

UNIwersytet Warszawski



Rozprawa doktorska

Polarytony ekscytonowe
w mikrownękach optycznych
z perowskitami

Karolina Łempicka-Mirek

Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki

Praca wykonana pod kierunkiem
dr hab. Barbary Piętki, prof. UW

Warszawa 2023

Streszczenie

W ostatnich latach badania nad właściwościami emisyjnymi perowskitów w temperaturze pokojowej są intensywnie prowadzone w środowisku naukowym. Jest to temat w dalszym ciągu niewystarczająco wyeksploatowany, w porównaniu do ich odpowiedników, materiałów półprzewodnikowych, w temperaturach kriogenicznych. Ze względu na niesamowite właściwości, m.in. silną i efektywną emisję w temperaturze pokojowej, wysoki współczynnik absorpcji, możliwość uzyskania laserowania na monokryształach perowskitów, dużą energię wiązania ekscytynu (rzędu kilkuset meV), możliwość strojenia emisji w zakresie światła widzialnego, poprzez zmianę kationu lub anionu w strukturze perowskitu, stały się idealnymi kandydatami w zastosowaniu do układów laserujących, badaniach zjawisk nieliniowych oraz obserwacji polarytonów ekscytonowych.

Polarytony ekscytonowe są kwazicząstkami powstałymi w wyniku silnych oddziaływań fotonu ze związanymi parami elektron-dziura. Wytwarzane są najczęściej w strukturze wnęki rezonansowej, w której to umieszcza się materiał aktywny optycznie. Badania realizowane w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej skupiają się na obserwacji reżimu silnego sprzężenia światło-materia, a w konsekwencji zbadania nieliniowych zjawisk tj. kondensacji polarytonowej na perowskitach w temperaturze pokojowej. Zastosowanie perowskitów jako wydajnych emiterów otwiera szereg nowych możliwości w zastosowaniu ich w urządzeniach elektroluminescencyjnych, elektrooptycznych pracujących w temperaturze pokojowej.

Głównym celem niniejszej rozprawy było wytworzenie, zbadanie, opisanie materiałów perowskitowych zintegrowanych w strukturę wnęki optycznej oraz obserwacja polarytonów ekscytonowych i nierównowagowej kondensacji polarytonowej w temperaturze pokojowej. W konsekwencji otrzymane struktury docelowo miały posłużyć do konstrukcji prototypowych urządzeń emitujących wydajne światło w temperaturze pokojowej.

Niniejsza rozprawa składa się z ośmiu głównych rozdziałów:

Rozdział I zawiera ogólne wprowadzenie do tematyki badań oraz przegląd literatury na temat: perowskitów, mikrownęk optycznych oraz reżimu silnego sprzężenia światło-materia i kondensacji polarytonowej. Zaprezentowano w nim poszczególne elementy składające się na budowę mikrownęki z perowskitem, a w szczególności przedstawiono podstawy fizyczne opisujące zachowanie się ekscytonów uwięzionych w mikrownęcie optycznej. Omówiono obrazowo techniki doświadczalne pozwalające na obserwację i detekcję polarytonów ekscytonowych oraz kondensacji polarytonowej.

Rozdział II poświęcony jest opisom syntezy wytworzonych materiałów perowskitowych. Szczegółowo podano przepisy na uzyskanie dobrej jakości polikryształów i monokryształów perowskitów, zarówno hybrydowych organiczno-nieorganicznych, jak i nieorganicznych. Omówiono procedury: ścieniania warstw (eksfoliacji) w monokryształach hybrydowych perowskitów oraz krystalizację monokryształów perowskitów w specjalnych szablonych z PDMS o zadanej geometrii mikrodrutu. Wytworzone materiały poddano szczegółowej charakteryzacji w celu sprawdzenia poprawności wykonanych perowskitów oraz ocenie w kierunku dalszych badań we wnękach optycznych.

Rozdział III prezentuje różne sposoby realizacji reżimu silnego sprzężenia światło-materia w temperaturze pokojowej, w monokryształach perowskitów oraz w strukturze mikrownęki optycznej z materiałem perowskitowym (w polikrystalicznej i monokrystalicznej formie). Ponadto przedstawiono kondensację polarytonową na mikrodrutach monokryształów CsPbBr_3 .

Rozdział IV skupia się na wykorzystaniu polikrystalicznego perowskitu PEPI w zastosowaniu do tworzenia elastycznych, zawieszonych folii poliimidowych z perowskitem. W rezultacie zaprezentowano milimetrowe urządzenie emitujące wydajne światło oraz pracujące w reżimie silnego sprzężenia w temperaturze pokojowej.

W rozdziale V przedstawiono nowatorskie badania polikrystalicznych perowskitów domieszkowanych jonami manganu. Uzależniono obserwowane efekty od zawartości jonów manganu wprowadzanych w strukturę perowskitu. Wykonano badania emisji zależne od temperatury oraz pomiary magnetoptyczne potwierdzające występowanie rozszczepienia Zeemena dla niskich wartości koncentracji Mn:PEPI.

Rozdział VI zawiera badania reżimu silnego sprzężenia światło-materia we wnękach ciekłokrystalicznych wypełnionych dwuwymiarowym hybrydowym perowskitem. Przedstawiono wpływ perowskitu na własności wnęki z ciekłym kryształem, omówiono różne sposoby porządkowania wnęki i obserwację krzywizny Berry'ego we wspomnianej strukturze.

Rozdział VII prezentuje przestrajalny laser polarytonowy emitujący chiralne światło o dwóch wiązках spolaryzowanych kołowo. Urządzenie wykonano na bazie mikrownęki ciekłokrystalicznej z nieorganicznym perowskitem CsPbBr_3 pracujące w temperaturze pokojowej.

Rozdział VIII stanowi podsumowanie rozprawy wraz z perspektywami dalszych badań i rozwoju omawianej tematyki.

Abstract

In recent years, research on the emission properties of perovskites at room temperature has been intensively pursued in the scientific community. Despite this, it is still a topic with many more unknowns compared to their counterparts, semiconductor materials, at cryogenic temperatures. Due to its amazing properties, including strong and effective emission at room temperature; a high absorption coefficient; the possibility of lasing on perovskite single crystals; high exciton binding energy (of the order of several hundred meV); and the possibility of tuning the emission in the visible light range by changing the cation or anion in the perovskite structure, they have become ideal candidates for applications in laser systems, studies of nonlinear phenomena, and observations of exciton-polaritons.

Exciton-polaritons are quasiparticles formed as a result of strong interactions of a photon with bound electron-hole pairs. They are most often observed in the structure of microcavity in which an optically active material is placed. The research carried out as part of this doctoral dissertation focuses on the observation of the regime of strong light-matter coupling and, consequently, the investigation of nonlinear phenomena, i.e. polariton condensation in perovskites at room temperature. The use of perovskites as efficient emitters opens a number of new possibilities for their use in electroluminescent and electro-optical devices operating at room temperature.

The main aim of this thesis was to produce, test, and describe perovskite materials integrated into the structure of an optical cavity. The goal was to observe exciton-polaritons and non-equilibrium polariton condensation at room temperature. As a consequence, the obtained structures were ultimately used to construct prototype devices emitting efficient light at room temperature.

This dissertation consists of eight main chapters:

Chapter I contains a general introduction to the research topic and a review of the literature on perovskites, optical microcavities and the regime of strong light-matter coupling and polariton condensation. It presents in detail the elements required to construct a perovskite microcavity, and in particular, presents the physical basis describing the behavior of excitons trapped in an optical microcavity. Experimental techniques enabling the observation and detection of exciton-polaritons and polariton condensation are discussed.

Chapter II is devoted to descriptions of the synthesis of the produced perovskite materials. Recipes for obtaining good quality polycrystals and single crystals of perovskites, both organic-inorganic and inorganic hybrids, are provided in detail. The following procedures are discussed: layer thinning (exfoliation) in hybrid perovskite single crystals and crystallization of perovskite single crystals in special PDMS templates with a given microwire geometry. The produced materials were subjected to detailed characterization to check the quality of the fabricated perovskites and qualified for further research in optical cavities.

Chapter III presents various ways of implementing the strong light-matter coupling regime at room temperature, in perovskite single crystals and in the structure of an optical microcavity with perovskite material (in polycrystalline and single-crystalline form). Moreover, polariton condensation on microwires of CsPbBr₃ single crystals is presented.

Chapter IV focuses on the use of polycrystalline PEPI perovskite in the creation of flexible, suspended perovskite polyimide films. As a result, a millimeter-sized device is presented that emits efficient light and operates in the strong coupling regime at room temperature.

Chapter V presents innovative research on polycrystalline perovskites doped with manganese ions. The observed effects depend on the content of manganese ions introduced into the perovskite structure. Temperature-dependent emission tests and magneto-optical measurements were performed showing Zeeman splitting for low Mn:PEPI concentration values.

Chapter VI contains studies of the strong light-matter coupling regime in liquid crystal cavities filled with a two-dimensional hybrid perovskite. The influence of perovskite on the properties of the liquid crystal cavity is presented, various methods of arranging the cavity are discussed, and the Berry curvature in the mentioned structure is described.

Chapter VII presents a tunable polariton laser emitting chiral light with two circularly polarized beams. The device was made on the basis of a liquid crystal microcavity with an inorganic perovskite CsPbBr_3 operating at room temperature.

Chapter VIII is a summary of the dissertation along with prospects for further research and development of the discussed topic.

Podziękowania

Odkąd sięgam pamięcią z entuzjazmem i zaangażowaniem chciałam się uczyć różnych nowych rzeczy. Kiedy największą radość dawało mi poznawanie świata z nauk ścisłych i przyrodniczych, wybór studiów był oczywisty i nie zawiodłam się. Niesłabnąca chęć poznawania świata nie pozwalała mi wewnętrźnie zakończyć nauki po studiach magisterskich. Przygoda z doktoratem jednocześnie zaspokoila moją ciekawość naukowca, ale jednocześnie otworzyła nowe ścieżki rozwoju i poszerzyła horyzonty, które nieustannie nie przestają mnie interesować i fascynować.

Realizacja założeń niniejszej rozprawy doktorskiej nie byłaby możliwa bez osób, które napotkałam w ciągu swojej dotychczasowej naukowej przygody.

Chciałabym podziękować mojej promotorce prof. Barbarze Piętce za opiekę nad realizacją doktoratu, cenne uwagi, rady i wskazówki w czasie trwania moich studiów doktoranckich.

Również dziękuję prof. Jackowi Szczytko, dzięki któremu w 2016 roku trafiłam do grupy polarytonowej i wzbudziłam swoją pasję do nauki i zgłębiania wiedzy w fizyce ciała stałego i optyce.

Bardzo dziękuję Mateuszowi za przekazanie mi cennej wiedzy praktycznej w laboratorium, za profesjonalizm, wspólne, długie godziny spędzone na pomiarach, za bardzo wartościowe, konstruktywne rady i za wszelką okazaną pomoc.

Dziękuję Adamowi za wprowadzenie mnie w świat perowskitów i gotowość do odpowiedzi na nurtujące mnie pytania. Również chciałabym podziękować dr hab. Pawłowi Majewskiemu za możliwość udostępnienia infrastruktury laboratoryjnej w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, za rady i rozwinięcie badań nad cienkimi foliami z perowskitami.

Chciałabym wyrazić ogromną wdzięczność prof. Daniele Sanvitto, dr Luisie de Marco, dr Annalisie Coriolano i Laurze Polimeno, dzięki którym odkryłam perowskity na nowo. Odbывая dwukrotny staż w CNR Nanotec w Lecce, dzięki nim zgłębiłam tajniki syntezy monokryształów perowskitów, ich strukturyzację oraz wykonałam szereg pomiarów, które niewątpliwie podniosły wartość naukową mojej rozprawy. Wymiana doświadczeń i wiedzy otworzyła mi wiele ścieżek rozwoju podjętego tematu.

Bardzo dziękuję moim koleżankom i kolegom z grupy badawczej, a także z Zakładu Fizyki Ciała Stałego, którzy niejednokrotnie okazywali swoją bezinteresowną pomoc oraz za ciepłą, miłą atmosferę i za rozmowy – nie tylko o fizyce.

Dziękuję mojemu rodzeństwu, mojej rodzinie, moim rodzicom, przyjaciółom i wszystkim bliskim osobom - za wsparcie, życzliwe słowo, uśmiech, otwartość, serdeczność i przekazywanie pozytywnej energii.

Bardzo dziękuję mojemu mężowi Rafałowi, za współpracę przy wykonywaniu projektu nad magnetycznymi perowskitami, rozmowy na temat uzyskanych zjawisk fizycznych, niegasnący entuzjazm i wszelkie wskazówki w trakcie mojego rozwoju naukowego. Dziękuję za ogromne wsparcie, wyrozumiałość i po prostu, za wszystko.

Pracę dedykuję moim kochanym rodzicom.

Spis treści

1	Wprowadzenie w tematykę badań	1
1.1	Perowskity	1
1.2	Mikrownęki optyczne	6
1.3	Reżim silnego sprzężenia światło-materia	9
1.4	Polaryzacja światła w mikrownęce ciekłokrystalicznej	14
1.5	Obrazowanie	15
1.6	Kondensacja polarytonowa	17
2	Synteza i charakteryzacja perowskitów	20
2.1	Wprowadzenie	20
2.2	Polikrystaliczne perowskity PEPI, BAPI, OCT i CsPbBr ₃	23
2.2.1	Polikrystaliczny perowskit PEPI	23
2.2.2	Polikrystaliczny perowskit BAPI	26
2.2.3	Polikrystaliczny perowskit OCT	27
2.2.4	Polikrystaliczny perowskit CsPbBr ₃	29
2.3	Monokrystaliczne perowskity PEPI, PEPI-F, CsPbBr ₃	30
2.3.1	Monokryształy PEPI	30
2.3.2	Eksfoliacja hybrydowych perowskitów	33
2.3.3	Monokryształy PEPI-F	35
2.3.4	Monokryształy CsPbBr ₃	36
2.4	Polikrystaliczne, domieszkowane perowskity Mn:PEPI	39
2.5	Monokrystaliczne, domieszkowane perowskity Mn:PEPI	41
2.6	Strukturyzowane perowskity - mikrodruty	44
2.7	Perowskity o różnym n (n = 1, 2, 3, 4, 5)	48
2.7.1	Synteza w GBL (n = 1, 2)	50
2.7.2	Synteza w ACN (n = 2, 3, 4, 5)	52
2.8	Warstwa ochronna PMMA	57
2.9	Podsumowanie	58
3	Silne sprzężenie i kondensacja polarytonowa	59
3.1	Wprowadzenie	59
3.2	Silne sprzężenie we wnękach z polikrystalicznymi perowskitami	60
3.2.1	PEPI	61
3.2.2	BAPI i OCT	67
3.3	Silne sprzężenie w monokryształach perowskitów	69
3.3.1	PEPI	69
3.3.2	PEPI-F	70

3.3.3	Mn:PEPI	71
3.3.4	$(DA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$)	72
3.4	Reżim silnego sprzężenia we wnękach dielektrycznych z monokryształami perowskitu	74
3.4.1	PEPI-F	75
3.4.2	CsPbBr ₃	77
3.5	Kondensacja polarytonowa w CsPbBr ₃	77
3.6	Podsumowanie	83
4	Zawieszone warstwy poliimidowe z perowskitem	85
4.1	Wprowadzenie	85
4.2	Synteza i charakteryzacja zawieszonych warstw z perowskitem 2D	86
4.3	Pomiary odbicia i fotoluminescencji zależne od temperatury	89
4.4	Mikrownoka dielektryczna z zawieszoną warstwą perowskitu	99
4.5	Podsumowanie	101
5	Mn:PEPI - perowskity o różnej zawartości manganu	102
5.1	Wprowadzenie	102
5.2	Próbki Mn:PEPI	103
5.3	Pomiary XRD w zależności od koncentracji Mn	104
5.4	Charakteryzacja w temperaturze pokojowej	107
5.5	Fotoluminescencja zależna od temperatury	110
5.6	Fotostabilność Mn:PEPI	114
5.7	Fotoluminescencja w polu magnetycznym	116
5.8	Obserwacja wyższych stanów ekscytonowych w mikrownęcie dielektrycznej z Mn:PEPI 1%	120
5.9	Podsumowanie	122
6	Wnęki ciekłokrystaliczne z perowskitem PEPI	124
6.1	Wprowadzenie	124
6.2	Wnoka ciekłokrystaliczna z perowskitem	125
6.3	Model sprzężonych oscylatorów	128
6.4	Układ doświadczalny	130
6.5	LCMC PEPI	131
6.6	Tomografia wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem	144
6.7	Fotoluminescencja zależna od mocy pobudzania	145
6.8	LCMC PEPI 0°	149
6.9	LCMC PEPI 30°	151
6.10	LCMC PEPI 45°	155
6.11	Krzywizna Berry'ego	157
6.12	Podsumowanie	160
7	Wnęki ciekłokrystaliczne z perowskitem CsPbBr₃	161
7.1	Wprowadzenie	161
7.2	Struktura urządzenia - wnoka ciekłokrystaliczna z CsPbBr ₃	162
7.3	Układ doświadczalny	165
7.4	Reżim silnego sprzężenia światło-materia	165
7.5	Kondensacja polarytonowa we wnęce ciekłokrystalicznej z perowskitem	167
7.6	Strojony kondensat polarytonowy – przełączanie ON/OFF	170

7.7	Strojone napięciem mody polarytonowe w reżimie liniowym	172
7.8	Spinowo-spolaryzowany kondensat w reżimie RD	172
7.9	Podsumowanie	177
8	Podsumowanie i ogólne wnioski	179
9	Spis publikacji i wystąpień naukowych	181
9.1	Publikacje bezpośrednio związane z tematyką rozprawy	181

Rozdział 1

Wprowadzenie w tematykę badań

1.1 Perowskity

Perowskity są materiałami, które są określone przez konkretną budowę krystaliczną. Pierwotnie nazwa perowskit została nadana minerałowi, tlenkowi tytanianu (IV) wapnia (CaTiO_3). Pochodzi od nazwiska rosyjskiego mineraloga i geologa Lwa Aleksandrowicza Perowskiego (1792-1856). Naukowiec ten jako pierwszy opisał ten minerał i zbadał jego właściwości w pierwszej połowie XIX wieku. Kryształ CaTiO_3 został odkryty w 1839 roku w Uralu, w Rosji, a jego nazwa została nadana na cześć Lwa Perowskiego przez mineraloga Gustava Rose'a.

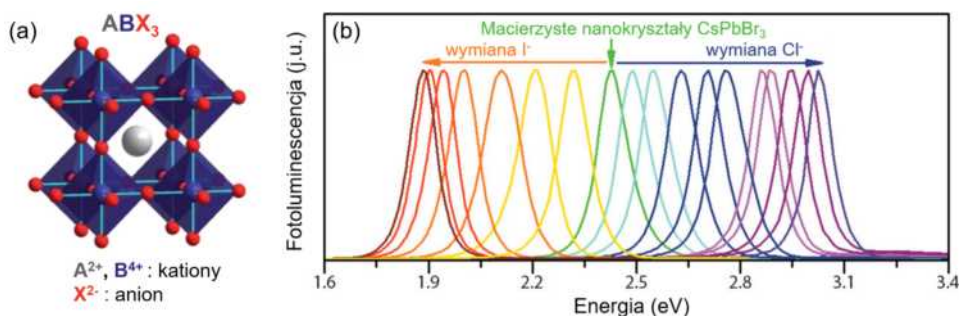
Nazwa perowskit stała się powszechnie używana w nauce i odnosi się zarówno do konkretnego minerału, jak i do ogólnej rodziny materiałów o ogólnym wzorze chemicznym ABX_3 , gdzie A^{2+} i B^{4+} są dodatnimi kationami metali, a X^{2-} jest ujemnym anionem (rysunek 1.1a). Kation A^{2+} może być pierwiastkiem z grupy berylowców (metale ziem alkalicznych, wapniowce), tj. Ca (wapń), Sr (stront); metalem ziem rzadkich, np. La (lantan), Y (itr) lub kationem organicznym. Kation B^{4+} jest zazwyczaj metalem przejściowym, np. Ti - tytan, Ta - tantal, Fe - żelazo, Sn - cyna, Ni - nikiel, Mn - mangan, Pb - ołów. Anion X^{2-} jest zazwyczaj anionem tlenu lub anionem halogenkowym lub siarczkowym, np. F - fluor, Cl - chlor, Br - brom, I - jod [1]. Stabilność struktury krystalicznej określa się zwykle za pomocą współczynnika tolerancji Goldschmidta t , który wyraża się jako:

$$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}, \quad (1.1)$$

gdzie R_A , R_B , R_X są promieniami jonowymi, kolejno kationów A i B oraz anionu X w strukturze perowskitu. Jest to bezwymiarowa liczba obliczana ze stosunku wyżej wymienionych promieni jonowych. Kiedy wartość t jest powyżej jedności (> 1), struktura perowskitu przyjmuje formę heksagonalną lub tetragonalną. Natomiast, jeśli t mieści się w przedziale 0,9–1,0, perowskit określa się strukturą kubiczną (sześcienną), a kiedy wartość ta jest mała, w przedziale 0,71–0,9, kryształ perowskitu ma strukturę tetragonalną lub rombową. Poniżej wartości 0,71 perowskity mają różne struktury, m.in. trygonalną. Przykładowo dla perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ wartość t wynosi około 0,9 [2], a dla CsPbBr_3 - 0,862 [3, 4].

Perowskity można klasyfikować pod kątem wielu kryteriów, np. ze względu na skład chemiczny, strukturę krystaliczną, właściwości fizyczne itd. Jednym z ogólnych podziałów ze względu na skład chemiczny jest wyróżnienie perowskitów

tlenkowych (ABO_3 np. $BaTiO_3$, $BaMnO_3$, $SrTiO_3$, $CaSnO_3$), nieorganicznych (ABX_3 np. $CsPbCl_3$, $CsPbBr_3$, $CsSnI_3$) oraz hybrydowych organiczno-nieorganicznych $((R-NH_3)_mMX_n$, gdzie M - metal, H - halogenek, R - kation z grupy organicznej np. $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$, $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$. W obrębie jednej grupy, perowskity mogą różnić się ze sobą kationem lub anionem doprowadzając do zmiany właściwości fizycznych. Przykładem jest podstawienie w strukturze perowskitu anionu z chloru, na brom i jod, który powoduje przesunięcie emisji i absorpcji perowskitu ku dłuższym długościom fal światła [5, 6] (rysunek 1.1b). Inną klasyfikacją minerałów jest podział ze względu na strukturę krystalograficzną, np. $SrTiO_3$ - faza kubiczna, $CaTiO_3$ - faza rombowa. W zależności od temperatury i ciśnienia [7] również obserwuje się zmiany strukturalne komórek elementarnych w strukturze perowskitu. Jednym z nich jest perowskit MAPbI₃ - $CH_3NH_3PbI_3$, który w zakresie temperatur 8-370 K wykazuje dwukrotną zmianę fazy krystalograficznej: z rombowej w tetragonalną (w T = 160 K) oraz z tetragonalnej w kubiczną (w T = 310 K) [8]. Kolejny podział perowskitów klasyfikuje materiały ze względu na ich właściwości, takie jak: przewodnictwo elektryczne [9], magnetyzm [10, 11], zdolność do absorpcji [12, 13] i emisji światła [14, 15, 16].

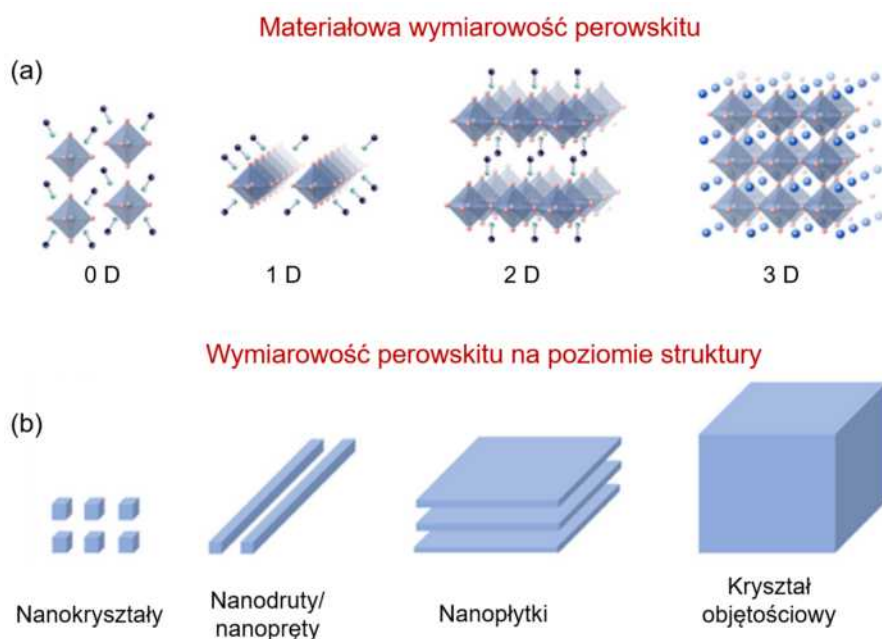


Rysunek 1.1: **Struktura perowskitu i strojona emisja.** (a) Schematyczny rysunek przedstawiający sześcienną strukturę perowskitu ABX_3 . Szare kule reprezentują kation A, niebieskie kule - kation B, a mniejsze czerwone kule to aniony [17]. (b) Strojone w energii widma fotoluminescencji nanokryształów $CsPb(Br:X)_3$ ($X = Cl, I$) przygotowane metodą wymiany anionowej z macierzystych nanokryształów $CsPbBr_3$. Rysunek zaadaptowany z publikacji [6].

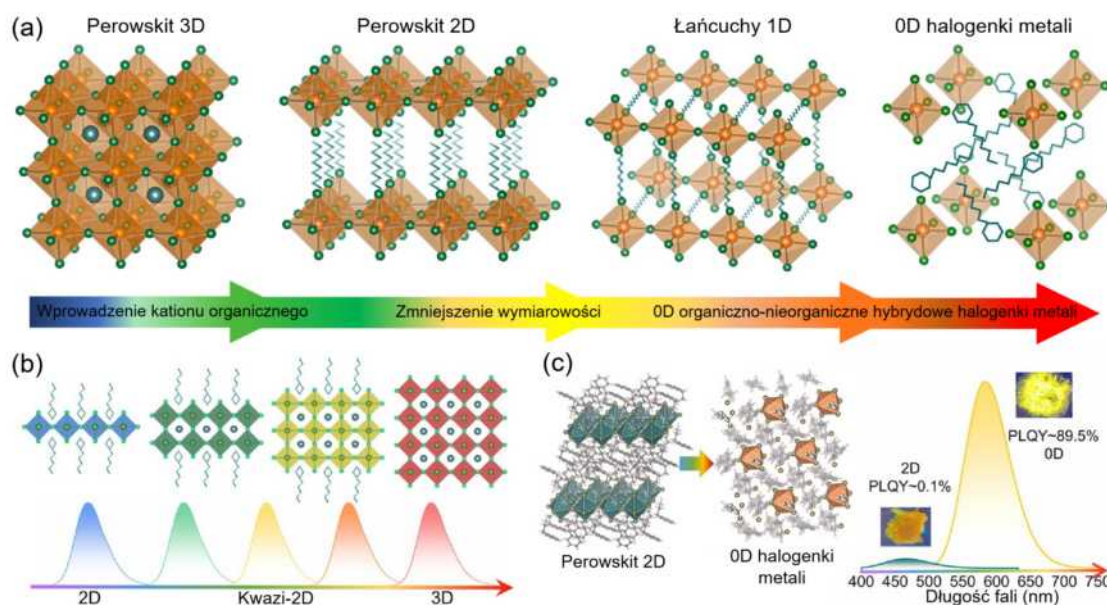
Wymiarowość perowskitów znacząco wpływa na ich właściwości fizyczne i elektroniczne (rysunek 1.2, 1.3). Najpopularniejszą formą perowskitów są ich trójwymiarowe formy (3D), w których atomy ułożone są w trójwymiarowej sieci krystalicznej. W takich perowskitach każdy atom jest połączony z sąsiednimi atomami w trzech kierunkach przestrzennych. Przykładem jest stosowany w fotowoltaice perowskit $CH_3NH_3PbI_3$ [19]. Trójwymiarowe perowskity mają lepszą efektywność przekształcania energii słonecznej na energię elektryczną, co zwiększa wydajność ogniw fotowoltaicznych [20, 21], w porównaniu do ich dwuwymiarowych odpowiedników. Silna absorpcja perowskitów jest od lat wykorzystywana w tworzeniu użytkowych ogniw słonecznych, które mają szansę w przyszłości zastąpić konwencjonalne ogniwa fotowoltaiczne na bazie krzemu. Wydajność ogniw fotowoltaicznych na bazie perowskitów w 2023 roku wynosi 26,1% według NREL (ang. National Renewable Energy Laboratory).

Zmniejszenie wymiarowości perowskitów do struktury 2D (dwuwymiarowej) zwiększa ich stabilność i odporność na wilgoć i tlen, a czynnikiem wspomagającym są ligandy organiczne występujące w hybrydowych strukturach [23, 24].

1.1. PEROWSKITY

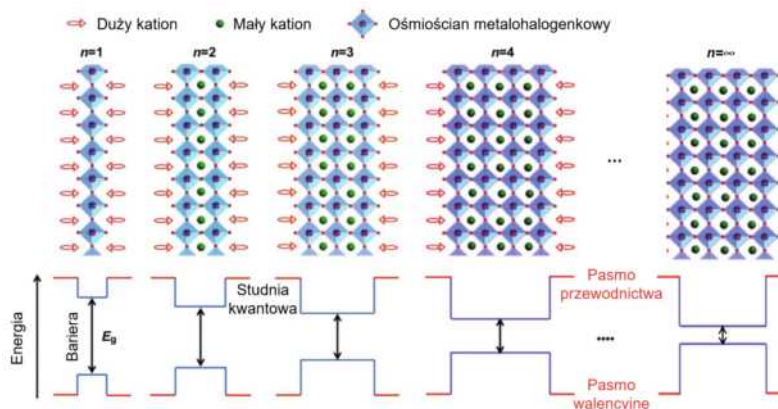


Rysunek 1.2: **Wymiarowość perowskitów.** (a) Schematyczna ilustracja niskowymiarowych perowskitów (0D, 1D, 2D) na poziomie materiału i perowskitów 3D. (b) Schematyczny obrazek niskowymiarowych perowskitów i kryształów objętościowych na poziomie struktury. Ilustracja zaadaptowana z publikacji [18].



Rysunek 1.3: **Modulacja wymiarowości perowskitów względem ich własności optycznych.** (a) Schematyczne struktury perowskitów 3D, 2D, 1D i 0D. (b) Schemat strojonej emisji perowskitów 2D, kwazi-2D i 3D. (c) Zwiększenie wydajności kwantowej fotoluminescencji perowskitu poprzez zmniejszenie wymiarowości z perowskitu 2D do 0D. Rysunek zaadaptowany z publikacji [22].

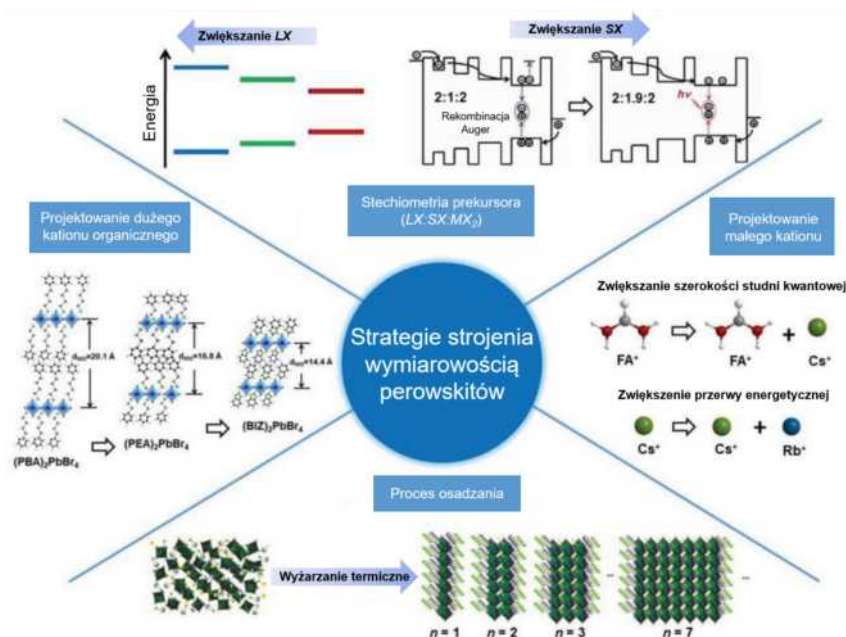
Ograniczenie wymiarowości pozwala na ruch ładunków elektrycznych w płaszczyźnie struktury [25]. W strukturze hybrydowego perowskitu każda naprzemiennie ułożona warstwa organiczno-nieorganiczna perowskitu tworzy dwuwymiarową studnię kwantową, której wielokrotność można zwiększać poprzez zmianę grubości materiału, a szerokość bariery - przerwy energetycznej, dostraja się zmieniając stosunek warstw organicznych do nieorganicznych [26] (rysunek 1.4). Ilość warstw nieorganicznych względem warstwy organicznej określa się liczbą n . Im większa jest ilość warstw nieorganicznych (większe n), wewnątrz których znajduje się mały kation (może być zarówno organiczny i nieorganiczny) w stosunku do ilości dużego kationu (który w przypadku hybrydowych perowskitów jest kationem organicznym), tym przerwa energetyczna (E_g) jest mniejsza. Perowskity, posiadające wielokrotne studnie kwantowe (ang. multiple quantum wells, MQW), inaczej nazywane kwazi-dwuwymiarowymi perowskitami mają dobrej jakości morfologię materiału [27], silną fotoluminescencję [28], dużą stabilność [29], co jest niezwykle istotne przy wykorzystaniu ich jako wydajnych źródeł światła, np. laserów czy diod elektroluminescencyjnych LED [30, 31]. Struktura dwuwymiarowych hybrydowych perowskitów pozwala na precyzyjne dostrojenie właściwości optycznych i elektronicznych poprzez zmianę stechiometrii prekursora perowskitu [32]; wykorzystanie dużych kationów organicznych powodujących zmniejszenie przerwy energetycznej [33]; projektowanie perowskitów z udziałem małych kationów w strukturze materiału [34] oraz poprzez proces osadzania/syntezy perowskitów [35] (rysunek 1.5). Duża różnorodność kationów organicznych i ich integracja ze strukturą perowskitu pozwala na tworzenie nowych materiałów o niezwykłych właściwościach.



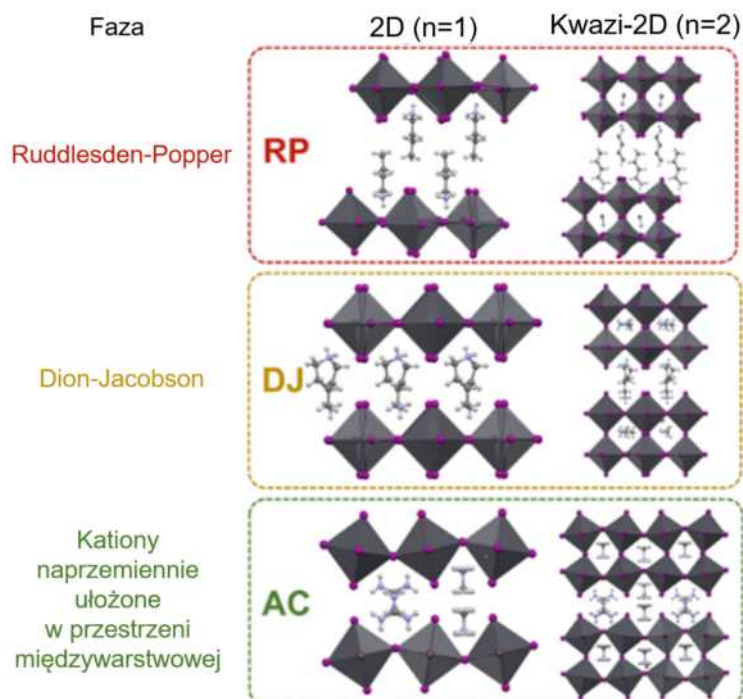
Rysunek 1.4: **Wielokrotne studnie kwantowe w strukturze perowskitów.** Schemat przedstawiający strojenie przerwy energetycznej w obrębie hybrydowego perowskitu organiczno-nieorganicznego poprzez zmianę stosunku warstw organicznych do nieorganicznych. Ilustracja zaadaptowana z publikacji [26].

Ze względu na sposób wiązania kationów pomiędzy kolejnymi warstwami dwuwymiarowych i kwazi-dwuwymiarowych perowskitów można wyróżnić trzy fazy: Ruddlesdena-Poppera (RP) - struktura $R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, Dion-Jacobsona (DJ) - struktura $RA_{n-1}B_nX_{3n+1}$ i naprzemiennie ułożone kationy w przestrzeni międzywarstwowej (AC) - $(GA)_nA_nB_nX_{3n+1}$, gdzie GA - guanidyna (CH_5N_3) [36] (rysunek 1.6). n - wskazuje liczbę nieorganicznych warstw oktaedrycznych, R - oznacza kationy oddzielające kolejne warstwy, A - jest jednowartościowym kationem o małym promieniu, B - jest jonem metalu (np. Pb^{2+} , Sn^{2+}), a X oznacza

1.1. PEROWSKITY



Rysunek 1.5: **Strojenie wymiarowości wielokrotnej studni kwantowej w hybrydowych perowskitach**. Panel górny: Wpływ zmiany stechiometrii prekursora perowskitu, w tym zwiększenie stosunku LX i SX [32]. Lewy panel: Zmniejszona szerokość bariery dzięki konstrukcji dużych kationów organicznych [33]. Prawy panel: Wpływ małego kationu. Panel dolny: strojenie struktury MQW poprzez proces osadzania, np. wyżarzanie termiczne [35]. Ilustracja zaadaptowana z publikacji [26].



Rysunek 1.6: **Rodzaje dwuwymiarowych (2D) i kwazi-dwuwymiarowych perowskitów**. (a) Schematyczny diagram ilustrujący typy dwuwymiarowych i kwazi-dwuwymiarowych perowskitów fazy: Ruddlesdena-Poppera (RD), Diona-Jacobsona (DJ) i naprzemiennie ułożonych kationów w przestrzeni międzywarstwowej (AC). Ilustracja zaadaptowana z publikacji [24].

jon halogenowy ($X^- = Br^-/I^-$) [37]. R - czyli kation rozdzielający kolejne warstwy perowskitu w fazie RP jest jednowartościowy, taki jak fenyloetyloamoniowy (PEA) - tworzący popularny hybrydowy perowskit PEPI i butyloamoniowy (BA) - tworzący perowskit BAPI [38, 39]. W przypadku fazy Diono-Jacobsona jony R są dwuwartościowe, głównie są to PDA (ang. 1,3-propanediamine) lub 3AMP (ang. 3-(aminomethyl)piperidinium) itp. [40]. Natomiast dla perowskitów 2D z fazą naprzemiennie ułożonych kationów w przestrzeni międzywarstwowej (AC) - guanidyna (GA^+) jest jedynym znanym kationem, który może tworzyć dwuwymiarowe struktury AC [41]. Struktury krystaliczne różnych form perowskitów 2D i kwazi-2D przedstawiono na rysunku 1.6.

Kolejnym rodzajem perowskitów, w klasyfikacji pod względem wymiarowości, są jednowymiarowe perowskity (1D). Ich struktura ograniczona jest do jednego wymiaru przestrzennego [42]. Zazwyczaj występują w formach mikrodrutów kwantowych, nanodrutów. Obniżenie wymiarowości z 2D do 1D ułatwia samouwięzienie ekscytynu przy dowolnej sile oddziaływań ekscyton-fonon [43, 44]. Posiadają one unikalne własności elektroniczne (kwantyzacja poziomów energetycznych w jednym kierunku przestrzennym), doskonałe przewodnictwo elektryczne wzdłuż jednego kierunku [45], dobrą stabilność [46] oraz silne własności emisyjne [42, 47].

Ostatnim rodzajem omawianych perowskitów są ich zerowymiarowe formy (0D). Perowskity zerowymiarowe mają strukturę punktową, co oznacza, że są ograniczone do jednego punktu w przestrzeni. Są to małe klastry lub nanokropki perowskitów. Ze względu na swoją zerowymiarową naturę, perowskity 0D wykazują również kwantyzację poziomów energetycznych. Podobnie jak poprzednie formy perowskitów, tak i ta wykazuje zdolność do emisji światła (zastosowanie w diodach LED) [48, 49].

Każda z podanych form i wymiarów perowskitów może być zintegrowana w struktury optyczne wzmacniające szczególnie ich własności emisyjne. Wzmocnienie oddziaływań pomiędzy ekscytonami z perowskitu a fotonami ze struktury optycznej mogłoby doprowadzić do silnego sprzężenia światło-materia. Do obserwacji wspomnianego zjawiska wykorzystuje się zazwyczaj struktury fotoniczne tworzące mikrownękę optyczną.

1.2 Mikrownęki optyczne

Mikrownęka optyczna jest strukturą, która pozwala na uwięzienie i wzmocnienie światła poprzez rezonansowy recykling fotonów z określoną energią i prędkością grupową. Składa się zazwyczaj z dwóch zwierciadeł Bragga (ang. Distributed Bragg Reflector, DBR) projektowanych w ten sposób, aby odbijały światło o konkretnej długości fali. Lustro Bragga składa się z naprzemiennie ułożonych warstw materiałów o dobrze określonych współczynnikach załamania światła n_1, n_2 i grubościach d_1, d_2 spełniających równanie:

$$n_1 d_1 = n_2 d_2 = \frac{\lambda_0}{4}. \quad (1.2)$$

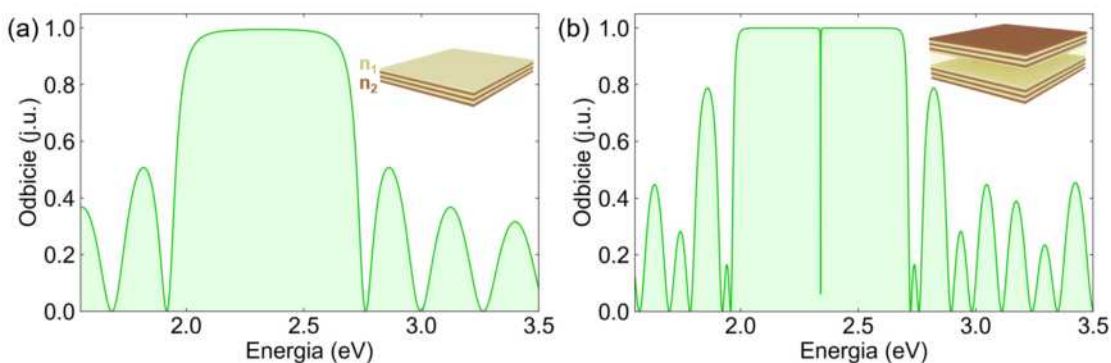
Powyższa struktura charakteryzuje się wysokim współczynnikiem odbicia dla światła o długości fali λ_0 . Niemal całkowite odbicie fali padającej wynika z konstruktywnej interferencji zachodzącej na granicy warstw. Wielkość współczynnika odbicia rośnie wraz z ilością warstw tworzących lustro oraz różnicą współczynników załamania wykorzystanych materiałów. Przykład widma z maksimum współczynnika

odbicia na 530 nm (2,34 eV), dla lustra dielektrycznego składającego się z ośmiu naprzemiennie ułożonych par warstw $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ zaprezentowany jest na rysunku 1.7a. Widoczna charakterystyczna fotoniczna przerwa energetyczna (określana również pasmem wzbronionym) (ang. stopband) w zakresie energii ok. 2,0–2,7 eV przedstawia obszar energetyczny, dla którego światło nie będzie wnikało do struktury, tylko będzie prawie całkowicie się odbijało. Zastosowane współczynniki załamania światła w symulacji metodą macierzy przejścia odzwierciedlającej uzyskane widmo odbicia wynoszą kolejno: $n_{\text{TiO}_2} = 2,3629$ oraz $n_{\text{SiO}_2} = 1,4866$, a grubości warstw: $d_{\text{TiO}_2} = 56,074$ nm i $d_{\text{SiO}_2} = 89,130$ nm.

