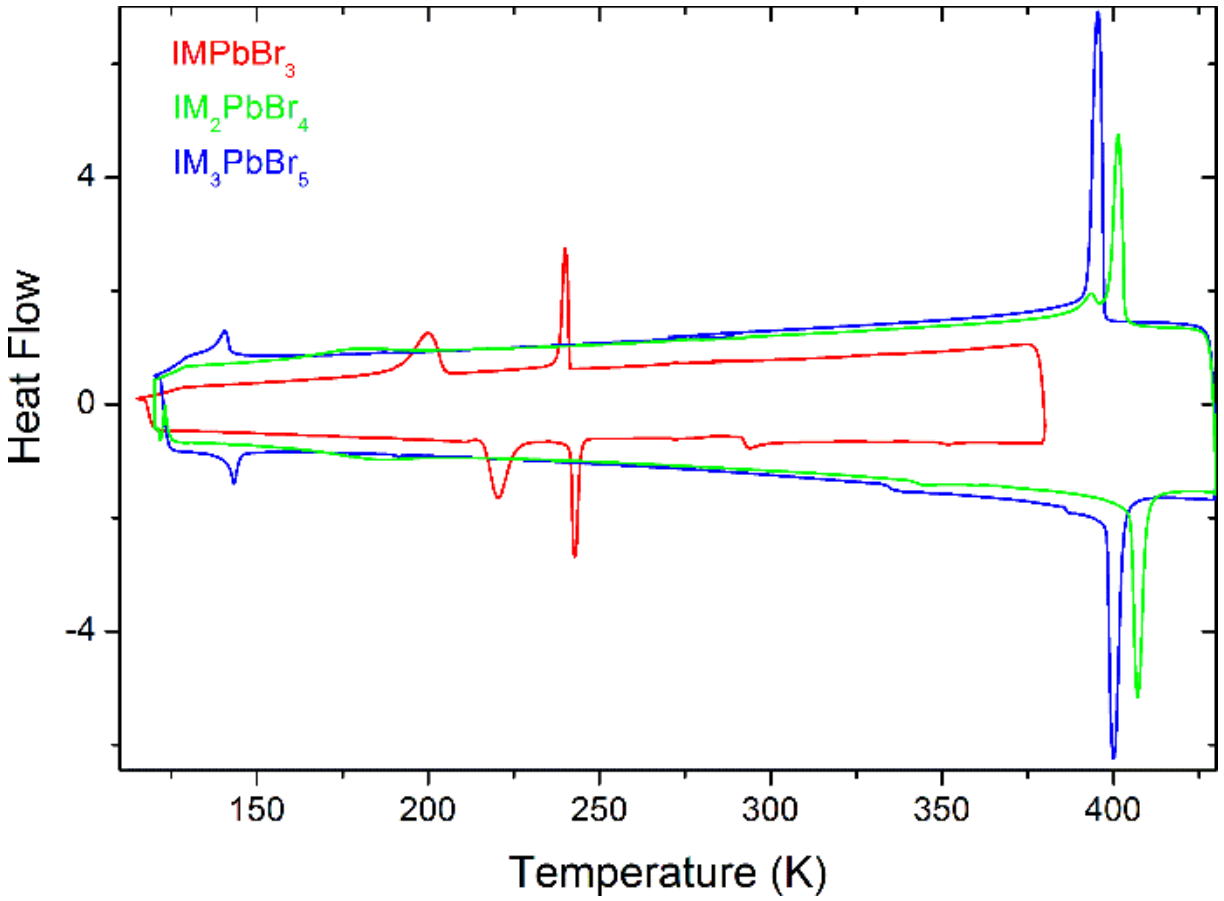


Figure S3. DSC traces for $IMPbBr_3$ (red line), IM_2PbBr_4 (green line) and IM_3PbBr_5 (blue line) in heating and cooling modes and the temperature range of 110-430 K.

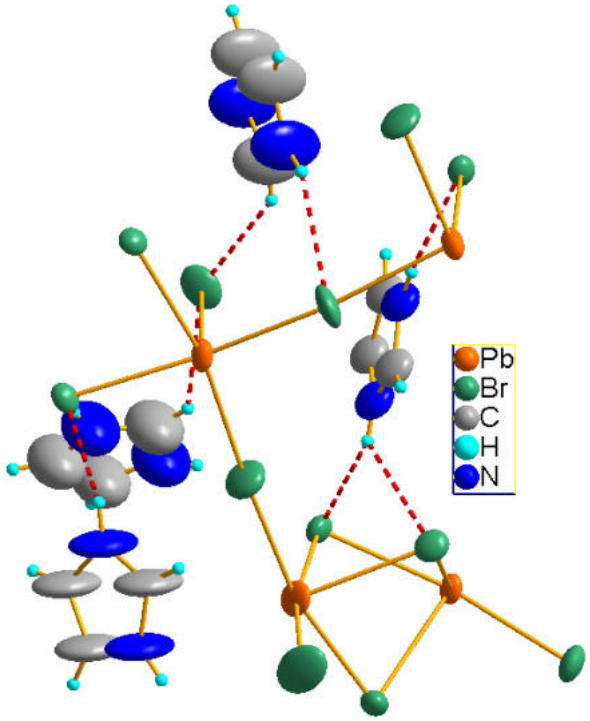


Figure S4. The asymmetric unit in the $IMPbBr_3$, phase **II**, orthorhombic $P2_12_12_1$. The dashed red lines denote hydrogen bonds.

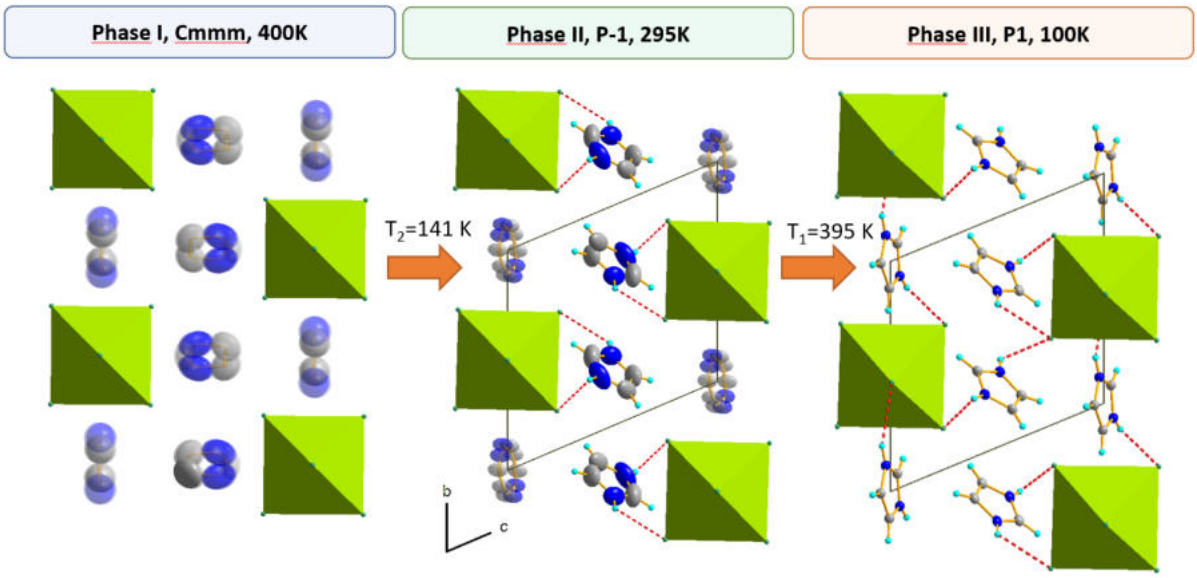


Figure S5. Phase transitions in IM_3PbBr_5.

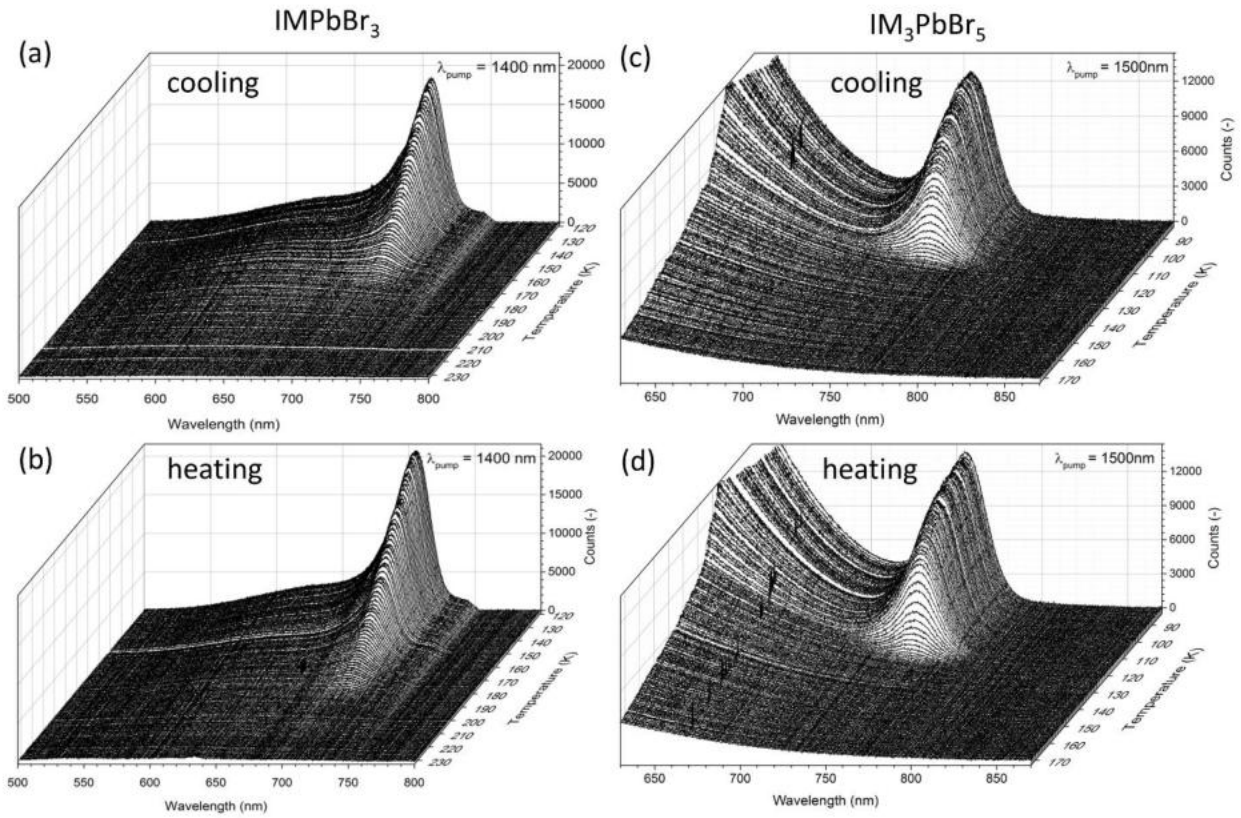


Figure S6. Experimental spectra of NLO responses of (a,b) $IMPbBr_3$ and (c,d) IM_3PbBr_5 for (a,c) cooling run and (b,d) heating run plotted as a function of temperature.

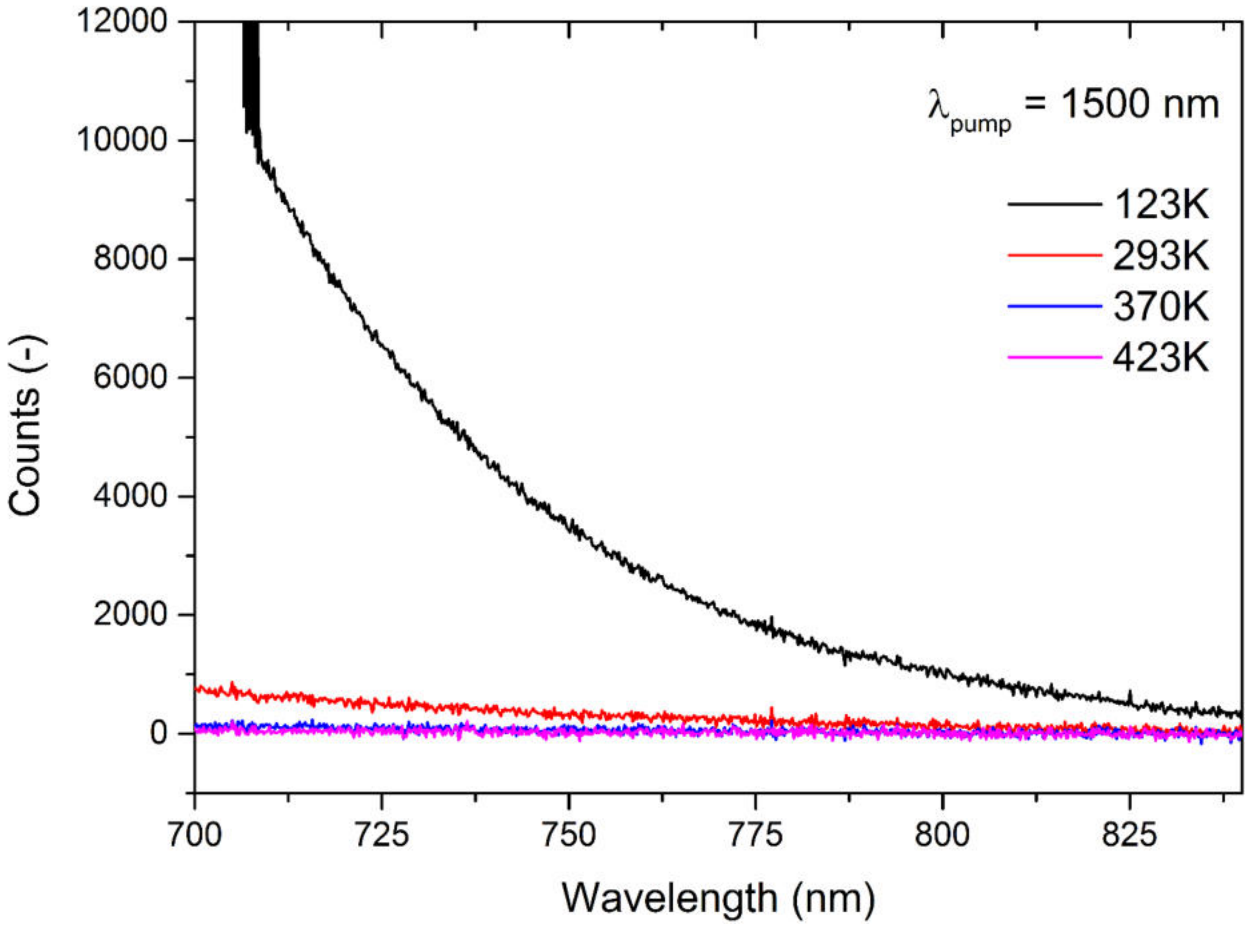


Figure S7. Experimental spectra of NLO responses of IM_2PbBr_4 for selected temperatures. Note that only for 123K and 293K tails of MPEL can be observed, while no SHG signal is present at 750 nm at any temperature.

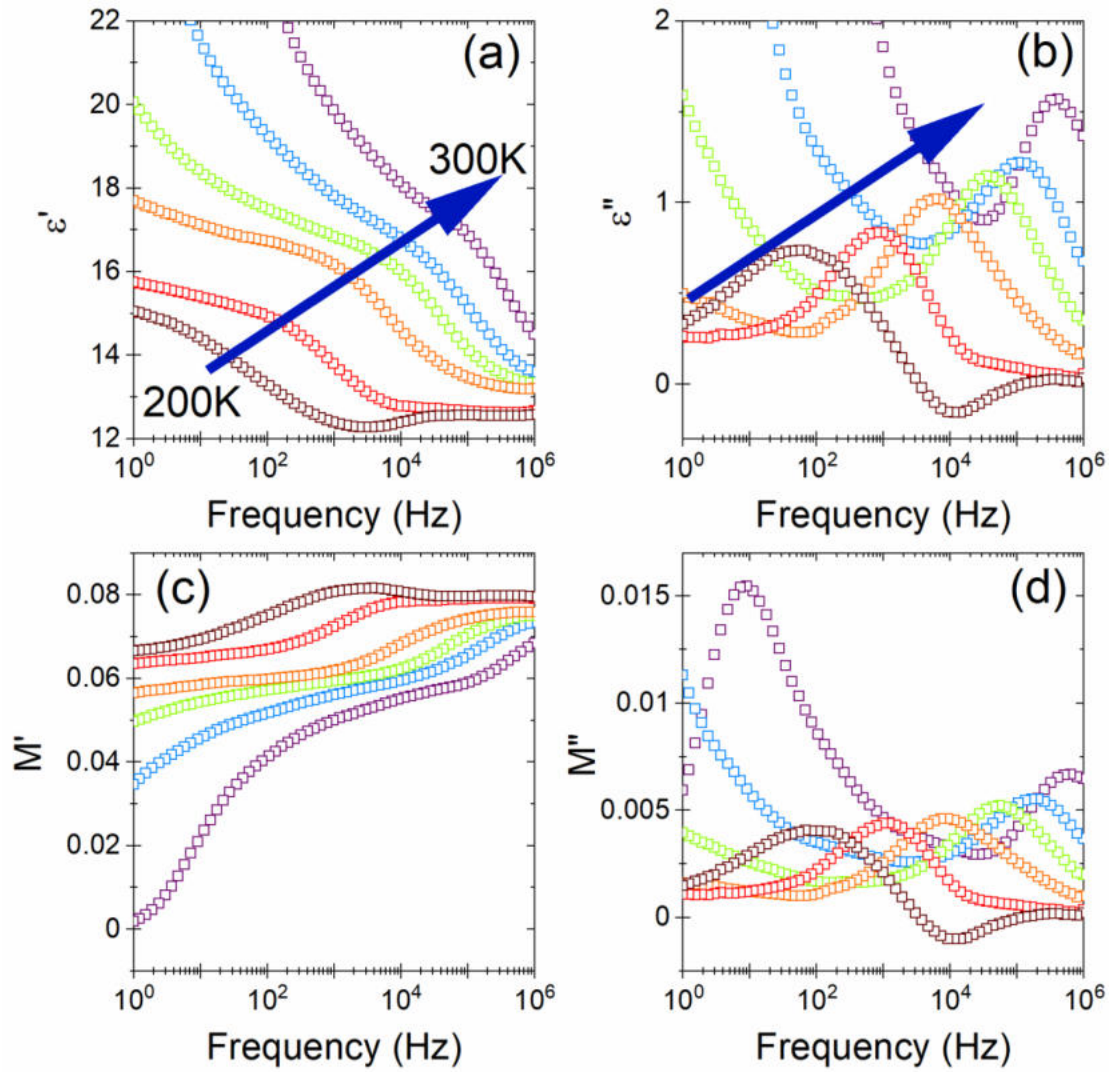


Figure S8. The frequency dependence of dielectric permittivity (a), dielectric loss (b), real (c) and imaginary (d) part of electric modulus spectra of $IMPbBr_3$.

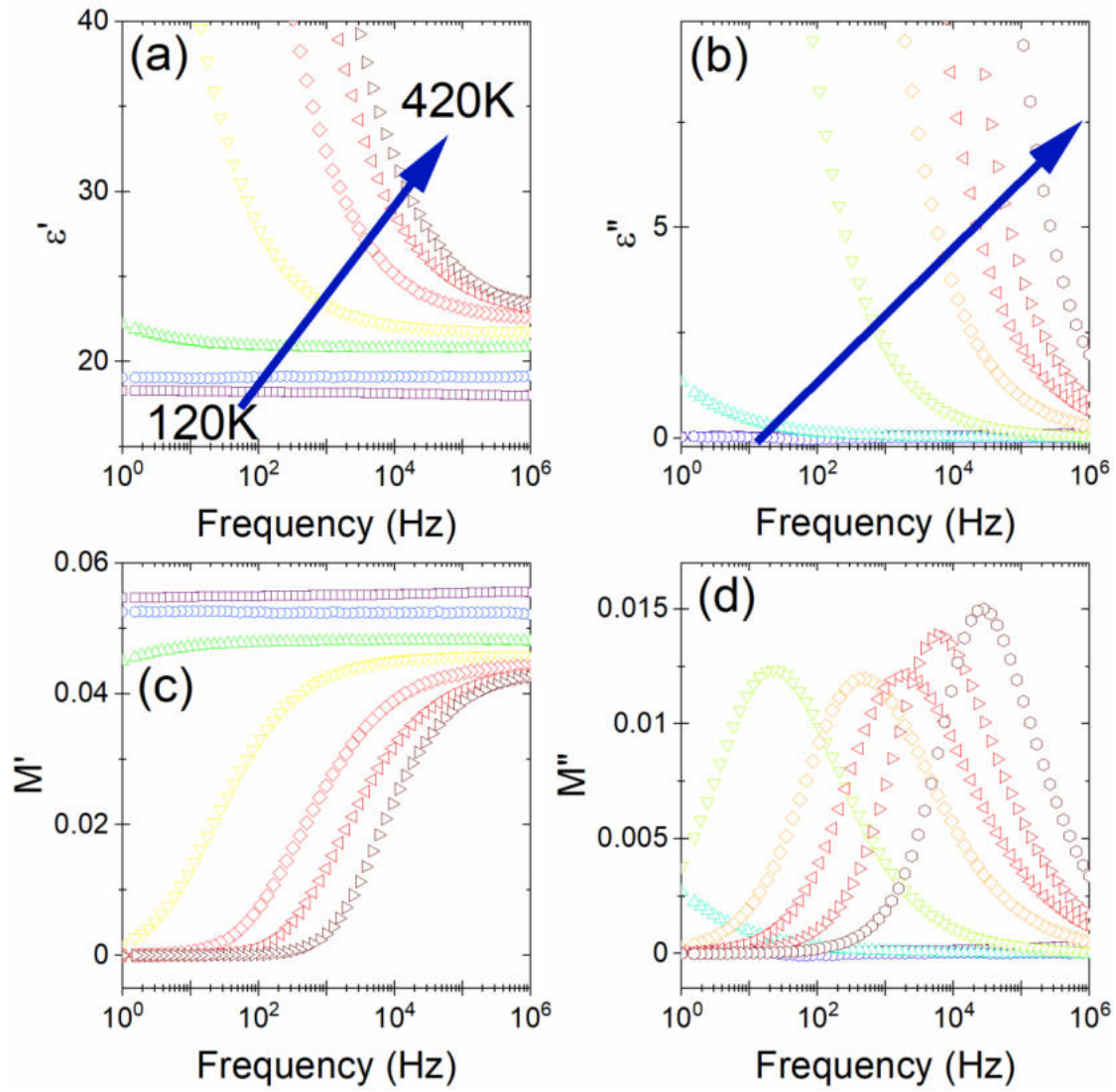


Figure S9. The frequency dependence of dielectric permittivity (a), dielectric loss (b), real (c) and imaginary (d) part of electric modulus spectra of IM_2PbBr_4.

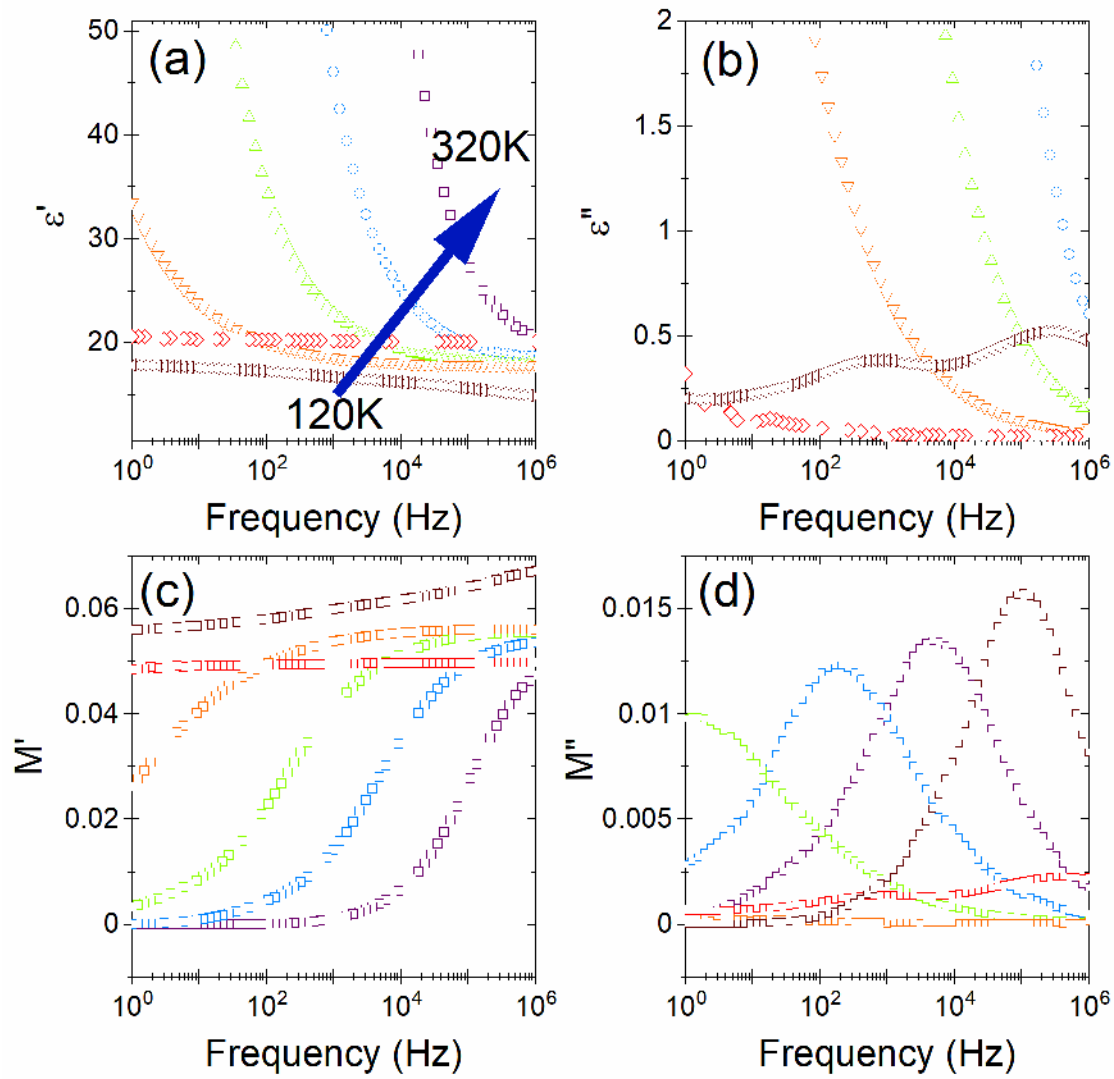


Figure S10. The frequency dependence of dielectric permittivity (a), dielectric loss (b), real (c) and imaginary (d) part of electric modulus spectra of IM_3PbBr_5.

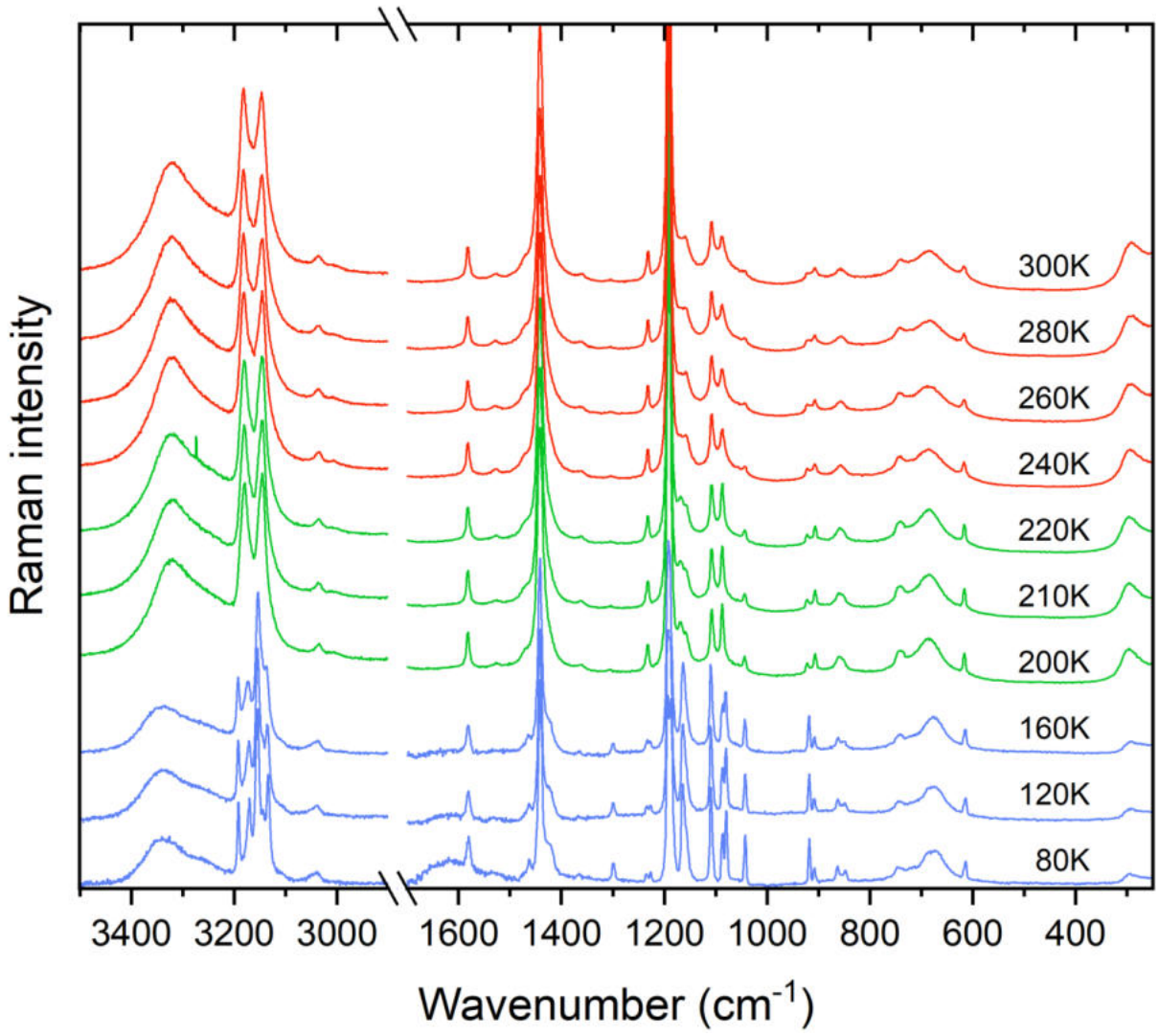


Figure S11. Raman spectra of $IMPbBr_3$.

116

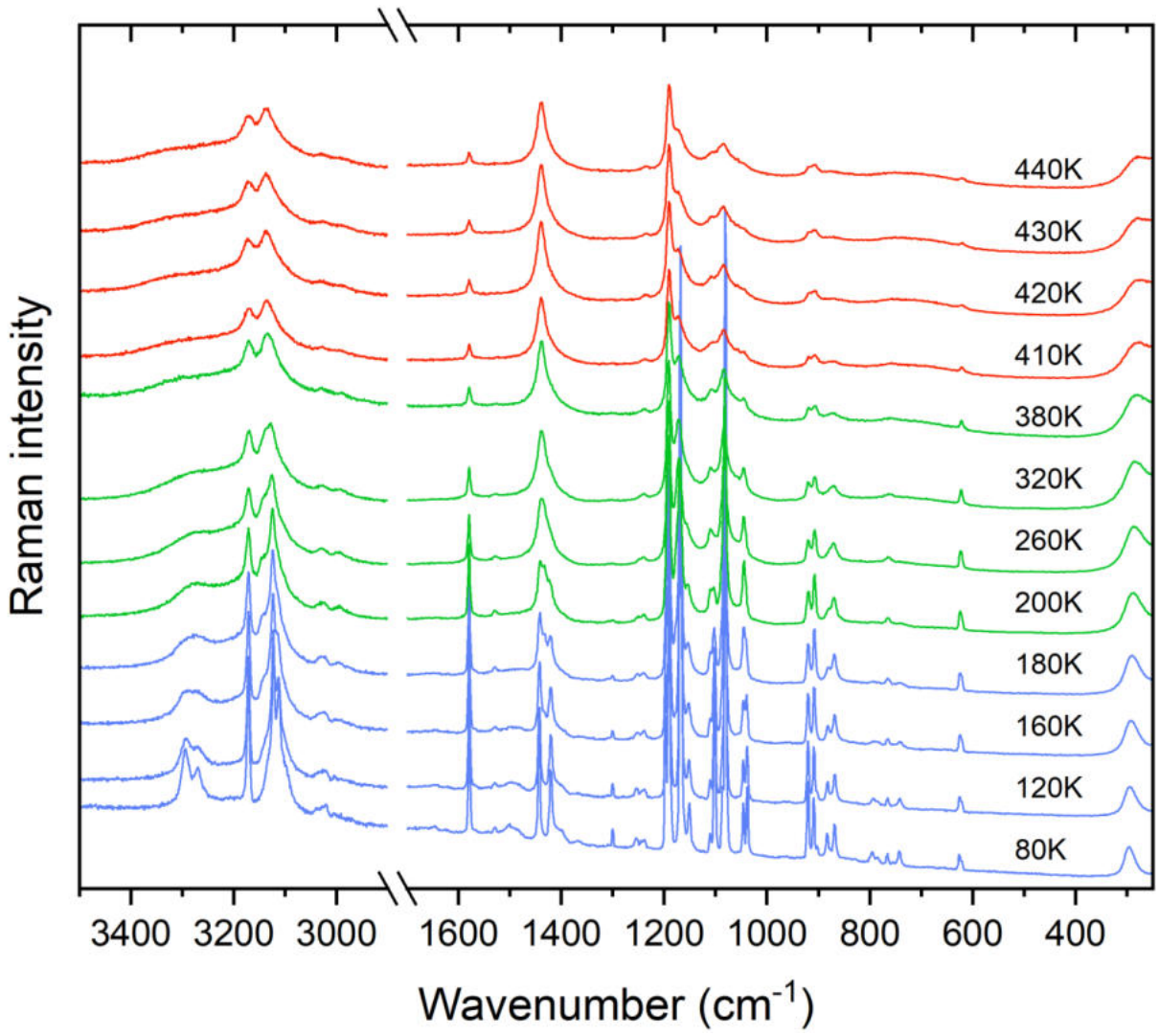


Figure S12. Raman spectra of IM_2PbBr_4.

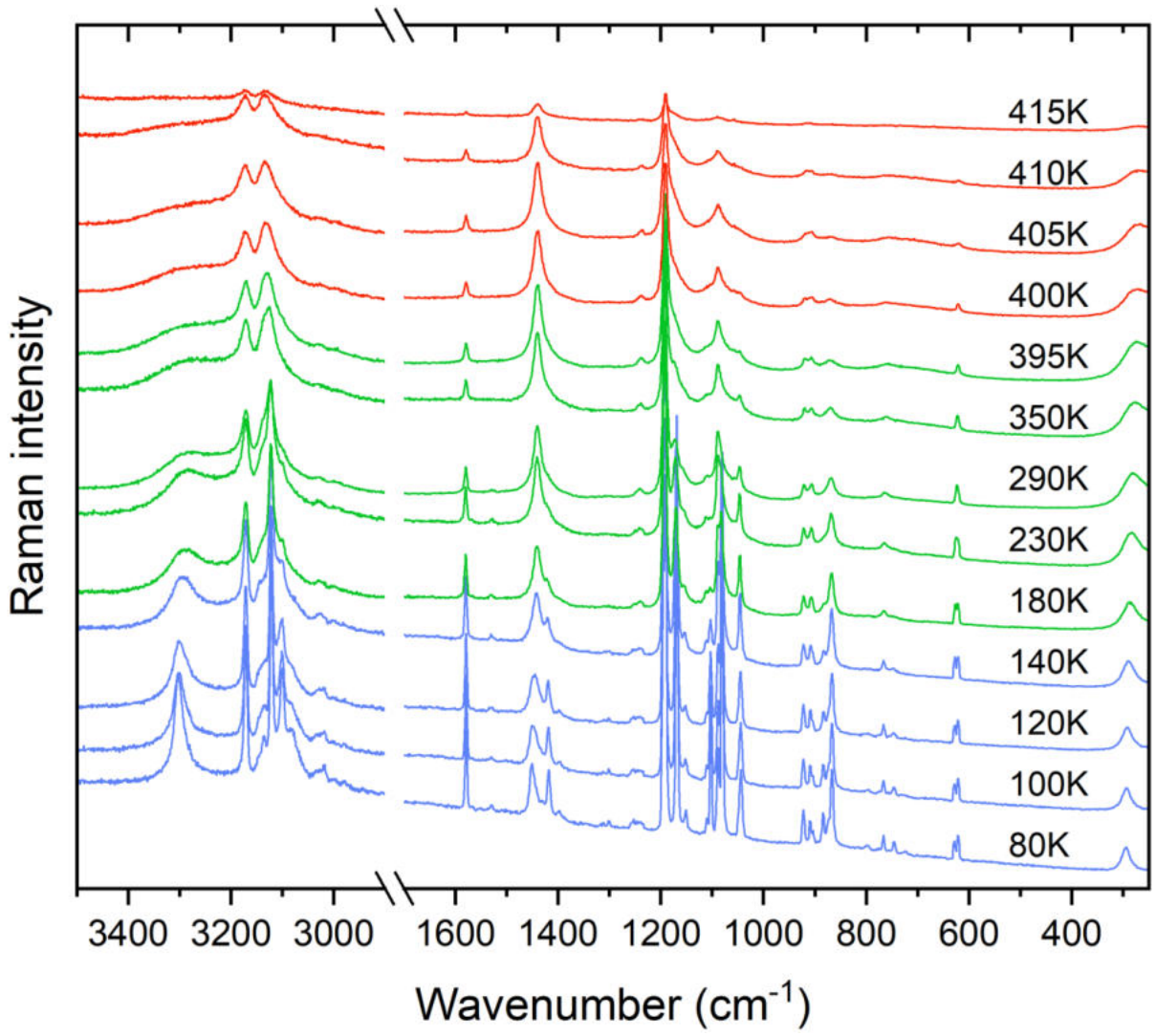


Figure S13. Raman spectra of IM_3PbBr_5.

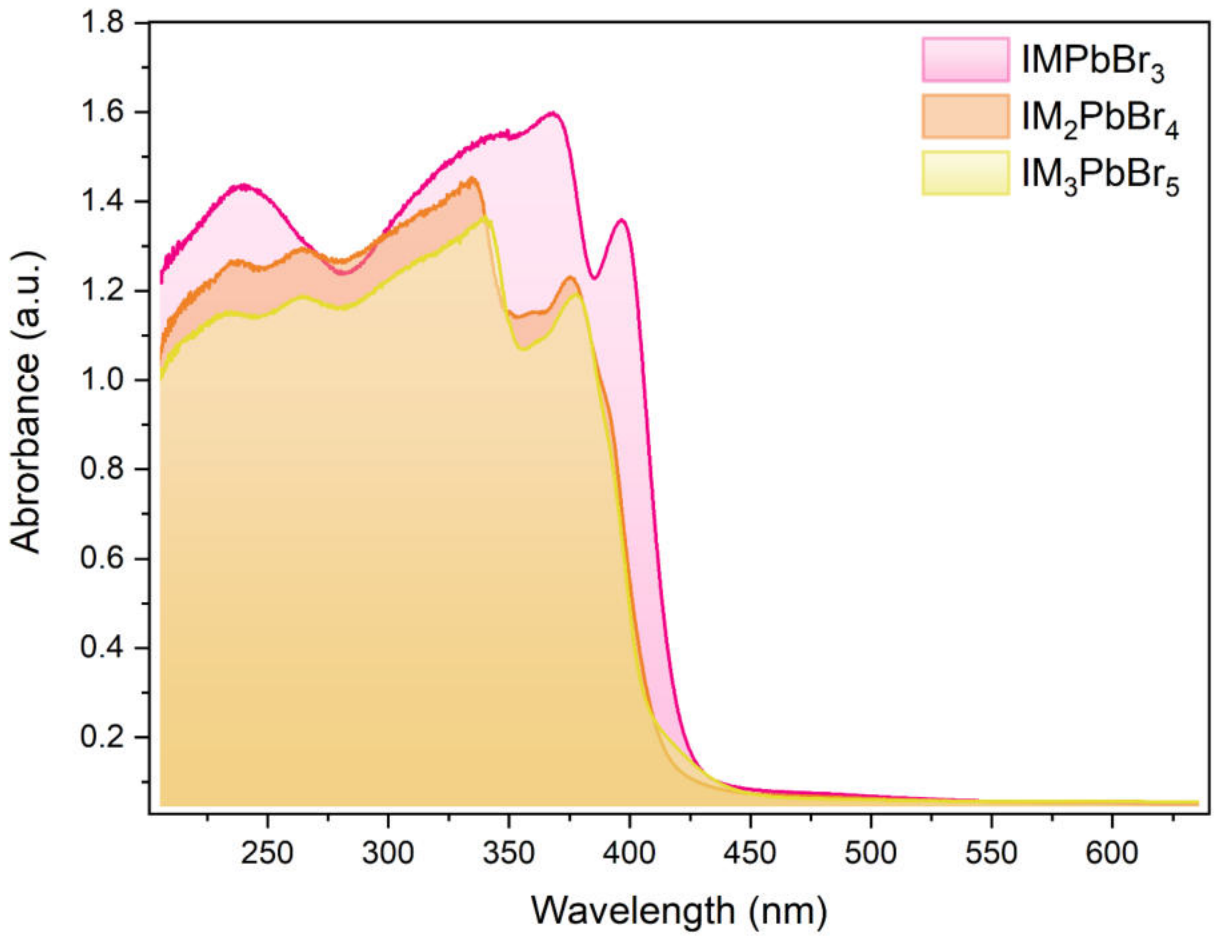


Figure S14. Diffuse reflectance spectra of $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5 recorded at room temperature.

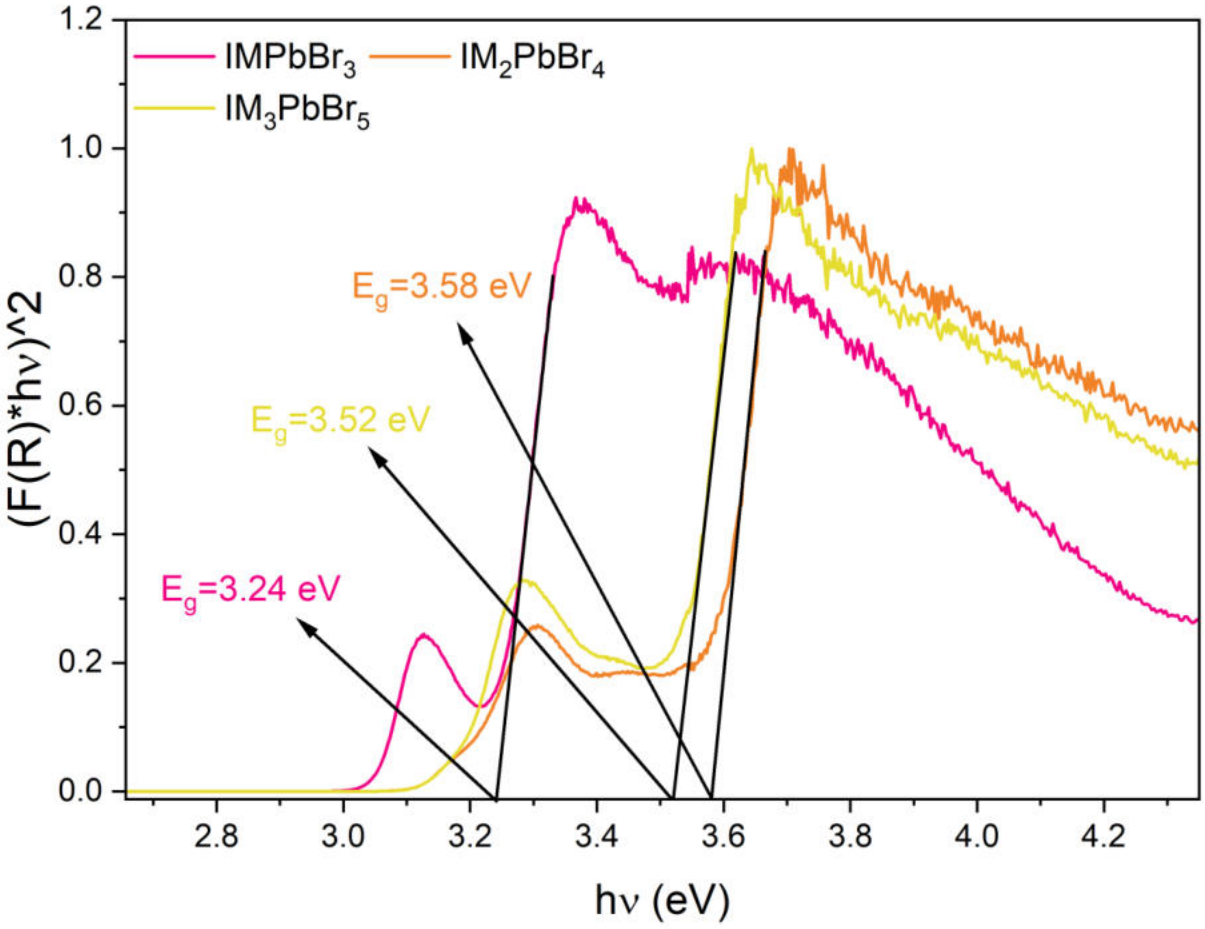


Figure S15. Energy band gaps of the investigated compounds determined using Kubelka-Munk notation.

120

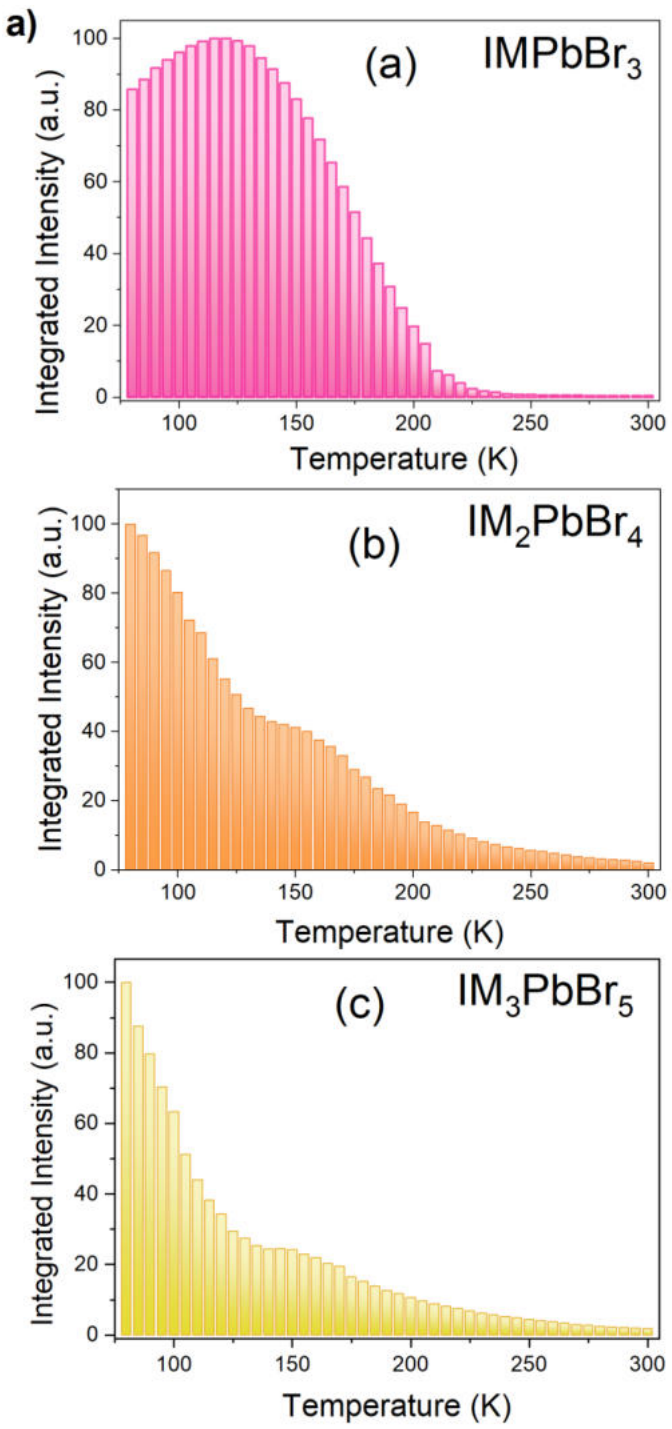


Figure S16. Changes of integrated intensity of PL for (a) $IMPbBr_3$, (b) IM_2PbBr_4 and (c) IM_3PbBr_5 with increasing temperature.

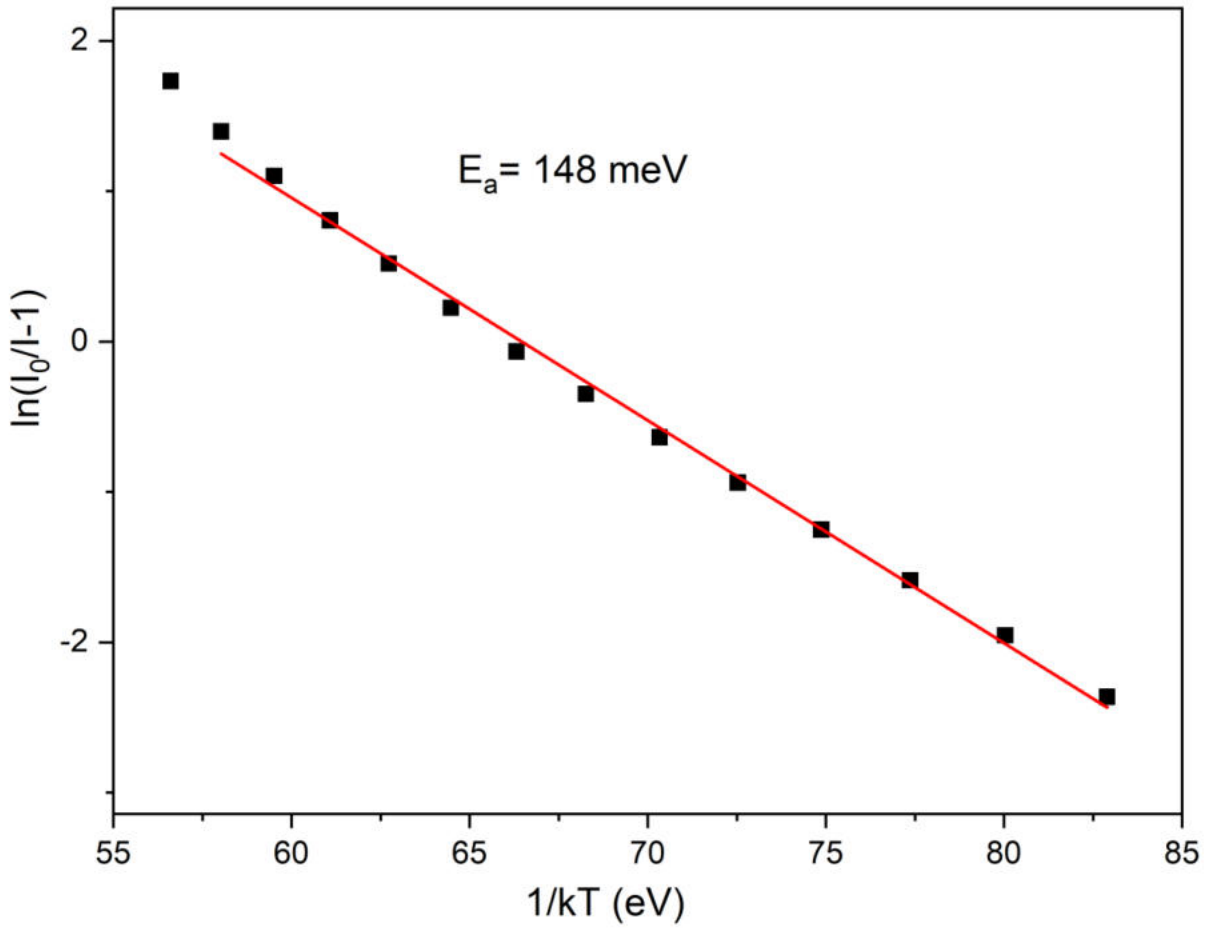


Figure S17. Energy activation for thermal quenching of $IMPbBr_3$.

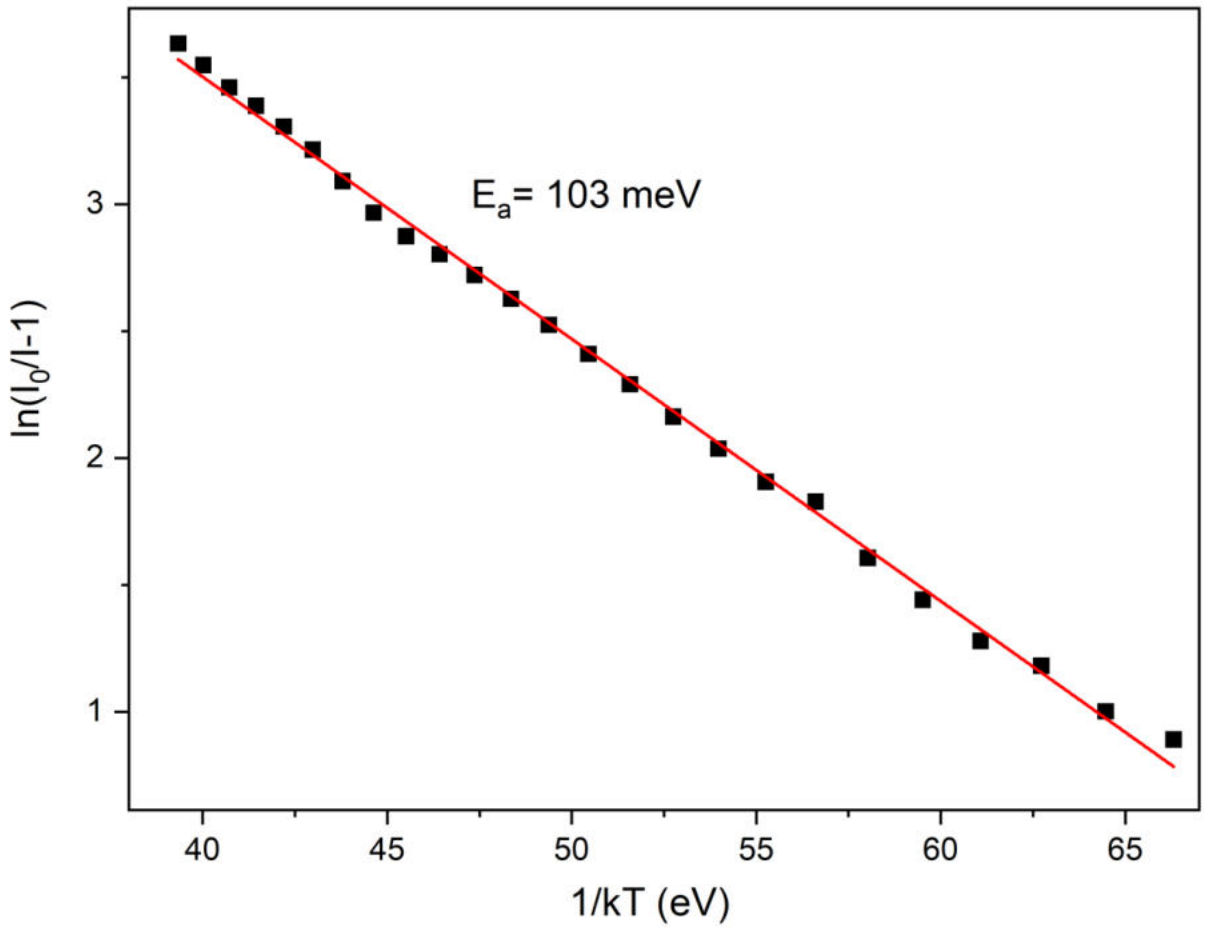


Figure S18. Energy activation for thermal quenching of IM_2PbBr_4.

