

## Streszczenie

### Influence of high pressure on luminescent properties of $RAIO_3$ and $CsPbBr_3$ perovskites

#### Wpływ wysokiego ciśnienia na własności luminescencyjne perowskitów $RAIO_3$ i $CsPbBr_3$

Ta praca przedstawia kompleksową analizę właściwości luminescencyjnych dwóch różnych typów perowskitów: glinowych perowskitów z ziemiami rzadkimi ( $RAIO_3$ , gdzie  $R$  reprezentuje Gd, Tb, Lu, Y lub ich mieszaninę) z domieszkami  $Eu^{3+}$  i  $Ce^{3+}$ , oraz bromku ołowiocezoowego ( $CsPbBr_3$ ). Do zbadania centrów luminescencyjnych i właściwości pasmowych materiałów wykorzystano techniki spektroskopowe, z naciskiem na badania spektroskopowe pod wysokim ciśnieniem za pomocą komórki diamentowej (DAC).

Jedną część badań skupia się na właściwościach luminescencyjnych  $Eu^{3+}$  w RAP ( $R = Gd, Tb, Y, Lu$  lub ich mieszanina), które mają zastosowanie w detektorach scyntylicyjnych. Wartość  $K$ , która reprezentuje stosunek intensywności przejść  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  i  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$   $Eu^{3+}$ , została zbadana w funkcji ciśnienia. Wyniki pokazują, że w YAP niektóre linie  $Eu^{3+}$  wykazują nietypowe przesunięcie ku wyższej energii przy wzroście ciśnienia, a wartość  $K$  jest mniejsza w porównaniu do innych materiałów. W LuAP zachowanie wartości  $K$  pod wpływem ciśnienia odzwierciedla wpływ interakcji centrów  $Eu^{3+}$  z defektami, które objawiają się jako szerokie pasmo i są przypisywane dimerom  $Pb^{2+}$ . Stąd, parametr  $K$  zależy od kilku czynników, w tym od parametrów sieci perowskitów, symetrii struktury lokalnej, stężenia defektów i siły oddziaływania między defektami a centrami  $Eu^{3+}$ .

Kolejną część badań dotyczy właściwości luminescencyjnych LuAP i YAP domieszkowanych  $Ce^{3+}$ . Wartości przerwy wzbronionej YAP i LuAP wynoszą odpowiednio 7,63 eV i 7,86 eV, co zostało ustalone na podstawie pomiarów absorpcji w bliskim UV. Luminescencja YAP:Ce i LuAP:Ce została zbadana w funkcji temperatury do 873 K, co umożliwiło oszacowanie położenia najniższego poziomu wzbudzonego  $5d$   $Ce^{3+}$  względem dolnej krawędzi pasma przewodnictwa. Położenia poziomów  $4f$  są zgodne z teorią Dorenbosa i obliczeniami DFT. Jednakże, przesunięcie w dół poziomów energetycznych  $5d$   $Ce^{3+}$  w stosunku do swobodnego jonu, obliczone zgodnie z teorią Dorenbosa, nie zgadza się z danymi eksperymentalnymi. Tę niezgodność można jednak skorygować poprzez uznanie za poziom odniesienia wielkość przerwy energetycznej YAP i LuAP, co pozwala również na skorelowanie zaobserwowanych zmian w energii stanów  $5d$  pod wpływem ciśnienia w LuAP z ciśnieniowo-indukowanymi zmianami średniej odległości kation-anion. Dodatkowo rozważane są też alternatywne hipotezy. W

eksperymentcie wysokociśnieniowym Ramana zidentyfikowano miękki mod z energią  $455,4 \text{ cm}^{-1}$  przy ciśnieniu atmosferycznym, którego energia maleje wraz ze wzrostem ciśnienia.

Badania dotyczą również właściwości fotoluminescencyjnych  $\text{CsPbBr}_3$ , jako obiecującego materiału do zastosowań w urządzeniach fotowoltaicznych. Wykonano pomiar fotoluminescencji w niskiej temperaturze i wysokim ciśnieniu, ujawniając złożone widmo luminescencji z trzema głównymi grupami linii, pochodzącymi od: (i) prostych (swobodnych) i skośnych ekscytonów (ekscytonów Rashby) i ich replik fononowych, (ii) szerokiego pasma defektów, i (iii) nieznannej linii w okolicy 540 nm. Badanie pokazuje, że fluktuacje struktury sieci krystalicznej próbki wpływają na jej właściwości luminescencyjne, przy czym fluktuacje są odpowiedzialne za wzrost rozszczepienia Rashby oraz za wygaszanie luminescencji defektowej wraz ze wzrostem temperatury od kriogenicznej do pokojowej. Po raz pierwszy wykonano pomiary fotoluminescencji przy niskiej temperaturze i wysokim ciśnieniu, co pozwoliło na odseparowanie swobodnych ekscytonów i ekscytonów Rashby w wysokim ciśnieniu. Analiza wyników pokazuje, że ekscytony swobodne i ekscytony Rashby to konkurencyjne ścieżki deekscytacji. Ponadto, badania ujawniły niebieską emisję z objętości  $\text{CsPbBr}_3$  w wysokim ciśnieniu, co zostało wyjaśnione przez szybkie rozszerzanie się przerwy wzbronionej  $\text{CsPbBr}_3$ .

Praca składa się z dziesięciu sekcji, w tym Wprowadzenia (Preface), Streszczeń (Abstracts), Listy publikacji (List of publications), Podziękowań (Acknowledgements), Wstępu (Introduction), Opisu Technik Doświadczalnych (Experimental techniques), Wyników i dyskusji (Results and discussion), Wniosków (Conclusions), Dodatków (Appendixes), i Odnośników (References). Rozdział V (Introduction) zawiera przegląd literatury, podczas gdy rozdział VI (Experimental techniques) przedstawia zastosowane techniki eksperymentalne. Rozdział VII (Results and discussion) prezentuje i omawia wyniki eksperymentów, a rozdział VIII (Conclusions) podsumowuje wyniki i przedstawia kierunki dalszych badań.

Autor wyraża przekonanie, że praca ta przyczyni się do zrozumienia właściwości luminescencyjnych materiałów perowskitowych i może okazać się istotnym źródłem informacji dla badaczy zajmujących się badaniami materiałów scyntylacyjnych i i fotowoltaicznych.

Lev-Ivan Bulyk