Najpopularniejszym rodzajem wnęki optycznej jest rezonator typu Fabry-Pérot, w którym światło oscyluje pomiędzy dwoma zwierciadłami w kierunku podłużnym [50]. Innymi przykładami są periodyczne struktury dielektryczne, takie jak dwuwymiarowe kryształy fotoniczne [51], jak i wspomniane wcześniej zwierciadła Bragga [52]. Periodyczność opisywanych struktur można zaburzyć dodając dodatkowy materiał wewnątrz rezonatora optycznego. Struktura składająca się z dwóch zwierciadeł dielektrycznych oraz wprowadzonego, dodatkowego materiału o grubości L_c więzi światło o długości fali λ_c/N , gdzie N jest liczbą całkowitą. Zależność tę opisuje poniższe równanie z uwzględnieniem współczynnika załamania światła wprowadzonego materiału (n_c):

$$L_c = \frac{N}{2} \frac{\lambda_c}{n_c} \quad (1.3)$$

Opisywana sytuacja została zobrazowana na rysunku 1.7b, gdzie wprowadzonym materiałem był SiO_2 o grubości 89,13 nm ($n_c = 1,4866$). Liczba całkowita N określa ilość fal stojących uwięzionych wewnątrz wnęki. W strukturze może być ich nawet kilka, a każda z nich nazywana jest modem opisywanego rezonatora optycznego. W praktyce światło jest przepuszczane (transmitowane) przez wnękę jedynie dla określonych częstotliwości modów. Jeśli L_c jest zredukowane do zaledwie kilku długości fal, możliwe jest uzyskanie we wnęcie kilku modów. Taki rezonator nazywany jest mikrowneką optyczną. Na rysunku 1.7b uwzględniono wnękę jednomodową, gdzie $L_c = \lambda_c/2n_c$. W opisywanej rozprawie będą rozpatrywane przypadki wnęk zarówno jedno jak i wielomodowych.



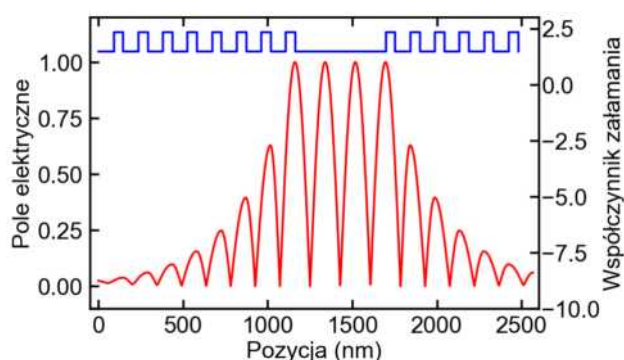
Rysunek 1.7: **Odbicie od DBR i złożonej wnęki dielektrycznej.** Widma odbicia (a) od zwierciadła dielektrycznego o centralnej długości fali światła 530 nm (2,34 eV) i (b) złożonej wnęki dielektrycznej z dwóch DBR z zaznaczonym modem wnękowym. Na pomniejszych rysunkach przedstawiono schematy rozpatrywanych struktur optycznych.

Mod wnękowy o określonej energii (E_{ph}), ma określoną szerokość połówkową

(δE_{ph}), który charakteryzuje żywotność fotonu uwięzionego we wnęce, a określa go bezwymiarowy współczynnik dobroci wnęki (ang. quality factor, Q-factor):

$$Q = \frac{E_{ph}}{\delta E_{ph}} \quad (1.4)$$

Im wyższa jest wartość dobroci wnęki, tym czas życia uwięzionego fotonu jest większy, ponieważ światło wewnątrz struktury więcej razy się odbija. Wzrost parametru dobroci wnęki poprzez zwiększenie ilości par warstw zwierciadeł Bragga spowoduje, że mod wnękowy będzie się zawężał. Istnieje pewien limit zależny od rodzajów zastosowanych materiałów, powyżej którego wartość dobroci wnęki nie może być zwiększona. Zbyt duża ilość par warstw zwierciadła dielektrycznego spowoduje wysoki współczynnik odbicia, skutkiem czego światło trafiające do wnęki może ulec rozproszeniu lub też wzmocnione światło wewnątrz wnęki nie będzie mogło w pełni opuścić struktury, a jego intensywność na wyjściu będzie niska. Mod wnękowy będzie zanikał również ze względu na nieporządek oraz fluktuacje grubości luster dielektrycznych. Docelowo dąży się do uzyskania struktur o dobroci wnęki sięgającej kilku tysięcy i większej [53].



Rysunek 1.8: **Rozkład pola elektrycznego wewnątrz mikrownęki.** Rozkład pola elektrycznego wewnątrz mikrownęki składającej się z 6/8 par warstw DBR (wnęka asymetryczna) z zaznaczonymi współczynnikami załamania światła kolejnych warstw $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ tworzącymi wnękę.

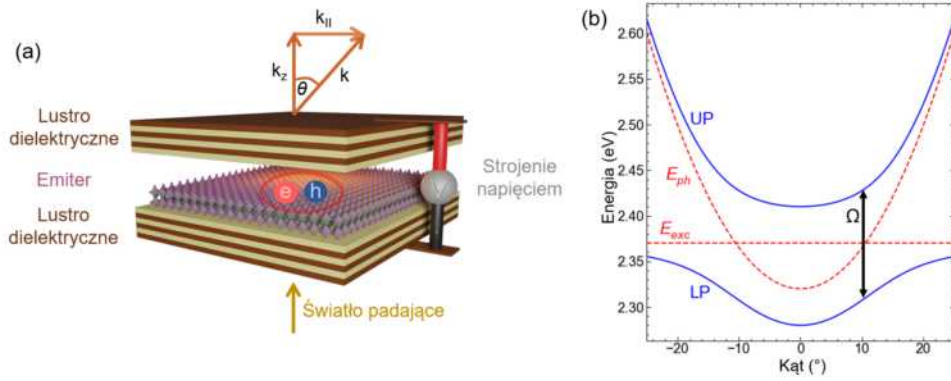
Periodyczna struktura mikrownęki optycznej złożona z dwóch zwierciadeł Bragga pozwala na przedstawienie rozkładu pola elektrycznego wewnątrz struktury względem odległości jaka znajduje się pomiędzy nimi (rysunek 1.8). Maksimum pola elektrycznego znajduje się na krawędziach i wewnątrz wnęki optycznej. Na rysunku 1.8 przedstawiono również współczynniki załamania światła kolejnych warstw złożonych zwierciadeł dielektrycznych.

Mikrownęki po raz pierwszy zostały stworzone w oparciu o koncepcję pionowej struktury wnęki emitującej światło laserowe (ang. Vertical Cavity Surface Emitting Lasers, VCSEL) [54, 55]. Są to planarne mikrorezonatory z wbudowanymi studniami kwantowymi, które mają stosunkowo niski współczynnik odbicia. Oddziaływanie światła w takiej strukturze z ekscytonem jest zbyt słabe, aby uzyskać reżim silnego sprzężenia. Przedstawioną sytuację można opisać reżimem słabego sprzężenia, określanego jako efekt Purcella [56]. Podniesienie jakości mikrownęki stosując wyżej opisane zwierciadła Bragga może spowodować, że emitowany foton zostanie w takiej strukturze trwale uwięziony oraz zwiększy prawdopodobieństwo ponownego pochłonięcia

fotonu przez ekscyton, który znajduje się w materiale wbudowanym pomiędzy zwierciadłami dielektrycznymi. Emisja fotonu przez ekscyton staje się odwracalna, a układ foton-ekscyton może przejść kilka wymian energii zanim ulegnie rozproszeniu [57].

1.3 Reżim silnego sprzężenia światło-materia

Uwięziony foton we wnęce stale wymienia energię z parami elektron-dziura (wzbudzony elektron przez foton znajduje się w paśmie przewodnictwa, a dziura w paśmie walencyjnym). Prowadzi to do powstania nowych stanów własnych, które stanowią superpozycję dwóch stanów początkowych (stanów fotonu i ekscytonu). Energia pomiędzy dwoma nowymi stanami własnymi jest powiązana z energią sprzężenia pomiędzy fotonem wnękowym a ekscytonem pochodzącym ze studni kwantowej. Kiedy częstotliwość Rabiego jest większa niż czas zaniku fotonu we wnęce, układ pozostaje w reżimie silnego sprzężenia. Zjawisko to obserwuje się zazwyczaj w planarnych strukturach fonicznych wraz z półprzewodnikowym materiałem, np. studnią kwantową, perowskitem. Opisywaną strukturę zaprezentowano na rysunku 1.9a.



Rysunek 1.9: **Mikrownęka optyczna z perowskitem.** (a) Schemat mikrownęki optycznej z perowskitem. (b) Dyspersja polarytonowa ukazująca reżim silnego sprzężenia światło-materia dla mikrownęki z perowskitem.

Mikrownęka składa się z dwóch zwierciadeł Bragga, które lokalizują maksimum rozkładu pola elektrycznego wewnątrz centralnej części wnęki. Wewnątrz struktury umieszczony jest emiter, w tym przypadku perowskit. Ekscyton ze studni kwantowej czy też perowskitu jest uwięziony w jednym kierunku; może swobodnie poruszać się w płaszczyźnie warstwy (ruch swobodny), natomiast w kierunku prostopadłym do warstwy jego ruch będzie skwantowany (uwięziony). Reżim silnego sprzężenia fotonów uwięzionych we wnęce z ekscytonami z emitera można opisać modelem sprzężonych oscylatorów stosując:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_{exc}(k_{\parallel}) & \Omega/2 \\ \Omega/2 & E_{ph}(k_{\parallel}) \end{pmatrix}, \quad (1.5)$$

gdzie energia Rabiego Ω określa siłę sprzężenia ekscytonu o energii E_{exc} z rezonansem modu wnękowego o energii E_{ph} w kierunku równoległym do płaszczyzny wnęki ($\Omega \propto \sqrt{\frac{f_{osc} N_{QW}}{L_c}}$, gdzie f_{osc} - częstotliwość oscylatora, N_{QW} - ilość studni kwantowych). Przedstawione w równaniu (1.5), E_{exc} i E_{ph} określają kolejno dyspersję eks-

cytonu w studni kwantowej i dyspersję fotonu w mikrownęce, które opisywane są równaniami:

$$E_{exc}(k) = E_g - E_b + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{exc}} \quad (1.6)$$

$$E(k) \approx \frac{\hbar c}{L_c} \left[\frac{2\pi}{L_c} + \frac{k_{\parallel}^2 L_c}{4\pi} \right] = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_{ph}^*}, \quad (1.7)$$

gdzie E_g to przerwa energetyczna materiału, E_b - energia wiązania ekscytonu, $\hbar$ - stała Plancka, k - wektor falowy, m_{exc} - masa ekscytonu, c - prędkość światła, m_{ph}^* - masa fotonu.

Emisję, odbicie lub też transmisję światła przechodzącego przez mikrownęce można badać spektroskopowo wykorzystując do tego kilka metod obrazowania (więcej w dalszej części rozdziału). Jedną z nich jest obrazowanie światła wychodzącego z wnęki pod pewnym kątem θ (rysunek 1.9a), który jest proporcjonalny do wektora falowego. W rezultacie otrzymuje się kątowno-rozdzielone widmo zależne od energii (rysunek 1.9b). Energie niesprężonego fotonu i ekscytonu zaznaczone są czerwonymi, przerywanymi liniami, kolejno E_{ph} i E_{exc} . Energia fotonu ma zależność paraboliczną wewnątrz wnęki optycznej, natomiast ekscyton ma liniową zależność w niskich wartościach kątów (wektora falowego) [58]. W wyniku silnych oddziaływań fotonu z ekscytonem dochodzi do uzyskania reżimu silnego sprzężenia i powstania nowych, bozonowych kwazicząstek o mieszanej naturze światła i materii nazywanych polarytonami ekscytonowymi. Na rysunku 1.9b oznaczone są jako: górna (UP, ang. upper polariton) i dolna (LP, ang. lower polariton) gałąź polarytonowa. Dolny mod polarytonowy ulega charakterystycznemu wypłaszczeniu w wyższych kątach w miarę zbliżania się do energii ekscytonu. Kiedy energia modu wnęki przecina rezonans ekscytonowy, dla reżimu silnego sprzężenia mody polarytonowe ulegają charakterystycznemu antyprzecinaniu (ang. anticrossing). Obserwuje się to przy minimalnym rozszczepieniu energii pomiędzy gałęziami polarytonowymi równej energii Rabiego (Ω). Uzyskane mody polarytonowe (górny i dolny) opisuje się wykorzystując wartości własne z równania 1.5, które opisują dyspersyjne zależności mieszanych stanów światła i materii. Energie poszczególnych modów polarytonowych można przedstawić za pomocą poniższych równań:

$$E_{LP}(k_{\parallel}) = \frac{E_{exc}(k_{\parallel}) + E_{ph}(k_{\parallel})}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{\Omega^2 + [E_{exc}(k_{\parallel}) - E_{ph}(k_{\parallel})]^2} \quad (1.8)$$

$$E_{UP}(k_{\parallel}) = \frac{E_{exc}(k_{\parallel}) + E_{ph}(k_{\parallel})}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\Omega^2 + [E_{exc}(k_{\parallel}) - E_{ph}(k_{\parallel})]^2}, \quad (1.9)$$

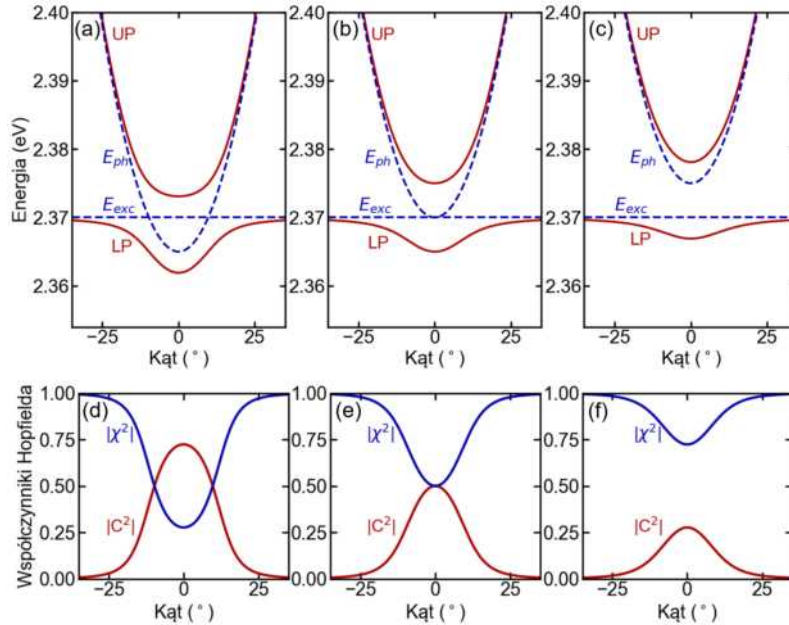
które odpowiadają kolejno energiom dolnego i górnego polarytonu. Różnica $\delta = (E_{ph}(k) - E_{exc}(k))$ nazywana jest odstrojeniem (ang. detuning), który odnosi się do różnicy między energią fotonu (światła), a energią ekscytonu w układzie. Parametr ten kontroluje się głównie poprzez zmianę energii fotonu w próbce (zmiana energii ekscytonu wiąże się ze zmianą badanego materiału lub jego temperatury). Wyróżnia się trzy główne przypadki odstrojenia:

1. $\delta = 0$ - rezonansowe, odstrojenie zerowe (ang. zero detuning): w tym przypadku energia fotonu jest dokładnie równa energii ekscytonu.

1.3. REŻIM SILNEGO SPRZĘŻENIA ŚWIATŁO-MATERIA

2. $\delta < 0$ - odstrojenie ujemne (ang. negative detuning): w tej sytuacji energia fotonu jest nieco mniejsza niż energia ekscytanu.
3. $\delta > 0$ - odstrojenie dodatnie (ang. positive detuning): w tym przypadku energia fotonu jest nieco większa niż energia ekscytanu.

Różne rodzaje odstrojenia są pożądane szczególnie wtedy, kiedy przygotowuje się próbkę metodami wzrostowymi, np. MBE (ang. Molecular-Beam Epitaxy, epitaksja z wiązek molekularnych), CVD (ang. Chemical Vapor Deposition, chemiczne osadzanie z fazy gazowej), itd., gdzie mogą występować fluktuacje grubości w uzyskanej strukturze. W tym celu przygotowuje się próbki z gradientem grubości wprowadzanego emitera (próbka wykonana w klin) [59]. Odstrojenie można również modulować w strukturach typu otwarta wnęka (ang. open cavity). W specjalnych uchwytach można mechanicznie zbliżać do siebie dwa lustra dielektryczne, gdzie na jednym z nich jest umieszczony emiter. Ponadto stosując element piezoelektryczny, który odkształca się pod wpływem przykładanego napięcia, w sposób kontrolowany można uzyskać różny zakres odstrojenia w tym samym miejscu na próbce [60]. Kolejnym przykładem jest zastosowanie układu wnęki ciekłokrystalicznej, gdzie przestrzeń pomiędzy zwierciadłami Bragga, wypełniona jest dwójłomnym materiałem, który zmienia efektywny współczynnik załamania światła pod wpływem przykładanego napięcia, a tym samym uzyskuje się strojenie modów fotonowych [61].



Rysunek 1.10: **Współczynniki Hopfielda.** Kątowo-rozdzielona dyspersja polarytonowa dla (a) ujemnego, (b) zerowego i (c) dodatniego odstrojenia od energii ekscytanu. Współczynniki Hopfielda przedstawiające wkład ekscytanu i fotonu do dyspersji dolnego polarytonu dla odstrojenia (d) ujemnego $\delta = -5$ meV, (e) zerowego $\delta = 0$ meV i (f) dodatniego $\delta = +5$ meV.

Odstrojenie δ nie tylko zmienia postać górnej i dolnej gałęzi polarytonowej, ale także wpływa na ekscytonowy lub fotoniczny charakter polarytonów. Wektory własne górnego i dolnego polarytonu opisywane są wzorem:

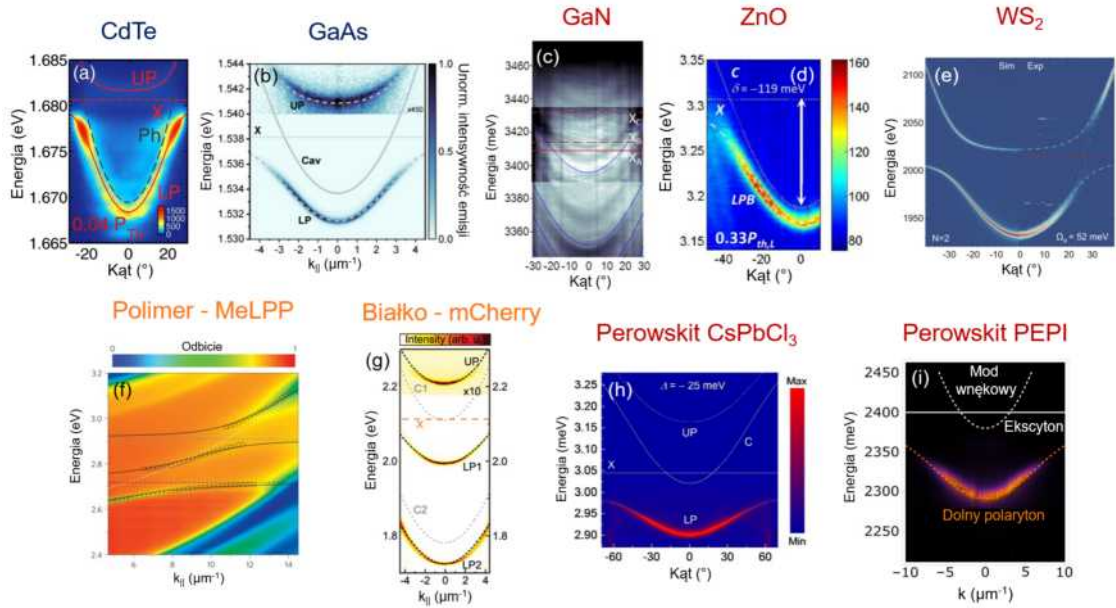
$$\hat{H}(k) \cdot \begin{pmatrix} \chi_i \\ C_i \end{pmatrix} = E_i(k) \begin{pmatrix} \chi_i \\ C_i \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

z warunkiem: $|C_i(k)|^2 + |\chi_i(k)|^2 = 1$, gdzie $i = \text{UP, LP}$. $|C_i(k)|$ i $|\chi_i(k)|$ to tzw. współczynniki Hopfielda [62, 63] i oznaczają kolejno udział fotonu i ekscytanu w nowych stanach własnych. Dla dolnego polarytonu opisane są przez:

$$C_L(k) = \frac{\delta - \sqrt{\delta^2 + \Omega^2}}{2\sqrt{\delta^2 + \Omega^2}} \quad (1.11)$$

$$X_L(k) = \frac{\delta + \sqrt{\delta^2 + \Omega^2}}{2\sqrt{\delta^2 + \Omega^2}} \quad (1.12)$$

Dyspersje górnego i dolnego modu polarytonowego oznaczone są ciągłymi, czerwonymi krzywymi na rysunkach 1.10a–c, dla trzech różnych odstrojeń. Obliczone współczynniki Hopfielda obrazowo przedstawiają sytuację, kolejno dla odstrojeń: ujemnego, zerowego i dodatniego na rysunkach 1.10d–f. Dyspersja dolnego modu polarytonowego w miarę przechodzenia przez opisywane trzy odstrojenia coraz bardziej się wypłaszcza, co jest potwierdzeniem uzyskania reżimu silnego sprzężenia. W symulacji założono energię Rabiego równą 100 meV, energię ekscytanu 2,37 eV. Zmieniała się jedynie energia fotonu, która zależna była od odstrojenia.

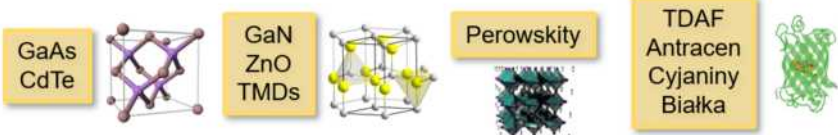


Rysunek 1.11: **Polarytony ekscytonowe w kriogenicznej i pokojowej temperaturze.** Niskotemperaturowe polarytony ekscytonowe: (a) CdTe [64], (b) GaAs [65]. Polarytony ekscytonowe w temperaturze pokojowej: (c) GaN [66], (d) ZnO [67], (e) WS₂ [68], (f) polimer MeLPP [69], (g) białko mCherry [70], (h) perowskit nieorganiczny CsPbCl₃ [71], (i) perowskit hybrydowy organiczno-nieorganiczny (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄ - PEPI [72]. Podpisy materiałów zawierających ekscytony Wanniera-Motta w niskiej temperaturze oznaczone są kolorem niebieskim, a w temperaturze pokojowej oznaczone są kolorem czerwonym. Materiały zawierające ekscytony Frenkla w temperaturze pokojowej podpisane są kolorem pomarańczowym. Rysunki zostały zaadaptowane na język polski z wyżej wymienionych publikacji.

Polarytony ekscytonowe są kwazicząstkami, które posiadają mieszaną naturę zarówno światła, jak i materii. Dzięki składnikowi fotonowemu mają bardzo małą masę efektywną - rzędu $10^{-4} - 10^{-5} m_e$ (masy elektronu), a dzięki ekscytonowemu komponentowi mogą oddziaływać ze sobą, posiadają bozonowe właściwości i wykazują silne

nieliniowości [73]. Czas życia polarytonów w klasycznych półprzewodnikach na bazie GaAs jest rzędu pikosekund [74]. Odgrywają kluczową rolę nie tylko w badaniach podstawowych materiałów, ale także umożliwiają obserwację zjawisk fizycznych, takich jak: kondensacja polarytonowa [75], nadciekłość [76] i wiry kwantowe [77]. Znajdują zastosowanie w układach topologicznych [78], urządzeniach fotonicznych i optoelektronicznych [79] oraz w układach logicznych [80], a w szczególności w tworzeniu sztucznych sieci neuromorficznych [81, 82].

Najpopularniejszymi i najintensywniej badanymi materiałami, na których badano polarytony ekscytonowe, były wzrastane metodami epitaksjalnymi GaAs i CdTe [83, 84, 65] (rysunek 1.11a,b). Ze względu na niskie wartości energii wiązania ekscytonu, badania nad tymi materiałami wymagają zastosowania temperatur kriogenicznych - poniżej 25 K dla GaAs [85] lub 110 K dla CdTe [75]. Konieczne było poszukiwanie alternatywnych materiałów pracujących w temperaturze pokojowej, które wykazywałyby: dużą energię wiązania ekscytonu (powyżej energii $k_B T = 26$ meV, gdzie k_B to stała Boltzmanna, a T - temperatura), wydajną emisję w zakresie światła widzialnego, dużą siłę oscylatora oraz dodatkowo silne nieliniowości. Obiecującymi materiałami okazały się być: GaN i ZnO [66, 67], które wykazują wszystkie wspomniane cechy pozwalające na obserwację reżimu silnego sprzężenia w tych materiałach (rysunek 1.11c,d). Niemniej jednak ich produkcja wymaga wyrafinowanych epitaksjalnych metod, a próbki niejednokrotnie są niejednorodne. Kolejnymi materiałami, na których udało się zaobserwować reżim silnego sprzężenia w temperaturze pokojowej były dichalkogenki metali przejściowych (ang. Transition Metal Dichalcogenides, TMDs) [86, 68] (rysunek 1.11e). Na tych samych materiałach również znane są badania polarytonów ekscytonowych w niskiej temperaturze [60, 87]. Reżim silnego sprzężenia również zaobserwowano na materiałach organicznych zawierające ekscytony Frenkla, m.in. cząsteczki poryfinowe 4TBPPZn [88], barwnik BO-DIPY [89], białko mCherry [90], polimery [91, 69], J-agregaty barwnika cyjaninowego [92], antracen [93], TDAF - 2,7-bis[9,9-di(4-metylofenylo)-fluoren-2-ylo]-9,9-di(4-metylofenylo)fluoren [94, 95, 96] (rysunek 1.11f,g).



	Nieorganiczny	Nieorganiczny	Hybrydowy	Organiczny
Typ ekscytonu	Wannier-Mott	Wannier-Mott	W-M/Frenkel	Frenkel
Przenikalność	9-15	4-6	3-3,5	3-3,3
E_b ekscytonu	5-25 meV	25-60 meV	0,3-3,6 meV	0,5-1 eV
Szerokość pałkowa	0,1-1 meV	5-10 meV	10-30 meV	25-150 eV
Rozszczepienie Rabiego	3-25 meV	30-150 meV	150-350 meV	0,1-1 eV
Temperatura	kriogeniczna	pokojowa	pokojowa	pokojowa

Rysunek 1.12: **Ekscytony nieorganiczne, hybrydowe organiczno-nieorganiczne i organiczne.** Zestawienie parametrów poszczególnych własności czterech rodzajów ekscytonów dla różnych temperatur. Rysunek zainspirowany schematem z publikacji [97].

W ostatnich latach niesamowity przełom w badaniach nad polarytonami ekscytonowymi w temperaturze pokojowej przeżywają perowskity [98, 99, 71], które

w środowisku naukowym spotykają się z coraz większym zainteresowaniem (rysunek 1.11h,i). Charakteryzują się: wyjątkową łatwością przygotowania materiału, wysokim stopniem modulacji właściwości poprzez zmianę kationów lub anionów w strukturze, szerokim zakresem przestrajania emisji, możliwością zmiany wymiarowości od trójwymiarowych do zerowymiarowych struktur. Zmiana perowskitu nieorganicznego z hybrydowego organiczno-nieorganicznego, jak i również zmiana kształtu materiału, powoduje indukowanie nowych własności, dzięki którym udaje się na nich zaobserwować interesujące zjawiska fizyczne, do tej pory występujące w klasycznych półprzewodnikach, w niskich temperaturach. Zestawienie własności ekscytonowych poszczególnych materiałów wykorzystanych w badaniach reżimu silnego sprzężenia zostało przedstawione na rysunku 1.12.

1.4 Polaryzacja światła w mikrownęce ciekłokrystalicznej

Jednym z opisywanych wcześniej sposobów na zmianę odstrojenia polarytonów ekscytonowych jest zastosowanie dodatkowego dwójłomnego materiału pomiędzy dwoma zwierciadłami Bragga. Jest nim nematyczny ciekły kryształ, który dzięki wysokiej dwójłomności ($\Delta n = 0,4$ [100]), umożliwia strojenie efektywnym współczynnikiem załamania światła (równanie 1.13) molekuł wewnątrz wnęki, poprzez przykładanie zewnętrznego napięcia [61]. W rezultacie molekuly ciekłego kryształu zmieniają swoją orientację w kierunku poziomym w zależności od przykładanego napięcia a tym samym zmienia się energia modów fotonowych wewnątrz struktury [101]. Efektywnie, poprzez obrót molekuł można rozumieć zmieniającą się długość drogi optycznej jaką wykonuje światło po przejściu przez mikrownękę.

$$n_{eff}(U) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \cos^2 \theta(U) + n_e^2 \sin^2 \theta(U)}}, \quad (1.13)$$

gdzie U - napięcie, θ - kąt obrotu molekuly ciekłego kryształu, n_o - część zwyczajna i n_e część nadzwyczajna współczynnika załamania światła. Światło przechodzące przez wnękę ciekłokrystaliczną, w zależności od tego, czy i jakie jest przykładane zewnętrzne napięcie, wykazuje różną polaryzację światła modów fotonowych we wnęce.

Polaryzacja światła jest zjawiskiem związanym z orientacją drgań fali elektromagnetycznej w jednym kierunku lub kilku określonych kierunkach. Postrzegana jest jako drgania składowej pola elektrycznego fali świetlnej w określonym kierunku przestrzeni. Istnieją różne metody opisu polaryzacji światła, z których jedną jest parametryzacja Stokesa.

Wyróżnia się sześć podstawowych polaryzacji: dwie polaryzacje liniowe: horyzontalna - pionowa (H), wertykalna (V) - pozioma; dwie polaryzacje diagonalne: diagonalna (D), antydiagonalna (A) oraz dwie polaryzacje spolaryzowane kołowo: prawoskrętna (σ^+) i lewoskrętna (σ^-). Wizualizację poszczególnych polaryzacji światła przedstawia się na trójwymiarowej sferze Poincaré. Różne punkty na sferze reprezentują różne stany polaryzacji światła. Polaryzacje liniowe i diagonalne są reprezentowane jako położenie punktów na równiku sfery, natomiast polaryzacje kołowe na biegunach.

1.5. OBRAZOWANIE

Do opisu stanu polaryzacji fali elektromagnetycznej służą parametry Stokesa (S_0, S_1, S_2, S_3). Do obliczenia parametrów Stokesa wykorzystuje się mierzone intensywności poszczególnych polaryzacji w układzie. Podstawowym parametrem Stokesa (S_0) opisywanym jako suma intensywności światła dla par przeciwnych polaryzacji zapisana jest wzorem:

$$S_0 = I_H + I_V = I_D + I_A = I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-} \quad (1.14)$$

Kolejne parametry Stokesa opisują: S_1 - różnicę w intensywności między polaryzacją poziomą (H) a pionową (V); S_2 - różnicę w intensywności między polaryzacją ustawioną pod kątem 45° - (D) do poziomu a polaryzacją przeciwną (A) oraz S_3 - reprezentuje różnicę między polaryzacją lewo- (σ^-) a prawoskrętną (σ^+). Parametry Stokesa oblicza się za pomocą poniższych równań:

$$S_1 = \frac{I_H - I_V}{I_H + I_V} \quad (1.15)$$

$$S_2 = \frac{I_D - I_A}{I_D + I_A} \quad (1.16)$$

$$S_3 = \frac{I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}}{I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}} \quad (1.17)$$

$I_{H,V,D,A,\sigma^+,\sigma^-}$ odpowiadają intensywności światła odbitego, transmitowanego czy też fotoluminescencji dla kolejnych polaryzacji.

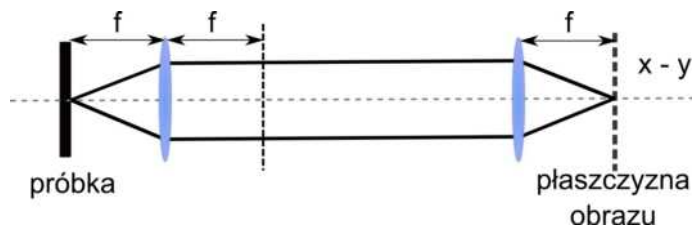
Dokładniejszy opis strojenia wnęki ciekłokrystalicznej znajduje się w rozdziale 6. Za pomocą modelu sprzężonych oscylatorów przedstawiono strojenie energii modów fotonowych wnęki ciekłokrystalicznej, w szczególności uzyskanie reżimu liniowego (bez przykładanego zewnętrznego napięcia) oraz reżimu Rashba-Dresselhaus (z przyłożonym zewnętrznym napięciem). Zostały one wykorzystane w obserwacji strojonego reżimu silnego sprzężenia z hybrydowym perowskitem w temperaturze pokojowej.

1.5 Obrazowanie

Zjawiska fizyczne w szczególności w dziedzinie optyki i fizyki ciała stałego nie mogą być zaobserwowane, zmierzone bez odpowiednich układów doświadczalnych. W tej rozprawie wykorzystano trzy główne sposoby obrazowania: obrazowanie w przestrzeni rzeczywistej, odwrotnej oraz tomografię spektralną. Ustawienie poszczególnych układów odbywało się zarówno w konfiguracji odbiciowej lub w transmisji.

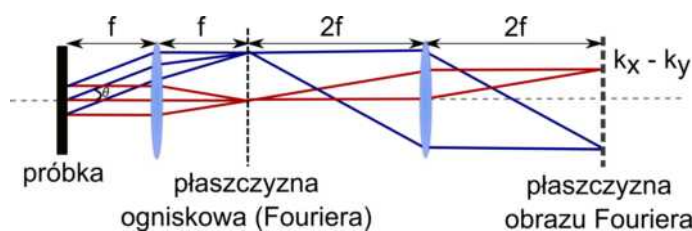
Obrazowanie w przestrzeni rzeczywistej, w optycznym układzie doświadczalnym, odnosi się do procesu tworzenia obrazów obiektów lub też zjawisk fizycznych w przestrzeni rzeczywistej za pomocą soczewek, zwierciadeł, obiektywów i innych elementów optycznych. Jest to podstawowy proces w dziedzinie optyki i aparatury optycznej, który pozwala na obserwację, pomiar i analizę obiektów znajdujących się w tej przestrzeni. Najprostszym przyrządem do obrazowania jest soczewka poprawiająca rozdzielczość widzenia. Nieco bardziej złożonym układem jest mikroskop optyczny, umożliwiający obserwację bardzo małych obiektów w powiększeniu. W układach doświadczalnych prezentowanych w rozprawie, obrazowanie w przestrzeni rzeczywistej

umożliwia znalezienie odpowiedniego miejsca na próbce do badań, czy też obserwację zjawisk fizycznych pod wpływem pobudzenia materiału światłem lasera. Przedstawiony na rysunku 1.13 schemat obrazowania w przestrzeni rzeczywistej ukazuje zastosowanie układu dwóch soczewek skupiających. Jedna z nich ogniskuje światło białe lub laserowe na próbce, następnie zmienia odbite lub przechodzące przez próbkę światło na wiązkę równoległą, gdzie dalej za pomocą drugiej soczewki skupia obraz na kamerze CCD (ang. Charge Coupled Device) (płaszczyźnie $x-y$). Symbol f oznaczony na opisywanym schemacie, to odległość ogniskowa, czyli taka, w której wiązka równoległa po przejściu przez soczewkę będzie zogniskowana.



Rysunek 1.13: **Obrazowanie przestrzeni rzeczywistej.** Schemat przedstawiający obrazowanie próbki za pomocą układu dwóch soczewek w płaszczyźnie $x-y$.

Obrazowanie przestrzeni odwrotnej (fourierowskiej) obejmuje badanie i wizualizację przestrzeni pędu lub wektorów falowych poprzez obrazowanie płaszczyzny ogniskowej. Przestrzeń odwrotna jest powiązana z częstotliwościami przestrzennymi lub wektorami falowymi. Obrazowanie fourierowskie przeprowadza się na specjalnie wykonanym układzie doświadczalnym. Przykład takiego układu przedstawia rysunek 1.14. Wykorzystano dwie soczewki skupiające o określonych odległościach pomiędzy próbką a płaszczyzną obrazu Fouriera (k_x-k_y). Uzyskany obraz przekształca się przez dwuwymiarową transformatę Fouriera, która to przekształca informację w domenie przestrzennej (położenie na kamerze), w jednostkę wektora falowego. Taki sposób obrazowania pozwala na pomiary odbicia lub transmisji światła w różnych kątach względem płaszczyzny próbki.

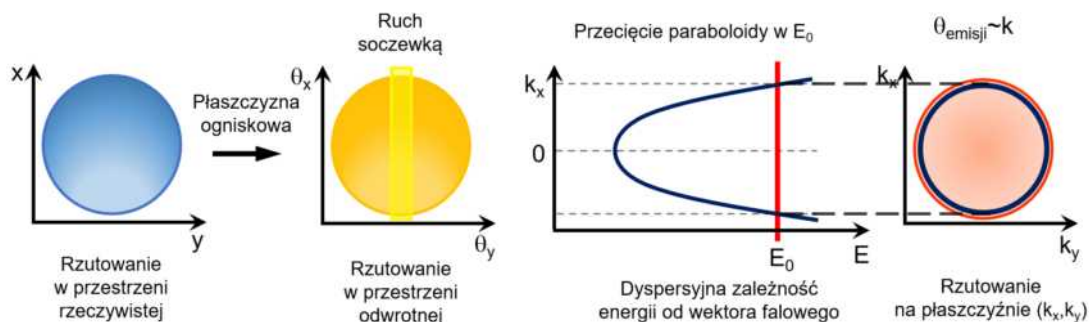


Rysunek 1.14: **Obrazowanie przestrzeni odwrotnej.** Schemat przedstawiający obrazowanie próbki z wykorzystaniem płaszczyzny fourierowskiej w płaszczyźnie $k_x - k_y$.

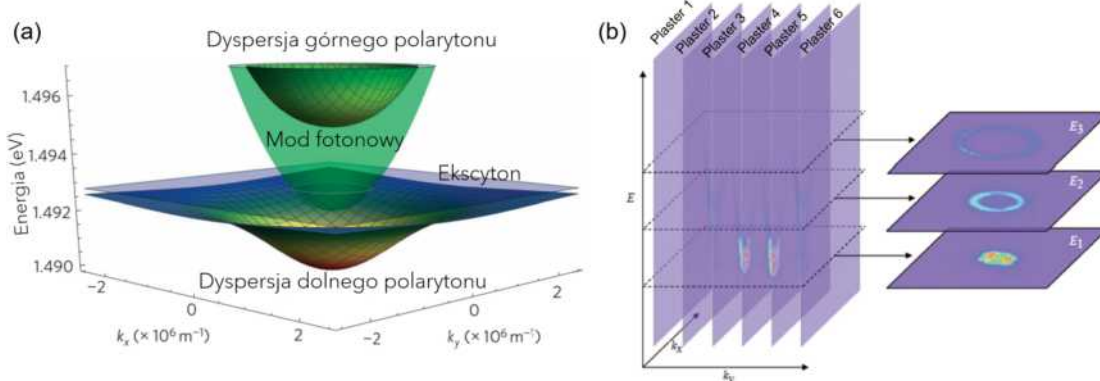
Kolejnym sposobem obrazowania światła w mikrownęce, jest tomografia spektralna [57]. Obraz w przestrzeni rzeczywistej, dzięki płaszczyźnie ogniskowej można przełożyć na obraz w przestrzeni pędów (wektorów falowych lub kątów dla danego kierunku) (rysunek 1.15). Kiedy jedną z soczewek w układzie do obrazowania przestrzeni odwrotnej ustawi się na ruchomym elemencie, można przesuwając ją, uzyskując kolejną płaszczyznę obrazowania. Uzyskana zależność energii względem wektora falowego (k_x) przedstawia dyspersyjną zależność modu wnikowego (rysunek 1.15). Wykorzystując ruchomą soczewkę możliwy jest skan w przestrzeni wektora falowego (k_y). W rezultacie uzyskuje się trójwymiarowy skan parabol w zależności energii od

1.6. KONDENSACJA POLARYTONOWA

przestrzeni $k_x - k_y$. Paraboliczna zależność energii w przestrzeni wektorów falowych w rzeczywistości jest paraboloidą obrotową (rysunek 1.16a). Uzyskany wynik paraboloidy obrotowej można przecinać w postaci plasterków tworząc dwuwymiarowe mapy (rysunek 1.16b). Przekroje te dają informację o relacji dyspersyjnej w przestrzeni wektorów falowych, a także zachowaniu polarytonów lub modów wnąkowych w zależności od energii.



Rysunek 1.15: **Schemat możliwych do uzyskania wyników z poszczególnych rodzajów obrazowania.** Wynik uzyskany z obrazowania światła w przestrzeni rzeczywistej i odwrotnej (zależności w przestrzeni wektorów falowych i kątów oraz zależność energii od wektora falowego) dla modu wnąkowego.



Rysunek 1.16: **Tomografia spektralna - paraboloida obrotowa.** (a) Schemat relacji dyspersji polarytonów ekscytonowych w trójwymiarowym obrazowaniu przedstawionym jako paraboloida obrotowa. (b) Technika spektralnej tomografii w przestrzeni wektorów falowych dla wybranego zakresu energii. Rysunki zaadaptowane z prac: [97, 57].

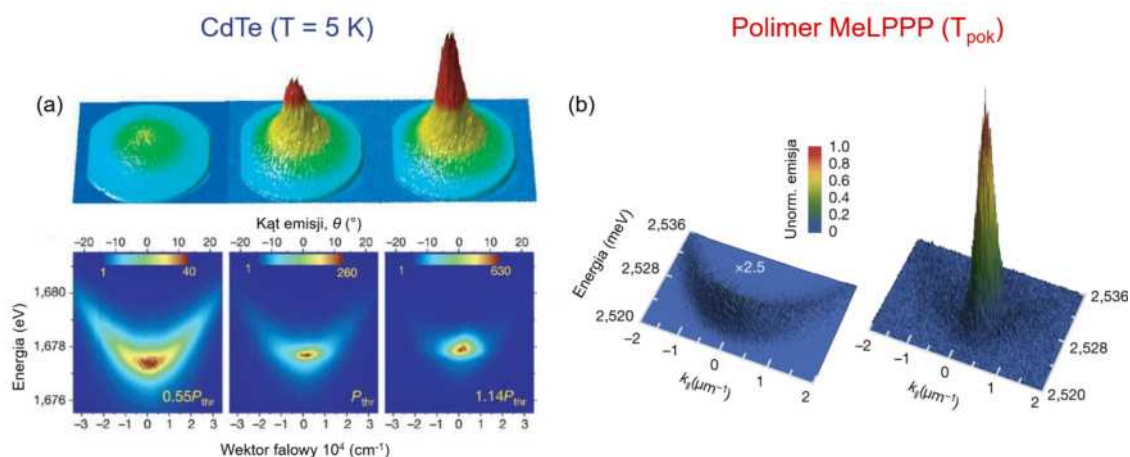
1.6 Kondensacja polarytonowa

Polarytony ekscytonowe są kwazicząstkami bozonowymi, które mogą ulegać nierównowagowej kondensacji Bosego-Einsteina (B-E) [73]. Kondensacja B-E jest to przemiana fazowa, w wyniku której wszystkie cząstki makroskopowo obsadzają dany stan kwantowy, najczęściej podstawowy, o najniższej energii. Makroskopowe obsadzenie wspomnianego stanu można uzyskać, kiedy wystarczająco obniży się temperaturę układu przy zachowaniu dużej liczby cząstek lub wytworzy się dużą

liczbę cząstek w odpowiednio niskiej temperaturze. Stan końcowy takiego układu będzie opisany jedną funkcją falową.

Pierwsza kondensacja B-E została osiągnięta na atomach rubidu [102] w 1995 roku, w temperaturze 170 nK. W tym samym roku otrzymano kolejną kondensację B-E - na atomach sodu [103]. Autorzy tych dokonań zostali uhonorowani Nagrodą Nobla w 2001 roku (Eric Cornell, Carl Wieman, Wolfgang Ketterle). Jednym z wyzwań jakie stawiają kondensaty atomowe jest to, że atomy pierwiastków mają bardzo dużą masę, stąd możliwe jest uzyskanie kondensatu w bardzo niskich temperaturach rzędu setek nK. Polarytony ekscytonowe mają tę przewagę nad atomami pierwiastków, że mają wkład fotonowy. Dzięki temu posiadają bardzo małą masę ($\approx 10^5$ masy elektronu), a temperatury, w których można osiągnąć kondensację polarytonową sięgają temperatury pokojowej.

Jednym z dowodów na obecność kondensatu polarytonowego w układzie jest pojawienie się progu kondensacji, dla którego przy pobudzaniu nierezonansowym występuje nieliniowy wzrost intensywności emisji w minimum energii modu polarytonowego. Emisja z kondensatu polarytonowego powinna być wysoce koherentna, czyli posiadać dobrze określoną fazę i koherencję przestrzenną, którą zachowuje przez długi czas (pomiar za pomocą interferometru).