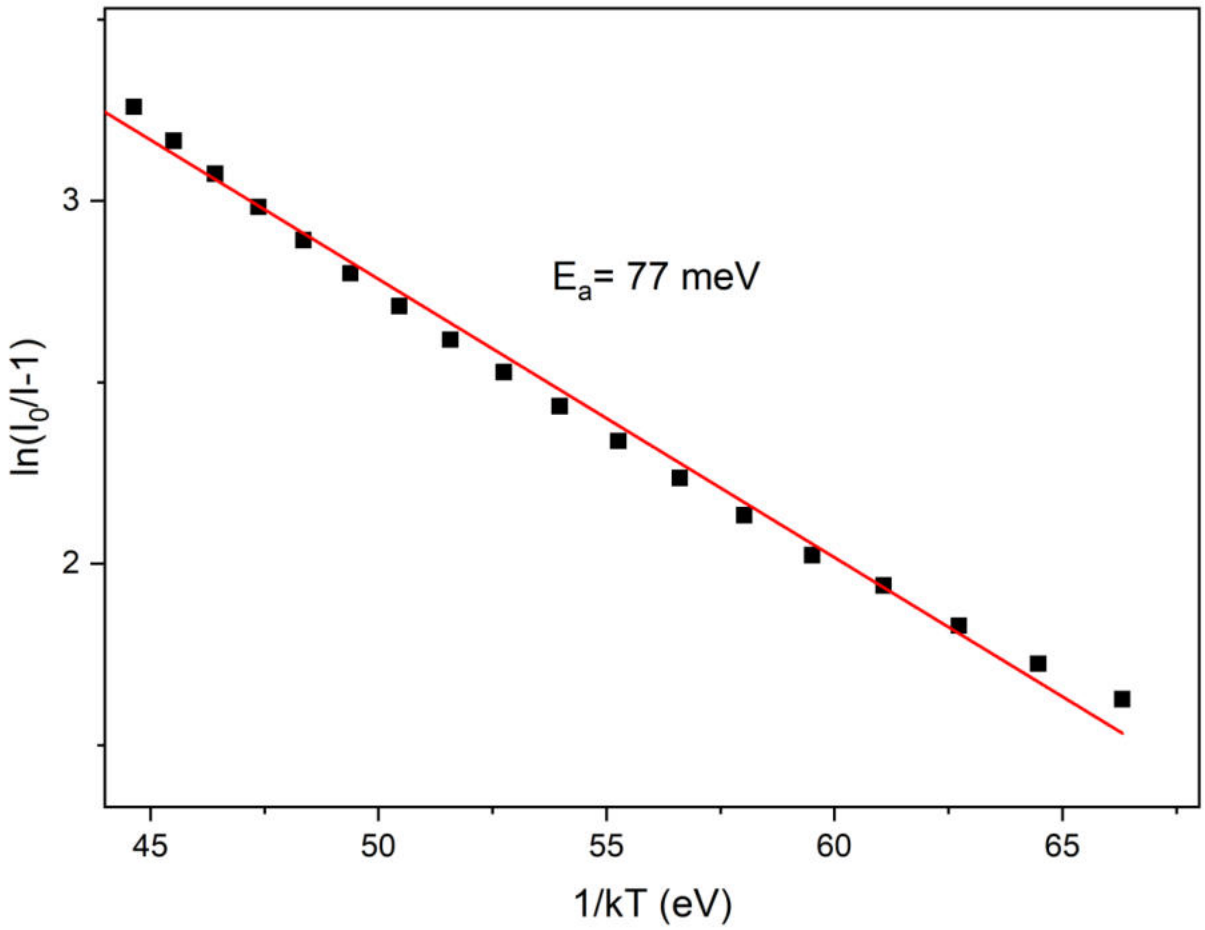


Figure S19. Energy activation for thermal quenching of IM_3PbBr_5.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 341 (2025) 126388

Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A:
Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.journals.elsevier.com/spectrochimica-acta-part-a-molecular-and-biomolecular-spectroscopy

Insight into the mechanisms of phase transitions in imidazolium lead bromides with varying dimensionality: A comparative vibrational study

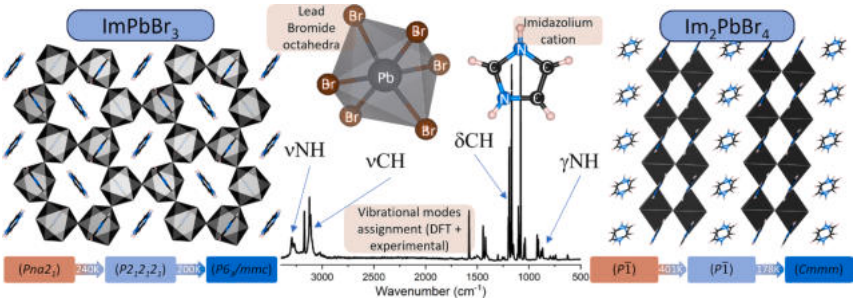
S. Smółka [a,*], E. Kucharska [b], M. Ptak [a]

[a] Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland
[b] Department of Bioorganic Chemistry, Wroclaw University of Economics and Business, Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław, Poland

HIGHLIGHTS

- Phase transitions in $IMPbBr_3$ occur via order–disorder dynamics of imidazolium cations.
- IM_2PbBr_4 undergoes displacive phase transition driven by hydrogen bond reorganization.
- Comprehensive vibrational band assignment supported by DFT calculations.
- Vibrational spectroscopy reveals coupling between organic and inorganic sublattices.
- Structural dynamics influence the properties of hybrid perovskites.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Imidazolium
Organic–inorganic hybrid
Perovskite
Bromide
Phonon
DFT

ABSTRACT

The phonon properties of imidazolium lead bromide perovskites, $IMPbBr_3$ and IM_2PbBr_4, were investigated using temperature-dependent infrared (IR) and Raman spectroscopy, supported by density functional theory (DFT) calculations and factor group analysis (FGA). Theoretical modeling of the imidazolium cation (IM^+) and its neutral counterpart (IM) enabled accurate vibrational band assignment to molecular vibrations, providing deeper insight into spectral changes across phase transitions. $IMPbBr_3$ adopts a 4H-hexagonal perovskite structure, and upon heating (cooling), undergoes two structural changes at 221 (200) and 243 (240) K, transitioning from an orthorhombic ($Pna2_1$) through intermediate $P2_12_12_1$ and subsequently to a high-temperature hexagonal ($P6_3/mmc$) phase. IM_2PbBr_4, which adopts a one-dimensional double-chain structure ($P\bar{1}$), undergoes an isosymmetric displacive phase transition at 185 (178) K, followed by a transition to a disordered orthorhombic ($Cmmm$) phase at 407 (401) K. Raman and IR studies showed that $IMPbBr_3$ transitions involve mainly IM^+ ordering, orientational changes, and $PbBr_6$ octahedral deformations in the low-temperature phase. On the other hand, IM_2PbBr_4, apart from order-disorder mechanism, exhibits a displacive phase transitions primarily driven by hydrogen bond reorganization and octahedral *trans*-angular distortion. These insights contribute to a better understanding of organic–inorganic coupling effects and the role of cation dynamics in hybrid perovskites in terms of various dimensionalities and chemical architecture.

* Corresponding author.
E-mail address: s.smolka@intibs.pl (S. Smółka).

https://doi.org/10.1016/j.saa.2025.126388
Received 6 March 2025; Received in revised form 5 May 2025; Accepted 10 May 2025
Available online 15 May 2025
1386-1425/© 2025 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

1. Introduction

Many metal–organic framework (MOF) compounds have recently been widely studied for their unique optoelectronic properties. Among them, one of the significant appears to be three-dimensional (3D) halide perovskites with the general chemical formula ABX_3, in which A is an organic cation (usually protonated amine), B denotes a metal cation (*e.g.*, Pb^{2+}, Sn^{2+}), and X is a halide anion (Cl^-, Br^-, I^-), [1–3]. The A-site cations in the 3D structure are confined to the small cubo-octahedral cavity in the metal-halide sublattice, which is arranged in the corner-shared BX_6 octahedra [4]. For now, only four moieties have been reported as organic cations that meet the requirements for obtaining the bulk 3D perovskite lattice, *i.e.*, methylammonium (MA^+) [5,6], formamidinium (FA^+) [5,6], methylhydrazinium (MHy^+) [78], and aziridinium (AZR^+) [9–11].

The majority of organic cations are too large to fit into the 3D network, resulting in the formation of structures with lower dimensionality [12]. Hence, A-site cations can more freely assemble between the inorganic layers, resulting in a more diversified platform for chemical tuning [13,14]. Lower-dimensional compounds, in comparison to their 3D counterparts, still exhibit unique optoelectronic properties as well as additional ones such as higher thermodynamic stability and moisture resistance [15,16]. The number of their representatives still grows due to easy synthesis methods and the possibility of tuning their properties by replacing the organic cations, metal ions, or ligands. They tend to be more flexible in terms of possible applications. Photoluminescence properties can be tuned by varying the composition of the inorganic or organic components, which can result in changes in the bandgap, emission intensity, and wavelength. For example, in 2D perovskites, quantum well width can be tuned by choosing proper organic spacer cations or by regulating the number of inorganic layers [17,18]. One-dimensional (1D) organic–inorganic hybrid materials also possess unique electronic and optical properties such as structural flexibility and tunable photoluminescence properties [19–21].

Proper chemical adjustments can result in the creation of devices with desirable properties. However, additional dimensions of device functionality can be acquired through the occurrence of order–disorder phase transitions (PTs) induced by external stimuli, such as temperature or pressure. This is especially beneficial when PT results in significant changes, like shifting from centrosymmetric to non-centrosymmetric point groups or when the character of photoluminescence changes rapidly [22,23].

As for other semiconductors, the mechanical and optoelectronic properties are strongly influenced by lattice vibrations. There is a consensus that the optoelectronic properties of lead halide perovskites are the result of electron–phonon coupling [24,25]. This interaction could be modified through distortion of the Pb − X framework caused by inorganic cations present in the compound. Such coupling often occurs during temperature or pressure changes or structural PT, and it is strongly affected by cation parameters such as shape, size, stiffness, and ability to form hydrogen bonds (HBs) or dipole moment value [26].

Therefore, to understand the electronic properties of hybrid perovskites, detailed knowledge of their phonon properties in a broad temperature range, including the PT range, is necessary. IR and Raman spectroscopy appear to be beneficial methods due to their high sensitivity to local structural changes involving the dynamics of light atoms responsible for the formation of HBs, which seems to be most important for interaction with inorganic (metal-halide) subnetworks.

The imidazole molecule and its derivatives are very attractive cations for the design of hybrid materials, mostly to improve the conversion efficiency of associated solar cells [27,28]. To date, only a few halide perovskite compounds containing imidazolium cation (IM^+) have been discovered. $IMPbI_3$ showcased moisture resistance and a broad emission, which could be attributed to the presence of self-trapped excitons [29]. $IMPbBr_3$ was first reported by C. Elliott *et al.* [30]; however, optoelectronic properties were first reported in our previous paper [31]. Dielectric studies reveal that $IMPbBr_3$ is a switchable dielectric material. In this study, we also reported other compounds IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5. The $IMPbBr_3$ compound crystallizes in a pseudo-perovskite 3D hexagonal structure. However, IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5 adopt chain-like architecture: double-chain structure with edge-sharing octahedra (IM_2PbBr_4) and single-chain structure with corner-sharing octahedra (IM_3PbBr_5).

Because the phonon properties of recently discovered $IMPbBr_3$ and IM_2PbBr_4 compounds are still not fully understood, herein, we present in-depth vibrational analysis of the aforementioned IM-based compounds. We decided to perform temperature-dependent studies for both IR and Raman spectroscopy to provide a deeper insight into structural changes in these compounds. In the discussion, we especially focus on the role of the IM^+ cation ordering in the PT mechanisms. We also conducted a factor group analysis to obtain deep insight into that note. Our findings were supported by quantum chemical calculations performed for the isolated imidazole (IM) molecule and its cation (IM^+). The precise assignment of vibrational bands based on calculations is also discussed.

2. Materials and methods

2.1. Synthesis of materials

Single crystals of $IMPbBr_3$ and IM_2PbBr_4 were obtained according to the procedure used in our previous studies, and therefore details for the synthesis method were provided in the previous paper [31]. In a nutshell, to synthesize the mentioned compounds, imidazole and lead bromide ($PbBr_2$) were dissolved in hydrobromic acid (HBr) with different stoichiometry ratios. Such clear solutions were left for the crystallization process. After one week, crystals were harvested and dried at RT.

2.2. Experimental details

The room-temperature (RT) mid-IR (4000–675 cm^{-1}) and far-IR (400–50 cm^{-1}) transmittance spectra with a 2 cm^{-1} resolution were measured using a Nicolet iS50 FTIR spectrometer in a KBr pellet and nujol mull, respectively.

The temperature-dependent IR measurements in the range of 80–400 K for $IMPbBr_3$ and 80–440 K for IM_2PbBr_4 were performed on a Nicolet iN10 IR microscope. The temperature, with stability up to 0.1 K, was controlled using a Linkam cryostat cell THMS600 stage equipped with ZnSe windows.

The RT polycrystalline Raman spectra in the 3500–50 cm^{-1} range and with 2 cm^{-1} resolution were collected using a MultiRAM FT-Raman spectrometer equipped with a Nd:YAG laser operating at 1064 nm.

The temperature-dependent Raman spectra of $IMPbBr_3$ (80–300 K) and IM_2PbBr_4 (80–440 K) single crystals (3500–250 cm^{-1}) were measured using a Renishaw inVia Raman spectrometer, equipped with a confocal DM2500 Leica optical microscope and a laser operating at 488 nm. The temperature was controlled using the same cryostat as used in IR measurements, but the windows were changed to quartz. The temperature-dependent low-wavenumber Raman spectra (400–10 cm^{-1}) were measured using the same spectrometer but equipped with an Eclipse edge filter and excitation at 830 nm.

2.3. Quantum chemical calculations

The geometry optimization of the molecular structure of imidazole molecule and imidazolium cation was performed with the use of the Gaussian 16 program package [32]. All calculations were performed using density functional three-parameters hybrid (B3LYP) methods [33–35] with the 6-311G(2d,2p) [36,37] basis set starting from the X-ray geometry [31]. The harmonic and anharmonic wavenumbers were also calculated. The calculated harmonic frequencies were scaled using

scaling factors (0.96 and 0.98) to correct the evaluated wavenumbers for vibrational anharmonicity and deficiencies inherent to the used computational level. The Potential Energy Distribution (PED) of the normal modes among the respective internal coordinates was calculated for studied compounds using the BALGA program [38]. The data from DFT calculations were introduced to the BALGA program. The theoretical Raman intensities were calculated using the Chemcraft computer program [39]. This program was also used for the visualization of molecules.

3. Results and discussion

3.1. Crystal structures, phase transitions and geometry optimization

For an understanding of the phonon properties of $IMPbBr_3$ and IM_2PbBr_4, their structural and thermal properties should be briefly reviewed. Fig. 1 presents crystal structures as well as the reported PT temperatures [30,31]. At low temperatures (LT phase), $IMPbBr_3$ adopts orthorhombic $Pna2_1$ symmetry. Two crystallographically inequivalent IM^+ cations are present, both exhibiting two types of hydrogen bonding. For each cation, one NH group engages in forming of one stronger N–H···Br interaction (H···*A* bond length 2.61Å), whereas the second one remains more weakly bonded (H···*A* 2.91Å, respectively). $IMPbBr_3$ experiences two PTs during heating. At 221 K (T_2), it transforms to another orthorhombic structure ($P2_12_12_1$), in which there are four inequivalent IM^+ cations with varied degrees of mobility, but the electron densities of the N and C atoms in the aromatic ring are distinguishable. Moreover, part of the IM^+ cations changes orientation. At 243 K (T_1), crystal transforms to the high-temperature (HT) hexagonal $P6_3/mmc$ phase with disordered IM^+ cations. In this phase there are two types of IM^+ cations, one has the high ability to freely rotate in the structure, and the other is more restricted and can move in plane (see Fig. 1a) [31].

IM_2PbBr_4 in the LT phase ($P\bar{1}$) is composed of $[PbBr_4^{2-}]_\infty$ double edge-sharing chains of $PbBr_6$ octahedra propagating along direction *a* and two types of ordered IM^+ cations (see Fig. 1b). When heated, the crystal undergoes a displacive PT at 185 K (T_2) with no change of symmetry to intermediate phase; however, the IM + cations exhibit higher movement ability than in phase III. Finally, at 407 K (T_1), crystal structure transforms to the HT orthorhombic *Cmmm* phase with substantially disordered organic cations with two different type of disorder. [31]. The geometry of inorganic chains is comparable in the HT and intermediate phases, but experiences a strong deformation at T_2, including strong bend of the Br–Pb–Br trans angles induced by strengthening hydrogen bonds [31].

The experimental LT structure of IM^+ was further used as input to optimize the geometry of the isolated cation and the neutral IM molecule. The calculated bond angles and bond lengths are compared in Tab. S1 (Supplementary Information). The numbering of atoms for IM and IM^+ is presented in Fig. S1. The experimental values were taken for the ordered LT phases, and the values for all independent cations in the cells were averaged. A very good agreement (error less than 3.85 %) can be seen in the calculated and experimental bond lengths and angle values,

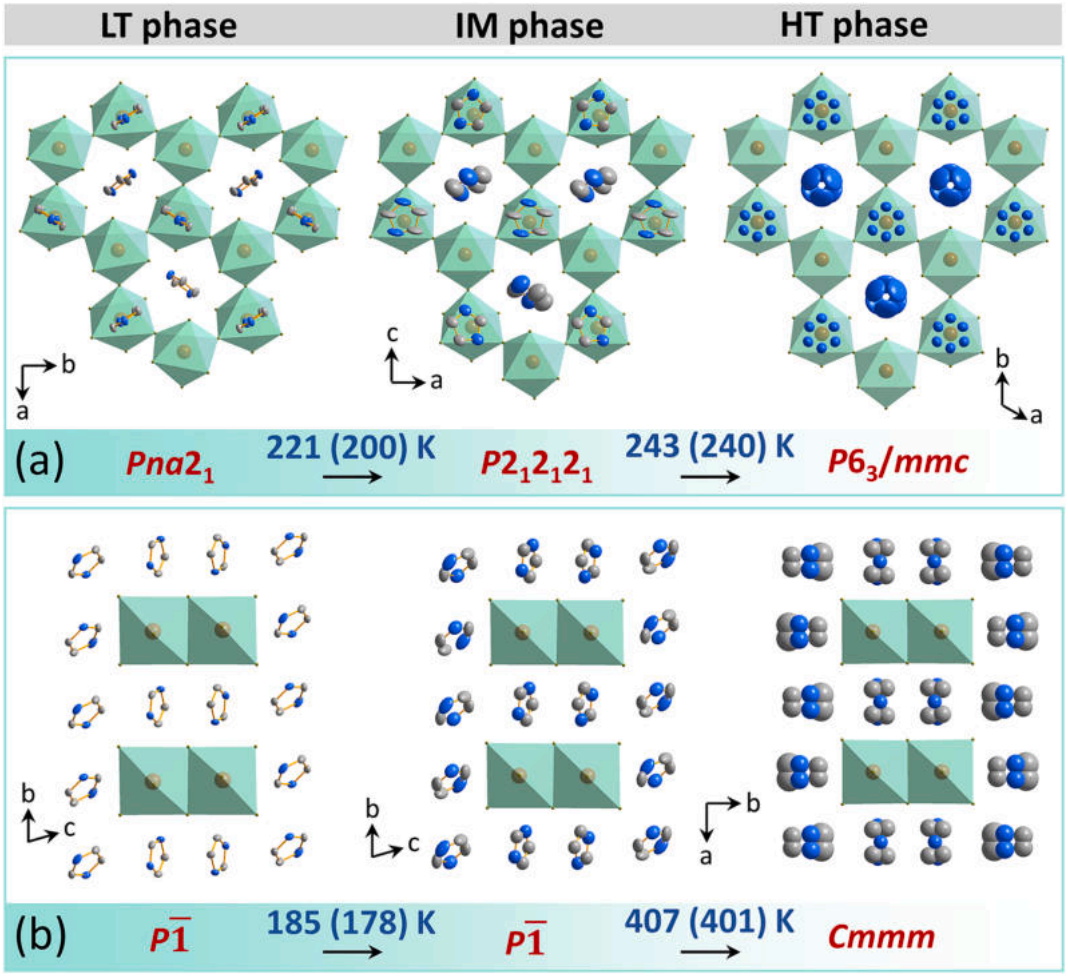


Fig. 1. The comparison of phase transitions and reported crystal structures reported for (a) $IMPbBr_3$ and (b) IM_2PbBr_4; temperatures of PTs are given for heating (cooling) runs [31]; N atoms depicted in blue and C atoms in grey; H atoms omitted for clarity. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

except when considering H atoms (errors an order higher, up to 14.87 %). This is as expected, since the positions of the H atoms were not inserted based on electron density maps [31].

3.2. Selection rules and factor group analysis

The isolated IM molecule has 21 degrees of freedom, which may be divided into 9 stretching, 6 bending (in-plane), and 6 torsion (out-of-plane) vibrations. The stretching ones (ν) are essentially defined as νNH, 3 × νCH and 5 × ν_ϕ (ring stretching). The bending (δ) vibrations are classified as δNH, 3 × δCH and 2 × δ_ϕ (in-plane ring deformation). The torsional (γ) vibrations are represented by γNH, 3 × γCH and 2 × γ_ϕ (out-of-plane ring deformation). The additional proton in IM^+ raises degrees of freedom to 24, leading to the presence of additional stretching (νNH^+), bending (δNH^+), and torsional (γNH^+) modes. Summarizing, isolated IM^+ has 17 in-plane and 7 out-of-plane vibrations.

Tabs. S2 and S3 provide simplified factor group analysis for all phases of the three investigated crystals, while Tab. S4 summarizes the expected number of IR and Raman bands. Having all the symmetries of vibrational modes, it can be noticed for $IMPbBr_3$ that the LT → Intermediate phase transition is associated with doubling the number of IR and Raman bands (Tabs. S2 and S4). Despite the fact that the number of modes for the HT phase is unknown, the subsequent PT (intermediate phase → HT phase) is likely to be connected with a substantial decrease in vibrational bands due to a strong increase in symmetry, resulting in the presence of silent and/or degenerated bands. The features of the IM_2PbBr_4 crystal are different, *i.e.*, the LT → intermediate phase PT is not related to the change in number of bands; however, the second transformation (intermediate phase → HT) is associated with the increase of symmetry and reduction of Raman- and IR-active vibrational modes (Tabs. S3 and S4).

3.3. Quantum chemical calculations

Although quantum chemical calculations of normal vibrations for the imidazole molecule are available in the literature, they were performed many years ago [40–42]. Therefore, we decided to repeat and complete them with calculations for the IM^+ cation, which, to the best of our knowledge, have never been done before for an isolated cation. Fig. S2 demonstrates a comparison of calculated IR spectra of IM and IM^+ in harmonic and anharmonic approximations, as well as Raman spectra. The calculated wavenumbers and potential energy distributions (PEDs) are listed in Tab. S5. For the imidazole molecule and its cation, energies of vibration in anharmonic approximations higher than 3450 cm^{-1} originate from the νNH (νNH^+) modes. Bands observed in the 3186–3123 cm^{-1} are purely associated with the νCH modes. The ring stretching (ν_ϕ) vibrations for IM contribute strongly to bands located in the 1136–1054 cm^{-1} (46–89 %) and 1526–1329 cm^{-1} (54–65 %) ranges. For IM^+, they are slightly upshifted to the 1194–1044 cm^{-1} (50–75 %) and 1596–1427 cm^{-1} (39–67 %) regions. For the δNH vibrations of IM, the highest PEDs are calculated for bands at 1068 (24 %), 1121 (13 %) 1388 (38 %), and 1526 cm^{-1} (18 %). Their counterparts for the IM^+ cation are upshifted to 1087 (11 %), 1176 (11 %), 1194 (10 %), 1427 (28–30 %), 1431 (12–13 %), and 1596 cm^{-1} (15 %). The δCH vibrations for IM and IM^+ are mainly coupled to ring stretching vibrations. These vibrations more intensely contribute to the bands at 1260 and 1470 cm^{-1} for IM and at 1109, 1176, 1314, and 1533 cm^{-1} for IM^+. The ring in-plane deformations (δ_ϕ) are expected in the narrow ranges of 922–900 cm^{-1} for IM and 934–914 cm^{-1} for IM^+.

According to DFT calculations, the out-of-plane deformational modes (γ) cover bands located below 878 cm^{-1}. For IM, all three types are well separated and observed at 494 cm^{-1} (γNH), in the 673–633 cm^{-1} range (γ_ϕ), and between 857 and 721 cm^{-1} (γCH). For IM^+, they are more coupled and shifted. The strongest upshift, caused by protonation, is evidenced for γNH^+ modes (712–661 cm^{-1}). The γCH modes are up-shifted (878–754 cm^{-1}), while the γ_ϕ modes are down-shifted and exhibit the strongest contribution to bands at 618 and 621 cm^{-1}.

3.4. Assignment of bands

In order to follow the exact character of the change in band positions and widths caused by PTs, it is essential to understand the origin of each band on the IR and Raman spectra. The proposed assignments, based on our DFT calculations, are presented in Tab. S6. The calculated wavenumbers for internal vibrations are in good agreement with experimental spectra (see Fig. S3), except for strongly down-shifted bands corresponding to stretching vibrations of the N − H group due to the presence of HBs in the bromide crystals.

The assignment of lattice vibrations is more complicated because they cannot be predicted by a single-molecule calculation. Literature data provide information that translations (T') for pure imidazole crystal contribute to Raman (IR) bands observed at 45, 75–80 (89), 114 (103), and 172 (179) cm^{-1}, while librational modes (L) are expected to contribute to Raman (IR) bands at 150 (142), 88–92 (114), and 57 (62) cm^{-1} [43].

The vibrations of the inorganic sublattice, divided in general into stretching and bending, are expected to be observed between 119–242 and 52–71 cm^{-1}, respectively; therefore, two main bands below 150 cm^{-1} were assigned in this manner [44].

3.5. Temperature-dependent IR and Raman studies of $IMPbBr_3$

The temperature-dependent Raman and IR spectra of $IMPbBr_3$ are presented in Fig. 2. At 80 K, most of the IR and Raman bands are narrow, indicating that IM^+ cations are well-ordered. Upon heating, two qualitative changes are observed, confirming the presence of two PTs. However, these differences are much more apparent on Raman spectra. Due to the non-zero laser-induced heating of the sample, the observed changes occur at slightly lower temperatures compared to DSC [31]. At 200 K (T_2), many sudden changes occur, indicating the first-order nature of this PT. The most prominent changes in Raman and IR spectra involve down- or upshifts, merging, broadening, intensity drop, and changes in the mutual intensity of bands. Upon further heating, at 240 K (T_1), the most significant changes include additional widening of bands combined with a subsequent drop in intensity or variation or an emerging difference in relative intensities. For this PT, a very pronounced change in intensity occurs for Raman bands in the 1130–1050 cm^{-1} range. The abrupt nature of the changes also confirms that the transformation is also discontinuous.

To understand the dynamic behavior of organic cations in the crystal structure, selected bands were fitted using Lorentzian curves to plot the positions and FWHMs (full width at half maximum) as a function of temperature. The results are presented in Figs. 7, S6, and S7.

3.5.1. Internal vibrations of IM^+

Fig. 3 presents the fit results for the bands involving the movements of NH and NH^+ groups in the aromatic ring. They are the most important because they contribute to the creation of HBs with the inorganic subnetwork, and these interactions usually play a significant role in PT mechanisms. The maximum of the Raman contour corresponding to stretching NH modes downshifts by 21.1 cm^{-1} at T_2, indicating that the network of HBs is rearranged in the intermediate phase (see Fig. 3a). This shift is connected with the partial reorientational changes of cations affecting HB network.

Surprisingly, these bands do not narrow until 80 K. The same occurs on IR spectra; the visible shift is weaker due to the nature of bands involving HBs, causing usually stronger broadening compared to Raman bands. Similarly, bands associated with out-of-plane NH/NH^+ vibrations near 680 cm^{-1} remain broad even at 80 K (Fig. 3c). The changes at T_1 are hardly noticeable in the temperature characteristics of the bands associated with the amino groups.

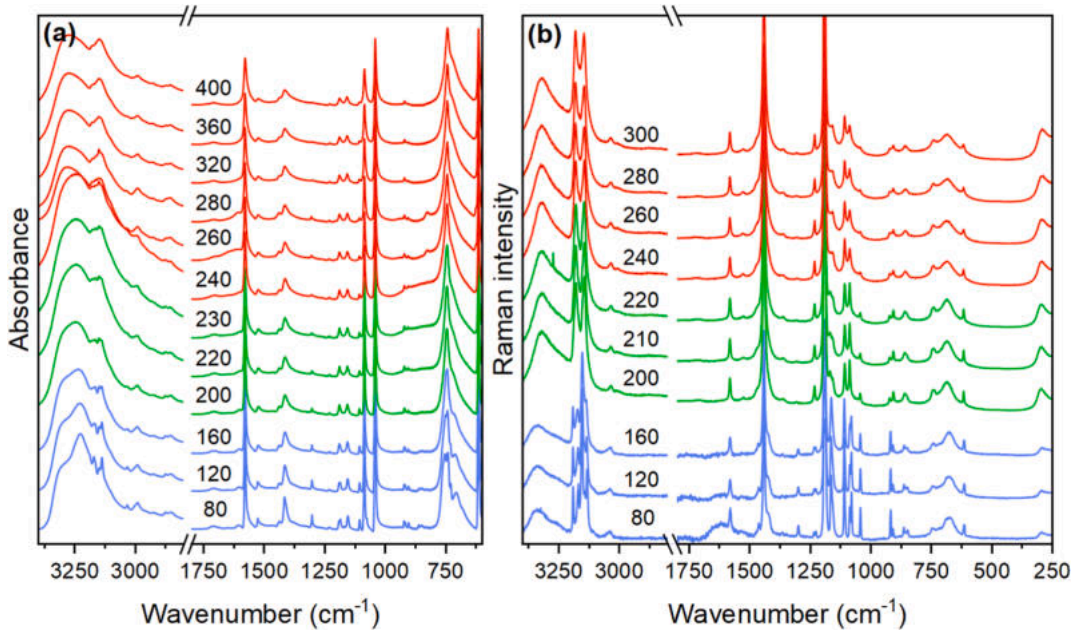


Fig. 2. Temperature-dependent IR (a) and Raman (b) spectra of $IMPbBr_3$.

Such a weak temperature narrowing of some bands was previously observed for 3D hybrid lead halides containing MA^+, FA^+, AZ^+, and MHy^+ cations, despite the well-ordered organic cations in the LT phase [7,8,45,46]. These modes, observed at 490–468, 328–308, and 249–240 cm^{-1} for Cl, Br, and I analogues [7,8,45–49], were previously assigned to so-called cage or torsional modes [7,8,45,46,50]. Their position in the 3D crystal structure is heavily dependent on the halide ion. Based on published results, the IR and Raman bands found for $IMPbBr_3$ near 680 cm^{-1} are attributed to have a substantial contribution from the cage-like mode. However, the nature and thermal behavior of this mode for $IMPbBr_3$ are likely to vary due to different crystal structures and the fact that the IM^+ cations are stiffer and have geometric limitations in the lead-bromide environment.

In contrast to the above-mentioned bands, those corresponding to in-plane bending NH/NH^+ vibrations show the expected broadening with increasing temperature (Figs. 2 and 3b). Furthermore, the FWHM increases by 2.4 and 2.9 cm^{-1} at T_1 and T_2, respectively.

Further analysis concerns in-plane and out-of-plane CH vibrations demonstrated in Fig. S4a. In the LT phase, there are two Raman doublets corresponding to CH stretching vibrations separated by 20–21 cm^{-1}. It is consistent with structural data, showing two crystallographically distinct IM^+ cations [31]; each of them has two types of CH bonds in the aromatic ring. At T_2, both Raman bands merge and broaden, indicating averaging the vibration frequencies for both types of cations governed by the higher degree of freedom in the intermediate phase. Upon further heating, no significant changes are observed at T_1, confirming previous hypothesis that the structure of the intermediate phase can also be disordered. Previous DSC data and an increase in dielectric response support this suspicion [31]. Similar conclusions can be drawn by analyzing the thermal evolution of in-plane bending CH modes, exhibiting splitting and shifts at T_2 and their lack at T_1 (see Fig. S4b). The thermal evolution of FWHM shows a clear change in the curve at both T_1 and T_2. The out-of-plane vibrations appear to remain less sensitive to changes during PTs (Fig. S4c).

The remaining IR and Raman bands correspond to highly coupled vibrations of the stiff aromatic ring. Fig. S5a shows the temperature variations of the IR and Raman bands originating from the stretching ring vibrations. Over the entire temperature range studied, shifts are smaller than 1.5 cm^{-1}; however, closer inspection exhibited an interesting feature. The Raman band unusually softens with decreasing temperature, while the IR band exhibits typical hardening. The variety of phonon properties points out that non-equivalent cations experience completely different pathways during ordering.

Figs. S5b-d provide additional important insights, showing that the positions of bands corresponding to the in- and out-of-plane bending CH vibrations are sensitive to PTs occurring at T_1 and T_2. It seems justified, as there is significant reordering or reorientation of cations during both transformations. Fig. 4a demonstrates that on cooling, FWHMs of these bands narrow significantly during both PTs, confirming the nature of both order–disorder transformations, as suggested by previous DSC measurements [31]. The qualitative similarity of the spectrum of the HT and intermediate phase strongly supports this conclusion. It is also worth noting that the mutual ratio of Raman band intensities at 908 and 918 cm^{-1} is a very good indicator of PTs in the $IMPbBr_3$ compound.

3.5.2. *Low-wavenumber Raman spectra*

Fig. 5 demonstrates the thermal evolution of low-wavenumber Raman bands, including lattice modes and internal vibrations of the $PbBr_6$ octahedral units. At 300 K, only two clear bands can be observed at 35 and 133 cm^{-1}, together with three shoulders. The transformation at T_1 causes no majority deformation of octahedra [31], as evidenced by very weak spectral changes. Further temperature lowering causes substantial shifts, narrowing, and splitting of bands, indicating IM^+ cations ordering and a rise in the number of non-equivalent ions in the unit cell. Interestingly, the Raman spectrum at 190 K shows the presence of both intermediate and LT phases, confirming the discontinuous nature of PT.

Because the octahedral units do not deform significantly in the LT phase [31], changes in the Raman spectra can be assigned to changes in the geometry of the voids surrounding the ordered cations connected to the inorganic sublattice by HBs. Recent research suggests that HBs are the primary cause of octahedral deformation in 3D lead halides at low temperatures [51]. The existence of strong enough HBs to freeze cation disorder in the LT phase of $IMPbBr_3$ has to influence the shape of voids containing IM^+ cations as well as phonon characteristics.

3.6. *Temperature-dependent IR and Raman studies of IM_2PbBr_4*

The temperature-dependent Raman and IR spectra of IM_2PbBr_4 are presented in Fig. 6. At 80 K, both IR and Raman bands appear sharp and well-defined, reflecting a full order of the IM^+ cations. With increasing

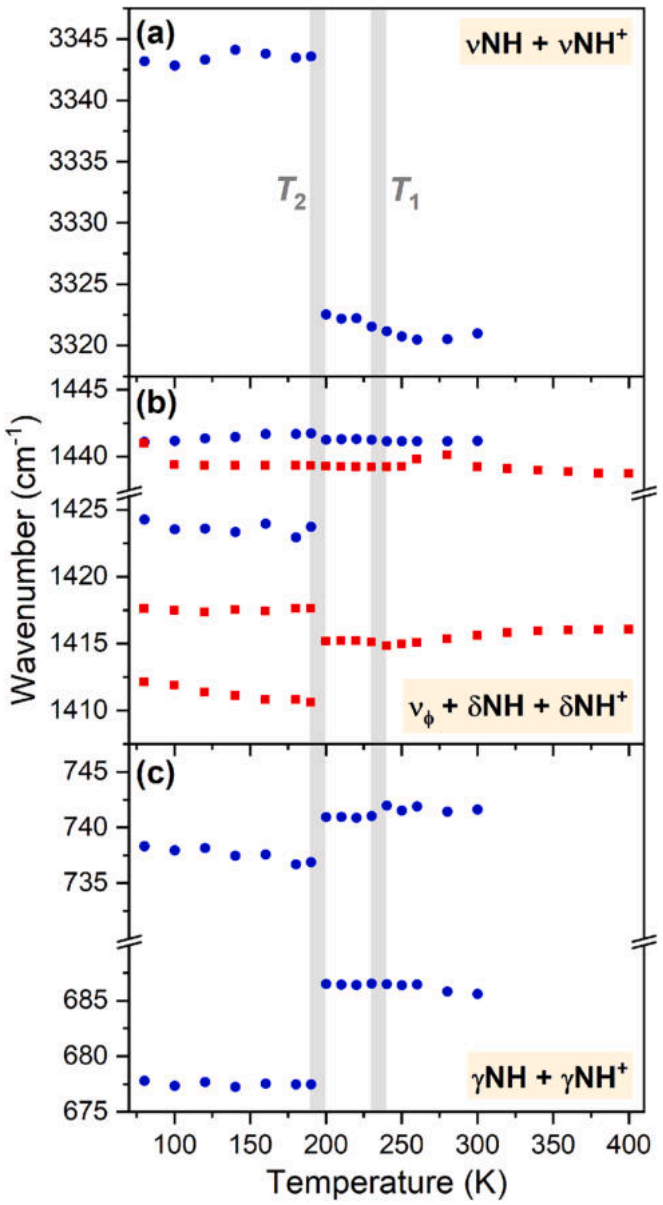


Fig. 3. Temperature evolution of positions (full symbols) and FWHM (open symbols) of selected Raman (blue circles) and IR (red squares) bands of $IMPbBr_3$ corresponding to (a) NH/NH^+ stretching, (b) ring stretching coupled to NH/NH^+ in-plane bending, and (c) NH out-of-plane bending vibrations. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

temperature, two distinct changes are observed, demonstrating the occurrence of two PTs. Notably, these changes are more pronounced in the Raman spectra. In contrast to the previously described $IMPbBr_3$ compound, for IM_2PbBr_4, the phase transition temperatures determined from IR and Raman spectroscopy closely match those obtained from DSC measurements ($T_2 = 185$ and $T_1 = 407$ K) [31]. When heated from the lowest temperatures, the isosymmetric phase transition occurring at T_2 is distinctly evident in the vibrational spectra through several characteristic features, including the merging of bands, a pronounced decrease in band intensity, considerable broadening, and notable shifts, all indicative of significant structural reorganization within the crystal structure. Between T_2 and T_1, the intensity of bands progressively decreases with heating, accompanied by the broadening, reflecting the weakening of IM^+-chains interactions and enhancing mobility of the cation.

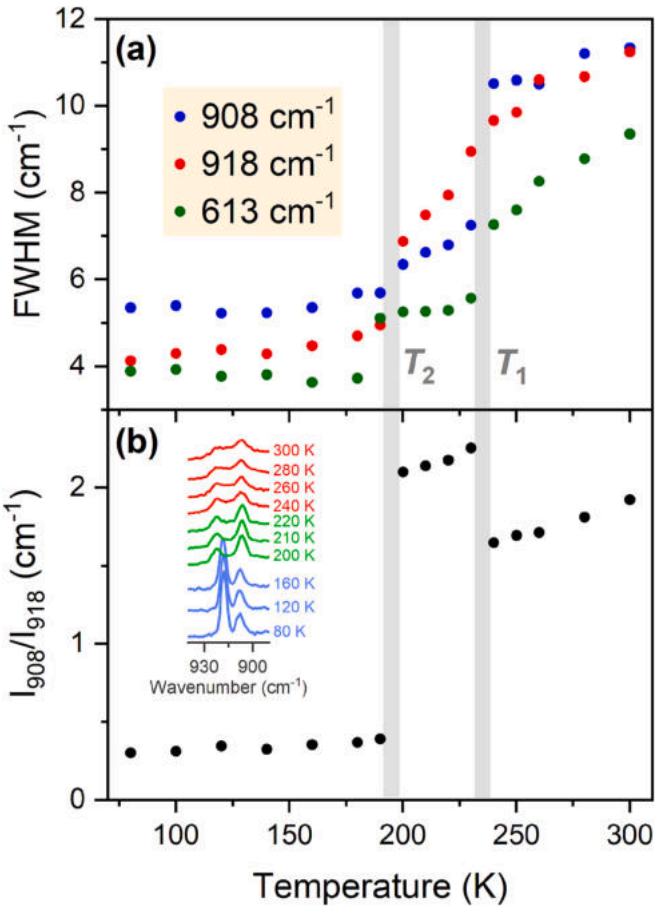


Fig. 4. Temperature evolution of FWHMs of selected Raman bands of $IMPbBr_3$ corresponding to in-plane (908, 918 cm^{-1}) and out-of-plane (613 cm^{-1}) ring bending vibrations (a) together with the variation in intensity ratio between vibrations observed at 908 and 918 cm^{-1} (b); the inset in (b) presents the evolution of Raman spectra observed in 940–890 cm^{-1} range.

The PT at T_1 is significantly less pronounced, with no further observable band merging and other changes visible on spectra at a first glance. In order to properly understand occurring structural changes at T_1 and T_2, selected bands were fitted using the same procedure as for the $IMPbBr_3$ compound (Figs. 7, S6, and S7).

3.6.1. *Internal vibrations of IM^+*

The fit results for the bands associated with NH-related vibrations in IM_2PbBr_4 (Fig. 7) across different temperatures reveal distinct temperature-dependent variations in hydrogen bonding strength. The highest-energy bands (Fig. 7a), linked to NH/NH^+ stretching, exhibit a pronounced shift, indicating temperature-dependent variations in H-bonding environment. At low temperatures, these bands remain sharp and well-resolved, whereas at higher temperatures, the broadening of the Raman bands is so strong that prevents accurate fitting, signaling a weakening of HBs. As the temperature increases, particularly during the LT → intermediate phase PT (T_2) in IM_2PbBr_4, the enhancement of IM^+ molecular motions leads to greater cationic freedom, which directly weakens hydrogen bonding interactions. These two synergistic effects contribute to displacement-driven distortions of Br^- ligands, altering the Br–Pb–Br *trans* angles and deforming of the chains. Notably, the temperature evolution of the NH/NH^+ stretching modes in IR spectra undergoes an abrupt change at T_2, in agreement with DSC results [31].

The NH/NH^+ stretching bands in $IMPbBr_3$ remain broad across all temperatures, whereas in IM_2PbBr_4, they appear sharper at 80 K, indicating a more stable H-bonding environment and restricted cation dynamics. At 80 K, the NH stretching band position reflects the strength

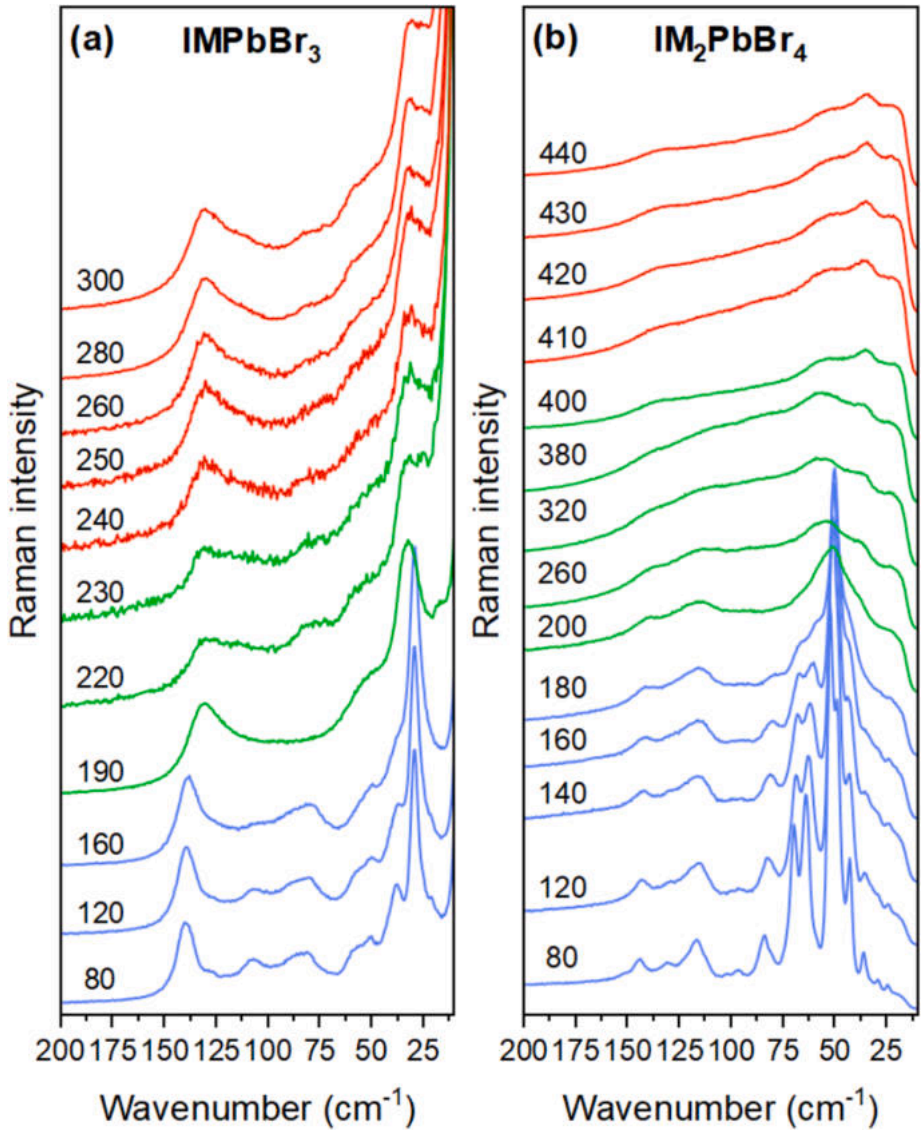


Fig. 5. Comparison of changes in Raman spectra of $IMPbBr_3$ and IM_2PbBr_4 crystals in the range of low wavenumbers.

and geometric arrangement of hydrogen bonds as predicted by crystallographic data. A comparison of the shortest donor–acceptor distances in the LT phase (2.7216 Å for IM_2PbBr_4 and 2.7725 Å for $IMPbBr_3$) suggests stronger N–H···Br interactions in IM_2PbBr_4 [31]. This enhanced interaction corresponds to a lower frequency of NH stretching modes, downshifting from 3343 cm^{-1} in $IMPbBr_3$ to 3294 cm^{-1} in IM_2PbBr_4. These observations support the idea that stronger HBs lead to greater stabilization of vibrational modes. Notably, dielectric measurements have not revealed dispersion or relaxation processes in the LT phase of IM_2PbBr_4 [31], indicating that the dynamic flexibility of the imidazolium cations is significantly reduced at low temperatures. This dielectric inertness is consistent with the observed sharp vibrational bands and supports the interpretation of a rigid, well-ordered cation sublattice in the LT phase. During the phase transition at T_2, the shift to lower wavenumber and increased band broadening upon heating indicate the weakening of HBs due to enhanced molecular motions. This behavior parallels findings in other hybrid perovskites, where HB reorganization plays a key role in phase transitions [52–56].

The behavior of δ (Fig. 7b) and γ (Fig. 7c) NH bending modes further provides insight into phase structural architecture. Some modes exhibit greater sensitivity to either T_1 or T_2 transitions, reflecting variations in cation orientations and non-equivalence in terms of the degree of freedom. This aligns with studies on related low-dimensional perovskites, where the interplay between hydrogen bonding and cation motion significantly influences vibrational properties [52–56].

Fig. S6a presents the results of fitting for bands strongly originating from the CH vibrations. At T_2, the stretching modes appear insensitive, indicating a strong contribution of displacive effects. On the contrary, at T_1 the changes are pronounced, including shifts and strong, sudden broadening, which is related to the unlocked IM^+ freedom and molecular disorder. The behavior of the deformational bands, demonstrated in Figs. S6b and S6c, is markedly different; they are more sensitive at T_2. The bending vibrations in this region are coupled to ring stretching and bending vibrations, which are more sensitive to the low-temperature PT (Fig. S7). This seems intuitive, since the reorganization and strengthening of HBs in the LT phase confines the aromatic rings. Obviously, the emerging disorder above T_1 also causes changes in the ring vibrations, as presented in Fig. S7. The changes observed for CH vibrations and ring vibrations are stronger in the Raman spectra due to strongly covalent character of bonds.

3.6.2. *Low-wavenumber Raman spectra*

The low-wavenumber Raman spectra of IM_2PbBr_4 provide additional insight into the inorganic sublattice behavior and PT mechanisms. The

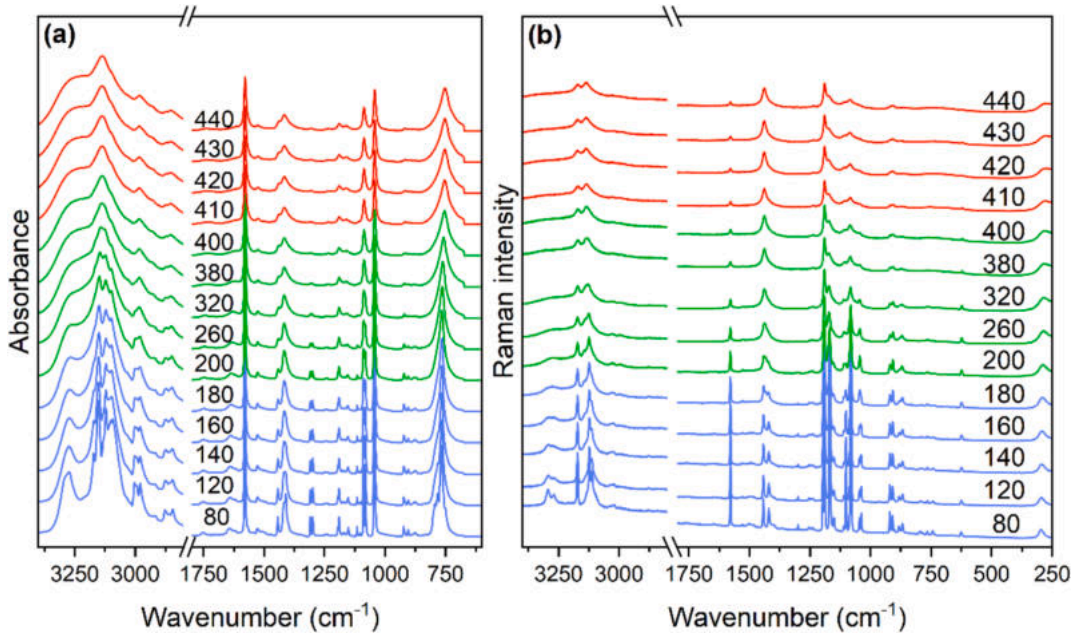


Fig. 6. Temperature-dependent IR (a) and Raman (b) spectra of IM_2PbBr_4.

spectral features in this region are dominated by internal vibrations of $PbBr_6$ octahedra (stretching, bending) and lattice phonon modes: librational and translational modes of the imidazolium cations and octahedra (Tab. S6). At high temperatures (above T_1), the Raman spectra of the low-wavenumber region are dominated by broad and overlapping bands below 150 cm^{-1}, indicative of significant structural disorder (Fig. 5b). A single prominent Raman peak is observed at 34 cm^{-1}, with additional lattice vibrations at 50 and 23 cm^{-1} appearing as shoulders. As the temperature decreases, notable changes occur below T_1, where the Raman bands begin to narrow. This behavior suggests minor distortions of the inorganic slabs. Despite the small variations in average octahedral structural parameters, there is a noticeable shift in vibrational modes toward higher wavenumbers, reflecting the ordering of IM^+ cations and stabilization of HB contacts. Furthermore, bands splits below T_1 indicating the lowering of symmetry.

Upon further cooling, typical thermally-induced narrowing of the Raman bands is observed. A significant narrowing associated with pronounced splitting occurs at T_2. This PT is accompanied by notable changes in the geometry of the octahedra. The Br–Pb–Br octahedral *trans* angles, which propagates along the chain in the *a* direction, decrease significantly from 177 to 179° in the intermediate phase to 172-179° in the LT phase [31]. This pronounced angular octahedral deformation caused by Br^- ion displacements and observed splitting of the Raman bands and underscores the structural reorganization occurring at lower temperatures [57]. The narrowing and splitting of the bands in the LT phase highlight the increasing deformation and higher flexibility of IM_2PbBr_4 in comparison to the more stiff inorganic sublattice of $IMPbBr_3$, in which octahedra are only capable of tilting.

4. Molecular mechanisms of phase transitions

The PTs in $IMPbBr_3$ and IM_2PbBr_4 originate from different molecular mechanisms, primarily influenced by HBs and IM^+ cation dynamics. In $IMPbBr_3$, both transitions are discontinuous and largely order–disorder in nature, driven by the rearrangement of imidazolium cations and minor to moderate octahedral distortions. The low-temperature phase adopts a polar orthorhombic structure. Although the imidazolium cations remain well localized at 190 K, as indicated by XRD studies [31], they still exhibit limited mobility, attributed to the ring geometry of the small IM^+ cation. When one NH group forms a well-localized hydrogen bond, the second NH group is less constrained and can be directed to three different Br^- acceptors (see Fig. S8), enabling librations at 190 K. The Raman spectra at 80 K exhibiting broad bands corresponding to vibrational modes of the amino group suggests that at least some of the hydrogen bonds are still not fixed. A similar phenomenon – persistent disorder in crystallographically ordered low-temperature phases – has been reported for hybrid aminoguanidinium lead iodide ($AGAPbI_3$) [57], supporting our interpretation. At T_2, part of the IM^+ cations reorient, affecting the inorganic sublattice via reorganized hydrogen bonds. Moreover, the dynamics of organic cations increases, including stronger librations, as suggested in previous studies [58]. The second PT (T_1) leads to weaker changes in the octahedral sublattice, however, causes heavy changes in the disorder, i.e. part of the cations has ability to rotate in the plane, but the second type becomes fully unlocked, which allows for free rotations in all directions in the available space. Large weakening of hydrogen bonds is responsible for small changes in octahedral geometry. These changes manifest as abrupt vibrational shifts and dielectric anomalies [58], confirming the crucial role of molecular reorganization in structural transitions.