Rysunek 1.17: **Kondensacja polarytonowa w kriogenicznej i pokojowej temperaturze.** (a) Górny panel: widma emisji w przestrzeni wektorów falowych - poniżej, w i powyżej progu kondensacji polarytonowej w temperaturze 5 K w CdTe. Dolny panel: Kątowo-rozdzielone widma emisji prezentujące przejście stanu polarytonu do stanu nierównowagowej kondensacji Bosego-Einsteina. Rysunek zaadaptowany z publikacji [75]. (b) Trójwymiarowa zależność emisji, energii od wektora falowego dla emisji przed i powyżej progu kondensacji polarytonowej, w temperaturze pokojowej, dla polimeru MeLPPP. Rysunek zaadaptowany z publikacji [104].

Pierwszą kondensację polarytonową zbadano w temperaturze 5 K na półprzewodniku II-VI (rysunek 1.17a) [75]. Zaprezentowano typową charakterystykę kondensatu polarytonowego, a mianowicie: nieliniowy wzrost emisji, charakterystyczne przesunięcie energii ku krótkim długościom fal światła oraz gwałtowny spadek szerokości linii polarytonu, w miarę zwiększania się mocy pobudzania. Kolejne realizacje kondensatów polarytonowych obejmowały zarówno kondensaty w niskiej, a następnie w pokojowej temperaturze. Większość z cytowanych prac w poprzednich podrozdziałach na temat realizacji silnego sprzężenia w mikrownękach również opisywała uży-

skanie kondensatów polarytonowych. Kondensację polarytonową w temperaturze pokojowej uzyskano m.in. na polimerze MeLPPP (rysunek 1.17b) [104].

Uzyskanie kondensatów polarytonowych w temperaturze pokojowej [105] umożliwiło badanie nowego obszaru fizyki, związanej z powstaniem efektów kwantowych, do tej pory obserwowanych w warunkach kriogenicznych, z oddziaływaniami pomiędzy ekscytonami w materiałach, jak i utworzonymi kwazicząstkami itd. Jedną z głównych zalet kondensacji polarytonowej w temperaturze pokojowej jest to, że nie wymaga ona drastycznego schładzania układów do temperatur kriogenicznych. To oznacza, że można ją realizować przy znacznie wyższych temperaturach, które są bardziej dostępne i łatwiejsze do obsługi w laboratoriach oraz w praktycznych zastosowaniach technologicznych. Wykorzystanie półprzewodników pracujących w temperaturze pokojowej ma duże znaczenie w zastosowaniach komercyjnych, takich jak optoelektronika.

Prawdziwym przełomem badań naukowych w dziedzinie polarytonów ekscytonowych w temperaturze pokojowej było uzyskanie pierwszej kondensacji polarytonowej w perowskicie nieorganicznym CsPbCl_3 [71]. Wykazano, że perowskit ten posiada doskonałe właściwości ekscytonowe i wysoką jakość krystaliczną, dzięki czemu materiał ten zaimplementowany do wnęki optycznej wykazywał dużą energię Rabiego ok. 270 meV. Na kolejnym perowskicie - CsPbBr_3 również zaobserwowano kondensację polarytonową [106]. W pełni nieorganiczne perowskity w ogólności są mniej zdefektowane, o znacznie większej wydajności kwantowej, w porównaniu do hybrydowych organiczno-nieorganicznych perowskitów. To zapewnia uzyskanie polarytonów ekscytonowych o długim czasie życia, a w rezultacie otrzymanie nierównowagowej kondensacji Bosego-Einsteina. W dwuwymiarowym, hybrydowym perowskicie PEPI udało się uzyskać kondensację polarytonową w temperaturze 4 K [107]. Stosowanie różnych metod przygotowywania nowych materiałów perowskitowych oraz ich strukturyzacja pozwala na zwiększenie wydajności, obniżenia progów kondensatów polarytonowych w mikrownękach optycznych. Ponadto, implementacja uzyskanych perowskitów do innych układów fotonicznych pozwoli na obserwację nowych zjawisk fizycznych.

Rozdział 2

Synteza i charakteryzacja perowskitów

2.1 Wprowadzenie

Wytworzenie dobrej jakości próbek perowskitów jest kluczowe w badaniach fizycznych tych materiałów. Istnieje wiele różnych syntez i sposobów wytwarzania perowskitów, dzięki którym można uzyskać różne formy: polikrystaliczne, monokrystaliczne, nanokryształy, koloidalne perowskity, nanocząstki perowskitów [108] itd. Jest to wyzwanie, które niewątpliwie jest czasochłonne, wymaga dużo uwagi i strategii odpowiedniej optymalizacji syntezy pod konkretne zastosowania materiału.

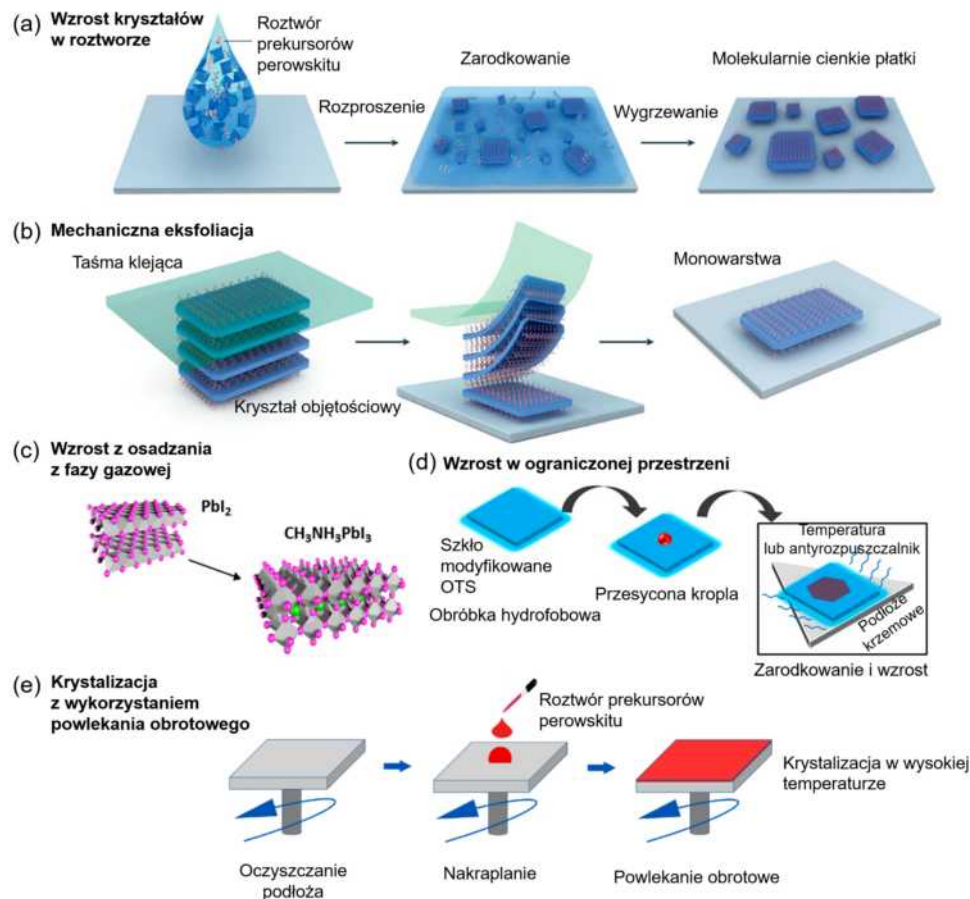
Jedną z metod wytwarzania niskowymiarowych struktur perowskitów jest krystalizacja mikrokryształów w roztworze. Molekularnie cienkie, dwuwymiarowe perowskity hoduje się za pomocą procedury trójskładnikowego rozpuszczalnika (rysunek 2.1a). Dalszy przebieg krystalizacji mikrokryształów odbywa się na podłożu. Synteza ta przebiega jedynie w trzech etapach. Proces krystalizacji jest skuteczny, jednakże nadal istnieje sporo wyzwań związanych z tym rodzajem syntezy, np. mały rozmiar uzyskanych płatków, niejednorodność grubości i agregacja nadmiaru płatków. Losowy wzrost kryształów nie pozwala na skalowalność opisywanej syntezy. Pożądany jest tutaj kontrolowany wzrost materiału, w celu otrzymania uporządkowanej formy, np. wzrost homoepitaksjalny perowskitów [109].

Na hybrydowych organiczno-nieorganicznych monokryształach perowskitu możliwe jest zmniejszanie ich grubości poprzez ścienianie wierzchnich warstw za pomocą taśmy klejącej [110]. Inspiracją okazały się być grafen oraz dichalkogenki metali przejściowych, dla których technika ta jest wykorzystywana w celu uzyskania pojedynczych monowarstw materiałów (rysunek 2.1b). Dzięki temu, że warstwy organiczno-nieorganiczne w dwuwymiarowym perowskicie fazy typu Ruddlesden-Popper są oddzielone słabymi wiązaniami van der Waalsa, możliwa jest eksfoliacja na tym materiale. Po eksfoliacji, wierzchnią warstwę tworzą kationy organiczne, powstałe w wyniku uporządkowanej samoorganizacji kationów organicznych. Eksfoliacja na perowskitach warstwowych fazy Dion-Jacobson nie jest możliwa ze względu na silne oddziaływanie jonowe indukowane przez warstwę nieorganiczną. Ten sam problem występuje w przypadku perowskitów nieorganicznych, których atomy w materiale są związane silnymi wiązaniami jonowymi.

Inną metodą wytwarzania dwuwymiarowych perowskitów, jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej - CVD (ang. Chemical Vapor Deposition) [111, 112]. Polega

2.1. WPROWADZENIE

na przeprowadzeniu reakcji chemicznej z gazów w wysokiej temperaturze (rysunek 2.1c). Uzyskane w ten sposób kryształy perowskitów charakteryzują się dobrą jakością, jednakże rozmiar jest od nanometrów do pojedynczych mikrometrów, które mogą okazać się niewystarczające w przeprowadzeniu odpowiednich badań optycznych.

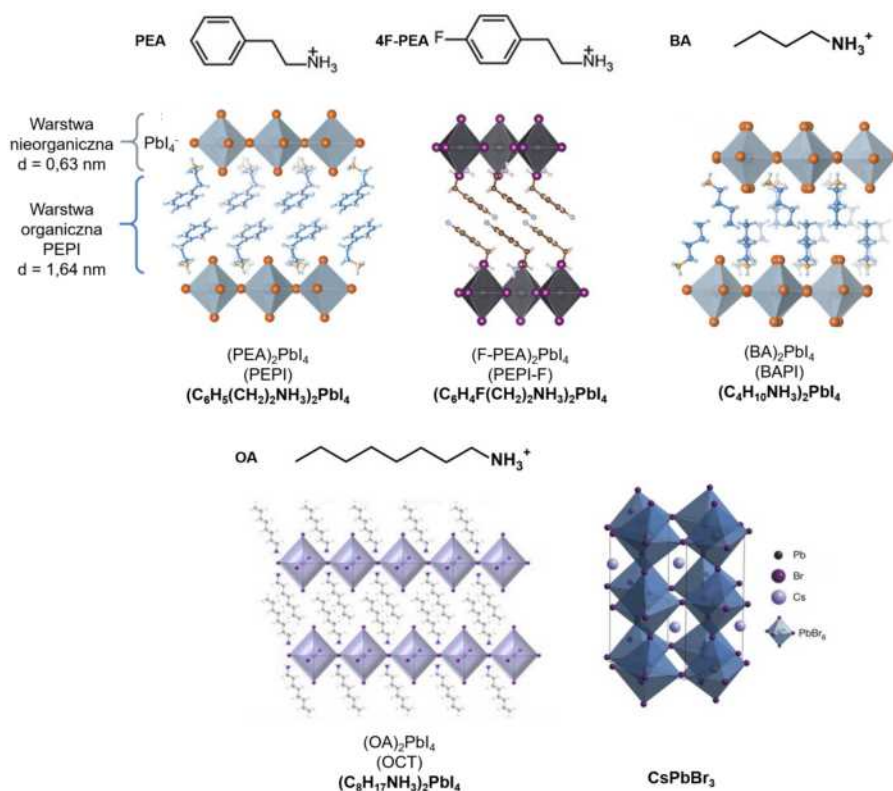


Rysunek 2.1: **Wzrost cienkich warstw dwuwymiarowych perowskitów: monokryształów i polikryształów.** (a) Wzrost kryształów perowskitu w roztworze i późniejsze osadzanie mikrokryształów na podłożu. (b) Mechaniczne ścienianie warstw hybrydowych organiczno-nieorganicznych perowskitów metodą złączania za pomocą taśmy klejącej [110]. (c) Wzrost monokryształów z metody osadzania z fazy gazowej przedstawiony na przykładzie MAPbI_3 [113]. (d) Metoda wzrostu w ograniczonej przestrzeni z wykorzystaniem temperatury lub oparów antyrozpuszczalnika [114]. (e) Metoda powlekania obrotowego i krystalizacji polikrystalicznej warstwy dwuwymiarowego perowskitu [115]. Schemat rysunku zaczerpnięto z publikacji [116].

Kolejną metodą jest wzrost monokryształów w ograniczonej przestrzeni, która w szczególności ma na celu uzyskanie perowskitów o dużej powierzchni. Metoda ta opiera się na przygotowaniu roztworu prekursorów perowskitu, umieszczeniu go pomiędzy dwoma podłożami, a następnie krystalizację monokryształów w atmosferze antyrozpuszczalnika lub w warunkach podwyższonej temperatury (rysunek 2.1d). Procedura ta pozwala na przygotowanie dobrej jakości monokryształów dwuwymiarowych perowskitów. Wykorzystanie krystalizacji w ograniczonej przestrzeni z użyciem odpowiednich szablonów pozwala również na krystalizację nieorganicznych perowskitów. Więcej na temat wspomnianej metody jest opisane w dalszej części rozpra-

wy. Jedną z popularnych syntez perowskitów jest wytworzenie roztworu prekursorów perowskitu, poprzez rozpuszczenie odpowiednich substratów w danym rozpuszczalniku, a następnie rozwirowanie polikrystalicznej warstwy perowskitu metodą powlekania obrotowego (ang. spin-coating) i krystalizację w wysokiej temperaturze (rysunek 2.1e). Ten typ wytwarzania próbek szczególnie wykorzystywany jest w produkcji ogniw fotowoltaicznych na bazie trójwymiarowych perowskitów [117]. Procedura ta pozwala na uzyskanie cienkiej, stosunkowo jednorodnej, ciągłej warstwy perowskitu na całej powierzchni podłoża.

Innymi metodami, dzięki którym można otrzymać struktury perowskitów, to m.in. MBE [118], inżynieria warstw atomowych perowskitu [110], proces syntezy chemicznej prowadzącej do uzyskania koloidalnych perowskitów [119].



Rysunek 2.2: **Wzory cząsteczkowe perowskitów.** Struktura przestrzenna warstw organiczno-nieorganicznych w perowskitach, kolejno: PEPI [120], PEPI-F [121], BAPI [120], OCT [99], oraz struktura nieorganicznego perowskitu CsPbBr_3 [122]. Dla hybrydowych perowskitów przedstawiono również wzory strukturalne kationów organicznych (PEA, 4F-PEA, BA, OA) oddzielające poszczególne warstwy nieorganiczne oraz alternatywne nazewnictwo każdego z materiałów.

Niniejszy rozdział przedstawia różne metody syntezy polikryształów oraz monokryształów perowskitów hybrydowych organiczno-nieorganicznych oraz nieorganicznych (rysunek 2.2). Zmiana składników organicznych, a także zmiana ilość wprowadzanych ligandów, pozwoliła na zmianę własności optycznych syntezowanych materiałów. Dodatkowo, przedstawiono syntezę polikrystalicznych i monokrystalicznych, nowych perowskitów hybrydowych domieszkowanych manganem. Opracowano nową i skuteczną technikę uzyskiwania mikrodrutów monokryształów perowskitów w szablonach z polidimetylosiloksanu. Wszystkie uzyskane materiały poddano dokładnej charakteryzacji, w celu oceny jako-

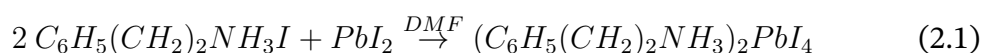
ści wytworzonych struktur oraz zbadania podstawowych własności optycznych, które okazały się być kluczowe w dalszych etapach implementacji materiałów w mikrownęki optyczne lub urządzenia elektrooptyczne. Wszystkie typy i rodzaje polikryształów i monokryształów prezentowane w rozprawie, zostały dobrane w ten sposób, aby mogły mieć zastosowanie w przyszłych urządzeniach elektrooptycznych emitujących wydajne światło w temperaturze pokojowej. Docelowo materiały te posłużyły w badaniach silnego sprzężenia światło-materia oraz kondensacji polarytonowej w temperaturze pokojowej.

W rozdziale opisano zoptymalizowane procesy syntez następujących perowskitów: hybrydowych organiczno-nieorganicznych: PEPI, PEPI-F, Mn:PEPI, BAPI, OCT; nieorganicznego: CsPbBr₃ oraz o zmiennej ilości warstw nieorganicznych (n) w strukturze perowskitu, na bazie jodku dodecyloamoniowego. Wzory cząsteczkowe hybrydowych perowskitów organiczno-nieorganicznych oraz perowskitu nieorganicznego zostały przedstawione na rysunku 2.2.

2.2 Polikrystaliczne perowskity PEPI, BAPI, OCT i CsPbBr₃

2.2.1 Polikrystaliczny perowskit PEPI

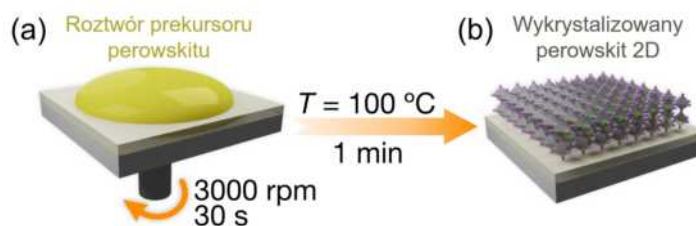
Roztwór prekursorów perowskitu PEPI przygotowano w komorze rękawicowej w atmosferze argonu w następujący sposób: jodek feniloamoniowy PEAI - C₆H₅(CH₂)₂NH₃I (M_{PEAI} = 249,09 g/mol; m_{PEAI} = 104 mg) zmieszano z jodkiem ołowiu (PbI₂) (M_{PbI₂} = 461,01 g/mol; m_{PbI₂} = 96 mg) w stechiometrycznym stosunku molowym 2:1 i rozpuszczono w rozpuszczalniku DMF: N,N-dimetyloformamidzie (V_{DMF} = 2 ml, ρ_{DMF} = 0,94 g/cm³, M_{DMF} = 78,13 g/mol) otrzymując procent masowy roztworu wynoszący 10%:



Żółty, klarowny roztwór mieszano przez 4 godziny w temperaturze 50°C na płycie grzewczej, wewnątrz komory rękawicowej. Wszystkie odczynniki zakupiono od firmy Sigma-Aldrich.

Podłożem, na którym następuje proces krystalizacji perowskitu mogą być: szkło mikroskopowe, kwarc lub lustro dielektryczne. W tym przypadku podłoże, czyli zwierciadło dielektryczne, oczyszczono acetonem i izopropanolem, w celu usunięcia pozostałości organicznych z powierzchni. Następnie aktywowano je w plazmie tlenowej przez 5 minut. Dzięki zastosowaniu aktywacji powierzchni podłoża, roztwór prekursora perowskitu lepiej przylegał do lustra dielektrycznego.

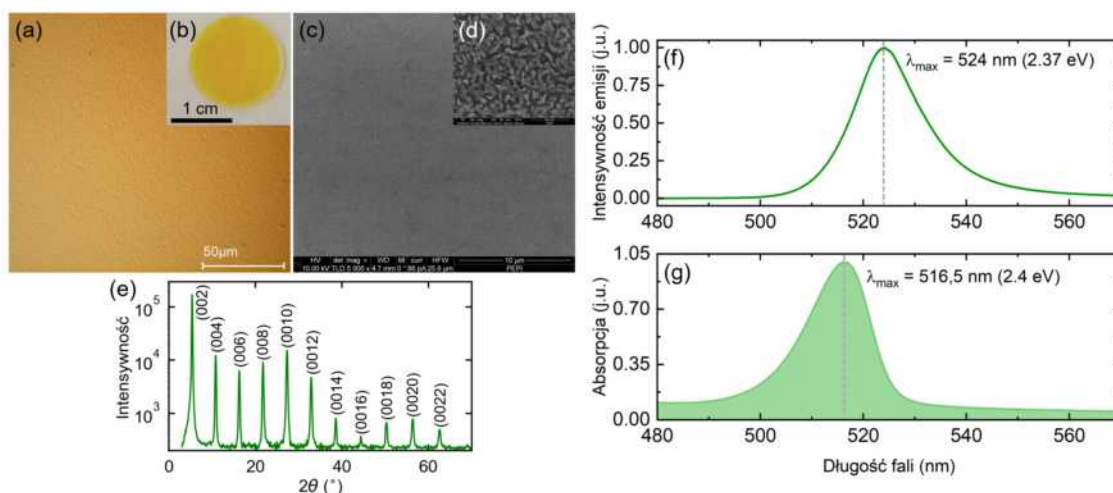
40 µl roztworu zawierającego PEAI i PbI₂ nakroplono na powierzchnię zwierciadła dielektrycznego i za pomocą techniki powlekania obrotowego rozprowadzono roztwór. Proces ten odbywał się na powietrzu, pod wyciągiem, przy prędkości obrotowej urządzenia, wynoszącej 3000 obrotów/min przez 30 sekund (rysunek 2.3a). Po odparowaniu rozpuszczalnika na płycie grzewczej, przez 1 minutę w temperaturze 100°C, otrzymano polikrystaliczny, dwuwymiarowy perowskit jodku ołowiu o grubości około 60 nm (PEA)₂PbI₄ (rysunek 2.3b). Grubość otrzymanej warstwy wyznaczono za pomocą profilometru. W podobny sposób przeprowadzono syntezę polikryształu perowskitu PEPI na szkle, do wstępnej charakteryzacji jakości próbki.



Rysunek 2.3: **Schemat przygotowania cienkich warstw perowskitu za pomocą powlekania obrotowego.** (a) Roztwór prekursorów perowskitu zostaje nakroplony na podłoże i poddany procesowi powlekania obrotowego. (b) Krystalizacja dwuwymiarowego perowskitu na płycie grzewczej w temperaturze 100°C.

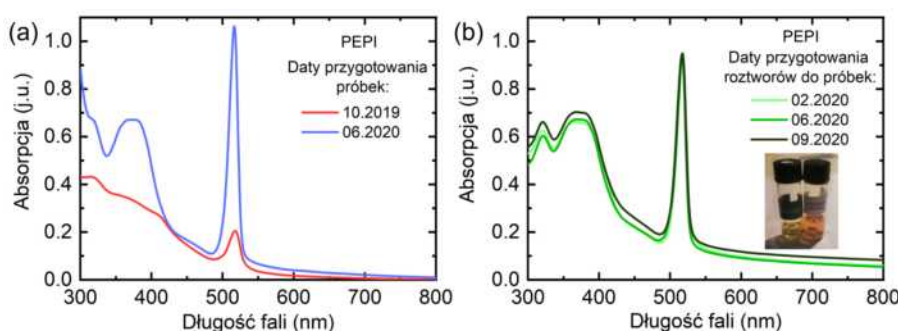
Rysunek 2.4a przedstawia zdjęcie z mikroskopu optycznego wykryształizowanego perowskitu PEPI. Powierzchnia polikrystalicznej warstwy jest chropowata, jednakże ciągła i jednorodna. Różnica wysokości na całej próbce może wynosić około 5-7 nm przy grubości materiału 60 nm. Zdjęcie 2.4b przedstawia wykryształizowaną próbkę perowskitu. Podobną obserwację, co do chropowatości polikrystalicznej warstwy, można zauważyć na zdjęciu 2.4c ze skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. Scanning Electron Microscope, SEM), gdzie na powiększeniu rysunku 2.4d widać, że małe płatki perowskitu układają się zazwyczaj równolegle do podłoża, ale występują również obszary, gdzie losowo ustawiają się pod różnymi kątami. Zdjęcia z mikroskopii SEM perowskitów przedstawionych w rozprawie, wykonał dr Adam Wincukiewicz. Dwuwymiarowe perowskity wykazują bardzo silną emisję w temperaturze pokojowej, dlatego do podstawowej charakteryzacji zmierzono widmo fotoluminescencji pobudzając próbkę nierezonansowo, laserem pracy ciągłej o długości fali 405 nm. Maksimum emisji dla polikrystalicznego perowskitu PEPI wynosi 524 nm (2,37 eV), natomiast główny pik absorpcji tego materiału znajduje się przy 516,5 nm (2,40 eV) (rysunek 2.4g). Wyznaczone przesunięcie Stokesa dla tego materiału w temperaturze pokojowej, jako różnica maksimum intensywności emisji i odbicia, wynosi 34,40 meV. Dwuwymiarowość perowskitu potwierdziły badania dyfrakcji rentgenowskiej [123], na których zaznaczono kolejne piki dyfrakcyjne - równo oddalone od siebie warstwy perowskitu (rysunek 2.4e). Refleksy wyższego rzędu ukazują, że cienkie warstwy perowskitu PEPI wykonane metodą powlekania obrotowego są silnie zorientowane z osią prostopadłą do powierzchni podłoża [124].

Perowskity, jako materiały wrażliwe na światło, tlen i wodę z otoczenia, w szczególności w zastosowaniu do ogniw fotowoltaicznych [125, 126, 127], w różnych laboratoriach wykazują inną szybkość i sposób degradacji (różnica czystości, nasłonecznienia, naświetlenia laboratorium, położenia geograficznego i związane z nim występowanie zwiększonej/zmniejszonej wilgotności powietrza). Stąd konieczne było wykonanie badań efektu starzeniowego wykonanych próbek perowskitowych w laboratorium chemicznym, w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego. W tym celu zbadano dwie serie próbek. Pierwsza z nich zawierała dwa wykryształizowane perowskity przygotowane na świeżych roztworach. Probki zostały wykonane w różnym odstępie czasu (październik 2019 r. oraz czerwiec 2019 r.) (rysunek 2.5a). Pomiaru dokonano w czerwcu 2020 r. Widać, że perowskity ulegają degradacji w czasie, pomimo przechowywania materiałów w eksykatorze. Starzenie próbek (ang. aging effect), w głównej mierze jest spowodowane silnym wiązaniem perowskitu z cząsteczkami wody, co powoduje przejście materiału z fazy stabilnej do niestabilnej [128]. Na widmie obserwuje



Rysunek 2.4: **Charakteryzacja polikrystalicznego perowskitu PEPI.** (a) Zdjęcie z mikroskopu optycznego przedstawiające polikrystaliczną powierzchnię perowskitu. (b) Próbkę perowskitu PEPI na szkle. (c) Zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego - przedstawiona skala 10 μm i powiększenie tego samego obszaru (d) ze skalą 500 nm. (e) Dyfrakcja rentgenowska perowskitu. Widma (f) fotoluminescencji i (g) absorpcji perowskitu PEPI.

się spadek absorpcji materiału, główny pik przesuwają się o 1-2 nm w stronę dłuższych długości fal światła, a absorpcja materiału w wyższych energiach ulega wypłaszczeniu. Druga seria próbek miała na celu weryfikację jakości próbek przygotowanych w tym samym czasie, ale na roztworach prekursorów perowskitu przygotowanych w różnych miesiącach. Na rysunku 2.5b widoczne jest zdjęcie roztworów prekursorów perowskitu przygotowanych w odstępie 6 miesięcy (po lewej widoczny jest świeży, żółty, klarowny roztwór, a po prawej pomarańczowy roztwór przechowywany na powietrzu w zamkniętej fiolce z dostępem do światła). Zmiana zabarwienia roztworu po czasie spowodowana jest działaniem światła i powstaniem wolnych cząsteczek I₂ (solwatochromizm jodu w GBL). Przedstawione widma absorpcji (rysunek 2.5b) zostały zmierzone w tym samym dniu kiedy zostały wykrystalizowane próbki (wrzesień 2020 r.).

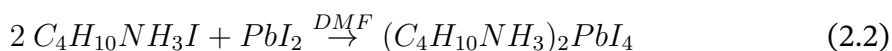


Rysunek 2.5: **Effekt starzeniowy perowskitu PEPI.** (a) Widma absorpcji próbek perowskitu PEPI przygotowane 10.2019 r. i 06.2020 r. ze świeżych roztworów i zmierzone 06.2020 r. (b) Widma absorpcji próbek wykonanych w jednym dniu 09.2020 r. z roztworów wykonanych w różnym czasie, tj. w lutym, czerwcu i we wrześniu 2020 roku. Na pomniejszonym rysunku przedstawione są przykładowe roztwory prekursorów perowskitu PEPI; od lewej: świeży roztwór, po prawej roztwór po 6 miesiącach od przygotowania.

Porównano trzy próbki uzyskane z roztworów, które powstały w lutym, czerwcu i we wrześniu 2020 r. Kształt widm absorpcji trzech próbek nie różni się od siebie, występują jedynie nieznaczne różnice w intensywności absorpcji badanych próbek. Badanie efektu starzeniowego ukazało fakt, jak istotne jest przygotowanie i pomiar świeżych próbek perowskitu. W ten sposób można uzyskać najbardziej powtarzalne pomiary, próbka nie zdąży ulec degradacji, a właściwości perowskitu zostaną zachowane. Próbki mogą być przygotowane z roztworów, które zostały otrzymane kilka miesięcy przed planowaną krystalizacją próbki. Należy jednak pamiętać, że bezpieczniej jest używać do syntezy roztworów prekursorów perowskitów wykonanych maksymalnie miesiąc wcześniej. Wtedy jest pewność, że w tym czasie w roztworze nie powstały inne, niepożądane produkty reakcji chemicznej, które mogłyby zakłócić powstanie dwuwymiarowego kryształu perowskitu po krystalizacji.

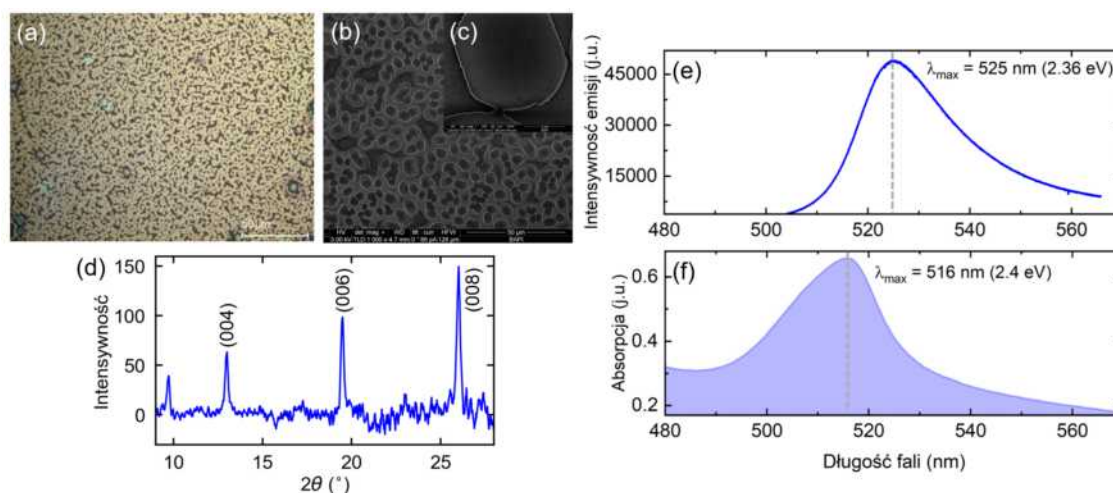
2.2.2 Polikrystaliczny perowskit BAPI

Syntezę kolejnego, dwuwymiarowego perowskitu - BAPI przeprowadzono w analogiczny sposób jak syntezę PEPI. Aby uzyskać 10% roztwór prekursorów perowskitu w komorze rękawicowej wymieszano następujące substraty: jodek n-butyloammoniumowy BAI - $C_4H_{10}NH_3I$ (zakupiony z Sigma Aldrich) ($M_{BAI} = 201,05$ g/mol; $m_{BAI} = 93,6$ mg) zmieszano z jodkiem ołowiu (PbI_2) ($m_{PbI_2} = 107$ mg) w stechiometrycznym stosunku molowym 2:1 i rozpuszczono w 2 ml rozpuszczalnika DMF:



Żółty, klarowny roztwór mieszało mieszadłem magnetycznym, w podwyższonej temperaturze około $50^\circ C$ na płycie grzewczej, do całkowitego rozpuszczenia składników. Krystalizację dwuwymiarowego, polikrystalicznego perowskitu BAPI przeprowadzono na lustrze dielektrycznym i szkiełku mikroskopowym w podobny sposób, jak opisano powyżej dla perowskitu PEPI. Otrzymane próbki poddano wstępnej charakteryzacji. Rysunek 2.6a przedstawia zdjęcie z mikroskopu optycznego próbki perowskitu BAPI. Widoczne są polikrystaliczne wyspy perowskitu, które tworzą nieciągłą warstwę materiału na szkłe. W przybliżeniu, które zaprezentowane jest na rysunkach 2.6b,c z mikroskopu SEM, widoczne są duże, podobnych rozmiarów polikrystaliczne płatki ułożone równolegle do podłoża. Ich rozmiar wynosi ok. $2\ \mu m - 4\ \mu m$. Dwuwymiarowość materiału (podobnie jak w przypadku perowskitu PEPI) potwierdza pomiar dyfrakcji rentgenowskiej. Widoczne refleksy, równo oddalone od siebie ((004), (006), (008)) świadczą o odbiciu promieniowania rentgenowskiego od kolejnych, równolegle ułożonych względem siebie warstw perowskitu BAPI (rysunek 2.6d). Podobnie jak perowskit PEPI, tak BAPI wykazuje silną emisję w temperaturze pokojowej. Wykonano analogiczne pomiary fotoluminescencji (próbka pobudzana była laserem pracy ciągłej 405 nm) i absorpcji, jak dla wspomnianego perowskitu PEPI. Maksimum emisji dla polikrystalicznego perowskitu BAPI wynosi 525nm (2,36 eV) (rysunek 2.6e), natomiast główny pik absorpcji tego materiału znajduje się przy 516 nm (2,40 eV) (rysunek 2.6f). Wartość przesunięcia Stokesa dla perowskitu BAPI wyniosła 41,20 meV.

Zaobserwowane własności materiału, takie jak: dwuwymiarowość w cienkiej warstwie materiału, silna emisja w temperaturze pokojowej oraz przekrywanie się pasm

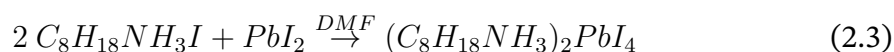


Rysunek 2.6: **Charakteryzacja polikrystalicznego perowskitu BAPI.** (a) Zdjęcie z mikroskopu optycznego przedstawiające polikrystaliczną powierzchnię perowskitu. (b) Zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego - przedstawiona skala 50 μm i powiększenie tego samego obszaru (c) ze skalą 2 μm. (d) Dyfrakcja rentgenowska perowskitu. Widma (e) fotoluminescencji i (f) absorpcji perowskitu BAPI.

fotoluminescencji i absorpcji pozwala na sklasyfikowanie materiału do dalszych badań we wnęce dielektrycznej i poszukiwań obserwacji silnego sprzężenia światło-materia.

2.2.3 Polikrystaliczny perowskit OCT

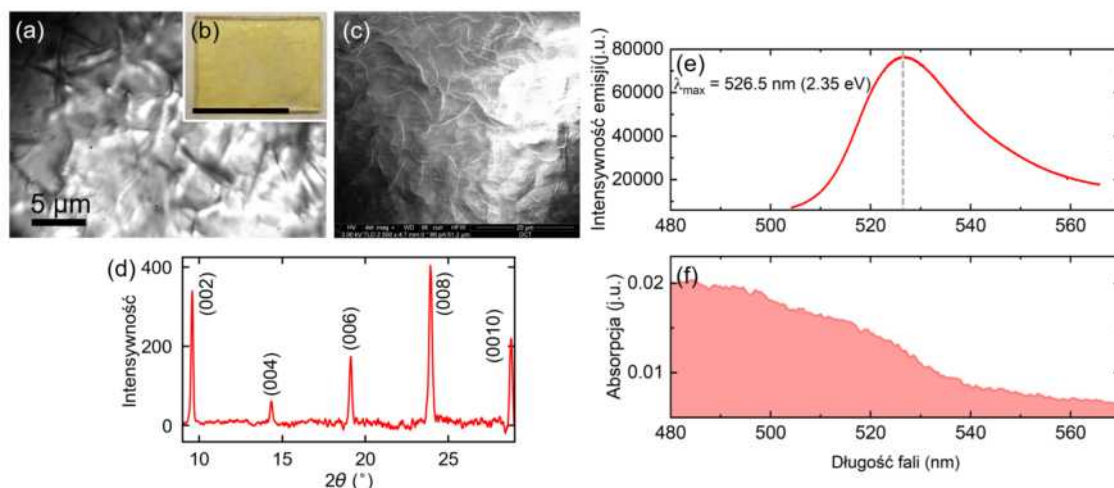
Hybrydowy, organiczno-nieroganiczny perowskit OCT, zawierający kation organiczny jodek n-octyloamoniowy (OAI), powstaje w procesie krystalizacji za pomocą powlekania obrotowego z roztworu prekursorów perowskitu (analogicznie jak PEPI i BAPI). Różnicą w stosunku do syntez wyżej wymienionych perowskitów jest wykorzystanie w procesie przygotowania roztworu prekursorów perowskitu innego kationu organicznego. W komorze rękawicowej jodek n-octyloamoniowy OAI - C₈H₁₈NH₃I (zakupiony z Sigma Aldrich) (M_{OAI} = 257,16 g/mol; m_{OAI} = 107,5 mg) zmieszano z jodkiem ołowiu (PbI₂) (m_{PbI₂} = 96 mg) w stechiometrycznym stosunku molowym 2:1 i rozpuszczono w 2 ml rozpuszczalnika DMF:



Otrzymany żółty roztwór (10%) mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w temperaturze ok. 50°C, na płycie grzewczej przez około 1 godzinę. Krystalizację perowskitu przeprowadzono na lustrze dielektrycznym i szkiełku mikroskopowym w analogiczny sposób, jak dla wyżej opisanych polikrystalicznych perowskitów. Roztwór prekursorów perowskitu rozprowadzono na uprzednio wyczyszczonym i zaktwowanym w plazmie tlenowej podłożu, za pomocą powlekania obrotowego. Następnie wykrystalizowano perowskit OCT umieszczając próbkę na płycie grzewczej w temperaturze 100°C przez 1 minutę.

Tak jak w przypadku perowskitów PEPI i BAPI podstawowa charakterystyka materiałów pozwoliła na określenie jakości wytworzonych struktur oraz ocenę możliwości integracji powstałego perowskitu do wnęki dielektrycznej. Dla perowskitu OCT

również wykonano podstawową charakterystykę obejmującą pomiary na mikroskopie optycznym, mikroskopie SEM, badania dyfrakcji rentgenowskiej oraz pomiar fotoluminescencji i absorpcji (rysunek 2.7). Zdjęcie przedstawiające powierzchnię wytworzonego materiału zostało zaprezentowane na rysunku 2.7a. Wykonano go w układzie doświadczalnym za pomocą obrazowania na kamerze CCD. Przedstawia polikrystaliczną powierzchnię perowskitu. Próbkę nie jest ciągła ani jednorodna na całej powierzchni. Nie ma też regularnych, powtarzających się obszarów materiału. Jednolodne rozprowadzenie roztworu prekursorów perowskitu OCT po powierzchni podłoża było niemożliwe, stąd widoczne są miejsca na próbce bez materiału (prześwity) (rysunek 2.7b). Słabą adhezję roztworu prekursorów perowskitu można zniwelować zmieniając podczas syntezy rozpuszczalnik. Zamiast użytego DMF należy zastosować mieszaninę rozpuszczalników DMSO (dimetylosulfotlenek) i DMF w stosunku 50:50, 30:70 lub 20:80 testując jakość wytworzonego materiału. Dzięki temu zabiegowi zwiększy się przyczepność rozprowadzanego roztworu po powierzchni lustra dielektrycznego czy też szkiełka mikroskopowego.



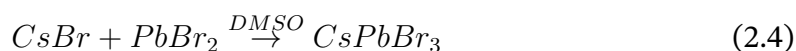
Rysunek 2.7: **Charakteryzacja polikrystalicznego perowskitu OCT.** (a) Zdjęcie na kamerze CCD z obrazowania za pomocą obiektywu w układzie doświadczalnym przedstawiające polikrystaliczną powierzchnię perowskitu. (b) Zdjęcie próbki perowskitu OCT z zaznaczoną podziałką wynoszącą 1 cm. (c) Zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego ze skalą 20 μm . (d) Dyfrakcja rentgenowska perowskitu. Widma (e) fotoluminescencji i (f) absorpcji perowskitu OCT.

Rysunek 2.7c przedstawia zdjęcie z mikroskopu SEM. Powierzchnia próbki wygląda bardzo podobnie jak ta zaprezentowana na rysunku 2.7a. Jasny obszar na próbce wynikał z szybkiego ładowania się materiału pod mikroskopem pod wpływem działania wiązki elektronowej. Skutkiem tego rozjaśniony obszar uległ zniszczeniu. Otrzymana próbka perowskitu OCT pomimo iż, nie wykazywała pełnej ciągłości materiału na powierzchni podłoża, to zachowała swoje właściwości dwuwymiarowe podobnie jak perowskity PEPI i BAPI. Dowodem na równoległe ułożenie organicznie-nieorganicznych warstw w powstałym materiale, jest pomiar dyfrakcji rentgenowskiej i zaznaczone, równo oddalone od siebie refleksy pochodzące od kolejnych warstw materiału (rysunek 2.7d). Perowskit OCT również wykazuje silną emisję w temperaturze pokojowej. Widmo fotoluminescencji przedstawione na rysunku 2.7e ukazuje maksimum emisji w 526,5 nm (2,35 eV). Próbkę pobudzana była nierezonansowo za pomocą lasera pracy ciągłej o długości fali 405 nm. Pomiar absorpcji materiału wyko-

nano po kilku miesiącach od wykonania próbki i spodziewane maksimum w okolicy 515 nm [99] zanikło z powodu zniszczenia próbki (rysunek 2.7f).