In contrast to $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4 undergoes another path of the LT to intermediate phase PT. Completely ordered structure of IM^+ at 185 K remains maintained, however the HB interactions between organic cations and inorganic slabs are rearranged and weakened. This effect and an increase in the thermal movements of the cation atoms leads to the displacements of bromide ligands and reduce deformation of inorganic chains in the intermediate phase. The second PT, at T_1, resembles those observed for $IMPbBr_3$. The dynamics of IM^+ cations is unlocked above T_1; they become disordered and start rotating in plane, resulting from further weakening of hydrogen bonds. These changes are accompanied by minor changes in the geometry of inorganic slabs.

Dielectric and vibrational spectroscopic studies have revealed that different techniques highlight distinct aspects of PTs [31]. PTs at T_1 for both studied compounds are pronounced in both vibrational and dielectric measurements due to the strong impact of cation locking-unlocking and order–disorder dynamics of the dipole moments. Conversely, the transitions at T_1 K are more visible in vibrational spectra, where restructuring of the HB network and distortions in the $PbBr_6$ octahedra significantly alter phonon modes. Notably, vibrational spectroscopy provides continuous insight into the thermally induced transformations, unlike crystallographic studies, which only offer

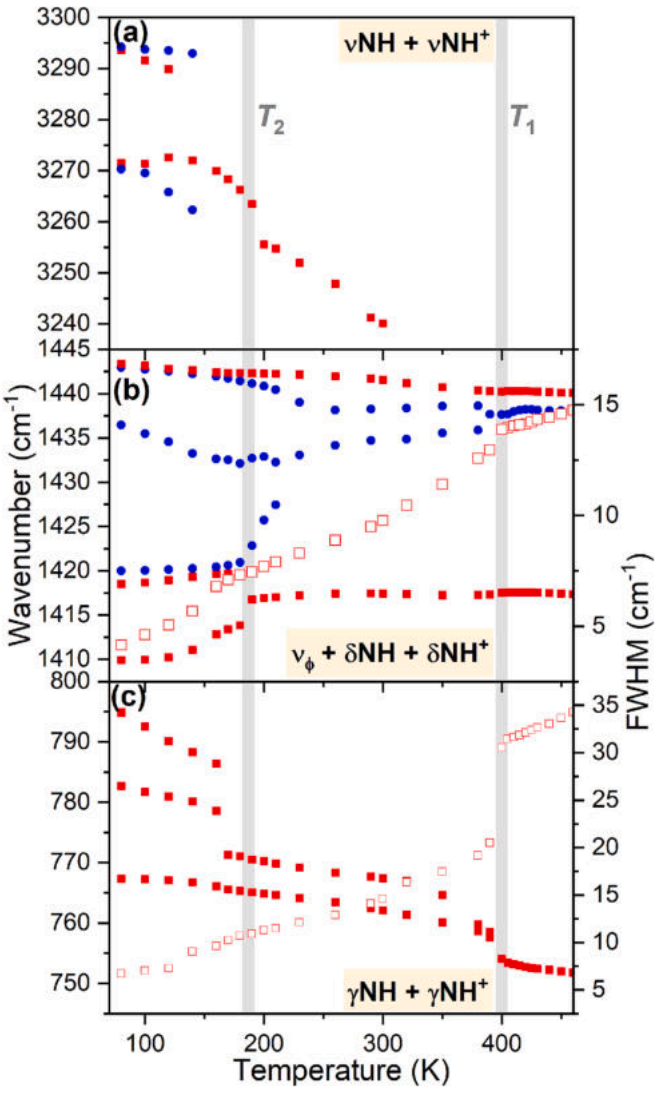


Fig. 7. Temperature evolution of positions (full symbols) and FWHM (open symbols) of selected Raman (blue circles) and IR (red squares) bands of IM_2PbBr_4 corresponding to (a) NH/NH^+ stretching, (b) ring stretching coupled to NH/NH^+ in-plane bending, and (c) NH/NH^+ out-of-plane bending vibrations. The FWHM presented in (b) corresponds to the IR band observed at 1443 cm^{-1} at 80 K and in (c) corresponds to IR band observed at 768 cm^{-1} at 80 K. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

averaged structural snapshots at selected temperatures. Only the combination of these three techniques allows to fully understand the mechanisms of PTs.

5. Conclusions

In this study, we conducted a comprehensive vibrational analysis of imidazolium-based hybrid lead bromides, focusing on their temperature-dependent structural evolution. The experimental work encompassed temperature-dependent Raman and IR spectroscopy, providing insight into the dynamical behaviour of organic cations. Complementary DFT calculations were performed for both the neutral imidazole (IM) molecule and its cation (IM^+), enabling precise assignment of vibrational bands by correlating theoretical and experimental results. To better understand the spectral variations across different phases, a factor group analysis was performed, explaining the symmetry evolution and expected Raman and IR vibrational modes. Furthermore, the temperature-dependent spectral shifts were analysed through peak fitting, allowing us to track band behaviour and elucidate the molecular mechanism of phase transitions in these materials.

The findings confirm that dimensionality plays a crucial role in determining the spatial freedom available for organic cations and their interaction with the inorganic framework. $IMPbBr_3$, with its more stiff pseudo-3D structure, exhibits strong coupling between the organic and inorganic sublattices, leading to abrupt phase transitions and marked changes in vibrational spectra. In HT phase, organic cations can rotate freely. In the intermediate phase, HBs are stronger, limiting the IM^+ freedom. In the LT phase, weak librations of imidazolium cations emerge through the hydrogen bonding pattern, suggesting the possible presence of persistent disorder.

In contrast, IM_2PbBr_4, with its 1D chain-like architecture, undergoes one order–disorder and second displacive transformation, characterized by different vibrational features. In the HT phase, IM^+ cations can rotate in plane. In the intermediate phase, their dynamics is locked, but due to relatively weak HBs, they still exhibit thermal movements. The rearranged HB contacts become strong enough in the LT to cause the displacement of bromide ligands and affect the octahedral *trans* angles.

From a broader perspective, this behaviour aligns with previous reports on low-dimensional perovskites, where reduced connectivity in the inorganic framework leads to enhanced structural tunability, increased electron–phonon coupling, and more pronounced lattice distortions due to reduced symmetry [53,59]. Such effects significantly influence optoelectronic properties, highlighting the role of structural distortions and hydrogen bonding in defining dielectric and optical characteristics [60].

These results reinforce the importance of dimensionality in phase transitions, showing how spatial constraints shape cation dynamics and structural stability. Understanding these effects enables the design of hybrid perovskites with tailored optoelectronic properties through precise control of framework architecture and cation motion [61].

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.saa.2025.126388.

Data availability

Data will be made available on request.

References

[1] S.A. Veldhuis, P.P. Boix, N. Yantara, M. Li, T.C. Sum, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes and Lasers, Adv. Mater. 28 (2016) 6804–6834, https://doi.org/10.1002/adma.201600669.
[2] M. Grätzel, The light and shade of perovskite solar cells, Nat. Mater. 13 (2014) 838–842, https://doi.org/10.1038/nmat4065.
[3] G. Grancini, M.K. Nazeeruddin, Dimensional Tailoring of Hybrid Perovskites for Photovoltaics, Nat. Rev. Mater. 4 (2019) 4–22, https://doi.org/10.1038/s41578-018-0065-0.
[4] E.S. Vasileiadou, M.G. Kanatzidis, Structure-Property Relationships and Idiosyncrasies of Bulk, 2D Hybrid Lead Bromide Perovskites, Isr. J. Chem. 61 (2021) 782–817, https://doi.org/10.1002/ijch.202100052.
[5] T. Oku, Crystal Structures of Perovskite Halide Compounds Used for Solar Cells, RAMS 59 (2020) 264–305, https://doi.org/10.1515/rams-2020-0015.
[6] M. Šimėnas, S. Balčiū Nas, Š.N. Svirskas, M. Kinka, M. Ptak, V. Kalendra, A. Gągor, D. Szewczyk, A. Sieradzki, R. Grigalaitis, A. Walsh, M. Mączka, J.R. Banys, Phase Diagram and Cation Dynamics of Mixed $MA_{1-x}FA_xPbBr_3$ Hybrid Perovskites, Chem. Mat. 33 (2021) 5926–5934, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00885.

[7] M. Mączka, A. Gagor, J.K. Zareba, D. Stefanska, M. Drozd, S. Balciunas, M. Šimenas, J. Banys, A. Sieradzki, Three-Dimensional Perovskite Methylhydrazinium Lead Chloride with Two Polar Phases and Unusual Second-Harmonic Generation Bistability Above Room Temperature, Chem. Mat. 32 (2020) 4072–4082, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00973.

[8] M. Mączka, M. Ptak, A. Gągor, D. Stefańska, J.K. Zaręba, A. Sieradzki, Methylhydrazinium Lead Bromide: Noncentrosymmetric Three-Dimensional Perovskite with Exceptionally Large Framework Distortion and Green Photoluminescence, Chem. Mat. 32 (2020) 1667–1673, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05273.

[9] H.R. Petrosova, O.I. Kucheriv, S. Shova, I.A. Gural'skiy, Aziridinium Cation Templating 3D Lead Halide Hybrid Perovskites, ChemComm. (2022). DOI: 10.1039/d2cc01364a.

[10] C. Zheng, O. Rubel, Aziridinium Lead Iodide: A Stable, Low-Band-Gap Hybrid Halide Perovskite for Photovoltaics, J. Phys. Chem. Lett. 9 (2018) 874–880, https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b03114.

[11] Q. Teng, T. Shi, Y.J. Zhao, First-Principles Study of Aziridinium Lead Iodide Perovskite for Photovoltaics, ChemPhysChem 20 (2019) 602–607, https://doi.org/10.1002/cphc.201801033.

[12] D.B. Mitzi, Templating and Structural Engineering In Organic-Inorganic Perovskites, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2001) 1–12, https://doi.org/10.1039/b007070j.

[13] S. Ma, M. Cai, T. Cheng, X. Ding, X. Shi, A. Alsaedi, T. Hayat, Y. Ding, Z. Tan, S. Dai, Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Perovskite: From Material Properties to Device Applications, Sci. China. Mater. 61 (2018) 1257–1277, https://doi.org/10.1007/s40843-018-9294-5.

[14] X. Li, J.M. Hoffman, M.G. Kanatzidis, The 2D Halide Perovskite Rulebook: How The Spacer Influences Everything from the Structure to Optoelectronic Device Efficiency, Chem. Rev. 121 (2021) 2230–2291, https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01006.

[15] L.N. Quan, M. Yuan, R. Comin, O. Voznyy, E.M. Beauregard, S. Hoogland, A. Buin, A.R. Kirmani, K. Zhao, A. Amassian, D.H. Kim, E.H. Sargent, Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 2649–2655, https://doi.org/10.1021/jacs.5b11740.

[16] E.B. Kim, M.S. Akhtar, H.S. Shin, S. Ameen, M.K. Nazeeruddin, A Review On Two-Dimensional (2D) And 2D-3D Multidimensional Perovskite Solar Cells: Perovskites Structures, Stability, and Photovoltaic Performances, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 48 (2021), https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2021.100405.

[17] C.C. Stoumpos, D.H. Cao, D.J. Clark, J. Young, J.M. Rondinelli, J.I. Jang, J. T. Hupp, M.G. Kanatzidis, Ruddlesden-Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors, Chem. Mat. 28 (2016) 2852–2867, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00847.

[18] D.B. Mitzi, C.A. Feild, W.T.A. Harrison, A.M. Guloy, Conducting Tin Halides With a Layered Organic-Based Perovskite Structure, Nature 369 (1994) 467–469, https://doi.org/10.1038/369467a0.

[19] Z. Yuan, C. Zhou, Y. Tian, Y. Shu, J. Messier, J.C. Wang, L.J. Van De Burgt, K. Kountouriotis, Y. Xin, E. Holt, K. Schanze, R. Clark, T. Siegrist, B. Ma, One-Dimensional Organic Lead Halide Perovskites with Efficient Bluish White-Light Emission, Nat. Commun. 8 (2017), https://doi.org/10.1038/ncomms14051.

[20] M.Z. Rahaman, S. Ge, C.H. Lin, Y. Cui, T. Wu, One-Dimensional Molecular Metal Halide Materials: Structures, Properties, and Applications, Small. Struct. 2 (2021), https://doi.org/10.1002/sstr.202000062.

[21] M. Worku, L.J. Xu, M. Chaaban, A. Ben-Akacha, B. Ma, Optically Pumped White Light-Emitting Diodes Based on Metal Halide Perovskites and Perovskite-Related Materials, APL Mater. 8 (2020), https://doi.org/10.1063/1.5140441.

[22] M. Ptak, A. Sieradzki, M. Šimėnas, M. Maczka, Molecular Spectroscopy of Hybrid Organic–Inorganic Perovskites and Related Compounds, Coord. Chem. Rev. 448 (2021), https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214180.

[23] A. Sieradzki, M. Maczka, M. Simenas, J.K. Zaręba, A. Gagor, S. Balciunas, M. Kinka, A. Ciupa, M. Nyk, V. Samulionis, J. Banys, M. Paluch, S. Pawlus, On the Origin of Ferroelectric Structural Phases in Perovskite-Like Metal-Organic Formate, J. Mater. Chem. C Mater. 6 (2018) 9420–9429, https://doi.org/10.1039/c8tc02421a.

[24] Y. Yamada, Y. Kanemitsu, Electron-Phonon Interactions in Halide Perovskites, NPG Asia. Mater. 14 (2022), https://doi.org/10.1038/s41427-022-00394-4.

[25] D. Zhao, H. Hu, R. Haselsberger, R.A. Marcus, M.E. Michel-Beyerle, Y.M. Lam, J. X. Zhu, C. La-O-Vorakiat, M.C. Beard, E.E.M. Chia, Monitoring Electron-Phonon Interactions in Lead Halide Perovskites Using Time-Resolved THz spectroscopy, ACS Nano 13 (2019) 8826–8835, https://doi.org/10.1021/acsnano.9b02049.

[26] K. Asadi, M.A. van der Veen, Ferroelectricity in Metal–Organic Frameworks: Characterization and Mechanisms, Eur. J. Inorg. Chem. 2016 (2016) 4332–4344, https://doi.org/10.1002/ejic.201600932.

[27] Q. Wang, F. Lin, C.C. Chueh, T. Zhao, M. Eslamian, A.K.Y. Jen, Enhancing Efficiency of Perovskite Solar Cells by Reducing Defects Through Imidazolium Cation Incorporation, Mater. Today, Energy 7 (2018) 161–168, https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.09.007.

[28] Y. Zhang, Z. Fei, P. Gao, Y. Lee, F.F. Tirani, R. Scopelliti, Y. Feng, P.J. Dyson, M. K. Nazeeruddin, A Strategy to Produce High Efficiency, High Stability Perovskite Solar Cells Using Functionalized Ionic Liquid-Dopants, Adv. Mater. 29 (2017), https://doi.org/10.1002/adma.201702157.

[29] C. Seth, D. Khushalani, Non-Perovskite Hybrid Material, Imidazolium Lead Iodide, with Enhanced Stability, ChemNanoMat 5 (2019) 85–91, https://doi.org/10.1002/cnma.201800375.

[30] C. Elliott, J.A. McNulty, D.B. Cordes, A.M.Z. Slawin, P. Lightfoot, Structural Diversity in Hybrid Lead Halides Templated by 4-Methylimidazolium, J. Solid. State. Chem. 303 (2021), https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122466.

[31] S. Smółka, M. Mączka, D. Drozdowski, D. Stefańska, A. Gągor, A. Sieradzki, J. K. Zaręba, M. Ptak, Effect of Dimensionality on Photoluminescence and Dielectric Properties of Imidazolium Lead Bromides, Inorg. Chem. 61 (2022) 15225–15238, https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02496.

[32] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016, Gaussian 16, Revision C.01.

[33] D. Becke, I.V. Density-Functional Thermochemistry, A New Dynamical Correlation Functional and Implications for Exact-Exchange Mixing, J. Chem. Phys., 104 (1996) 1040–1046, https://doi.org/10.1063/1.470829.

[34] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colic-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density, Phys. Rev. B 37 (1988) 785–789.

[35] R.G. Parr, W. Yang, Density-functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York, 1989.

[36] A.D. McLean, G.S. Chandler, Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second row atoms, Z=11-18, J. Chem. Phys. 72 (1980) 5639–5648, https://doi.org/10.1063/1.438980.

[37] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set For Correlated Wave Functions, J. Chem. Phys. 72 (1980) 650–654, https://doi.org/10.1063/1.438955.

[38] H. Rostkowska, L. Lapinski, M.J. Nowak, Analysis of the Normal Modes of Molecules with D_{3h} Symmetry. Infrared Spectra of Monomeric s-triazine and Cyanuric Acid, Vib. Spectrosc. 49 (2009) 43–51, https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.04.012.

[39] G.A. Zhurko, D.A. Zhurko, Chemcraft graphical program of visualization of computed results, http://chemcraftprog.com.

[40] L.M. Markham, L.C. Mayne, B.S. Hudson, M.Z. Zgierski, Resonance Raman Studies of Imidazole, Imidazolium, and Their Derivatives, The Effect of Deuterium Substitution (1993) pubs.acs.org/sharingguidelines.

[41] A.A. Adesokan, G.M. Chaban, O. Dopfer, R.B. Gerber, Vibrational Spectroscopy of Protonated Imidazole and Its Complexes with Water Molecules: Ab Initio Anharmonic Calculations and Experiments, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 7374–7381, https://doi.org/10.1021/jp070785w.

[42] P.W. Loeffen, R.F. Pettifer, F. Filiaux, G.J. Kearley, Vibrational Force Field of Solid Imidazole from Inelastic Neutron Scattering, J. Chem. Phys. 103 (1995) 8444–8447, https://doi.org/10.1063/1.470155.

[43] S.S.T. King, J.L. Walter, G.T. Shiau, Lattice Vibrations of Imidazole Crystals, Spectrosc. Lett. 8 (1975) 459–473, https://doi.org/10.1080/00387017508067348.

[44] M. Mączka, M. Ptak, Lattice Dynamics and Structural Phase Transitions in Two-Dimensional Ferroelectric Methylhydrazinium Lead Bromide Investigated Using Raman and IR Spectroscopy, J. Phys. Chem. C. 126 (2022) 7991–7998, https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01731.

[45] M. Mączka, M. Ptak, Temperature-Dependent Raman Studies of $FAPbBr_3$ and $MAPbBr_3$ Perovskites: Effect of Phase Transitions on Molecular Dynamics and Lattice Distortion, Solids 3 (2022) 111–121, https://doi.org/10.3390/solids3010008.

[46] D. Stefańska, M. Ptak, M. Mączka, Synthesis, Photoluminescence and Vibrational Properties of Aziridinium Lead Halide Perovskites, Molecules 27 (2022), https://doi.org/10.3390/molecules27227949.

[47] T. Ivanovska, C. Quarti, G. Grancini, A. Petrozza, F. De Angelis, A. Milani, G. Ruani, Vibrational Response of Methylammonium Lead Iodide: From Cation Dynamics to Phonon–Phonon Interactions, ChemSusChem 9 (2016) 2994–3004, https://doi.org/10.1002/cssc.201600932.

[48] A. Maalej, O.Y. Abid, A. Kallel, O.A. Daoud, A. Lauticb, F. Romainb, Phase Transitions and Crystal Dynamics in The Cubic Perovskite $CH_3NH_2PbC1_3$, Elsevier Science Ltd, 1997.

[49] F. Brivio, J.M. Frost, J.M. Skelton, A.J. Jackson, O.J. Weber, M.T. Weller, A. R. Goñi, A.M.A. Leguy, P.R.F. Barnes, A. Walsh, Lattice Dynamics And Vibrational Spectra of The Orthorhombic, Tetragonal, And Cubic Phases of Methylammonium Lead Iodide, Phys. Rev. B. Condens. Matter. Mater. Phys. 92 (2015), https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.144308.

[50] K. Nakada, Y. Matsumoto, Y. Shimoi, K. Yamada, Y. Furukawa, Temperature-Dependent Evolution of Raman Spectra of Methylammonium Lead Halide Perovskites, $CH_3NH_3PbX_3$ (X = I, Br), Molecules 24 (2019), https://doi.org/10.3390/molecules24030626.

[51] J.H. Lee, N.C. Bristowe, J.H. Lee, S.H. Lee, P.D. Bristowe, A.K. Cheetham, H. M. Jang, Resolving the Physical Origin of Octahedral Tilting in Halide Perovskites, Chem. Mat. 28 (2016) 4259–4266, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00968.

[52] K.I. Hadjiivanov, D.A. Panayotov, M.Y. Mihaylov, E.Z. Ivanova, K.K. Chakarova, S. M. Andonova, N.L. Drenchev, Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules, Chem. Rev. 121 (2021) 1286–1424, https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00487.

[53] M. Simenas, A. Gagor, J. Banys, M. Maczka, Phase Transitions and Dynamics in Mixed Three- and Low-Dimensional Lead Halide Perovskites, Chem. Rev. 124 (2024) 2281–2326, https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00532.
[54] L. Lin, T.W. Jones, T.C.J. Yang, X. Li, C. Wu, Z. Xiao, H. Li, J. Li, J. Qian, L. Lin, J. Q. Shi, S.D. Stranks, G.J. Wilson, X. Wang, Hydrogen Bonding in Perovskite Solar Cells, Matter. 7 (2024) 38–58, https://doi.org/10.1016/j.matt.2023.10.013.
[55] A. Garrote-Márquez, L. Lodeiro, N.C. Hernández, X. Liang, A. Walsh, E. Menéndez-Proupin, Picosecond Lifetimes of Hydrogen Bonds in the Halide Perovskite CH3NH3PbBr3, J. Phys. Chem. C (2024), https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c04686.
[56] K.L. Svane, A.C. Forse, C.P. Grey, G. Kieslich, A.K. Cheetham, A. Walsh, K.T. Butler, How Strong Is the Hydrogen Bond in Hybrid Perovskites? J. Phys. Chem. Lett. 8 (2017) 6154–6159, https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b03106.
[57] A. Nowok, M. Mączka, A. Gągor, M. Ptak, J.K. Zaręba, D. Szewczyk, S. Palai, A. Sieradzki, Low-Temperature Persistent Disorder and Lattice Dynamics in a Luminescent 1D Hybrid Lead Halide: Implications and Insights, Chem. Mater. 36 (2024) 6588–6597, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c00942.
[58] L.A.V. Nagle-Cocco, S.E. Dutton, Van Vleck Analysis of Angularly Distorted Octahedra Using VanVleckCalculator, J. Appl. Crystallogr. 57 (2024) 20–33, https://doi.org/10.1107/S1600576723009925.
[59] R.L.Z. Hoye, J. Hidalgo, R.A. Jagt, J.P. Correa-Baena, T. Fix, J.L. MacManus-Driscoll, The Role of Dimensionality on the Optoelectronic Properties of Oxide and Halide Perovskites, and their Halide Derivatives, Adv. Energy Mater. 12 (2022), https://doi.org/10.1002/aenm.202100499.
[60] P. Fu, M.A. Quintero, C. Welton, X. Li, B. Cucco, M.C. De Siena, J. Even, G. Volonakis, M. Kepenekian, R. Liu, C.C. Laing, V. Klepov, Y. Liu, V.P. Dravid, G. N. Manjunatha Reddy, C. Li, M.G. Kanatzidis, Short Aromatic Diammonium Ions Modulate Distortions in 2D Lead Bromide Perovskites for Tunable White-Light Emission, Chem. Mat. 34 (2022) 9685–9698, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c02471.
[61] Y.Y. Guo, L.J. Yang, S. Biberger, J.A. McNulty, T. Li, K. Schötz, F. Panzer, P. Lightfoot, Structural Diversity in Layered Hybrid Perovskites, A_2PbBr_4or $AA'PbBr_4$, Templated by Small Disc-Shaped Amines, Inorg. Chem. 59 (2020) 12858–12866, https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01807.

Supplementary Information for

Insight into the Mechanisms of Phase Transitions in Imidazolium Lead Bromides with Varying Dimensionality: A Comparative Vibrational Study

S. Smółka,[1*] E. Kucharska,[2] M. Ptak[1]

[1] Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland

[2] Department of Bioorganic Chemistry, Wroclaw University of Economics and Business, Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław, Poland

[*] corresponding author: s.smolka@intibs.pl

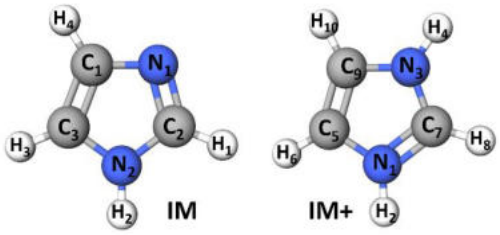


Fig. S1. The comparison of atom numbering in IM and IM^+.

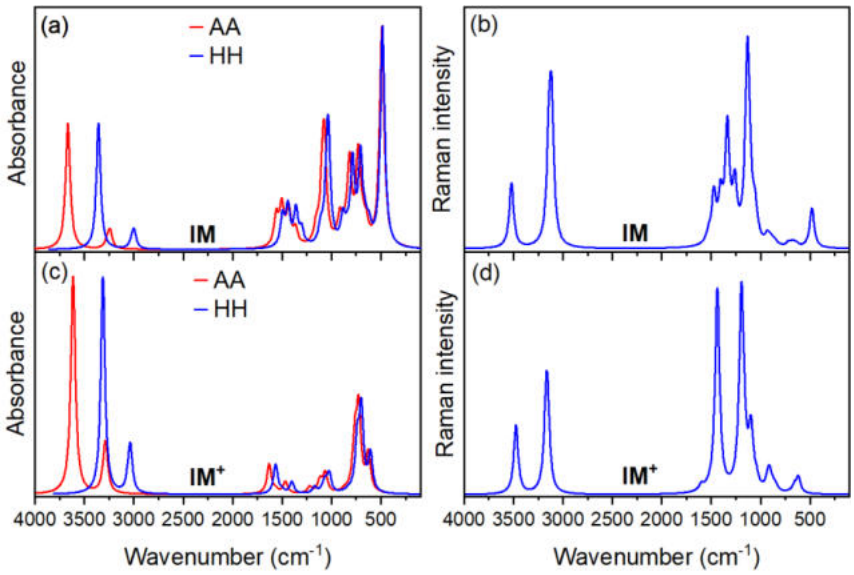


Fig. S2. The calculated IR (a,c) and Raman (b,d) spectra of imidazole (IM) and its cation (IM^+) in harmonic (HA) and anharmonic approximations (AA).

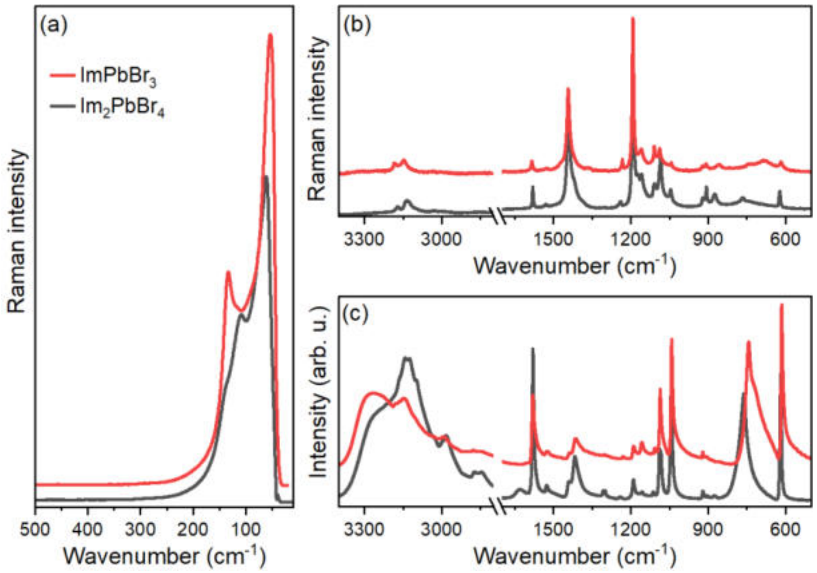


Fig. S3. Room-temperature Raman (a,b) and IR (c) spectra of $IMPbBr_3$ and IM_2PbBr_4.

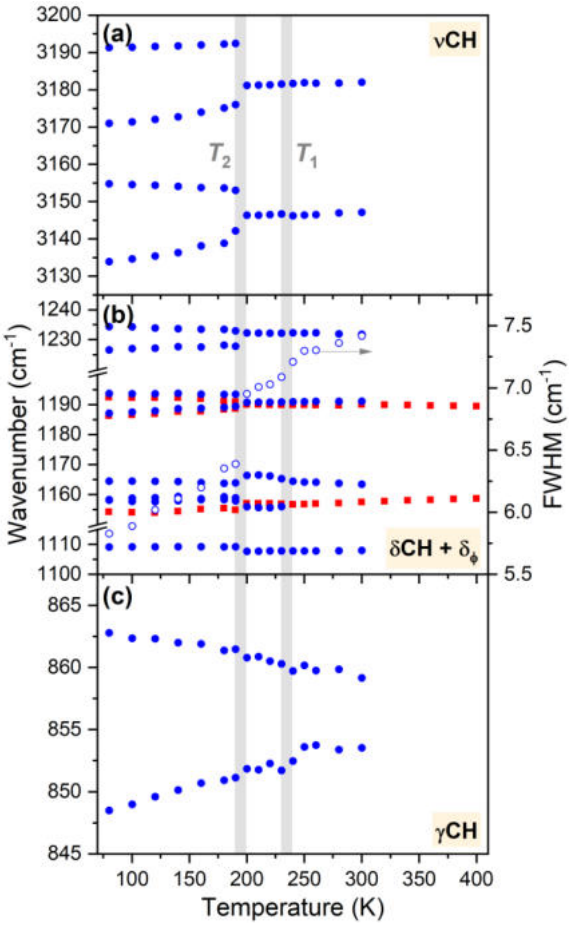


Fig. S4. Temperature evolution of positions (full symbols) and FWHM (open symbols) of selected Raman (blue circles) and IR (red squares) bands of $IMPbBr_3$ corresponding to (a) CH stretching, (b) in-plane CH and ring bending, and (c) out-of-plane CH bending vibrations. The FWHM presented in (b) corresponds to the Raman band observed at 1107 cm^{-1} at 80 K.

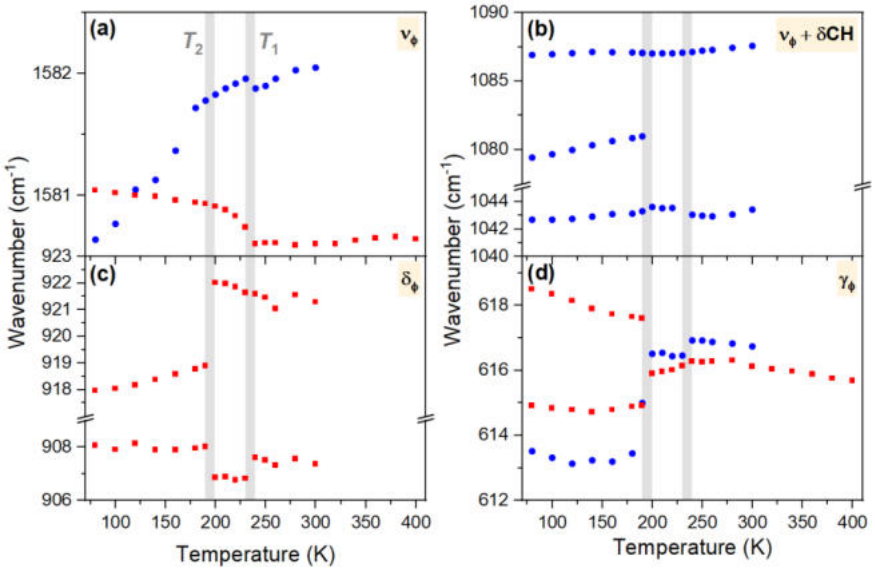


Fig. S5. Temperature evolution of positions of selected Raman (blue circles) and IR (red squares) bands of $IMPbBr_3$ corresponding to (a) ring stretching, (b) ring stretching coupled to CH bending, (c) in-plane ring bending, and (d) out-of-plane ring bending vibrations.

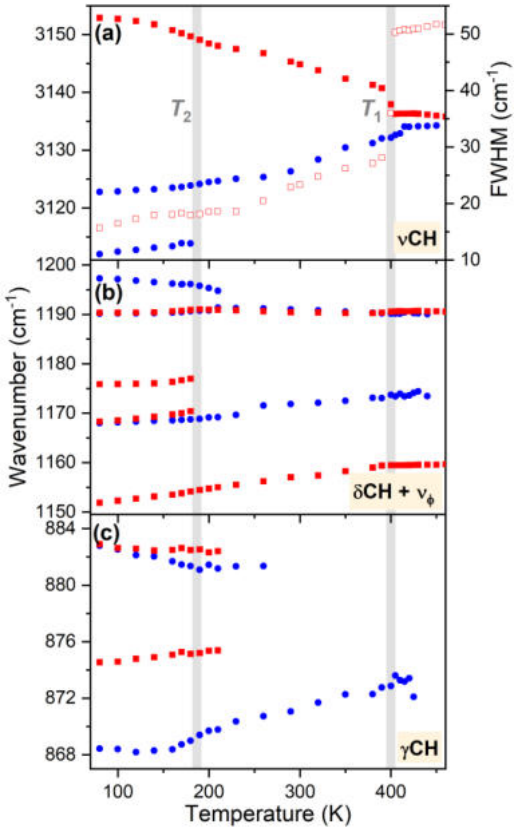


Fig. S6. Temperature evolution of positions (full symbols) and FWHM (open symbols) of selected Raman (blue circles) and IR (red squares) bands of IM_2PbBr_4 corresponding to (a) CH stretching, (b) in-plane CH and ring bending, and (c) out-of-plane CH bending vibrations. The FWHM presented in (a) corresponds to the Raman band observed at 3152 cm^{-1} at 80 K.

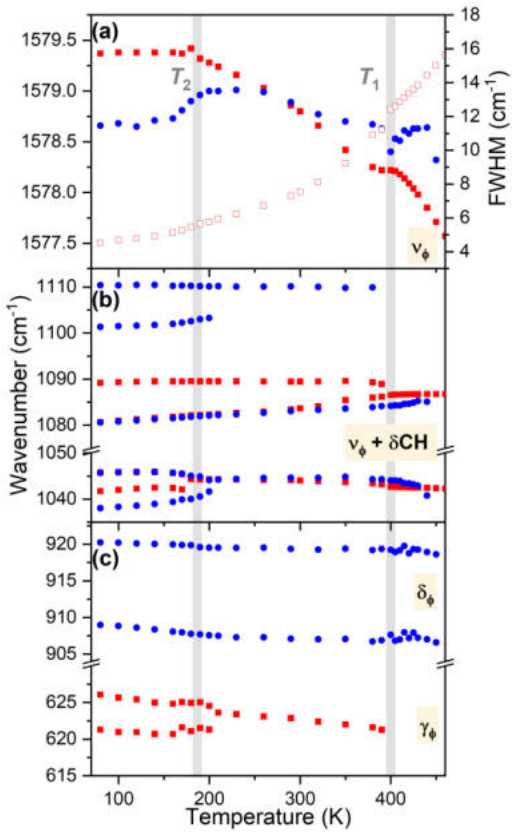


Fig. S7. Temperature evolution of positions (full symbols) and FWHM (open symbols) of selected Raman (blue circles) and IR (red squares) bands of IM_2PbBr_4 corresponding to (a) ring stretching, (b) ring stretching coupled to CH bending, (c) in-plane ring bending, and out-of-plane ring bending vibrations. The FWHM presented in (a) corresponds to the Raman band observed at 1579.3 cm^{-1} at 80 K.

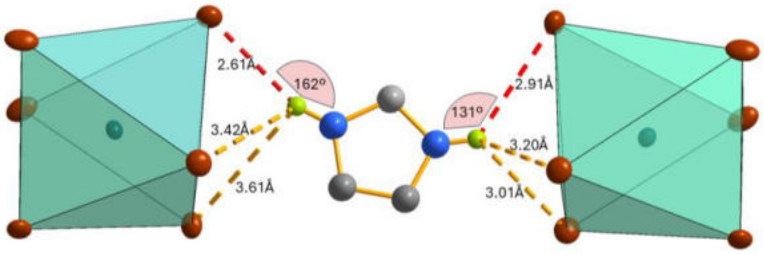


Fig. S8. Hydrogen bonding geometry of the imidazolium (IM^+) cation and adjacent $PbBr_6$ octahedra in the low-temperature phase of $IMPbBr_3$, illustrating the N–H···Br interactions with corresponding bond lengths and angles. Red-colored bonds and angles highlight the shortest and most directional hydrogen bond.

Tab. S1. The comparison of selected bond lengths (Å) and bond and torsional angles (°) for calculated IM, IM^+ and experimental data taken from structural models obtained for the LT (ordered) phases of $IMPbBr_3$ and IM_2PbBr_4. The Δ parameter denotes the deviation of experimental value from the calculated one for IM^+ (in %).

IM		**IM^+**		**$IMPbBr_3$**		**IM_2PbBr_4**	
Bond/angle	Calc. (Å, °)	Bond/angle	Calculated (Å, °)	Experimental (Å, °) [a]	Δ [b] (%)	Experimental (Å, °) [a]	Δ [b] (%)
N1-C2	1.311	N3-C7	1.331	1.3351; 1.3298	0.1	1.3178; 1.3231	0.8
C2-N2	1.363	C7-N1	1.331	1.3343; 1.3396	0.4	1.2962; 1.3231	1.6
C2-H1	1.077	C7-H8	1.075	0.9297; 0.9297	13.5	0.9299; 0.9302	13.5
N2-C3	1.376	N1-C5	1.381	1.3350; 1.3309	3.5	1.3597; 1.3621	1.5
N2-H2	1.004	N1-H2	1.01	0.8599; 0.8599	14.9	0.8602; 0.8599	14.8
C3-C1	1.367	C5-C9	1.357	1.3342; 1.3305	1.8	1.3403; 1.3297	1.6
C3-H3	1.075	C5-H6	1.074	0.9303; 0.9305	13.4	0.9297; 0.9304	13.4
C1-N1	1.376	C9-N3	1.381	1.3339; 1.3305	3.5	1.3701; 1.3689	0.8
C1-H4	1.076	C9-H10	1.074	0.9301; 0.9298	13.4	0.9298; 0.9296	13.4
-	-	N3-H4	1.01	0.8598; 0.8599	14.9	0.8601; 0.8598	14.9
N1-C2-N2	111.62	N3-C7-N1	107.11	107.975; 108.046	0.8	108.040; 107.981	0.8
C2-N2-C3	107.22	C7-N1-C5	109.94	107.989; 107.977	1.8	109.913; 108.823	0.5
N2-C3-C1	105.14	N1-C5-C9	106.51	108.011; 108.050	1.4	106.762; 107.043	0.4
C3-C1-N1	110.65	C5-C9-N3	106.51	108.001; 107.988	1.4	106.226; 106.606	0.1
C1-N1-C2	105.38	C9-N3-C7	109.94	108.024; 107.939	1.8	109.031; 109.546	0.6
N1-C2-H1	125.99	N3-C7-H8	126.45	126.014; 125.936	0.4	125.991; 125.992	0.4
N2-C2-H1	122.38	N1-C7-H8	126.44	126.010; 126.018	0.3	125.969; 126.028	0.3
C2-N2-H2	126.46	C7-N1-H2	124.46	126.027; 126.039	1.3	124.998; 125.602	0.7
C3-N2-H2	126.32	C5-N1-H2	125.6	125.985; 125.984	0.3	125.089; 125.575	0.2
N2-C3-H3	122.29	N1-C5-H6	122.48	125.968; 125.970	2.8	126.586; 126.476	3.3
C1-C3-H3	132.57	C9-C5-H6	131.02	126.020; 125.980	3.8	126.652; 126.481	3.4
C3-C1-H4	127.90	C5-C9-H10	131.02	125.973; 125.976	3.9	126.916; 126.685	3.2
N1-C1-H4	121.45	N3-C9-H10	122.48	126.026; 126.036	2.9	126.857; 126.709	3.5
-	-	C9-N3-H4	125.6	125.993; 125.999	0.3	125.496; 125.161	0.2
-	-	C7-N3-H4	124.47	125.983; 126.062	1.2	125.473; 125.293	0.7
H1-C2-N1-C1	179.94	H8-C7-N1-C5	179.97	-179.975; 179.971	0.0	178.350; -179.869	0.5
H2-N2-C2-N1	-179.69	H2-N1-C5-C9	-179.82	-179.980; -179.975	0.1	-178.536; 179.678	0.4
H3-C3-N2-C2	-179.90	H6-C5-C9-N3	179.97	-179.922; -179.982	0.0	179.294; -179.601	0.3
H4-C1-C3-N2	179.94	H10-C9-N3-C7	-179.97	-179.982; -179.941	0.0	179.648; 179.606	0.2
-	-	H4-N3-C7-N1	-179.99	-179.978; -179.965	0.0	-178.807; -179.826	0.4

[a] values given for all independent cations

Tab. S2. Factor group analysis for $IMPbBr_3$.

Ion	Free ion sym. C_{2v} (*mm*2)	Site symmetry: LT phase C_1 (1)	Site symmetry: IMP phase C_1 (1)	Site symmetry: HT phase C_{2v} (*mm*2)	Factor group symmetry [a]: LT phase C_{2v} (*mm*2)	Factor group symmetry [a]: IMP phase D_2 (222)	Factor group symmetry [a]: HT phase D_{6h} (6/*mmm*)
IM^+	νNH$^+$	A	A	Structural disorder	$2A_1+2A_2+2B_1+2B_2$	$4A+4B_1+4B_2+4B_3$	Structural disorder (120) [b]
	νNH	A	A		$2A_1+2A_2+2B_1+2B_2$	$4A+4B_1+4B_2+4B_3$	
	3×νCH	3A	3A		$6A_1+6A_2+6B_1+6B_2$	$12A+12B_1+12B_2+12B_3$	
	5×ν_ϕ	5A	5A		$10A_1+10A_2+10B_1+10B_2$	$20A+20B_1+20B_2+20B_3$	
	δNH$^+$	A	A		$2A_1+2A_2+2B_1+2B_2$	$4A+4B_1+4B_2+4B_3$	
	δNH	A	A		$2A_1+2A_2+2B_1+2B_2$	$4A+4B_1+4B_2+4B_3$	
	3×δCH	3A	3A		$6A_1+6A_2+6B_1+6B_2$	$12A+12B_1+12B_2+12B_3$	
	2×δ_ϕ	2A	2A		$4A_1+4A_2+4B_1+4B_2$	$8A+8B_1+8B_2+8B_3$	
	γNH$^+$	A	A		$2A_1+2A_2+2B_1+2B_2$	$4A+4B_1+4B_2+4B_3$	
	γNH	A	A		$2A_1+2A_2+2B_1+2B_2$	$4A+4B_1+4B_2+4B_3$	
	3×γCH	3A	3A		$6A_1+6A_2+6B_1+6B_2$	$12A+12B_1+12B_2+12B_3$	
	2×γ_ϕ	2A	2A		$4A_1+4A_2+4B_1+4B_2$	$8A+8B_1+8B_2+8B_3$	
	T’	3A	3A		$6A_1+6A_2+6B_1+6B_2$	$12A+12B_1+12B_2+12B_3$	
	L	3A	3A		$6A_1+6A_2+6B_1+6B_2$	$12A+12B_1+12B_2+12B_3$	
		C_1 (1)	**C_1 (1)**	**C_{2v} (*mm*2)**	**C_{2v} (*mm*2)**	**D_2 (222)**	**D_{6h} (6/*mmm*)**
Br^-	T’	3A	3A	$3A_1+3A_2+3B_1+3B_2$	$18A_1+18A_2+18B_1+18B_2$	$36A+36B_1+36B_2+36B_3$	$A_{1g}+A_{2g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{1u}+B_{2u}+E_{2u}+2E_{2g}+2E_{1u}+E_{1g}$
				C_{2h} (2/*m*)			**D_{6h} (6/*mmm*)**
				$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$			$A_{1u}+2A_{2u}+B_{1u}+2B_{2u}+3E_{2u}+3E_{1u}$
		C_1 (1)	**C_1 (1)**	**C_{3v} (3*m*)**	**C_{2v} (*mm*2)**	**D_2 (222)**	**D_{6h} (6/*mmm*)**
Pb^{2+}	T’	3A	3A	A_1+E	$6A_1+6A_2+6B_1+6B_2$	$12A+12B_1+12B_2+12B_3$	$A_{1g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{2u}+E_{2u}+E_{2g}+E_{1u}+E_{1g}$

[a] for all molecules in the primitive cell; [b] total number of expected vibrational modes; key: IR-active; Raman-active; both IR- and Raman active; silent; ν, stretching; ν_ϕ, ring stretching; δ, in-plane bending; δ_ϕ, in-plane ring bending; γ, out-of-plane bending; γ_ϕ, out-of-plane ring bending; T’, translation; L, libration; LT, low-temperature phase; IMP, intermediate phase; HT, high-temperature phase.

Tab. S3. Factor group analysis for IM_2PbBr_4.

Ion	Free ion sym. C_{2v} (*mm*2)	Site symmetry: LT phase C_1 (1)	Site symmetry: IMP phase C_1 (1)	Site symmetry: HT phase C_s (*m*)	Factor group symmetry [a]: LT phase C_i ($\bar{1}$)	Factor group symmetry [a]: IMP phase C_i ($\bar{1}$)	Factor group symmetry [a]: HT phase D_{2h} (*mmm*)
IM^+	νNH^+	A	A	Structural disorder	$2A_g+2A_u$	$2A_g+2A_u$	Structural disorder (120) [b]
	νNH	A	A		$2A_g+2A_u$	$2A_g+2A_u$	
	$3\times\nu CH$	3A	3A		$6A_g+6A_u$	$6A_g+6A_u$	
	$5\times\nu_\phi$	5A	5A		$10A_g+10A_u$	$10A_g+10A_u$	
	δNH^+	A	A		$2A_g+2A_u$	$2A_g+2A_u$	
	δNH	A	A		$2A_g+2A_u$	$2A_g+2A_u$	
	$3\times\delta CH$	3A	3A		$6A_g+6A_u$	$6A_g+6A_u$	
	$2\times\delta_\phi$	2A	2A		$4A_g+4A_u$	$4A_g+4A_u$	
	γNH^+	A	A		$2A_g+2A_u$	$2A_g+2A_u$	
	γNH	A	A		$2A_g+2A_u$	$2A_g+2A_u$	
	$3\times\gamma CH$	3A	3A		$6A_g+6A_u$	$6A_g+6A_u$	
	$2\times\gamma_\phi$	2A	2A		$4A_g+4A_u$	$4A_g+4A_u$	
	T’	3A	3A		$6A_g+6A_u$	$6A_g+6A_u$	
	L	3A	3A		$6A_g+6A_u$	$6A_g+6A_u$	
		C_1 (1)	C_1 (1)	C_{2v} (*mm*2)	C_i ($\bar{1}$)	C_i ($\bar{1}$)	D_{2h} (*mmm*)
Br^-	T’	3A	3A	$A_1+B_1+B_2$	$12A_g+12A_u$	$12A_g+12A_u$	$2A_g+2B_{1g}+2B_{1u}+B_{2g}+2B_{2u}+B_{3g}+2B_{3u}$
				C_s (*m*)			D_{2h} (*mmm*)
				2A’+A”			$2A_g+A_u+2B_{1g}+B_{1u}+B_{2g}+2B_{2u}+B_{3g}+2B_{3u}$
		C_1 (1)	C_1 (1)	C_{2v} (*mm*2)	C_i ($\bar{1}$)	C_i ($\bar{1}$)	D_{2h} (*mmm*)
Pb^{2+}	T’	3A	3A	$A_1+B_1+B_2$	$3A_g+3A_u$	$3A_g+3A_u$	$A_g+B_{1g}+B_{1u}+B_{2u}+B_{3g}+B_{3u}$

[a] for all molecules in the primitive cell; [b] total number of expected vibrational modes; key: IR-active; Raman-active; both IR- and Raman active; silent; ν, stretching; ν_ϕ, ring stretching; δ, in-plane bending; δ_ϕ, in-plane ring bending; γ, out-of-plane bending; γ_ϕ, out-of-plane ring bending; T’, translation; L, libration; LT, low-temperature phase; IMP, intermediate phase; HT, high-temperature phase.

Tab. S4. Summary of the theoretical numbers of vibrations for the different phases of the investigated compounds.

	IM^+	Inorganic sublattice	Total number of modes: Optical	Total number of modes: Acoustic	Raman-active	IR-active
$IMPbBr_3$						
LT	$60A_1+60A_2+60B_1+60B_2$ (**240**)	$24A_1+24A_2+24B_1+24B_2$ (**96**)	$83A_1+84A_2+83B_1+83B_2$ (**333**)	$A_1+B_1+B_2$ (**3**)	$83A_1+84A_2+83B_1+83B_2$ (**333**)	$83A_1+83B_1+83B_2$ (**249**)
IMP	$120A+120B_1+120B_2+120B_3$ (**480**)	$48A_1+48A_2+48B_1+48B_2$ (**192**)	$168A+167B_1+167B_2+167B_3$ (**669**)	$B_1+B_2+B_3$ (**3**)	$168A+167B_1+167B_2+167B_3$ (**669**)	$167B_1+167B_2+167B_3$ (**501**)
HT	Structural disorder (**120**)	$2A_{1g}+A_{2g}+A_{1u}+4A_{2u}+2B_{1g}+3B_{1u}+3B_{2u}+2E_{1g}+6E_{1u}+3E_{2g}+5E_{2u}$ (**48**)	Structural disorder (**168**)	$A_{2u}+E_{1u}$ (**3**)	$2A_{1g}+2E_{1g}+3E_{2g}$ (inorganic sublattice) + ? (**non-determinable**)	$3A_{2u}+5E_{1u}$ (inorganic sublattice) + ? (**non-determinable**)
IM_2PbBr_4						
LT	$60A_g+60A_u$ (**120**)	$15A_g+15A_u$ (**30**)	$75A_g+75A_u$ (**150**)	$3A_u$ (**3**)	$75A_g$ (**75**)	$72A_u$ (**72**)
IMP	$60A_g+60A_u$ (**120**)	$15A_g+15A_u$ (**30**)	$75A_g+75A_u$ (**150**)	$3A_u$ (**3**)	$75A_g$ (**75**)	$72A_u$ (**72**)
HT	Structural disorder (**120**)	$5A_g+A_u+5B_{1g}+4B_{1u}+2B_{2g}+5B_{2u}+3B_{3g}+5B_{3u}$ (**30**)	Structural disorder (**150**)	$B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}$ (**3**)	$5A_g+5B_{1g}+2B_{2g}+3B_{3g}$ (inorganic sublattice) + ? (**non-determinable**)	$3B_{1u}+4B_{2u}+4B_{3u}$ (inorganic sublattice) + ? (**non-determinable**)

Tab. S5. Calculated harmonic (ν_{HA}) and anharmonic (ν_{AH}) wavenumbers for imidazole molecule (IM) and imidazolium cation (IM^+) as well as potential energy distribution (PED) of the respective predominant modes. The dominating PEDs are bolded.

	IM				IM^+				
No	ν_{HA}	ν_{HA}*	ν_{AH}	PED (%)	No	ν_{HA}	ν_{HA}*	ν_{AH}	PED (%)
1	3668	3521	3499	**νNH (100)**	1	3622	3477	3459	**νNH^+ (51)** + νNH (49)
					2	3615	3470	3452	**νNH (51)** + νNH^+ (49)
2	3272	3141	3149	**νCH (98)**	3	3303	3171	3186	**νCH (100)**
3	3245	3115	3105	**νCH (99)**	4	3287	3156	3164	**νCH (99)**
4	3242	3112	3123	**νCH (100)**	5	3286	3155	3161	**νCH (99)**
5	1559	1528	1526	**ν_ϕ (58)** + δCH (23) + δNH (18)	6	1631	1598	1596	**ν_ϕ (54)** + δCH (16) + δNH (15) + δNH^+ (15)
6	1503	1473	1470	**ν_ϕ (54)** + δCH (44)	7	1563	1531	1533	**δCH (39) + ν_ϕ (39)**
7	1434	1405	1388	**ν_ϕ (59)** + δNH (38)	8	1467	1438	1431	**ν_ϕ (67)** + δNH (13) + δNH^+ (12)
					9	1465	1436	1427	**ν_ϕ (39)** + δNH^+ (30) + δNH (28)
8	1364	1337	1329	**ν_ϕ (65)** + δCH (35)	10	1347	1320	1314	**δCH (69)** + ν_ϕ (18)
					11	1219	1195	1194	**ν_ϕ (71)** + δNH (10) + δNH^+ (10)
9	1286	1260	1260	**δCH (74)** + ν_ϕ (19)	12	1195	1171	1176	**δCH (50)** + ν_ϕ (26) + δNH (11) + δNH^+ (11)
10	1159	1136	1136	**ν_ϕ (89)**	13	1126	1104	1109	**δCH (58)** + ν_ϕ (40)
11	1144	1121	1121	**ν_ϕ (46)** + δCH (39) + δNH (13)	14	1114	1091	1087	**ν_ϕ (75)** + δNH (11) + δNH^+ (11)
12	1094	1072	1068	**ν_ϕ (56)** + δNH (24) + δCH (20)	15	1063	1042	1044	**ν_ϕ (61)** + δCH (34)
13	1074	1052	1054	**ν_ϕ (63)** + δCH (37)					
14	949	930	922	**δ_ϕ (91)**	16	946	927	934	**δ_ϕ (86)**
15	913	895	900	**δ_ϕ (93)**	17	927	908	914	**δ_ϕ (94)**
16	871	854	857	**γCH (100)**	18	892	874	878	**γCH (100)**
17	818	801	802	**γCH (100)**	19	862	845	847	**γCH (95)**
18	729	715	721	**γCH (100)**	20	764	749	754	**γCH (96)**
					21	725	711		**γNH (35) + γNH^+ (35)** + γ_ϕ (22)
					22	671	658	661	**γNH (48) + γNH^+ (48)**
19	686	672	673	**γ_ϕ (100)**	23	630	618	621	**γ_ϕ (100)**
20	648	635	633	**γ_ϕ (100)**	24	627	614	618	**γ_ϕ (89)**
21	491	481	494	**γNH (94)**					

* scaling factor: 0.98 (2499-0 cm^{-1}) + 0.96 (3600-2500 cm^{-1}); ν, stretching; ν_ϕ, ring stretching; δ, in-plane bending; δ_ϕ, in-plane ring bending; γ, out-of-plane bending; γ_ϕ, out-of-plane ring bending.

Tab. S6. IR and Raman wavenumbers (cm^{-1}) of $IMPbBr_3$ and IM_2PbBr_4, together with relative intensity of bands and proposed assignment.[a]

$IMPbBr_3$		IM_2PbBr_4		Assignment
Raman	IR	Raman	IR	
$3321_{b,vw}$	$3265_{b,s}$	$3300_{b,vw}$	$3259_{b,s}$	νNH + νNH^+
3182_s, 3147_w	3177_{sh}, 3148_{vs}, 3108_{sh}	3171_w, 3135_w	3163_{sh}, 3134_{vs}, 3100_{vs}	νCH
3035_{vw}, 3003_{vw}	3034_{sh}, 2992_m	3030_{vw}, 2997_{vw}	3032_{sh}, 3001_{sh}, 2984_m	νNH + νNH^+
	2878_w, 2848_w, 1708_{vw}, 1600_{vw}		2874_w, 2845_w, 1749_{vw}, 1629_w	overtones
1582_w	1580_{vs}	1580_w	1574_{vs}	ν_ϕ
1528_{vw}	1524_w	1528_{vw}	1525_w, 1497_{sh}	δCH + ν_ϕ
1469_{sh}, 1441_m	1436_{sh}, 1413_w	1442_m, 1422_{sh}	1440_{sh}, 1416_m	ν_ϕ + δNH + δNH^+
1364_{vw}, 1232_w	1303_w, 1230_{vw}	1303_{vw}, 1240_w	1307_w, 1299_w, 1239_{vw}	δCH
1191_m	1189_w	1192_m, 1172_w	1191_w	ν_ϕ
1164_w, 1108_w	1157_w, 1107_{vw}	1158_w, 1108_w	1157_{vw}, 1113_{vw}	δCH + ν_ϕ
1088_w	1086_m	1087_{sh}, 1084	1089_m, 1083_m	ν_ϕ
1044_w	1042_{vs}	1046_w	1044_{vs}	ν_ϕ + δCH
923_{vw}, 908_{vw}	921_w, 906_{vw}	921_{vw}, 907_{vw}	921_w, 905_{vw}	δ_ϕ
859_{vw}, 854_{sh}	875_{vw}	874_{vw}	875_{vw}	γCH
742_{vw}, $686_{b,w}$	744_s, 725_{sh}	766_{vw}, 739_{vw}	762_s	γNH + γNH^+
617_w	616_{vs}	623_w	618_{vs}	γ_ϕ
133_s		138_{sh}		νPbBr
115_{sh}		109_s		νPbBr + T’
87_{sh}, 56_{sh}		75_{sh}		δPbBr + L
35_{vs}		61_{vs}		δPbBr + T’ + L

[a] broad, b; very strong, vs; strong, s; medium, m; weak, w; very weak, vw; ν, stretching; ν_ϕ, ring stretching; δ, in-plane bending; δ_ϕ, in-plane ring bending; γ, out-of-plane bending; γ_ϕ, out-of-plane ring bending; T’, translation; L, libration.

Journal of Materials Chemistry C

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

Published on 01 April 2026. Downloaded by Instytut Niskich Temperatur on 6/10/2026 11:22:14 AM.

Check for updates

Cite this: J. Mater. Chem. C, 2026, 14, 8677

Exploring pressure-induced phase transitions in imidazolium lead bromide hybrids

Szymon Smółka,*[a] Szymon Sobczak,*[b] Kinga Roszak,[b] Yuri da Silva Borges,[c] Andrzej Katrusiak,[b] Waldeci Paraguassu[c] and Maciej Ptak[a]

Received 20th November 2025,
Accepted 25th March 2026

DOI: 10.1039/d5tc04119h

rsc.li/materials-c

Pressure-driven structural and phonon responses in the series of analogous IM_iPbBr_{i+2} (i = 1, 2, 3) frameworks have been studied by combining high-pressure single-crystal X-ray diffraction, high-pressure Raman spectroscopy, and temperature-dependent IR/Raman measurements. At 0.3 GPa, $IMPbBr_3$ undergoes a first-order transition from the ambient hexagonal phase to an ordered polar orthorhombic phase, and between 4.2 and 4.7 GPa the symmetry is lowered in a new phase persisting to at least 8.5 GPa. In IM_2PbBr_4, the triclinic framework remains stable up to ~1.6–2.1 GPa, when an isostructural first-order transition aligns the imidazolium cations; a higher-pressure anomaly near ~6.2 GPa manifested by Raman band broadening is consistent with stress-related disordering, possibly indicating the onset of partial amorphization. IM_3PbBr_5 exhibits an isostructural ordering at ~0.33 GPa and a second transition near 2.0–2.4 GPa, followed by a reversible stress-related anomaly around 6.2 GPa, demonstrating that a ferroelectric phase can be induced by external pressure. Across all compounds, the increased pressure strengthens N–H···Br hydrogen bonds, suppresses cation dynamics, and induces distortions in $PbBr_6$ octahedra, stabilizing the low-temperature phases. The results identify transition pressures and reversibility limits governed by structural dimensionality across the series.

Introduction

Hybrid organic–inorganic perovskites (HOIPs) have attracted significant attention due to their exceptional optoelectronic properties, making them promising candidates for applications in photovoltaics, light-emitting diodes, and photodetectors.[1–6] One of the key aspects affecting their performance and stability is the structural response to external stimuli, such as temperature, pressure, and electric fields. Among these factors, pressure serves as a powerful tool for tuning the structural, electronic, and vibrational properties of perovskites, enabling the study of phase transitions, modifications in electronic band structures, and lattice dynamics.[7,8]

The application of high pressure to perovskite materials provides fundamental insights into the interplay between their crystal structure and physical properties. Previous studies demonstrated that pressure can tune structural and electronic properties, including phase stability, bandgap, carrier mobility, and exciton–phonon interactions.[9,10] In particular, metal-halide perovskites undergo a range of structural deformations under pressure, including the tilting of PbX_6 octahedra, reduction of interatomic distances, and symmetry changes. These structural transformations typically narrow the bandgap at moderate pressures and lead to amorphization at higher ones.[11] The inherently anharmonic lattice dynamics of hybrid perovskites make them extremely sensitive to both pressure and temperature.[12] Recent Raman and XRD studies confirmed that pressure not only stabilizes new structural phases but also affects the rotational dynamics of organic cations, modifying the dielectric properties and exciton binding energies.[13,14] These structural phase transitions involve octahedral tilting, cation reorientation, and changes in hydrogen bonding between the organic and inorganic sublattices.[12,15,16] The knowledge of these transitions and their effects is crucial in determining the stability and performance of perovskite-based devices. The elevated pressure often reduces the bandgap through increased orbital overlap between Pb and halide atoms. Additionally, it causes lattice distortions and octahedral tilting and influences the optoelectronic outputs by affecting exciton binding energy and dielectric confinement.[13,14]

In the field of hybrid organic–inorganic halide perovskites, the role of dimensionality in stability and pressure-driven transitions has been widely investigated in 3D and 2D systems. 3D perovskites typically undergo a series of phase transitions preceding amorphization. The 2D perovskites, such as

[a] Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland. E-mail: s.smolka@intibs.pl
[b] Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland. E-mail: szymon.sobczak@amu.edu.pl
[c] Department of Physics, Federal University of Pará, Belém, PA, Brazil

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2026

Published on 01 April 2026. Downloaded by Instytut Niskich Temperatur on 6/10/2026 11:22:14 AM.

Ruddlesden–Popper (RP) and Dion–Jacobson (DJ) phases exhibit distinct high-pressure behaviour. RP perovskites maintain structural stability due to their layered architecture, though they eventually amorphize at higher pressures. The DJ perovskites undergo amorphization at significantly lower pressures. This has been attributed to variations in the organic cations that separate the inorganic layers. However, while extensive studies exist for 3D and 2D hybrids, systematic studies of 1D and 0D HOIPs remain scarce. This gap hinders the identification of general high-pressure trends and limits our understanding of low-dimensional perovskites.[7–9]

To fill this gap, we investigated imidazolium-based lead bromides $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4, and IM_3PbBr_5, which form crystal structures of distinct architectures and dimensionalities. Notably, IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5 adopt 1D frameworks, making them particularly relevant for exploring the high-pressure behavior of low-dimensional HOIPs. Although $IMPbBr_3$ was first reported by Elliott *et al.*,[17] the structural and optoelectronic properties of all three compounds were first compared in our previous work.[18] Further analyses of $IMPbBr_3$ and IM_2PbBr_4, with an emphasis on temperature-dependent vibrational spectroscopy, have been presented recently.[19]

Here, we report our systematic study of the structural and vibrational response of these compounds under compression, using single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy. While previous studies provided a detailed understanding of temperature-induced phase transitions, the compression serves as an alternative means of tuning structural distortions and lattice interactions, offering additional insights into phase stability and phonon behavior. The vibrational response under pressure was analyzed to determine how phonon modes evolve as a function of compression, providing further evidence of anharmonic effects and coupling between lattice and cation dynamics. The findings from this study contribute to a broader understanding of the structural adaptability of low-dimensional hybrid halides under extreme conditions, with implications for their potential use in pressure-sensitive functional materials.

Experimental

Materials and synthesis

Single crystals of IM_3PbBr_5, IM_2PbBr_4, and $IMPbBr_3$ were synthesized according to the method described previously.[18] Briefly, imidazole ($C_3H_4N_2$) and lead bromide ($PbBr_2$) were dissolved in 48 wt% hydrobromic acid (HBr) in stoichiometric ratios of 4 : 1, 2 : 1, and 1 : 1 for IM_3PbBr_5, IM_2PbBr_4, and $IMPbBr_3$, respectively. The clear solutions were left to slowly evaporate, allowing for crystallization. After one week, the resulting single crystals were harvested and dried at room temperature.

High-pressure single-crystal X-ray diffraction

All the high-pressure diffraction experiments were performed with a modified Merrill–Bassett diamond anvil cell (DAC)[20] with diamond anvils supported on steel discs. The diamond culets were 0.8 mm in diameter. The gasket was made of 0.1 mm thick tungsten foil with spark-eroded holes of 0.4 mm in diameter. The DAC chamber was centered using the gasket-shadowing method.[21] The pressure was calibrated using the ruby-fluorescence method.[22,23] Daphne oil 7575 was used as the pressure-transmitting medium in all experiments.[24] High-pressure single-crystal X-ray diffraction measurements were performed using a 4-circle diffractometer Excalibur equipped with a CCD detector and Mo Kα X-ray source (λ = 0.71073 Å). The CrysAlisPro software was used for data collection and processing. All the structures were solved with direct methods using Shelxs and refined on F^2's with Shelxl using the Olex2 suite.[25,26] The structural drawings were prepared with the program Mercury CSD 3.8.[27] Detailed crystallographic data are listed in Tables S1–S6.

Temperature-dependent IR spectra

The temperature-dependent mid-IR spectra (4000–400 cm^{-1}, KBr pellet) of the IM_3PbBr_5 compound in the 7–320 K range were collected using a Nicolet iS50 infrared spectrometer combined with a closed-cycle cryostat CS202AE-DMX-1AL (Advanced Research Systems) equipped with thallium bromide iodide (KRS-5) windows. Measurements of IR spectra in the 300–450 K temperature range were done using the same KBr pellet, but in the spectral range of 600–4000 cm^{-1}, using a Nicolet iN10 infrared microscope combined with a THMS600 (Linkam Scientific Instruments) stage equipped with ZnSe windows.

Temperature-dependent Raman spectra

The temperature-dependent Raman spectra (3500–100 cm^{-1}) of a randomly oriented single crystal of IM_3PbBr_5 in the 80–445 K range were collected using a Renishaw inVia Raman spectrometer, equipped with a confocal DM2500 Leica optical microscope, a thermoelectrically cooled CCD detector and an Ar^+ ion laser operating at 514.5 nm. The temperature was controlled using the THMS600 stage. The low-wavenumber (400–50 cm^{-1}) Raman spectra were measured on the same spectrometer using an 830 nm excitation. To assess the stability and reversibility of the temperature-driven transformations for IM_3PbBr_5, additional Raman measurements were performed on a powder sample using an FT-Raman MultiRAM (Bruker) spectrometer equipped with a 1064 nm Nd:YAG laser and a Ge detector.

High-pressure Raman spectroscopy

The high-pressure Raman spectra were collected using a Labram Evolution spectrometer from Horiba paired with a microscope. For excitation, a solid-state 514.5 nm laser line was used. The spectral resolution was set to 2 cm^{-1}.

To achieve high pressures, a DAC Diacell μScopeDAC-RT(G) from Almax easyLab with a diamond of 0.4 mm culets was used. The sample was inserted into a 120 μm hole drilled in a 200 μm thick stainless-steel gasket using an electric discharge machine from Almax easyLab. The pressure-transmitting medium was nujol (mineral oil). The values of pressure were estimated using the shifts of the ruby R_1 and R_2 fluorescence lines.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2026

Published on 01 April 2026. Downloaded by Instytut Niskich Temperatur on 6/10/2026 11:22:14 AM.

Results and discussion

High-pressure single-crystal X-ray diffraction

$IMPbBr_3$. As recently reported, $IMPbBr_3$ at ambient conditions crystallizes in the hexagonal $P6_3/mmc$ symmetry (phase I) with two independent IM^+ cations, one orientationally disordered over three directions and the other disordered in a planar mode (Fig. 1 and Table 1). Upon cooling, two phase transitions occur, at 243 K (T_1) to the intermediate orthorhombic phase II (space group $P2_12_12_1$) with limited dynamics of organic cations, and at 221 K (T_2) to the SHG-active orthorhombic and polar phase III (space group $Pna2_1$) with fully ordered IM^+ cations.[18,19] The transitions between phases I, II, and III are driven by the onsets of IM^+ cations ordering.

Above 0.24 GPa, the ambient phase I transforms into a high-pressure orthorhombic phase, isostructural with the low-temperature polar phase III (see Fig. S1). The IM^+ cations are confined within the perovskite cages and form strong charge-assisted $NH^+\cdots Br^-$ bonds to the $PbBr_3^-$ framework. These hydrogen bonds substantially support the framework, but they also induce a considerable anisotropy clearly observed during the compression. The $NH^+\cdots Br^-$ bonds are approximately aligned along c axis, which is compressed only by 2% at 4.9 GPa, compared to 9% along a and 9.4% along b, as illustrated by the molecular volume and lattice parameters plotted as a function of pressure for $IMPbBr_3$ in Fig. 2.

It is plausible that the orientation of the IM^+ cations plays a significant role in the pressure-induced phase transition, because the strong compression of the crystal along a and b axes confines the space around the cations, which damps their dynamics.

IM_2PbBr_4. Its structure adopts a 1D framework consisting of double edge-sharing chains of the $PbBr_6$ octahedra running along a direction with ordered IM^+ cations. At ambient conditions, the symmetry of phase II is described by the triclinic $P\bar{1}$ space group (Fig. 3 and Table 2). At 407 K (T_1), the crystal transforms to phase I with orthorhombic space group $Cmmm$ with two independent disordered IM^+ cations.

Table 1 Selected crystallographic data for $IMPbBr_3$

Phase	I	II	III	III
T (K)	295 K	220 K	90 K	297 K
p (GPa)	0.0001	0.0001	0.0001	0.24 GPa
s.g.	$P6_3/mmc$	$P2_12_12_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$
a (Å)	9.0871(5)	9.0432(8)	14.2042(3)	14.1683(9)
b (Å)	9.0871(5)	13.7661(7)	8.8719(2)	8.852(11)
c (Å)	13.8501(7)	31.053(3)	14.9262(2)	14.8432(9)
V (Å3)	990.45(12)	3865.8(5)	1880.97(6)	1862(2)
Z/Z'	4/0.083	16/4	8/2	8/2

The transformation between lattices of phases I and II can be described by using matrix M in the following equation:

$$\begin{pmatrix} a_{II} \\ b_{II} \\ c_{II} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_I \\ b_I \\ c_I \end{pmatrix}$$

At 185 K (T_2), IM_2PbBr_4 undergoes a displacive and isostructural phase transition to phase III characterized by reduced dynamics of the organic cations.[18,19]

The ambient pressure/temperature phase II can be compressed up to 2.1 GPa without any signs of phase transition. Above this pressure, a phase transition to a high-pressure phase, equivalent to the low-temperature phase III, takes place (Fig. S2). Fig. 4 demonstrates the pressure changes in the molecular volume and unit-cell parameters. This is an isostructural phase transition, preserving the lattice and space-group symmetry. The only structural change aligns the IM^+ counter-cations along the b direction (Fig. S3). Its presence is also clearly visible by following the changes in angular strain as a function of pressure (Fig. S4).

IM_3PbBr_5. Its crystal structure is composed of 1D chains of corner-sharing $PbBr_6$ octahedra and two independent IM^+ cations, differently oriented and disordered.[18,28] In the low-temperature polar phase III (triclinic $P1$) occurring below 143 K (T_2), all cations are ordered (Fig. 5, Table 3). The phase transition to the

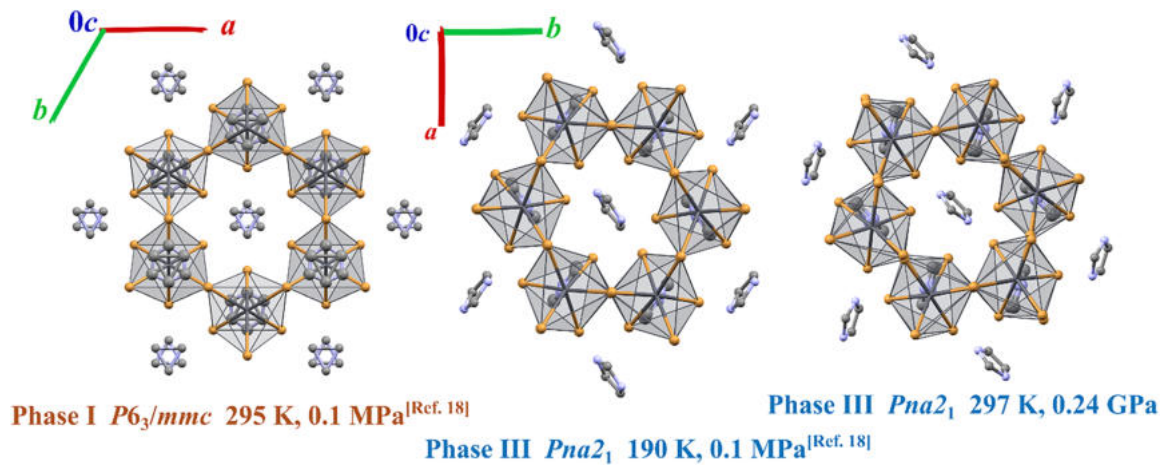


Fig. 1 Structural relation in $IMPbBr_3$ between phase I at 295 K and 0.1 MPa and phase III at 190 K and 0.1 MPa as well as at 297 K and 0.24 GPa, viewed along the c direction. The phases I and III were reported in ref. 18.

Published on 01 April 2026. Downloaded by Instytut Niskich Temperatur on 6/10/2026 11:22:14 AM.

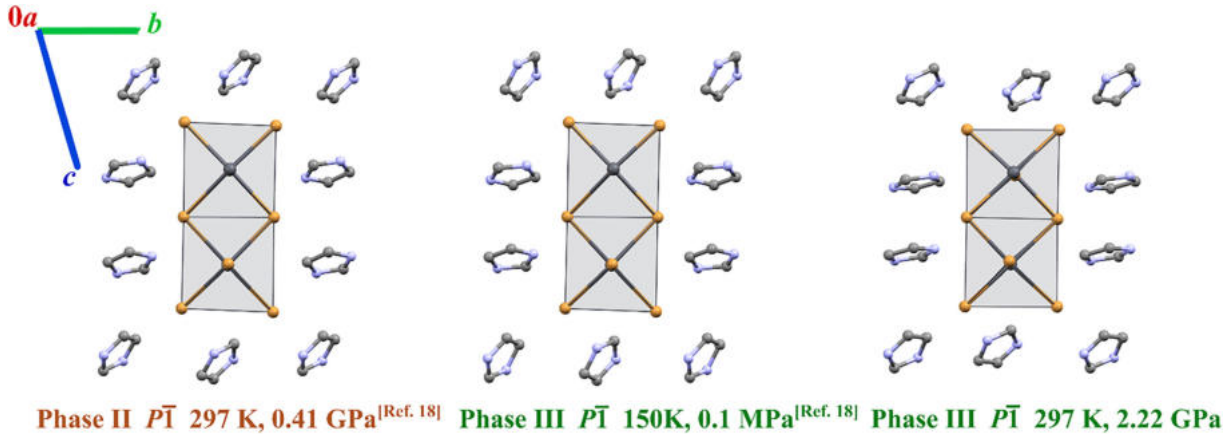


Fig. 2 Comparison of IM_2PbBr_4 structures in phase II and phase III, shown along the *a* axis. The phases II and III were reported in ref. 18.

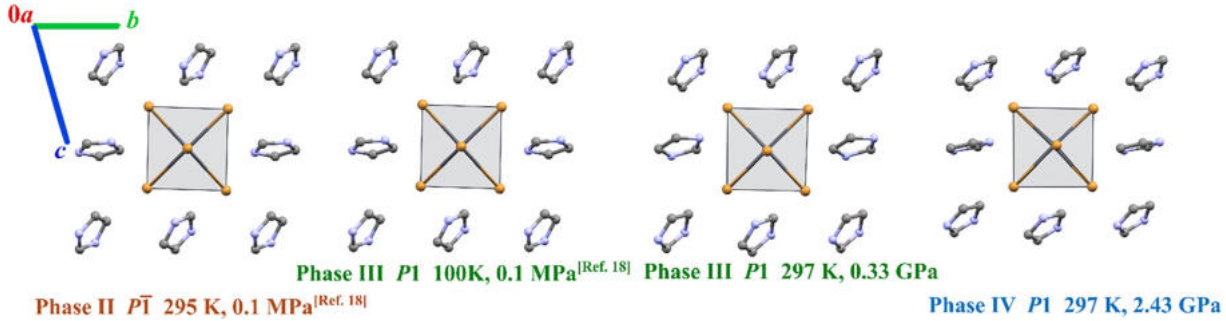


Fig. 3 IM_3PbBr_5 structures in phases II–IV, aligned along the *a* direction. At room temperature and ambient pressure, the crystal adopts phase II; phase III appears at low temperature or above 0.33 GPa; and phase IV emerges above 2.43 GPa. The phases II and III were reported in ref. 18.

Table 2 Selected crystallographic data for IM_2PbBr_4

Phase	I	II	III	III
T (K)	415 K	295 K	150 K	297 K
p (GPa)	0.0001	0.0001	0.0001	2.22 GPa
Space group	*Cmmm*	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	9.2682(8)	6.0676(2)	6.0086(2)	5.8790(10)
b (Å)	27.049(4)	9.3485(4)	9.4176(3)	9.118(3)
c (Å)	6.1301(5)	13.7370(7)	13.4597(5)	12.730(7)
α (°)	90	74.336(4)	73.804(3)	73.36(4)
β (°)	90	87.025(3)	86.516(2)	84.27(3)
γ (°)	90	88.612(3)	87.157(2)	87.12(2)
V (Å^3)	1536.8(3)	749.21(6)	729.64(4)	650.4(4)
Z/Z'	4/0.25	2/1	2/1	2/1

ambient phase II (triclinic $P\bar{1}$) triggers the partial in-plane rotations of the IM^+ cations. Above 400 K (T_1), the crystal adopts orthorhombic *Cmmm* phase I, where IM^+ cations are disordered out-of-plane. Recent studies on IM_3PbBr_5, initially considered as an improper ferroelectric, confirmed its proper ferroelectricity in phase III, with a clear *P–E* hysteresis loop and a spontaneous polarization of 4.54 μC cm^{-2}.[28] Additionally, Ni *et al.* proved that phase II exhibits ferroelastic domains, which disappear in the paraelastic phase I.[28]

At high pressure, the ambient pressure phase II is stable only up to 0.33 GPa, where it transforms to a high-pressure phase isostructural with phase III (see Fig. 6a and Fig. S5). This pressure-induced phase transition halts the rotations of IM^+ cations. This process not only orders the counterions but also reduces the crystal symmetry to *P*1. Phase III can then be compressed up to 2.04 GPa. Above this pressure, a reorientation of the IM^+ cations indicates another phase transition to phase IV.

Anisotropic compression in relation to structure

The compression of the crystals clearly reflects the structure and orientation of the polyanions. In $IMPbBr_3$, the $PbBr_6$ octahedra are face-to-face bonded into columns, which in turn aggregate by sharing vertices into pseudo-hexagonal honeycomb patterns, with the IM^+ cations occupying the voids, as illustrated in Fig. 1 and Fig. S1. For each octahedron, there are three Pb–Br bonds between the octahedra along *c*, while along *a* and *b* one Pb–Br bond between the octahedra between the columns, not to mention the lack of covalent bonds to the cations. This aggregate is hardest along the columns and softer in the perpendicular dimensions, as reflected in the weakest compression along *c* and larger along *a* and *b*, as plotted in Fig. 2 (note that the transition between phases I and III implies that the b_I parameter of the hexagonal unit cell in phase I should be multiplied by $\sqrt{3}$ to obtain b_{III}). It is also apparent that the compression along *c* is almost linear, while those along *a* and *b* clearly decrease with increasing pressure.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2026

Published on 01 April 2026. Downloaded by Instytut Niskich Temperatur on 6/10/2026 11:22:14 AM.

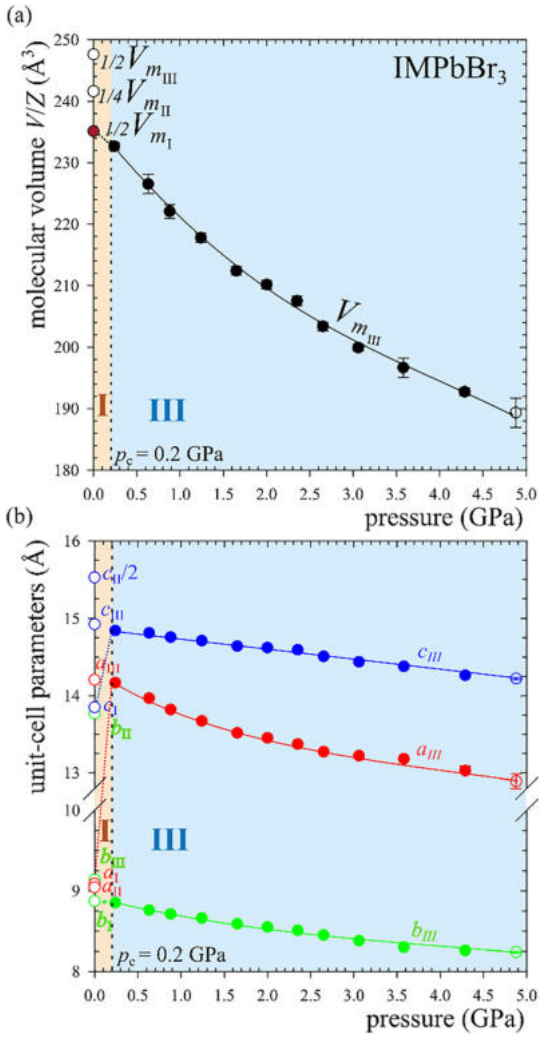


Fig. 4 Compression of the molecular volume V_m (a) and lattice parameters (b) for $IMPbBr_3$ at 297 K. In (a) the V_m values are also indicated for phases II and III. The ambient-pressure values of V_m and unit-cell dimensions are indicated by open symbols.

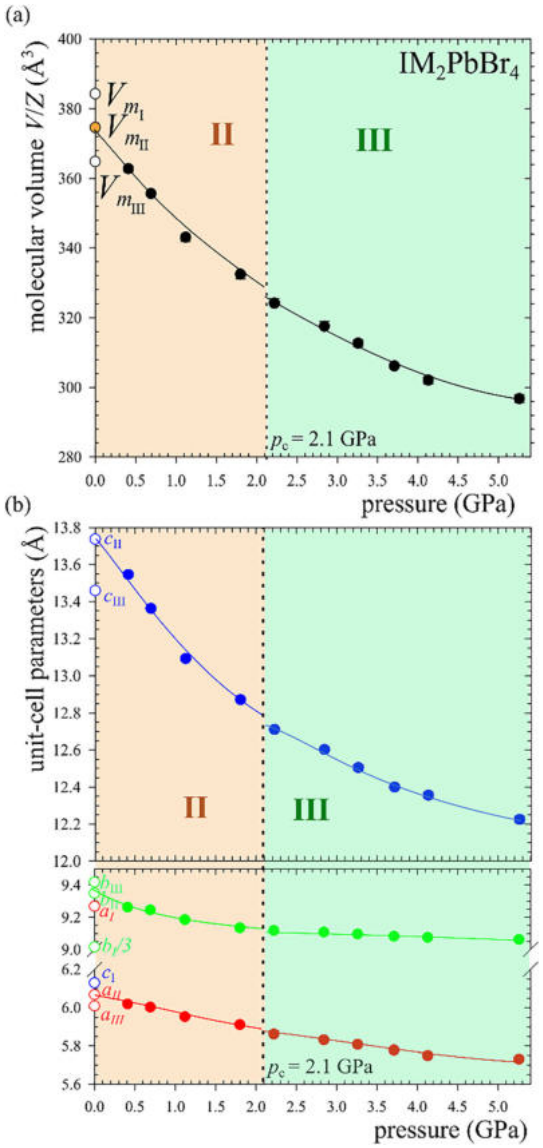


Fig. 5 Pressure dependence of the molecular volume (a) and lattice parameters (b) of IM_2PbBr_4 at 297 K. The ambient-pressure values of V_m and unit-cell dimensions are indicated by open symbols.

The crystals of IM_2PbBr_4 are composed of double columns of $PbBr_6$ octahedra, sharing vertices along the columns in direction *a* and the columns are fused along *b** by sharing the edges of octahedra (Fig. 3 and Fig. S2). The compression of this crystal is regulated by the direction of relatively stiff columns arranged along *a*. The compression along *b*, perpendicular to the columns, is also small, due to the positions of IM^+ cations trapped in the hollows of the edge-sharing double columns, leaving no space for adjustments. This is not the case for the IM^+ cations separating the columns in the *c* direction, as they are not framed to shift or reorient, hence the strongest compression along the *c* direction (Fig. 4).

In the IM_3PbBr_5 crystals, the columns built of $PbBr_6$ octahedra sharing vertices extend along the *a* direction (Fig. 5 and Fig. S5) and this is the least-compressed direction through phases II, III and IV (Fig. 6b). The columns arranged in rows along *b* are separated by the IM^+ cations nearly perfectly aligned along the rows, which results in the small compression in this direction as well. In the direction perpendicular to the columns and to the *b* direction, along *c**, the alternative positions of the

Table 3 Selected crystallographic data for IM_3PbBr_5

Phase	I	II	III	III	IV
T (K)	400 K	295 K	100 K	297 K	297 K
p (GPa)	0.0001	0.0001	0.0001	0.33 GPa	2.43 GPa
S.g.	*Cmmm*	$P\bar{1}$	*P*1	*P*1	*P*1
a (Å)	9.2708(18)	6.0690(2)	5.9724(3)	6.0296(6)	5.8912(5)
b (Å)	18.346(4)	9.3749(5)	9.3996(4)	9.308(2)	9.0889(19)
c (Å)	6.1547(8)	9.7338(6)	9.4745(5)	9.546(4)	8.999(3)
α (°)	90°	66.98(1)	67.42(1)	66.89(3)	65.73(3)
β (°)	90°	86.87(1)	85.47(1)	85.91(2)	83.808(16)
γ (°)	90°	88.62(1)	86.93(1)	88.101(18)	86.707(14)
V (Å^3)	1046.8(3)	508.97(5)	489.42(4)	491.4(2)	436.6(2)
Z/*Z*′	2/0.125	1/0.5	1/1	1/1	1/1

Published on 01 April 2026. Downloaded by Instytut Niskich Temperatur on 6/10/2026 11:22:14 AM.

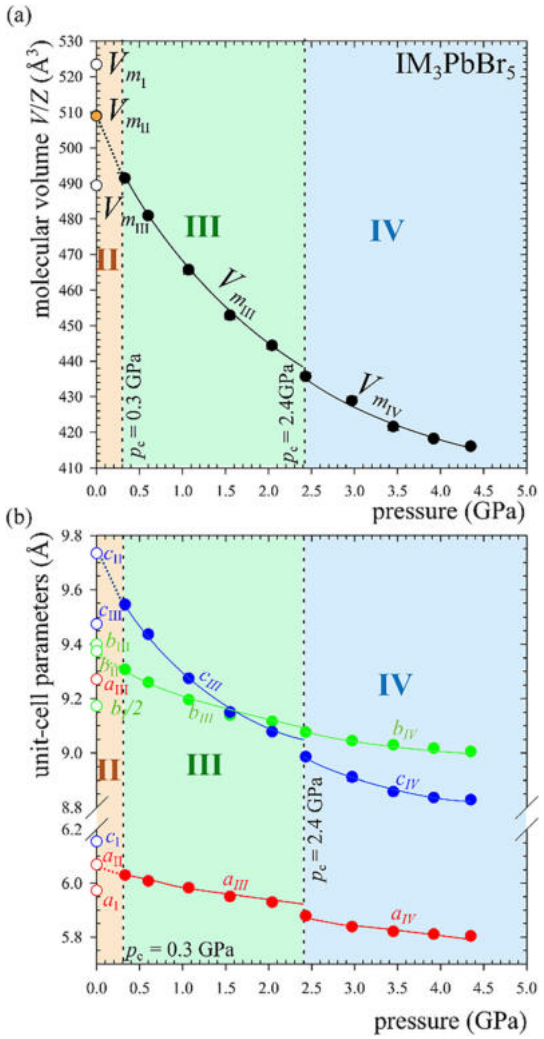


Fig. 6 Compression-induced changes in the molecular volume (a) and lattice parameters (b) of IM_3PbBr_5 at 297 K, *cf.* Fig. 1 and 2.

columns and the IM^+ cations provide the space for the cations to be pushed into the gaps between the columns and hence the strongest compression in this direction.

Phonon studies

High pressure Raman studies of $IMPbBr_3$. The Raman spectra measured at elevated pressure reveal two clear pressure-induced anomalies at approximately 0.3–0.6 GPa (p_1) and 4.2–4.7 GPa (p_2) (Fig. 7a–d, 8a, and 9a). Table S7 lists the fit parameters obtained from the linear fit of the data presented in Fig. 4a and 6a.

The first transition at p_1, confirmed by single-crystal X-ray diffraction, corresponds to a direct thermally induced transformation between ambient phase I ($P6_3/mmc$) and low-temperature polar orthorhombic phase III ($Pna2_1$). This isostructural high-pressure phase exhibits spectral signatures resembling those of the low-temperature phase III, such as the emergence of low-wavenumber Raman bands at 80 and 99 cm^{-1} at 0.9 GPa (Fig. 7d), observed at about 108 and 85 cm^{-1} at 160 K,[19] indicating a decrease in symmetry to orthorhombic,

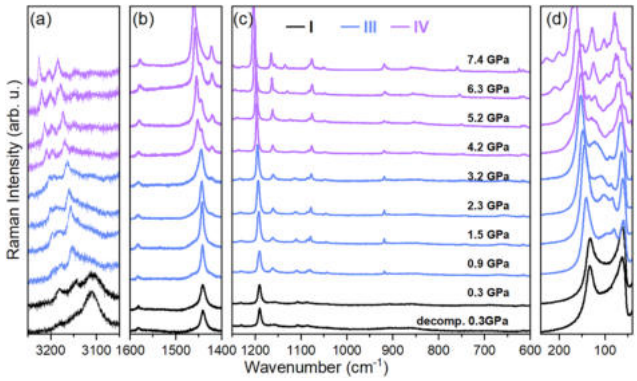


Fig. 7 Pressure-dependent Raman spectra of $IMPbBr_3$; the lowermost spectrum was measured during decompression at 0.3 GPa.

loss of the center of symmetry, and ordering of the imidazolium cations and octahedral distortions. Another feature observed above p_1 is the upshift of the main band at 132 cm^{-1} (0.3 GPa) to 140 cm^{-1} at 0.9 GPa, which relates to a similar trend observed with decreasing temperature (Fig. 7d).[19] The observed hardening of bands is due to shortening of Pb–Br bonds and an increase in force constants under compression.[29,30] The highest $d\omega/dp$ parameters are obtained for internal modes of the $PbBr_6$ octahedra (3.69–7.46 cm^{-1} GPa^{-1} for stretching and 2.06 cm^{-1} GPa^{-1} for bending; see Table S7), which confirms that octahedra are moderately compressed.

The compression of phase III narrows and upshifts the bands above 3100 cm^{-1} (νCH, see description in SI) (Fig. 7a), indicating the IM^+ ordering. The freezing of IM^+ dynamics and the reduced available space during compression are reflected in relatively high sensitivity to the pressure, *i.e.*, $d\omega/dp$ ranging from 4.15–5.76 cm^{-1} GPa^{-1} for νCH in III (see Table S7).

The interesting feature is also observed for the νNH/NH^+ Raman bands, exhibiting a negative value of $d\omega/dp$ (−2.95 cm^{-1} GPa^{-1}), evidencing changes in the H-bond network involving the strengthening of hydrogen bonds during compression.

The second phase transition to the IV phase (p_2), occurring between 3.2 and 4.2 GPa, narrows and splits bands, particularly those in the 100–300 cm^{-1} region and in the 1440 cm^{-1} range, both associated with δNH/NH^+ bending vibrations coupled to ring stretching (see Fig. 7b, 8a, and 9a).[19] These changes reflect further modifications in the hydrogen-bonding network and cation-lattice coupling and suggest a decrease in the orthorhombic symmetry in phase IV. This is also evident by the increase in the $d\omega/dp$ parameters for Pb–Br stretching modes to 3.22–16.8 cm^{-1} GPa^{-1} and for the bending counterparts to 2.39–2.53 cm^{-1} GPa^{-1} (Table S7).

Further compression of this phase shows an increase in the intensity of bands near 75 ($\delta PbBr_6$), 125 ($\nu PbBr_6$), 1157 (δCH + ν_ϕ), and 1422 cm^{-1} (ν_ϕ + δNH/δNH^+). The narrowing of bands above 3200 cm^{-1} is a determinant of further ordering and increasing the strength of hydrogen bonds ($d\omega/dp$ = −6.40 cm^{-1} GPa^{-1}). Very narrow Raman bands confirm that the crystallinity of $IMPbBr_3$ is retained in new phase V, and no amorphization up to 8.5 GPa takes place. The Raman spectrum

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2026

Published on 01 April 2026. Downloaded by Instytut Niskich Temperatur on 6/10/2026 11:22:14 AM.

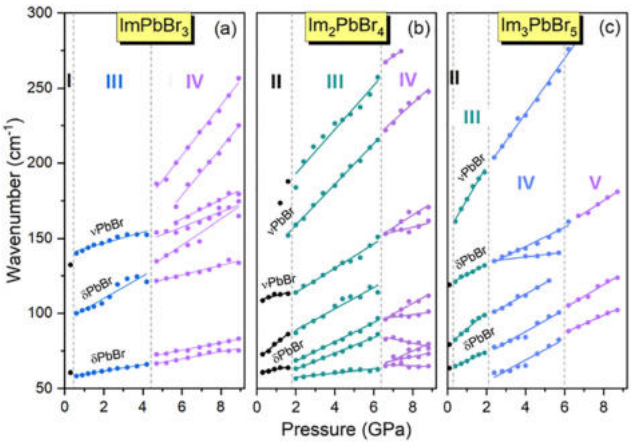


Fig. 8 Pressure dependencies of the low-wavenumber Raman modes for $IMPbBr_3$ (a), IM_2PbBr_4 (b), and IM_3PbBr_5 (c); solid lines represent linear fits on the data to $\omega(p) = \omega_0 + d\omega/dp$; vertical dashed lines indicate phase transitions (PTs); peak-fitting uncertainties are within the symbol size.

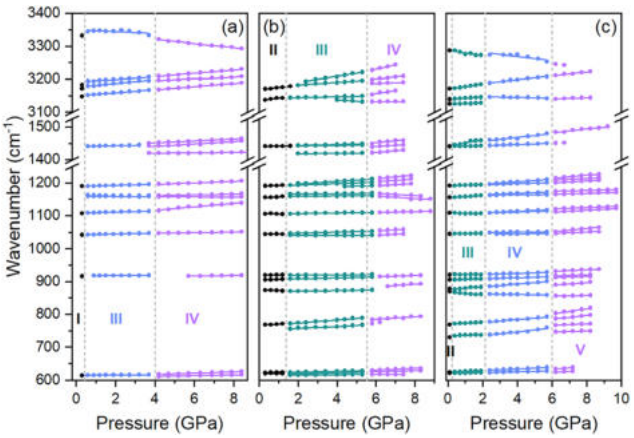


Fig. 9 Pressure dependencies of Raman modes for $IMPbBr_3$ (a), IM_2PbBr_4 (b), and IM_3PbBr_5 (c); solid lines represent linear fits on the data to $\omega(p) = \omega_0 + d\omega/dp$; vertical dashed lines indicate PTs; peak-fitting uncertainties are within the symbol size.

collected after decompression confirms that both the observed high-pressure PTs are reversible (Fig. S6a).

High pressure Raman studies of IM_2PbBr_4. High-pressure Raman spectroscopy for IM_2PbBr_4 reveals two distinct pressure-induced transitions occurring in the 1.2–1.6 (p_1) and 5.3–6.2 GPa (p_2) ranges (Fig. 10). Below 1.6 GPa, spectra display broad bands similar to those of phase II at room temperature, consistent with 3partial disorder of IM^+ cations, consistent with a triclinic $P\bar{1}$ structure characterized by partially ordered IM^+ cations, as described previously.[19] In this phase, HBs do not appear to be well organized or well defined, which supports previous assumptions that this phase exhibits some persistent disorder.[31] The largest $d\omega/dp$ parameters are observed for bending modes of inorganic sublattice (2.52–10.73 cm^{-1} GPa^{-1}; see Table S8), CH stretching (6.51–7.35 cm^{-1} GPa^{-1}), NH/NH^+ out-of-plane bending (3.17 cm^{-1} GPa^{-1}), and in-plane CH bending (2.94 cm^{-1} GPa^{-1}). For the out-of-plane counterparts,

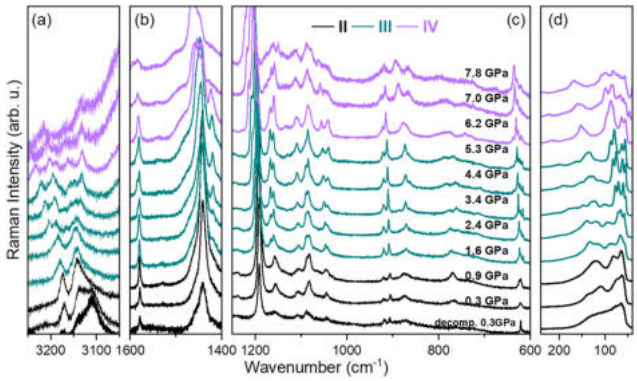


Fig. 10 Pressure-dependent Raman spectra of IM_2PbBr_4; the lowermost spectrum was measured during decompression at 0.3 GPa.

the pressure coefficients are negative, −2.13 cm^{-1} GPa^{-1}, indicating that compression of phase II affects IM^+ confinement.

Upon compression above p_1, a transition to a high-pressure phase with spectroscopic features resembling those of the low-temperature phase III, including significant narrowing and pronounced splitting of vibrational bands in the 50–100 cm^{-1} region (Fig. 8b and 10d). This phase transition is also confirmed by single-crystal X-ray diffraction, which indicates a transition to an isostructural phase with aligned IM^+ cations. The transformation involves enhanced ordering of the organic sublattice and increased rigidity of the $PbBr_6$ double-chain framework. The Raman spectra presented in Fig. 9b and 10a show that the HBs are stronger in III at high pressure, but the network remains not well defined. Further compression of III strongly affects the Raman bands corresponding to the CH stretching modes (from −4.60 to 9.31 cm^{-1} GPa^{-1}) and internal modes of the inorganic polyanion (up to 14.74 cm^{-1} GPa^{-1} for stretching and 8.11 cm^{-1} GPa^{-1} for bending) (Table S8).

Above 6.2 GPa (p_2), an additional spectral anomaly is observed, marked by discontinuous shifts of selected Raman bands and changes in their pressure derivatives (Table S8). Certain modes, such as the out-of-plane γCH Raman band near 875 cm^{-1}, exhibit clear splitting, indicating modifications in the local symmetry environment. However, no crystallographic evidence supports a structural transformation in this pressure range, and the character of the observed changes, like band broadening and irregular evolution, may suggest that they arise from nonhydrostatic conditions introduced by the nujol pressure-transmitting medium at 7–10 GPa[32] and/or the partial amorphization. Thus, the anomaly at 6.2 GPa may reflect stress-induced spectroscopic effects rather than a genuine pressure-induced phase transition. Raman bands in phase IV become very broad, and their intensity decreases upon compression. Also, the pressure coefficients become lower. After releasing the pressure, the spectrum is not so well recovered, especially in the low-wavenumber region (Fig. S6b), which is consistent with residual disorder and may indicate a retained partially amorphous fraction.

Low-temperature IR and Raman studies of IM_3PbBr_5. Since the Raman spectra have been studied briefly,[18] more in-depth

Published on 01 April 2026. Downloaded by Instytut Niskich Temperatur on 6/10/2026 11:22:14 AM.

analysis is needed to understand the high-pressure spectra and relations between the structural changes caused by temperature and pressure. Raman spectroscopy was thus employed to probe the inorganic sublattice dynamics in the particularly low-wavenumber region and to evaluate the role of lattice instabilities associated with the polar phase transition. Furthermore, to explore whether the high-pressure phases could be accessed *via* cooling, and *vice versa*, we performed complementary temperature-dependent IR measurements, extending down to 7 K. This approach aimed to determine whether the ferroic behavior and associated phase transitions are directly linked to changes in hydrogen bonding.

According to the factor group analysis, 72 internal and 18 lattice modes of IM^+ cations in phase III should be reduced by half in phase II and further reduced in phase I (see Table S9). The 18 IR- and Raman-active vibrational modes in phase III corresponding to the inorganic sublattice are expected to reduce to 6 Raman-active and 9 IR-active in phase II. During the transition to phase I, several IR and Raman modes remain unchanged.

Fig. S7 presents IR and Raman spectra at ambient conditions, while Fig. 11 demonstrates IR and Raman spectra as a function of temperature. Table S10 lists all room-temperature wavenumbers and the proposed assignments based on previous theoretical and experimental research for $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4, and other imidazolium-based compounds.[19,33,34]

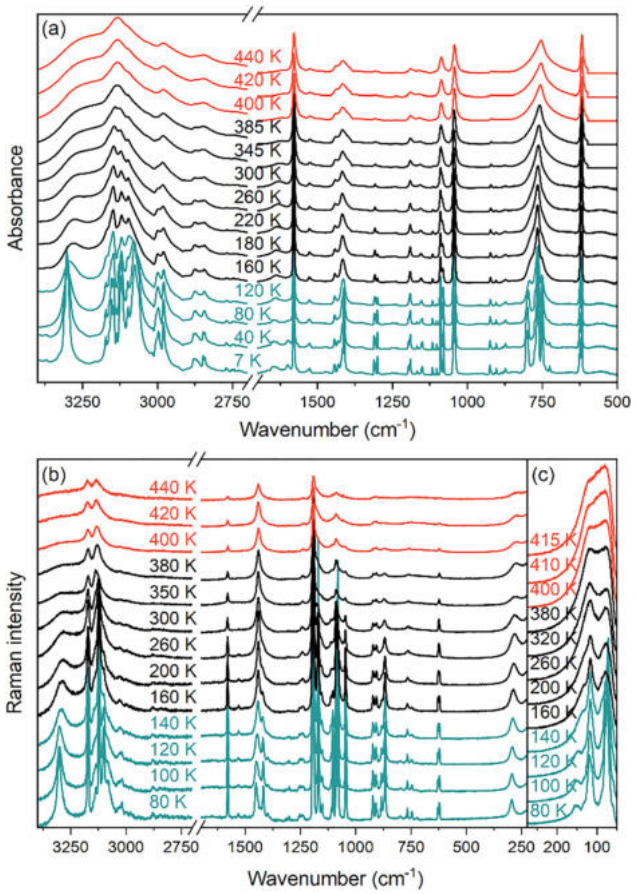


Fig. 11 IR spectra of IM_3PbBr_5 as a function of temperature in a 3400–400 cm^{-1} (a), and Raman spectra in the 3400–225 cm^{-1} (b) and 275–50 cm^{-1} (c) range; intensity in (c) was divided by 4.

At low temperature, IR and Raman spectra display narrow peaks, consistent with the complete ordering of IM^+ cations in phase III (Fig. 11). With increasing temperature, vibrational bands broaden, evidencing enhanced mobility and dynamic disorder of IM^+ cations. The majority of vibrational bands at the lowest temperatures are split into three components caused by three IM^+ ions in the primitive cell (see Fig. 11). The corresponding Davydov (factor group) splitting at 7 K does not exceed 5 cm^{-1}. The observed IR and Raman evolution of bands is similar to IM_2PbBr_4.[19]

At 130 K (Raman) and 140 K (IR), where the phase transition to phase II is expected, bands merge into broader contours in line with the group theory predictions (see Fig. 11 and Fig. S8–S11). Most of the Raman and IR bands strongly widen and change position, which confirms the unlocking of thermal movements of the IM^+ cations. Particularly broad bands originating from the $\nu NH/\nu NH^+$ (above 3200 cm^{-1}), $\delta NH/\delta NH^+$ (near 1430 cm^{-1}), and $\gamma NH/\gamma NH^+$ (about 750 cm^{-1}) become broad (Fig. 11 and Fig. S8–S11), as disorder is accompanied by the breaking and rearrangement of hydrogen bonds.

A second phase transition occurring above 400 K does not show pronounced changes. All bands gradually broaden, indicating a fully unlocked out-of-plane rotation of organic cations in the orthorhombic phase I (*Cmmm*) (Fig. 11 and Fig. S8–S11).

The low-wavenumber Raman spectra, mostly corresponding to internal vibrations of octahedral $PbBr_6$ units, demonstrate significant splitting of bands in phase III (Fig. S8). The disappearance of peaks or their merging occurs during the transformation to phase II, due to an increase in local symmetry, similarly to the displacive III to II phase transition in IM_2PbBr_4.[19] Finally, in phase I, only two very broad contours are observed, suggesting the decrease in deformation and thermal dynamics of ligands. The reversibility of the temperature-driven phase transitions is further supported by the thermal-cycling experiment shown in Fig. 11, which demonstrates that the room-temperature polycrystalline IR and Raman spectra obtained after heating to 440 K and cooling to 80 K recover the initial spectra.

High-pressure Raman studies of IM_3PbBr_5. Having analyzed the effect of IM^+ cation dynamics on Raman and IR spectra, the next step is to analyze Raman spectra at elevated pressure. The Raman spectra of IM_3PbBr_5 presented in Fig. 12 reveal a complex sequence of pressure-dependent anomalies at 0.1–0.4 GPa (p_1), 1.9–2.4 GPa (p_2), and 5.7–6.2 GPa (p_3), indicative of multiple structural or dynamical regimes.

The first measurements are performed slightly above ambient pressure, near 0.1 GPa, where three well-resolved bands appear at approximately 65, 75, and 120 cm^{-1} (Fig. 12d). Upon increasing pressure to 0.7 GPa, an additional weak shoulder emerges near 170 cm^{-1}, indicating the appearance of new high-pressure phase. This band, corresponding to $\nu PbBr$, exhibits strong pressure sensitivity (7.02–10.39 cm^{-1} GPa^{-1}), shifting significantly with further compression, indicating a shortening of the Pb–Br bonds during compression and distortions

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2026

Published on 01 April 2026. Downloaded by Instytut Niskich Temperatur on 6/10/2026 11:22:14 AM.

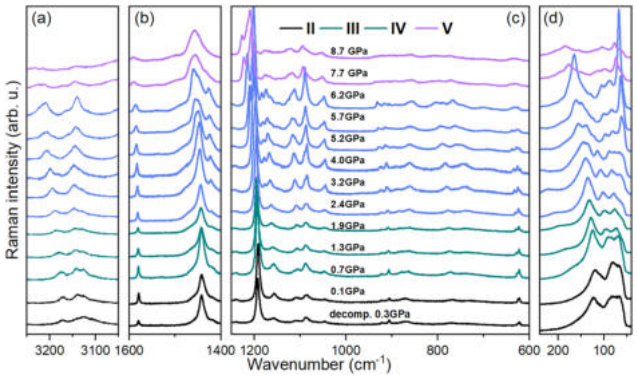


Fig. 12 Pressure-dependent Raman spectra of IM_3PbBr_5; the lowermost spectrum was measured during decompression at 0.3 GPa.

(Table S11 and Fig. 8c). As high values of $d\omega/dp$ parameters are observed for bending modes of inorganic sublattice (6.18–11.36 cm^{-1} GPa^{-1}).

The high-pressure phase, according to crystallographic studies, is ordered similarly to phase III; however, Raman bands are still relatively broad which suggests that IM^+ cations still exhibit anharmonic libration movements. Compression of this phase results in negative pressure coefficients for νNH/νNH$^+$ (−9.16 cm^{-1} GPa^{-1}), and high for δNH/δNH$^+$ (10.42 cm^{-1} GPa^{-1}), and γNH/γNH$^+$ (2.81 cm^{-1} GPa^{-1}), confirming that the compression strongly affects the network of hydrogen bonds. The force constants of C–H bonds strongly increase, as evidenced by $d\omega/dp$ = 8.15 cm^{-1} GPa^{-1} for one of the νCH modes (Table S11 and Fig. 9c).

At 2.4 GPa (p_2), the spectra do not show distinct mode splitting in most regions; instead, the evolution of several bands is marked by clear changes in their positions, suggesting modifications in the dynamical properties of the crystal lattice. A notable exception is observed in the 1000–1200 cm^{-1} region, where the internal ring-stretching modes split. This likely reflects a differentiation of two independent IM^+ cations in phase IV. The presence of splitting of bands, assigned to internal modes of the IM^+ cation, combined with alterations in the inorganic modes, implies that this transition primarily involves changes in cation orientations, their final confinement, suppressing any motion, inducing octahedral distortions *via* hydrogen bonding. This can be evidenced by further strong changes in the HB network (−6.28 cm^{-1} GPa^{-1} for νNH/νNH$^+$, 1.97–5.87 cm^{-1} GPa^{-1} for δNH/δNH$^+$, and 4.64–6.01 cm^{-1} GPa^{-1} for γNH/γNH$^+$), C–H shortening (up to 5.94 cm^{-1} GPa^{-1} for νCH), and compressibility of inorganic units (1.61–18.23 cm^{-1} GPa^{-1} for νPbBr and 7.01–7.46 cm^{-1} GPa^{-1} for δPbBr); see Table S11.

Finally, an additional spectral anomaly is detected near 6.2 GPa similarly to IM_2PbBr_4. While no band splitting and strong decrease in intensity associated with an increase in bandwidths are evident, this feature likely arises from stress-related perturbations caused by the gradual loss of hydrostaticity in the pressure-transmitting medium. The changes occurring for IM_3PbBr_5 up to 9.7 GPa are reversible, as confirmed by measuring the spectrum of decompressed sample (Fig. S6c).