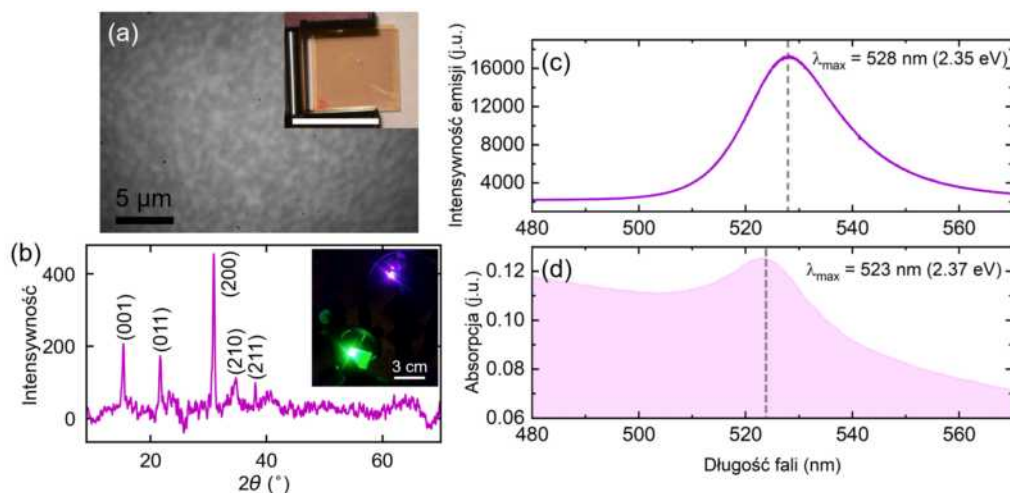
2.2.4 Polikrystaliczny perowskit CsPbBr₃

Roztwór prekursorów nieorganicznego perowskitu CsPbBr₃ syntezowano w komorze rękawicowej w atmosferze argonu, bazując na informacji przedstawionej w publikacji [129]. Do fiolki zawierającej mieszało magnetyczne wsypano zakupione z Sigma Aldrich: 86,6 mg CsBr ($M_{CsBr} = 212,81$ g/mol) oraz 149,4 mg PbBr₂ ($M_{PbBr_2} = 367,01$ g/mol). Następnie wleto 0,858 ml (944 mg) rozpuszczalnika DMSO (dimetylosulfotlenek, $\rho_{DMSO} = 1,1$ g/cm³, $M_{DMSO} = 78,13$ g/mol):



Roztwór pozostawiono na 2 godziny na płycie grzewczej w temperaturze 50°C z włączonym mieszaniem. Otrzymany roztwór był przezroczysty i jego zabarwienie nie zmieniało się po wyjęciu z komory rękawicowej. Stężenie roztworu wynosiło 20%. Dodatkowo wykonano roztwór 10%, gdzie do odmierzzonego 0,5 ml bazowego roztworu prekursorów perowskitu CSPbBr₃ dolano 0,5 ml rozpuszczalnika DMSO. Krystalizację perowskitu przeprowadzono na szkiełkach mikroskopowych o wymiarach 2,5 cm × 2,5 cm oraz na lustrze dielektrycznym. Wcześniej podłoża dokładnie wyczyszczono oraz zaktywowano przez 5 minut w plazmie tlenowej. 40 µl roztworu CsPbBr₃ (20% lub 10%) nakropiono na szkiełko/lustro dielektryczne w trybie statycznym (bez włączonego powlekacza obrotowego); rozwirowano przez 30 sekund przy prędkości 3000 obrotów/min. Próbkę wygrzewano 2 minuty w 60°C, a następnie w 120°C przez 10 minut. W ten sposób otrzymano polikrystaliczną warstwę perowskitu CsPbBr₃, której obraz otrzymany na kamerze CCD układu doświadczalnego przedstawia rysunek 2.8a. Zdjęcie próbki wykryształizowanej na szkło, umieszczonej w uchwycie, zostało przedstawione w pomniejszeniu, na rysunku 2.8a. Potwierdzeniem otrzymania prawidłowego rodzaju perowskitu CsPbBr₃ jest pomiar dyfrakcji rentgenowskiej, która ukazuje refleksy zgodne z literaturą [130] (rysunek 2.8b). W pomniejszeniu na rysunku 2.8b widać zdjęcie z układu doświadczalnego prezentujące pobudzenie laserem pracy ciągłej 405 nm próbki, z rysunku 2.8a. Widać silną, zieloną emisję z perowskitu, która rozświetla całą próbkę. Rysunek 2.8c przedstawia widmo fotoluminescencji perowskitu CsPbBr₃ z zaznaczonym maksimum emisji na 528 nm (2.35 eV). Widmo absorpcji perowskitu z głównym pikiem na 523 nm (2,37 eV) zostało zaprezentowane na rysunku 2.8d. Przesunięcie Stokesa dla próbki perowskitu CsPbBr₃ wyniosło 22,4 meV.

Cechami wspólnymi opisywanych w tym podrozdziale syntez perowskitów PEPI, BAPI, OCT i CsPbBr₃ jest łatwość, powtarzalność i szybkość przygotowywania polikrystalicznych warstw. Syntezy zazwyczaj są jednoetapowe, niewymagające skomplikowanej aparatury chemicznej, a jedynie dostępu do komory rękawicowej. Ze względu na wysoką wrażliwość substratów wykorzystywanych w reakcji, konieczne jest korzystanie z komory. Roztwory prekursorów perowskitów nie są już tak wrażliwe na warunki atmosferyczne, jak wspomniane substraty i krystalizację perowskitów można wykonywać na powietrzu, pod wyciągiem. Otrzymane polikrystaliczne perowskity charakteryzują się silną emisją w temperaturze pokojowej. Otrzymane warstwy osiągały zazwyczaj grubość ok. 60 nm, stąd, w tak cienkich warstwach ich wydajność emisji jest zaskakująco wysoka. Dodatkową zaletą tych materiałów jest przekrywanie



Rysunek 2.8: **Charakteryzacja polikrystalicznego perowskitu CsPbBr₃**. (a) Zdjęcie na kamerze CCD z obrazowania za pomocą obiektywu w układzie doświadczalnym przedstawiające polikrystaliczną powierzchnię perowskitu. W pomniejszeniu przedstawione zdjęcie próbki CsPbBr₃ w uchwycie z podziałką wynoszącą 2,5 cm. (b) Dyfrakcja rentgenowska perowskitu. W pomniejszeniu zdjęcie silnej emisji próbki (kolor zielony) podczas pomiaru w układzie doświadczalnym. Próbkę pobudzana była laserem pracy ciągłej (405 nm). Widma (c) fotoluminescencji i (d) absorpcji polikrystalicznej warstwy perowskitu CsPbBr₃.

się pasm emisji i absorpcji, co pozwala na recykling fotonów we wnętrzu dielektrycznej i potencjalną obserwację silnego sprzężenia (więcej o zjawiskach w rozdziale 3. Reżim silnego sprzężenia i kondensacji polarytonowej w temperaturze pokojowej).

2.3 Monokrystaliczne perowskity PEPI, PEPI-F, CsPbBr₃

2.3.1 Monokryształy PEPI

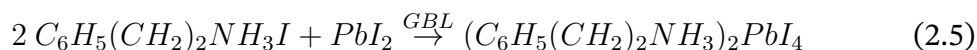
Syntezę hybrydowych monokryształów perowskitów przeprowadza się metodą krystalizacji wspomaganej parą antyrozpuszczalnika [131, 132, 72]. Syntezę perowskitu PEPI (w analogiczny sposób można otrzymać monokryształy BAPI i OCT) rozpoczyna się od sporządzenia roztworu bazowego prekursorów hybrydowego perowskitu w komorze rękawicowej, w atmosferze argonu. W tym celu w fiolce o objętości ok. 4 ml z mieszadłem magnetycznym miesza się w stosunku molowym 2:1:

- proszek PEAI ($C_6H_5(CH_2)_2NH_3I$) - jodek fenyloamoniowy ($M = 249$ g/mol, $m_{PEAI} = 488$ mg)
- granulki PbI_2 - jodku ołowiu ($M = 461$ g/mol, $m_{PbI_2} = 461$ mg).

Materiały te na uprzednio wytarowanej wadze wsypuje się do pojemnika za pomocą szerszej końcówki szklanej, jednorazowej pipety Pasteura. Proszki do syntezy perowskitów są silnie elektrostatyczne, a korzystanie z wielorazowych szpatulek niesie ryzyko wprowadzenia dodatkowych zanieczyszczeń. Materiały te rozpuszcza się w rozpuszczalniku gamma-butyrolaktonie (γ -butyrolakton, GBL) ($\rho_{GBL} =$

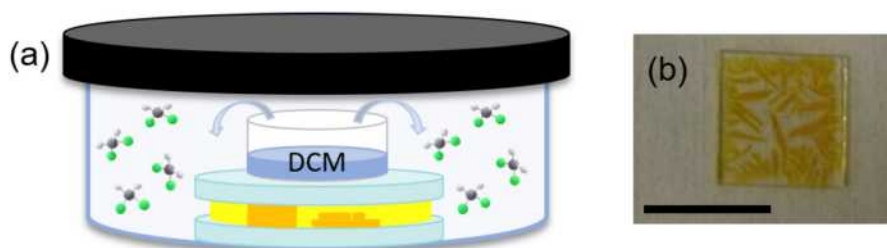
2.3. MONOKRYSTALICZNE PEROWSKITY PEPI, PEPI-F, CSPBBR₃

1,13 g/cm³, $M_{GBL} = 86,09$ g/mol, $V_{GBL} = 1$ ml). Zapis reakcji chemicznej syntezy przedstawiony jest poniżej:



Roztwór prekursorów miesza się na płycie grzewczej z mieszadłem magnetycznym przez 15 minut w temperaturze 70°C. W rezultacie otrzymuje się jasnożółty, klarowny roztwór prekursorów perowskitu PEPI. Fiolkę z gotowym roztworem owija się folią aluminiową w celu ograniczenia dostępności do promieniowania słonecznego. Do wspomnianej syntezy najlepiej korzystać z odczynników zakupionych z: Greatcell solar (PEAI) oraz Alfa-Aesar (PbI₂). Odczynniki zakupione z wymienionych firm są sprawdzone i mają największą czystość. Ponadto PbI₂ z firmy Alfa-Aesar ma tę zaletę, że jest w postaci pomarańczowych granulek, ponieważ sproszkowany PbI₂ zazwyczaj może posiadać domieszki tlenku ołowiu (PbO₂), które nie są rozpuszczalne w DMF lub GBL. Roztwór można przechowywać w komorze rękawicowej przez około miesiąc. Potrzebną ilość do syntezy monokryształów perowskitu przelewa się do mniejszej fiolki i przenosi poza komorę rękawicową. Krystalizacja kontynuowana jest na powietrzu.

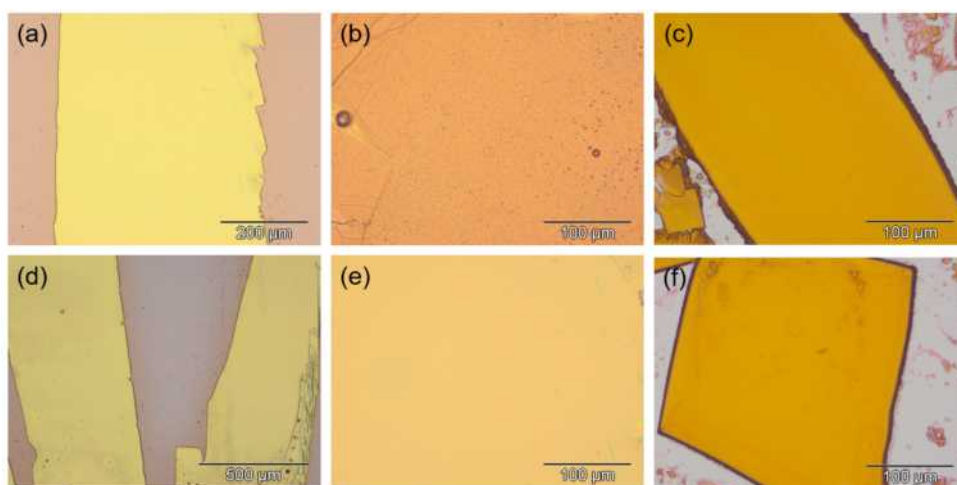
Szkiełka mikroskopowe do krystalizacji hybrydowych perowskitów czyści się roztworem pirania (mieszanina stężonego roztworów kwasu siarkowego H₂SO₄ i nadtlenku wodoru - H₂O₂ w stosunku 3:1), który służy do usuwania zanieczyszczeń organicznych na szkiełkach. Następnie przemywa się je izopropanolem i suszy pod sprężonym azotem. Jeśli docelowym podłożem będą lustra dielektryczne, wtedy trzeba odpowiednio je umyć, z zastosowaniem izopropanolu. Powierzchnia szkła i lusterek dielektrycznych jest chropowata, dzięki czemu podczas krystalizacji w małe przestrzenie polikrystalicznej warstwy podłoża trafia roztwór perowskitu, w których zostaną zapoczątkowane zarodki krystalizacji dużych, płaskich kryształów.



Rysunek 2.9: **Schemat syntezy monokryształów perowskitu PEPI.** (a) Schemat przebiegu krystalizacji kryształów w atmosferze antyrozpuszczalnika. (b) Wykrystalizowane kryształy perowskitu pomiędzy dwoma szkiełkami (skala: 2,5 cm).

Krystalizacja monokryształów perowskitów odbywa się pod wyciągiem, w powietrzu, w teflonowych słoiczkach, gdzie na ich dnie umieszcza się oczyszczone podłoże (szklane lub lustro dielektryczne) o rozmiarach 2,5 cm × 2,5 cm (szkło) lub 2,5 cm × 1,5 cm (lustro dielektryczne) (rysunek 2.9a). Nie wykonuje się syntezy w szklanych słoiczkach, ponieważ nie są szczelne i mają dostęp do światła. Następnie 2 µl–5 µl (w zależności od rozmiaru podłoża) roztworu prekursorów perowskitu nakrapla się na podłoże i od razu przykrywa się drugim szkiełkiem/DBR. Pęsetą dociska się szkiełka w celu jak najlepszego rozprowadzenia roztworu po powierzchni podłoża. Delikatnie rozsuwa się szkiełka, tak aby miały z dwóch stron wystające milimetrowe przestrzenie w celu łatwiejszego rozklejenia szkiełek po krystalizacji. Na wierzch

ułożonych warstwowo dwóch podłoży z roztworem wkłada się mały pojemnik teflonowy zawierający ok. 1,5 ml antyrozpuszczalnika DCM (dichlorometanu). Słoiczek teflonowy zamyka się szczelnie nakrętką bez przesuwania zawartości, przykrywa folią aluminiową (aby zniwelować dostęp do światła) i pozostawia na 12 godzin do krystalizacji w atmosferze antyrozpuszczalnika. Po tym czasie między dwoma podłożami pojawiają się milimetrowe kryształy o grubości od kilku do kilkunastu mikrometrów. Sklejone szkiełka z kryształami perowskitu przenosi się na niepylącą chusteczkę i ocenia jakość wykrystalizowanych kryształów (rysunek 2.9b). Pęsetą rozkleja się podłoża i w ten sposób otrzymuje się dwie próbki z wykrystalizowanymi monokryształami perowskitu. Podłoża ze strukturami przedmuchuje się sprężonym azotem (z pistoletu), tak aby antyrozpuszczalnik nie dostał się pomiędzy wykrystalizowane kryształy. Jeśli na próbkach są obecne jeszcze krople rozpuszczalnika, należy umieścić je na płycie grzewczej w celu usunięcia jego resztek. Próbkę wygrzewa się przez 10 min w temperaturze 80°C. Obserwując kryształy perowskitu na płycie grzewczej widoczna jest zmiana koloru brzegów kryształów z żółtego na pomarańczowy. Skok temperatury powoduje przesunięcie się ułożenia części organicznej perowskitu i tym samym przesuwają się jego widmo emisji w stronę dłuższych fal światła (tzw. efekt termochromowy). Jest to zjawisko charakterystyczne dla perowskitów i w pełni odwracalne. Po 10 min wyłącza się płytę grzewczą i pozwala próbkom powoli schłodzić się na płycie do temperatury pokojowej. Powolne ochładzanie jest istotne, ponieważ kiedy zwiększa się temperaturę w kryształach rozprężają się wiązania łączące część nieorganiczną perowskitu. Aby nie doprowadzić do szoku termicznego próbki lub jej degradacji wynikającej ze zbyt szybkiego ochładzania, należy stopniowo zmniejszać temperaturę. Gotowe próbki wstępnie charakteryzuje się na mikroskopie optycznym oceniając jakość, czystość, wielkość wykrystalizowanych perowskitów (rysunek 2.10). Najlepszą, morfologiczną jakość mają kryształy świeże, tuż po krystalizacji. Przykładem są zdjęcia na rysunku 2.10a,c,e,f. Kryształy mają płaską powierzchnię, bez defektów. Gdziekolwiek zdarzają się miejsca z uskokami, pęknięciami które świadczą o rozerwaniu kryształu w czasie rozklejania szkiełek, a bąbelki/kropki są odciskiem od górnej warstwy podłoża przykrywającego kryształ (rysunek 2.10b,d).

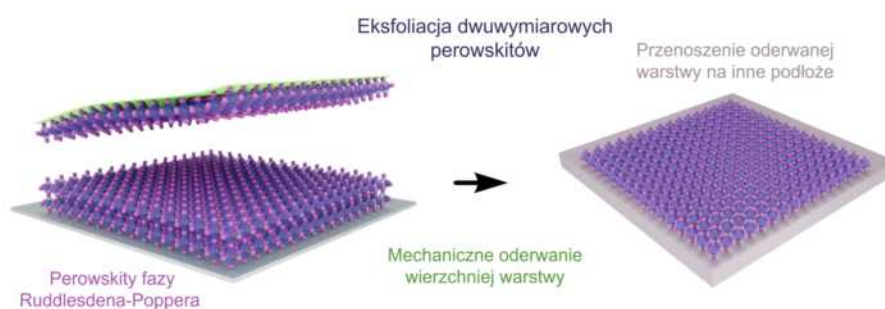


Rysunek 2.10: **Monokryształy perowskitu PEPI.** (a–f) Zdjęcia z mikroskopu optycznego monokryształów perowskitu PEPI, wykrystalizowanych na podłożu szklanym.

2.3.2 Eksfoliacja hybrydowych perowskitów

Eksfoliacja hybrydowych perowskitów (ang. exfoliation - złuszczenie, ścienianie, odwarstwianie) jest procesem delikatnego oddzielania warstw monokryształów, których kolejne warstwy organiczno-nieorganiczne związane są słabymi oddziaływaniami międzywarstwowymi - van der Waalsa. Proces ten jest podobny do eksfoliacji grafenu z grafitu i ścieniania cienkich warstw dichalkogenków metali przejściowych [133]. Eksfoliacja pozwala na kontrolowanie wielkości monokryształów, a także na uzyskanie cienkich warstw, które mają specyficzne właściwości, a są nieosiągalne w przypadku grubszych kryształów.

Proces eksfoliacji perowskitów można przeprowadzić poprzez delikatne oddzielanie warstw perowskitu przy użyciu różnych technik, takich jak: zastosowanie taśmy (tzw. ang. scotch-tape), ultradźwięków, ścierania mechanicznego lub sonikację [134]. W rezultacie uzyskuje się bardzo cienkie kryształy perowskitów organiczno-nieorganicznych, które są nazywane hybrydowymi, dwuwymiarowymi perowskitami. W tej pracy do procesu mechanicznej eksfoliacji monokryształów perowskitów wykorzystano taśmę SPV 224PR-M Nitto Tape (W = 100 mm, L = 10 m). Z niej wycina się kilka małych, prostokątnych tasemek (o długości ok. 2 cm i szerokości 0,5 cm). Klejący obszar wyciętego paska dotyka się czystą szpatułką kilka razy na powierzchni czystego szkiełka, w celu zmniejszenia przyczepności taśmy.

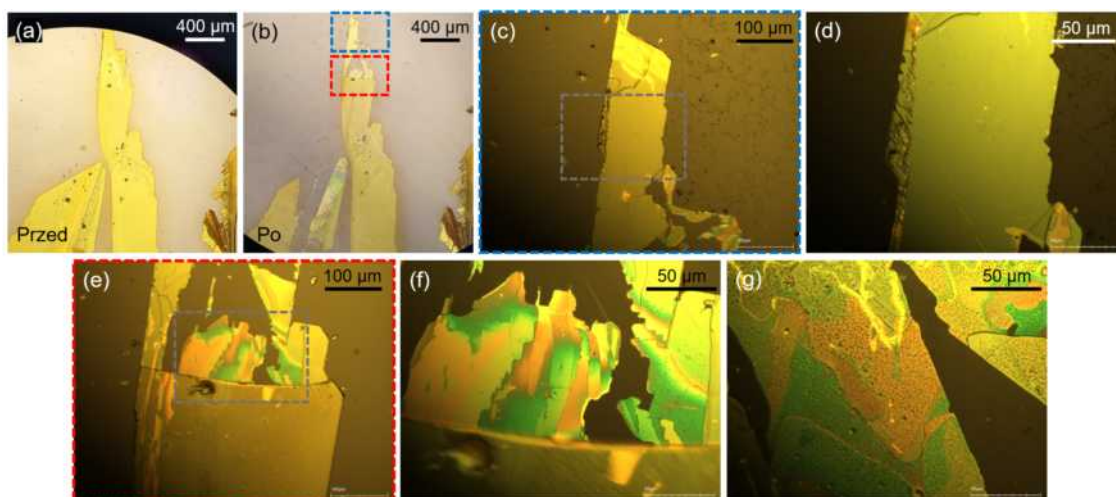


Rysunek 2.11: **Procedura eksfoliacji perowskitu.** Odrywanie wierzchnich warstw dwuwymiarowego perowskitu fazy Ruddlesdena-Poppera przy użyciu taśmy i przeniesienie ich na podłoże. Rysunek wykonał dr R. Mirek.

Prostokątną tasemkę przykleja się do skrawka wybranej części wykrystalizowanego perowskitu. Taśmę delikatnie dotyka się palcem do kryształu i odrywa szybkim ruchem [135] (rysunek 2.11). Taka eksfoliacja jest przypadkowa, podczas niej może odrywać się cały kryształ, jednak czasem udaje się wyeksfoliować ładne tarasy (kryształy o ciągłej, ale skokowej zmianie grubości) lub nanometrowej grubości warstwy. Niemniej jednak jest to technika bardzo prosta, szybka, a łatwość syntezy i ilość kryształów perowskitów, która powstaje podczas krystalizacji pozwala na wiele prób wyeksfoliowania warstwy o konkretnej grubości. Możliwe jest również przeniesienie cienkich warstw perowskitu na wybrane podłoża. Jest to dosyć trudna procedura, ponieważ monokryształy silnie przyklejają się do taśmy. Kluczową rolę odgrywa podłoże, na którym ma zostać odłożony kryształ perowskitu. Powierzchnia jego musi być bardzo płaska i czysta (najlepiej, jeśli pod względem chemicznym jest podobna do perowskitu). Lustra dielektryczne są trudnymi podłożami do umieszczenia pojedynczego kryształu perowskitu, dlatego aby pomóc w ich przenoszeniu, modyfikuje się powierzchnię DBR osadzając cienką warstwę PMMA (poli(metakrylan metylu))

o grubości ok. 30-50 nm, które zwiększają powinowactwo do perowskitu, skutkiem czego powierzchnia staje się bardziej klejąca.

Po procesie eksfoliacji kryształy mają najlepszą jakość, dlatego po zerwaniu wierzchniej warstwy materiału warto wykonać podstawową charakteryzację (pomiar emisji, zdjęcia pod mikroskopem optycznym, itp.) na świeżych próbkach, czyli w ciągu ok. 2 godzin po zabiegu ścieniania warstw. Wizualnie powierzchnia kryształów jest bez defektów i bez widocznej degradacji warstwy pod wpływem światła, wody i powietrza.



Rysunek 2.12: **Monokryształy perowskitu PEPI po procesie eksfoliacji.** Zdjęcia monokryształów perowskitu PEPI wykonane przez obiektyw mikroskopu optycznego (a) przed i (b) po eksfoliacji. (c-g) Zdjęcia z mikroskopu optycznego. (c) Zdjęcie zbliżenia wyeksfoliowanego miejsca na kryształ, zaznaczonego niebieską ramką w punkcie (b). (d) Powiększenie miejsca zaznaczonego kolorem szarym w punkcie (c). (e) Zdjęcie zbliżenia na tarasy zaznaczone czerwona ramką w punkcie (b). (f) Powiększenie miejsca zaznaczonego kolorem szarym w punkcie (e). (g) Zdjęcie miejsca kryształu perowskitu, gdzie tarasy wysokościowe kryształu powstały samoczynnie podczas syntezy.

Zdjęcia przedstawiające kryształy podczas procesu eksfoliacji przedstawia rysunek 2.12. Na zdjęciu 2.12a przedstawiony jest monokryształ PEPI przed eksfoliacją. Zaprezentowany kryształ jest dobrej jakości - widoczne są jednorodne, gładkie powierzchnie monokryształu. Obecne są również uskoki, pęknięcia, bąble, które również mogą powstawać podczas krystalizacji perowskitu pomiędzy dwoma szkiełkami. Z kolei rysunek 2.12b przedstawia ten sam monokryształ, ale po procesie eksfoliacji. Widoczne są ubytki kryształu (w górze zdjęcia i na lewym dolnym rogu). Monokryształy oderwano taśmą szczególnie w miejscach, gdzie były obecne pęknięcia. Dodatkowo widoczne są kryształy o różnej grubości (różnica kolorystyczna - tęcze kolory świadczą o różnej wysokości kryształów; dla coraz cieńszych kryształów kolor przechodzi od niebieskiego do szarego, grubsze są koloru czerwonego i pomarańczowego). Wprawne oko dostrzeże różnice kolorystyczne pod mikroskopem optycznym otrzymanych warstw na danym podłożu i może określić orientacyjną grubość perowskitu. Docelowo wysokość/grubość kryształów mierzy się za pomocą profilometru lub mikroskopii sił atomowych (ang. Atomic Force Microscopy, AFM). Szczególnie interesujące są obszary kryształów zaznaczone ramkami o kolorach: niebieskim i czerwonym. Zbliżenie na niebieską ramkę jest zaprezentowane na rysunku 2.12c. Na tym zdjęciu widać czystą, płaską powierzchnię kryształu, bez oznak degradacji.

Potwierdzeniem tego jest powiększenie miejsca oznaczonego kolorem szarym (rysunek 2.12d). Kolejnym ciekawym miejscem na próbce jest obszar zaznaczony kolorem czerwonym na rysunku 2.12b, który w powiększeniu jest przedstawiony na rysunku 2.12e. Widoczne są charakterystyczne tarasy o różnych kolorach, przedstawiające różnej grubości, wybrane miejsca na monokryształ perowskitu. Powierzchnia tych tarasów również jest czysta i płaska, co świadczy o tym, że metoda eksfoliacji nie tylko służy do zmniejszania wymiarowości struktur perowskitowych, ale także pozwala na oczyszczenie powierzchni kryształu zdegradowanej warunkami atmosferycznymi. Przybliżenie wspomnianego miejsca ilustruje rysunek 2.12f. Porównując jakość powierzchni wyeksfoliowanych warstw, warto odnieść się do naturalnie wytworzonych tarasów podczas krystalizacji perowskitu (rysunek 2.12g), na powierzchni których występują liczne czarne kropki, bąble wynikające z postępującego procesu degradacji. Warto zwrócić uwagę na zdjęcia 2.12d i 2.12f, gdyż są wykonane w tej samej skali. Na nich wyraźnie widać, jak prezentuje się powierzchnia kryształu po eksfoliacji rysunek 2.12d, a jak powierzchnia po kilku dniach od syntezy (rysunek 2.12g). Nie oznacza to, że wszystkie monokryształy perowskitu starzeją się w tym samym czasie. Wszystko zależy m.in. od: warunków przygotowywania syntezy materiału, jakości użytych odczynników chemicznych, podłoża, na którym dokonywana jest krystalizacja, warunków przechowywania monokryształów oraz od pory roku, w której wykonuje się syntezę (wpływ mają przede wszystkim wilgotność powietrza oraz nasłonecznienie, które zmieniają się w zależności od pory roku).

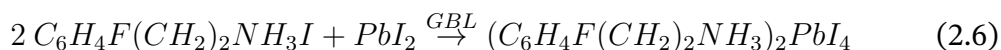
Przedstawiony proces eksfoliacji jest wykorzystywany do zmniejszania wymiarowości tylko dwuwymiarowych, hybrydowych perowskitów organiczno - nieorganicznych fazy RP. Perowskity nieorganiczne związane są silnymi wiązaniami jonowymi, których nie można rozerwać w procesie mechanicznej eksfoliacji.

2.3.3 Monokryształy PEPI-F

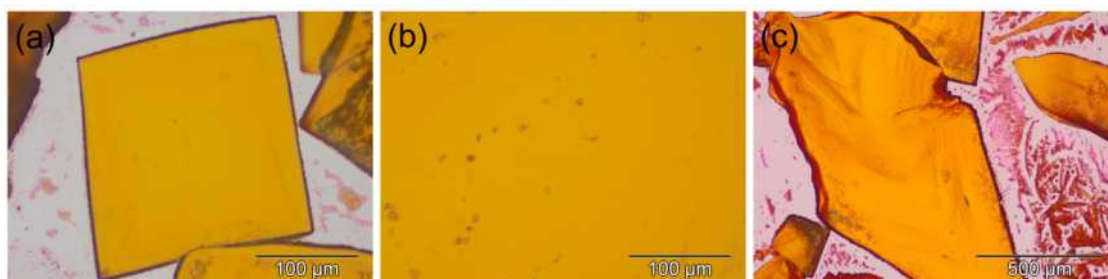
Kolejny syntezowany, nowy rodzaj dwuwymiarowego perowskitu zawiera silnie elektroujemny atom fluoru, który związany jest z pierścieniem benzenowym łańcucha organicznego w pozycji *para*. Fluorowany, hybrydowy perowskit PEPI-F [107] otrzymuje się w wyniku analogicznej syntezy i krystalizacji przedstawionej w podrozdziale: Synteza monokryształów PEPI. Jediną różnicą w syntezie jest zastosowany inny kation organiczny (w tym przypadku PEAI-F) oraz inna wartość docelowego stężenia molowego roztworu prekursorów perowskitu.

Wprowadzenie atomów fluoru do roztworu prekursorów perowskitu powoduje niedopasowanie sieciowe wzdłuż każdego z kierunków osi wzrostu kryształu [136]. Oddziaływania pomiędzy kationami organicznymi a anionami nieorganicznymi, a w szczególności obecność kierunkowych wiązań wodorowych z udziałem kationów organicznych i halogenu (fluoru, tutaj w pozycji *para*), ma znaczący wpływ na strukturę perowskitu oraz powoduje skoordynowane zniekształcenie strukturalne. Fluor jest odpowiedzialny za zniekształcenie w płaszczyźnie oktaedru $[PbI_6]^{2-}$. Poza występowaniem asymetrii w płaszczyźnie (ang. in-plane) i poza nią (ang. out of plane), gdzie współczynniki załamania światła powodują rozszczepienie TE-TM wraz z rosnącym wektorem falowym; występuje dodatkowa asymetria pomiędzy współczynnikami załamania światła wzdłuż wektora falowego k_x . To powoduje całkowite złamanie cylindrycznej symetrii pasm energii polarytonu. Zjawisko to zostanie zaprezentowane w dalszej części pracy.

Przygotowuje się 0,5 M bazowy roztwór prekursorów hybrydowego perowskitu PEPI-F w komorze rękawicowej (w atmosferze argonu) poprzez rozpuszczenie granulek PbI_2 - jodku ołowiu ($M = 461$ g/mol, $m_{PbI_2} = 230,5$ mg; zakupionego z Alfa Aesar) i jodku 4-fluorofenetyloamoniowego (PEAI-F) - $C_6H_4F(CH_2)_2NH_3I$ ($M = 267$ g/mol, $m_{PEAI-F} = 267$ mg; zakupionego z Greatcell Solar Materials) (w stosunku molowym 1:2) w 1 ml γ -butyrolaktonie. Roztwór miesza się w $70^\circ C$ przez 1 godzinę, w celu dokładnego rozpuszczenia zastosowanych substratów. Zapis przeprowadzonej reakcji prezentuje równanie:



Dwuwymiarowe monokryształy perowskitu następnie uzyskuje się przy użyciu metody krystalizacji wspomaganej parami antyrozpuszczalnika, w następujący sposób: wewnątrz teflonowego słoiczka umieszcza się uprzednio wyczyszczone podłoże (szkiełko/lustro dielektryczne) i na nie nakrapla się $2\ \mu l$ – $3\ \mu l$ bazowego roztworu; następnie przykrywa drugim podłożem. Małą fiolkę zawierającą 2 ml dichlorometanu (antyrozpuszczalnika) umieszcza się na górnym podłożu wewnątrz słoiczka. Pojemnik zamyka się szczelnie nakrętką i pozostawia na 12 godzin w temperaturze pokojowej. W tym czasie kryształy wzrastają pomiędzy podłożami, w nasyconym środowisku antyrozpuszczalnika. Po tym czasie otrzymuje się wykrystalizowane kryształy perowskitu o wielkości około kilku milimetrów oraz o grubości od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. Monokryształy PEPI-F wykazują większą odporność na wilgotność powietrza i fotodegradację niż perowskit PEPI, ze względu na obecność hydrofobowego kationu PEA-F [137]. Zdjęcia z mikroskopu optycznego otrzymanych, wykrystalizowanych monokryształów perowskitu PEPI-F przedstawia rysunek 2.13.



Rysunek 2.13: **Monokryształy perowskitu PEPI-F.** (a–c) Zdjęcia z mikroskopu optycznego monokryształów perowskitu PEPI-F wykrystalizowanych na lustrze dielektrycznym.

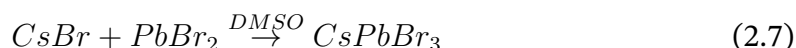
2.3.4 Monokryształy $CsPbBr_3$

Kontrolowana synteza pod względem grubości nieorganicznego perowskitu $CsPbBr_3$ sprawia wiele problemów, ponieważ oczekiwany rezultat nie jest łatwy do osiągnięcia, jak w przypadku hybrydowych perowskitów (brak możliwości eksfoliacji warstw, silne wiązania jonowe wiążące molekuly w nieorganicznym perowskicie ograniczają elastyczność i możliwość łatwego formowania się kryształów o zadanej grubości i strukturze krystalograficznej). Sposobem na pokonanie tego wyzwania jest zastosowanie polimerowego szablonu (ang. template) z polidimetylosiloksanu (PDMS) i krystalizacja perowskitu w ograniczonej przestrzeni. Dokładniejszy opis kontrolowanej krystalizacji monokryształów w szablona-

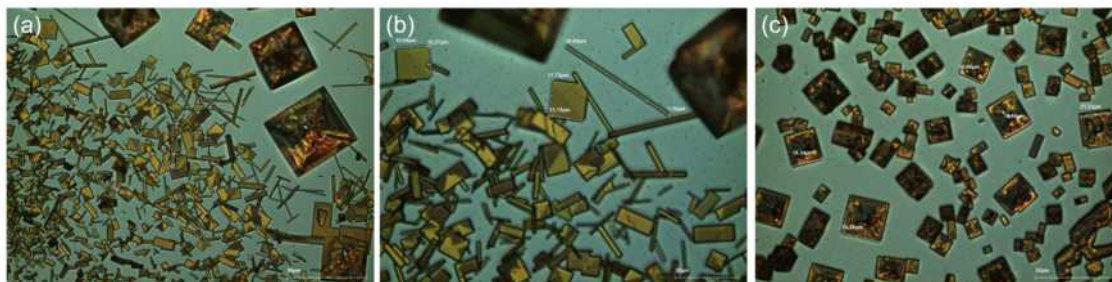
2.3. MONOKRYSTALICZNE PEROWSKITY PEPI, PEPI-F, CSPBBR₃

z PDMS, zarówno dla nieorganicznego CsPbBr₃, jak i hybrydowych perowskitów został opisany w podrozdziale: Strukturyzowane perowskity - mikrodruty..

Do syntezy w szablonach niezbędne jest przygotowanie bazowego roztworu prekursorów nieorganicznego perowskitu CsPbBr₃. Przygotowuje się go w analogiczny sposób, jak dla polikrystalicznego perowskitu CsPbBr₃. Roztwór syntezowano w komorze rękawicowej w atmosferze argonu, gdzie do słóiczka zawierającego mieszało magnetyczne wsypano: 89,46 mg CsBr ($M_{CsBr} = 212,81$ g/mol, zakupione z Sigma Aldrich) oraz 154,14 mg PbBr₂ ($M_{PbBr_2} = 367,01$ g/mol, zakupione z Alfa Aesar). Następnie wlało 0,95 ml rozpuszczalnika DMSO, w celu uzyskania 0.42 M roztworu bazowego:



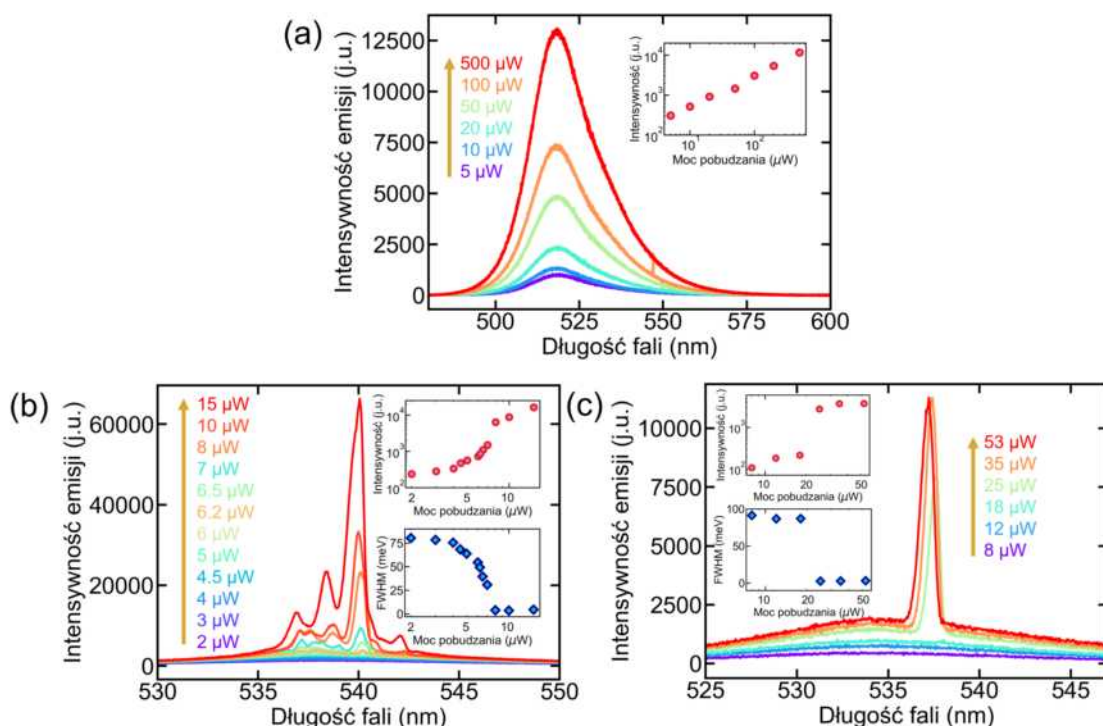
Roztwór pozostawiono na 2 godziny na płycie grzewczej, w temperaturze 80°C, z włączonym mieszaniem. Około 0,2 ml bezbarwnego roztworu odpipetowano do mniejszej fiolki i wyjęto z komory rękawicowej, w celu przeprowadzenia krystalizacji perowskitu w warunkach pokojowych, na powietrzu. Krystalizacja bez kontroli grubości perowskitu odbywa się poprzez nakroplenie na uprzednio wyczyszczone szkiełko mikroskopowe ok. 2 µl–3 µl roztworu prekursorów perowskitu CsPbBr₃. Próbkę pozostawia się i czeka na efekt krystalizacji przez dwa dni w temperaturze ok. 2°C i przez jeden dzień w temperaturze pokojowej. Na powierzchni szkiełka pojawiają się różnych kształtów (w większości kwadraty i prostokąty) kryształy perowskitu CsPbBr₃ (rysunek 2.14). Taki sposób syntezy jest nieefektywny przy późniejszym wykorzystaniu kryształów do integracji we wnętrza dielektryczne z powodu braku kontroli grubości materiału oraz ilości syntezowanych kryształów trudnych do odseparowania.



Rysunek 2.14: **Monokryształy perowskitu CsPbBr₃**. (a–c) Zdjęcia z mikroskopu optycznego perowskitu CsPbBr₃ powstałego w procesie krystalizacji.

Wytworzone monokryształy perowskitu CsPbBr₃ poddano charakterystyce emisji. Wybrano monokryształy o płaskiej, regularnej powierzchni. Kryształy wykryzalizowane na szkiełku mikroskopowym pobudzano nierezonansowo laserem femtosekundowym (100 fs) o częstotliwości 5 kHz i długości fali światła 420 nm. Średnica plamki pobudzającej wynosiła ok. 10 µm. Zaobserwowano, że maksimum fotoluminescencji znajduje się przy 523 nm (rysunek 2.15a). Ponadto pomiar w zależności emisji od mocy pobudzania ujawnił liniowy wzrost intensywności fotoluminescencji. Zbadano dodatkowo dwa miejsca na defektach monokryształów perowskitu. Zaobserwowano laserowanie z monokryształów w temperaturze pokojowej (rysunek 2.15b,c). Drugie z badanych miejsc ujawniło laserowanie z obszaru o wielu minimach potencjału, które silnie emitowały światło o różnej energii w zakresie 536–543 nm. Interpretowany

główny pik emisji przy 540 nm w miarę wzrostu pobudzenia przesuwają się ku krótszym długościom fal światła, a ponadto wykazuje nieliniową zależność i gwałtowny spadek szerokości połówkowej, w miarę wzrostu mocy pobudzenia (pomniejszone wykresy na rysunku 2.15b). Próg laserowania dla miejsca drugiego, to $P_{exc} = 7 \mu\text{W}$. Trzecie miejsce wykazuje pojedynczy pik emisji, a w miarę zwiększania się mocy pobudzenia pik laserowania z perowskitu CsPbBr_3 przesuwają się ku czerwieni, prawdopodobnie ze względu na proces ponownej absorpcji [138]. W tym przypadku maksimum pik emisji, znajduje się przy 537 nm. Badany obszar wykazuje własności nieliniowe w zależności intensywności emisji w miarę wzrostu mocy pobudzenia, a szerokość połówkowa głównego pik emisji gwałtownie maleje po przekroczeniu mocy progo ($P_{th} = 25 \mu\text{W}$).



Rysunek 2.15: **Emisja i laserowanie z monokryształów perowskitu CsPbBr_3 .** (a–c) Zależność intensywności emisji od długości fali światła dla kilku mocy pobudzenia na różnych miejscach na próbce. (a) Na pomniejszonym wykresie przedstawiono liniową zależność intensywności emisji od mocy pobudzenia. Laserowanie: (b) z kilku minimum potencjału oraz (c) z pojedynczego minimum potencjału. (b–c) Na pomniejszonych wykresach obu rysunków przedstawiono nieliniowe zachowanie intensywności emisji i malejącą szerokość połówkową (FWHM) w zależności od mocy pobudzenia.

Badania fotoluminescencji potwierdziły założenia, że monokryształy perowskitu CsPbBr_3 wykazują silną emisję w temperaturze pokojowej, a ponadto pomiar emisji w miarę zwiększającej się mocy pobudzenia na miejscach z defektami ukazuje nieliniowe własności układu, takie jak laserowanie z monokryształów. Aby uzyskać nierównowagową kondensację polarytonową należy takie monokryształy umieścić we wnęce optycznej. W tym celu konieczne jest przygotowanie perowskitu CsPbBr_3 o kontrolowanej grubości i szerokości. Krystalizacja takich monokryształów w szablonach z PDMS została opisana w dalszej części rozprawy; w podrozdziale: 2.6 Strukturyzowane perowskity - mikrodruty.

2.4 Polikrystaliczne, domieszkowane perowskity Mn:PEPI

Domieszkowanie jonami manganu hybrydowych perowskitów pozwala na uzyskanie materiałów o nowych właściwościach elektrochemicznych, magnetycznych oraz takich, które mogą zwiększyć przewodność elektronową [139]. Wytworzenie nowych półprzewodnikowych materiałów, wykazujących właściwości magnetyczne i jednocześnie posiadające wydajną emisję, pozwoli na zastosowanie ich w fotowoltaice, laserach, czy w magnetycznych pamięciach i urządzeniach spintronicznych. Głównym celem syntezy, jak i badań nad domieszkowanymi manganem perowskitami PEPI, było zwiększenie stabilności perowskitu (zwiększenie odporności na wilgotność i warunki atmosferyczne [140]), potencjalną możliwość przesunięcia emisji perowskitu w stronę niższych energii [141] oraz odkrycie nowych efektów fizycznych w tym materiale, w szczególności w polu magnetycznym [136]. Do tej pory w literaturze przeprowadzono jedną syntezę polikrystalicznego perowskitu PEPI domieszkowanego 1% jonów manganu [139], na którym zaobserwowano, że możliwa jest kontrola polaryzacji kołowej w strukturze takiego perowskitu. Domieszka manganu okazała się jednak niewystarczająca, aby zaobserwować zjawisko rozszczepienia Zeemana (udało zmierzyć się niewielkie rozszczepienie w wysokich polach magnetycznych ok. 23 T). Badania na temat syntezy i właściwości domieszkowanych perowskitów autorka pracy wykonywała równolegle wraz z powstającą pracą [139].