It is worth adding that the pressure coefficients calculated for IM_3PbBr_5 are the highest among all crystals studied here (18.23 cm^{-1} GPa^{-1}), classifying phases of this 1D crystal composed of corner-sharing octahedra as highly flexible. Similarly, high values (up to 23.33 and 19.60 cm^{-1} GPa^{-1}) have been obtained for 2D (layered) Tz_2PbBr_4 (Tz^+ = 1,2,4-triazolium),[30] and 2D MHy_2PbBr_4 (MHy^+ = methylhydrazinium),[16] respectively. Values obtained for IM_2PbBr_4 and $IMPbBr_3$ are lower (up to 14.74 and 16.8 cm^{-1} GPa^{-1}, respectively) due to the presence of both corner- and edge-sharing octahedra and the mix of corner- and face-sharing octahedra, respectively.

Mechanisms of phase transitions – summary

The phase transitions in the crystals of IM_iPbBr_{i+2} (i = 1, 2, 3) exemplify the role of the relatively rigid small cyclic cation in various crystal environments for the thermodynamic stability of phases. The thermal agitation of the cations can proceed either in plane of the ring or spherically, whereas the symmetry-lowering onsets of ordering fix the positions of charge-assisted hydrogen bonds NH···Br, affecting the distortions of the polyanionic aggregates. It is remarkable that in all the IM_iPbBr_{i+2} (i = 1, 2, 3) crystals, the lowering of temperature leads to the same onset of ordering of IM^+ cations and the same phases, incidentally labelled as phase III for all these compounds.

$IMPbBr_3$ at 0.24 GPa (XRD) and in the 0.3–0.6 GPa range (Raman), undergoes a phase transition from the room-temperature hexagonal $P6_3/mmm$ phase I to ordered orthorhombic $Pna2_1$ high-pressure phase, which is isostructural with the low-temperature phase III. The mechanism of this pressure-induced first-order transition involves a sudden ordering of both symmetry independent IM^+ cations. In contrast, on cooling the crystal, its transition occurs in two stages, with an appearance of an intermediate phase II characterized by partial ordering of only one type of the IM^+ cations. The compression of the phase III deforms the $PbBr_6$ octahedra and reduces the size of cages containing the organic cations. A stronger compression along directions a and b strengthens the HBs, which slows down and halts the reorientations of cations and reduces the crystal symmetry from hexagonal to the orthorhombic system.

Increasing pressure to 4.2–4.7 GPa induces another transition, to phase IV, found only in Raman spectra because of the pressure limit in the X-ray diffraction experiments. Most likely, it has a first-order character and is associated with a further deformation of the inorganic sublattice and possibly involves dislocation of the IM^+ cations and reorganization of the HBs.

Initial compression of the ambient phase II of IM_2PbBr_4 causes a relatively weak compression of the inorganic sublattice and changes in the HBs network. Above 2.1 GPa, according to XRD or 1.6–1.9 GPa (Raman), the crystal undergoes a first-order isostructural transition to phase III, which is equivalent to the low-temperature phase III. This transition is mainly driven by sudden deformation of the octahedral $PbBr_6$ units and frozen rotations of IM^+ cations. Raman spectra revealed another transformation at about 5.3–6.2 GPa consistent with the onset of pressure-induced disordering (including possible partial

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2026

Published on 01 April 2026. Downloaded by Instytut Niskich Temperatur on 6/10/2026 11:22:14 AM.

amorphization). Upon decompression, the spectrum of the ambient phase II is only partially recovered. After releasing the pressure, the Raman spectrum of the initial ambient phase II is not fully recovered, especially in the low-wavenumber region sensitive to the long-range symmetry, indicating that the inorganic sublattice remains affected, likely due to the retained pressure-induced new interactions.

The IM_3PbBr_5 crystal, studied using temperature-dependent IR and Raman spectroscopy exhibited two thermal transformations upon heating, as expected from previous structural studies[18] *i.e.* at 130–140 K from the low-temperature triclinic $P1$ phase III to the intermediate phase $P\bar{1}$ (II) and further above 400 K to the high-temperature orthorhombic *Cmmm* phase I. During the first transformation, a deformation of the inorganic sublattice is reduced and the H-bonding is weakened and rearranged, unlocking the one type of inequivalent IM^+ cations to in-plane rotations. A strong broadening of Raman and IR bands in the high-temperature phase is an indicator of unlocking the out-of-plane disorder of cations possible due to the co-occurring lifting of octahedral deformation and breaking the H-bonds.

The compressed IM_3PbBr_5 crystal undergoes a phase transition already at 0.33 GPa, according to XRD, or at 0.1–0.4 GPa, according to Raman. This is an isostructural transition, hence it is discontinuous. The new high-pressure phase resembles the low-temperature phase III with ordered and well-localized IM^+ cations. Raman spectra indicate, however, that the librations of the ring in this phase are still significant. A strong compression of inorganic units and changes in the HB network cause a second transition at 2.04 GPa, according to XRD, and 2.4 GPa, according to Raman, to another new IV phase. The mechanism of this transition involves weak rotations of the IM^+ cations and their locking in the compressed cages. The Raman spectra revealed yet another transformation at 5.7–6.2 GPa (V), which has the hallmarks of the onset of amorphization process.

Conclusions

The classification of transitions, first-order for both in $IMPbBr_3$, second- and first-order for IM_2PbBr_4, and first- and likely second-order for IM_3PbBr_5, and their mechanisms are supported by both structural and spectroscopic data. The results show that, even with reduced dimensionality, 1D systems IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5 are slightly more sensitive to structural degradation than $IMPbBr_3$. Nevertheless, the dimensional confinement of IM^+ cations appears to tune the pressure thresholds and dynamical responses of phase transitions, in line with earlier theoretical predictions, but lacking direct spectroscopic validation until now.

IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5 exhibit spectroscopic features characteristic of initiation of the pressure-induced amorphization, such as broadening or suppression of Raman activity, but at pressures exceeding 6.2 GPa. In contrast to 3D and 2D perovskites, where such behavior is often reported above ~3–5 GPa, the materials investigated here retain crystalline order and phonon activity.[8,29,35,36]

All pressure-induced changes are reversible upon decompression for $IMPbBr_3$ and IM_3PbBr_5 within the experimental resolution. For IM_2PbBr_4, the recovery is only partial, with residual spectral signatures consistent with incomplete back-transformation and/or a retained disordered fraction. This finding contrasts with strain-driven degradation mechanisms commonly observed in 3D perovskites, where pressure or lattice mismatch can induce local amorphization, suppression of polar distortions, and deterioration of carrier transport and dielectric response.[11,37,38] Systematically lower transition pressures determined by the IR and Raman spectroscopy have been attributed to the compression rate during the experiments and strictly hydrostatic conditions required for XRD studies.

For $IMPbBr_3$, the relatively high-pressure stability may be attributed to the unique 4*H* hexagonal crystallographic structure of $IMPbBr_3$, which, in contrast to bulk 3D perovskites, features a more differentiated connectivity of $PbBr_6$ octahedra involving both face- and corner-sharing linkages.

Among the 1D compounds, IM_3PbBr_5 shows the highest structural flexibility, due to its single corner-sharing $PbBr_6$ chains. The presence of double edge- and corner-sharing ones in IM_2PbBr_4 results in lower elasticity of the inorganic sublattice; however, the stability of the ambient partially disordered phase is higher compared to $IMPbBr_3$ and IM_3PbBr_5. The series of IM_iPbBr_{i+2} (i = 1, 2, 3) crystals demonstrates the mechanism of generating the non-centrosymmetric and polar symmetries in the structures containing polar subunits becoming ordered under either low-temperature or high pressure. It can be noted that the pressure-induced polar phases are known in the literature, including the relevant case of the imidazole crystal, centrosymmetric in space group $P2_1/c$ at ambient pressure, and polar in space group *Aba*2 above 0.5 GPa.[39] The ordering of disordered phase into a polar structure was noted for the high-pressure phases of chloroform and bromoform.[40]

Author contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Data availability

Supplementary information (SI): Fig. S1–S11: Comparisons of selected crystal structures for $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4, and IM_3PbBr_5, pressure dependence of inclination angle and triclinic strain for IM_2PbBr_4, comparison of the Raman spectra at ambient conditions and upon decompression for $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4, and IM_3PbBr_5, IR and Raman spectra of IM_3PbBr_5, and thermal

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2026

Published on 01 April 2026. Downloaded by Instytut Niskich Temperatur on 6/10/2026 11:22:14 AM.

evolution of IR and Raman bands for IM_3PbBr_5. Tables S1–S11: crystallographic data at high pressures for $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4, and IM_3PbBr_5, linear fitting results of pressure-dependencies of Raman bands for $IMPbBr_3$, IM_2PbBr_4, and IM_3PbBr_5, factor group analysis and assignment of IR and Raman bands for IM_3PbBr_5 (pdf). See DOI: https://doi.org/10.1039/d5tc04119h.

CCDC 2473957–2473987 contain the supplementary crystallographic data for this paper.[41a–ae]

Acknowledgements

The authors declare no competing financial interest.

References

1 H. S. Jung and N. G. Park, Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices, *Small*, 2015, **1**, 10–25, DOI: 10.1002/smll.201402767.
2 H. S. Im, J. Y. Seo and N. G. Park, Material and Device Stability in Perovskite Solar Cells, *ChemSusChem*, 2016, **9**, 2528–2540, DOI: 10.1002/cssc.201600915.
3 S. Yang, W. Fu, Z. Zhang, H. Chen and C. Z. Li, Recent Advances in Perovskite Solar Cells: Efficiency, Stability and Lead-Free Perovskite, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 11462–11482, DOI: 10.1039/c7ta00366h.
4 J. Y. Kim, J. W. Lee, H. S. Jung, H. Shin and N. G. Park, High-Efficiency Perovskite Solar Cells, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 7867–7918, DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00107.
5 A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(17), 6050–6051, DOI: 10.1021/ja809598r.
6 J. Zhang, W. Zhang, H. M. Cheng and S. R. P. Silva, Critical Review of Recent Progress of Flexible Perovskite Solar Cells, *Mater. Today*, 2020, **39**, 66–88, DOI: 10.1016/j.mattod.2020.05.002.
7 Y. Shi, Y. Zhou, Z. Ma, G. Xiao, K. Wang and B. Zou, Structural Regulation and Optical Behavior of Three-Dimensional Metal Halide Perovskites under Pressure, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 12755–12767, DOI: 10.1039/d0tc02796k.
8 A. Celeste and F. Capitani, Hybrid Perovskites under Pressure: Present and Future Directions, *J. Appl. Phys.*, 2022, **132**(22), 220903, DOI: 10.1063/5.0128271.
9 M. Li, T. Liu, Y. Wang, W. Yang and X. Lü, Pressure Responses of Halide Perovskites with Various Compositions, Dimensionalities, and Morphologies, *Matter Radiat. Extrem.*, 2020, 018201, DOI: 10.1063/1.5133653.
10 K. Xu, L. Pérez-Fidalgo, B. L. Charles, M. T. Weller, M. I. Alonso and A. R. Goñi, Using Pressure to Unravel the Structure–Dynamic-Disorder Relationship in Metal Halide Perovskites, *Sci. Rep.*, 2023, **13**(1), 9300, DOI: 10.1038/s41598-023-36501-w.
11 L. Wang, K. Wang and B. Zou, Pressure-Induced Structural and Optical Properties of Organometal Halide Perovskite-Based Formamidinium Lead Bromide, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**(13), 2556–2562, DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b00999.
12 F. Brivio, J. M. Frost, J. M. Skelton, A. J. Jackson, O. J. Weber, M. T. Weller, A. R. Goñi, A. M. A. Leguy, P. R. F. Barnes and A. Walsh, Lattice Dynamics and Vibrational Spectra of the Orthorhombic, Tetragonal, and Cubic Phases of Methylammonium Lead Iodide, *Phys. Rev. B Condens. Matter.*, 2015, **92**(14), 144308, DOI: 10.1103/PhysRevB.92.144308.
13 D. Spirito, Y. Asensio, L. E. Hueso and B. Martín-García, Raman Spectroscopy in Layered Hybrid Organic-Inorganic Metal Halide Perovskites, *J. Phys. Mater.*, 2022, **5**(3), 034004, DOI: 10.1088/2515-7639/ac7977.
14 M. Mączka, J. A. S. Silva, W. P. Gomes, D. L. M. Vasconcelos, F. Dybała, A. P. Herman, R. Kudrawiec and P. T. C. Freire, Temperature- and Pressure-Dependent Raman and Photoluminescence Studies of Corrugated Imidazolium-Methylhydrazinium Lead Bromide, *J. Phys. Chem. C*, 2024, **128**(21), 8698–8707, DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c01662.
15 F. Capitani, C. Marini, S. Caramazza, P. Dore, A. Pisanu, L. Malavasi, L. Nataf, F. Baudelet, J. B. Brubach, P. Roy and P. Postorino, Locking of Methylammonium by Pressure-Enhanced H-Bonding in $(CH_3NH_3)PbBr_3$ Hybrid Perovskite, *J. Phys. Chem. C.*, 2017, **121**(50), 28125–28131, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11461.
16 M. Mączka, S. Sobczak, P. Ratajczyk, F. F. Leite, W. Paraguassu, F. Dybała, A. P. Herman, R. Kudrawiec and A. Katrusiak, Pressure-Driven Phase Transition in Two-Dimensional Perovskite MHy2PbBr4, *Chem. Mater.*, 2022, **34**(17), 7867–7877, DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c01533.
17 C. Elliott, J. A. McNulty, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin and P. Lightfoot, Structural Diversity in Hybrid Lead Halides Templated by 4-Methylimidazolium, *J. Solid. State. Chem.*, 2021, **303**, 122466, DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122466.
18 S. Smółka, M. Mączka, D. Drozdowski, D. Stefańska, A. Gągor, A. Sieradzki, J. K. Zaręba and M. Ptak, Effect of Dimensionality on Photoluminescence and Dielectric Properties of Imidazolium Lead Bromides, *Inorg. Chem.*, 2022, **61**(38), 15225–15238, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02496.
19 S. Smółka, E. Kucharska and M. Ptak, Insight into the Mechanisms of Phase Transitions in Imidazolium Lead Bromides with Varying Dimensionality: A Comparative Vibrational Study, *Spectrochim. Acta A*, 2025, **341**, 126388, DOI: 10.1016/j.saa.2025.126388.
20 L. Merrill and W. A. Bassett, Miniature Diamond Anvil Pressure Cell for Single Crystal X-Ray Diffraction Studies, *Rev. Sci. Instrum.*, 1974, **45**(2), 290–294, DOI: 10.1063/1.1686607.
21 A. Budzianowski and A. Katrusiak, High-Pressure Crystallographic Experiments with a CCD-Detector, *High-Pressure Crystallography*, 2004, 101–112, DOI: 10.1007/978-1-4020-2102-2_7.
22 G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett and R. A. Forman, Calibration of the Pressure Dependence of the R1 Ruby Fluorescence Line to 195 Kbar, *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**(6), 2774–2780, DOI: 10.1063/1.321957.
23 H. K. Mao, J. Xu and P. M. Bell, Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 Kbar under Quasi-hydrostatic

Published on 01 April 2026. Downloaded by Instytut Niskich Temperatur on 6/10/2026 11:22:14 AM.

Conditions, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 1986, **91**(B5), 4673–4676, DOI: 10.1029/jb091ib05p04673.

24 D. Staško, J. Prchal, M. Klicpera, S. Aoki and K. Murata, Pressure Media for High Pressure Experiments, Daphne Oil 7000 Series, *High Press. Res.*, 2020, **40**(4), 525–536, DOI: 10.1080/08957959.2020.1825706.

25 G. M. Sheldrick and G. M. Crystal, Structure Refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8, DOI: 10.1107/S2053229614024218.

26 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**(2), 339–341, DOI: 10.1107/S0021889808042726.

27 C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, Visualization and Analysis of Crystal Structures, *J. Appl. Crystallogr.*, 2006, **39**, 453–457, DOI: 10.1107/S002188980600731X.

28 H. F. Ni, J. H. Lin, C. F. Wang, Q. F. Luo, P. Z. Huang, Z. X. Zhang, D. W. Fu and Y. Zhang, Molecular Orientation Dynamics Triggers Ferroelectricity and Ferroelasticity in an Organic-Inorganic Halide Material, *Inorg. Chem. Front.*, 2023, **10**(24), 7231–7237, DOI: 10.1039/d3qi01650a.

29 A. Jaffe, Y. Lin, C. M. Beavers, J. Voss, W. L. Mao and H. I. Karunadasa, High-Pressure Single-Crystal Structures of 3D Lead-Halide Hybrid Perovskites and Pressure Effects on Their Electronic and Optical Properties, *ACS Cent. Sci.*, 2016, **2**(4), 201–209, DOI: 10.1021/acscentsci.6b00055.

30 M. Mączka, F. Dybała, A. P. Herman, W. Paraguassu, A. J. Barros dos Santos and R. Kudrawiec, Pressure-Induced Giant Emission Enhancement, Large Band Gap Narrowing and Rich Polymorphism in Two-Dimensional 1,2,4-Triazolium Lead Bromide Perovskite, *RSC Adv.*, 2024, **14**(52), 38514–38522, DOI: 10.1039/d4ra07511k.

31 A. Nowok, M. Mączka, A. Gągor, M. Ptak, J. K. Zaręba, D. Szewczyk, S. Palai and A. Sieradzki, Low-Temperature Persistent Disorder and Lattice Dynamics in a Luminescent 1D Hybrid Lead Halide: Implications and Insights, *Chem. Mater.*, 2024, **36**(13), 6588–6597, DOI: 10.1021/acs.chemmater.4c00942.

32 E. T. Broadhurst, C. J. G. Wilson, G. A. Zissimou, M. A. Padrón Gómez, D. M. L. Vasconcelos, C. P. Constantinides, P. A. Koutentis, A. P. Ayala and S. Parsons, The Effect of High Pressure on Polymorphs of a Derivative of Blatter's Radical: Identification of the Structural Signatures of Subtle Phase Transitions, *Cryst. Growth Des.*, 2023, **23**(3), 1915–1924, DOI: 10.1021/acs.cgd.2c01422.

33 M. Mączka, N. L. Marinho Costa, A. Gągor, W. Paraguassu and A. Sieradzki, Structural, Thermal, Dielectric and Phonon Properties of Perovskite-like Imidazolium Magnesium Formate, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**(20), 13993–14000, DOI: 10.1039/c6cp01353h.

34 M. Ptak, B. Zarychta, D. Stefańska, A. Ciupa and W. Paraguassu, Novel Bimetallic MOF Phosphors with an Imidazolium Cation: Structure, Phonons, High- Pressure Phase Transitions and Optical Response, *Dalton Trans.*, 2019, **48**(1), 242–252, DOI: 10.1039/C8DT04246B.

35 G. Liu, L. Kong, W. Yang and H. K. Mao, Pressure Engineering of Photovoltaic Perovskites, *Mater. Today*, 2019, **27**, 91–106, DOI: 10.1016/j.mattod.2019.02.016.

36 A. Alaei, A. Circelli, Y. Yuan, Y. Yang and S. S. Lee, Polymorphism in Metal Halide Perovskites, *Mater. Adv.*, 2021, **2**, 47–63, DOI: 10.1039/d0ma00643b.

37 B. Yang, D. Bogachuk, J. Suo, L. Wagner, H. Kim, J. Lim, A. Hinsch, G. Boschloo, M. K. Nazeeruddin and A. Hagfeldt, Strain Effects on Halide Perovskite Solar Cells, *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**, 7509–7530, DOI: 10.1039/d2cs00278g.

38 M. Li, K. Bu, J. Li, H. Wang, Y. Xu, S. Guo, H. Luo, B. Liu, D. Yang, Y. Gong, Y. Wang, Y. Liu, X. Lü and C. Lin, Synthesis of Edge-Shared Octahedral MAPbBr3 *via* Pressure- and Temperature-Induced Multiple-Stage Processes, *Chem. Mater.*, 2023, **35**(3), 1177–1185, DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c03172.

39 D. Paliwoda, K. F. Dziubek and A. Katrusiak, Imidazole Hidden Polar Phase, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 4302–4305, DOI: 10.1021/cg300852t.

40 K. F. Dziubek and A. Katrusiak, Polar Symmetry in New High-Pressure Phases of Chloroform and Bromoform, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**(38), 12001–12009, DOI: 10.1021/jp8020134.

41 (*a*) CCDC 2473957: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1c26; (*b*) CCDC 2473958: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1c37; (*c*) CCDC 2473959: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1c48; (*d*) CCDC 2473960: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1c59; (*e*) CCDC 2473961: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1c6b; (*f*) CCDC 2473962: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1c7c; (*g*) CCDC 2473963: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1c8d; (*h*) CCDC 2473964: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1c9f; (*i*) CCDC 2473965: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cbg; (*j*) CCDC 2473966: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cch; (*k*) CCDC 2473967: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cdj; (*l*) CCDC 2473968: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cfk; (*m*) CCDC 2473969: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cgl; (*n*) CCDC 2473970: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1chm; (*o*) CCDC 2473971: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cjn; (*p*) CCDC 2473972: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1ckp; (*q*) CCDC 2473973: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1clq; (*r*) CCDC 2473974: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cmr; (*s*) CCDC 2473975: Experimental Crystal

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2026

Published on 01 April 2026. Downloaded by Instytut Niskich Temperatur on 6/10/2026 11:22:14 AM.

Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cns; (*t*) CCDC 2473976: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cpt; (*u*) CCDC 2473977: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cqv; (*v*) CCDC 2473978: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1crw; (*w*) CCDC 2473979: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1csx; (*x*) CCDC 2473980: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cty; (*y*) CCDC 2473981: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cvz; (*z*) CCDC 2457382: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cw0; (*aa*) CCDC CCDC 2473983: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cx1; (*ab*) CCDC 2473984: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cy2; (*ac*) CCDC 2473985: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1cz3; (*ad*) CCDC CCDC 2473986: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1d05; (*ae*) CCDC CCDC 2473987: Experimental Crystal Structure Determination, 2026, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2p1d16.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2026

Supplementary Information (SI) for Journal of Materials Chemistry C.
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2026

Electronic Supplementary Information

for

Exploring Pressure-Induced Phase Transitions in Imidazolium Lead Bromide Hybrids

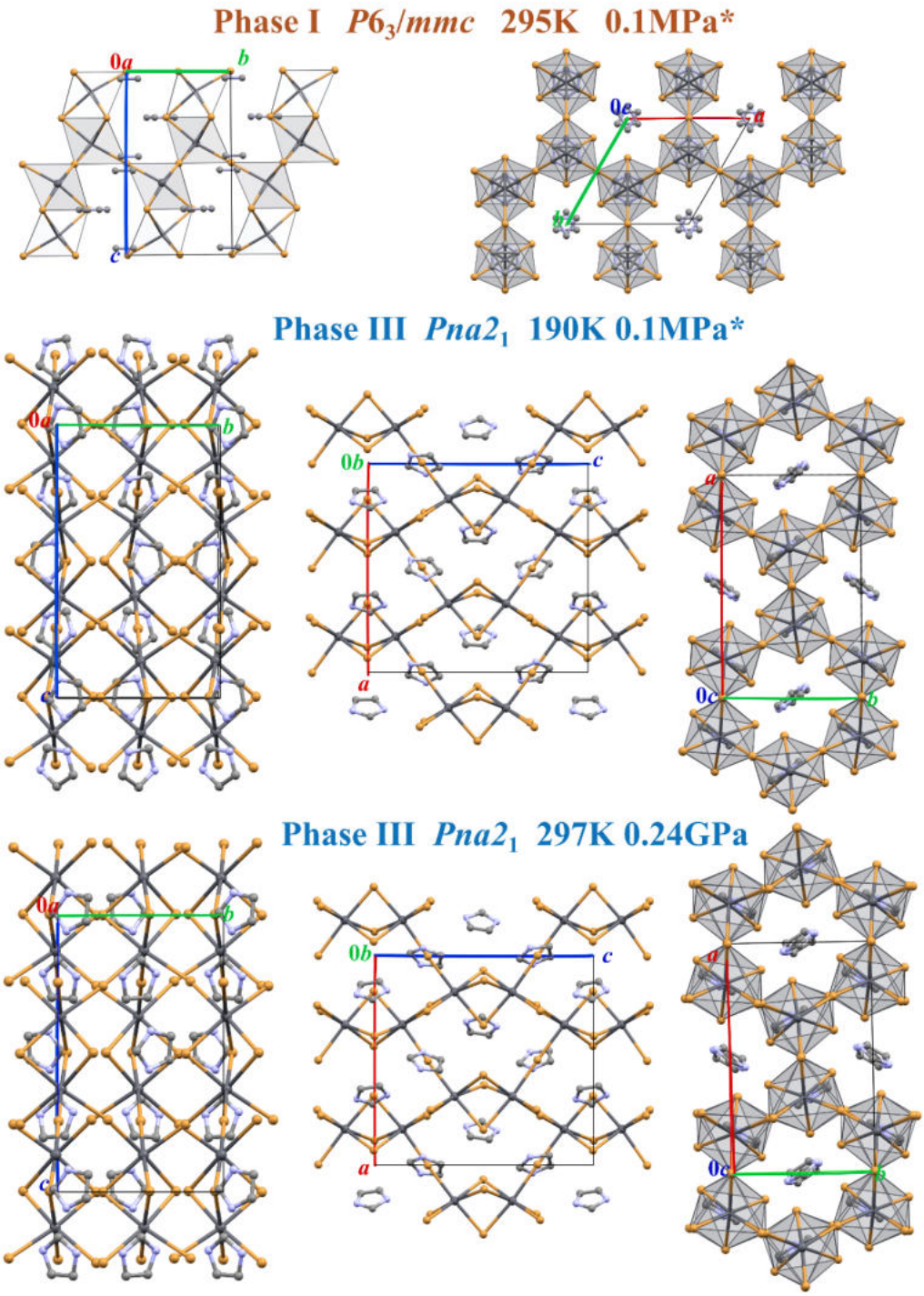


Figure S1. $IMPbBr_3$ structure in phases I and III along the three main crystallographic directions.

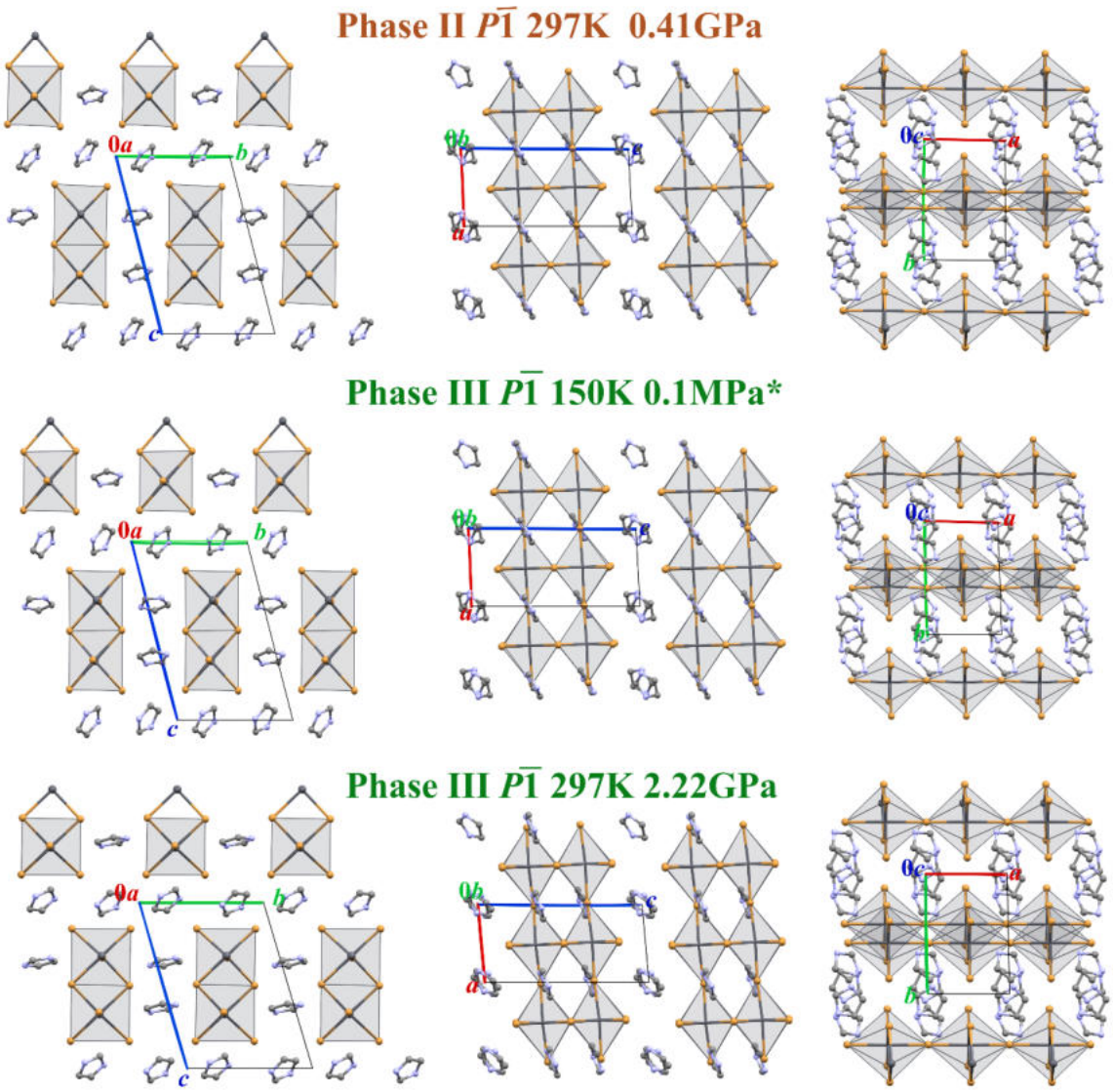


Figure S2. IM_2PbBr_4 in phases II and III along the three main crystallographic directions.

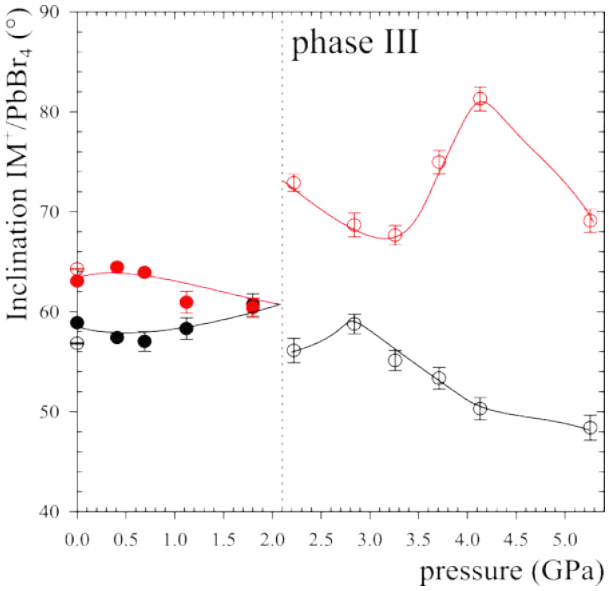


Figure S3. Inclination angle of the mean planes of two independent IM^+ cations to the mean plane Pb_1-Br_3, Br_4, Br_1, Br_1^i in IM_2PbBr_4: phase II at 0.1 MPa/295 K (full circles); phase III at 0.1 MPa/150 K (open circles); at high pressure the values of suggested phases II and III are marked by open and full symbols, respectively. The vertical dashed line indicates the transition between phases II and III.

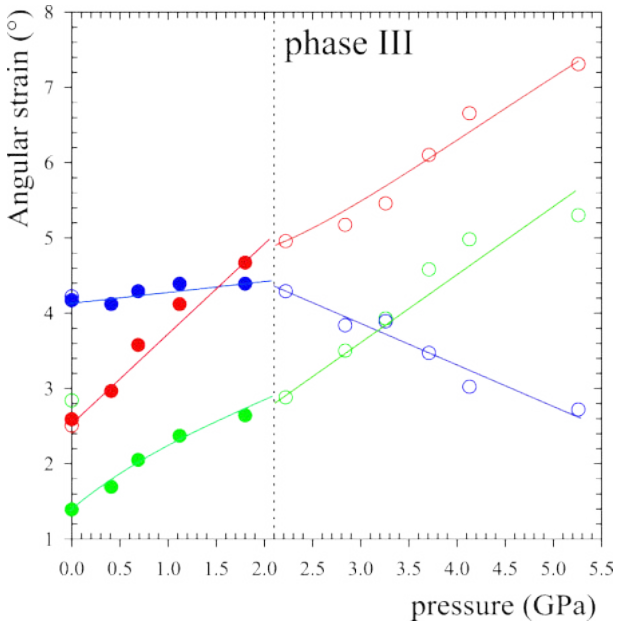


Figure S4. Triclinic strain calculated for the Im_2PbBr_4 crystal as the deviations of the unit-cell angles for the lattices transformed into the orthorhombic phase I (according to matrix M^{-1}-see Equation 1): $|90°-\alpha_I|$ - red; $|90°-\beta_I|$ - green; $|90°-\gamma_I|$ - blue. Open and full symbols refer to phases II and III, respectively. The vertical dashed line indicated the transition between phases II and III.

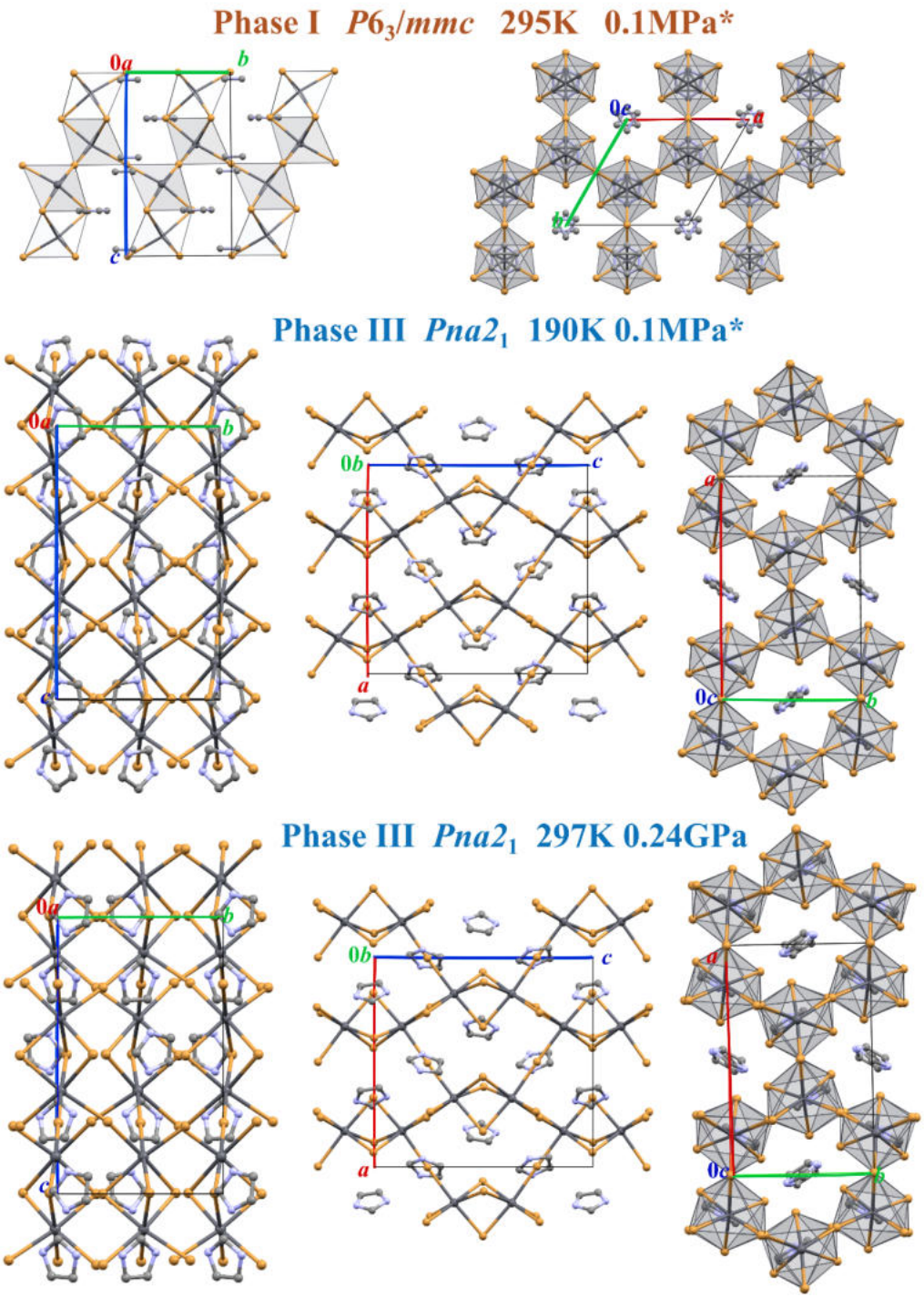


Figure S5. IM_3PbBr_5 in phases I and III along a, b, and c directions.

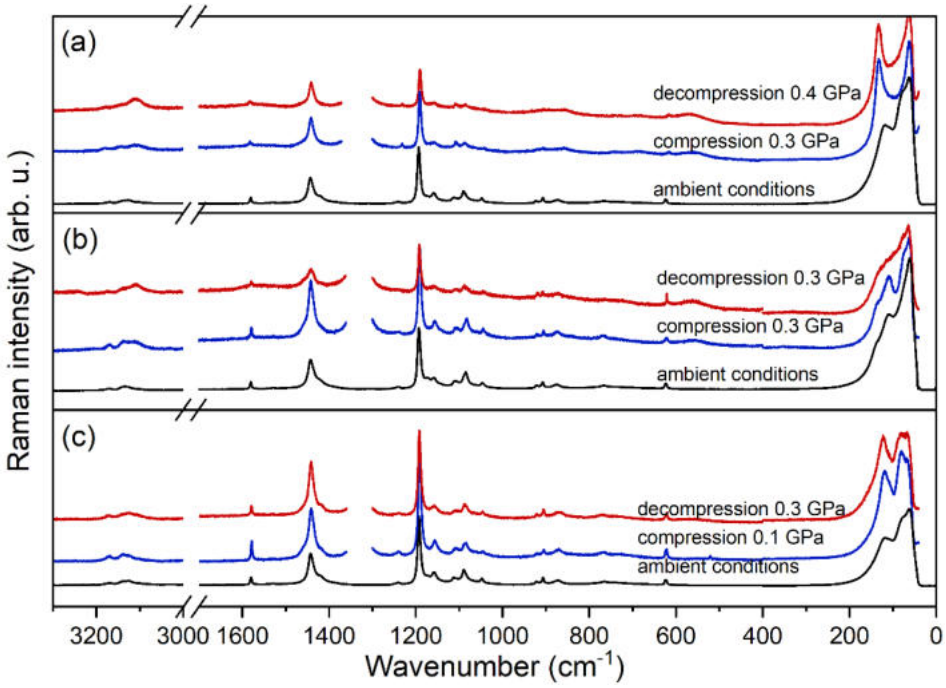


Figure S6. Comparison of the Raman spectra at ambient conditions, at the lowest pressure in cell and after decompression for $IMPbBr_3$ (a), IM_2PbBr_4 (b), and IM_3PbBr_5 (c).

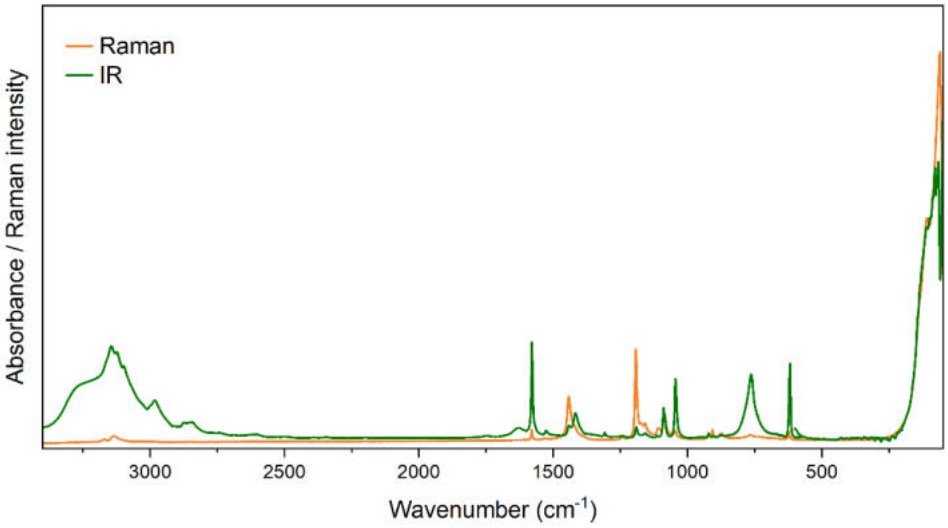


Figure S7. Comparison between infrared and Raman spectra at ambient conditions.

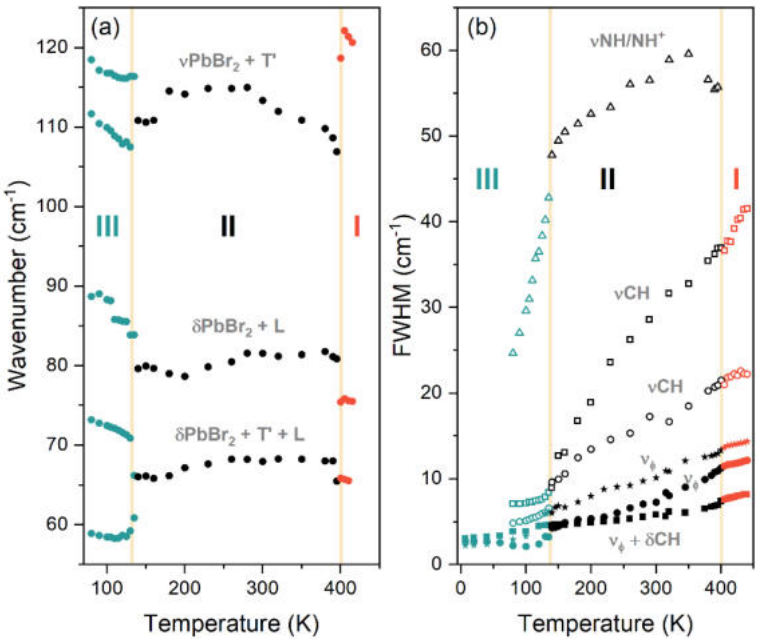


Figure S8. Thermal evolution of positions of low-wavenumber Raman bands (a) and changes of the full width at half maximum (FWHM) for selected IR (full symbols) and Raman bands (open symbols) (b) for IM_3PbBr_5; Peak-fitting uncertainties are within the symbol size.

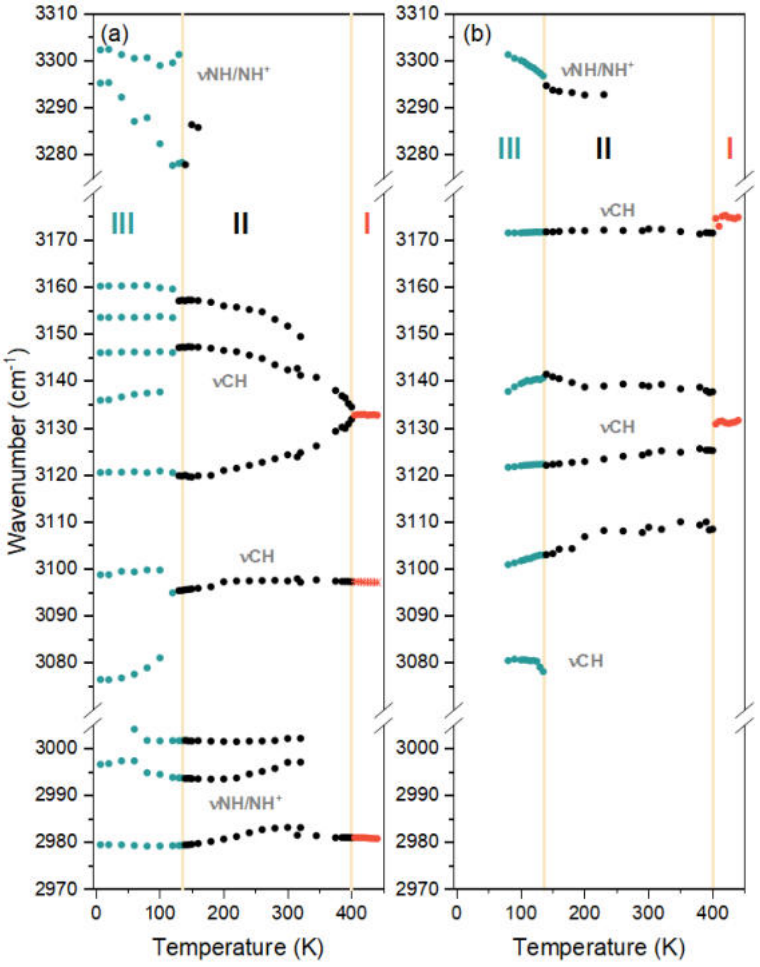


Figure S9. Thermal evolution of IR (a) and Raman (b) bands positions in the 2970-3310 cm^{-1} range for IM_3PbBr_5; Peak-fitting uncertainties are within the symbol size.

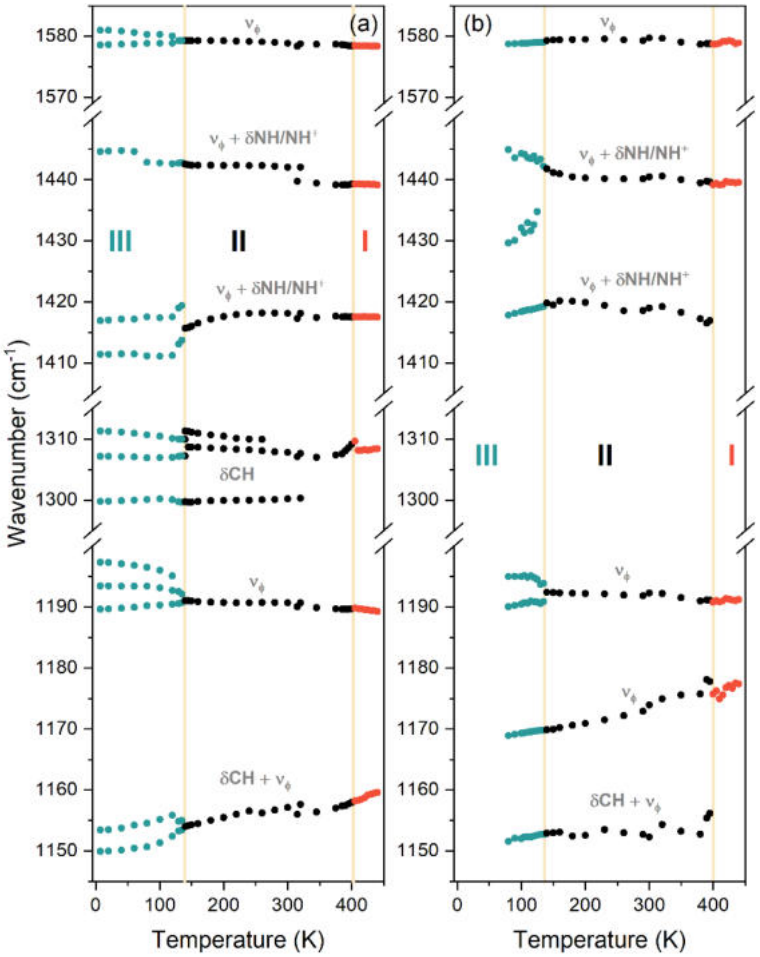


Figure S10. Thermal evolution of IR (a) and Raman (b) bands positions in the 1145-1585 cm^{-1} range for IM_3PbBr_5; Peak-fitting uncertainties are within the symbol size.

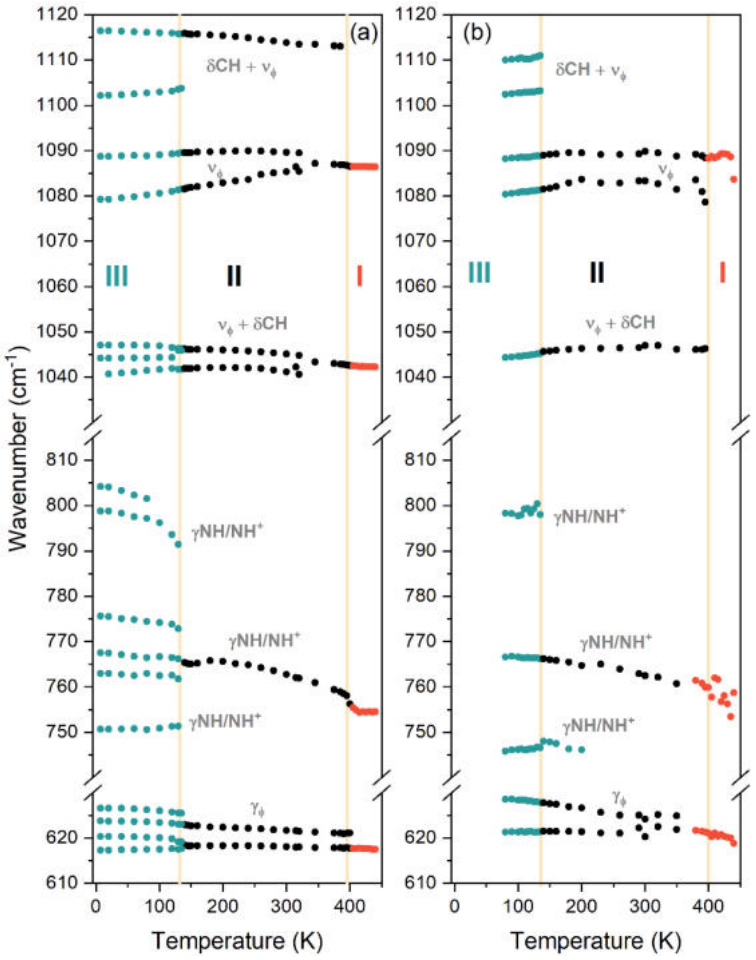


Figure S11. Thermal evolution of IR (a) and Raman (b) bands positions in the 610-1120 cm^{-1} range for IM_3PbBr_5; Peak-fitting uncertainties are within the symbol size.

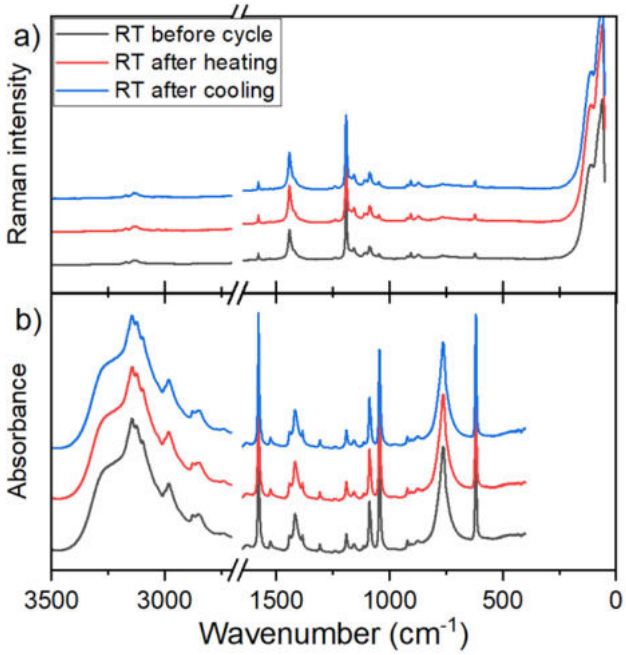


Figure S12. Room-temperature Raman (a) and IR spectra (b) of IM_3PbBr_5 recorded before and after a thermal-cycling protocol: RT (black lines) → 440 K → RT (red lines) → 80 K → RT (blue lines). The samples were equilibrated for 30 min at each temperature step.

Table S1. Detailed crystallographic data for $IMPbBr_3$ at high-pressure.

Pressure		**0.24 GPa**	**0.63 GPa**	**0.88 GPa**	**1.24 GPa**	**1.65 GPa**	**2.00 GPa**
CCDC numbers		2473957	2473958	2473959	2473960	2473961	2473962
Crystal system		orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
Space group		$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$
Unit cell dimensions	*a* (Å)	14.1683(9)	13.9667(7)	13.8183(7)	13.6717(6)	13.5158(6)	13.4525(7)
	b (Å)	8.852(11)	8.759(8)	8.712(6)	8.661(4)	8.588(3)	8.549(4)
	c (Å)	14.8432(9)	14.8128(7)	14.7579(7)	14.7132(5)	14.6421(5)	14.6220(6)
Unit cell angles	*α* (°)	90	90	90	90	90	90
	β (°)	90	90	90	90	90	90
	γ (°)	90	90	90	90	90	90
Volume ($Å^3$)		1862(2)	1812.2(16)	1776.6(11)	1742.1(8)	1699.5(7)	1681.6(7)
Z/*Z*'		8/2	8/2	8/2	8/2	8/2	8/2
Molecular volume (V/*Z*)		232.75	226.525	222.075	217.763	212.438	210.2
Calculated density (g/cm^3)		3.682	3.783	3.858	3.935	4.033	4.076
Absorption (mm^{-1})		30.932	31.774	32.411	33.053	33.882	34.242
F(000)		1792	1792	1792	1792	1792	1792
Crystal size (mm)		0.20 × 0.20 × 0.04	0.20 × 0.20 × 0.04	0.20 × 0.20 × 0.04	0.20 × 0.20 × 0.04	0.30 × 0.20 × 0.04	0.20 × 0.20 × 0.04
θ-range for data collection (°)		4.8670 to 23.6650	4.6180 to 25.6200	4.6460 to 25.0130	4.6750 to 25.7300	4.7070 to 25.2380	4.7280 to 25.3250
Min/max indices: *h*, *k*, *l*		-17 ≤ h ≤ 17, -2 ≤ k ≤ 2, -18 ≤ l ≤ 18	-17 ≤ h ≤ 17, -2 ≤ k ≤ 2, -18 ≤ l ≤ 18	-17 ≤ h ≤ 17, -3 ≤ k ≤ 3, -18 ≤ l ≤ 18	-16 ≤ h ≤ 17, -3 ≤ k ≤ 3, -18 ≤ l ≤ 18	-16 ≤ h ≤ 16, -3 ≤ k ≤ 3, -18 ≤ l ≤ 18	-16 ≤ h ≤ 16, -4 ≤ k ≤ 4, -18 ≤ l ≤ 18
Reflect. Collected/unique		7698/1022	7811/1090	7528/1224	7227/1226	6662/1160	7258/1230
Data/restrains/parameters		1022/178/155	1090/165/148	1224/165/148	1226/171/148	1160/194/148	1230/165/148
Goodness-of-fit on F^2		1.104	0.995	1.026	0.996	0.925	1.035
Final R_1/wR_2 (I>2σ1)		0.0655/0.1641	0.0467/0.0947	0.0405/0.0652	0.0415/0.0630	0.0404/0.0504	0.0389/0.0615
R_1/wR_2 (all data)		0.1016/0.1933	0.1147/0.1397	0.0754/0.0767	0.0824/0.0757	0.0836/0.0615	0.0753/0.0715
Largest diff. peak/hole ($e.Å^{-3}$)		1.00/-0.60	1.01/-0.99	0.79/-0.63	1.23/-0.90	0.85/-0.67	1.01/-0.76

$w=1/(\sigma^2F_o^2+w_1^2*P^2+w_2*P)$, where $P=(Max(F_o^2,0)+2*Fc^2)$

Table S2. Detailed crystallographic data for $IMPbBr_3$ at high-pressure.