Syntezę roztworów prekursorów perowskitów o różnej koncentracji manganu (zawartość procentowa stosunku ołowiu do manganu) przeprowadza się w komorze rękawicowej. Sporządza się bazowe roztwory: jodku manganu (II) MnI_2 , PEAI oraz PbI_2 . Wszystkie odczynniki zakupione były z Sigma-Aldrich. Do fiolek z proszkami jodków i PEAI wlewa się odpowiednią ilość rozpuszczalnika DMF tak, aby stężenie roztworu po zmieszaniu odpowiednich prekursorów wyniosło 20%:

- roztwór $MnI_{2(LOW)}$ = 30 mg + 0,5 ml DMF
- roztwór MnI_2 = 150 mg + 1,25 ml DMF
- roztwór PEAI = 416 mg + 2 ml DMF
- roztwór PbI_2 = 230,4 mg + 1,2 ml DMF

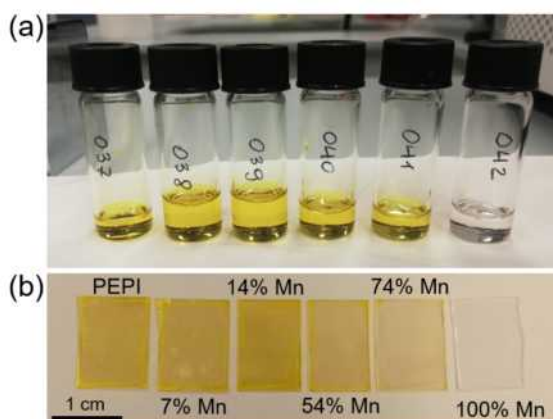
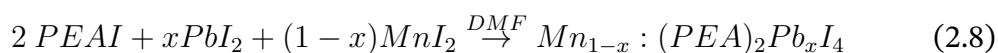
Roztwór oznaczony jako $MnI_{2(LOW)}$ zawiera bardzo małe stężenie jonów manganu w roztworze. Dzięki rozcieńczeniu roztworu MnI_2 , łatwiejsze jest odpipetowanie konkretnej objętości roztworu potrzebnego do uzyskania próbek perowskitu PEPI z niską zawartością jonów manganu.

W kolejnym kroku odpipetowuje się ustalone objętości uzyskanych roztworów, tak aby otrzymać roztwory prekursorów perowskitu PEPI domieszkowanego konkretną zawartością manganu. Tabela 2.1 przedstawia objętości roztworów PEAI, PbI_2 oraz MnI_2 w DMF, które mieszano ze sobą w stechiometrycznych ilościach (zapis równania reakcji chemicznej (2.8)) w celu uzyskania końcowych roztworów. W ten sposób otrzymuje się roztwory: PEPI (czysty) oraz PEPI domieszkowany manganem w stosunku procentowym do jonów ołowiu: 1; 4,5; 7; 14; 36,4; 54; 74; 100 %. Roztwory o różnej koncentracji jonów Mn^{2+} zostały przygotowane dla stężenia ok. 20%. Dodatkowo rozcieńcza się uzyskane roztwory, otrzymując kolejne stężenie wynoszące 10%.

Tabela 2.1: **Synteza polikrystalicznych perowskitów Mn:PEPI o różnej zawartości procentowej manganu.** Opis objętości poszczególnych roztworów substratów użytych podczas syntezy.

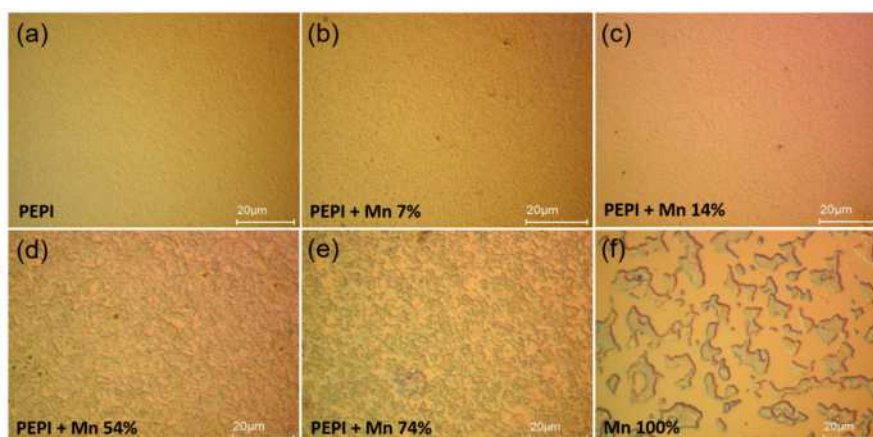
Nr roztworu	Zawartość % Mn	$V_{PEAI(DMF)}$ (ml)	$V_{PbI_2(DMF)}$ (ml)	$V_{MnI_2(DMF)}$ (ml)	V_{DMF} (ml) - 10%
1	0	0,25	0,25	-	0,5
2	1	0,5	0,5	0,015 _(LOW)	1,015
3	4,5	0,2	0,2	0,02 _(LOW)	0,42
4	7	0,3	0,3	0,05 _(LOW)	0,65
5	14	0,35	0,3	0,05	0,7
6	36,4	0,25	0,16	0,1	0,51
7	54	0,25	0,12	0,15	0,52
8	78	0,2	0,05	0,2	0,45
9	100	-	-	0,2	0,2

Im większe stężenie w przypadku przygotowywania cienkich warstw perowskitów polikrystalicznych, tym warstwa jest grubsza. Istnieje jednak limit stężenia, dla którego można otrzymać ciągłą, jednorodną warstwę polikrystaliczną - w tym przypadku jest to 20%. Część otrzymanych roztworów przedstawiona została na rysunku 2.16a.



Rysunek 2.16: **Roztwory prekursorów perowskitu domieszkowane Mn^{2+} oraz wykryształizowane próbki Mn:PEPI.** (a) Zdjęcie roztworów bazowych prekursorów perowskitu PEPI domieszkowanego manganem. (b) Zdjęcie polikrystalicznych próbek perowskitu PEPI oraz Mn:PEPI o różnej koncentracji manganu. Nad zdjęciami próbek przedstawione są odpowiadające im bazowe roztwory perowskitów.

Próbki polikrystalicznego perowskitu PEPI i Mn:PEPI otrzymuje się w wyniku powlekania obrotowego nakroplonego roztworu na wybrane podłoże i krystalizacji w wysokiej temperaturze. Procedura wykonania próbek jest analogiczna do wcześniej opisanych polikrystalicznych perowskitów. Na uprzednio wyczyszczonych podłożach (szkiełko mikroskopowe lub lustro dielektryczne) i zaktywowanych w plazmie tlenowej nakroplono ok. 40 μ l roztworu prekursorów perowskitu PEPI oraz Mn:PEPI. Następnie za pomocą powlekacza obrotowego rozprowadzono roztwór po powierzchni podłoża przy zadanych prędkościach (I cykl: 10 sekund - 1000 obrotów/min, II cykl: 30 sekund - 2000 obrotów/min). W kolejnym kroku wykryształizowano polikrystaliczne warstwy perowskitu PEPI oraz PEPI domieszkowanego manganem wygrzewając próbki w 100°C przez 1 minutę.



Rysunek 2.17: Zdjęcia polikrystalicznych próbek Mn:PEPI z mikroskopu optycznego. Zdjęcia z mikroskopu optycznego przedstawiające polikrystaliczne warstwy perowskitów: (a) PEPI oraz (b-f) Mn:PEPI o różnej koncentracji manganu w próbce; kolejno 7%, 14%, 54%, 78%, 100%.

Otrzymane cienkie warstwy perowskitów poddano wstępnej charakteryzacji pod mikroskopem optycznym (rysunek 2.16b). Zauważono, że im większy jest udział procentowy jonów manganu w próbce polikrystalicznego perowskitu, tym warstwa przestaje być ciągła, tworzy się separacja fazowa; następuje rozwarstwienie i powstają wyspy polikrystalitów.

Wykonano pięć serii próbek perowskitów domieszkowanych manganem z roztworów przedstawionych w Tabeli 2.1. Pierwsza i druga seria próbek wykonana była na podłożach szklanych z roztworów 10% i 20%. Trzecia seria próbek była krystalizowana na lustrach dielektrycznych z 10% roztworów. Czwarta i piąta seria były przygotowane w analogiczny sposób jak pierwsza i trzecia (na szkiełkach mikroskopowych i lustrach dielektrycznych), ale dodatkowo próbki pokryto 60 nm, protekcyjną warstwą PMMA. Więcej informacji o warstwie zabezpieczającej PMMA zawarto w podrozdziale 2.8 Warstwa ochronna PMMA.

Próbki poddano dodatkowej charakteryzacji za pomocą badań dyfrakcji rentgenowskiej, pomiarów absorpcji i fotoluminescencji w temperaturze pokojowej. Charakteryzacja i dalsze badania polikrystalicznych próbek Mn:PEPI w polu magnetycznym zostały szczegółowo przedstawione w rozdziale 5. Mn:PEPI - polikrystaliczne perowskity o różnej zawartości manganu.

2.5 Monokrystaliczne, domieszkowane perowskity Mn:PEPI

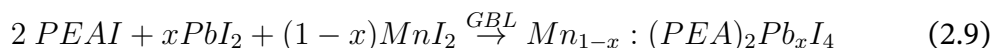
Główne cele krystalizacji monokryształów perowskitu PEPI domieszkowanych manganem były analogiczne, jak w przypadku powstania polikrystalicznych Mn:PEPI. W przypadku monokryształów Mn:PEPI do tej pory, tego typu synteza nie została jeszcze opisana w literaturze.

Domieszkowane jonami manganu (II) monokryształy perowskitu PEPI zostały przygotowane i wykrytalizowane w podobny sposób jak monokryształy PEPI dokładnie opisane w podrozdziale 2.3.1 Monokryształy PEPI. Jedyną zasadniczą różnicą były ilości i substraty użyte do syntezy. Te z kolei opisano dokładnie w Tabeli 2.2. Roztwory

Tabela 2.2: Synteza monokrystalicznych perowskitów Mn:PEPI o różnej zawartości procentowej manganu. Opis mas substratów użytych podczas syntezy.

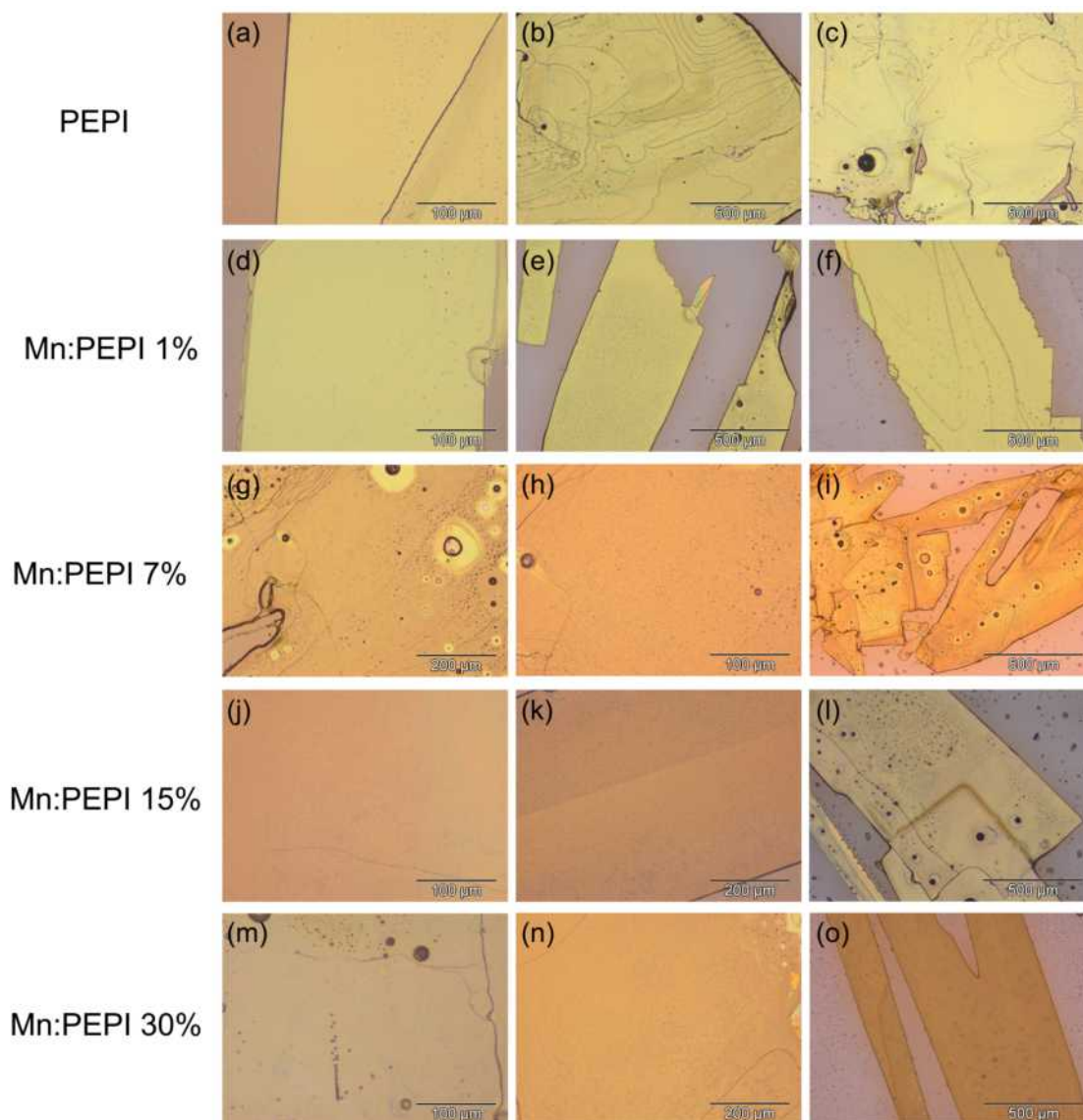
Numer roztworu	Zawartość % Mn w roztworze Mn:PEPI	m_{PEAI} (mg)	m_{PbI_2} (mg)	V_{MnI_2} (μ l)	V_{GBL} (μ l)
1	0	99,6	92,25	0	500
2	1	99,6	91,22	5	495
3	7	99,6	85,75	35	485
4	15	99,6	78,4	75	425
5	30	99,6	64,5	150	350

prekursorów perowskitów przygotowywano w komorze rękawicowej. Pierwszy bazy, referencyjny 0,4 M roztwór prekursora perowskitu PEPI wykonano w następujący sposób: w szklanej fiole odważono 99,6 mg PEAi oraz 92,25 mg PbI_2 . Do fioleki dolało 0,5 ml rozpuszczalnika GBL. Powstały roztwór prekursorów miesza się na płycie grzewczej z mieszadłem magnetycznym przez 15 minut w temperaturze 70°C. Otrzymuje się jasnożółty, klarowny roztwór prekursorów perowskitu PEPI. W kolejnym kroku w czterech fiolkach odważono potrzebne ilości PEAi i PbI_2 do wykonania roztworów perowskitu PEPI z różną zawartością jonów manganu: 1%, 7%, 15% i 30% (ilości zostały szczegółowo podane w Tabeli 2.2). Wartość procentowa definiuje stosunek ilości jonów manganu do jonów ołowiu w warstwie nieorganicznej hybrydowego perowskitu. Następnie przystąpiono do wykonania roztworu MnI_2 w GBL. W tym celu 123,5 mg różowego proszku MnI_2 zmieszano z 1 ml rozpuszczalnika GBL. Odmierzane, odpowiednie ilości roztworu MnI_2 dodawano kolejno do czterech fiolek, w których wcześniej odważono PEAi i PbI_2 . Synteza monokrystalicznych roztworów Mn:PEPI odbywała się według zapisu reakcji chemicznej:



Tak jak w przypadku monokryształów perowskitu PEPI, tak i do krystalizacji próbek perowskitu Mn:PEPI wykorzystano metodę krystalizacji wspomaganą parą antyrozpuszczalnikową. Do teflonowych fiolek włożono uprzednio wyczyszczone podłoża (szkiełka mikroskopowe i lustra dielektryczne), nakropiono 2 μ l–5 μ l (w zależności od rozmiaru podłoża) roztworu prekursorów perowskitu PEPI lub Mn:PEPI i przykryto drugim podłożem. Oba podłoża docisnięto pęsetą do siebie, w celu równomiernego rozprowadzenia roztworów pomiędzy nimi. Na wierzch włożono mały pojemnik teflonowy, zawierający ok. 1,5 ml antyrozpuszczalnika dichlorometanu. Słoik zakręcono, bez zmiany jego położenia i pozostawiono pod wyciągiem na kilkanaście godzin. Po upływie wymaganego czasu, słoiki odkręcono i wyciągnięto wykrystalizowane monokryształy perowskitów Mn:PEPI na podłożach. Pierwsza synteza (do tej pory nie odnotowana w literaturze) domieszkowanego manganem perowskitu PEPI została przeprowadzona przez autorkę pracy i odbyła się w CNR Nanotec w Lecce podczas miesięcznego stażu naukowego. Proces przygotowania i wytworzenia otrzymanych kryształów odbywał się pod opieką dr Luisy de Marco ze wspomnianego włoskiego ośrodka naukowego.

Zdjęcia z mikroskopu optycznego prezentujące wykrystalizowane monokryształy perowskitów na szkiełkach mikroskopowych zostały przedstawione na rysunku 2.18. Kryształy wizualnie wyglądają podobnie, nie ma dodatkowych wytrąceń ani wyraźnych niepożądanych produktów ubocznych reakcji chemicznej, wynikających z nieprzereagowania się substratów. Na próbkach występują również kryształy o mniejszych rozmiarach niż te przedstawione na zdjęciach. Kolor kryształów wynika z kon-



Rysunek 2.18: **Zdjęcia monokryształów perowskitów Mn:PEPI pod mikroskopem optycznym.** Zdjęcia z mikroskopu optycznego przedstawiające monokryształy perowskitów: (a–c) PEPI, (d–f) Mn:PEPI 1%, (g–i) Mn:PEPI 7%, (j–l) Mn:PEPI 15% oraz (m–o) Mn:PEPI 30% o różnej koncentracji manganu w próbce.

trastu, jaki został zastosowany w mikroskopie oraz z intensywności oświetlania próbki.

Badania SEM-EDX (ang. Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray spectroscopy) nie dały jednoznacznej informacji o składzie pierwiastkowym i o udziale procentowym manganu w otrzymanych monokryształach. Technika EDX pozwalała na zbadanie powierzchniowego składu pierwiastkowego perowskitu, a znikome ilości manganu na powierzchni materiału sugerują, że mangan najprawdopodobniej jest wbudowany wewnątrz kryształu perowskitu. Kolejną charakteryzację otrzymanych monokryształów przeprowadzono za pomocą magnetometrii SQUID (ang. Superconducting Quantum Interference Device), w celu zbadania własności magnetycznych otrzymanych związków. Pomiary magnetometrii SQUID wykonał dr Bruno Camargo. Wykryształizowane monokryształy perowskitu PEPI i Mn:PEPI 7% zeszkrobano za pomocą drewnianego patyczka na kawałek parafilmu, z której utworzono kapsułkę. Następnie przyklejono ją do słomki PET. Pomiary wykonano w zależności od pola magnetycznego i temperatury, które ujawniły diamagnetyczne właściwości perowskitu PEPI, natomiast dla próbki Mn:PEPI 7% - mieszane właściwości paramagnetyczne i antyferromagnetyczne.

2.6 Strukturyzowane perowskity - mikrodruty

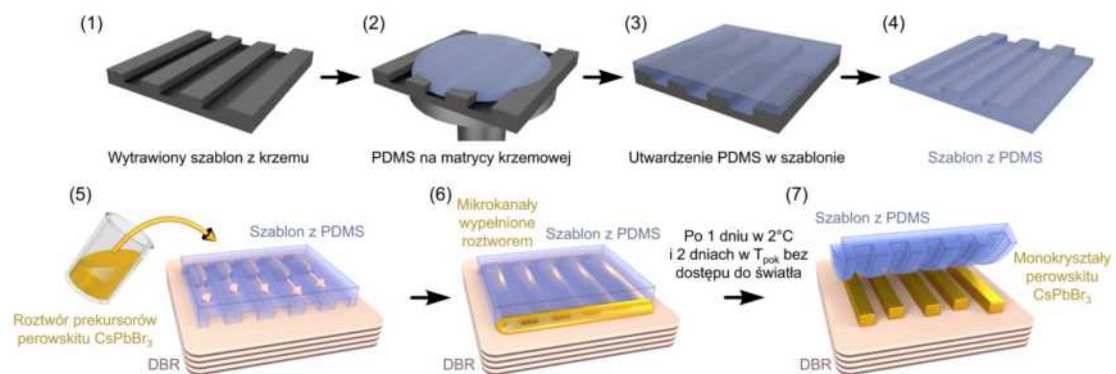
Strukturyzacja perowskitów w szablonach z PDMSu odbywa się najczęściej w celu uzyskania cienkich warstw o kontrolowanej wymiarowości, co ma znaczenie w wielu zastosowaniach, takich jak fotoelektryczne ogniwa słoneczne, diody elektroluminescencyjne, baterie litowo-jonowe, a także w tworzeniu mikrownęk optycznych oraz obserwacji silnego sprzężenia, stanów zlokalizowanych i kondensacji polarytonowej [142, 143, 144]. Polidimetylosiloksan (PDMS) jest elastomerem o niskim module Younga, co oznacza, że może być z łatwością odkształcany (jest materiałem elastycznym). Można go wykorzystać jako szablon do tworzenia niskowymiarowych struktur perowskitowych, poprzez rozpuszczenie PDMSu, wylanie go na ustrukturyzowaną formę z np. krzemu, oderwanie polimerowej formy i wzrastanie monokryształów w elastycznym szablonie.

Proces krystalizacji strukturyzowanych materiałów pozwala na syntezę jednorodnych, płaskich powierzchni monokryształów perowskitów, o kontrolowanej wielkości i kształcie, co ma wpływ na ich właściwości elektryczne i optyczne. Ponadto, strukturyzacja ta umożliwia łatwe otrzymywanie cienkich warstw perowskitów o dobrej strukturze krystalograficznej materiału, które są istotne w różnych zastosowaniach elektrotechnicznych i fotonicznych. Strukturyzowanie monokryształów perowskitu pozwala na bezpośrednie hodowanie materiału na lustrach dielektrycznych bez konieczności eksfoliowania warstw. Jest to szczególnie ważna metoda w kontekście uzyskania dobrej jakości monokryształów nieorganicznego perowskitu CsPbBr₃, dla którego synteza w oparach antyrozpuszczalnika jest nieodpowiednia.

Strukturyzowane monokryształy perowskitu zsyntetyzowano bezpośrednio na zwierciadle dielektrycznym, za pomocą metody mikroprzepływu (ang. microfluidics - assisted technique). Jest to technika wykorzystująca siły kapilarne cieczy podczas przepływu roztworu prekursoru perowskitu w odpowiednio zmodyfikowanej, ograniczonej, ustrukturyzowanej matrycy polimerowej [145, 146]. Technika ta pozwala na regulację szybkości parowania rozpuszczalnika oraz stanu przesylenia

roztworu prekursoru perowskitu zamkniętego w szablonie z PDMSu. W ten sposób możliwe jest precyzyjne rozpoczęcie procesu zarodkowania kryształu, kontrolowanie jego wzrostu, wymiarów i jakości powstających mikrokryształów.

Schemat otrzymywania szablonów do syntezy mikrodrutów z PDMSu oraz proces syntezy strukturyzowanych perowskitów, przedstawiono na rysunku 2.19a. W konwencjonalnym procesie miękkiej litografii wytrawione zostały rowki w krzemie w kształcie mikrodrutów o różnych rozmiarach. W tym przypadku zastosowano dwa rodzaje mikrokanalików: pojedynczy, szeroki, prostokątny kanał o szerokości $150\ \mu\text{m}$ i wysokości $2\ \mu\text{m}$ oraz siatkę mikrokanalików o szerokości $15\ \mu\text{m}$ i wysokości $500\ \text{nm}$. Na szablon mikrodrutów w krzemie wylewa się podgrzany PDMS (PDMS, Sylgard 184, Dow-Corning). Następnie po utwardzeniu, polidimetylosiloksan odrywa się od formy z krzemu. W ten sposób otrzymuje się elastyczną matrycę z mikrokanalami z polidimetylosiloksanu. Trawienie podłoży krzemowych oraz szablony mikrodrutów z PDMS wykorzystywanych w niniejszej pracy wykonała dr Ilenia Viola z Instytutu Nanotechnologii w Rzymie.

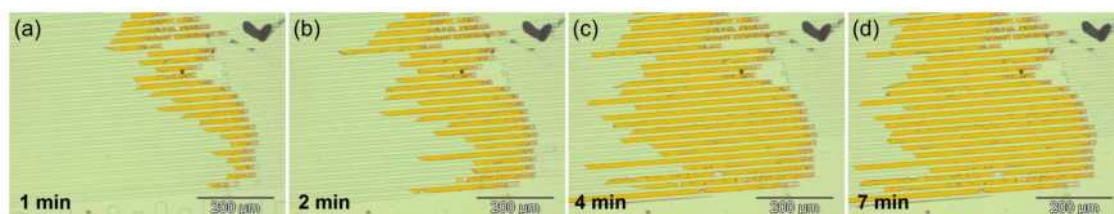


Rysunek 2.19: **Proces przygotowania szablonu i krystalizacja perowskitu w wytworzonej matrycy z PDMS.** (1–4) Proces przygotowania formy z mikrodrutami z polidimetylosiloksanu na wytrawionym litograficznie krzemie. (5–7) Schemat syntezy mikrodrutów perowskitu poprzez krystalizację z roztworu [147].

Szablon polimerowy umieszcza się w bliskim kontakcie z uprzednio wyczyszczonym podłożem (szkło, lustro dielektryczne). Forma z PDMSu powinna: dobrze przylegać do podłoża, być czysta, osuszona, bez defektów oraz powinna mieć odpowiednio dobraną wysokość i szerokość mikrokanalików tak, aby nie nastąpiło opadnięcie (ang. collapse) szablonu, skutkiem czego wprowadzany roztwór może podmyć matrycę i rozpocząć krystalizację na całym podłożu, a nie w dedykowanej formie. Jeśli warunki odpowiednio przygotowanego szablonu są spełnione, kontynuuje się krystalizację perowskitów wewnątrz mikrokanalików. W zależności od perowskitu, etap krystalizacji w szablonie z PDMSu przebiega inaczej.

Krystalizacja monokryształów w mikrodrutach zachodzi łatwiej dla hybrydowych perowskitów niż dla nieroganicznego perowskitu CsPbBr_3 , m.in. ze względu na ich elastyczność, słabsze wiązania pomiędzy warstwami organiczno-nieorganicznymi (van der Waalsa, w porównaniu do silnych wiązań jonowych - w przypadku CsPbBr_3). Do mikrokanalików z PDMS umieszczonego na lustrze dielektrycznym napuszcza się ok. $3\ \mu\text{l}$ roztworu prekursorów perowskitów (np. PEPI, BAPI, OCT, PEPI-F, Mn:PEPI), przygotowanych według syntez monokryształów opisanych w tym rozdziale. Dzięki działaniu sił kapilarnych roztwór wypełnia wnętrza mikrokanalików (rysunek 2.19b). Początkowy proces krystalizacji obserwuje się pod

mikroskopem optycznym i już po kilku minutach obserwuje się krystalizację mikrodrutów wewnątrz formy (rysunek 2.20a–d). Powierzchnia luster dielektrycznych jest chropowata ze względu na polikrystaliczność napyłonych warstw. Chropowatość połączona z zamknięciem roztworu prekursorów perowskitu wewnątrz mikrokanalików sprzyja powstawaniu centrów zarodkowania perowskitu, skutkiem czego wzrost kryształów na zwierciadle dielektrycznym rozpoczyna się na powierzchni podłoża. Zarodki krystalizacji gnieźdzą się pomiędzy szczelinkami wynikającymi z szorstkości powierzchni, dzięki czemu wzrastający kryształ jest silnie związany z podłożem. Po pojawieniu się pierwszych kryształów, próbka jest zamykana w małym pudełku i pozostawiana w temperaturze pokojowej na kilka godzin. Po tym czasie szablon z PDMS ściągany jest pęsetą z wykrystalizowanych mikrodrutów, a resztki rozpuszczalnika odparowywane są na płycie grzewczej w temperaturze 70°C przez 5 minut. Zdjęcia wykrystalizowanych mikrodrutów PEPI, PEPI-F przedstawione są na rysunku 2.21a,b.



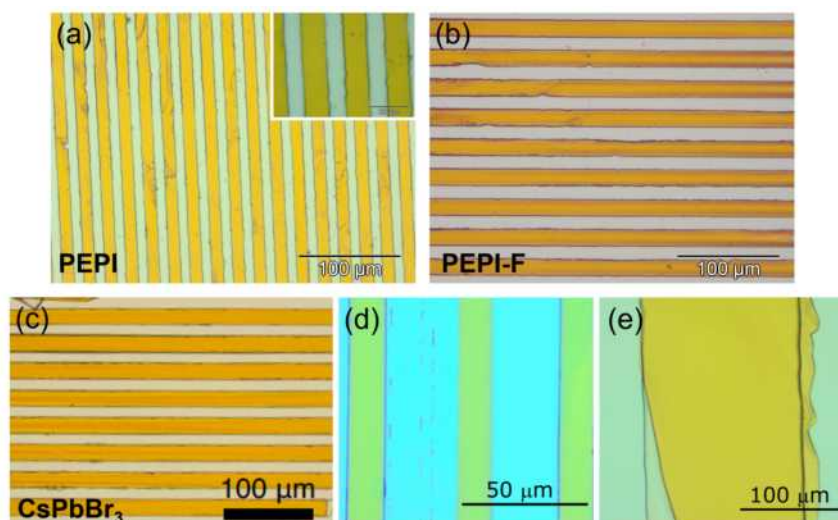
Rysunek 2.20: **Krystalizacja mikrodrutów PEPI-F.** Zdjęcia z mikroskopu optycznego obrazujące krystalizację perowskitu PEPI-F na lustrze dielektrycznym w mikrokanalach dla wybranych jednostkach czasu: (a) po 1 minucie od napełnienia mikrokanalików roztworem prekursorów perowskitu, (b) po 2 minutach, (c) po 4 minutach i (d) po 7 minutach.

Synteza strukturyzowanych perowskitów nieorganicznych wymaga więcej uwagi, cierpliwości i dokładności podczas krystalizacji mikrodrutów. Kryształy CsPbBr_3 mają zazwyczaj strukturę ortorombową i kubiczną (również występuje struktura krystalograficzna trygonalna - w zależności od warunków, temperatury procesu krystalizacji), dlatego preferują samoorganizację kryształów w kształcie cienkich, niewielkich rozmiarów prostopadłościanów. Formowanie CsPbBr_3 w podłużne mikrodruty zaburza naturalną formę perowskitu, stąd wynika największa trudność w uzyskaniu dobrej jakości próbki.

Do szablonu położonego na lustrze dielektrycznym (lub szkiełku mikroskopowym) wlewa się pipetą 3 μl roztworu prekursorów perowskitu CsPbBr_3 . Mikrokanale napełniają się roztworem, który siłami kapilarnymi wypełnia formę z PDMS. Zarodki krystalizacji tworzą się powoli, a początkowy wzrost mikrokryształów jest już obserwowany w ciągu pierwszej godziny pod mikroskopem optycznym. Po pojawieniu się pierwszych kryształów perowskitu, próbka zamykana jest w pudełku, owijana parafilmem i folią aluminiową, pozostawiona w stałej temperaturze 2°C, w lodówce na 24 godziny, a następnie w temperaturze pokojowej na 48 godziny. Próbka jest przechowywana w ciemności, w warunkach atmosferycznych. Po trzech dniach krystalizacji, szablon z PDMS jest usuwany z podłoża. Na DBR pozostają monokryształy nieorganicznego perowskitu o kształcie i rozmiarach zaimplementowanej wcześniej formy z PDMS.

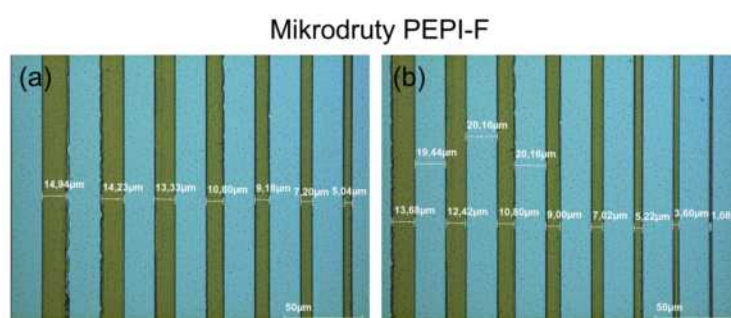
Otrzymane monokryształy są dobrej jakości, gładkie i jednorodne (rysunek 2.21c). Jedną z zalet tej techniki jest to, że umożliwia dobranie wymiarów poprzecznych (szerokość i długość) oraz grubości kryształów, poprzez prostą zmianę szablonu

2.6. STRUKTURYZOWANE PEROWSKITY - MIKRODRUTY



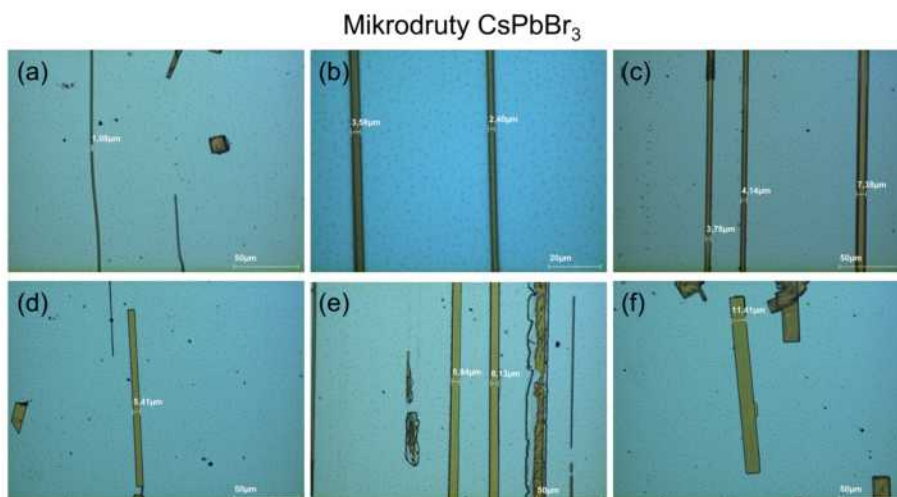
Rysunek 2.21: **Mikrodruty PEPI, PEPI-F, CsPbBr₃**. Zdjęcia z mikroskopu optycznego przedstawiające mikrodruty monokryształów wykryształizowane w szablonach z PDMS. Monokryształy perowskitu (a) PEPI (mniejsze zdjęcie - powiększenie struktury mikrodrutów), (b) PEPI-F wykryształizowane na lustrach dielektrycznych. Nieorganiczny perowskit CsPbBr₃ wykryształizowany na (c) szkiełku mikroskopowym i (d) lustrze dielektrycznym w szablonie z PDMSu o szerokości mikrodrutu 15 μm. (e) Wykryształizowany perowskit CsPbBr₃ w szablonie o szerokości 2 μm.

PDMS. Dr Luisa De Marco wraz z dr Annalisą Coriolano z Instytutu Nanotechnologii, CNR Lecce rozwinęły technikę otrzymywania kryształów o szerokości 15 μm, długości do 200 μm i grubości 500 nm (rysunek 2.21d) i kryształów o szerokości 100 μm–200 μm o grubości 2 μm (rysunek 2.21e). Monokryształy zaprezentowane na rysunkach 2.21a,b zostały wykonane przez autorkę rozprawy, natomiast kolejne na rysunkach 2.21c-e przez dr Luisę de Marco i dr Annalisę Coriolano z powodu dostępności szablonów krzemowych w CNR Nanotec, Lecce.



Rysunek 2.22: **Mikrodruty PEPI-F o różnej szerokości**. (a–b) Zdjęcia z mikroskopu optycznego przedstawiające mikrodruty hybrydowego perowskitu PEPI-F o różnej szerokości.

Ograniczenie rozmiaru materiału poprzez szablony z PDMS otwiera nową drogę w wykorzystaniu tej techniki do tworzenia różnych kształtów z matrycy PDMS, do uzyskania prostych i skomplikowanych struktur z perowskitów, tj. kropki, druty, zyg-zaki, interferometry, ringi, macierze filarów itd. Dzięki zastosowaniu różnych kształtów materiału perowskitowego, możliwe jest więzienie światła w ograniczonej przestrzeni, skutkiem czego może to doprowadzić do obserwacji nowych zjawisk kwanto-



Rysunek 2.23: **Mikrodruty CsPbBr₃ o różnej szerokości.** (a–f) Zdjęcia z mikroskopu optycznego przedstawiające mikrodruty nieorganicznego perowskitu CsPbBr₃ o różnej szerokości.

wych i topologicznych w temperaturze pokojowej. Dotychczas, takie struktury (i inne) były głównie wytrawiane metodami litograficznymi na półprzewodnikach, a w temperaturze kriogenicznej badano na nich interesujące efekty fizyczne [78, 148, 149].

Dzięki temu, że perowskity wykazują silną emisję w temperaturze pokojowej i dużą energię wiązania ekscytonu, naturalnie przejmują zainteresowanie środowiska naukowego w badaniach zjawisk, do tej pory obserwowanych jedynie w temperaturze ciekłego helu. Jednym z interesujących zjawisk na perowskitach o ograniczonej wymiarowości jest obserwacja stanów zlokalizowanych w przestrzeni odwrotnej. W tym celu autorka pracy zaprojektowała szablon z PDMS, w którym docelowe mikrodruty będą miały wysokość 500 nm, każdy z kolejnych mikrodrutów będzie różnił się szerokością w zakresie 1 μm–20 μm, a każda struktura powinna być oddalona od siebie o 20 μm. Krystalizację w wytworzonych przez dr Ilenię Violę szablona z PDMS wykonała dr Annalisa Coriolano. Udało się z powodzeniem wytworzyć mikrodruty hybrydowego perowskitu PEPI-F (rysunek 2.22). Mikrodruty z nieorganicznego perowskitu CsPbBr₃ były trudniejsze do otrzymania, niemniej jednak na całej powierzchni próbki można było znaleźć różne mikrodruty o pożądanej szerokości (rysunek 2.23). Otrzymane struktury poddano dalszym badaniom, które będą szczegółowiej opisywane w kolejnych rozdziałach rozprawy.

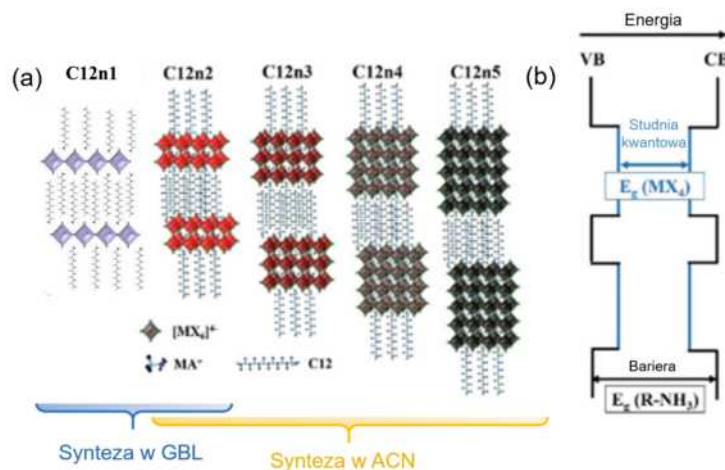
2.7 Perowskity o różnym n ($n = 1, 2, 3, 4, 5$)

Opisywane do tej pory dwuwymiarowe i trójwymiarowe perowskity łączyła wspólna właściwość, która jest obecna w każdym z opisywanych materiałów: silna emisja w temperaturze pokojowej w zakresie długości fali światła 520–530 nm. Materiały te, m.in. PEPI, CsPbBr₃ w literaturze, w ostatnich latach najintensywniej były opisywane w zastosowaniach do badań silnego sprzężenia i kondensacji polarytonowej w temperaturze pokojowej [98, 150, 151]. Znane są również syntezy perowskitów emitujących światło w pełnym zakresie światła widzialnego, ok. 450–800 nm. Syntezy te bazują na zastąpieniu anionu nieorganicznego innym pierwiastkiem z tej samej grupy

2.7. PEROWSKITY O RÓŻNYM N ($N = 1, 2, 3, 4, 5$)

układu okresowego, np. w przypadku nieorganicznego perowskitu CsPbBr_3 - brom zastępowany jest chlorem albo jodem [5, 152, 153], lub zastąpieniu kationu organicznego występującego w strukturze hybrydowego perowskitu inną organiczną molekułą [154, 155]. Nie wszystkie z modyfikowanych perowskitów są odpowiednie do obserwacji polarytonów ekscytonowych w temperaturze pokojowej, m.in. ze względu na niską energię wiązania ekscytonu (CsPbI_3 - 20 meV [153]). Interesującą właściwość mają perowskity łączące ze sobą własności zarówno materiałów dwuwymiarowych, jak i trójwymiarowych, tzw. kwazi-dwuwymiarowe perowskity [156]. Hybrydowe, organiczno-nieorganiczne perowskity w naturalny sposób tworzą strukturę wielu studni kwantowych (rysunek 2.24b), dzięki której prowadzi do powstania stabilnych rezonansów ekscytonowych. Modyfikując ilość n (warstw nieorganicznych) w strukturze perowskitu, możliwe jest przesunięcie emisji perowskitu ku czerwieni (zwiększając ilość n). Ponadto struktury te mają dużą energię wiązania ekscytonu [156], stającą emisję w zakresie światła widzialnego i są intensywnie wykorzystywane jako wydajne emitery w diodach LED [157].

W tym celu przeprowadzono dwie kilkietapowe syntezy na bazie publikacji naukowych: M. Cinquino, i inni, Journal of Luminescence (2020) [158] i M. Cinquino, i inni, Advanced Materials (2021) [159]. Pierwsza z nich przeprowadzona została w procesie krystalizacji wspomaganej parami antyrozpuszczalnika (w podobny sposób, jak monokryształy PEPI) [132]. Druga zaś przeprowadzona była kilkietapowo, monokryształy wzrastały w fiolkach z otrzymanych dla danego n - roztworów prekursorów perowskitów. Ilość nieorganicznych warstw (n) uzależniona była od szybkości przeprowadzonej krystalizacji oraz od zawartości wprowadzanego jodku potasu (KI) do roztworu prekursorów perowskitów [159] (rysunek 2.24a).



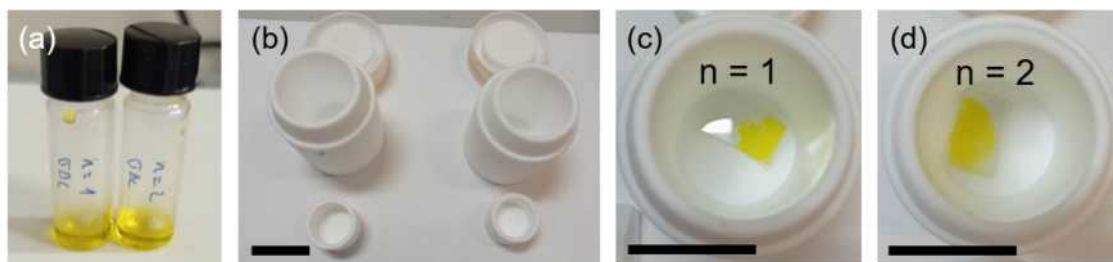
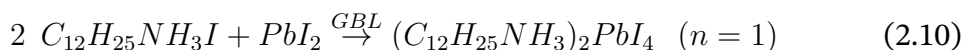
Rysunek 2.24: **Schemat struktur perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$).** Graficzna ilustracja ułożenia strukturalnego warstw organiczno-nieorganicznych w perowskicie: (a) $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$), $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$), $(\text{DA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ($n = 3$), $(\text{DA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ ($n = 4$) i $(\text{DA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$ ($n = 5$). (b) Schemat odpowiadający strukturze wielokrotnej studni kwantowej, bazującej na naprzemiennym ułożeniu kolejnych warstw organiczno-nieorganicznych hybrydowego perowskitu (ang. multiple quantum well (MQW)) [158].

2.7.1 Synteza w GBL ($n = 1, 2$)

Pierwsza z wspomnianych syntez dotyczy powstania perowskitu ($n = 1, 2$) z jodku dodecyloamoniowego $C_{12}H_{25}NH_3I$ - (DAI). Synteza perowskitu o liczbie warstw nieorganicznych względem organicznej 1:1 ($n = 1$) przebiega w następujący sposób: w komorze rękawicowej w atmosferze argonu, w fiolce z mieszadłem magnetycznym wymieszano następujące substraty:

- $m_{PbI_2} = 230,5 \text{ mg}$
- $m_{C_{12}H_{25}NH_3I}$ (DAI) = 313,26 mg
- $V_{GBL} = 1 \text{ ml}$

Stałe składniki, tj. PbI_2 i $C_{12}H_{25}NH_3I$ rozpuszczono w 1 ml γ - butyrolaktonu (GBL) i mieszano przez 1 godzinę na płycie grzewczej w temperaturze 70°C . Po tym czasie roztwór prekursorów perowskitów stał się żółty, klarowny (rysunek 2.25a). Zapis reakcji chemicznej przedstawia równanie:



Rysunek 2.25: **Proces krystalizacji perowskitów: $(DA)_2PbI_4$ ($n = 1$) i $(DA)_2(MA)Pb_2I_7$ ($n = 2$) w GBL.** (a) Fiolki z roztworem prekursorów perowskitów $(DA)_2PbI_4$ ($n = 1$) i $(DA)_2(MA)Pb_2I_7$ ($n = 2$) rozpuszczone w GBL. (b) Przygotowane pojemniki teflonowe do krystalizacji perowskitów. Nakroplone roztwory pomiędzy dwa szkiełka mikroskopowe perowskitu $(DA)_2PbI_4$ (c) $n = 1$ i (d) $n = 2$. Zaznaczona podziałka na rysunkach (b–d) oznacza skalę 2,5 cm.