Pressure		**2.35 GPa**	**2.65 GPa**	**3.06 GPa**	**3.58 GPa**	**4.29 GPa**	**4.88 GPa**
CCDC numbers		2473963	2473964	2473965	2473966	2473967	
Crystal system		orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
Space group		$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$
Unit cell dimensions	*a* (Å)	13.3713(10)	13.2728(8)	13.2201(7)	13.1813(17)	13.086(5)	12.83(9)
	b (Å)	8.508(4)	8.449(4)	8.379(3)	8.300(8)	8.2602(4)	8.30(1)
	c (Å)	14.5938(8)	14.5088(6)	14.4383(6)	14.3792(14)	14.2630(5)	14.22(1)
Unit cell angles	*α* (°)	90	90	90	90	90	90
	β (°)	90	90	90	90	90	90
	γ (°)	90	90	90	90	90	90
Volume ($Å^3$)		1660.3(8)	1627.1(7)	1599.3(6)	1573.2(16)	1541.7(6)	1514(11)
Z/*Z*'		8/2	8/2	8/2	8/2	8/2	
Molecular volume (V/*Z*)		207.538	203.388	199.913	196.65	192.713	
Calculated density (g/cm^3)		4.129	4.213	4.286	4.357	4.446	
Absorption (mm^{-1})		34.682	35.390	36.003	36.603	37.349	
F(000)		1792	1792	1792	1792	1792	
Crystal size (mm)		0.20 × 0.20 × 0.04	0.20 × 0.20 × 0.04	0.20 × 0.20 × 0.04	0.20 × 0.20 × 0.04	0.30 × 0.20 × 0.04	
θ-range for data collection (°)		4.7480 to 25.3930	4.7820 to 25.5460	4.1640 to 25.6090	4.8000 to 26.0870	4.9240 to 25.6350	
Min/max indices: *h*, *k*, *l*		-16 ≤ h ≤ 16, -4 ≤ k ≤ 4, -18 ≤ l ≤ 18	-16 ≤ h ≤ 16, -4 ≤ k ≤ 4, -18 ≤ l ≤ 18	-16 ≤ h ≤ 16, -4 ≤ k ≤ 4, -18 ≤ l ≤ 18	-16 ≤ h ≤ 16, -3 ≤ k ≤ 3, -18 ≤ l ≤ 18	-5 ≤ h ≤ 5, -10 ≤ k ≤ 10, -18 ≤ l ≤ 17	
Reflect. Collected/unique		7285/1022	7077/1227	7182/1220	5843/1074	6861/1139	
Data/restrains/parameters		1239/189/148	1227/123/148	1220/118/148	1074/193/147	1139/171/148	
Goodness-of-fit on F^2		1.045	1.029	1.032	1.039	1.027	
Final R_1/wR_2 (I>2σ1)		0.0443/0.0825	0.0406/0.0677	0.0412/0.0718	0.0798/0.1487	0.0368/0.0576	
R_1/wR_2 (all data)		0.0826/0.0968	0.0685/0.0768	0.0673/0.0797	0.1503/0.1870	0.0592/0.0657	
Largest diff. peak/hole ($e.Å^{-3}$)		1.02/-0.95	0.89/-0.91	0.79/-0.78	1.13/-1.31	0.81/-0.90	

$w=1/(\sigma^2F_o^2+w_1^2*P^2+w_2*P)$, *where* $P=(Max(F_o^2,0)+2*Fc^2)$

Table S3. Detailed crystallographic data for IM_2PbBr_4 at high-pressure.

Pressure		**0.41 GPa**	**0.65 GPa**	**1.12 GPa**	**1.80 GPa**	**2.22 GPa**
CCDC numbers		2473968	2473969	2473970	2473971	2473972
Crystal system		triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group		$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	*a* (Å)	6.0172(15)	6.0024(9)	5.9525(5)	5.9111(6)	5.8790(10)
	b (Å)	9.261(4)	9.245(3)	9.1849(15)	9.1347(17)	9.118(3)
	c (Å)	13.551(12)	13.363(8)	13.074(5)	12.854(5)	12.730(7)
Unit cell angles	*α* (°)	74.19(6)	74.11(4)	73.89(2)	73.64(3)	73.36(4)
	β (°)	86.64(7)	85.77(4)	85.092(17)	84.56(2)	84.27(3)
	γ (°)	88.31(3)	87.953(19)	87.626(10)	87.363(13)	87.12(2)
Volume (Å^3)		725.3(8)	711.2(5)	684.1(3)	662.8(3)	650.4(4)
Z/*Z*'		2/1	2/1	2/1	2/1	2/1
Molecular volume (V/*Z*)		362.65	355.6	342.05	331.4	325.2
Calculated density (g/cm^3)		3.045	3.105	3.228	3.332	3.396
Absorption (mm^{-1})		22.626	23.075	23.989	24.759	25.232
F(000)		592	592	592	592	592
Crystal size (mm)		0.23 × 0.09 × 0.05	0.23 × 0.10 × 0.06	0.23 × 0.10 × 0.06	0.23 × 0.10 × 0.06	0.23 × 0.10 × 0.06
θ-range for data collection (°)		2.2040 to 25.1820	2.2120 to 22.6070	3.4020 to 23.3450	3.4010 to 22.7600	3.4240 to 23.0440
Min/max indices: *h*, *k*, *l*		-6 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 10, -4 ≤ l ≤ 5	-7 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 10, -5 ≤ l ≤ 5	-8 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 11, -5 ≤ l ≤ 5	-8 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -4 ≤ l ≤ 4	-7 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 10, -4 ≤ l ≤ 4
Reflect. Collected/unique		1344/480	3136/613	6736/655	6104/634	6784/566
Data/restrains/parameters		480/154/121	613/152/121	655/141/120	634/124/120	566/147/120
Goodness-of-fit on F^2		1.003	0.995	1.063	1.035	1.007
Final R_1/wR_2 (I>2σ1)		0.0808/0.1482	0.0656/0.1365	0.0595/0.1067	0.0575/0.1109	0.0615/0.1168
R_1/wR_2 (all data)		0.1778/0.1949	0.1350/0.1657	0.1367/0.1608	0.1253/0.1501	0.1293/0.1543
Largest diff. peak/hole (e.Å^{-3})		0.63/-0.72	0.82/-0.87	0.92/-0.71	0.94/-0.81	0.89/-0.64

$w=1/(\sigma^2F_o^2+w_1^2*P^2+w_2*P)$, where $P=(Max(F_o^2,0)+2*Fc^2)$

Table S4. Detailed crystallographic data for IM_2PbBr_4 at high-pressure.

Pressure		**2.84 GPa**	**3.26 GPa**	**3.71 GPa**	**4.13 GPa**	**5.26 GPa**
CCDC numbers		2473973	2473974	2473975	2473976	2473977
Crystal system		triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group		$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	*a* (Å)	5.8316(13)	5.808(4)	5.7758(5)	5.749(4)	5.732(4)
	b (Å)	9.108(3)	9.096(6)	9.0820(16)	9.075(7)	9.062(8)
	c (Å)	12.603(8)	12.435(15)	12.395(6)	12.356(16)	12.225(19)
Unit cell angles	*α* (°)	72.46(5)	72.49(10)	71.96(3)	71.40(12)	71.26(13)
	β (°)	83.89(5)	83.38(10)	82.46(2)	81.78(12)	81.11(13)
	γ (°)	86.50(2)	86.07(5)	85.392(10)	85.02(6)	84.70(7)
Volume (Å^3)		634.3(5)	621.9(10)	612.3(4)	604.1(11)	593.5(12)
Z/*Z*'		2/1	2/1	2/1	2/1	2/1
Molecular volume (V/*Z*)		317.15	310.95	306.15	302.05	296.75
Calculated density (g/cm^3)		3.482	3.551	3.607	3.656	3.721
Absorption (mm^{-1})		25.870	26.387	26.801	27.165	27.653
F(000)		592	592	592	592	592
Crystal size (mm)		0.23 × 0.10 × 0.06	0.23 × 0.10 × 0.06	0.23 × 0.10 × 0.06	0.23 × 0.10 × 0.06	0.23 × 0.10 × 0.06
θ-range for data collection (°)		3.4440 to 18.8000	3.4030 to 17.1220	3.5380 to 24.3890	3.4760 to 23.2970	3.5020 to 23.3330
Min/max indices: *h*, *k*, *l*		-6 ≤ h ≤ 6, -9 ≤ k ≤ 9, -4 ≤ l ≤ 4	-7 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 10, -3 ≤ l ≤ 3	-6 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 11, -3 ≤ l ≤ 3	-7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -4 ≤ l ≤ 4	-7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -4 ≤ l ≤ 4
Reflect. Collected/unique		4017/424	4438/540	2353/428	2353/517	5514/537
Data/restrains/parameters		424/181/120	540/185/120	428/200/120	517/267/120	537/211/120
Goodness-of-fit on F^2		1.063	1.010	1.111	1.023	0.979
Final R_1/wR_2 (I>2σ1)		0.0748/0.1215	0.0640/0.1199	0.0482/0.1023	0.0778/0.1573	0.0732/0.1562
R_1/wR_2 (all data)		0.1811/0.2142	0.1649/0.1616	0.0695/0.1116	0.1795/0.1981	0.1508/0.1948
Largest diff. peak/hole (e.Å^{-3})		1.56/-0.90	0.85/-0.69	0.67/-0.60	0.80/-0.61	0.97/-0.65

$w=1/(\sigma^2F_o^2+w_1^2*P^2+w_2*P)$, where $P=(Max(F_o^2,0)+2*Fc^2)$

Table S5. Detailed crystallographic data for IM_3PbBr_5 at high-pressure.

Pressure		**0.33 Pa**	**0.60 GPa**	**1.07 GPa**	**1.55 GPa**	**2.04 GPa**
CCDC numbers		2473978	2473979	2473980	2473981	2473982
Crystal system		triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group		*P*1	*P*1	*P*1	*P*1	*P*1
Unit cell dimensions	*a* (Å)	6.0296(6)	6.0080(7)	5.9703(6)	5.9377(5)	5.9165(5)
	b (Å)	9.308(2)	9.260(2)	9.196(3)	9.139(2)	9.1040(18)
	c (Å)	9.546(4)	9.437(4)	9.275(4)	9.150(3)	9.066(3)
Unit cell angles	*α* (°)	66.89(3)	66.76(3)	66.43(3)	66.16(3)	65.96(3)
	β (°)	85.91(2)	85.41(2)	84.81(2)	84.388(17)	84.090(16)
	γ (°)	88.10(2)	87.83(2)	87.456(17)	87.214(15)	86.978(14)
Volume (Å^3)		491.4(2)	480.9(3)	464.8(3)	452.0(2)	443.6(2)
Z/*Z*'		1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
Molecular volume (V/*Z*)		491.4	480.9	464.8	452.0	443.6
Calculated density (g/cm^3)		2.750	2.811	2.908	2.991	3.047
Absorption (mm^{-1})		18.747	19.160	19.822	20.383	20.771
F(000)		368	368	368	368	368
Crystal size (mm)		0.25 × 0.15 × 0.05	0.25 × 0.15 × 0.05	0.25 × 0.15 × 0.05	0.25 × 0.20 × 0.05	0.25 × 0.15 × 0.05
θ-range for data collection (°)		5.1710 to 24.2380	5.2200 to 24.6900	5.2740 to 25.1390	5.3270 to 25.2100	4.5770 to 25.2810
Min/max indices: *h*, *k*, *l*		-7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -6 ≤ l ≤ 6	-7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -6 ≤ l ≤ 6	-7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -6 ≤ l ≤ 6	-7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -7 ≤ l ≤ 7	-7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -6 ≤ l ≤ 6
Reflect. Collected/unique		2413/850	2469/866	2303/817	2645/1030	2214/785
Data/restrains/parameters		850/238/166	866/237/167	817/249/166	1030/264/167	785/225/165
Goodness-of-fit on F^2		1.032	1.036	1.077	1.045	1.045
Final R_1/wR_2 (I>2σ1)		0.0396/0.0790	0.0441/0.0948	0.0542/0.1287	0.0879/0.2244	0.0369/0.0760
R_1/wR_2 (all data)		0.0563/0.0848	0.0667/0.1030	0.0694/0.1398	0.1100/0.2536	0.0509/0.0811
Largest diff. peak/hole (e.Å^{-3})		0.41/-0.35	0.43/-0.38	0.55/-0.61	1.17/-0.83	0.38/-0.36

$w=1/(\sigma^2F_o^2+w_1^2*P^2+w_2*P)$, where $P=(Max(F_o^2,0)+2*Fc^2)$

Table S6. Detailed crystallographic data for IM_3PbBr_5 at high-pressure

Pressure		**2.43 Pa**	**2.97 GPa**	**3.45 GPa**	**3.92 GPa**	**4.35 GPa**
CCDC numbers		2473983	2473984	2473985	2473986	2473987
Crystal system		triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group		*P*1	*P*1	*P*1	*P*1	*P*1
Unit cell dimensions	*a* (Å)	5.8912(5)	5.8382(4)	5.8206(4)	5.8103(6)	5.8034(10)
	b (Å)	9.0889(19)	9.0575(19)	9.0421(18)	9.030(2)	9.018(4)
	c (Å)	8.999(3)	8.999(3)	8.859(3)	8.837(3)	8.829(6)
Unit cell angles	*α* (°)	65.73(3)	65.44(3)	65.34(2)	65.33(3)	65.20(5)
	β (°)	83.808(16)	83.329(15)	83.175(14)	83.145(19)	82.86(3)
	γ (°)	86.707(14)	86.199(13)	86.025(12)	85.946(17)	85.75(3)
Volume (Å^3)		436.6(2)	429.8(2)	420.62(17)	418.21(19)	416.1(4)
Z/*Z*'		1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
Molecular volume (V/*Z*)		436.6	429.8	420.62	418.21	416.1
Calculated density (g/cm^3)		3.096	3.145	3.214	3.232	3.249
Absorption (mm^{-1})		21.100	21.437	21.904	22.030	22.142
F(000)		368	368	368	368	368
Crystal size (mm)		0.25 × 0.15 × 0.05	0.25 × 0.15 × 0.05	0.25 × 0.15 × 0.05	0.25 × 0.15 × 0.05	0.25 × 0.20 × 0.05
θ-range for data collection (°)		4.6120 to 25.3030	4.6820 to 25.5930	5.4310 to 25.6550	4.3570 to 25.3680	4.3850 to 23.7140
Min/max indices: *h*, *k*, *l*		-7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -6 ≤ l ≤ 6	-7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -6 ≤ l ≤ 6	-7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -6 ≤ l ≤ 6	-7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -6 ≤ l ≤ 6	-7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -6 ≤ l ≤ 6
Reflect. Collected/unique		2206/777	2167/759	2147/752	2091/737	1983/716
Data/restrains/parameters		777/247/167	759/245/167	752/245/167	737/245/166	716/252/166
Goodness-of-fit on F^2		1.132	1.049	1.064	1.024	1.052
Final R_1/wR_2 (I>2σ1)		0.0438/0.0954	0.0393/0.0916	0.0364/0.0778	0.0389/0.0776	0.0728/0.1698
R_1/wR_2 (all data)		0.0549/0.0995	0.0449/0.0944	0.0410/0.0795	0.0458/0.0805	0.0917/0.1830
Largest diff. peak/hole (e.Å^{-3})		0.46/-0.40	0.69/-0.38	0.46/-0.38	0.46/-0.40	1.24/-0.85

$w=1/(\sigma^2F_o^2+w_1^2*P^2+w_2*P)$, where $P=(Max(F_o^2,0)+2*Fc^2)$

Table S7. Linear fitting results of pressure-dependencies of Raman bands of $IMPbBr_3$.

III		IV		Assignment
ω_0 (cm^{-1})	dω/dp ($cm^{-1}GPa^{-1}$)	ω_0 (cm^{-1})	dω/dp ($cm^{-1}GPa^{-1}$)	
3350.3	-2.95	3346.4	-6.40	νNH + νNH$^+$
3190.8	4.15	3187.5	5.02	νCH
3175.2	5.76	3183.5	2.85	
3148.8	4.86	3148.7	4.78	
1440.4	1.25	1440.3	2.79	ν_ϕ + δNH + δNH$^+$
		1427.0	2.41	
		1416.7	0.74	
1189.0	1.72	1186.0	2.30	ν_ϕ
1162.5	-0.45	1156.5	1.12	δCH + ν_ϕ
1159.5	-0.34	1160.4	-0.48	
1107.8	1.62	1094.4	5.42	
1042.3	1.33	1043.4	0.95	
918.0	0.12	912.8	0.70	δ_ϕ
615.0	0.45	609.1	2.06	γ_θ
		606.5	1.23	
139.4	3.69	104.6	16.8	νPbBr
		83.3	15.9	
		124.1	6.45	
		127.6	5.00	
95.1	7.46	106.3	3.22	νPbBr
		93.1	8.74	
57.5	2.06	60.3	2.53	δPbBr
		55.4	2.39	

Key: δ, bending (scissoring); δ_ϕ, in-plane ring bending; dω/dp, slope; γ_ϕ, out-of-plane ring bending, ν, stretching; ν_ϕ, ring stretching, ω_0, intercept

Table S8. Linear fitting results of pressure-dependencies of Raman bands of IM_2PbBr_4.

II		III		IV		Assignment
ω_0 (cm^{-1})	dω/dp ($cm^{-1}GPa^{-1}$)	ω_0 (cm^{-1})	dω/dp ($cm^{-1}GPa^{-1}$)	ω_0 (cm^{-1})	dω/dp ($cm^{-1}GPa^{-1}$)	
		3171.2	9.31	3146.9	13.85	
3167.9	6.51	3174.1	3.94	3160.1	6.64	νCH
				3172.8	2.40	
3134.9	7.35	3141.2	1.37	3101.0	9.23	νCH
		3155.8	-4.60	3128.8	0.49	
		1439.9	1.65	1417.3	5.79	
1440.8	0.75	1440.6	0.84	1416.6	3.93	ν_ϕ + δNH + δNH^+
		1418.0	0.37	1390.3	5.29	
		1190.1	3.61	1183.1	5.04	
1190.2	1.92	1189.1	2.19	1176.1	4.48	ν_ϕ
		1184.8	1.04	1172.0	3.23	
1154.3	2.94	1165.5	0.41	1187.3	-3.25	δCH + ν_ϕ
		1159.2	0.22	1183.8	-3.94	
1106.8	-1.63	1104.6	0.88	1101.3	1.39	δCH + ν_ϕ
1044.8	-0.13	1044.1	1.59	1037.4	2.92	ν_ϕ + δCH
		1041.6	-0.13	1023.3	3.00	
919.7	0.45	918.8	0.42			δ_ϕ
904.5	1.88	905.7	1.36	903.2	1.94	
874.6	-2.13	868.8	0.92	856.0	4.53	γCH
				891.1	-3.04	
767.1	3.17	763.7	4.80	761.2	3.94	γNH + γNH^+
		751.5	2.86			
622.5	1.67	621.2	1.52	615.4	2.57	
620.9	-0.31	616.7	1.41	617.3	1.50	γ_ϕ
		614.4	0.59	618.4	-0.15	
		163.5	14.74	207.2	9.12	νPbBr
		131.5	13.59	145.1	11.86	
108.5	3.35	97.6	8.11	99.7	8.21	νPbBr
				132.4	3.13	
69.1	10.73	74.5	7.11			δPbBr
		55.2	6.43	48.9	7.21	
				85.8	1.66	
60.1	2.52	52.1	5.29	102.7	-2.83	δPbBr
				26.7	6.02	
		54.8	1.37	50.0	2.63	
				69.1	-0.52	

Key: δ, bending (scissoring); δ_ϕ, in-plane ring bending; dω/dp, slope; γ_ϕ, out-of-plane ring bending, ν, stretching; ν_ϕ, ring stretching, ω_0, intercept

Table S9. Factor group analysis for IM_3PbBr_5.

Ion	Free ion sym.	Site symmetry III	Site symmetry II [a]	Site symmetry I	Factor group symmetry III	Factor group symmetry II [a]	Factor group symmetry I
	C_{2v} (*mm2*)	C_1 (1)	C_1 (1)	C_{2v} (*mm2*)	C_1 (1)	C_i ($\bar{1}$)	D_{2h} (*mmm*)
IM^+	νNH$^+$	A	A	Structural disorder	3A	A_g+A_u	Structural disorder (90) [b]
	νNH	A	A		3A	A_g+A_u	
	3×νCH	3A	3A		9A	3A_g+3A_u	
	5×ν_ϕ	5A	5A		15A	5A_g+5A_u	
	δNH$^+$	A	A		3A	A_g+A_u	
	δNH	A	A		3A	A_g+A_u	
	3×δCH	3A	3A		9A	3A_g+3A_u	
	2×δ_ϕ	2A	2A		6A	2A_g+2A_u	
	γNH$^+$	A	A		3A	A_g+A_u	
	γNH	A	A		3A	A_g+A_u	
	3×γCH	3A	3A		9A	3A_g+3A_u	
	2×γ_ϕ	2A	2A		6A	2A_g+2A_u	
	T′	3A	3A		9A	3A_g+3A_u	
	L	3A	3A		9A	3A_g+3A_u	
		C_1 (1)	C_1 (1)	D_{2h} (*mmm*)	C_1 (1)	C_i ($\bar{1}$)	D_{2h} (*mmm*)
Br^-	T′	15A	12A	2A_g+A_u+2B_{1g}+B_{1u} +B_{2g}+2B_{2u}+B_{3g}+2B_{3u}	15A	6A_g+6A_u	2A_g+A_u+2B_{1g}+B_{1u} +B_{2g}+2B_{2u}+B_{3g}+2B_{3u}
			C_i ($\bar{1}$)	C_s (*m*)		C_i ($\bar{1}$)	D_{2h} (*mmm*)
			3A_u	B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}		3A_u	B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}
		C_1 (1)	C_i ($\bar{1}$)	D_{2h} (*mmm*)	C_1 (1)	C_i ($\bar{1}$)	D_{2h} (*mmm*)
Pb^{2+}	T′	3A	3A_u	B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}	3A	3A_u	B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}

[a] for ordered molecules in the primitive cell (half); [b] total number of expected vibrational modes; key: IR-active; Raman-active; both IR- and Raman active; silent; ν, stretching; ν_ϕ, ring stretching; δ, in-plane bending; δ_ϕ, in-plane ring bending; γ, out-of-plane bending; γ_ϕ, out-of-plane ring bending; T′, translation; L, libration.

Table S10. IR and Raman bands (cm^{-1}) of IM_3PbBr_5 together with relative intensity and assignments.

Raman	IR	Assignment
$3244_{b,vw}$	$3255_{b,s}$	νNH + νNH$^+$
3171_{vw}, 3135_{vw}, 3110_{sh}	3144_{sh}, 3123_m, 3099_m	νCH
3031_{vw}, 2996_{vw}	2998_{sh}, 2982_w	νNH + νNH$^+$
	2875_w, 2844_w, 1747_{vw}, 1630_w	overtones
1580_w	1579_m	ν_ϕ
1528_{vw}	1526_{vw}, 1497_{sh}	δCH + ν_ϕ
1442_m, 1421_{sh}	1441_{sh}, 1417_w	ν_ϕ + δNH + δNH$^+$
1239_{vw}	1307_{vw}	δCH
1192_m, 1173_{vw}	1191_{vw}	ν_ϕ
1158_{vw}, 1109_{vw}	1157_{vw}, 1114_{vw}	δCH + ν_ϕ
1088_{sh}, 1084_w	1089_w, 1084_{sh}	ν_ϕ
1046_w	1045_m	ν_ϕ + δCH
921_{vw}, 906_{vw}	921_{vw}	δ_ϕ
874_{vw}	874_{vw}	γCH
767_{vw}	763_m	γNH + γNH$^+$
623_{vw}	621_{sh}, 618_m	γ_ϕ
138_{sh}	135_{sh}	νPbBr
110_s	111_s	νPbBr + T′
74_{sh}	81_{vs}	δPbBr + L
61_{vs}	69_{vs}	δPbBr + T′ + L

Key: broad, b; very strong, vs; strong, s; medium, m; weak, w; very weak, vw; ν, stretching; ν_ϕ, ring stretching; δ, in-plane bending; δ_ϕ, in-plane ring bending; γ, out-of-plane bending; γ_ϕ, out-of-plane ring bending; T′, translation; L, libration.

Table S11. Linear fitting results of pressure-dependencies of Raman bands of IM_3PbBr_5.

III		IV		V		
ω_0 (cm^{-1})	$d\omega/dp$ ($cm^{-1}GPa^{-1}$)	ω_0 (cm^{-1})	$d\omega/dp$ ($cm^{-1}GPa^{-1}$)	ω_0 (cm^{-1})	$d\omega/dp$ ($cm^{-1}GPa^{-1}$)	Assignment
3288.5	-9.16	3293.9	-6.28			$\nu NH + \nu NH^+$
3169.1	8.15	3174.4	5.94	3177.4	5.46	νCH
3139.5	2.87	3149.6	-1.22	3130.0	1.69	νCH
3124.2	1.85					νCH
1440.8	10.42	1444.6	5.87	1448.8	5.63	$\nu_\phi + \delta NH + \delta NH^+$
1440.7	0.76	1438.8	1.97			
		1186.4	4.17	1184.8	4.83	
1191.3	1.61	1191.3	1.59	1191.3	2.81	ν_ϕ
				1182.0	2.98	
1154.0	4.06	1158.5	2.33	1165.7	1.43	$\delta CH + \nu_\phi$
		1161.5	0.55	1154.1	1.74	
1108.0	-0.99	1102.4	2.73	1108.4	2.07	$\delta CH + \nu_\phi$
		1104.7	1.71	1091.4	3.16	
1045.8	0.41	1048.0	0.64	1019.6	5.27	$\nu_\phi + \delta CH$
		1043.0	0.58	1034.3	2.09	
921.5	0.04	918.1	1.71	917.6	2.29	
905.3	1.36	904.7	1.73	904.8	2.00	δ_ϕ
				902.3	1.67	
875.3	4.59	873.8	4.62	864.2	4.08	γCH
867.5	-3.94	863.6	-0.73	847.6	1.26	
770.2	2.81	765.6	4.64	753.2	7.98	$\gamma NH + \gamma NH^+$
				750.8	5.72	
734.5	1.85	722.5	6.01	753.8	2.15	
				736.3	1.67	
624.5	2.31	624.3	2.49	612.6	3.57	γ_ϕ
621.3	0.86	620.5	1.30	606.4	2.94	
153.5	10.39	160.1	18.23			$\nu PbBr$
118.8	7.02	119.0	6.37	110.7	8.58	$\nu PbBr$
		131.2	1.61			
78.2	11.36	82.9	7.46			$\delta PbBr$
62.2	6.18	58.1	7.39	57	7.75	$\delta PbBr$
		40.7	7.01	52.2	5.81	

Key: δ, bending (scissoring); δ_ϕ, in-plane ring bending; $d\omega/dp$, slope; γ_ϕ, out-of-plane ring bending, ν, stretching; ν_ϕ, ring stretching, ω_0, intercept.

Inorganic Chemistry

pubs.acs.org/IC Article

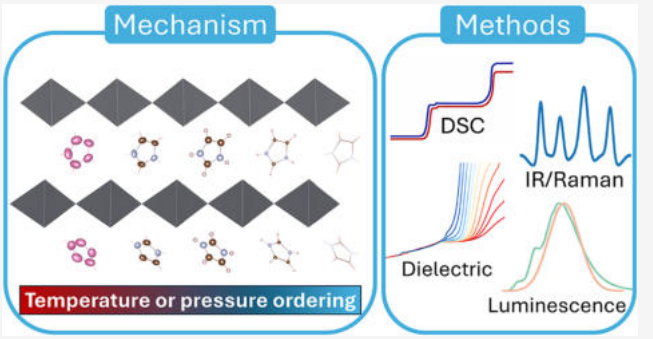
Structural Dynamics of Temperature- and Pressure-Induced Phase Transitions in Hybrid Imidazolium Lead Chlorides

Szymon Smółka,* Dawid Drozdowski, Dagmara Stefańska, Anna Gągor, Adam Sieradzki, Katarzyna Fedoruk-Piskorska, Yuri da Silva Borges, Waldeci Paraguassu, and Maciej Ptak

Cite This: https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6c00645 Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: We report the synthesis and comprehensive characterization of two previously unreported imidazolium lead chlorides, $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ and IM_3PbCl_5, establishing chloride analogues as a platform to interrogate how inorganic-framework dimensionality and hydrogen-bond topology control structure, dynamics, and functional response in hybrid lead halides. Single-crystal X-ray diffraction reveals that IM_3PbCl_5 consists of one-dimensional corner-sharing $[PbCl_5]_n^{3-}$ chains, whereas $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ adopts a three-dimensional porous framework constructed from edge- and face-sharing $PbCl_8$ polyhedra hosting IM^+ cations and water molecules. Variable-temperature calorimetry, diffraction, and Raman spectroscopy show that IM_3PbCl_5 undergoes a sequence of first-order phase transitions driven by progressive ordering of the imidazolium sublattice coupled to distortions of the inorganic chains and reorganization of N−H···Cl contacts; hydrostatic compression induces three additional transitions at elevated pressures. In contrast, $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ shows no thermal anomalies in the investigated range and exhibits smaller pressure-induced shifts of selected phonon modes. Dielectric spectroscopy indicates thermally activated imidazolium reorientations and ionic transport at elevated temperatures, while optical measurements indicate wide band gaps and intense broadband emission in the spectral range from Vis to NIR.



INTRODUCTION

Hybrid organic−inorganic lead halides form a structurally diverse class of solids in which the connectivity and distortion of the inorganic framework, together with the arrangement of the organic component, can strongly influence lattice dynamics and optical response.[1,2] This sensitivity is especially evident in low-dimensional architectures, where relatively small changes in Pb−X−Pb geometry or framework corrugation can substantially modify phonon behavior and photoluminescence. Temperature and hydrostatic pressure are particularly useful composition-preserving stimuli in such systems, as they can induce octahedral tilts, shorten Pb−X distances, alter symmetry, and reorganize phonon spectra, thereby driving phase transitions (PTs) and revealing the coupling between local structure and functional response.[3−12] In low-dimensional lead-halide materials, large octahedral tilting and corrugation have been linked to broadband emission, whereas variable-temperature and high-pressure Raman and photoluminescence studies, supported by X-ray diffraction, further show that these responses are closely coupled to structural distortion, hydrogen-bond (HB) reorganization, and organic cation dynamics.[2,8,12−16]

Beyond local distortion, the topology of the inorganic sublattice is itself a key factor governing the properties of hybrid lead halides. Variations in dimensionality, from layered (2D) to chain-like (1D) and more weakly connected motifs, together with the way neighboring octahedra are linked, corner-, edge-, or face-sharing, determine the degree of electronic coupling within the inorganic framework.[17,18] In lead iodide hybrids, a progression from corner- to edge- to face-sharing connectivity was shown to systematically widen the band gap,[18] whereas studies of 1D compounds demonstrated that the topology of the chains and the Pb−I−Pb geometry influence the optical gap more strongly than the interchain separation.[19] A broader experimental comparison across hybrid lead bromides, spanning 1D face-sharing to 3D corner-/edge-sharing frameworks, likewise confirmed that dimensionality and polyhedral linkage are accompanied by systematic changes in local distortion and band gap values.[20]

Chloride analogues are particularly informative in hybrid lead-halide comparisons because increasing Cl content

Received: February 3, 2026
Revised: May 7, 2026
Accepted: June 11, 2026

Downloaded via INST LOW TEMP AND STRUCTURE RSRCH on June 16, 2026 at 09:12:18 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

© XXXX American Chemical Society

typically contracts the lattice and shifts lattice modes to higher wavenumbers, consistent with stronger Pb−Cl interactions.[21] Halide substitution can also alter inorganic connectivity and hydrogen-bond-mediated cation−framework coupling: in cyclic-ammonium lead halides, chloride and bromide members adopt different ribbon-, chain-, and layered motifs,[22] and in 1D hybrid metal halides, the choice of halogen changes both chain packing and the asymmetric HB pattern around the inorganic framework.[23] Consistent with this trend, spectroscopic analysis has shown stronger cation−halide interaction for chloride than for heavier halides.[24]

Within this broader family, compounds containing imidazolium cation (IM^+) are of special interest because the ring is small, rigid, aromatic, and strongly anisotropic, which makes its orientational behavior and N−H···X interactions especially relevant for crystal packing and structural transformations. Only a few imidazolium lead halides have been reported, and, to our knowledge, none incorporate chloride.

Among bromides, $IMPbBr_3$ adopts a distorted 4H hexagonal 3D framework with mixed face- and corner-sharing octahedra, whereas IM_2PbBr_4 and IM_3PbBr_5 form chain architectures, edge-shared double chains and corner-shared single chains, respectively. Temperature-dependent crystallography and lattice-dynamical studies have shown a rich sequence of PTs in these materials and linked them to cation ordering, octahedral distortions, and hydrogen-bond rearrangements.[25−27] It has been demonstrated that IM_3PbBr_5 undergoes a sequence of transitions upon cooling, from the highly disordered *Cmmm* high-temperature (HT) phase to the partially disordered $P\bar{1}$ phase at 395 K and finally to the ordered *P*1 low-temperature (LT) phase at 141 K.[26] A polar order of IM^+ cations in the LT phase results in the spontaneous polarization of 4.54 $\mu C \cdot cm^{-2}$.[28] The LT phase is also formed above 0.33 GPa.[29] Furthermore, IM_3PbBr_5 exhibits a band gap of 3.52 eV and a broadband excitonic yellow emission with a maximum at 574 nm.[26]

For iodides, $IMPbI_3$ crystallizes in $P6_3/m$ as infinite face-sharing chains with staggered iodide arrangements, with the octahedral columns surrounded by six imidazolium ions and connected only by weak N−H···I interactions; pronounced disorder of the imidazolium sublattice couples to local iodide positional disorder within the columns.[1] $IM_2Pb_2I_7$ adopts a quasi-2D bilayer architecture in which a Pb_2I_7 slab is separated by a double layer of imidazolium cations.[30] These bromide and iodide phases underscore the structural diversity enabled by IM^+; chlorides, however, remain unexplored. Chlorides usually feature stronger Pb−Cl bonds, smaller lattice parameters, and higher characteristic phonon frequencies, as well as distinct N−H···Cl hydrogen bonding, all of which can reshape electron−phonon coupling and the propensity for self-trapping excitons (STE).[31−34]

Here, we report and characterize two novel imidazolium lead chloride crystals, $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ and IM_3PbCl_5. The former has no known halide analogue, but IM_3PbCl_5 exhibits some similarities and differences in relation to IM_3PbBr_5,[26,29,35] which are discussed in this paper. Temperature- and pressure-dependent Raman spectroscopy and temperature-dependent X-ray diffraction techniques are employed to track structure evolution, octahedral tilts, distortions, and hydrogen-bond reorganization under compression and changes in temperature. To gain further insight into the dynamical processes, the analysis is supported by thermal, dielectric, and AC conductivity measurements. In addition, linear and nonlinear optical properties were analyzed for both crystals.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials and Synthesis

All reagents ($PbCl_2$, ≥ 99%; imidazole, 99%; HCl, 37 wt % in H_2O) were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. Single crystals were grown through crystallization from acidic chloride media by slow evaporation at room temperature. For $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$, a clear solution was prepared by dissolving imidazole and $PbCl_2$ in concentrated HCl using an imidazole:$PbCl_2$ molar ratio of 3:1. After stirring for a few minutes, the solution was left to crystallize at RT. After 1 week, small yellow cube-like monocrystals (1−2 mm) were harvested, and the mother liquid was allowed to evaporate further; after 5 weeks, a single crystal up to 1 cm was obtained (Figure S1b). For IM_3PbCl_5, the same procedure was followed with an imidazole:$PbCl_2$ molar ratio of 5:1, affording needle-like colorless crystals within 1 week (Figure S1a). Crystals were harvested by decanting and air-dried at RT.

Powder X-ray Diffraction

Powder XRD patterns were measured in the reflection mode on an X'Pert PRO X-ray diffraction system equipped with a PIXcel ultrafast line detector and Soller slits for Cu $K\alpha_1$ radiation (λ = 1.54056 Å). The agreement between experimental powder XRD patterns and those simulated from single-crystal data confirms the phase purity of the samples (Figure S2).

Single-Crystal X-ray Diffraction

Experiments were carried out using an Oxford Diffraction (OD) Xcalibur four-circle diffractometer equipped with the Atlas CCD detector, using graphite-monochromated Mo $K\alpha_{1,2}$ radiation (λ = 0.7107 Å). Absorption corrections were applied using a multiscan method in CrysAlis PRO 1.171.42.93a (Rigaku OD, 2023). An empirical absorption based on spherical harmonics was implemented using the SCALE3 ABSPACK algorithm. Crystal structures were solved in Olex2 1.5 using the SHELXT program for structure solution and SHELXL for refinement.[36−38] Hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined as riding atoms. The main experimental and geometric parameters are summarized in Tables S1−S4, while HB parameters are listed in Tables S5−S6. Brief structural and refinement details are provided below.

IM_3PbCl_5 (**I**, 405 K): orthorhombic, *Cmmm*, a = 9.109(3) Å, b = 18.200(3) Å, c = 5.898(5) Å, V = 977.7(6) Å^3, Z = 2, R_1 = 0.04, wR_2 = 0.08, S = 1.01; (**II**, 295 K): monoclinic, $P2/c$, a = 5.812(3) Å, b = 9.148(3) Å, c = 17.736(5) Å, β = 91.91(3)°, V = 942.6(6) Å^3, Z = 2, R_1 = 0.02, wR_2 = 0.05, S = 1.20; (**III**, 240 K): monoclinic, $P2_1/c$, a = 5.775(3) Å, b = 17.702(5) Å, c = 18.263(5) Å, β = 90.07(3)°, V = 1867.0(12) Å^3, Z = 4, R_1 = 0.03, wR_2 = 0.06, S = 1.02; (**IV**, 120 K): monoclinic, $P2_1/c$, a = 5.747(3) Å, b = 17.567(5) Å, c = 18.213(5) Å, β = 90.22(3)°, V = 1838.9(12) Å^3, Z = 4, R_1 = 0.02, wR_2 = 0.03, S = 1.05.

$IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ (100 K): monoclinic, $C2/c$, a = 21.119(6) Å, b = 10.687(4) Å, c = 35.625(9) Å, β = 99.41(3)°, V = 7932(4) Å^3, Z = 16, R_1 = 0.03, wR_2 = 0.08, S = 1.15.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC measurements were performed using a Mettler Toledo DSC-3 calorimeter with a resolution of 0.4 μW. Nitrogen was used as a cooling gas to maintain thermal stability during the measurements. The heating and cooling rates of 5 $K \cdot min^{-1}$ were applied. The sample masses were 12.2 mg for IM_3PbCl_5 and 24.4 mg for $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$. The excess heat capacity associated with the phase transitions was determined by subtracting a baseline representing the lattice contribution. The baseline was constructed by fitting the DSC signal in temperature regions outside the transitions and extrapolating it through the transition range. The difference between the measured heat flow and this baseline was then used to evaluate the anomalous contribution.

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6c00645
Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX−XXX

Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS)

Dielectric measurements were carried out using a broadband impedance analyzer, Novocontrol α-A, over a frequency range of 1 Hz to 1 MHz. For all of the studied compounds, measurements were conducted on single crystals. To ensure good electrical contact, the crystal surfaces were coated with silver paste. Temperature was controlled by using a Novocontrol Quattro system equipped with a nitrogen cryostat, providing stability to better than 0.1 K.

Infrared Measurements (IR)

RT mid-IR transmittance spectra (4000−400 cm^{-1}, 2 cm^{-1} resolution) were recorded using a Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR spectrometer. Samples were prepared as Apiezon N mulls on ZnSe pellets.

Temperature-dependent IR measurements for $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ and IM_3PbCl_5 were carried out from 7 to 300 K using a Nicolet iS50 IR spectrometer combined with cryostat CS202AE-DMX-1AL (Advanced Research System). The cryostat was equipped with thallium bromide-iodide windows. Since the chlorides react with KBr, temperature-dependent measurements in the Apiezon N mulls were performed only at RT.

Raman Measurements

RT Raman spectra of polycrystalline samples (3500−50 cm^{-1}, 2 cm^{-1} resolution) were measured using a Bruker MultiRAM FT-Raman spectrometer equipped with a 1064 nm Nd:YAG laser.

Temperature-dependent Raman spectra of $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ and IM_3PbCl_5 single crystals (3600−50 cm^{-1}) were measured using a Renishaw inVia system equipped with a Leica DM2500 confocal microscope and 488 nm excitation laser line. The temperature, with stability up to 0.1 K, was controlled using a Linkam cryostat cell THMS600 stage equipped with quartz windows. Measurements above 300 K were not performed due to unexpected sample luminescence.

High-pressure Raman measurements were carried out using a Labram Evolution spectrometer (Horiba) equipped with a microscope. A 514.5 nm laser line was used as the excitation source, and the spectral resolution was set to 2 cm^{-1}. High-pressure conditions were generated using a Diacell μScopeDAC-RT(G) diamond anvil cell (Almax easyLab) equipped with diamonds with 0.4 mm culets. The sample was placed in a 120 μm diameter hole drilled in a 200 μm thick stainless-steel gasket using an electric discharge machine (Almax easyLab). Nujol (mineral oil) served as the pressure-transmitting medium. The pressure was evaluated from the shifts of the ruby R_1 and R_2 fluorescence lines.

Emission and Absorption Properties

RT absorption spectra of the powdered samples were measured using a Varian Cary 5E UV−Vis−near-IR (NIR) spectrophotometer. Emission spectra at various temperatures under 266 nm excitation from a diode laser were measured with the Hamamatsu photonic multichannel analyzer PMA-12 equipped with a BT-CCD linear image sensor. The temperature of the single-crystal sample was controlled using a Linkam THMS600 heating/freezing stage.

RESULTS AND DISCUSSION

Thermal Properties

The DSC thermogram of IM_3PbCl_5 reveals three reversible PTs occurring at T_3 = 233.1 K (222.5 K), T_2 = 250.7 K (245.1 K), and T_1 = 399.2 K (396.4 K) during the heating (cooling) cycle (Figure 1). These transitions are characterized by sharp peaks in the DSC signal. The observed thermal hysteresis between the heating and cooling branches for each transition, combined with the abrupt changes in entropy, clearly indicates that all three PTs are of first-order character. To quantify the associated entropy changes (ΔS), the specific heat contribution was estimated and subtracted from the total DSC signal to isolate the anomalous component corresponding to latent heat. Integration of this anomalous heat flow over each transition

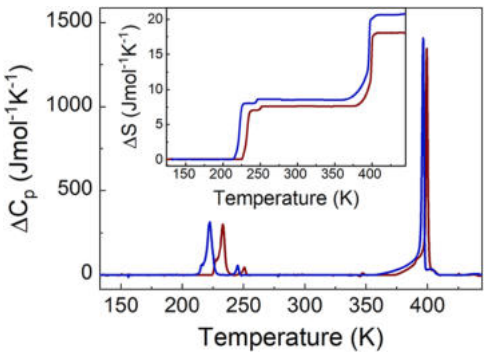


Figure 1. Temperature dependence of heat capacity anomaly (ΔC_p) of IM_3PbCl_5 measured during cooling (blue) and heating (red) cycles. The inset shows the changes in entropy (ΔS) as a function of temperature.

range yielded total entropy changes of 18.0 $J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$ upon heating and 20.7 $J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$ upon cooling (see inset of Figure 1). The minor discrepancy between the heating and cooling values likely arises from uncertainties in defining the baseline for latent heat estimation and slight differences in transition kinetics. Notably, the entropy change associated with the PT at T_2 is relatively small, suggesting that this transformation may be displacive in nature or with a weak contribution of ordering, involving only subtle changes in atomic positions without a significant change in crystal symmetry. In contrast, the substantially larger entropy changes observed at T_1 and T_3 imply significant structural reorganizations, indicative of PTs involving lattice symmetry breaking or more extensive atomic rearrangements. For IM_3PbBr_5, the observed DSC peak at T_1 at 400/395 K has had a similar thermal hysteresis and magnitude (ΔS = 20.4 $J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$) and resulted from the partial ordering of IM^+ cations. In contrast to IM_3PbCl_5, there was only one weaker PT at T_2 = 143/141 K (5.3 $J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$) associated with a full IM^+ ordering,[26] suggesting differences in the ordering mechanisms.

DSC thermogram of $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ shows no thermal anomalies within the investigated temperature range, indicating the absence of detectable phase transitions under the measured conditions (Figure S3).

Single-Crystal X-ray Diffraction

IM_3PbCl_5 represents the 1D subclass of hybrid organic−inorganic lead halides. The inorganic structure consists of $[PbCl_5]_n^{3-}$ chains arising from the corner-sharing $PbCl_6$ octahedra. Similar arrangements have already been reported for the IM_3PbBr_5 analogue,[26] as well as for several hybrid lead chlorides.[23,39,40]

The HT phase (**I**, orthorhombic, *Cmmm*) is depicted in Figure 2a. The characteristic feature of this phase is a heavy disorder of all IM^+ moieties, similarly to the isostructural HT analogue of IM_3PbBr_5.[26] Upon cooling, a PT occurs and the symmetry is reduced to monoclinic, *P*2/*c* (phase **II**). The symmetry reduction is associated with a site-selective ordering/disordering of the organic cation, as shown in Figure 2b. IM^+ that stack along the *b*-direction are ordered and anchored to $PbCl_6$ octahedra via N−H···Cl HBs. In contrast, IM^+ cations positioned along the polymeric $[PbCl_5]_n^{3-}$ chains—extending along the *a*-axis—exhibit in-plane disorder, as evidenced by split atomic positions in the diffraction data. The ordered IM^+ units bridge two neighboring $[PbCl_5]_n^{3-}$ chains along the *c*-

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6c00645
Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX−XXX

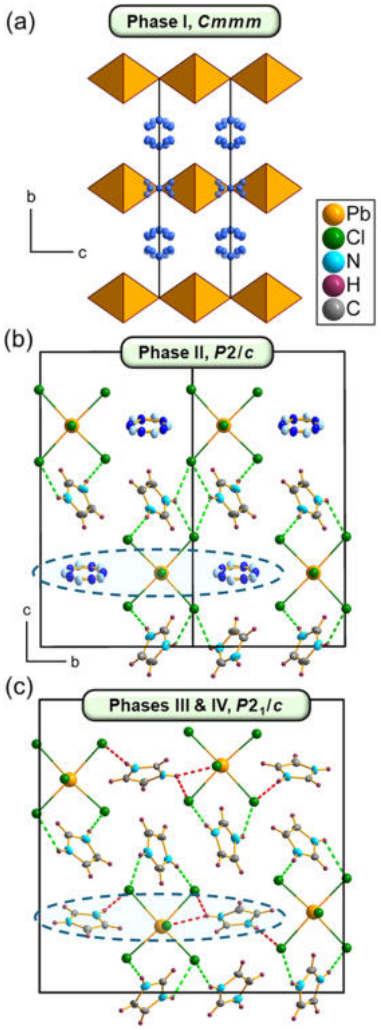


Figure 2. Crystal structure of IM_3PbCl_5 in (a) HT phase **I** (orthorhombic, *Cmmm*), (b) RT phase **II** (monoclinic, *P*2/*c*), and (c) LT phases **III** and **IV** (monoclinic, *P*2$_1$/*c*). Ovals in (b) and (c) highlight the change in IM^+ dynamics upon the **II** → **III** PT. Dashed lines represent N−H···Cl HBs. Interactions associated with IM^+ ordering in **III** are marked in red.

direction via bifurcated N−H···Cl HBs, additionally donating protons to two Cl^- acceptors from adjacent in-chain octahedra.

Below 251 K, further ordering of IM^+ cations triggers a reorganization of the HB network, which displaces the IM^+ cation arrangement and leads to a PT into another monoclinic structure, described by the *P*2$_1$/*c* space group (phase **III**). This transition (**II** → **III**) involves loss of translational symmetry (new translation vector $c' = 2b$), resulting in a transformed unit cell described by the new metric: [100 001 020]. The crystal structure of phase **III** is presented in Figure 2c. In phase **III**, the ordering of IM^+ cations is driven by the formation of new N−H···Cl HBs (highlighted as red dashed lines in Figure 2c), which now link adjacent $[PbCl_5]_n^{3-}$ chains in (*a*, *b*) planes. The IM^+ cations positioned along [001] exhibit the shift of the geometric centers from the (002) plane. This shift results in reorganization of the HB network: the intrachain HBs observed in phase **II** are disrupted, and each IM^+ cation now interacts exclusively with a single chain.

The last PT is isostructural and leads to phase **IV** (*P*2$_1$/*c*), with the monoclinic β angle moderately increased—from 90.07(3)° to 90.22(3)°. The **III** → **IV** transition is likely to be caused by another reorientation of the IM^+ cations, being subtle enough not to affect the symmetry of the crystal structure. A similar phenomenon was observed in the $IMMHyPbX_4$ (MHy^+ = methylhydrazinium; X = Br^-, Cl^-) 2D hybrid halides, where the gradual freezing of MHy^+ dynamics occurred within a single phase and led to a dipolar relaxation process.[13] The observed structural behavior also indicates that the relationship between crystallographic symmetry changes and DSC signal intensity (Figure 1) is not straightforward. In the studied compound, symmetry lowering occurs already during the **II** → **III** PT, whereas the larger calorimetric effect is associated with the subsequent ordering and freezing of IM^+ cation dynamics during the **III** → **IV** transition.

The changes in symmetry and hydrogen bonding geometry also affect the inorganic framework. In phase **I**, the symmetry-independent inorganic unit consists of $PbCl_2$ groups forming $PbCl_6$ octahedra with D_{2h} point symmetry (Figure S4). In phase **II**, these are replaced by symmetry-independent $PbCl_3$ units with C_2 point symmetry, followed by $PbCl_5$ units with C_1 point symmetry in phases **III** and **IV**, respectively, indicating increased distortion in the lead coordination environment. Expressing this via octahedral distortion parameters, the bond length distortion increases modestly from 0.008 to 0.016, while the bond angle variance increases significantly, from 0.9 deg^2 in phase **I** to 19.2 deg^2 in phase **IV**, highlighting a notable angular deformation of the octahedra. Although the HT phase of IM_3PbBr_5 exhibits the same disorder pattern and the LT phase adopts triclinic symmetry, the corresponding $PbBr_6$ distortions are smaller, increasing from 0.001 and 0.4 deg^2 (HT) to 0.001 and 10.7 deg^2 (LT).[26]

$IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ crystallizes in a monoclinic *C*2/*c* space group with a relatively large unit cell volume of 7932(4) Å^3 at 100 K and $Z = 16$. The asymmetric unit (Figure S5) comprises six Pb^{2+} cations, 16 Cl^- anions, four IM^+ cations, and one water molecule. The crystal structure is presented in Figure 3. The inorganic framework consists of distorted $PbCl_8$ coordination polyhedra that share edges and faces, forming a 3D porous network with IM^+ cations and water molecules located within the pores. Three of the IM^+ cations are fully ordered and participate in N−H···Cl HB interactions with the inorganic framework. The fourth IM^+ cation is disordered. At 295 K, it exhibits in-plane librations, while at 100 K, the atoms of its C−C chain are split over two independent sites, each with an occupancy factor of 0.5 (see Figure S5). This disordered cation additionally forms N−H···O HBs with the water molecule.

Dielectric Analysis

BDS was employed to investigate dipolar relaxation associated with the reorientational dynamics of molecular dipoles, as well as the electrical conductivity arising from the translational motion of charge carriers, including ions and electrons. The temperature dependence of the real part of dielectric permittivity (ε') and dielectric loss (ε'') for IM_3PbCl_5 and $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ is shown in Figure 4. For IM_3PbCl_5, subtle anomalies are observed near the structural phase transitions from phase **IV** to phase **III** and from phase **III** to phase **II** (Figure 4a), indicating changes in dipolar dynamics linked to structural changes. Furthermore, above approximately 250 K, frequency dispersion of ε^* appears, indicating enhanced thermally activated charge transport. Such behavior is commonly observed in hybrid halide systems,[41−44] although

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6c00645
Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX−XXX

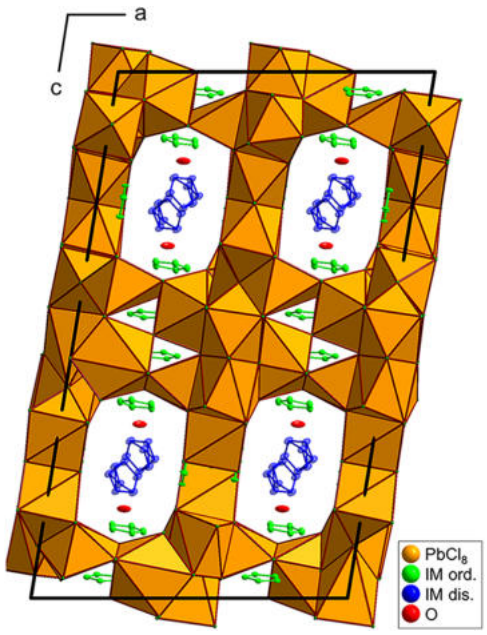


Figure 3. Crystal structure of $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ in the monoclinic $C2/c$ space group at 100 K. Ordered and disordered IM^+ cations are marked with green and blue, respectively. H atoms are omitted for clarity.

contributions from electrode polarization, trapped charges, and extended defects cannot be fully excluded. In contrast, $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ exhibits relatively stable ε' at lower temperatures, followed by a sharp increase above 325 K, accompanied by pronounced frequency dispersion comparable to that of IM_3PbCl_5 (Figure 4b). This behavior reflects a similar onset of thermally activated charge transport.