Przygotowano pojemniki teflonowe do procesu krystalizacji wspomaganej parami antyrozpuszczalnika (rysunek 2.25b), gdzie do wnętrza słoiczka umieszczono uprzednio wyczyszczone szkiełko mikroskopowe. Nakroplono ok. $2 \mu\text{l}$ – $3 \mu\text{l}$ roztworu prekursorów perowskitu ($n = 1$) i przykryto drugim szkiełkiem rozprowadzając roztwór po całej powierzchni podłoża (rysunek 2.25c). W kolejnym kroku na szkiełka z roztworem umieszczono teflonowy pojemnik z 1,5 ml dichlorometanu (antyrozpuszczalnik). Całość szczelnie zamknięto bez przesuwania pojemników i pozostawiono na 24 godziny. Po tym czasie monokryształy perowskitu $(C_{12}H_{25}NH_3)_2PbI_4$ - $(DA)_2PbI_4$ $n = 1$ wykryły się pomiędzy szkiełkami.

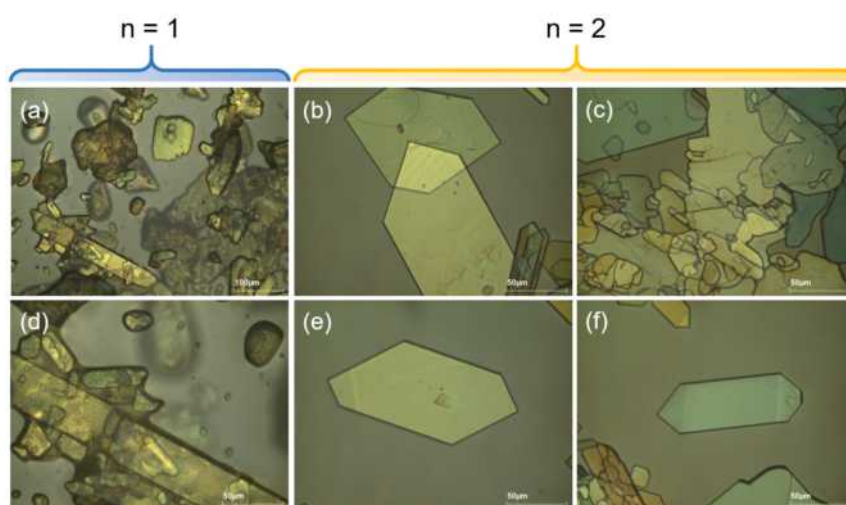
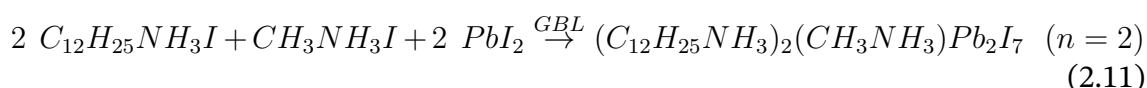
Równolegle, wraz z syntezą perowskitu $(DA)_2PbI_4$ $n = 1$, przeprowadzono syntezę perowskitu $(C_{12}H_{25}NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ - $(DA)_2(MA)Pb_2I_7$ $n = 2$. W tym celu w komorze rękawicowej, w atmosferze argonu, wymieszano wszystkie stałe składniki w fiolce z mieszadłem magnetycznym i rozpuszczono w rozpuszczalniku GBL:

- $m_{PbI_2} = 461 \text{ mg}$

2.7. PEROWSKITY O RÓŻNYM N ($N = 1, 2, 3, 4, 5$)

- $m_{C_{12}H_{25}NH_3I}$ (DAI) = 313,26 mg
- $m_{CH_3NH_3I}$ (MAI) = 79,5 mg
- $V_{GBL} = 1$ ml

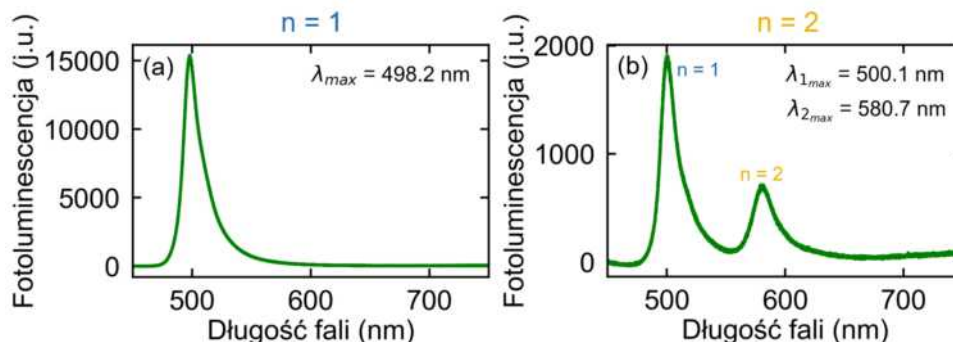
Prekursory perowskitu mieszano przez 1 godzinę na płycie grzewczej, w temperaturze 70°C . Podobnie jak w przypadku roztworu prekursorów perowskitu $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ $n = 1$, otrzymany roztwór dla $n = 2$ również był żółty i klarowny, co przedstawia rysunek 2.25a. Zapis reakcji chemicznej syntezy perowskitu $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ $n = 2$ opisuje poniższe równanie:



Rysunek 2.26: **Monokryształy perowskitów: $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) i $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$).** Zdjęcia z mikroskopu optycznego perowskitów: (a,d) $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) i (b,c,e,f) $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$).

Krystalizację dla perowskitu $n = 2$ przeprowadzono w ten sam sposób, co krystalizację wspomaganą parami antyrozpuszczalnika perowskitu $n = 1$ (rysunek 2.25d). Po 24 godzinach otrzymano monokryształy perowskitu $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ $n = 2$. Podczas syntezy roztworów istotne jest to, aby temperatura w laboratorium była stała i wynosiła ok. 22°C . W przeciwnym razie krystalizacja perowskitów może zachodzić już w fiolce, w roztworze prekursorów perowskitu. Kluczową rolę odgrywa tutaj czystość używanych reagentów, zwłaszcza PbI_2 , który najlepsze wyniki w przeprowadzanych syntezach osiąga z firmy Alfa Aesar. Są to bezwodne, ultra suche kulki PbI_2 , które mają najlepszą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach i mają najwyższą czystość. Niekiedy warunki atmosferyczne, na które nie ma się wpływu, mogą być powodem szybkiej krystalizacji (jeszcze w roztworze, po zdjęciu fiolki z płyty grzewczej). W tym celu najlepiej zmniejszyć stężenie roztworów prekursorów perowskitu o połowę, aby zmniejszyć prędkość krystalizacji i móc przeprowadzić ją w słóczkach teflonowych. Otrzymane monokryształy perowskitów zostały przedstawione na rysunku 2.26. Zdjęcia z mikroskopu optycznego dla monokryształów perowskitu $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) zostały wykonane dla monokryształów jeszcze zamkniętych pomiędzy dwoma szkiełkami, stąd widoczne dodatkowe kryształy w oddali (rysunek 2.26a,d). Monokryształy

perowskitu $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$) wizualnie były lepszej jakości, więcej było kryształów o gładkiej, jednorodnej powierzchni (rysunek 2.26b,c,e,f).



Rysunek 2.27: **Fotoluminescencja perowskitów: $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) i $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$).** Widma fotoluminescencji przy nierezonansowym pobudzeniu dla perowskitów: (a) $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) i (b) $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$).

Przeprowadzono wstępną charakterystykę otrzymanych monokryształów. W tym celu wykonano pomiary fotoluminescencji monokryształów wykrystalizowanych na szkle, wykorzystując laser pracy ciągłej o długości fali 405 nm. Nierezonansowe pobudzanie próbek pozwoliło na obserwację emisji perowskitów, zgodną z literaturą, na podstawie której przeprowadzano proces syntezy [158]. Dla próbki perowskitu $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) występuje pojedynczy pik emisji przy maksimum wynoszącym 498,2 nm (rysunek 2.27a). Z kolei dla próbki perowskitu $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$) obserwuje się dwa pojedyncze piki fotoluminescencji z perowskitu $n = 1$ i $n = 2$, gdzie maksima pików emisji kolejno wynoszą: 500,1 nm (pik pochodzący od perowskitu o $n = 1$) i 580,7 nm (pik pochodzący od perowskitu $n = 2$) (rysunek 2.27b). Wartość drugiego maksimum emisji jest zgodna z literaturą [158]. Powstanie mieszanych faz w drugim perowskicie może świadczyć o szybkiej krystalizacji monokryształów.

W przeprowadzonych syntezach udało się otrzymać monokryształy perowskitu $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) oraz mieszaninę perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$) i $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) ujawniające się na widmach emisji, jako dwa piki fotoluminescencji.

W przedstawionym sposobie krystalizacji wspomaganej parami antyrozpuszczalnika, uzyskanie perowskitów o większej ilości n nie jest możliwe z powodu słabej rozpuszczalności prekursorów. Ponadto należy również zmienić warunki syntezy (rozpuszczalniki, sposób syntezy, itd.). W tym celu przeprowadzono kilkietapową syntezę perowskitu $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4, 5$) z dodatkiem jodku potasu (KI) przeprowadzonej w mieszaninie rozpuszczalników (wody i acetonitrylu).

2.7.2 Synteza w ACN ($n = 2, 3, 4, 5$)

Synteza perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4, 5$) przebiegała kilkietapowo. Na początku przygotowano roztwór bazowy. W komorze rękawicowej w atmosferze argonu wymieszano wszystkie stałe składniki (tj. PbI_2 , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ i KI) w czterech oddzielnych fiolkach z mieszadłami magnetycznymi, a następnie, na powietrzu do każdej z nich dodano mieszaninę wody z acetonitrylem (ACN):

- $m_{\text{PbI}_2} = 447 \text{ mg}$
- $m_{\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{I}}$ (DAI) = 7,9 mg

2.7. PEROWSKITY O RÓŻNYM n ($n = 1, 2, 3, 4, 5$)

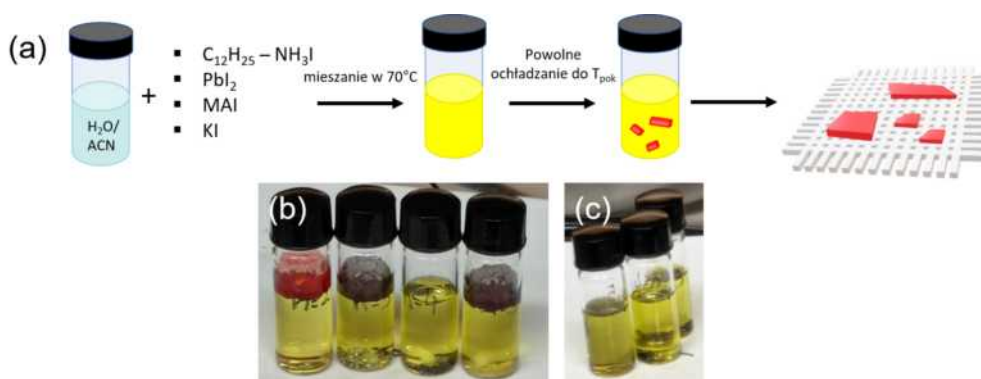
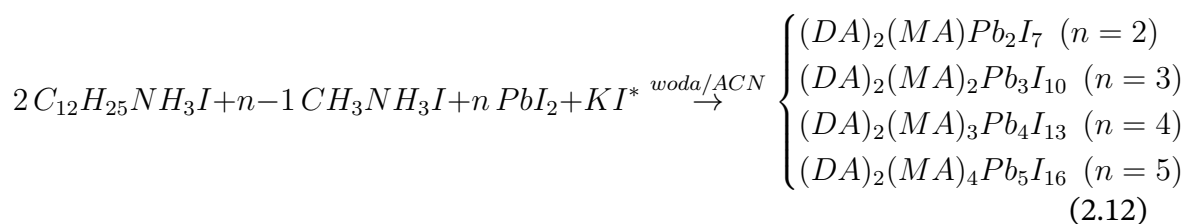
- $m_{CH_3NH_3I}$ (MAI) = 693,9 mg
- m_{KI^*} = w zależności od n
- $V_{H_2O/ACN} = 1,05 \text{ ml } H_2O / 1 \text{ ml } ACN$

Poniżej wypisano ilości jodku potasu (KI) potrzebne do syntezy perowskitów o różnym n :

- $n = 2 \rightarrow m_{KI} = 1054 \text{ mg}$
- $n = 3 \rightarrow m_{KI} = 161 \text{ mg}$
- $n = 4 \rightarrow m_{KI} = 99,6 \text{ mg}$
- $n = 5 \rightarrow m_{KI} = 93 \text{ mg}$

To właśnie dzięki zmiennej ilości KI możliwa jest zmiana grubości warstwy nieorganicznej (n), oddzielającej warstwę organiczną. Im wyższe jest stężenie KI, tym niższa jest wartość n .

Po wymieszaniu składników stałych i połączeniu ich z mieszaniną wody i acetonitrylu, powstałe roztwory miesza się na płycie grzewczej w temperaturze 70°C przez ok. 1 godzinę (lub dłużej), aż do całkowitego rozpuszczenia składników. Przebieg reakcji chemicznych zachodzących w fiolkach został przedstawiony w poniższym równaniu:

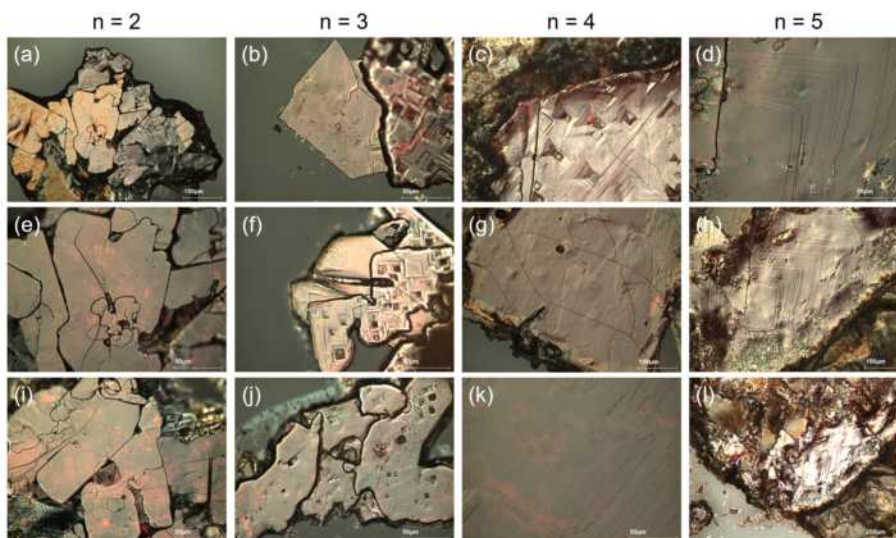


Rysunek 2.28: **Schemat syntezy perowskitów $(DA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4, 5$).** (a) Schemat kontrolowanej syntezy i krystalizacji perowskitów o różnej wartości n w strukturze $(DA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4, 5$) [158]. Zdjęcia przedstawiające fiolki z roztworami prekursorów perowskitów na płycie grzewczej (b) na początku ogrzewania i mieszania składników i (c) po 30 minutach od mieszania.

Rysunek 2.28a przedstawia ilustracyjny schemat syntezy i krystalizacji monokryształów o różnym n . Poniżej, na rysunku 2.28b,c przedstawiono fiolki z

roztworami prekursorów perowskitów, które ulegają rozpuszczeniu po ogrzaniu i dokładnym mieszaniu przez około 1 godzinę.

W trakcie rozpuszczalnia się roztworów możliwe jest pojawienie się czarnego osadu na dnie fiolki, na granulkach PbI_2 . Prawdopodobnie jest to perowskit trójwymiarowy (MAPbI_3), który tworzy się w pierwszym etapie rozpuszczania składników. Może też się pojawić niepożądany osad na granulkach Pb(OH)_2 , świadczący o tym, że PbI_2 nie został dobrze rozpuszczony. Zwykle znika podczas mieszania w temperaturze 70°C . Konieczne jest uzyskanie klarownego roztworu, o jasnożółtej barwie. Jeśli rozpuszczenie substratów nie przebiega pomyślnie, warto zmienić fiolkę na większą, o średnicy 2 cm i zastosować mieszadło magnetyczne o długości 1,5 cm. Służy to bardziej równomiernemu ogrzaniu całego roztworu i uzyskaniu wyższej granicy faz między roztworem a powietrzem. Czasem dla ułatwienia rozpuszczenia składników, dodaje się do roztworu dodatkową ilość ACN (np. $100\ \mu\text{l}$ – $200\ \mu\text{l}$ ACN na każdy 1 ml mieszaniny woda/ACN). Można również lekko podwyższyć temperaturę o 10 – 20°C . Niekiedy podczas syntezy pojawia się biały osad, zazwyczaj w postaci igieł, który może świadczyć o krystalizacji amin. Jednorodne ogrzanie roztworu z użyciem większych fiolek powinno rozwiązać problem. Po dokładnym rozpuszczeniu wszystkich składników roztworu nie należy zbyt szybko zdejmować fiolek z płyty grzewczej. Roztwory ochładza się wyłączając płytę grzewczą, na której temperatura stopniowo się obniża. Krystalizacja kryształów następuje samoczynnie w fiolkach po kilku godzinach od ochłodzenia roztworów do temperatury pokojowej.

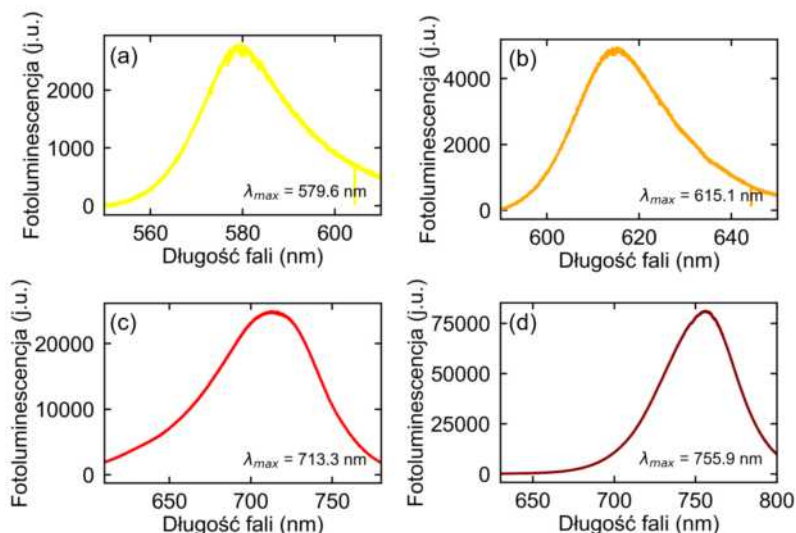


Rysunek 2.29: **Monokryształy perowskitów** $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4, 5$). Zdjęcia z mikroskopu optycznego przedstawiające monokryształy perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ o różnym n : (a,e,i) $n = 2$, (b,f,j) $n = 3$, (c,g,k) $n = 4$ (d,h,l) $n = 5$.

Wykryształizowane kryształy perowskitów, zawieszone w roztworach wyjmuję się z fiolek przy użyciu specjalnych siateczek. Następnie kryształy delikatnie osusza się ściereczką, tak aby maksymalnie zredukować ilość roztworu prekursorów perowskitu, który również jest zbierany. Reszkowy roztwór prekursorów perowskitu szybko krystalizuje podczas suszenia, powodując tworzenie się domen polikrystalicznych o różnym n na powierzchni monokryształu. Po zebraniu, kryształ lepiej złuszczyć za pomocą taśmy klejącej. Jest to pomocne w usuwaniu ewentualnej domeny polikrystalicznej. W tym przypadku, po krystalizacji pozostawiono monokryształy perowski-

2.7. PEROWSKITY O RÓŻNYM N ($N = 1, 2, 3, 4, 5$)

tów bez eksfoliacji i wykonano im zdjęcia z wykorzystaniem mikroskopu optycznego (rysunek 2.29). Na powstałych kryształach widać również polikrystaliczne warstwy perowskitów, niemniej jednak występują duże obszary jednorodnych monokryształów od gładkiej powierzchni. W kolejnym kroku wykonano wstępną charakteryzację fotoluminescencji otrzymanych perowskitów.

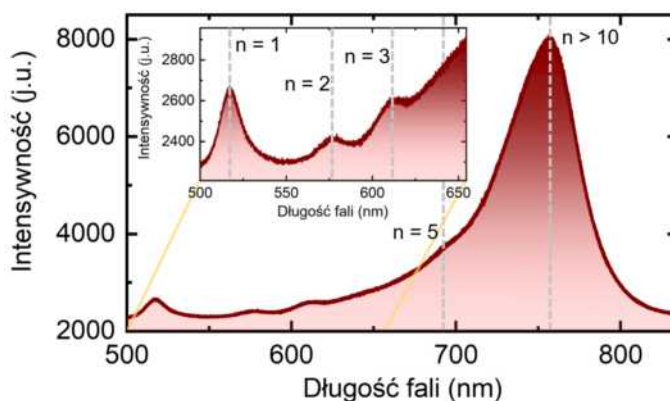


Rysunek 2.30: Zestawienie fotoluminescencji perowskitów $(DA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4, 5$). Widma fotoluminescencji wykrystalizowanych perowskitów (a) $n = 2$, (b) $n = 3$, (c) $n = 4$ i (d) $n = 5$.

Otrzymane monokryształy pobudzano laserem pracy ciągłej o długości fali światła 405 nm. Uzyskano widma emisji monokryształów, odpowiadające kolejno perowskitom $(DA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4, 5$) na rysunku 2.30. Z widm widać, że dla pierwszych dwóch perowskitów energia maksimum emisji jest zgodna z doniesieniami literaturowymi [158], natomiast wynik pomiaru fotoluminescencji dla perowskitu $n = 4$ i $n = 5$ jest przesunięty o kilkadziesiąt nanometrów ku czerwieni. Prawdopodobnie podczas syntezy powstały perowskity o $n = 5, 6$ oraz trójwymiarowy perowskit $MAPbI_3$. Ponadto widma fotoluminescencji perowskitów o większej liczbie n są szerokie, mają wyższą wartość szerokości połówkowej (FWHM), niż widma o $n = 1, 2, 3$. Prawdopodobnie w jednym kryształcie występują fazy mieszane, które powstały z powodu zbyt szybkiego i nieuporządkowanego wzrostu kryształów.

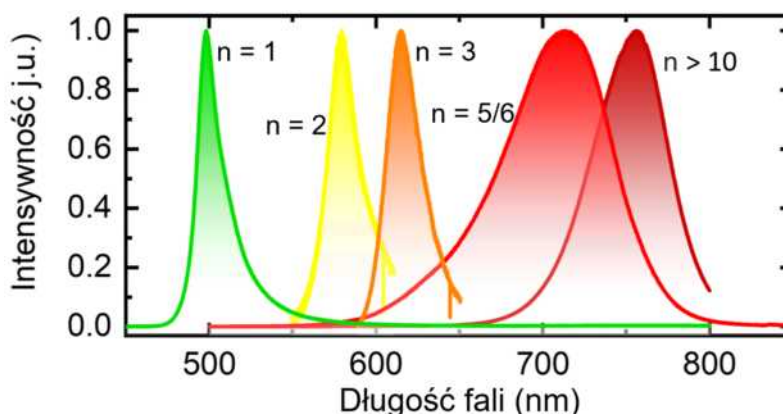
Istnieją również takie kryształy, które emitują światło w szerokim zakresie światła widzialnego ujawniając kilka pików emisji. Tak jak to zaprezentowano na rysunku 2.31, emisja z wybranego, wykrystalizowanego kryształu ma kilka maksimum, które świadczą o krystalizacji różnych n w jednym miejscu na próbce. Zaznaczone maksima emisji występują kolejno: $n = 1$ (517,6 nm), $n = 2$ (576,7 nm), $n = 3$ (610,8 nm), $n = 5$ (691,8 nm) i $n > 10$ (756,6 nm). Ze względu na nieznaną, dużą liczbę warstw nieorganicznych i prawdopodobieństwo obecności mieszaniny trójwymiarowego kryształu $MAPbI_3$, pik emisji najbardziej przesunięty ku czerwieni oznaczono jako $n > 10$. Przedstawiony wynik emisji uzyskano na próbce, gdzie docelowo syntezowano kryształ perowskitu $(DA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$ ($n = 3$).

Proces syntezy i krystalizacji perowskitów o różnym n jest bardzo złożony i wymaga wieloetapowego przygotowania. Kontrola stosunku liczby warstw nieorganicznych do organicznych w perowskicie jest trudna, jeśli nie zostaną spełnione wszystkie wy-



Rysunek 2.31: **Złożona emisja na próbce perowskitu $(\text{DA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ($n = 3$).** Widmo fotoluminescencji wykrywanego perowskitu z zaznaczonymi pikami emisji o energii odpowiadającej kryształom o różnym $n = 1, 2, 3, 5, >10$. W pomniejszeniu zbliżenie widma w zakresie 500–655 nm).

mienione punkty w opisie syntezy. Niemniej jednak, opisywane syntezy są możliwe do wykonania w podstawowych warunkach laboratoryjnych, nie wymagają zakupu drogich sprzętów tj. komory CVD, skomplikowanej aparatury chemicznej, a nawet możliwe jest wykonanie całego procesu syntezy bez wykorzystania komory rękawicowej (na powietrzu).



Rysunek 2.32: **Strojona fotoluminescencja perowskitów w zakresie światła widzialnego ok. 500-750 nm.** Zestawienie unormowanych widm fotoluminescencji perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$) z dwóch syntez. W rezultacie otrzymane kryształy emitują światło wykazujące obecność warstw nieorganicznych o $n = 1, 2, 3, 5/6$, oraz > 10 .

W przedstawionych w rozprawie syntezach perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$) w GBL i mieszaninie wody z acetonitrylem udało się uzyskać monokryształy, których emisja świadczy o powstaniu ilości warstw nieorganicznych w perowskicie: $n = 1, 2, 3, 5/6$, oraz > 10 . Zestawienie strojonej emisji otrzymanych monokryształów przedstawiono na rysunku 2.32, jako unormowane widma emisji. Zestawienie maksimów emisji z rysunku 2.32 przedstawiono w tabeli 2.3. Emisja z kryształów o mniejszej liczbie n (1, 2, 3) jest wąska, natomiast, w miarę zwiększania się liczby n w perowskicie szerokość połówkowa (FWHM) znacznie się poszerza ($n = 5/6, > 10$). W kolejnym rozdziale przedstawione zostaną kątowo-rozdzielone widma emisji i odbicia z uzyskanych monokryształów, w celu obserwacji polarytonów eks-

2.8. WARSTWA OCHRONNA PMMA

Tabela 2.3: Maksimum emisji perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$).

Ilość n	Maksimum emisji
1	498,3 nm (2,49 eV)
2	579,5 nm (2,14 eV)
3	615,4 nm (2,01 eV)
4	714,2 nm (1,74 eV)
5	756,6 nm (1,64 eV)

cytonowych, wynikające ze sprzężenia ekscytonów w tym materiale z modami wnęki powstałej z uzyskania kryształu o grubości kilku-kilkudziesięciu mikrometrów.

2.8 Warstwa ochronna PMMA

Zastosowanie ochronnej warstwy PMMA - poli(metakrylanu metylu) podczas przygotowywania próbek perowskitów pomaga w utrzymaniu i poprawie właściwości elektronicznych [160], luminescencyjnych [140] i fotowoltaicznych [161] tych materiałów. Perowskity są wrażliwe na wilgoć i tlen, skutkiem czego, bez zastosowania bariery ochronnej, materiały te mogą ulec degradacji. PMMA chroni perowskity przed szkodliwym wpływem otoczenia i przed zanieczyszczeniami. Ponadto, PMMA ma również dobrą odporność mechaniczną i może zapobiegać uszkodzeniom powierzchni perowskitów w czasie produkcji i eksploatacji.

W celu zabezpieczenia wytworzonych próbek perowskitów, wykonano 3% roztwór PMMA ($m_w = 120\,000$ g/mol - masa cząsteczkowa) w anizolu. Roztwór ten mieszano mieszadłem magnetycznym w temperaturze 90°C przez kilka godzin. Aby dopasować prędkości wirowania otrzymanego roztworu do zadanej grubości, uprzednio należało wykonać kalibrację. Na trzy płytki krzemowe o wymiarach $1,5\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$ rozwirowano $40\text{ }\mu\text{l}$ roztworu PMMA w różnych prędkościach wirowania. Przy prędkości wirowania równej 4 tys. obrotów w czasie 60 sekund otrzymano 50 nm warstwę PMMA; 3 tys. obrotów/60 sekund - 60 nm i 2 tys. obrotów/60 sekund - 80 nm. Kalibrację grubości warstw PMMA wykonanych za pomocą powlekania obrotowego sporządzono za pomocą reflektometru.

Wytworzone polikryształy perowskitów zabezpieczane były cienką, przezroczystą, warstwą PMMA (o grubości 50 nm), którą nanoszono po procesie krystalizacji perowskitów metodą powlekania obrotowego. Warstwa PMMA wydłużała żywotność próbek perowskitu, emisja z tych materiałów była trwalsza w czasie niż bez niej. Ponadto, warstwa ta bardzo dobrze implementowała się w strukturę wnęki ciekłokrystalicznej, tworząc zarówno ochronę dla perowskitu przed degradującym wpływem ciekłego kryształu, ale także dzięki jej elastyczności mogła być porządkowana (ang. rubbing) i stała się alternatywą dla typowo używanego polimeru SE-130. Monokryształy perowskitów również można zabezpieczać warstwą PMMA. W tej pracy stosowano ochronną warstwę jedynie przy badaniach polikrystalicznych perowskitów domieszkowanych manganem oraz wnęk ciekłokrystalicznych z perowskitem.

2.9 Podsumowanie

W rozdziale przedstawiono i dokładnie opisano różne metody syntez polikrystalicznych, monokrystalicznych, strukturyzowanych perowskitów hybrydowych organiczno-nieorganicznych oraz nieorganicznych. Wszystkie syntezы zostały przeprowadzone przez autorkę pracy, przy wsparciu osób wymienionych w rozdziale. Większość z opisywanych syntez została wykonana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, gdzie autorka rozbudowała laboratorium chemiczne do samodzielnej syntezy monokryształów perowskitów. Badania efektu starzeniowego oraz optymalizacja poszczególnych kroków syntez pozwoliła na opracowanie technik i zdobycie wiedzy w odpowiednim przygotowaniu próbek perowskitowych do badań naukowych. Opracowanie ochrony próbek (za pomocą PMMA) przed niszczącym działaniem czynników zewnętrznych, takich jak: tlen, woda, uszkodzenia mechaniczne pozwoliło na znaczące wydłużenie czasu życia i poprawę ich stabilności. Wszystkie wytworzone materiały wykazywały silną i wydajną emisję w temperaturze pokojowej. Większość materiałów wykazuje maksimum emisji w zakresie energii: 2,35–2,38 eV. Zastosowanie syntezy ze zmianą liczby warstw nieorganicznych względem warstw organicznych w perowskicie ($n = 1, 2, 3, 4, 5$) pozwoliło na uzyskanie strojonej emisji w zakresie światła widzialnego (489–756 nm). Badania charakterystyczne przeprowadzone na uzyskanych polikrystalicznych warstwach perowskitów wykazały, że uzyskane materiały są bardzo dobrej i dobrej jakości, a cztery z nich: PEPI, Mn:PEPI, BAPI, OCT posłużyły w badaniach reżimu silnego sprzężenia światło-materia.

Ze skutecznej syntezy monokryształów hybrydowych perowskitów w atmosferze antyrozpuszczalnika otrzymano bardzo dobrej jakości materiały (PEPI, PEPI-F oraz nowy perowskit Mn:PEPI). Perowskit PEPI-F w dalszej części rozprawy posłuży do badania polarytonów ekscytonowych w mikrowętkach optycznych. Dzięki słabym wiązaniom van der Waalsa pomiędzy warstwą organiczną a nieorganiczną perowskitu, możliwa jest eksfoliacja i zmniejszanie grubości otrzymanych materiałów. Dodatkową zaletą monokryształów hybrydowych perowskitów jest ich elastyczność i kompatybilność w organicznych przestrzeniach. Z powodzeniem wykryzalizowano mikrodruty perowskitów o określonej szerokości i grubości. Perowskity przyjmują kształt w organicznej przestrzeni szablonu z PDMS, dzięki czemu w przyszłości za pomocą opisywanej metody mikroprzepływu będzie można uzyskać perowskity o różnych kształtach i wymiarach. Technika ta pozwoliła na uzyskanie jednorodnych i gładkich powierzchni monokryształów perowskitu nieorganicznego CsPbBr_3 . Ograniczenie przestrzeni w kształcie mikrodrutu dla tego materiału wiązało się z nienaturalnym przyjmowaniem formy materiału. Pomimo utrudnionego zadania, skutecznie udało się wykryzalizować monokryształy CsPbBr_3 , które wykazują laserowanie w temperaturze pokojowej bez zastosowania wnęki optycznej. Wzmocnienie emisji oraz obserwacja reżimu silnego sprzężenia i kondensacji polarytonowej będzie opisana w kolejnych rozdziałach tej rozprawy.

Wszystkie opisywane metody syntezy nie wymagały stosowania skomplikowanej aparatury badawczej. Ponadto, przebiegały jedynie w kilku prostych etapach, a przygotowanie nowych, świeżych próbek po przeprowadzeniu procesu optymalizacji nie zajmuje dużo czasu. Oszczędność pieniędzy, czasu i prostota wykonania dobrej jakości kryształów perowskitów jest niezwykle istotna, szczególnie z punktu widzenia potencjalnych zastosowań.

Rozdział 3

Reżim silnego sprzężenia i kondensacji polarytonowej w temperaturze pokojowej

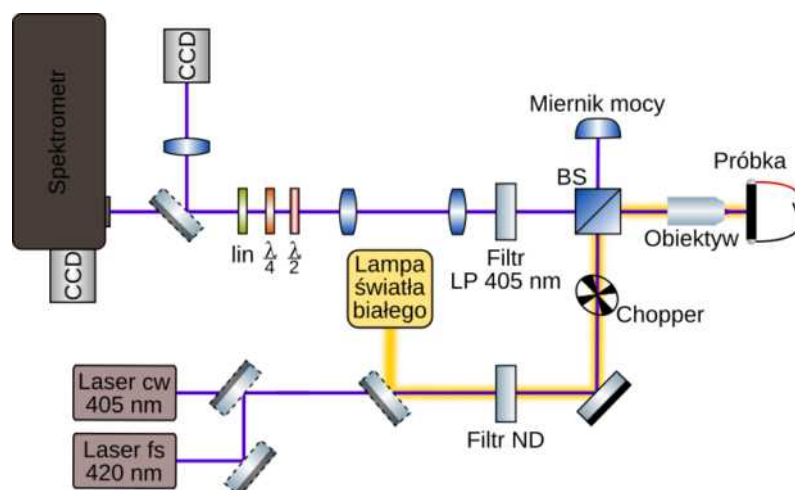
3.1 Wprowadzenie

Silna emisja w temperaturze pokojowej, wysoka wydajność kwantowa (powyżej 90%), prosta przerwa energetyczna, duża energia wiązania ekscytynu (do 300 meV), strojenie wymiarowości 3D-0D, struktura wielokrotnej studni kwantowej, strojona emisja w zakresie światła widzialnego, przekrycie widm fotoluminescencji i absorpcji materiałów (recykling fotonów), silne nieliniowości w temperaturze pokojowej - te szczególne właściwości sprawiają, że perowskity są idealnymi materiałami do obserwacji reżimu silnego sprzężenia, a także kondensacji polarytonowej w warunkach pokojowych [150, 162]. Wiele doniesień literaturowych na temat polarytonów ekscytynowych w temperaturze pokojowej dotyczy w szczególności perowskitów. Niemniej jednak nie wszystkie prace rozwiązują problemy stawiane optymalizacjom przygotowanych struktur oraz urządzeń wykorzystujących silne oddziaływania ekscytynów z perowskitów z fotonami wnękowymi.

Rozdział ten przedstawia uzyskane realizacje skutecznej implementacji polikrystalicznych perowskitów w strojone wnęki dielektryczne. Możliwość zastosowania piezoelementu w układzie pozwala na dopasowanie odpowiedniego odstrojenia od energii ekscytynu na tym samym miejscu na próbce, co do tej pory nie było odnotowane w literaturze na hybrydowym perowskicie organiczno-nieorganicznym, a jedynie na dichalkogenkach metali przejściowych [87]. Ponadto przedstawione zostały realizacje reżimu silnego sprzężenia światło-materia w temperaturze pokojowej zarówno we wnękach dielektrycznych zawierających monokryształy dwuwymiarowych półprzewodników perowskitowych oraz w monokryształach perowskitu, dla których polarytony w kryształach wynikają z silnego rezonansu światła pomiędzy kolejnymi warstwami hybrydowych perowskitów. Zaprezentowano również własności nieliniowe kondensacji polarytonowej we wnęce dielektrycznej z perowskitem CsPbBr_3 w temperaturze pokojowej. Część opisywanych w tym rozdziale wyników została opublikowana w pracach naukowych: K. Łempicka, i inni, "Exciton-Polaritons in a Tunable Microcavity with 2D-Perovskite" (2019) [163] oraz M. Król, K. Łempicka-Mirek, i inni, "Universality of open microcavities for strong light-matter coupling" (2023) [164].

3.2 Silne sprzężenie we wnękach dielektrycznych z polikrystalicznymi perowskitami

W literaturze dostępnych jest wiele publikacji naukowych przedstawiających obserwację polarytonów ekscytonowych w temperaturze pokojowej na perowskitach [71, 98]. Zasadniczym problemem wspomnianych prac jest ograniczona przestrzeń wnęki, określona jedynie przez grubość materiału perowskitowego. Kolejne warstwy zwierciadła napyłane są bezpośrednio na perowskit lub na warstwę PMMA chroniącą materiał. W takich realizacjach największą trudnością jest uzyskanie odpowiedniego odstrojenia modu wnękowego względem ekscytonu emitera umieszczonego w strukturze mikrownęki. Kontrolowanie tego parametru podczas napyłania kolejnych warstw zwierciadła dielektrycznego może być utrudnione, a tym samym wymaga przygotowania kilku podobnych próbek z różnym odstrojeniem. Najczęściej polarytony ekscytonowe o różnym odstrojeniu badane są dla mikrownęk w kształcie klinu. W takim przypadku utrudnione jest porównywanie wyników ze względu na pomiar różnych miejsc na próbce, dla każdego z odstrojeń. Monokryształy perowskitów zazwyczaj są przygotowywane z procesu CVD lub metodą krystalizacji. Wspomniane techniki nie pokrywają jednorodnie materiałem perowskitowym całej powierzchni zwierciadła dielektrycznego; występują jedynie pojedyncze nano lub mikroplanki. Rozwiązaniem tego wyzwania jest pokrywanie całej powierzchni zwierciadła dielektrycznego jednorodną warstwą hybrydowego perowskitu z roztworu, za pomocą powlekania obrotowego i krystalizacji polikrystalicznej warstwy perowskitu w wysokiej temperaturze. Ponadto, zastosowanie układu otwartej mikrownęki z możliwością zmiany odległości pomiędzy zwierciadłami dielektrycznymi za pomocą elementu piezoelektrycznego, pozwala na uzyskanie odpowiedniego odstrojenia modów fotonowych od energii ekscytonu perowskitu. Dodatkowo, takie rozwiązanie pozwala uniknąć degradacji kryształów perowskitu spowodowanej wzrostem górnego zwierciadła.



Rysunek 3.1: Układ doświadczalny do obserwacji reżimu silnego sprzężenia i kondensacji polarytonowej w temperaturze pokojowej. Konfiguracja odbiciowa z wykorzystaniem światła białego i laserów: pracy ciągłej 405 nm i femtosekundowego 420 nm.

W tym rozdziale wszystkie opisane doświadczenia (fotoluminescencji i odbicia), prowadzące do obserwacji silnego sprzężenia światło-materia, jak i kondensacji pola-

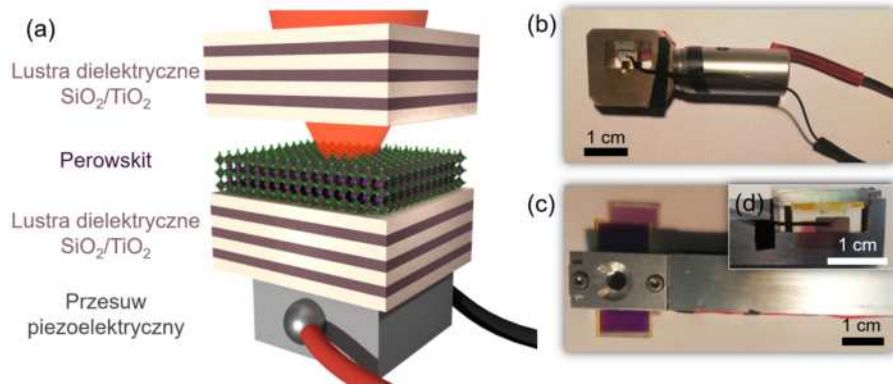
3.2. SILNE SPRZĘŻENIE WE WNĘKACH Z POLIKRYSTALICZNYMI PEROWSKITAMI

rytonowej na perowskitach, zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej. Doświadczenia przeprowadzono na układzie przedstawionym na rysunku 3.1. Pomiar odbywał się w konfiguracji odbiciowej, z wykorzystaniem światła białego i laserów o długości fali światła: 420 nm (laser femtosekundowy, impuls 100 fs, częstość repetycji 20 kHz; pomiary fotoluminescencji perowskitu CsPbBr_3) i 405 nm (laser pracy ciągłej, pozostałe pomiary fotoluminescencji przedstawione w rozdziale). Wiązka światła białego lub lasera przechodziła przez filtr szary w celu osłabienia jej intensywności, a następnie przez układ lusterek trafiała na kostkę światłodzielącą 50:50 (ang. beam splitter, BS). Połowa intensywności wiązki światła trafiała na miernik mocy, a druga połowa przechodziła przez obiektyw, który skupiał wiązkę i kierował na próbkę umieszczoną w uchwycie z elektrodami, podłączonymi do generatora napięcia. Światło odbite od próbki lub wyemitowane z niej ponownie przechodziło przez obiektyw, a następnie, po ponownym przejściu przez kostkę światłodzielącą, przechodziło przez układ soczewek do pomiarów w przestrzeni rzeczywistej i odwrotnej i trafiało na szczelinę spektrometru lub kamerę CCD, do podglądu miejsca na próbce. Do pomiarów polaryzacyjnych dodatkowo, przed wejściem do spektrometru, ustawiono polaryzator liniowy, półfalówkę i ćwierćfalówkę. Dodatkowo, w pomiarach fotoluminescencji dla pobudzania laserem pracy ciągłej 405 nm, zastosowano mechaniczny chopper pracujący przy częstotliwości 500 Hz.

3.2.1 PEPI

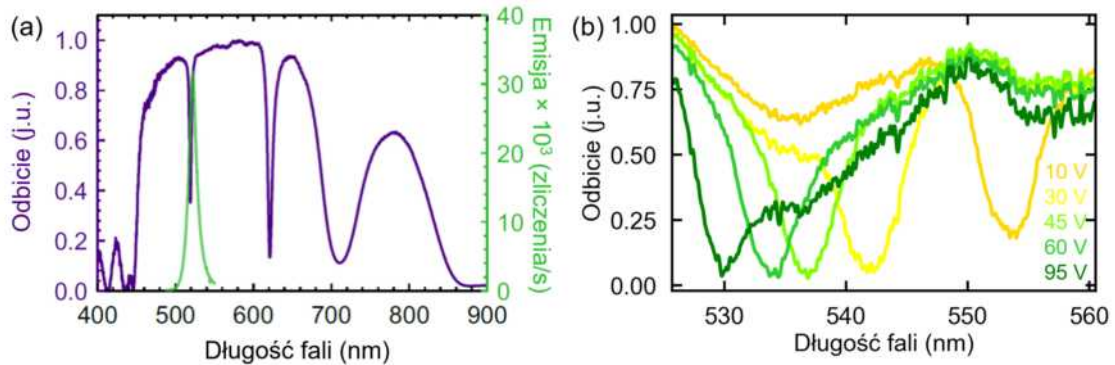
Wykryształizowany, ok. 100 nm polikrystaliczny perowskit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ - PEPI, zamknięto w strukturze mikrownęki dielektrycznej składającej się z dwóch zwierciadeł dielektrycznych z maksymalnym współczynnikiem odbicia na 520 nm; złożonych z pięciu naprzemiennie ułożonych warstw $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Jedno z lusterek dielektrycznych zamocowane zostało do elementu piezoelektrycznego, który pozwala na mikroskopowe przestrajanie modu wnękowego zewnętrznym napięciem, podczas wykonywania doświadczenia. Złożone lustra dielektryczne z perowskitem i elementem piezoelektrycznym montuje się w uchwycie i dokręca śrubą, tak aby makroskopowo zmniejszyć odległość między zwierciadłami. Schemat struktury przedstawiony został na rysunku 3.2a. Do przesuwu piezoelektrycznego dolutowane są dwie elektrody, do których przykładają się napięcie, które powodują czasowe odkształcenie się materiału. Dzięki temu element ten przesuwa jedno z lusterek dielektrycznych w kierunku pionowym. W rzeczywistości uchwyt na złożoną mikrownękę z perowskitem i elementem piezoelektrycznym jest bardzo kompaktowy i jest możliwy do zamontowania w ograniczonej przestrzeni, np. w kriostacie (rysunek 3.2b). Polikrystaliczne próbki i monokryształy perowskitów wzrastane bezpośrednio na zwierciadłach dielektrycznych miały większy rozmiar, stąd w pomiarach zastosowano drugi uchwyt zaprezentowany na rysunku 3.2c,d.

Widmo odbicia od mikrownęki bez perowskitu przedstawiono na rysunku 3.3a w szerokim zakresie spektralnym 400-900 nm. Odległość między zwierciadłami dielektrycznymi została dobrana tak, aby zaobserwować dwa mody fotoniczne, przy czym mod o wyższej energii odpowiada dokładnie linii emisji ekscytonu z dwuwymiarowego perowskitu. Maksimum emisji polikrystalicznego perowskitu PEPI wynosi 523 nm. Na rysunku 3.3b przedstawiono strojenie jednego z minimum odbicia we wnęcie dielektrycznej z perowskitem. Przykładając zewnętrzne napięcie, zmienia się energia (długość fali) minimum modu wnękowego, dzięki czemu nie zmieniając



Rysunek 3.2: **Mikrownęka dielektryczna z przesuwem piezoelektrycznym.** (a) Schemat wnętrza z perowskitem na przesuwie piezoelektrycznym. Rysunek zaadaptowany z publikacji autora [163]. (b) Złożone mikrownęki z perowskitem wraz z piezoelementem w uchwycie o rozmiarach zwierciadeł dielektrycznych (b) $6\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ oraz (c,d) $1\text{ cm} \times 2,5\text{ cm}$. Do elektrod połączonych z piezoelementem przykładają się napięcie, które steruje odległość pomiędzy zwierciadłami dielektrycznymi.

miejsca na próbce można wykonać pomiary odbicia/fotoluminescencji, dla różnego odstrojenia od energii ekscytacji perowskitu.



Rysunek 3.3: **Strojone widma odbicia i widmo fotoluminescencji we wnętrzu dielektrycznym.** (a) Widmo odbicia i fotoluminescencji wnętrza dielektrycznego z perowskitem w szerokim zakresie spektralnym: 400-900 nm. Widmo zaadaptowane z publikacji autora [163]. (b) Strojone widma odbicia wnętrza dielektrycznego z perowskitem dla kilku napięć.

Reżim silnego sprzężenia światło-materia we wnętrzu z perowskitem PEPI, zaobserwowano na kątowno-rozdzielonych widmach fotoluminescencji i odbicia (rysunek 3.4). Energia fotonu uwięzionego we wnętrzu zależy od wektora falowego w płaszczyźnie wnętrza $k_{\parallel}$. Dla niskich wektorów falowych zależność energii można dobrze przybliżyć za pomocą paraboli. Zależność dyspersyjną fotonów wnękowych można uzyskać bezpośrednio w doświadczeniu z rozdzielczością kątową, dzięki relacji wiążącej wektor falowy $k_{\parallel}$ z kątem emisji fotonu:

$$k_{\parallel} = \frac{E_{ph}}{\hbar c} \sin \theta \quad (3.1)$$

W mikrownęce ekscytyny mogą sprzęgać się z fotonem uwięzionym pomiędzy zwierciadłami, co w reżimie silnego sprzężenia powoduje powstanie nowych stanów

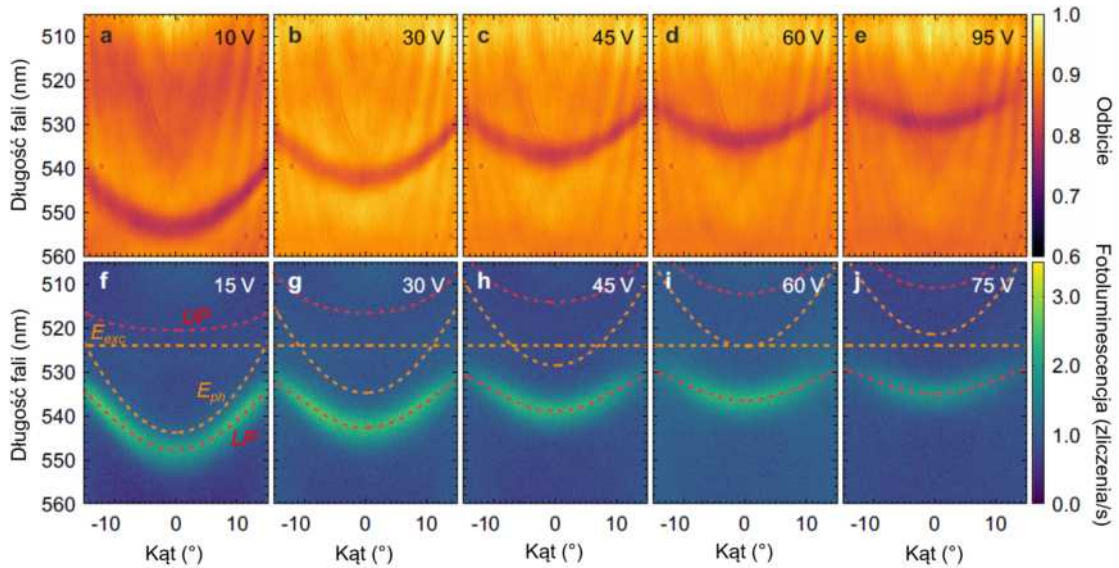
3.2. SILNE SPRZĘŻENIE WE WNĘKACH Z POLIKRYSTALICZNYMI PEROWSKITAMI

układu zwanych dolnymi (LP) i górnymi gałęziami polarytonowymi (UP). Polarytony ekscytonowe można opisać modelem sprzężonych oscylatorów [83, 165]:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_{exc} & \Omega_R/2 \\ \Omega_R/2 & E_{ph} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

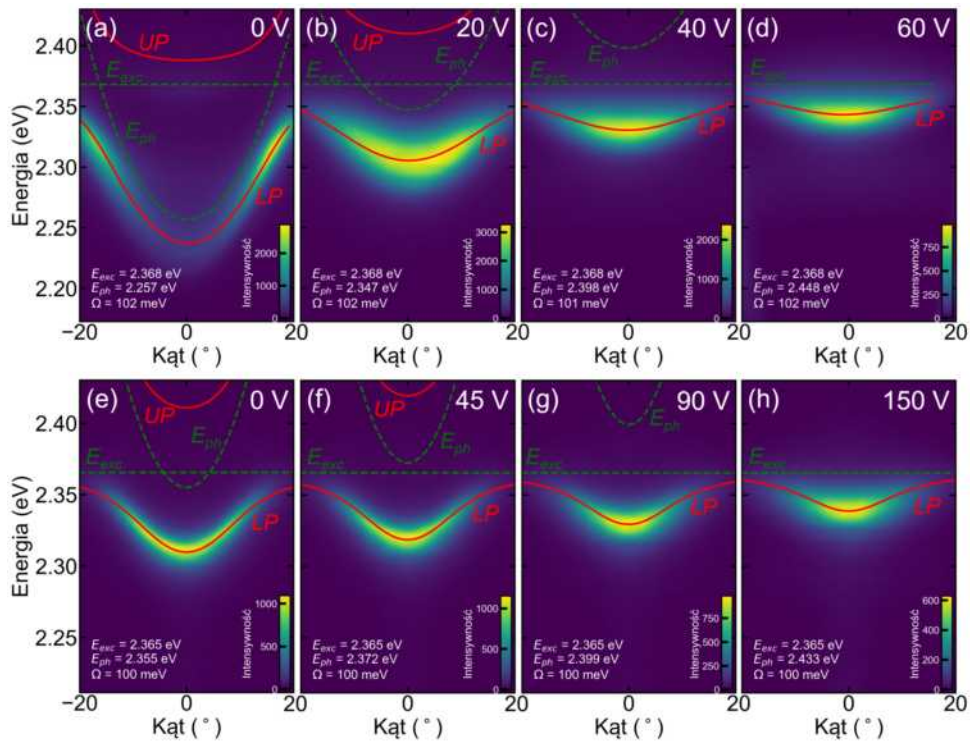
gdzie E_{exc} to energia ekscytonu, E_{ph} - energia fotonu wnąkowego, a rozszczepienie Rabiego Ω opisuje siłę sprzężenia. Relację dyspersyjną polarytonów ekscytonowych można uzyskać poprzez diagonalizację Hamiltonianu, co prowadzi do otrzymania dwóch, antyprzecinających się gałęzi polarytonowych.

Widmo odbicia z rysunku 3.4a przedstawia paraboliczną zależność dyspersji, która znajduje się w dalekim odstrojeniu od energii ekscytonu perowskitu. W miarę zwiększania napięcia na piezoelemencie, obserwuje się dostrajanie modu wnąkowego poprzez zmianę szerokości (grubości) wnąki (rysunek 3.4b–e). Im większa jest wartość przykładanego zewnętrznego napięcia, tym zwiększa się energia fotonu, natomiast nie zmienia się efektywna masa fotonów wnąkowych. W mikrownęce z perowskitem obserwuje się zmianę krzywizny modów, w miarę zbliżania się do energii rezonansu ekscytonowego, wynikającego z silnego oddziaływania fotonów z ekscytonami perowskitu (rysunek 3.4a–e). Zaobserwowany wzrost masy efektywnej jest wynikiem rosnącej domieszki ekscytonu do obserwowanej dolnej gałęzi polarytonowej, w miarę przesuwania się energii fotonów wnąkowych w stronę krótszych długości fal światła. Analogiczne zachowanie można zaobserwować na kąto-rozdzielonych widmach fotoluminescencji, przedstawionych na rysunku 3.4f–j. Próbkę pobudzana była nieresonansowo laserem o długości fali światła 405 nm; plamka lasera miała średnicę ok. 3 μm , a moc pobudzania wynosiła 0.15 μW . Do obserwowanej dolnej gałęzi polarytonowej dopasowano relacje dyspersji, będące rozwiązaniami modelu sprzężonych oscylatorów (3.2).



Rysunek 3.4: **Strojone odbicie i fotoluminescencja perowskitu PEPI dla rosnącego napięcia piezoelektrycznego.** (a–e) Strojone, kąto-rozdzielone widma odbicia dla polikrystalicznego perowskitu PEPI umieszczonego we wnące dielektrycznej z piezoelementem. Mody wnąkowe zmieniają swoją krzywiznę wraz ze wzrostem energii. (f–j) Strojone, kąto-rozdzielone widma fotoluminescencji. Rysunek zaadaptowany z publikacji autora [163].

Dopasowanie przeprowadzono z efektywną masą fotonu węgłowego wyznaczoną z mikrownęki bez perowskitu, a energię ekscytynu (E_{exc}) (niezależną od kąta obserwacji, ze względu na porównywalnie dużą masę ekscytynu) wyznaczono na podstawie widma fotoluminescencji z rysunku 3.3a. Zastosowano dwa parametry dopasowania: energię fotonu (E_{ph}) niesprężonej węgki oraz energię Rabiego, co dało energię sprzężenia równą 103 ± 13 meV. Uzyskane relacje dyspersji, zarówno dolnych (ang. lower polariton, LP), jak i górnych (ang. upper polariton, UP) gałęzi polarytonowych zaznaczono czerwonymi, przerywanymi liniami, a linie pomarańczowe przedstawiają energie: ekscytynu i modu węgłowego. Podobnie jak w przypadku odbicia, masa efektywna dolnego polarytonu zmienia się podczas strojenia węgki. To zachowanie jest bardzo dobrze odwzorowywane przez dopasowanie do modelu sprzężonych oscylatorów, który demonstruje reżim silnego sprzężenia światła z materią, w prezentowanym układzie. W omawianym przypadku i podobnie jak w wielu innych badaniach polarytonów ekscytynowych na perowskitach, w doświadczeniu nie jest widoczna górna gałąź polarytonowa, ze względu na dużą absorpcję perowskitu dla wyższych energii [71, 166, 99, 72].



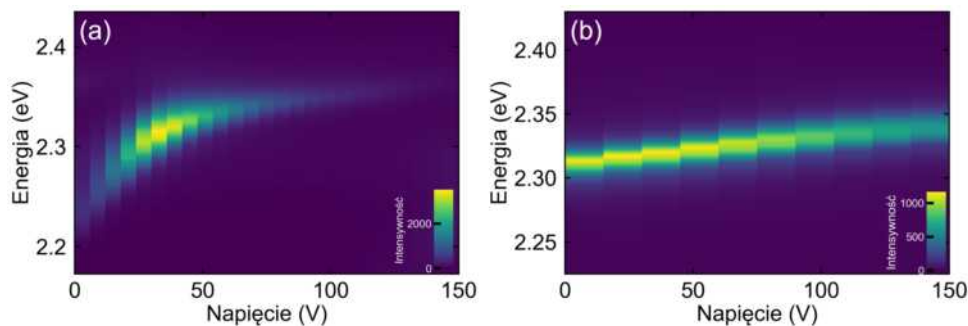
Rysunek 3.5: Strojeny reżim silnego sprzężenia perowskitu PEPI dla rosnącego napięcia piezoelektrycznego dla różnych odstrojeń. Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dla dwóch różnych miejsc na próbce, w (a–d) dalekim, i (e–h) bliskim odstrojeniu od energii ekscytynu.

Przeprowadzono badania kątowo-rozdzielonej fotoluminescencji dla próbki perowskitu PEPI, w zależności od przykładanego zewnętrznego napięcia dla różnych początkowych odstrojeń od energii ekscytynu (rysunek 3.5). W tym celu, na lustro dielektryczne o maksymalnym współczynniku odbicia na 530 nm ($1,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$); składające się z sześciu par warstw $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nałożono polikrystaliczną warstwę perowskitu PEPI o grubości 60 nm. Strukturę przykryto drugim lustrem dielektrycznym ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) i ściśnięto mechanicznie w uchwycie wraz z elementem piezoelektrycz-

3.2. SILNE SPRĘŻENIE WE WNEKACH Z POLIKRYSTALICZNYMI PEROWSKITAMI

nym. Próbkę była ścisnięta w klin, dzięki czemu bez zewnętrznego napięcia, możliwe było znalezienie miejsc o różnym odstrojeniu. Rysunek 3.5 przedstawia reżim silnego sprzężenia na kąto-rozdzielonych widmach fotoluminescencji, w zależności od przykładanego napięcia dla dwóch różnych miejsc na próbce. Próbkę pobudzano laserem o mocy $40\text{ }\mu\text{W}$, średnica plamki lasera wynosiła ok. $15\text{ }\mu\text{m}$. Większy zakres strojenia modu polarytonowego we wnęce osiągnięto przy początkowym pomiarze w dalekim odstrojeniu od energii ekscytonu - dla miejsca pierwszego ok. 100 meV (rysunek 3.5a–d) i dla miejsca drugiego ok. 40 meV (rysunek 3.5e–h). Zbyt mocne mechaniczne przykręcenie obu lusterek w uchwycie powoduje, że przestrzeń powietrza pomiędzy perowskitem a drugim zwierciadłem dielektrycznym jest niewielka, a tym samym zakres strojenia napięciem piezoelektrycznym jest ograniczony. W miarę zwiększania się napięcia piezoelektrycznego, w obu przypadkach widoczne jest wyraźne wyginanie i wypłaszczanie się modu polarytonowego w wyższych kątach. Do wyników doświadczalnych dopasowano rozwiązanie Hamiltonianu (3.2), zakładając stałą energię ekscytonu (E_{exc}). Siła sprzężenia Ω wyniosła ok. 100 meV . Zastosowano w tym przypadku nową metodę dopasowywania krzywych relacji dyspersyjnej, dla sytuacji, kiedy nie znane jest położenie/energia górnego modu polarytonowego (opisana dalej w tym podrozdziale).

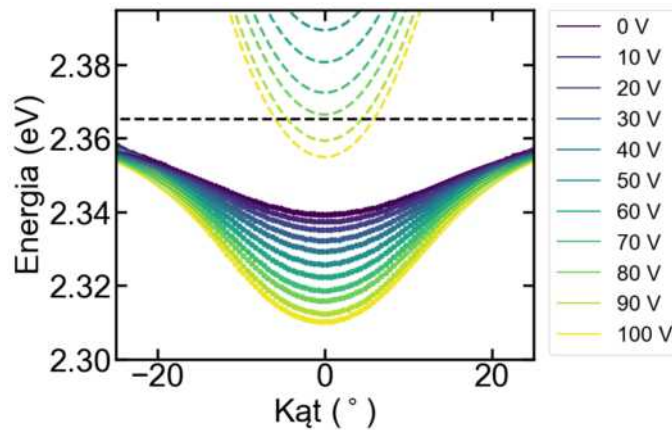
Wykonano przekroje w kącie równym 0° dla widm fotoluminescencji z rysunku 3.5. Rysunki 3.6a,b przedstawiają zależność energii od przykładanego zewnętrznego napięcia w dalekim i bliskim odstrojeniu od energii ekscytonu. Im mod polarytonowy znajduje się bliżej energii ekscytonu, tym zakres strojenia napięciem piezoelektrycznym jest mniejszy.



Rysunek 3.6: **Strojoną fotoluminescencją perowskitu PEPI w zależności od napięcia.** Przekroje w kącie 0° kąto-rozdzielonych map fotoluminescencji. Zależność energii od napięcia, dla (a) dalekiego, i (b) bliskiego odstrojenia od energii ekscytonu.

W celu potwierdzenia obecności silnego sprzężenia zazwyczaj przedstawia się antyprzecinanie dolnego i górnego polarytonu [83]. W szczególności, powszechne jest dopasowanie modelu układu dwóch sprzężonych oscylatorów (3.2) do danych doświadczalnych. Powyższe wyniki doświadczalne (z rysunku 3.5) przedstawiają tylko dolny polaryton, silnie obsadzony dzięki wydajnej relaksacji z rezerwuaru ekscytonowego. Górny polaryton nie jest widoczny, co uniemożliwia jednoznaczne określenie siły sprzężenia i energii niesprężonych modów. Jednakże, w badanej próbce możliwe jest strojenie energii fotonu poprzez przyłożenie napięcia. W ramach wyznaczenia siły sprzężenia oraz energii ekscytonu wykonano pomiary fotoluminescencji dolnego polarytonu dla różnych napięć. Do każdej z zależności dopasowano jednocześnie 11 rozwiązań modelu sprzężonych oscylatorów, przy założeniu stałej siły sprzężenia oraz stałej energii ekscytonu. Przy takim podejściu niepotrzebny był pomiar górnego pola-

rytonu, a cała informacja o układzie została zawarta w kształcie dolnego polarytonu. Na uwagę zasługuje fakt, że powyższe założenia można zastosować tylko w przypadku badania tego samego miejsca na próbce. Dopasowanie modelu do danych doświadczalnych przedstawiono na rysunku 3.7. Zależności dyspersyjne dolnych polarytonów (ciągła linia) dla każdego z napięć odpowiadają zmierzonym wartościom (punkty). W wyniku dopasowania, otrzymano informację o energii ekscytynu biorącego udział w sprzężeniu (2,67 eV), sile sprzężenia ekscytyn-foton (100 meV) oraz energiach górnego polarytonu i fotonu, dla każdego z napięć.



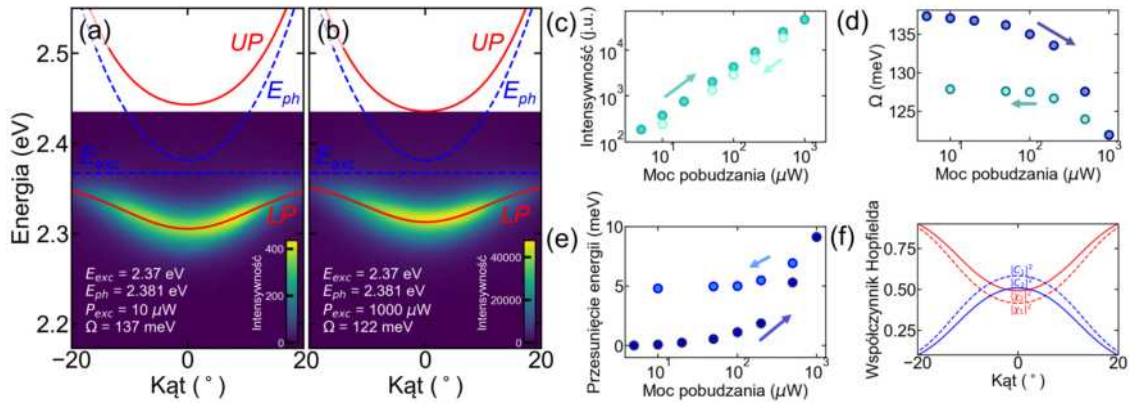
Rysunek 3.7: **Metoda dopasowywania rozwiązań Hamiltonianu do polarytonów perowskitu.** Wynik dopasowania do danych doświadczalnych z rysunku 3.5e-h.

Przedstawioną wyżej metodę dopasowywania modów polarytonowych bez informacji o położeniu górnego modu polarytonowego zastosowano do analizy widm fotoluminescencji, w zależności od mocy pobudzenia, w zakresie $5\text{ }\mu\text{W}$ – $1000\text{ }\mu\text{W}$. Zmiennym parametrem była siła sprzężenia Ω , natomiast energie: ekscytynu ($E_{exc} = 2,37\text{ eV}$) i fotonu ($E_{ph} = 2,381\text{ eV}$) pozostały stałe. Rysunek 3.8a,b przedstawia kątowo-rozdzielone mapy fotoluminescencji dla dwóch różnych mocy pobudzenia: $10\text{ }\mu\text{W}$ i $1000\text{ }\mu\text{W}$. Zauważono, że pobudzanie laserem pracy ciągłej mikrownęki perowskitu w temperaturze pokojowej nie ujawnia zjawisk nieliniowych. Zależność intensywności emisji od mocy pobudzenia jest liniowa i nieznacznie spada przy pomiarze wraz z malejącą mocą (rysunek 3.8c). Zaobserwowano również, że przesunięcie energii ku krótszym długościom fal światła jest bardzo duże, ok. 9 meV, co świadczy o silnych oddziaływaniach polaryton-polaryton oraz o redukcji siły sprzężenia. Wraz ze zmniejszającą się mocą pobudzenia, wartość przesunięcia energii nie wróciła do pierwotnego położenia. Może to wynikać z lokalnego podgrzania próbki, degradacji jej powierzchni. Oświetlając materiał organiczny zbyt dużą mocą lasera, możemy niszczyć kolejne warstwy, stąd mogą wynikać powstałe efekty (rysunek 3.8c,e). Z rozwiązań modelu sprzężonych oscylatorów wyznaczono siłę sprzężenia Ω dla każdej z mocy pobudzenia. Dla początkowej mocy pobudzenia ($P_{exc} = 10\text{ }\mu\text{W}$) Ω wynosiła 137 meV, a przy $1000\text{ }\mu\text{W}$ spadła do wartości 122 meV. Zmniejszona wartość siły sprzężenia jest najprawdopodobniej spowodowana efektami termicznymi lub wysyceniem przejścia ekscytynowego. Ponadto, wartość Ω wraz z malejącą mocą pobudzenia nie wraca do początkowej wartości, co wynika z trwałych uszkodzeń materiału, wywołanych zbyt intensywnym oświetlaniem laserem.

Polarytony ekscytynowe, są to mieszane kwazicząstki, które dziedziczą swoje wła-

3.2. SILNE SPRZĘŻENIE WE WNĘGACH Z POLIKRYSTALICZNYMI PEROWSKITAMI

ściwości, zarówno po fotonowych, jak i ekscytonowych składnikach. Właściwości podobne do masy efektywnej polarytonu zależą bezpośrednio od domieszki ekscytonu lub fotonu wnękowego (opisywanego współczynnikami Hopfielda) do końcowego stanu polarytonu [73, 62, 167]. Wkład części ekscytonowej i fotonowej w sprzężonych modach polarytonowych w silnym oddziaływaniu światło-materia oblicza się korzystając z równań 1.11, 1.12. W omawianym przypadku, wraz z rosnącą mocą pobudzenia, współczynniki Hopfielda wskazują na ujemne odstrojenie, które w 1 mW przechodzi w zerowe odstrojenie. Współczynniki zostały policzone dla sytuacji, gdy energia ekscytonu jest stała (rysunek 3.8f).



Rysunek 3.8: **Zależna od mocy pobudzenia: intensywność emisji, przesunięcie energii, siła sprzężenia oraz współczynniki Hopfielda dla perowskitu PEPI we wnęce.** Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dla próbki perowskitu PEPI we wnęce dielektrycznej pobudzonej mocą (a) 10 μW i (b) 1000 μW . Dopasowano kolorem czerwonym dyspersję górnego (E_{UP}) i dolnego polarytonu (E_{LP}), zachowując stałe energie modu fotonowego (E_{ph}) i ekscytonu (E_{exc}). Kolorem niebieskim oznaczono energię fotonu we wnęce (E_{ph}) i ekscytonu perowskitu (E_{exc}). Zależności (c) intensywności, (d) siły sprzężenia Ω i (e) przesunięcia energii w stronę krótkich długości fal światła od mocy pobudzenia. Długie strzałki wskazują na wartości zmierzone wraz z rosnącą mocą pobudzenia, natomiast krótsze - wraz z malejącą mocą. (f) Wyznaczone współczynniki Hopfielda dla map fotoluminescencji (a–b).

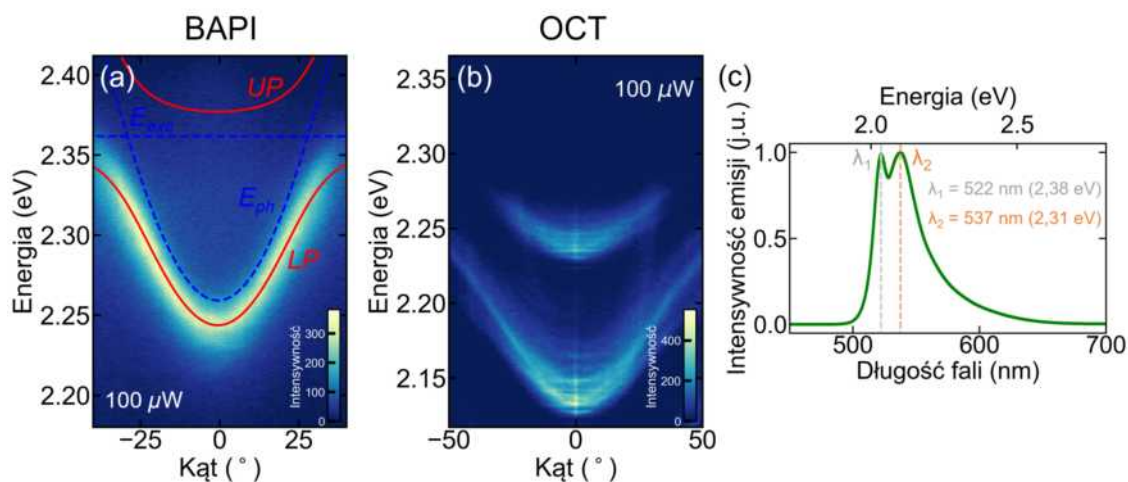
Wykorzystując element piezoelektryczny w układzie otwartej mikrownęki z jednorodną warstwą perowskitu, udało się zademonstrować reżim strojonego silnego sprzężenia światło-materia w temperaturze pokojowej. Dzięki dopasowaniom do modelu sprzężonych oscylatorów, określono położenia dolnego i górnego polarytonu i tym samym wyznaczono energię Rabiego Ω , która wynosi ok. 100–137 meV w zależności od miejsca na próbce i grubości utworzonej wnęki. Ponadto, lustra dielektryczne wykorzystane w doświadczeniu po zmyciu warstwy perowskitu nadają się do ponownego użycia (recykling podłoża). Warstwy perowskitu po pewnym czasie degradują się na powietrzu i tracą swoje właściwości emisyjne, stąd możliwość ponownego wykorzystania zwierciadeł dielektrycznych jest cenna.

3.2.2 BAPI i OCT

Oprócz intensywnie badanego w świecie naukowym perowskitu PEPI istnieją również inne hybrydowe perowskity organiczno-nieorganiczne, charakteryzujące się dużą energią wiązania ekscytonu w temperaturze pokojowej, które są obiecującymi materiałami do obserwacji silnego sprzężenia [99]. Są to między innymi

perowskit BAPI ($C_4H_9NH_3$)₂PbI₄ oraz OCT ($C_8H_{17}NH_3$)₂PbI₄. Na perowskicie BAPI zaobserwowano już sprzężenia: ekscytonowo-fononowe [168] oraz ekscytonowo-plazmonowe [169], natomiast nie odnotowano w literaturze wyników obserwacji silnego sprzężenia ekscytonów z fotonami w mikrownękach.

Warstwy perowskitów wykryształizowano bezpośrednio na lustrach dielektrycznych, które również wykorzystywane były w doświadczeniu z PEPI. Energie ekscytonów perowskitów PEPI, BAPI i OCT są niemalże takie same i wynoszą kolejno: 523 nm, 525 nm, 526,5 nm, stąd nie było konieczności projektowania i wytworzenia kolejnych lusterek dielektrycznych. Powierzchnia perowskitu BAPI makroskopowo jest jednorodna i ciągła, natomiast w mikroskopowym ujęciu są to małe, płaskie dyski równomiernie ułożone na powierzchni próbki. Natomiast perowskit OCT na swojej powierzchni tworzy ziarnistości, a warstwa na podłożu nie jest jednorodna. Pomimo tego iż wspomniane perowskity nie tworzą idealnie płaskich struktur, badania dyfrakcji rentgenowskiej potwierdziły dwuwymiarowość otrzymanych materiałów (więcej w rozdziale 2. Synteza i charakteryzacja perowskitów). Wytworzone struktury przykryto drugim lustrem dielektrycznym i ściśnięto je mechanicznie, dokręcając śruby w uchwycie. Oba materiały pobudzano laserem pracy ciągłej (405 nm) z mocą pobudzenia 100 μ W. Zbadano kątowno-rozdzielone widma fotoluminescencji mikrownęk z perowskitem BAPI i OCT (rysunek 3.9). Dla każdego z nich zaobserwowano odginanie się modów w wyższych kątach, świadczące o powstaniu polarytonów ekscytonowych.



Rysunek 3.9: **Reżim silnego-sprężenia dla perowskitów BAPI i OCT.** Kątowno-rozdzielone widma fotoluminescencji dla perowskitów: (a) BAPI i (b) OCT. (b) Widmo fotoluminescencji z niejednorodnością na próbce perowskitu OCT ujawniającej się jako podwójne widmo emisji.

Dla perowskitu BAPI możliwe było dopasowanie modelu sprzężonych oscylatorów i wyznaczenie położenia energetycznego górnego polarytonu, a tym samym określenie siły sprzężenia Ω , która wyniosła 85,5 meV (rysunek 3.9a). Widoczne mody polarytonowe w mikrownęce dielektrycznej z perowskitem OCT były zbyt poszerzone, aby móc dokładnie określić siłę sprzężenia. Ponadto, widoczne dwa mody polarytonowe wyraźnie odginają się w wyższych kątach, ale dla niższych energii niż ma to miejsce w przypadku perowskitu PEPI i BAPI. Można zatem stwierdzić, że energia ekscytonu w tym przypadku jest obniżona. Prawdopodobnie pomiar odbył się na miejscu, w którym występowała niewielka niejednorodność strukturalna pomiędzy obszarami

3.3. SILNE SPRĘŻENIE W MONOKRYSTAŁACH PEROWSKITÓW

przypowierzchniowymi i wewnętrznymi polikrystalicznego perowskitu OCT. Ta niejednorodność może być odpowiedzialna za dwie różne emisje ekscytonowe [170], które w tym przypadku wynosiły 2,38 eV (522 nm) i 2,31 eV (537 nm) (rysunek 3.9c). Najprawdopodobniej doszło do sprzężenia się fotonu wnękowego z drugim ekscytonem perowskitu OCT o energii równej 2,3 eV, stąd wynika powstanie polarytonów na widmie emisji dla niższych energii (rysunek 3.9b).

Dla obu materiałów w mikrownękach dielektrycznych udało się zaobserwować reżim silnego sprzężenia w temperaturze pokojowej, który do tej pory nie był odnotowany w literaturze.

3.3 Silne sprzężenie w monokryształach perowskitów

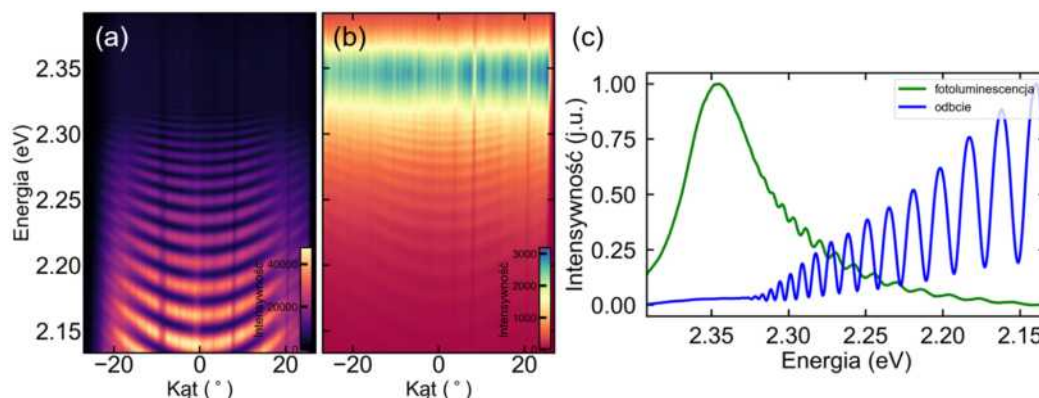
Uniwersalność, prostota i kontrola syntez monokryształów perowskitów pozwala na uzyskanie odpowiedzi optycznej w zależności od zastosowanych prekursorów chemicznych. W hybrydowych, dwuwymiarowych perowskitach organiczno-nieorganicznych zmiana łańcucha organicznego prowadzi do uzyskania w monokryształach różnych wartości dwójłomności, rozszczepienia Rabiego, siły oscylatora i orientacji ekscytonów [99]. Modyfikacje ligandów organicznych mogą również znacząco wpłynąć na parametry sieciowe warstw nieorganicznych [107].

Pierwsze obserwacje silnego sprzężenia fotonów z ekscytonami w dwuwymiarowych, hybrydowych perowskitach, były na polikrystalicznych warstwach tych materiałów w mikrownękach optycznych [98, 171, 172, 173, 174]. Jedną z kluczowych prac z ostatnich lat jest publikacja A. Fieramosca, i inni [99] ukazująca badania silnego sprzężenia światło-materia w monokryształach hybrydowych perowskitów dwuwymiarowych, bez konieczności zamykania monokryształów w mikrownękach optycznych. Monokryształy hybrydowych, dwuwymiarowych perowskitów charakteryzują się naprzemiennie ułożonymi warstwami organiczno-nieorganicznymi, tworzącymi strukturę zbudowaną z wielu studni kwantowych. Tworzy to swego rodzaju wielomodową wnękę optyczną.

3.3.1 PEPI

Rysunek 3.10 pokazuje typową zależność dyspersyjną silnego sprzężenia, w monokryształach perowskitu PEPI wykrytym na podłożu szklanym. Wiele modów obecnych na widmach wynika z wielokrotnych odbić światła uwięzionego wewnątrz dwuwymiarowej struktury monokryształu. Wiele warstw organiczno-nieorganicznych tworzy rezonator Fabry'ego-Perota, w którym to dochodzi do silnego oddziaływania ekscytonów perowskitu ze światłem, tworząc mody polarytonowe wewnątrz struktury kryształu. Im mody znajdują się bliżej rezonansu ekscytonowego, tym silniejsze oddziaływanie światła uwięzionego w strukturze kryształu, a mody na widmie się niemalże wypłaszczają. Widać również naturalną dwójłomność ułożonych warstw organiczno-nieorganicznych, która objawia się rozszczepieniem modów polarytonowych w dużych kątach (rozszczepienie TE/TM). Zjawisko to, w tym przypadku najlepiej jest widoczne na widmach odbicia (rysunek 3.10a). Energia ekscytonu jest zależna od grubości warstwy i może zmienić się o kilka nanometrów. Dla kilku-kilkunasto mikrometrowych monokryształów,

maksimum emisji jest lekko przesunięte ku dłuższym długościom fali światła, w porównaniu do kilku nanometrowej grubości monokryształów. Dla perowskitu PEPI o grubości ok. kilkunastu mikrometrów, maksimum emisji wynosi 2,34 eV (529 nm). Na kątowno-rozdzielonym widmie fotoluminescencji widoczny jest również rezonans, wynikający z wielokrotnych odbić od warstw perowskitu (rysunek 3.10b). Widoczność tego rezonansu na widmach emisji również świadczy o dobrej jakości wytworzonych monokryształów perowskitu. Wyraźniej został przedstawiony na przekrojach w kącie 0° widm fotoluminescencji i odbicia (rysunek 3.10c).



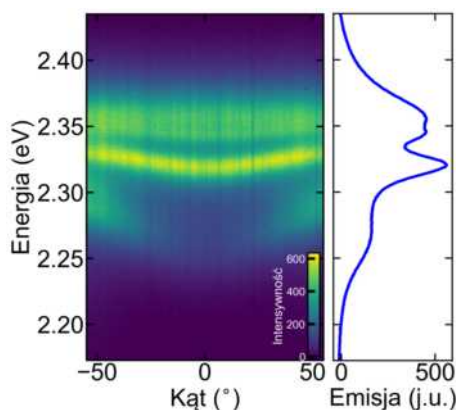
Rysunek 3.10: **Odbicie i fotoluminescencja monokryształu PEPI.** Kątowno-rozdzielone widma (a) odbicia i (b) fotoluminescencji monokryształu perowskitu PEPI wykrystalizowanego na szkłe. (c) Przekroje map emisji (a,b) w kącie 0° , ukazujące rezonans wewnątrz dwuwymiarowego kryształu, w wyniku oddziaływania ekscytonów perowskitu ze światłem uwięzionym w jego strukturze.

Grubość otrzymanego hybrydowego perowskitu można oszacować z kątowno-rozdzielonych widm emisji/odbicia. Im więcej jest widocznych modów polarytonowych, tym kryształ jest grubszy. Brak modów, a jedynie widoczna linia emisji świadczy o bardzo cienkim kryształ. Ponadto, obserwując widmo można określić jakość monokryształów. Wysoki kontrast pomiędzy minimami a maksimami odbicia na widmach, świadczy o dobrze oddzielonych warstwach organiczno-nieorganicznych w materiale, natomiast niewyraźny obraz na widmie wskazuje, że kryształ utworzył zrosty kilku monokryształów, lub mierzony obszar jest zdefektowany i światło się rozprasza.

3.3.2 PEPI-F

Porównując fotoluminescencję perowskitów PEPI do PEPI-F, obserwuje się, że dla fluorowanego perowskitu, w tym przypadku na widmie występuje mniej modów polarytonowych, ale za to wyraźnie są odseparowane na widmie emisji (rysunek 3.11). Świadczy to o mniejszej grubości badanej struktury (w tym przypadku mikrodrut PEPI-F o grubości 500 nm i szerokości $15\ \mu\text{m}$). Monokryształ pobudzany był laserem pracy ciągłej o długości fali 405 nm, mocą pobudzania $P_{exc} = 45\ \mu\text{W}$. Maksimum emisji perowskitu PEPI-F wynosi ok. 2,36 eV (525,4 nm).

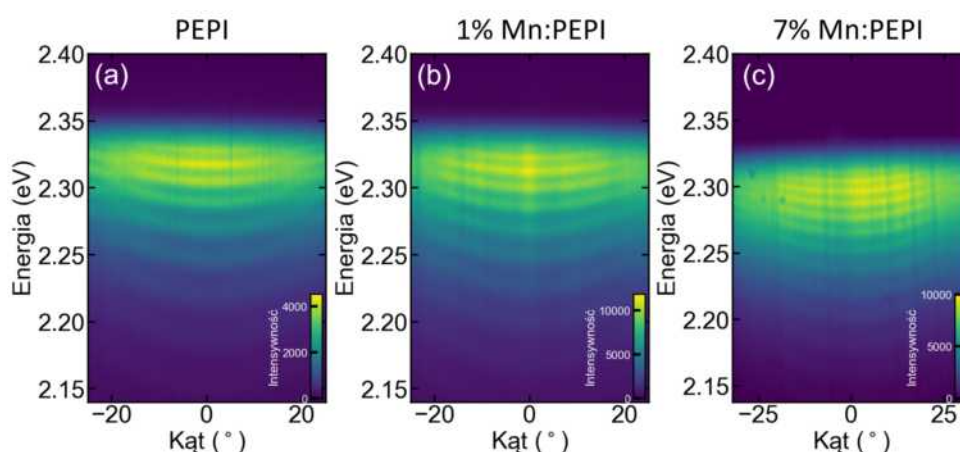
3.3. SILNE SPRZĘŻENIE W MONOKRYSTAŁACH PEROWSKITÓW



Rysunek 3.11: **Fotoluminescencja monokrystału PEPI-F**. Lewy panel: kąto-rozdzielone widmo fotoluminescencji mikrodrutu (o szerokości 15 μm i wysokości 500 nm) monokrystału perowskitu PEPI-F. Prawy panel: przekrój mapy emisji w kącie 0° .

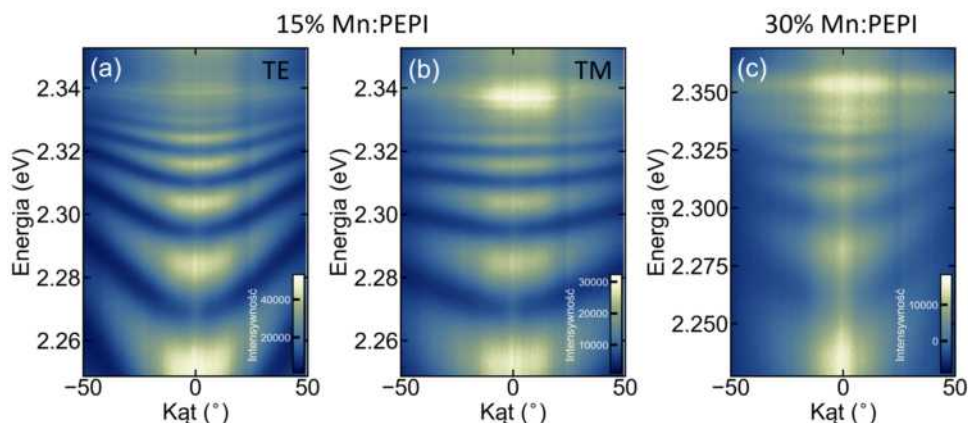
3.3.3 Mn:PEPI

Synteza monokrystałów dwuwymiarowego hybrydowego perowskitu PEPI domieszkowanego manganem nie była do tej pory odnotowana w literaturze. Po raz pierwszy z sukcesem udało się wykrystalizować i scharakteryzować tego rodzaju materiał perowskitowy. Na podstawie syntezy opisywanej w poprzednim rozdziale (2. Synteza i charakteryzacja perowskitów), wykrystalizowano cztery materiały Mn:PEPI o różnej zawartości procentowej manganu. Wykonano również referencyjną próbkę perowskitu PEPI, gdyż porównanie własności optycznych otrzymywanych materiałów jest najskuteczniejsze, gdy z tego samego procesu przygotowywania perowskitów uzyska się również próbkę bazową. Monokrystały perowskitów Mn:PEPI zostały uzyskane przez autorkę pracy pod opieką dr Luisy de Marco w Instytucie Nanotechnologii CNR Lecce. Na wykrystalizowanych materiałach wykonano pomiary fotoluminescencji i odbicia (rysunki 3.12 i 3.13).