At low temperatures, the dielectric loss spectra of IM_3PbCl_5 reveal a distinct bell-shaped peak characteristic of dipolar relaxation processes (Figure 4c). In contrast, $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ exhibits no such feature under comparable conditions (Figure 4d), suggesting the absence of significant structural dynamics. This dipolar relaxation behavior in IM_3PbCl_5 is further corroborated by its frequency-dependent complex permittivity, which shows characteristic dispersion consistent with thermally activated dipole dynamics (Figure 4e). To quantitatively describe this relaxation, the Havriliak–Negami function was employed, as it effectively captures the asymmetric and broadened relaxation peaks arising from a distribution of dipole relaxation times typical in disordered hybrid materials. The extracted relaxation times (τ) display Arrhenius-type temperature dependence over the measured range. Figure 4f was modeled by

$$\tau = \tau_0 e^{E_a/k_B T}$$

where τ_0 is the relaxation time extrapolated to the high-temperature limit, k_B is Boltzmann's constant, and E_a denotes the activation energy. The estimated E_a of 0.30 eV corresponds well with the energy barrier for thermally activated reorientational motions of IM^+ cations within the crystal structure, consistent with previous reports on bromide analogue (IM_3PbBr_5), which shows similar relaxation processes with activation energies of 0.30 and 0.10 eV.[13,26]

At low frequencies, the dielectric loss (ε'') exhibits an approximately inverse frequency dependence ($\varepsilon'' \propto 1/\omega$), corresponding to a slope close to −1 in the log–log representation. This behavior is characteristic of a dc conductivity contribution, indicating that charge transport significantly contributes to the dielectric response in this regime. To further analyze the high-temperature transport behavior, the electric modulus formalism was employed. The

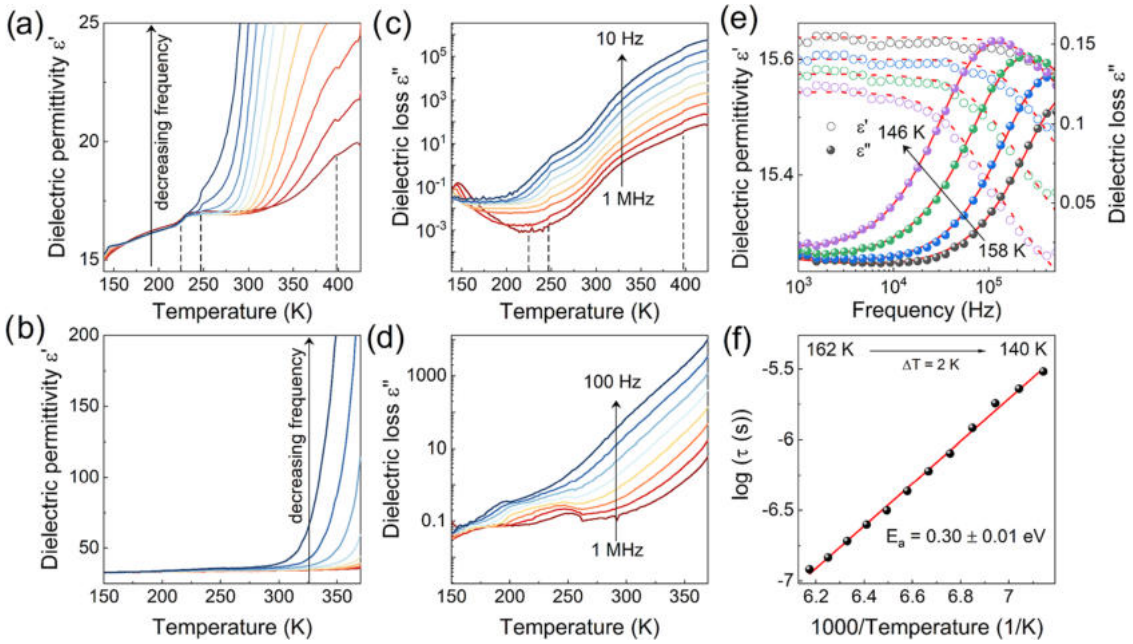


Figure 4. Temperature dependence of the dielectric properties for IM_3PbCl_5 and $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$. The real part of the dielectric permittivity (ε') is shown in (a) and (b), and the dielectric loss (ε'') in (c) and (d), respectively. Dashed vertical lines mark the structural phase transition temperatures. In (e), the frequency-dependent complex permittivity (ε^*) of IM_3PbCl_5 is fitted using the Havriliak–Negami function, illustrating dipolar relaxation behavior. Plot (f) presents the logarithm of the relaxation time (log τ) as a function of inverse temperature ($1000/T$), with the data well described by the Arrhenius relation, confirming thermally activated dipole dynamics.

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6c00645
Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

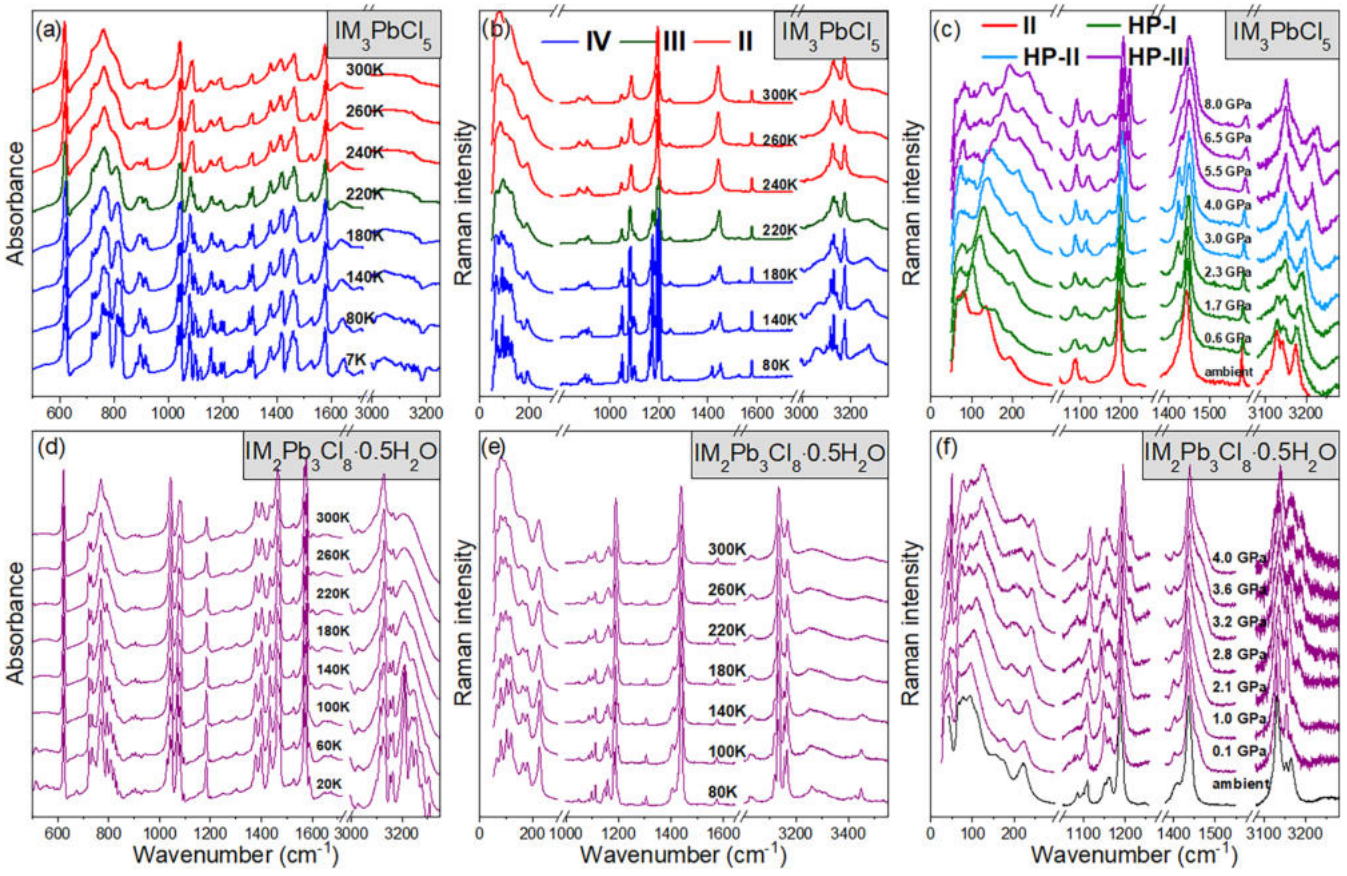


Figure 5. Temperature- and pressure-dependent vibrational spectra of imidazolium lead chlorides. Panels (a–c) correspond to IM_3PbCl_5, while panels (d–f) correspond to $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$. In (a) and (d), infrared spectra are shown as a function of temperature; in (b) and (e), Raman spectra are shown as a function of temperature; and in (c) and (f), Raman spectra are shown as a function of pressure. For the pressure-dependent Raman measurements, traces are partitioned into segments separated by axis breaks and each segment is independently normalized. Curve labels indicate the measurement temperature or pressure, and colors denote the distinct phases observed.

imaginary part of the electric modulus (M'') exhibits well-defined, bell-shaped frequency-dependent peaks for both materials (Figures S6a and S7a), indicative of a thermally activated relaxation process associated with charge transport.

These peaks were fitted using the Havriliak–Negami function:

$$M^*(\omega) = M_\infty + \frac{M_0 - M_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta}$$

where τ is the characteristic relaxation time, while α and β describe the symmetric and asymmetric broadening of the relaxation peak, respectively. The extracted relaxation times follow Arrhenius-type temperature dependence, as discussed above. The activation energies obtained from the modulus analysis are 0.54 ± 0.03 eV (phase **I**) and 0.79 ± 0.02 eV (phase **II**) for IM_3PbCl_5, indicating that structural phase transitions influence the transport process (Figure S6b). For $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H2O$, an activation energy of 0.64 eV was determined, suggesting a comparable thermally activated mechanism (Figure S7b). The presence of well-defined M'' peaks together with the consistent Arrhenius behavior of the relaxation times indicates that the observed response is governed by a dominant thermally activated charge-transport process, although contributions from extrinsic effects cannot be fully excluded.

Phonon Studies

IM_3PbCl_5. Temperature-dependent IR and Raman spectra measured from 80 to 300 K of IM_3PbCl_5 (Figure 5a,b) show two low-temperature PTs that coincide with the DSC anomalies shown in Figure 1. Raman spectroscopy resolves the **III** → **II** transition at approximately 230–240 K and the **IV** → **III** PT at approximately 210–220 K, whereas IR spectroscopy effectively registers a single change spanning **IV** → **II**, as the intermediate state produces only weak spectral signatures.

At 80 K, both the IR and Raman bands are very narrow and split, confirming that phase **IV** is fully ordered. Narrow bands above 3100 cm^{-1}, assigned to νNH and νNH^+, indicate that the network of HBs is well-defined and strong enough to immobilize all IM^+ cations. Upon heating to T_3–T_2, all IR bands gradually broaden, and this occurs more quickly for bands originating from vibrations of nitrogen atoms, suggesting a continuous increase in the cation librational freedom.

Figure 6a shows that, apart from the broadening of Raman and IR bands, the **IV** → **III** PT introduces modest changes. These changes primarily affect the low-wavenumber region probing the $[PbCl_5]_n^{3-}$ framework and selected HB-sensitive bands, with other spectral regions remaining essentially unchanged at this step up to T_3. This behavior is consistent with the isostructural character of this PT. A moderate rise in entropy at T_3 (**IV** → **III**) upon heating is most likely due to partial weakening in the HB network, accompanied by an

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6c00645
Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

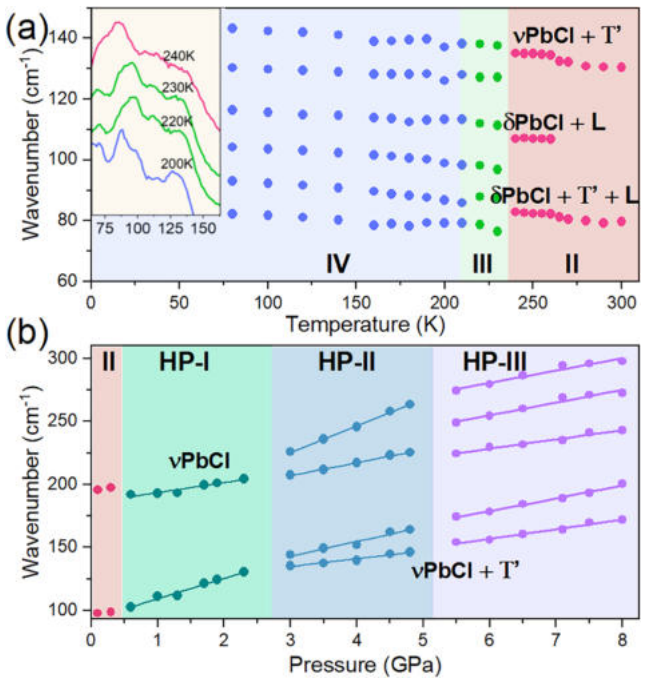


Figure 6. Evolution of positions of selected (a) temperature- and (b) pressure-dependent Raman bands of IM_3PbCl_5. Colors of full circles and rectangles fill correspond to different temperature phases and pressure phases. Each of the presented modes has labels with assignments: ν, stretching; δ, in-plane bending; T′, translation; and L, libration.

increase in the thermal motion of atoms, as well as slight reorientations and changes in the $PbCl_6$ deformations, as indicated by diffraction studies.

Entering phase **II** at T_2 upon further heating, by contrast, reflects a diminished diversity of local environments: the $PbCl_6$ low-wavenumber Raman bands and the IM^+ ring-bending and stretching modes in the 600−950, 1000−1220, and 3000−3300 cm^{-1} ranges merge and simplify (assignments in Table S7 and band-position fits in Figures S8−S10), indicating the subtle change in monoclinic symmetry. IR spectra show a pronounced broadening and merging of bands in phase **II**, indicating dynamical reorientations of IM^+ cations rather than static positional disorder. This interpretation is supported by Raman spectra, which exhibit broadening of bands associated with ring vibrations. The pronounced broadening and softening of bands in the low-wavenumber Raman spectra suggest stronger anharmonicity and a change in the coupling between IM^+ and the inorganic sublattice.

These observations support a sequence in which **III** → **II** is related to the onset of the in-plane disorder of IM^+ cations, while **IV** → **III** is associated with the unlocking of librational motions by weakening of the imidazolium−chlorides interactions. This interpretation reconciles the vibrational data with the DSC results, namely, a small increase in ΔS for the **III** → **II** transition, attributable to the onset of weak in-plane configurational reorientations, and a larger entropy change for the **IV** → **III** PT, which is consistent with the activation of enhanced librational mobility and the associated structural changes.

A direct analogy emerges when IM_3PbCl_5 is compared with its bromide counterpart. In IM_3PbBr_5, the HT phase **I** (*Cmmm*) is fully disordered, the RT phase **II** ($P\bar{1}$) is partially ordered, exhibiting in-plane rotations of IM^+, and the LT phase **III** ($P1$) is fully ordered.[29] The chloride sequence aligns closely with this scheme: phases **I** and **II** correspond to the fully disordered and partially ordered regimes established for the bromide, while chloride phase **IV** corresponds spectroscopically to the fully ordered bromide phase **III**, including the characteristic band splitting. It is worth noting, however, that the corresponding transition in IM_3PbCl_5 is associated with a smaller entropy change than in IM_3PbBr_5.[29] Furthermore, stronger HB interactions in IM_3PbCl_5 favor a stepwise unlocking of IM^+ dynamics and result in an additional isostructural PT. This structural arrangement stabilizes a monoclinic symmetry of the LT phase, in contrast to IM_3PbBr_5, which adopts a triclinic LT structure.

To examine whether a related low-symmetry ordered state can be accessed by compression, we performed pressure-dependent Raman measurements up to 8 GPa (Figure 5c). Based on the mode evolution and individual peak tracking, the spectra can be divided into four pressure regimes: phase **II** (0−0.3 GPa) and three high-pressure (HP) phases, **HP-I** (0.6−2.3 GPa), **HP-II** (3.0−4.8 GPa), and **HP-III** (5.5−8.0 GPa). Accordingly, three pressure-induced transformations are identified at 0.3−0.6 GPa (**II** to **HP-I**), 2.3−3.0 GPa (**HP-I** to **HP-II**), and 4.8−5.5 GPa (**HP-II** to **HP-III**).

The ambient-pressure spectrum already differs slightly from the spectrum recorded at 0.6 GPa, consistent with the **II**→**HP-I** transformation occurring at (0.3−0.6 GPa), similarly to IM_3PbBr_5, which exhibited first HP-PT at 0.1−0.7 GPa directly to the ordered LT phase **III**.[29]

Further compression of IM_3PbCl_5 leads to the **HP-I**→**HP-II** PT between about 2.3 and 3.0 GPa, evidenced by the appearance of additional Raman bands and clear splitting in the low-wavenumber range (Figure 6b). Comparable, though not universal, splittings are also observed at higher wavenumbers, including the ring stretching region (Figure S9c) and the NH/NH^+ stretching modes (Figure S10b). These pressure fingerprints resemble several observed on cooling into phase **IV**; however, the correspondence is not uniform for all bands. The splitting pattern, particularly visible for the band at approximately 1196 cm^{-1} (0.3 GPa) into a doublet at 1202 + 1210 cm^{-1} (4.0 GPa), resembles the temperature-driven evolution observed between 240 K (1197 cm^{-1}) and 220−230 K (1195 + 1202 cm^{-1}), which corresponds to the closely observed PTs at T_2 and T_3. The HP Raman response observed for IM_3PbBr_5, together with the stronger HBs of the IM_3PbCl_5 structure, suggests that the **HP-I** phase may already be ordered.

Importantly, an additional transformation, **HP-II** to **HP-III**, occurs at higher pressures (4.8−5.5 GPa). In individual peak tracking, this transition is manifested by the emergence of an additional band in the low-wavenumber spectra (Figure 6) and by distinct changes in $d\omega/dp$ for several modes at higher wavenumbers (Table S8). These slope changes are particularly pronounced in the region combining ν_φ with δNH and δNH^+ contributions (Figure S11), indicating a reorganization of the lattice dynamics and hydrogen-bond coupled internal modes upon entering **HP-III**. The transition is captured most clearly by the principal component function (PCF) analysis, which exhibits a distinct anomaly in the 4.8−5.5 GPa range (Figure S12), supporting a genuine structural transformation rather than a gradual spectral drift.

It is noteworthy that similar ordering-associated splitting has been observed for IM_3PbBr_5 between 0.1 and 0.7 GPa and between 1.9 and 2.4 GPa,[29] indicating that analogous

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6c00645
Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX−XXX

spectroscopic changes occur at lower pressures in IM_3PbBr_5 than in IM_3PbCl_5, where the corresponding transformations occur at higher pressures. Furthermore, the signs of amorphization of the bromide analogue have been observed above 6.0 GPa.[29] For IM_3PbCl_5, the Raman spectrum retains the same spectral features up to 8.0 GPa (Figure 5c). We therefore infer that compression promotes a state with reduced symmetry and increased IM^+−framework coupling that is closely related to the low-temperature ordered phase; thus, we avoid a definitive identification as the same crystallographic phase based solely on spectroscopy.

Pressure coefficients $d\omega/dp$ estimated for selected Raman bands are collected in Table S8. These values document pressure-induced spectral shifts for several representative modes; however, a direct mode-by-mode comparison remains limited, not only between the bromide and chloride analogues but also between IM_3PbCl_5 and $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$. This arises from the substantial differences in symmetry, band assignment, and spectral complexity, as well as from mode mixing and pressure-induced changes in the spectral pattern, particularly in IM_3PbCl_5. Nevertheless, a clear distinction is observed in the Pb−Cl bending region: $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ shows $d\omega/dp$ values of 2.25 and 2.50 cm^{-1} GPa^{-1}, whereas the corresponding values for IM_3PbCl_5 are substantially larger, reaching 6.30−16.40 cm^{-1} GPa^{-1} depending on the pressure phase.

$IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$. This crystal shows no evidence of a PT in our DSC or XRD measurements. Consistently, neither Raman nor IR spectra collected down to 80 and 7 K, respectively, show any spectral feature characteristic of PTs (Figure 5d,e). Single-crystal X-ray diffraction data indicate that three imidazolium cations in the asymmetric unit are ordered and anchored to the inorganic framework, whereas a fourth interacts with the water molecule and is configurationally disordered. The vibrational response is consistent with these observations through continuous slowing of cation dynamics (librations) on cooling, leading to progressive freezing of molecular motions. In spectroscopic terms, this appears as gradual band narrowing and the suppression of relaxational broadening, without the band splitting or selection-rule changes characteristic of a PT. We attribute this behavior to the relatively large cavity hosting the IM^+/H_2O pair and to the three-dimensionally connected Pb−Cl framework, which does not bend as readily as in-chain architectures, thereby permitting kinetic arrest of the organic sublattice without a cooperative lattice instability.

The crystal phase observed above 0.1 GPa remains stable up to at least 4 GPa (Figures 5f and S13). Within this pressure range, the Raman spectra remain well-resolved and do not exhibit changes indicative of a pressure-induced PT. Above 4 GPa, however, the spectral evolution becomes discontinuous, and the spectra are no longer sufficiently consistent for a reliable band tracking and further structural interpretation. For this reason, we did not extend the discussion beyond 4 GPa.

A comparative view of Raman spectra in the CH and NH stretching region for both compounds is presented in Figure S14. It emphasizes the narrower bands in $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$, which indicates a more uniform set of N−H and O−H environments, a tighter distribution of hydrogen-bond lengths and angles, and fewer distinct local geometries. In this compound, both the νNH and νCH bands are concentrated within a limited frequency window, consistent with a relatively homogeneous H-bond network. By contrast, IM_3PbCl_5 displays a broader νNH spread, reflecting the coexistence of N−H oscillators involved in hydrogen bonds of different strength and geometry, in line with its crystallographic heterogeneity.

Optical Properties

The optical properties were first studied using RT diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The spectra of $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ and IM_3PbCl_5 exhibit sharp peaks at 298 and 325 nm, respectively, associated with excitonic absorption (Figure S15). The band gap energy (E_g), estimated from the Tauc plot of the absorption edge, is 4.26 eV for $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ (Figure S16) and 4.01 eV for IM_3PbCl_5 (Figure S17). These values are significantly larger than those reported for other IM^+-based lead halides, such as $IMPbBr_3$ (3.24 eV), IM_2PbBr_4 (3.58 eV), and IM_3PbBr_5 (3.52 eV).[26] Similarly, the band gap energies of related 2D hybrids, $IMMHyPbBr_4$ and $IMMHyPbCl_4$, are lower, amounting to 3.22 and 3.79 eV, respectively.[13]

The increased band gap energies observed for $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ and IM_3PbCl_5 are consistent with their reduced dimensionality. IM_3PbCl_5 has a similar crystal structure to IM_3PbBr_5 at RT; thus, it is justified to directly compare their optical outputs. Based on previously reported data for IM_3PbBr_5,[26] the excitonic absorption and band gap were determined to be 378 nm (3.28 eV) and 3.52 eV, respectively. In comparison, IM_3PbCl_5 exhibits a blue-shifted excitonic transition and a slightly larger band gap. This difference primarily arises from the substitution of bromide by chloride, which is known to widen the band gap. Higher structural distortions observed for IM_3PbCl_5 may further modulate this effect.

Figure 7a presents a direct comparison of normalized photoluminescence (PL) spectra for $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ and IM_3PbCl_5 registered at 80 K. In both cases, a broad emission extending from about 350 to 900 nm is observed. For IM_3PbCl_5, a single band with a maximum at 620 nm and a full width at half-maximum (fwhm) of 182 nm (0.6 eV) is present. In contrast, the emission spectrum of $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ is blue-shifted and composed of a dominant band at 594 nm, accompanied by less intense bands at 390, 480, and 560 nm.

The observed broadband emission is most likely associated with STEs, although contributions from permanent defect states cannot be ruled out. Distinguishing between intrinsic STEs and defect-related emissions is often challenging. Several spectral features, however, support the STE origin of the observed PL, including a large Stokes shift, a broad emission band with substantial fwhm, the absence of a significant temperature-induced shift of maximum, a similar nature of the PL decay curves, and comparable lifetimes. As shown in Figure S18, the emission centered at 590 nm exhibits a slightly longer decay time than that at 480 nm, but their profiles are similar, predominantly suggesting the dominant STE emission mechanism with a still possible contribution from defect states.

Previous studies have demonstrated that low-dimensional hybrid lead halides with corrugated inorganic frameworks can exhibit broadband emission attributed to STE, arising from strong electron−phonon coupling within distorted excited states. The emission bandwidth is often correlated with the degree of structural distortion of the PbX_6 octahedra.[13,14,26,45,46] Similarly to other imidazolium-based lead halides, no free-exciton (FE) emission was observed.[13,26]

The IM_3PbCl_5 generates the orange-yellow emission at 80 K (Figure 7b), while the LT emission of $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ is

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6c00645
Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX−XXX

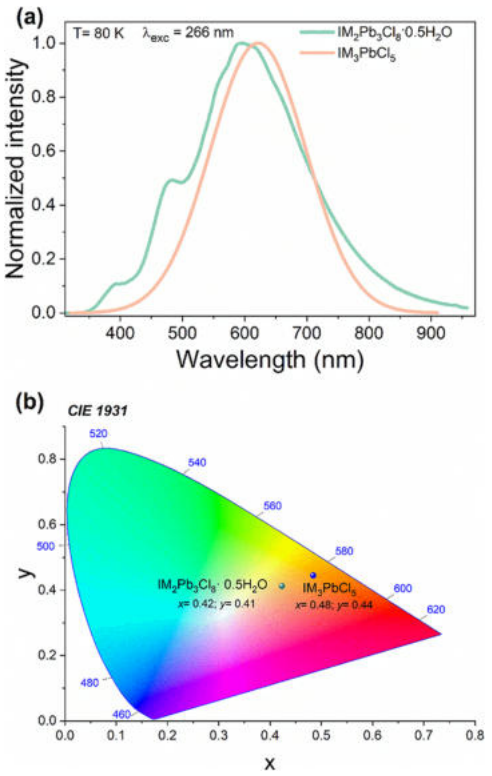


Figure 7. (a) Comparison of normalized PL spectra of $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ and IM_3PbCl_5 at 80 K and (b) CIE diagrams representing *x*, *y* coordinates of investigated hybrids.

blue-shifted closer to the center of the color triangle, indicating yellow emission. Due to the low emission intensity of IM_3PbCl_5, even at 80 K, the temperature-dependent PL measurements were performed only for $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ (Figure 8a). The PL band position and shape remain unchanged over the entire temperature range, indicating the color emission stability. The PL intensity decreases strongly upon heating, with a thermal quenching temperature ($T_{0.5}$) of 155 K (Figure 8b,c). The comparison of the PL spectra of the pristine sample of $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ and crystals stored for over a year indicates a good long-term stability (Figure S19).

CONCLUSIONS

We have synthesized and structurally characterized two new imidazolium lead chlorides, $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ and IM_3PbCl_5, which extend the family of imidazolium-based hybrid lead halides and show that these materials form a versatile platform for probing how inorganic framework dimensionality and HB control structure, dynamics, and properties. Single-crystal X-ray diffraction demonstrated that IM_3PbCl_5 adopts a 1D chain architecture composed of corner-sharing $PbCl_6$ units, whereas $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ forms a 3D porous framework of edge- and face-sharing $PbCl_8$ polyhedra hosting both IM^+ cations and water molecules. In both structures, N−H···Cl hydrogen bonds provide the primary linkage between the IM^+ cations and the inorganic scaffold, but the connectivity and topology of the inorganic network impose markedly different constraints on cation ordering and mobility.

Thermal and pressure-dependent studies demonstrated that IM_3PbCl_5 is highly prone to ordering phenomena. Upon cooling, the structure evolves from the HT disordered orthorhombic phase **I** (*Cmmm*) to a partially and dynamically

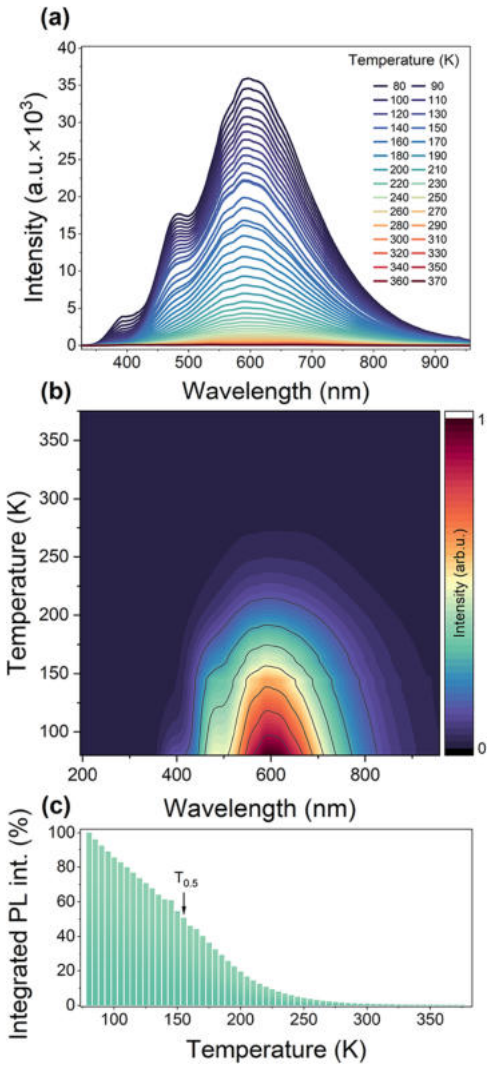


Figure 8. (a) PL spectra measured at various temperatures, (b) PL intensity contour map, and (c) changes of PL intensity with temperature of $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$.

disordered monoclinic phase **II** ($P2/c$), and to the ordered monoclinic phase **III** ($P2_1/c$), characterized by various octahedral tilting and the formation of additional, more directional N−H···Cl HBs that restrict dynamical IM^+ movements. The LT phase **IV**, also $P2_1/c$, involves a subtle structural reorganization within the same symmetry, completing the residual thermal librational motions and further enhancing the chain distortions.

Under hydrostatic compression, Raman spectroscopy revealed a sequence of PTs in IM_3PbCl_5, from ambient-pressure phase **II** ($P2/c$, 0−0.3 GPa) to three HP phases, namely, ordered **HP-I** (0.6−2.3 GPa), **HP-II** (3.0−4.8 GPa), and **HP-III** (above 5.5 GPa). In contrast, $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ does not exhibit any temperature- and pressure-induced PTs in the studied thermodynamic conditions (7−420 K and 0−4 GPa).

Dielectric and transport measurements provide a direct picture of the dynamics of ions and molecular dipoles in these materials. In IM_3PbCl_5, we detect a clear low-temperature relaxation process in the dielectric spectra: the permittivity and dielectric loss show a pronounced, frequency-dependent peak that shifts to higher temperatures with increasing frequency.

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6c00645
Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX−XXX

The corresponding relaxation times follow an Arrhenius law with an activation energy of about 0.30 eV, which is consistent with thermally activated reorientation of the IM^+ cations. In $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$, no comparable relaxation peak is observed in the studied range, indicating that collective dipolar motions are strongly suppressed. At higher temperatures, both compounds display an increase in AC conductivity with temperature and frequency, characteristic of ionic transport. Analysis of the temperature dependence yields activation energies for long-range ionic conduction of 0.54 and 0.79 eV for IM_3PbCl_5 in its high- and intermediate-temperature regimes, and 0.64 eV for $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$. Although the microscopic mechanisms differ between the two chlorides, these values show that both materials support mobile ions at elevated temperatures and that the magnitude and temperature dependence of their ionic conductivity can be reliably quantified from the dielectric response.

Optical measurements demonstrated that both compounds have a wide band gap, exhibiting sharp excitonic features at 298 nm for $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ and 325 nm for IM_3PbCl_5, with corresponding band gaps of 4.26 and 4.01 eV, respectively. At 80 K, both chlorides display broad PL covering the Vis to NIR range of approximately 350−900 nm. IM_3PbCl_5 shows a single emission band with a maximum at 620 nm (orange-yellow color) and a large full width at half-maximum of about 0.6 eV. $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ exhibits a blue-shifted yellow emission composed of a main band at 594 nm and additional weaker features at 390, 480, and 560 nm. The thermal quenching temperature of $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ emission was estimated to be about 155 K, while the band shape remains qualitatively unchanged, indicating that the emission mechanism is preserved in the studied temperature range.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.6c00645.

Powder X-ray diffraction data, SEM images, DSC traces, dielectric/impedance spectroscopy analysis, and IR/Raman spectra (including selected temperature-/pressure-dependent trends) are provided in the Supporting Information (Figures S1−S19 and Tables S1−S8) (PDF)

Accession Codes

Deposition Numbers 2452989−2452990, 2473650, 2506127−2506128, and 2506333 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via the joint Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Szymon Smółka − *Polish Academy of Sciences, Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland;* orcid.org/0000-0001-9699-7244; Email: s.smolka@intibs.pl

Authors

Dawid Drozdowski − *Polish Academy of Sciences, Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland;* orcid.org/0000-0001-5918-5503

Dagmara Stefańska − *Polish Academy of Sciences, Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland;* orcid.org/0000-0002-1051-3761

Anna Gągor − *Polish Academy of Sciences, Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland;* orcid.org/0000-0002-8651-2925

Adam Sieradzki − *Faculty of Fundamental Problems of Technology, Wrocław University of Technology, 50-370 Wrocław, Poland;* orcid.org/0000-0003-4136-5754

Katarzyna Fedoruk-Piskorska − *Faculty of Fundamental Problems of Technology, Wrocław University of Technology, 50-370 Wrocław, Poland; August Chelkowski Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland;* orcid.org/0000-0001-7485-7144

Yuri da Silva Borges − *Department of Physics, Federal University of Pará, Belém 66075-110 PA, Brazil*

Waldeci Paraguassu − *Department of Physics, Federal University of Pará, Belém 66075-110 PA, Brazil*

Maciej Ptak − *Polish Academy of Sciences, Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland;* orcid.org/0000-0002-4639-2367

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acs.inorgchem.6c00645

Author Contributions

This manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript. The authors declare no competing financial interest.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ REFERENCES

(1) Weber, O. J.; Marshall, K. L.; Dyson, L. M.; Weller, M. T. Structural Diversity in Hybrid Organic−Inorganic Lead Iodide Materials. *Acta Crystallogr., Sect. B:Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2015**, *71* (6), 668−678.

(2) Spirito, D.; Asensio, Y.; Hueso, L. E.; Martín-García, B. Raman Spectroscopy in Layered Hybrid Organic-Inorganic Metal Halide Perovskites. *J. Phys. Mater.* **2022**, *5* (3), No. 034004.

(3) Xu, J.; Yu, S.; Shang, X.; Chen, X. Temperature Dependence of Bandgap in Lead-Halide Perovskites with Corner-Sharing Octahedra. *Adv. Photonics Res.* **2023**, *4* (1), No. 2200193.

(4) Shi, Y.; Zhou, Y.; Ma, Z.; Xiao, G.; Wang, K.; Zou, B. Structural Regulation and Optical Behavior of Three-Dimensional Metal Halide Perovskites under Pressure. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (37), 12755−12767.

(5) Celeste, A.; Capitani, F. Hybrid Perovskites under Pressure: Present and Future Directions. *J. Appl. Phys.* **2022**, *132* (22), No. 220903.

(6) Zhou, Y.; Feng, Z.; Li, S.; Liu, Z.; Chen, Y. Exploring Stimuli-responsive Luminescence in Metal Halide Perovskites for Emerging Applications. *Responsive Mater.* **2025**, *3* (3), No. e20250020.

(7) Wu, R.; Gong, S.; Wu, Y.; Ren, Z.; Liu, H.; Marongiu, D.; Saba, M.; Chen, R. Switchable Behavior and Applications of Low-Dimensional Halide Perovskites under External Environmental Stimuli. *Cryst. Res. Technol.* **2025**, *60* (5), No. 2400251.

(8) Mączka, M.; Sobczak, S.; Ratajczyk, P.; Leite, F. F.; Paraguassu, W.; Dybała, F.; Herman, A. P.; Kudrawiec, R.; Katrusiak, A. Pressure-

Driven Phase Transition in Two-Dimensional Perovskite MHy 2 PbBr 4. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (17), 7867−7877.
(9) Li, M.; Liu, T.; Wang, Y.; Yang, W.; Lü, X. Pressure Responses of Halide Perovskites with Various Compositions, Dimensionalities, and Morphologies. *Matter Radiat. Extremes* **2020**, *5* (1), No. 018201.
(10) Xu, K.; Pérez-Fidalgo, L.; Charles, B. L.; Weller, M. T.; Alonso, M. I.; Goñi, A. R. Using Pressure to Unravel the Structure−Dynamic-Disorder Relationship in Metal Halide Perovskites. *Sci. Rep.* **2023**, *13* (1), No. 9300.
(11) Wang, L.; Wang, K.; Zou, B. Pressure-Induced Structural and Optical Properties of Organometal Halide Perovskite-Based Formamidinium Lead Bromide. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (13), 2556−2562.
(12) Mączka, M.; Silva, J. A. S.; Gomes, W. P.; Vasconcelos, D. L. M.; Dybała, F.; Herman, A. P.; Kudrawiec, R.; Freire, P. T. C. Temperature- and Pressure-Dependent Raman and Photoluminescence Studies of Corrugated Imidazolium-Methylhydrazinium Lead Bromide. *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128* (21), 8698−8707.
(13) 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.
(14) Mączka, M.; Sobczak, S.; Ptak, M.; Smółka, S.; Fedoruk, K.; Dybała, F.; Herman, A. P.; Paraguassu, W.; Zaręba, J. K.; Kudrawiec, R.; Sieradzki, A.; Katrusiak, A. Revisiting a (001)-Oriented Layered Lead Chloride Templated by 1,2,4-Triazolium: Structural Phase Transitions, Lattice Dynamics and Broadband Photoluminescence. *Dalton Trans.* **2024**, *53* (16), 6906−6919.
(15) Brivio, F.; Frost, J. M.; Skelton, J. M.; Jackson, A. J.; Weber, O. J.; Weller, M. T.; Goñi, A. R.; Leguy, A. M. A.; Barnes, P. R. F.; Walsh, A. Lattice Dynamics and Vibrational Spectra of the Orthorhombic, Tetragonal, and Cubic Phases of Methylammonium Lead Iodide. *Phys. Rev. B* **2015**, *92* (14), No. 144308.
(16) Capitani, F.; Marini, C.; Caramazza, S.; Dore, P.; Pisanu, A.; Malavasi, L.; Nataf, L.; Baudelet, F.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Postorino, P. Locking of Methylammonium by Pressure-Enhanced H-Bonding in $(CH_3NH_3)PbBr_3$ Hybrid Perovskite. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (50), 28125−28131.
(17) Rahaman, M. Z.; Ge, S.; Lin, C.-H.; Cui, Y.; Wu, T. One-Dimensional Molecular Metal Halide Materials: Structures, Properties, and Applications. *Small Struct.* **2021**, *2* (4), No. 2000062.
(18) Kamminga, M. E.; de Wijs, G. A.; Havenith, R. W. A.; Blake, G. R.; Palstra, T. T. M. The Role of Connectivity on Electronic Properties of Lead Iodide Perovskite-Derived Compounds. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (14), 8408−8414.
(19) Marchenko, E. I.; Fateev, S. A.; Goodilin, E. A.; Tarasov, A. B. Band Gap and Topology of 1D Perovskite-Derived Hybrid Lead Halide Structures. *Crystals* **2022**, *12* (5), 657.
(20) 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.
(21) Naqvi, F. H.; Junaid, S. B.; Ko, J.-H. Influence of Halides on Elastic and Vibrational Properties of Mixed-Halide Perovskite Systems Studied by Brillouin and Raman Scattering. *Materials* **2023**, *16* (11), 3986.
(22) Billing, D. G.; Lemmerer, A. Inorganic−Organic Hybrid Materials Incorporating Primary Cyclic Ammonium Cations: The Lead Bromide and Chloride Series. *CrystEngComm* **2009**, *11* (8), 1549.
(23) Zhang, J.-M.; Han, X.-B.; Wang, W.; Jin, M.-L.; Jing, C.-Q.; Chai, C.-Y.; Liu, C.-D.; Zhang, W. The Role of Halogens in Structural Diversity and Chirality Enhancement of 1D Chiral Hybrid Metal Halides. *J. Mater. Chem. C* **2024**, *12* (27), 10200−10208.
(24) Kamal, C.; Hauschild, D.; Seitz, L.; Steininger, R.; Yang, W.; Heske, C.; Weinhardt, L.; Odelius, M. Coupling Methylammonium and Formamidinium Cations with Halide Anions: Hybrid Orbitals, Hydrogen Bonding, and the Role of Dynamics. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (46), 25917−25926.
(25) Elliott, C.; McNulty, J. A.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Lightfoot, P. Structural Diversity in Hybrid Lead Halides Templated by 4-Methylimidazolium. *J. Solid State Chem.* **2021**, *303*, No. 122466.
(26) Smółka, S.; Mączka, M.; Drozdowski, D.; Stefańska, D.; Gągor, A.; Sieradzki, A.; Zaręba, J. K.; Ptak, M. Effect of Dimensionality on Photoluminescence and Dielectric Properties of Imidazolium Lead Bromides. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (38), 15225−15238.
(27) Smółka, S.; Kucharska, E.; Ptak, M. Insight into the Mechanisms of Phase Transitions in Imidazolium Lead Bromides with Varying Dimensionality: A Comparative Vibrational Study. *Spectrochim. Acta, Part A* **2025**, *341*, No. 126388.
(28) Ni, H. F.; Lin, J. H.; Wang, C. F.; Luo, Q. F.; Huang, P. Z.; Zhang, Z. X.; Fu, D. W.; Zhang, Y. Molecular Orientation Dynamics Triggers Ferroelectricity and Ferroelasticity in an Organic-Inorganic Halide Material. *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10* (24), No. 7231.
(29) Smółka, S.; Sobczak, S.; Roszak, K.; da Silva Borges, Y.; Katrusiak, A.; Paraguassu, W.; Ptak, M. Exploring Pressure-Induced Phase Transitions in Imidazolium Lead Bromide Hybrids. *J. Mater. Chem. C* **2026**, *14*, 8677.
(30) Jung, M.-H. Exploration of Two-Dimensional Perovskites Incorporating Methylammonium for High Performance Solar Cells. *CrystEngComm* **2021**, *23* (5), 1181−1200.
(31) Mazurin, M.; Shelestova, A.; Tsvetkov, D.; Sereda, V.; Ivanov, I.; Malyshkin, D.; Zuev, A. Thermochemical Study of $CH_3NH_3Pb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ Solid Solutions. *Materials* **2022**, *15* (21), 7675.
(32) Mączka, M.; Zienkiewicz, J. A.; Ptak, M. Comparative Studies of Phonon Properties of Three-Dimensional Hybrid Organic−Inorganic Perovskites Comprising Methylhydrazinium, Methylammonium, and Formamidinium Cations. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (8), 4048−4056.
(33) Wang, L.; Wang, K.; Xiao, G.; Zeng, Q.; Zou, B. Pressure-Induced Structural Evolution and Band Gap Shifts of Organometal Halide Perovskite-Based Methylammonium Lead Chloride. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (24), 5273−5279.
(34) Pistor, P.; Burwig, T.; Brzuska, C.; Weber, B.; Fränzel, W. Thermal Stability and Miscibility of Co-Evaporated Methyl Ammonium Lead Halide ($MAPbX_3$, X = I, Br, Cl) Thin Films Analysed by in Situ X-Ray Diffraction. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (24), 11496−11506.
(35) Ni, H.-F.; Lin, J.-H.; Wang, C.-F.; Luo, Q.-F.; Huang, P.-Z.; Zhang, Z.-X.; Fu, D.-W.; Zhang, Y. Molecular Orientation Dynamics Triggers Ferroelectricity and Ferroelasticity in an Organic−Inorganic Halide Material. *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10* (24), 7231−7237.
(36) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339−341.
(37) Sheldrick, G. M. SHELXT-Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr., Sect. A:Found. Adv.* **2015**, *71* (1), 3−8.
(38) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C:Struct. Chem.* **2015**, *71* (1), 3−8.
(39) Mousdis, G. A.; Gionis, V.; Papavassiliou, G. C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A. Preparation, Structure and Optical Properties of $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_3PbI_5$, $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_4Pb_2Br_8$ and $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_3PbCl_5{\cdot}CH_3SC(=NH_2)NH_2Cl$. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8* (10), 2259−2262.
(40) Hamdi, B.; Zouari, R.; Ben Salah, A. Synthesis, Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analyses and Physical Properties of a New Hybrid Compound: $[C_3N_6H_8]_2PbCl_5.Cl$. *Superlattices Microstruct.* **2018**, *123*, 97−110.
(41) Eames, C.; Frost, J. M.; Barnes, P. R. F.; O'Regan, B. C.; Walsh, A.; Islam, M. S. Ionic Transport in Hybrid Lead Iodide Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), No. 7497.
(42) Senocrate, A.; Maier, J. Solid-State Ionics of Hybrid Halide Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (21), 8382−8396.

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6c00645
Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX−XXX

(43) Yantara, N.; Mathews, N. Toolsets for Assessing Ionic Migration in Halide Perovskites. *Joule* **2024**, *8* (5), 1239−1273.
(44) Zienkiewicz, J. 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_3 Hybrid Perovskitoid. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (51), 20886−20895.
(45) Sirenko, V. Y.; Kucheriv, O. I.; Fritsky, I. O.; Gumienna-Kontecka, E.; Dascălu, I.-A.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Structural Diversity in Proline-Based Lead Bromide Chiral Perovskites. *Dalton Trans.* **2023**, *52* (30), 10545−10556.
(46) Mączka, M.; Dybała, F.; Herman, A. P.; Paraguassu, W.; Barros dos Santos, A. J.; Kudrawiec, R. Pressure-Induced Giant Emission Enhancement, Large Band Gap Narrowing and Rich Polymorphism in Two-Dimensional 1,2,4-Triazolium Lead Bromide Perovskite. *RSC Adv.* **2024**, *14* (52), 38514−38522.

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6c00645
Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX−XXX

Supporting Information

Structural Dynamics of Temperature- and Pressure-Induced Phase Transitions in Hybrid Imidazolium Lead Chlorides

Szymon Smółka, [1,*] Dawid Drozdowski, [1] Dagmara Stefańska, [1] Anna Gągor, [1] Adam Sieradzki, [2] Katarzyna Fedoruk-Piskorska, [2,3] Yuri da Silva Borges, [4] Waldeci Paraguassu, [4] and Maciej Ptak [1]

[1] Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland

[2] Faculty of Fundamental Problems of Technology, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

[3] August Chelkowski Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland

[4] Department of Physics, Federal University of Pará, Belém, PA, Brazil

corresponding author's email address:
s.smolka@intibs.pl

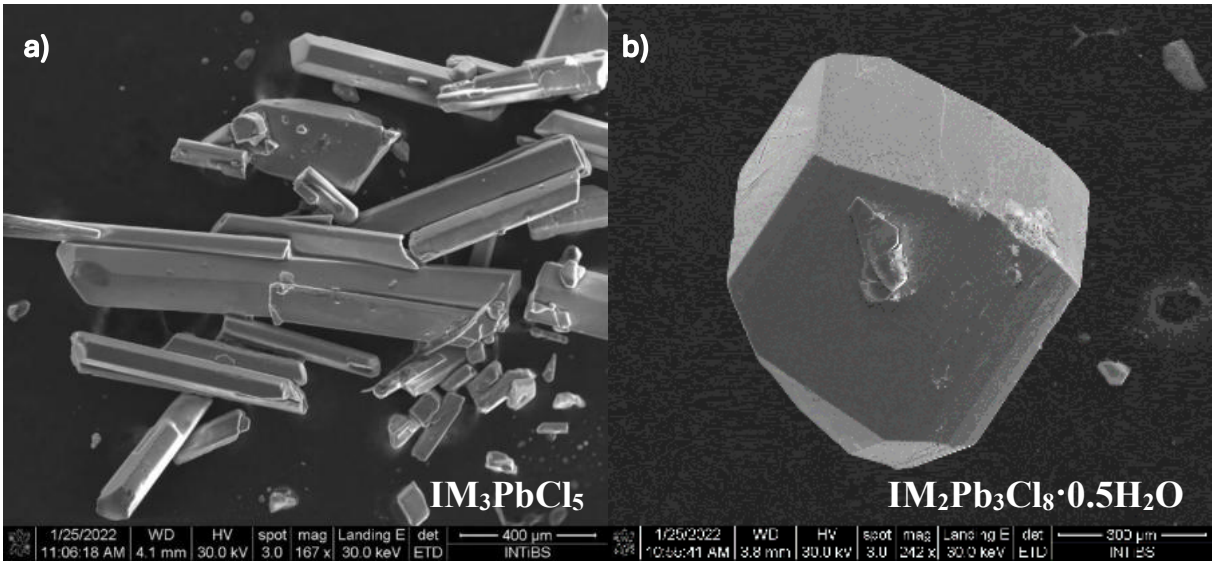


Figure S1. SEM images of the grown (a) IM_3PbCl_5 and (b) $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ crystals.

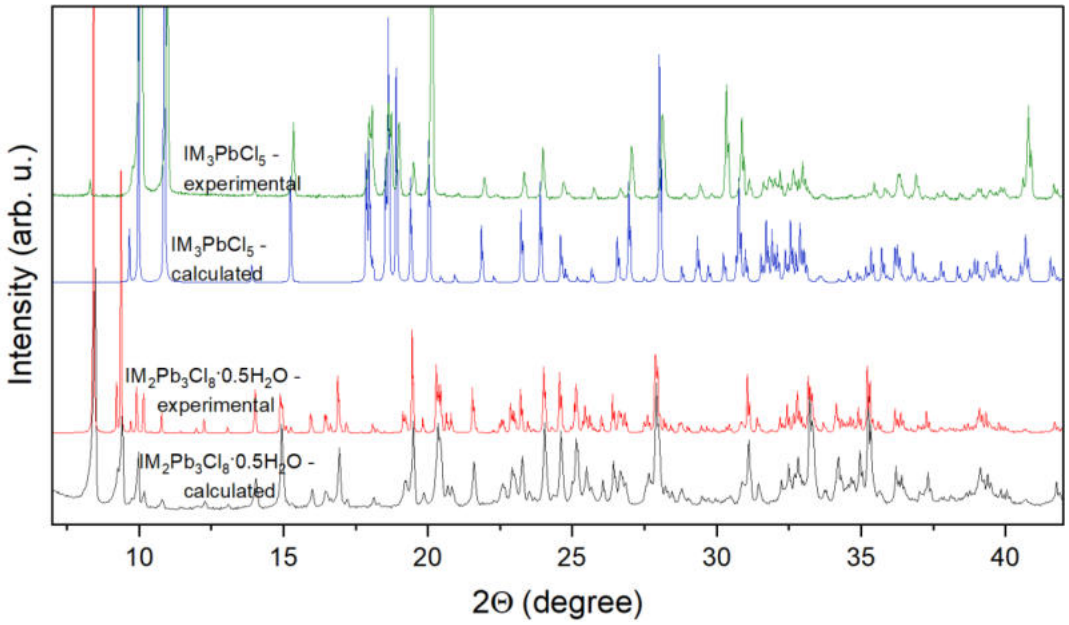


Figure S2. Powder XRD patterns for $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ and IM_3PbCl_5, along with those calculated from the RT single-crystal structures.

Table S1. Experimental and refinement details of IM_3PbCl_5 (M_r = 591.71).

	Phase I	**Phase II**	**Phase III**	**Phase IV**
Crystal system, space group	Orthorhombic, *Cmmm*	Monoclinic, *P*2/*c*	Monoclinic, $P2_1/c$	Monoclinic, $P2_1/c$
Temperature (K)	405	295	240	120
a, *b*, *c* (Å)	9.109 (3), 18.200 (5), 5.898 (3)	5.812 (3), 9.148 (3), 17.736 (5)	5.775 (3), 17.702 (5), 18.263 (5)	5.747 (3), 17.567 (5), 18.213 (5)
β (°)	90	91.91 (3)	90.07 (3)	90.22 (3)
V (Å^3)	977.7 (7)	942.6 (6)	1867.0 (12)	1838.9 (12)
Z	2	2	4	4
μ (mm^{-1})	9.31	9.66	9.75	9.90
Crystal size (mm)	0.27 × 0.18 × 0.1	0.23 × 0.12 × 0.09		
T_{min}, T_{max}	0.583, 1.000	0.530, 1.000	0.012, 0.033	0.568, 1.000
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	1580, 605, 531	10321, 1788, 1729	6097, 3100, 2774	21966, 3751, 3623
R_{int}	0.029	0.023	0.025	0.027
(sin $\theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	0.625			
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.036, 0.083, 1.01	0.020, 0.050, 1.20	0.029, 0.063, 1.02	0.016, 0.033, 1.05
No. of reflections	605	1788	3100	3751
No. of parameters	40	94	191	191
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	0.46, -0.87	0.45, -1.37	1.09, -0.93	0.83, -0.53

Table S2. Experimental and refinement details of $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ (M_r = 1052.36).

Crystal system, space group	Monoclinic, *C*2/*c*
Temperature (K)	100
a, *b*, *c* (Å)	21.119 (6), 10.687 (4), 35.625 (9)
β (°)	99.41 (3)
V (Å^3)	7932 (4)
Z	16
μ (mm^{-1})	26.48
Crystal size (mm)	0.25 × 0.14 × 0.08
T_{min}, T_{max}	0.226, 1.000
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	75637, 7528, 7316
R_{int}	0.041
(sin $\theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	0.610
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.028, 0.075, 1.15
No. of reflections	7528
No. of parameters	303
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	2.85, -3.63

Table S3. Selected geometric parameters of IM_3PbCl_5 (Å, °)

Phase I, 405 K			
Pb1—Cl2	2.9489 (15)	Pb1—Cl3^{iii}	2.896 (3)
Pb1—Cl2^{i}	2.9489 (15)	Pb1—Cl3	2.896 (3)
Pb1—Cl3^{ii}	2.896 (3)	Pb1—Cl3^{iv}	2.896 (3)
Cl2—Pb1—Cl2^{i}	180.0	Cl3^{iii}—Pb1—Cl2	90.0
Cl3^{iv}—Pb1—Cl2	90.0	Cl3^{iv}—Pb1—Cl3	180.0
Cl3^{iii}—Pb1—Cl2^{i}	90.0	Cl3^{iv}—Pb1—Cl3^{iii}	88.43 (13)
Cl3—Pb1—Cl2^{i}	90.0	Cl3^{iv}—Pb1—Cl3^{ii}	91.57 (13)
Cl3^{ii}—Pb1—Cl2	90.0	Cl3^{iii}—Pb1—Cl3	91.57 (13)
Cl3^{ii}—Pb1—Cl2^{i}	90.0	Cl3^{iii}—Pb1—Cl3^{ii}	180.0
Cl3—Pb1—Cl2	90.0	Cl3^{ii}—Pb1—Cl3	88.43 (13)
Cl3^{iv}—Pb1—Cl2^{i}	90.0	Pb1^{v}—Cl2—Pb1	180.0
Phase II, 295 K			
Pb1—Cl2	2.9063 (15)	Pb1—Cl1	2.8436 (12)
Pb1—Cl2^{vi}	2.9063 (15)	Pb1—Cl3^{vii}	2.9246 (13)
Pb1—Cl1^{vii}	2.8436 (12)	Pb1—Cl3	2.9247 (13)
Cl2^{vi}—Pb1—Cl2	179.43 (5)	Cl1—Pb1—Cl2^{vi}	90.51 (4)
Cl2^{vi}—Pb1—Cl3	88.58 (4)	Cl1—Pb1—Cl1^{vii}	89.41 (5)

Cl2—Pb1—Cl3	91.04 (4)	Cl1^{vii}—Pb1—Cl3^{vii}	176.81 (3)
Cl2—Pb1—Cl3^{vii}	88.58 (4)	Cl1—Pb1—Cl3	176.81 (3)
Cl2^{vi}—Pb1—Cl3^{vii}	91.04 (4)	Cl1—Pb1—Cl3^{vii}	87.53 (4)
Cl1—Pb1—Cl2	89.89 (4)	Cl1^{vii}—Pb1—Cl3	87.53 (4)
Cl1^{vii}—Pb1—Cl2^{vi}	89.89 (4)	Cl3^{vii}—Pb1—Cl3	95.54 (5)
Cl1^{vii}—Pb1—Cl2	90.51 (4)	Pb1—Cl2—Pb1^{viii}	179.43 (5)
Phase III, 240 K			
Pb1—Cl1	2.894 (2)	Pb1—Cl2	2.8910 (19)
Pb1—Cl3	2.858 (2)	Pb1—Cl5^{viii}	2.924 (3)
Pb1—Cl4	2.8750 (18)	Pb1—Cl5	2.862 (2)
Cl1—Pb1—Cl5^{viii}	88.49 (6)	Cl4—Pb1—Cl5^{viii}	90.14 (6)
Cl3—Pb1—Cl1	175.39 (6)	Cl2—Pb1—Cl1	85.08 (5)
Cl3—Pb1—Cl4	91.26 (5)	Cl2—Pb1—Cl5^{viii}	93.76 (6)
Cl3—Pb1—Cl2	90.69 (6)	Cl5—Pb1—Cl1	85.50 (6)
Cl3—Pb1—Cl5	92.68 (6)	Cl5—Pb1—Cl4	86.16 (6)
Cl3—Pb1—Cl5^{viii}	93.61 (6)	Cl5—Pb1—Cl2	89.72 (6)
Cl4—Pb1—Cl1	92.83 (6)	Cl5—Pb1—Cl5^{viii}	172.77 (8)
Cl4—Pb1—Cl2	175.52 (6)	Pb1—Cl5—Pb1^{vi}	172.77 (8)
Phase IV, 120 K			
Pb1—Cl1	2.9174 (10)	Pb1—Cl2	2.9270 (10)
Pb1—Cl3	2.8399 (10)	Pb1—Cl5^{viii}	2.9406 (18)
Pb1—Cl4	2.8316 (10)	Pb1—Cl5	2.8367 (17)
Cl1—Pb1—Cl2	84.23 (3)	Cl4—Pb1—Cl5	84.95 (3)
Cl1—Pb1—Cl5^{viii}	87.63 (3)	Cl4—Pb1—Cl5^{viii}	88.18 (3)
Cl3—Pb1—Cl1	174.11 (2)	Cl2—Pb1—Cl5^{viii}	96.08 (3)
Cl3—Pb1—Cl2	90.42 (3)	Cl5—Pb1—Cl1	83.32 (3)
Cl3—Pb1—Cl5^{viii}	95.42 (3)	Cl5—Pb1—Cl3	94.26 (3)
Cl4—Pb1—Cl1	93.12 (3)	Cl5—Pb1—Cl2	90.37 (3)
Cl4—Pb1—Cl3	92.01 (3)	Cl5—Pb1—Cl5^{viii}	168.31 (3)
Cl4—Pb1—Cl2	174.87 (2)	Pb1—Cl5—Pb1^{vi}	168.31 (3)

Symmetry codes: (i) x, y, z+1; (ii) -x, y, -z+1; (iii) x, -y, z; (iv) -x, -y, -z+1; (v) x, y, z-1; (vi) x+1, y, z; (vii) -x+1, y, -z+1/2; (viii) x-1, y, z.

Table S4. Selected geometric parameters of $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ (Å, °)

Pb3—Cl8	2.8671 (19)	Pb2—Cl9	3.0508 (19)
Pb3—Cl12	2.9748 (18)	Pb2—Cl8	3.0027 (19)
Pb3—Cl11	2.8315 (17)	Pb2—Cl6	2.9751 (19)
Pb3—Cl10	3.018 (2)	Pb2—Cl7	2.8157 (19)
Pb3—Cl10^{i}	2.8973 (19)	Pb2—Cl3^{v}	2.8396 (18)
Pb5—Cl12	2.8417 (19)	Pb2—Cl1^{v}	2.9735 (19)
Pb5—Cl18	3.076 (2)	Pb2—Cl5	3.6754 (12)
Pb5—Cl16	2.7673 (18)	Pb1—Cl4	2.975 (2)
Pb5—Cl2^{ii}	2.9154 (19)	Pb1—Cl2	2.7986 (19)
Pb4—Cl17	3.0770 (19)	Pb1—Cl3	2.8164 (18)
Pb4—Cl19^{iii}	3.0424 (18)	Pb1—Cl1	2.726 (2)
Pb4—Cl4^{iii}	2.8811 (18)	Pb1—Cl5	3.1092 (9)
Pb4—Cl6	2.958 (2)	Cl17—Pb6	2.9540 (18)
Pb4—Cl7	3.086 (2)	Cl19—Pb6	2.8142 (17)
Pb4—Cl13	2.8012 (19)	Cl9—Pb6	2.7832 (18)
Pb4—Cl16^{iv}	2.9052 (19)	Cl18—Pb6	2.6876 (18)
Pb2—Cl17	3.0520 (19)		
Cl8—Pb3—Cl12	79.65 (5)	Cl7—Pb2—Cl17	73.34 (5)
Cl8—Pb3—Cl10	155.08 (5)	Cl7—Pb2—Cl9	142.33 (5)
Cl8—Pb3—Cl10^{i}	95.92 (5)	Cl7—Pb2—Cl8	80.39 (6)
Cl12—Pb3—Cl10	92.71 (5)	Cl7—Pb2—Cl6	81.80 (6)
Cl11—Pb3—Cl8	83.84 (5)	Cl7—Pb2—Cl3^{v}	79.60 (6)
Cl11—Pb3—Cl12	74.99 (5)	Cl7—Pb2—Cl1^{v}	108.38 (6)
Cl11—Pb3—Cl10	71.26 (5)	Cl7—Pb2—Cl5	150.80 (4)
Cl11—Pb3—Cl10^{i}	73.07 (5)	Cl3^{v}—Pb2—Cl17	142.22 (5)
Cl10^{i}—Pb3—Cl12	148.05 (5)	Cl3^{v}—Pb2—Cl9	134.42 (5)
Cl10^{i}—Pb3—Cl10	78.02 (6)	Cl3^{v}—Pb2—Cl8	130.28 (5)
Cl12—Pb5—Cl18	96.20 (5)	Cl3^{v}—Pb2—Cl6	79.67 (5)
Cl12—Pb5—Cl2^{ii}	75.73 (6)	Cl3^{v}—Pb2—Cl1^{v}	71.95 (5)

Cl16—Pb5—Cl12	101.57 (6)	Cl3^{v}—Pb2—Cl5	71.42 (4)
Cl16—Pb5—Cl18	147.68 (5)	Cl1^{v}—Pb2—Cl17	141.70 (5)
Cl16—Pb5—Cl2^{ii}	78.92 (6)	Cl1^{v}—Pb2—Cl9	99.32 (6)
Cl2^{ii}—Pb5—Cl18	79.63 (5)	Cl1^{v}—Pb2—Cl8	72.12 (5)
Cl17—Pb4—Cl7	69.41 (5)	Cl1^{v}—Pb2—Cl6	147.11 (5)
Cl19^{iii}—Pb4—Cl17	134.70 (5)	Cl1^{v}—Pb2—Cl5	66.19 (4)
Cl19^{iii}—Pb4—Cl7	131.48 (5)	Cl4—Pb1—Cl5	92.88 (4)
Cl4^{iii}—Pb4—Cl17	74.75 (5)	Cl2—Pb1—Cl4	86.94 (5)
Cl4^{iii}—Pb4—Cl19^{iii}	72.05 (5)	Cl2—Pb1—Cl3	89.55 (6)
Cl4^{iii}—Pb4—Cl6	84.03 (5)	Cl2—Pb1—Cl5	156.32 (4)
Cl4^{iii}—Pb4—Cl7	143.44 (5)	Cl3—Pb1—Cl4	156.42 (5)
Cl4^{iii}—Pb4—Cl16^{iv}	140.44 (5)	Cl3—Pb1—Cl5	81.20 (4)
Cl6—Pb4—Cl17	70.76 (5)	Cl1—Pb1—Cl4	80.34 (6)
Cl6—Pb4—Cl19^{iii}	75.90 (5)	Cl1—Pb1—Cl2	78.79 (6)
Cl6—Pb4—Cl7	77.70 (5)	Cl1—Pb1—Cl3	76.10 (6)
Cl13—Pb4—Cl17	72.37 (5)	Cl1—Pb1—Cl5	77.84 (5)
Cl13—Pb4—Cl19^{iii}	137.76 (5)	Pb2—Cl17—Pb4	88.73 (4)
Cl13—Pb4—Cl4^{iii}	91.94 (5)	Pb6—Cl17—Pb4	100.86 (5)
Cl13—Pb4—Cl6	142.66 (5)	Pb6—Cl17—Pb2	91.30 (5)
Cl13—Pb4—Cl7	84.16 (5)	Pb6—Cl19—Pb4^{iii}	93.89 (5)
Cl13—Pb4—Cl16^{iv}	98.82 (5)	Pb6—Cl9—Pb2	94.72 (5)
Cl16^{iv}—Pb4—Cl17	144.75 (5)	Pb4^{iii}—Cl4—Pb1	97.77 (5)
Cl16^{iv}—Pb4—Cl19^{iii}	74.57 (5)	Pb3—Cl8—Pb2	96.28 (6)
Cl16^{iv}—Pb4—Cl6	107.80 (5)	Pb5—Cl12—Pb3	97.89 (5)
Cl16^{iv}—Pb4—Cl7	75.84 (5)	Pb4—Cl6—Pb2	92.49 (5)
Cl17—Pb2—Cl5	129.73 (4)	Pb3—Cl11—Pb3^{i}	95.31 (8)
Cl9—Pb2—Cl17	69.10 (5)	Pb2—Cl7—Pb4	93.01 (5)
Cl9—Pb2—Cl5	64.51 (4)	Pb3^{i}—Cl10—Pb3	90.06 (5)
Cl8—Pb2—Cl17	70.53 (5)	Pb6—Cl18—Pb5	93.60 (5)
Cl8—Pb2—Cl9	84.53 (5)	Pb5—Cl16—Pb4^{vi}	101.97 (6)
Cl8—Pb2—Cl5	121.41 (4)	Pb1—Cl2—Pb5^{ii}	104.82 (6)
Cl6—Pb2—Cl17	70.89 (5)	Pb1—Cl3—Pb2^{v}	98.55 (6)
Cl6—Pb2—Cl9	88.67 (6)	Pb1—Cl1—Pb2^{v}	97.45 (6)
Cl6—Pb2—Cl8	140.70 (5)	Pb1—Cl5—Pb2	102.13 (2)
Cl6—Pb2—Cl5	89.46 (4)		

Symmetry codes: (i) -*x*+1, *y*, -*z*+1/2; (ii) -*x*+1, -*y*+2, -*z*+1; (iii) -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1; (iv) *x*, *y*-1, *z*; (v) -*x*+3/2, -*y*+3/2, -*z*+1; (vi) *x*, *y*+1, *z*.

Table S5. Selected hydrogen-bond parameters of IM_3PbCl_5.

D*—H···*A	***D*—H (Å)**	**H···*A* (Å)**	***D*···*A* (Å)**	***D*—H···*A* (°)**
Phase II, 295 K				
N3—H3···Cl3^{i}	0.86	2.73	3.333 (5)	128.5
N3—H3···Cl3^{ii}	0.86	2.90	3.458 (5)	124.0
N1—H1···Cl1	0.86	2.36	3.193 (5)	162.9
Phase III, 240 K				
N6—H6···Cl5	0.87	2.64	3.394 (9)	145.3
N1—H1···Cl4	0.87	2.58	3.273 (7)	137.7
N11—H11···Cl2	0.87	2.60	3.264 (8)	133.6
Phase IV, 120 K				
N6—H6···Cl3	0.88	2.78	3.353 (3)	123.8
N6—H6···Cl7	0.88	2.54	3.290 (4)	144.1
N8—H8···Cl6^{iii}	0.88	2.32	3.154 (3)	159.2
N1—H1···Cl5	0.88	2.46	3.193 (3)	141.5
N1—H1···Cl5^{iv}	0.88	2.78	3.327 (3)	121.3
N3—H3···Cl4^{v}	0.88	2.29	3.161 (3)	169.9
N13—H13···Cl3^{vi}	0.88	2.28	3.147 (3)	167.6
N11—H11···Cl6	0.88	2.55	3.209 (3)	132.0

Symmetry codes: (i) -*x*, *y*, -*z*+1/2; (ii) *x*-1, -*y*, *z*+1/2; (iii) *x*+1, -*y*+1/2, *z*+1/2; (iv) -*x*+1, -*y*, -*z*+1; (v) -*x*+2, -*y*, -*z*+1; (vi) *x*+1, *y*, *z*.

Table S6. Selected hydrogen-bond parameters of $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$.

D—H···*A*	*D*—H (Å)	H···*A* (Å)	*D*···*A* (Å)	*D*—H···*A* (°)
N16—H16···Cl10	0.88	2.44	3.197 (7)	144.3
N16—H16···Cl13	0.88	2.59	3.198 (7)	126.5
N1—H1···Cl1	0.88	2.44	3.104 (7)	132.6
N6—H6···Cl9^{i}	0.88	2.67	3.265 (7)	126.3
N6—H6···Cl5	0.88	2.47	3.216 (7)	143.1
N8—H8···Cl6^{ii}	0.88	2.55	3.331 (7)	148.3
N8—H8···Cl3^{iii}	0.88	2.75	3.268 (7)	119.3
N3—H3···O1^{iv}	0.88	2.35	3.059 (12)	138.3
N11—H11···O1	0.88	2.30	3.074 (12)	146.2
N18—H18···Cl12^{iii}	0.88	2.47	3.267 (7)	150.9
N18—H18···Cl11^{iii}	0.88	2.66	3.166 (7)	117.6
C14A—H14A···O1^{v}	0.95	2.17	3.01 (2)	147.2

Symmetry codes: (i) -*x*+3/2, -*y*+3/2, -*z*+1; (ii) -*x*+3/2, -*y*+1/2, -*z*+1; (iii) *x*, *y*-1, *z*; (iv) *x*+1/2, -*y*+1/2, *z*+1/2; (v) -*x*+1/2, *y*-1/2, -*z*+1/2.

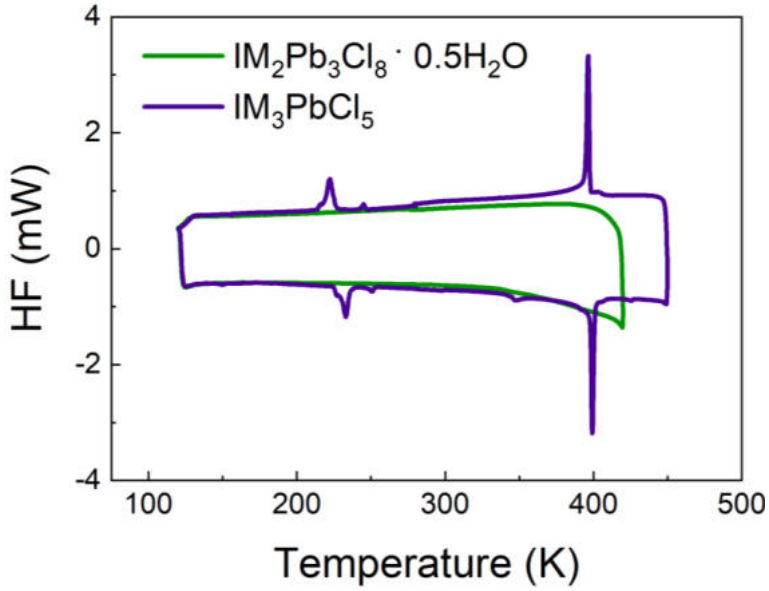


Figure S3. DSC trace for IM_3PbCl_5 (purple) and $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ (green).

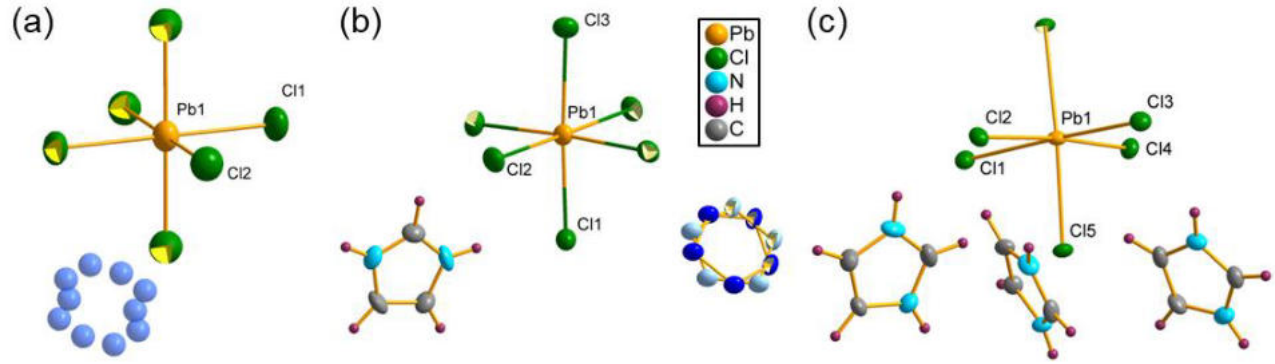


Figure S4. Basic building units of IM_3PbCl_5 at (a) 405 K (orthorhombic, *Cmmm*), (b) 295 K (monoclinic, *P*2/*c*), and (c) 100 K (monoclinic, $P2_1/c$). Symmetry-generated atoms are represented as octants.

192

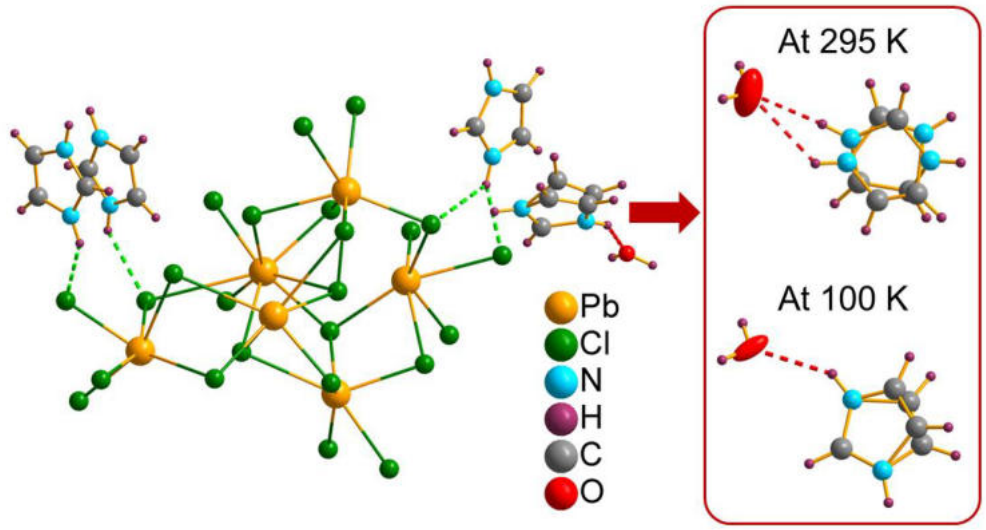


Figure S5. Basic building units of $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ at 100 K (monoclinic, *C*2/*c*). Green (red) dashed lines denote N–H···Cl (N–H···O) HBs. Symmetry-generated atoms are represented as octants.

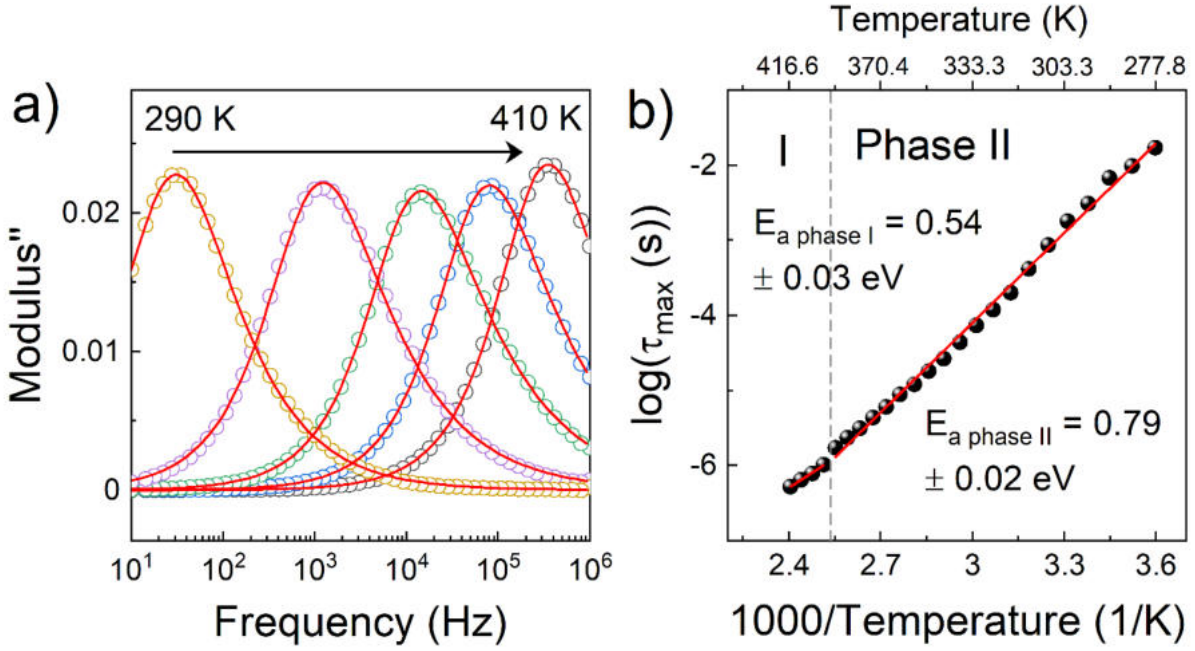


Figure S6. (a) The Havriliak-Negami function (red curve) fitted to the imaginary part of the modulus for IM_3PbCl_5 and (b) the dependence of the logarithm of relaxation time log(τ_{max}) on the inverse temperature (1000/*T*) is fitted using the Arrhenius equation.

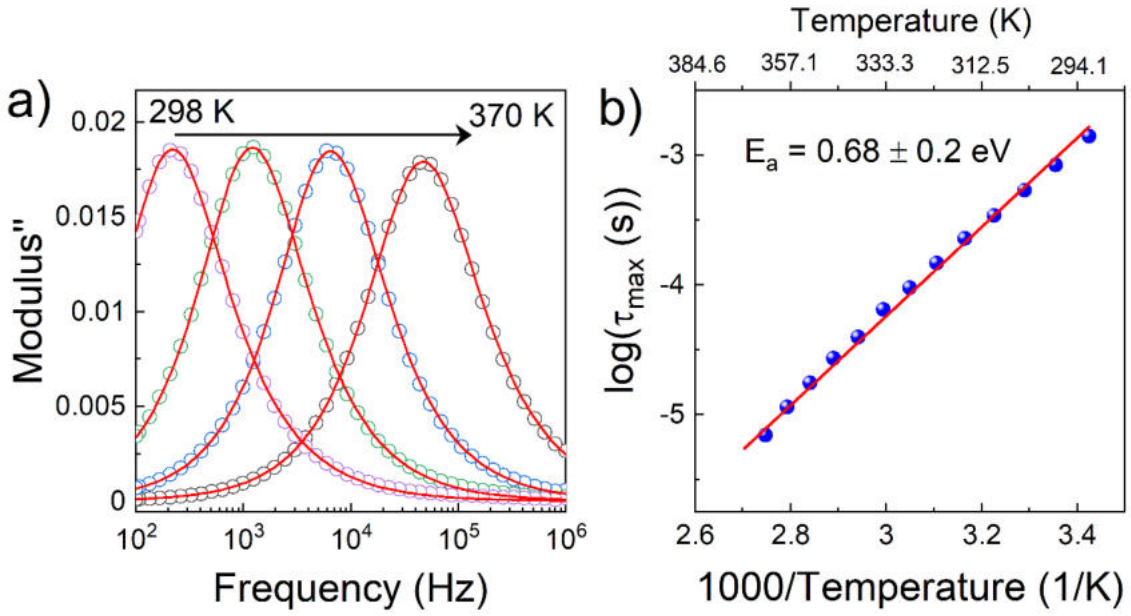


Figure S7. (a) Fitting of the imaginary part of the electric modulus for $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ using the Havriliak-Negami relaxation function (red curve) and (b) temperature dependence of the relaxation time $\log(\tau_{max})$ presented as a function of inverse temperature (1000/*T*).

Table S7. Raman and IR bands of IM_3PbCl_5 and $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ together with their relative intensities and band assignments.

IM_3PbCl_5		**$IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$**		**Assignment**
Raman (80K)	**IR (7K)**	**Raman (80K)**	**IR (7K)**	
3243_{sh}, 3273_{w}	$3256_{b,m}$, $3272_{b,m}$, 3292_{sh}, 3315_{sh}	3261_{vw}, 3286_{vw}	3287_{sh}, 3308_{w},	νNH + νNH^+
3102_{w}, 3119_{m}, 3131_{s}, 3138_{w}, 3144_{w}, 3156_{w}, 3170_{m}, 3177_{s}	3104_{m}, 3115_{m}, 3129_{m}, 3135_{m}, 3143_{sh}, 3154_{m}, 3168_{w}, 3175_{sh}, $3205_{b,m}$	3120_{w}, 3132_{vs}, 3138_{s}, 3156_{m}, 3166_{m}	3099_{sh}, 3115_{m}, 3126_{m}, 3135_{m}, 3153_{m}, 3162_{m}, 3210_{vs}, 3237_{s}, 3254_{m}, 3276_{m}	νCH
2978w, 3001_{w}, 3036_{vw}, 3060b	2998_{m}, 3020_{m}, 3045_{m},	3025_{vw}, 3036_{vw}	3009_{sh}, 3022_{sh}, 3027_{w}, 3037_{w}	νNH + νNH^+
2859_{vw}, 2885_{vw}	$1600\text{-}2800_{vw}$		$1600\text{-}2800_{vw}$	overtones
1582_{vw}	1568_{sh}, 1578_{s}	1567_{vw}, 1575_{vw}	1568_{vs} 1575_{vs}, 1587_{w}	ν_ϕ
1520_{vw}, 1531_{vw},	1520_{sh}, 1527_{w},		1520_{sh}, 1528_{w}	δCH + ν_ϕ
1419_{w}, 1436_{vw}, 1444_{vw}, 1454_{w}	1418_{s}, 1422_{m}, 1435_{sh},1443_{sh}	1406_{w}, 1418_{vw}, 1428_{w}, 1438_{vs}, 1441_{vs}	1400_{m}, 1433_{s}, 1440_{sh} 1455sh	ν_ϕ + δNH + δNH^+
1237_{vw}, 1252_{vw}	1236_{vw}, 1252_{vw}, 1298_{w}	1252_{vw}, 1291_{vw}, 1305_{vw}	1246_{vw}, 1250_{vw}, 1290_{vw}, 1300_{vw}	δCH
1195_{vs}, 1206_{vs}	1172_{w}, 1186_{vw}, 1195_{w}, 1207_{w}	1182_{m}, 1189_{s}, 1194_{sh}, 1200_{vw}	1182_{m}, 1200_{vw},	ν_ϕ
1117_{w}, 1163_{m}	1116_{vw}, 1121_{vw}, 1159_{m}	1112_{m}, 1123_{vw}, 1142_{sh}, 1147_{w}, 1159_{w} 1167_{sh}	1108_{vw}, 1121_{vw}, 1154_{vw}, 1161_{vw}	δCH + ν_ϕ
1081_{m}, 1087_{m}, 1100_{vw}, 1106_{vw}	1079_{s}, 1085_{m}, 1100_{w}, 1105_{vw}	1097_{vw}, 1106_{vw}	1071_{s}, 1079_{m}, 1095_{vw}	ν_ϕ + δNH + δNH^+
1041_{vw}, 1052_{w}	1038_{s}, 1048_{s}	1040_{vw}, 1049_{vw}	1029_{m}, 1040_{s}, 1047_{s}	ν_ϕ + δCH
903_{vw}, 915_{vw}, 925_{vw}	904_{sh}, 912_{sh}, 918_{w}, 925_{vw}	906_{vw}, 919_{vw}, 926_{vw}	872_{vw}, 892_{vw}, 904_{vw}, 914_{sh}, 917_{vw}, 941_{vw}	δ_ϕ

810_{vw}, 827_{vw} 804_{vw}, 892_{vw}	815_{s}, $828_{s,}$ 883_{w}, 897_{m}	884_{vw}, 895_{vw}	806_{w}, $812_{w,}$ 821_{w}, 830_{vw}, 840_{vw}, 845_{vw},	γCH
760_{vw}, 764_{sh}, 776_{vw}	741_{m}, 760_{vs}, 771_{vs}, 778_{vs}, 781_{vs}	758_{vw}, 769_{vw}, 776_{vw}, 791_{vw}	739_{m}, 764_{sh}, 768_{s}, 772_{s}, $783_{sh,}$ 792_{m}	$\gamma NH + \gamma NH^{+}$
450_{vw}, 619_{vw}, 629_{vw}	617_{s}, 625_{vs}	626_{vw}	515_{vw}, 557_{vw}, 580_{vw}, 597_{vw}, 623_{s}	γ_{ϕ}
160_{vw}, 170_{vw}, 195_{vw}		165_{m}, 181_{m}, 206_{w}, 227_{s}		νPbCl
117_{m}, 131_{m}		119_{s}, 135_{sh}		νPbCl + T’
93_{s}, 104_{m}		80_{s}, 103_{vs}		δPbCl + L
59_{w}, 68_{m}, 75_{w}, 82_{w}		57_{sh}, 65_{m}		δPbCl + T’ + L

Key: b, broad; vs, very strong; s, strong; m, medium; w, weak; vw, very weak; ν, stretching; ν_{ϕ}, ring stretching; δ, in-plane bending; δ_{ϕ}, in-plane ring bending; γ, out-of-plane bending; γ_{ϕ}, out-of-plane ring bending; T’, translation; L, libration.

Table S8. Linear fitting results of pressure-dependencies of Raman bands of $IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_2O$ and IM_3PbCl_5 for selected bonds.

$IM_2Pb_3Cl_8{\cdot}0.5H_20$		**IM_3PbCl_5 phase HP-I**		**IM_3PbCl_5 phase HP-II**		**IM_3PbCl_5 phase HP-III**		**Assignment**
ω_0 (cm^{-1})	$d\omega/dp$ ($cm^{-1}GPa^{-1}$)	ω_0 (cm^{-1})	$d\omega/dp$ ($cm^{-1}GPa^{-1}$)	ω_0 (cm^{-1})	$d\omega/dp$ ($cm^{-1}GPa^{-1}$)	ω_0 (cm^{-1})	$d\omega/dp$ ($cm^{-1}GPa^{-1}$)	
3165.7	7.88	3173.8	8.13	3172.1	7.93	3186.2	5.83	νCH
3153.1	3.56			3170.0	8.17	3186.9	5.15	
1443	2.48	1446.1	1.15	1438.9	3.63	1446.4	2.36	ν_{φ} + δNH + δNH^{+}
				1438.9	1.90	1439.3	1.47	
		1418.9	1.25	1418.9	1.66	1420.2	1.57	
				1413.1	1.58	1422.1	0.02	
1188.9	1.63	1194.9	2.57	1198.8	3.05	1202.5	2.57	ν_{φ}
				1196.4	1.64	1198.2	1.18	
1106.5	2.48	1048.5	0.66	1044.0	2.25	1044.1	2.28	ν_{φ} + δCH
				1044.5	0.87	1045.6	0.74	
224.2	6.62	185.5	8.02	176.4	10.28	220.7	9.99	νPbCl
175	10.47			161.9	21.21	194.2	10.13	
						184.4	7.36	
64.4	2.5	92.9	16.40	115.8	6.30	118.1	10.14	δPbCl
42.1	2.25			108.4	11.63	110.8	7.68	

Key: ν, stretching; ν_{ϕ}, ring stretching; δ, in-plane bending

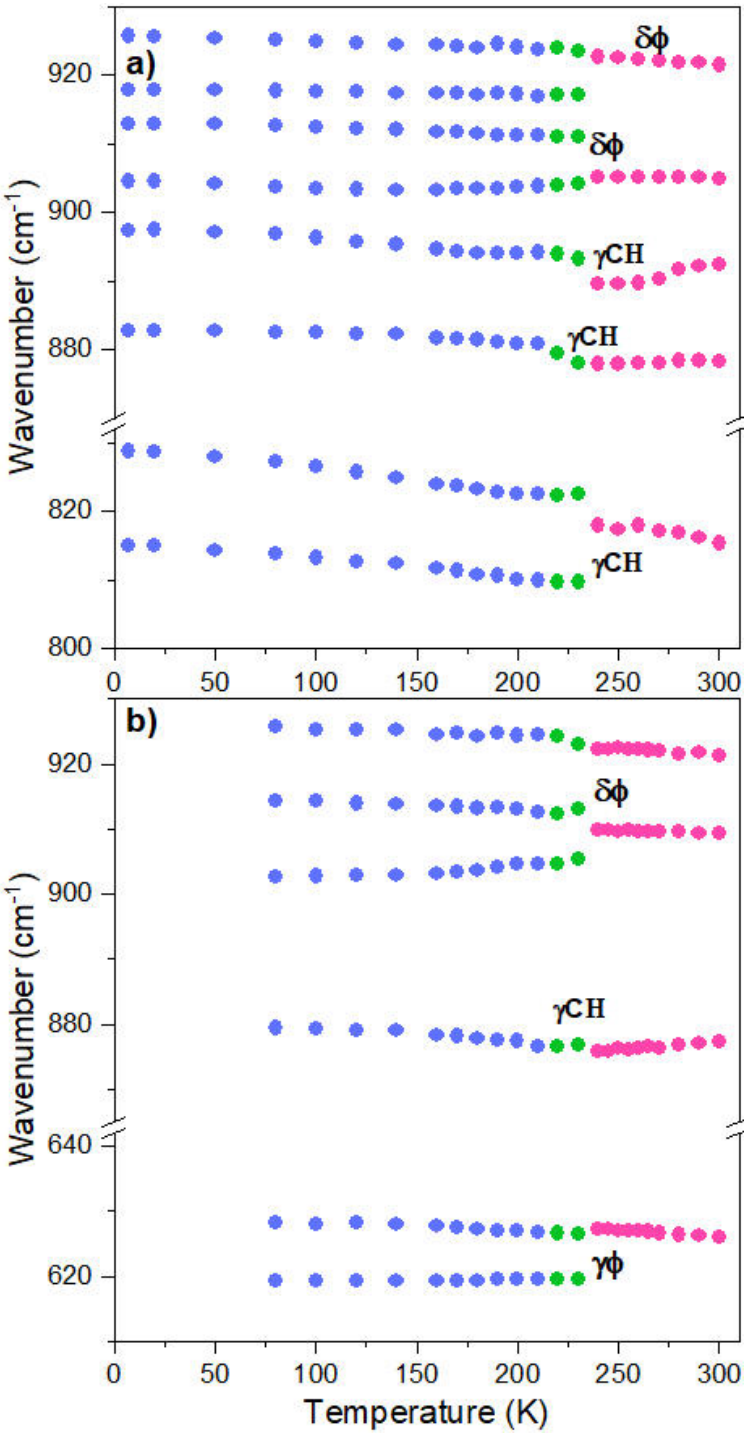


Figure S8. Temperature evolution of positions of selected IR (a) and Raman (b) bands of IM_3PbCl_5. Colors of full circles corresponds to different phase (pink – phase **II**, green phase **III**, blue phase **IV**). Each of the presented modes has labels with assignments: δ_ϕ, in-plane ring bending; γ, out-of-plane bending; γ_ϕ, out-of-plane ring bending.

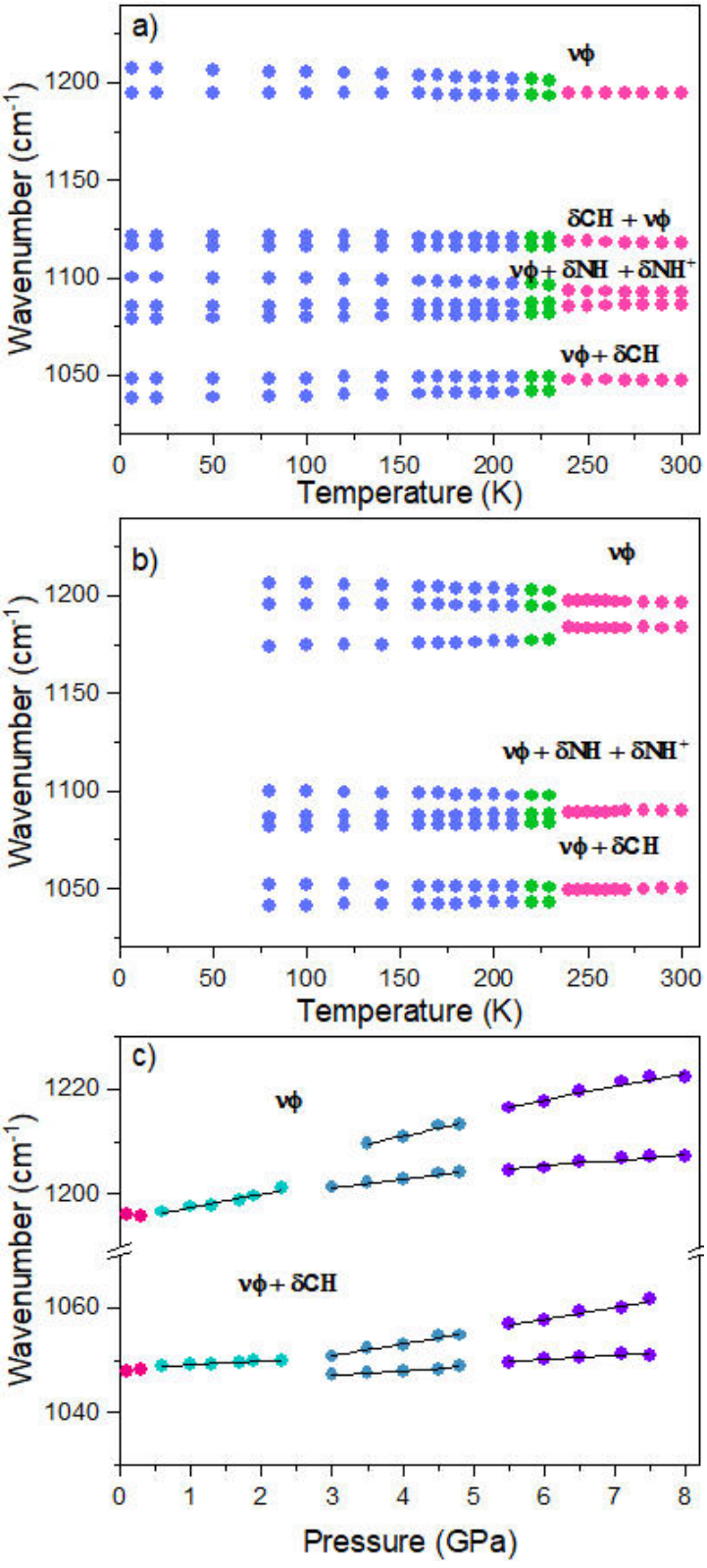


Figure S9. Temperature evolution of positions of selected IR (a) and Raman (b) bands of IM_3PbCl_5. Colors of full circles correspond to different phases (pink – phase **II**, green phase **III**, blue phase **IV**). Pressure-dependent evolution for the same region is presented in (c) (red **II**, cyan **HP-I**, dark cyan **HP-II**, purple **HP-III**). Each of the presented modes has labels with assignments: ν_ϕ, ring stretching; δ, in-plane bending.

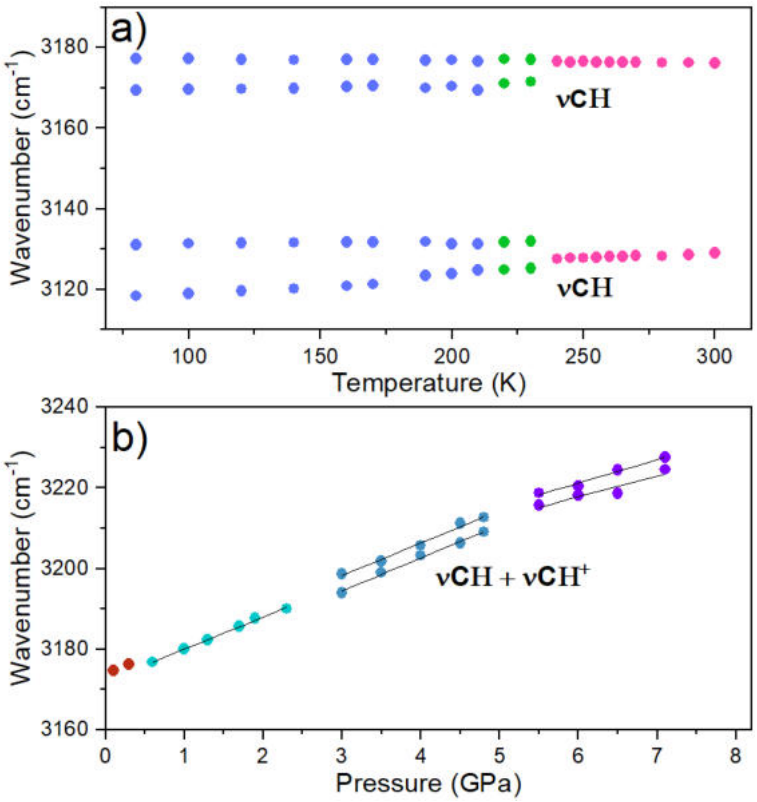


Figure S10. Evolution of positions of selected (a) temperature- and (b) pressure-dependent Raman stretching νCH modes of IM_3PbCl_5. Colors of full correspond to different temperature phases (pink – phase **II**, green phase **III**, blue phase **IV**) and pressure phases (red **II**, cyan **HP-I**, dark cyan **HP-II**, purple **HP-III**).

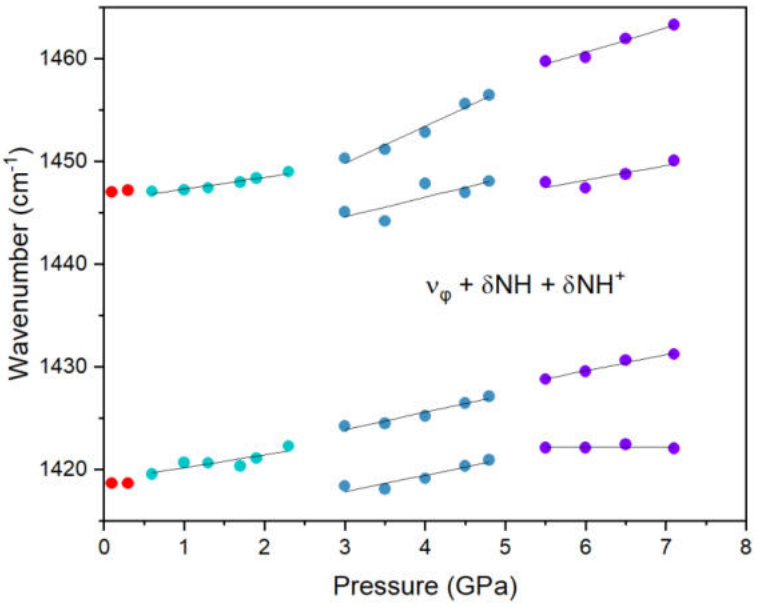


Figure S11. Evolution of positions of selected pressure-dependent Raman bands of IM_3PbCl_5. Colors of full circles correspond to different pressure phases (red **II**, cyan **HP-I**, dark cyan **HP-II**, purple **HP-III**). Each of the presented modes has labels with assignments: ν, stretching; δ, in-plane bending.

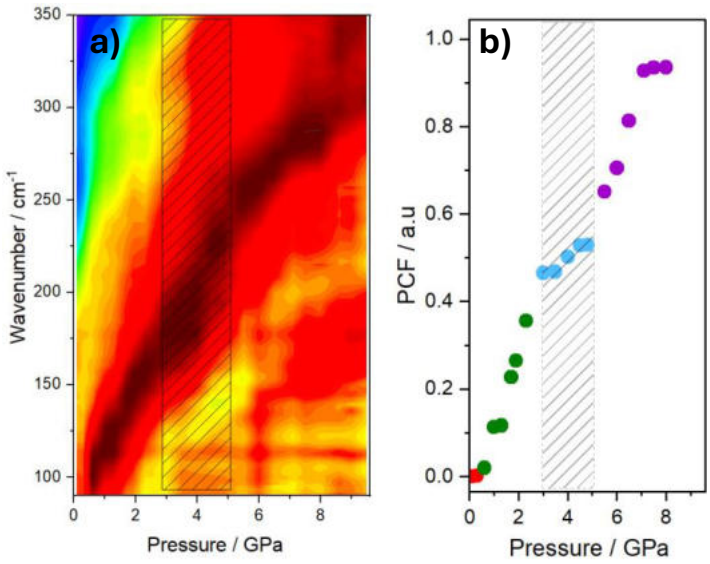


Figure S12. Pressure-dependent Raman response of IM_3PbCl_5 in the low-wavenumber region. (a) Raman intensity map (wavenumber vs pressure) showing pressure-driven reorganization of lattice modes; the hatched area indicates phase **HP-II**. (b) Normalized principal component function (PCF) calculated from the spectra in panel (a) as a function of pressure, exhibiting an anomaly in the hatched region consistent with phase transition pressure regimes.

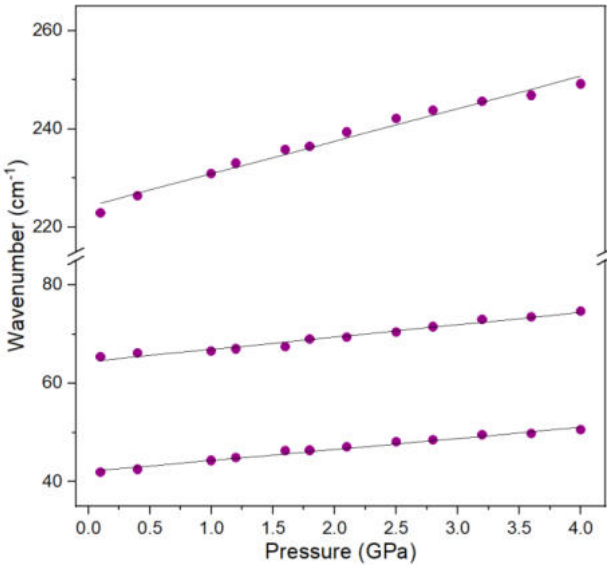


Figure S13. Evolution of positions of selected pressure-dependent Raman bands of $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ in the low-wavenumber region.

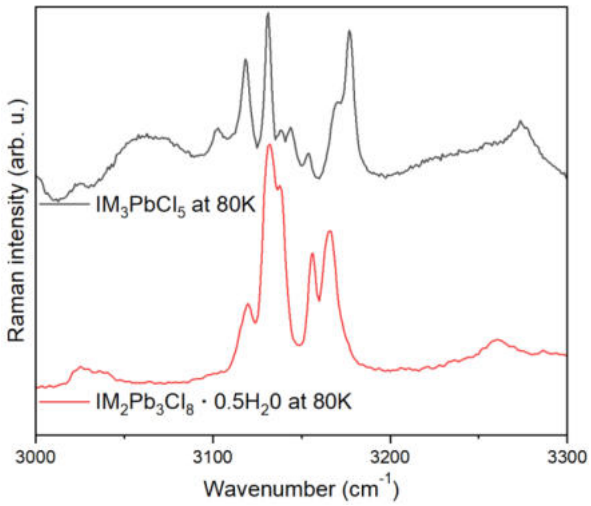


Figure S14. Raman spectra in the CH and NH stretching region collected at 80 K for $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ and IM_3PbCl_5.

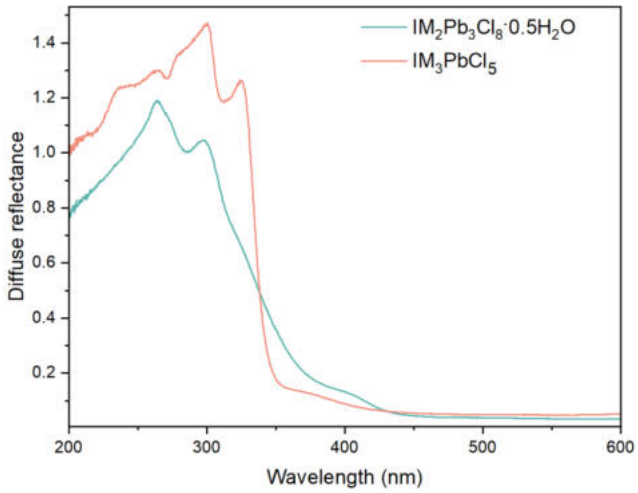


Figure S15. 300 K DRS spectra of $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ and IM_3PbCl_5.

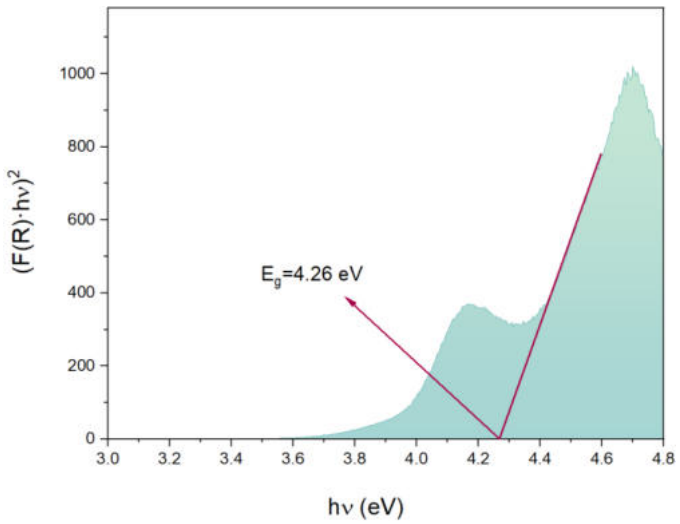


Figure S16. Energy band gap of $IM_2Pb_3Cl_8 \cdot 0.5H_2O$ estimated by *x*-axis intersection points of the linear fits of the Tauc plots.

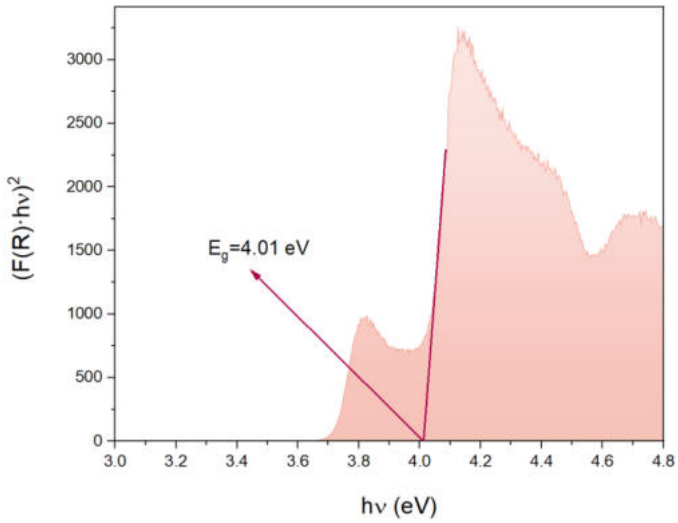


Figure S17. Energy band gap of IM_3PbCl_5 estimated by *x*-axis intersection points of the linear fits of the Tauc plots.

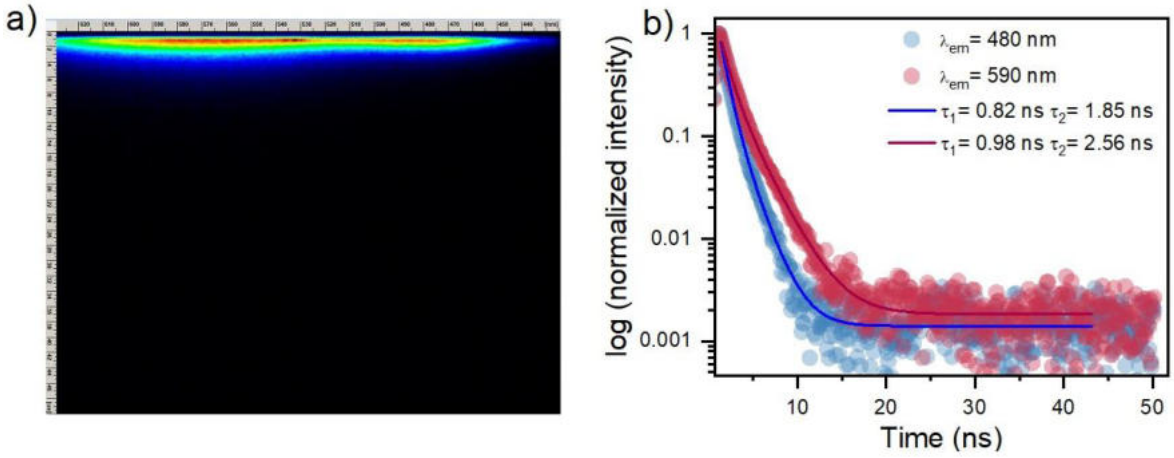


Figure S18. Time resolved PL of $IM_2Pb_3Cl_8·0.5H_2O$ recorded at 80 K and 266 nm excitation (a) and PL decay curves (b).

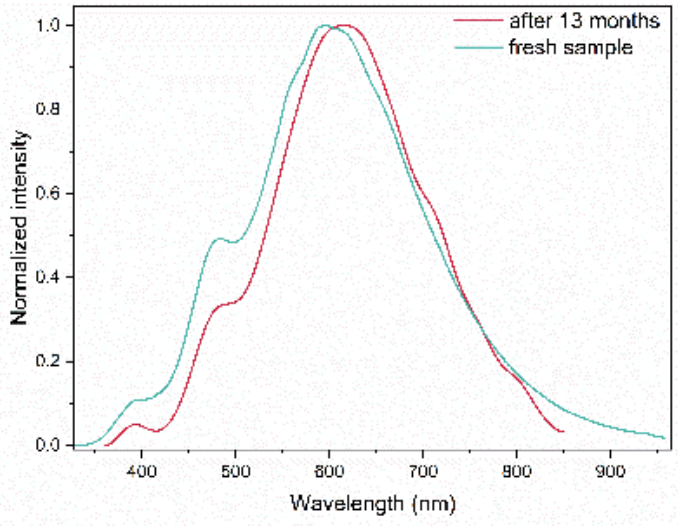


Figure S19. Collation of PL (λexc= 266 nm) of $IM_2Pb_3Cl_8·0.5H_2O$ sample immediately after synthesis and after 13 months stored in an air atmosphere.