Rysunek 3.12: **Fotoluminescencja monokrystałów PEPI i Mn:PEPI**. (a,b,c) Kąto-rozdzielone widma fotoluminescencji monokrystałów perowskitu (a) PEPI i Mn:PEPI o różnej zawartości manganu (b) 1% i (c) 7%.

Rysunek 3.12 przedstawia przykładowe widma fotoluminescencji dla monokrystałów perowskitu PEPI, Mn:PEPI 1% i Mn:PEPI 7%. Widoczny rezonans na kąto-



Rysunek 3.13: **Odbicie monokryształów Mn:PEPI.** (a,b,c) Kątowo-rozdzielone widma odbicia monokryształów perowskitu Mn:PEPI o różnej koncentracji manganu (a,b) 15% i (c) 30%. Widma perowskitu Mn:PEPI 15% przedstawiają widma odbicia w polaryzacjach (a) TE i (b) TM.

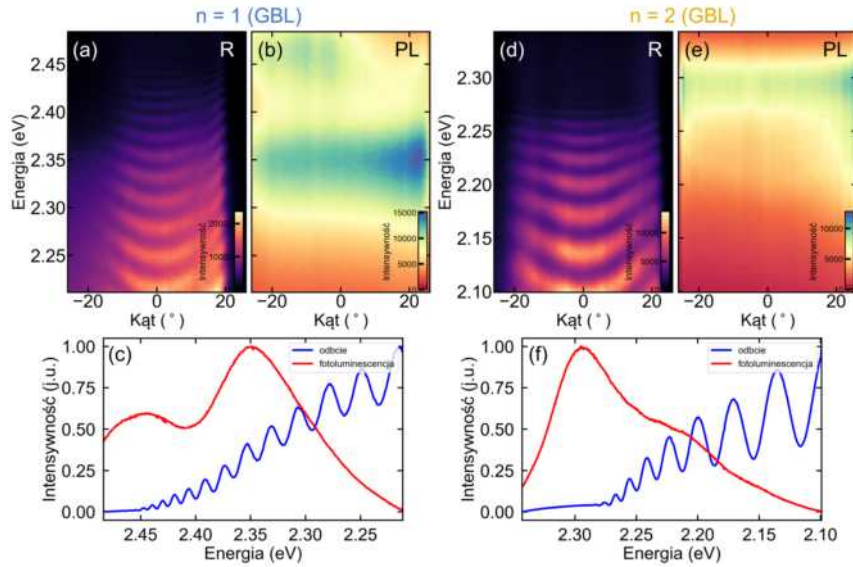
rozdzielonych widmach emisji świadczy o silnym sprzęganiu się światła wewnątrz monokryształu a ekscytonem perowskitu. Wykonane monokryształy są dobrej jakości, a potwierdzeniem tego jest wyraźny kontrast pomiędzy minimami a maksimami modów w monokryształach. Maksimum emisji jest niemalże takie samo dla każdej z wykonanych próbek i znajduje się w zakresie: 2,32 eV–2,34 eV. Analogiczny wynik, jednakże dla kątowo-rozdzielonych widm odbicia uzyskano dla próbek Mn:PEPI 15% i Mn:PEPI 30% (rysunek 3.13). Na uwagę zasługuje fakt iż, zwiększając zawartość manganu w monokryształach perowskitu PEPI, ten nie powoduje znaczących zmian w strukturze krystalicznej materiału i zachowuje, m.in. dwójłomność. Wyraźnie widoczne jest to na rozdzielonych polaryzacyjnie widmach TE/TM (rysunek 3.13a,b). Informacja jest dobrym prognostykiem w przyszłych badaniach materiałów w zewnętrznym polu magnetycznym, w celu sprawdzenia wpływu domieszkowania manganu na zachowanie ekscytonów, jak i polarytonów ekscytonowych w próbkach monokryształów Mn:PEPI.

3.3.4 $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$)

Celem wytworzenia dwuwymiarowych monokryształów hybrydowych perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$), było uzyskanie materiałów z możliwością strojenia emisji w zakresie światła widzialnego oraz wykorzystanie ich do obserwacji silnego sprzężenia światło-materia. Uzyskane kryształy perowskitów na podstawie syntezy w rozpuszczalniku GBL - M. Cinquino, i inni [158] ujawniły rezonans Fabry’ego-Perota wewnątrz warstw perowskitu, który widoczny jest w postaci wielokrotnych minimów na widmach odbicia (rysunek 3.14a,d). Powstałe rezonanse dla próbek perowskitów: $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) i $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$) wypłaszczają się w miarę zbliżania się do energii ekscytonu, ze względu na silne oddziaływanie z przejściem ekscytonowym. Analogiczne zachowanie przedstawiono w literaturze naukowej dla perowskitu PEPI [99, 72] oraz dla wyżej opisywanych monokryształów w tym rozdziale. Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji opisywanych perowskitów przedstawione zostały na rysunku 3.14b,e. Pierwszy z nich wykazuje mieszaną emisję z monokryształu o liczbie warstw nieorganicznych $n = 1$, jak i $n = 2$. Maksima

3.3. SILNE SPRZĘŻENIE W MONOKRYSTAŁACH PEROWSKITÓW

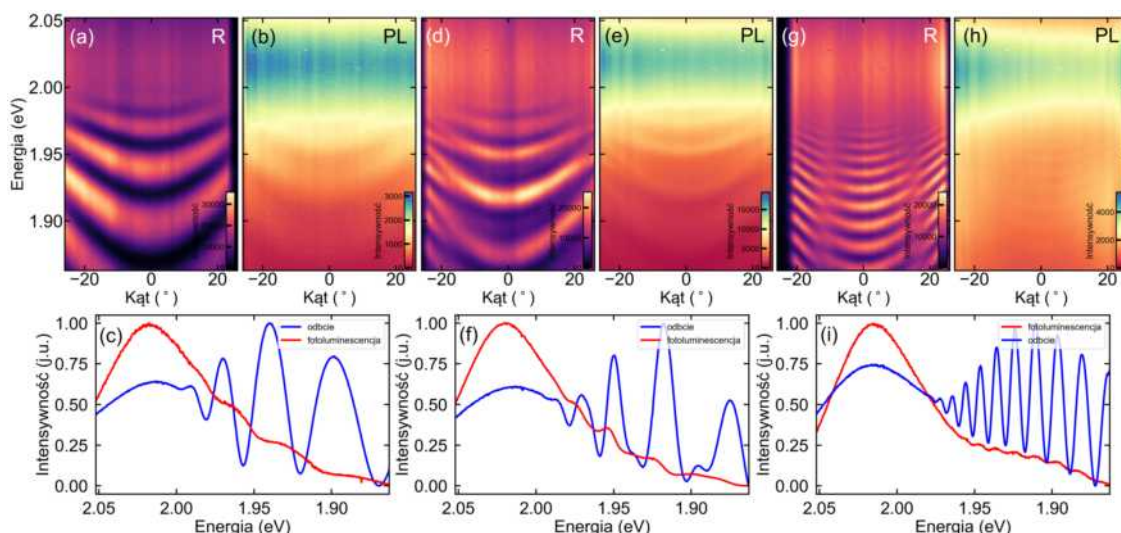
podwójnej emisji znajdują się przy 2,45 eV (506,1 nm) i 2,35 eV (527,6 nm). Obecność modów polarytonowych na widmie odbicia wynika ze sprzężenia z pierwszym maksimum emisji, o energii 2,45 eV. Kątowo-rozdzielone widmo fotoluminescencji perowskitu $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$) przedstawione zostało na rysunku 3.14e. Widoczny jest jeden, nieco poszerzony pik emisji o energii 2,3 eV (539,1 nm). Unormowane przekroje w kącie 0° widm odbicia i fotoluminescencji zostały zestawione na wykresach z rysunku 3.14c,f. Wyraźnie widać na nich powstałe w monokryształach oscylacje, związane z rezonansem światła z ekscytonami perowskitu. W literaturze zostały wyznaczone siły sprzężenia dla dwóch polaryzacji TE/TM w monokryształach perowskitów $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) i $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$), które kolejno wynoszą: $\Omega_{TE_{n=1}} = 320$ meV, $\Omega_{TM_{n=1}} = 200$ meV oraz $\Omega_{TE_{n=2}} = 230$ meV i $\Omega_{TM_{n=2}} = 170$ meV.



Rysunek 3.14: Odbicie i fotoluminescencja monokryształów perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$) krystalizowanych z roztworu z GBL. Kątowo-rozdzielone widma (a,d) odbicia i (b,e) fotoluminescencji perowskitów $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) (a–c) i $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$) (d–f). (c,f) Przekroje map emisji i odbicia w kącie 0° , odpowiednio dla perowskitów (c) $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ i (f) $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$.

Rozszerzenie syntezy monokryształów perowskitu $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ o $n = 2, 3, 4, 5$, pozwoliło na wytworzenie materiałów o strojonej emisji w zakresie światła widzialnego. Jeden z otrzymanych monokryształów z krystalizacji z roztworu z rozpuszczalnikiem ACN [159] miał bardzo dobrą jakość i możliwa była na nim obserwacja silnego sprzężenia światło-materia. Wyniki zostały przedstawione na kątowo-rozdzielonych widmach odbicia i fotoluminescencji (rysunek 3.15).

Każdy z trzech paneli (miejsce 1, miejsce 2, miejsce 3) ukazuje inną właściwość otrzymanego materiału. Pierwszy panel (rysunek 3.15a–c) ukazuje odbicie i fotoluminescencję dla kryształu o grubości poniżej $2 \mu\text{m}$ (miejsce pierwsze). Widoczny jest rezonans z kilkoma modami polarytonowymi. Maksimum emisji nie zmienia się w zależności od badanego miejsca i wynosi 2,02 eV (613,8 nm). Miejsce drugie (rysunek 3.15d–f) ukazuje dwójłomną naturę otrzymanego monokryształu, poprzez widoczne w wyższych kątach rozszczepienie TE-TM. Miejsce trzecie ukazuje silny, wielomodowy rezonans w kryształach o grubości ok. kilkunastu mikrometrów. Obserwacja silnego sprzężenia w monokryształach hybrydowego perowskitu $(\text{DA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ do tej pory nie była opisywana w literaturze.



Rysunek 3.15: **Odbicie i fotoluminescencja monokryształów perowskitu $(\text{DA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ($n = 3$).** Kątowo-rozdzielone widma (a,d,g) odbicia i (b,e,h) fotoluminescencji dla trzech różnych miejsc na próbce (monokryształy o różnej grubości). (c,f,i) Przekroje map emisji i odbicia w kącie 0° , odpowiednio dla: (c) miejsca 1, (f) miejsca 2 oraz (i) miejsca 3.

Możliwość uzyskania polarytonów ekscytonowych w wytworzonych dwuwymiarowych monokryształach perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$) ukazuje przestrajalność silnego sprzężenia, w zakresie światła widzialnego. Ponadto, obserwacja polarytonów ekscytonowych w monokryształach bez wykorzystania wnęki optycznej pozwala uniknąć skomplikowanego procesu produkcji struktur i otwiera nowe sposoby realizacji urządzeń polarytonowych, działających w temperaturze pokojowej.

3.4 Reżim silnego sprzężenia we wnękach dielektrycznych z monokryształami perowskitu

Umieszczenie monokryształów perowskitów we wnękach dielektrycznych ma wiele zalet i możliwości wykorzystania nowo powstałego układu. Dzięki obecności monokryształów pomiędzy dwoma zwierciadłami Bragga, możliwe jest wzmocnienie oddziaływań foton-ekscyton, a tym samym efektywniejsze wzmocnienie emisji światła (zastosowanie w laserach i kondensatach polarytonowych). Dodatkowo, obserwuje się zawężenie szerokości połówkowej modów polarytonowych oraz możliwe jest łatwiejsze sterowanie odstrojeniem modów fotonowych od energii ekscytonu. W kontrolowany sposób można odseparować mody polarytonowe o danej polaryzacji.

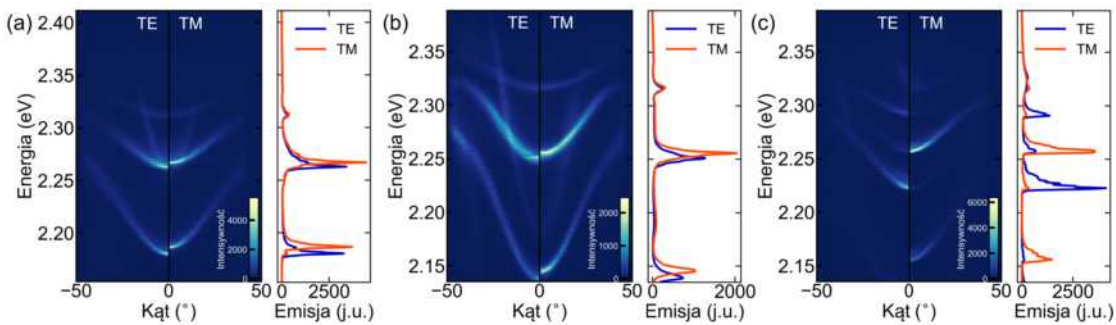
Oprócz dużych monokryształów perowskitów, pomiędzy lustrami dielektrycznymi można umieścić strukturyzowane perowskity o określonej grubości, wysokości i szerokości. Określona strukturyzacja perowskitów i umieszczanie ich w mikrownękach dielektrycznych pozwala na obserwację stanów zlokalizowanych, czyli takich, dla których energia jest ściśle zdefiniowana. Każdy ze stanów skwantowanych ma dobrze określony moment pędu i spin, skutkiem czego może służyć jako idealny układ

3.4. REŻIM SILNEGO SPRĘŻENIA WE WNĘKACH DIELEKTRYCZNYCH Z MONOKRYSTAŁAMI PEROWSKITU

do badań.

3.4.1 PEPI-F

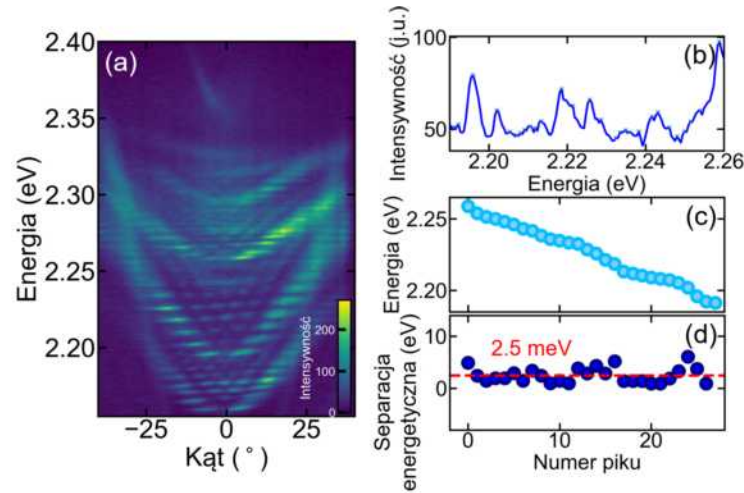
Monokryształ PEPI-F posiada silną anizotropię optyczną: rozszczepienie TE-TM (ang. Transverse Electric - Transverse Magnetic) oraz asymetrię pomiędzy współczynnikami załamania światła wzdłuż wektora falowego k_x . Oznacza to, że obserwując zależność paraboliczną polarytonów ekscytonowych perowskitu PEPI-F w przestrzeni energii i wektora falowego k_y mody rozszczepiają się w wysokich kątach, natomiast w przestrzeni energii i wektora falowego k_x mody są rozszczepione już w $k = 0$, a wartość rozszczepienia zwiększa się wraz z rosnącym wektorem falowym [136]. W tym układzie cylindryczna symetria pasm energii polarytonów zostaje złamana.



Rysunek 3.16: **Reżim silnego sprzężenia na mapach fotoluminescencji dla perowskitu PEPI-F we wnęce.** (a–c) Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dla polaryzacji TE/TM perowskitu PEPI-F we wnęce dielektrycznej zaprezentowane dla trzech różnych miejsc na próbce. Obok map emisji wykreślono przekroje w kącie 0° dla dwóch polaryzacji TE/TM dla każdego z prezentowanych miejsc.

Strukturyzowane monokrystały perowskitu PEPI-F, uzyskane metodą krystalizacji parą antyrozpuszczalnika, zamknięto w strukturę mikrownęki zbudowanej ze zwierciadeł dielektrycznych składających się z 6/8 par warstw $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, z maksimum odbicia na długość fali światła 530 nm. Celem umieszczenia mikrodrutów o szerokości $15\ \mu\text{m}$ i wysokości 500 nm we wnęce dielektrycznej była obserwacja stanów skwantowanych na polarytonach ekscytonowych, która wynikałaby z ograniczonej przestrzeni materiału perowskitowego (w jednym wymiarze). Zbadano kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji zależne od polaryzacji TE/TM (rysunek 3.16). Próbkę pobudzano laserem pracy ciągłej o długości fali 405 nm, mocą pobudzenia równą $100\ \mu\text{W}$. Polaryzację TE/TM ustalano dla każdego miejsca indywidualnie. To, w których kierunkach kryształ ma określoną polaryzację (ze względu na jego dwójłomność) zależy od kierunku wzrostu kryształu. Lustro dielektryczne ma chropowatą, polikrystaliczną strukturę, dlatego zarodki wzrostu monokryształów w lustrze dielektrycznym mogły w różnym kierunku rozpocząć swój wzrost. Ustalenie orientacji wzrostu kryształu odbywa się poprzez obracanie polaryzatorem liniowym na detekcji oraz obserwacji wygaszania się jednego z modów w danym ustawieniu polaryzatora. Następnie odejmuje się (bądź dodaje) 90° i w ten sposób określa się wartość drugiej polaryzacji. Lekka “mieszanka” polaryzacji na widmach wynika z większej plamki pobudzenia, która obejmuje nieco więcej niż jedno miejsce na kryształ, stąd mogły pojawić się pozostałości drugiego modu o zmienionej polaryzacji. Zaobserwowano reżim silnego sprzężenia w mikrownęcie dielektrycznej, gdzie na widmach emisji dla

wysokich kątów obserwuje się charakterystyczne wypłaszczenie modów polarytonowych.

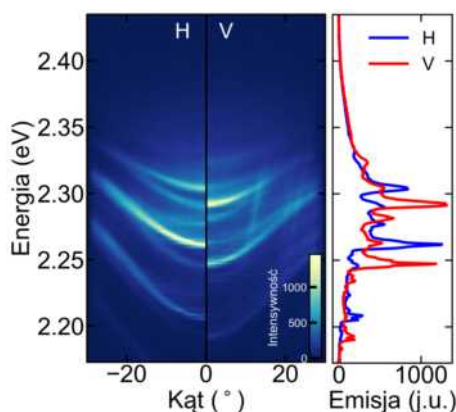


Rysunek 3.17: **Stany skwantowane we wnętrzu z monokryształem perowskitu PEPI-F.** (a) Kątowo-rozdzielone widmo fotoluminescencji perowskitu PEPI-F we wnętrzu dielektrycznej ukazujące lokalizację stanów skwantowanych wynikającą z ograniczenia wymiaru struktury (w tym przypadku szerokości mikrodrutu). (b) Przekrój mapy fotoluminescencji (a) w szerokim zakresie kątów od -20° do 20° prezentujący uśrednioną zależność intensywności od energii w zakresie 2,19–2,26 eV. Niebieskimi krzyżykami zaznaczono położenia maksimów stanów zlokalizowanych emisji. (c) Zależność położenia energetycznego maksimów emisji od numeru pików. (d) Zależność separacji energetycznej pomiędzy kolejnymi pikami.

Na przewężeniach niektórych mikrodrutów (które mogą wynikać z defektów w szablonie i krystalizacji węższych mikrodrutów), udało się zaobserwować stany skwantowane na modach polarytonowych we wnętrzu dielektrycznej z perowskitem PEPI-F (rysunek 3.17). Na kątowo-rozdzielonym widmie fotoluminescencji (laser pobudzający: pracy ciągłej 405 nm, $P_{exc} = 70 \mu\text{W}$) widoczne są stany zlokalizowane, które poddano dalszej analizie, w celu wyznaczenia separacji energetycznej wspomnianych stanów. W tym celu dokonano uśrednienia przekroju widma w zakresie: od -20° do 20° . Po uśrednieniu otrzymano przekrój zależności intensywności od energii (rysunek 3.17b). Odszukano numerycznie położenia maksimów pików - stanów skwantowanych (na rysunku 3.17b oznaczone niebieskimi krzyżykami), a następnie wykreślono zależność położenia energetycznego każdego z maksimów pików w zależności od numeru (liczone w kolejności) pików (rysunek 3.17c). Zauważono, że kolejne położenia energetyczne maksimów pików układają się w zależność niemalże liniową, stąd w kolejnym kroku wykreślono zależność różnicy energetycznej sąsiadujących ze sobą maksimów pików. Z powstałej zależności wyznaczono średnią separację energetyczną stanów skwantowanych, która wynosi 2,5 meV (rysunek 3.17d). Jeżeli stany skwantowane są równo oddalone od siebie (energetycznie), to wtedy układ posiada potencjał kwadratowy (paraboliczny). Takie zachowanie, gdzie stany są równo oddalone od siebie wynika z kształtu mierzonego mikrodrutu. Prawdopodobnie mikrodruty nie miały ostrych krawędzi, tylko zaokrąglony kształt.

3.4.2 CsPbBr₃

Przedstawione wyniki reżimu silnego sprzężenia światło-materia w tym rozdziale, do tej pory dotyczyły hybrydowych, dwuwymiarowych perowskitów organiczno-nieorganicznych. Perowskity nieorganiczne wykazują podobne własności jak ich hybrydowe odpowiedniki, dzięki którym są idealnymi kandydatami do obserwacji silnego sprzężenia, a w konsekwencji kondensacji polarytonowej w temperaturze pokojowej [106, 175]. Nieorganiczne perowskity, oprócz dobrej stabilności w warunkach atmosferycznych, łatwej integracji monokryształów w strukturę wnęki optycznej oraz silnej emisji w temperaturze pokojowej, posiadają również wysoką energię wiązania ekscytanu w temperaturze pokojowej, powyżej energii $k_B T$ (26 meV) m.in. CsPbCl₃ - 70 meV [71], CsPbBr₃ - 40 meV [176, 177, 178].

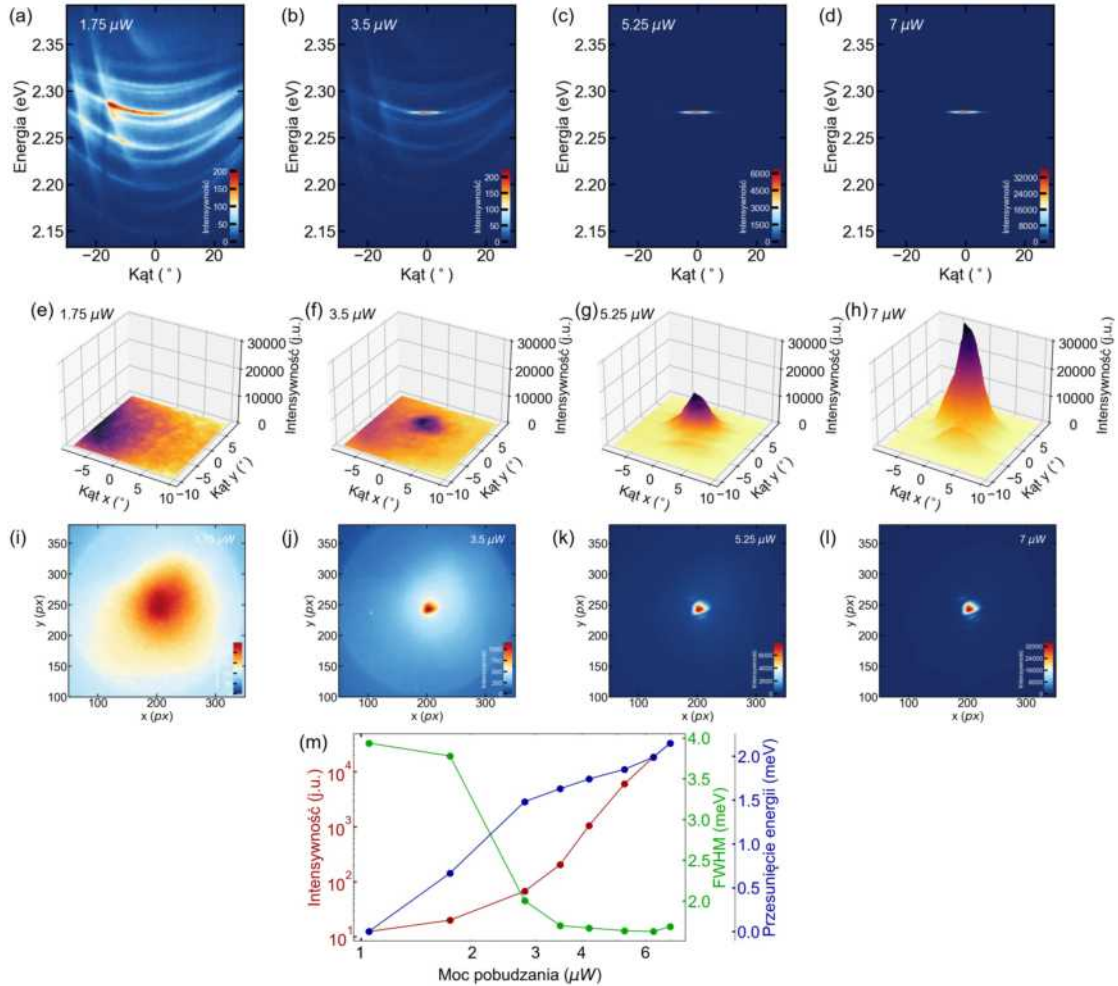


Rysunek 3.18: **Reżim silnego sprzężenia rozdzielony polaryzacyjnie dla perowskitu CsPbBr₃ we wnęce.** Kątowo-rozdzielone widmo fotoluminescencji dla polaryzacji H i V dla perowskitu CsPbBr₃, w mikrownęce dielektrycznej. Obok mapy emisji wykreślono przekrój w kącie 0° dla dwóch polaryzacji H/V.

Rysunek 3.18 przedstawia kątowo-rozdzieloną mapę fotoluminescencji monokryształu perowskitu CsPbBr₃ (o szerokości 180 μm i wysokości 2 μm), zamkniętego pomiędzy dwoma zwierciadłami Bragga, złożonymi z 6/8 par warstw SiO₂/TiO₂ z maksimum odbicia na 530 nm. Mody polarytonowe monokryształu CsPbBr₃ w niskich kątach obserwacji są rozszczepione na dwie dolne gałęzie polarytonowe, ze względu na dwójłomność optyczną fazy ortorombowej CsPbBr₃ [179]. W tym przypadku mody zostały rozdzielone polaryzacyjnie. Struktura była pobudzana laserem pracy ciągłej o długości fali 405 nm, mocą pobudzenia 50 μW . Doniesienia literaturowe wskazują na możliwość obserwacji kondensatu polarytonowego na perowskicie CsPbBr₃ na kryształach o dobrej jakości, za pomocą pobudzenia impulsowego (femtosekundowego) [106].

3.5 Kondensacja polarytonowa w CsPbBr₃

Zmieniając źródło pobudzania mikrownęki dielektrycznej z perowskitem CsPbBr₃ na laser femtosekundowy o częstotliwości 20 kHz i czasie trwania impulsu 100 fs dla niskich mocy pobudzenia 1 μW –2 μW , uzyskano reżim silnego sprzężenia światło-materia w temperaturze pokojowej (rysunek 3.19a,e,i).



Rysunek 3.19: **Reżim silnego sprzężenia i kondensacja polarytonowa we wnętrzu perowskitu CsPbBr₃.** (a–d) Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji perowskitu CsPbBr₃ we wnętrzu dielektrycznej, ukazujące emisję (a) przed, (b) w oraz (c,d) powyżej progu kondensacji polarytonowej. (e–h) Zależność kątowa (x,y) od intensywności, dla tych samych mocy pobudzenia co widma emisji. (i–l) Przestrzeń rzeczywista (x,y). (m) Charakterystyka kondensacji polarytonowej: zależność intensywności emisji, szerokości połówkowej (FWHM) i przesunięcia energii ku wyższym energiom, od mocy pobudzenia.

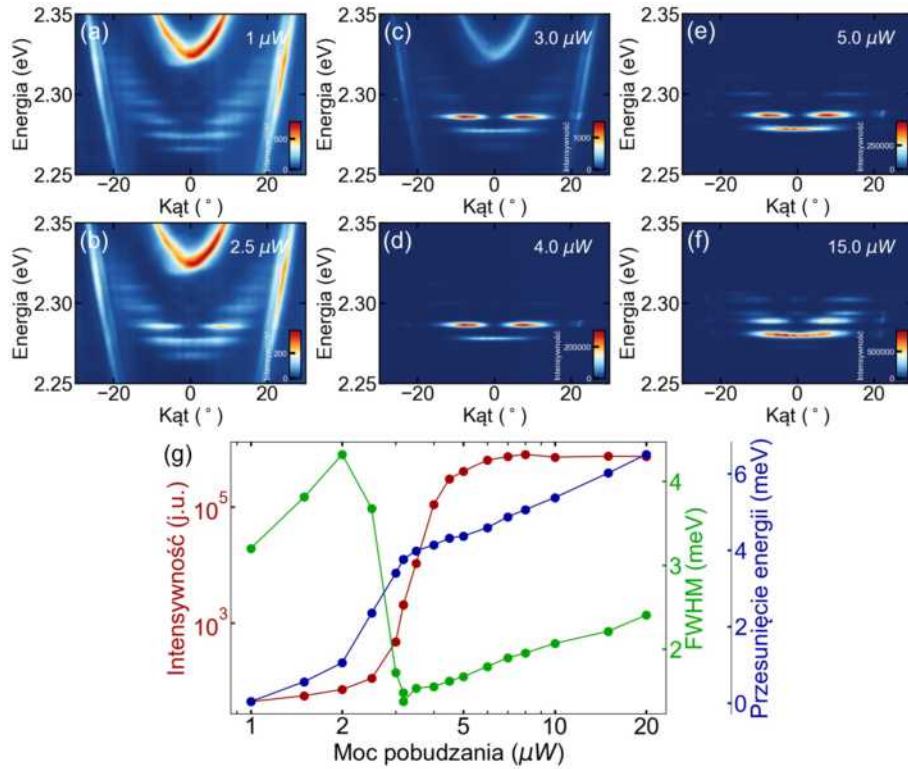
Zwiększenie mocy pobudzania doprowadziło do makroskopowego obsadzenia stanu podstawowego o zerowym momencie pędu (rysunek 3.19b,f,j). Masowe obsadzenie cząstek spowodowało ciągłe przesunięcie się energii polarytonu ku krótszym długościom fal światła, ostry spadek szerokości linii oraz nieliniowy wzrost intensywności emisji (rysunek 3.19m). Próg kondensacji polarytonowej dla perowskitu CsPbBr₃ osiągnięto przy mocy pobudzania $P_{th} = 3.5 \mu\text{W}$. Powyżej progu, intensywność emisji kondensatu polarytonowego znacząco rośnie (rysunek 3.19c,d,g,h,k,l). Przy $P_{exc} = 7 \mu\text{W}$ osiągnięto przesunięcie energii ku wyższym energiom o wartości 2,1 meV, a szerokość połówkowa wyniosła 1,6 meV. Widma fotoluminescencji prezentujące kondensację polarytonową w mikrownęce z perowskitem CsPbBr₃, zaprezentowano na rysunku 3.19, w postaci kątowno-rozdzielonych widm emisji, trójwymiarowej zależności intensywności emisji od kąta w płaszczyźnie x i y oraz map emisji przestrzeni rzeczywistej (x,y).

Możliwość obserwacji kondensacji polarytonowej w temperaturze pokojowej na monokryształach, przygotowanych podczas krystalizacji w ograniczonej przestrzeni (w szablonie z PDMS) na zwierciadłach dielektrycznych, daje wiele możliwości w zastosowaniu tego materiału w interesujących układach optycznych (opisywanych w dalszej części rozprawy).

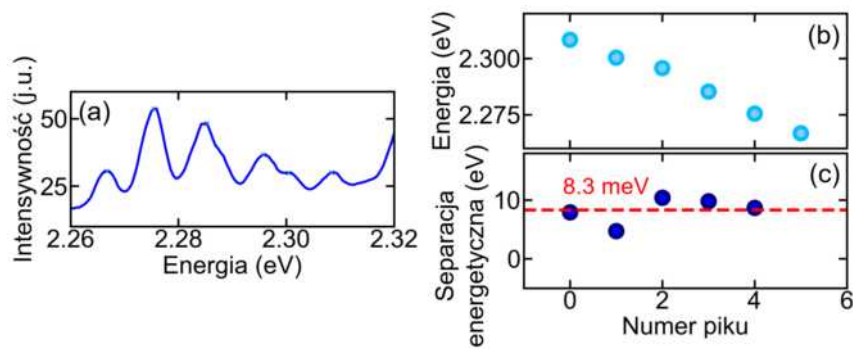
Podczas krystalizacji monokryształów w szablonach z PDMS, wytworzono również mikrodruty perowskitu CsPbBr₃ o różnej szerokości w zakresie 1 μm –20 μm (wysokość mikrodrutów 800 nm). Mikrodruty zamknięto w analogiczną, jak opisywana wyżej w tym podrozdziale strukturę wnęki dielektrycznej. Na mikrodrucie o szerokości ok. 2 μm zaobserwowano dyskretne poziomy na modach polarytonowych, wynikające z kwantyzacji stanów. Wyniki przedstawiono na kątowno-rozdzielonych widmach fotoluminescencji (rysunek 3.20). Zbadano zachowanie powstałych stanów zlokalizowanych w miarę wzrostu mocy pobudzania. Zaobserwowano, że próg kondensacji polarytonowej dwóch stanów o energii ok. 2,28 eV jest niższy, niż dla niżej energetycznego pojedynczego stanu o energii 2,27 eV. W miarę wzrostu mocy pobudzania pojedynczy stan przy 3 μW osiąga kondensację polarytonową, jego energia przesuwa się ku krótszym długościom fal światła, szerokość połówkowa się zawęża. Przy zwiększającej się mocy pobudzania do 20 μW osiągnięto dużą wartość przesunięcia energii dla pojedynczego stanu, wynoszącą 6,2 meV. Zauważono, że dla stanów zlokalizowanych próg kondensacji polarytonowej jest nieco mniejszy od kondensacji polarytonowej na kryształach objętościowym (2,5 μW w porównaniu do 3,5 μW).

Wyraźnie odseparowane dyskretne stany polarytonowe poddano analizie wyznaczenia wartości separacji energetycznej. W tym celu wykonano przekrój w wybranym zakresie energii (2,26 eV–2,32 eV) mapy fotoluminescencji z rysunku 3.20a w zakresie kątów od -20° do 20°. Otrzymany wykres zależności intensywności od energii przedstawia rysunek 3.23a. Maksima emisji stanów zlokalizowanych oznaczono niebieskimi krzyżykami. Wyznaczone położenia energetyczne przedstawiono na rysunku 3.23b zależności energii od numeru pików. Kolejne maksima są równo oddalone od siebie. Różnica energii pomiędzy kolejnymi numerami pików została obliczona jako separacja energetyczna, względem różnicy kolejnych pików. W analizowanym przypadku różnica ta wynosi 8,3 meV (rysunek 3.23c). Podobnie, jak dla mikrownęki z mikrodrutami z perowskitu PEPI-F, badany układ posiada liniową zależność położenia energetycznego od numeru kolejnego pików i wykazuje cechy potencjału parabolicznego.

Interesującym zjawiskiem jest współzawodnictwo kondensatów polarytonowych

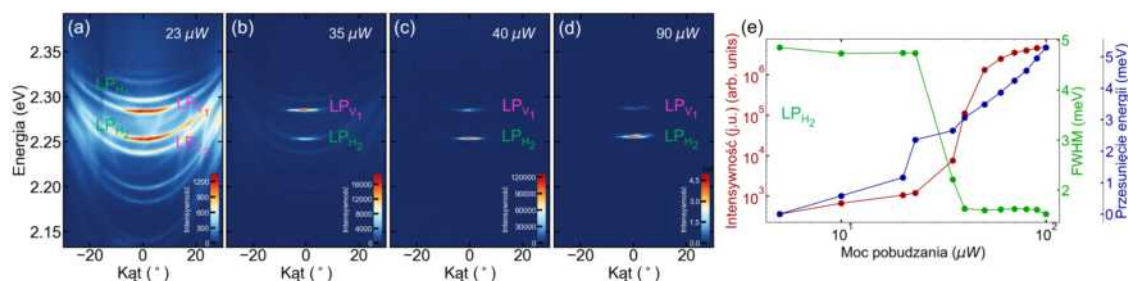


Rysunek 3.20: **Stany skwantowane we wnęce dielektrycznej z perowskitem CsPbBr₃.** (a–f) Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji perowskitu CsPbBr₃ we wnęce dielektrycznej (a) przed, (b,c) w oraz (d–f) powyżej progu kondensacji polarytonowej na stanach zlokalizowanych. (g) Charakterystyka kondensacji polarytonowej na najniższym energetycznie stanie zlokalizowanym: zależność intensywności emisji, szerokości połówkowej (FWHM) i przesunięcia energii ku wyższym energiom od mocy pobudzenia.



Rysunek 3.21: **Separacja energetyczna stanów skwantowanych perowskitu CsPbBr₃ we wnęce dielektrycznej.** (a) Przekrój kątowo-rozdzielonej mapy fotoluminescencji przed progiem kondensacji polarytonowej, dla mocy pobudzenia 1 μW, w szerokim zakresie kątów od -20° do 20°, prezentująca uśrednioną zależność intensywności od energii w zakresie 2,26–2,32 eV. Niebieskimi krzyżykami zaznaczono położenia maksimów stanów zlokalizowanych emisji. (b) Zależność położenia energetycznego maksimów emisji od numeru pików. (c) Zależność separacji energetycznej pomiędzy kolejnymi pikami.

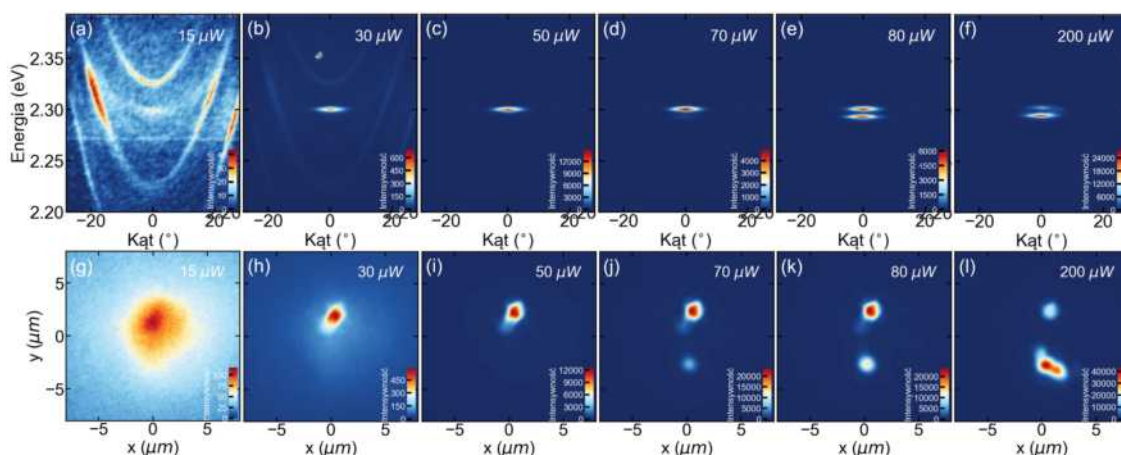
o różnej polaryzacji i różnym odstrojeniu od energii ekscytonu, w zależności od mocy pobudzenia. W dwójłomnych układach (jak w tym przypadku CsPbBr₃), gdzie występują podwójne, ortogonalne w polaryzacji mody polarytonowe; w miarę wzrostu mocy pobudzenia dochodzi do kondensacji polarytonowej. Zadana wielkość odstrojenia pozwala na kondensację na parze modów o podobnych intensywnościach (w opisywanym przypadku, na rysunku 3.22a - kondensacja polarytonowa odbywała się na modach LP_{H₁} i LP_{H₂}). Wnęki z CsPbBr₃, w porównaniu do konwencjonalnych mikrownek półprzewodnikowych, wykazują o rząd wielkości większą anizotropię optyczną [180]. Wskutek czego może to powodować powstanie dwóch konkurencyjnych kondensatów polarytonowych o różnych energiach. Jest to typowe konkutowanie ze sobą modów, jak to ma miejsce w laserach lub wnękach optycznych [179]. Mod LP_{V₁} ma mniejszą krzywiznę polarytonową niż konkurencyjny mod LP_{H₁}, stąd początkowa kondensacja jest wydajniejsza dla modu wyżej energetycznego w kącie 0° [181]. W miarę wzrostu mocy pobudzenia, intensywność emisji kondensatu polarytonowego rośnie z niżej energetycznego modu (rysunek 3.22b–d). Konkurencja pomiędzy dwoma spolaryzowanymi modami jest zawsze obecna, a niewielkie odstrojenie (do 40 meV) powoduje, że konkurencja jest najbardziej oczywista w przypadku jednoczesnej obecności obu modów. Własności nieliniowe układu potwierdza zależność przedstawiona na rysunku 3.22e, gdzie dla niżej energetycznego modu polarytonowego (LP_{H₂}) obserwuje się nieliniowy wzrost emisji ($P_{th} = 35 \mu W$), szerokość połówkowa maleje, a przesunięcie energii ku krótszym długościom fal światła osiąga wartość 5,1 meV, dla mocy pobudzenia 100 μW . Współzawodnictwo kondensatów polarytonowych opisywane w publikacji [179], miało miejsce w temperaturze 77 K, natomiast w rozprawie analogiczny układ zaprezentowano w temperaturze pokojowej.



Rysunek 3.22: **Współzawodnictwo kondensatów polarytonowych perowskitu CsPbBr₃.** (a–d) Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji ukazujące współzawodnictwo kondensatów polarytonowych o różnej polaryzacji, w zależności od mocy pobudzenia. (e) Zależność intensywności, przesunięcia energii oraz szerokości połówkowej od mocy pobudzenia dla niżej energetycznego kondensatu polarytonowego.

Dla niewielkiej separacji podwójnych modów polarytonowych również można zaobserwować współzawodnictwo pomiędzy kondensatami polarytonowymi, w miarę wzrostu mocy pobudzenia. We wnęce dielektrycznej złożonej z dwóch zwierciadeł Bragga, które zawierały 6/8 par warstw SiO₂/TiO₂ z maksimum odbicia na 530 nm, umieszczono monokryształy perowskitu CsPbBr₃ o wymiarach: 60 μm –70 μm (szerokość–długość) i 2 μm wysokości (grubość). Na kątowo-rozdzielonym widmie fotoluminescencji (rysunek 3.23a), obecne są zarówno mody polarytonowe, jak i mody fotonowe wynikające z oświetlania próbki zarówno na monokryształ perowskitu jak i poza nim. Rozpatrywane są mody polarytonowe w okolicy energii 2,3 eV na kątowo-

rozdzielonych widmach emisji, jak i na widmach emisji w przestrzeni rzeczywistej. W miarę wzrostu mocy pobudzania obserwuje się pojedynczą kondensację na modzie polarytonowym w kącie emisji 0° (rysunek 3.23b,c). W miarę zwiększania się mocy pobudzania, w układzie kreowane jest więcej cząstek, które zaczynają konkurować ze sobą. Stąd, w wyniku relaksacji zaczynają obsadzać kolejny mod polarytonowy (nieco niżej energetycznie) (rysunek 3.23d). Stopniowo zwiększając swoją populację, powodują zwiększenie intensywności świecenia drugiego kondensatu polarytonowego (rysunek 3.23e), który przy mocy pobudzania ok. $200 \mu\text{W}$ dominuje pod względem emisji. Współzawodnictwo modów pomiędzy kondensatami polarytonowymi można również obserwować na widmach w przestrzeni rzeczywistej, które umożliwiają obserwację zachowania ich względem siebie (rysunek 3.23g-l). W momencie kiedy dochodzi do kondensacji z wyżej energetycznego modu polarytonowego, obraz wyraźnie zawęża się do małej plamki (rysunek 3.23g-i). Mikroskopowo, położenie w przestrzeni pierwszego kondensatu polarytonowego nie zmienia się. W momencie przekroczenia mocy $70 \mu\text{W}$ pojawia się drugi, niżej energetyczny kondensat, który jest wyraźnie odseparowany od pierwszego w płaszczyźnie (rysunek 3.23j). W miarę dalszego wzrostu mocy pobudzania obserwuje się zwiększenie intensywności drugiego kondensatu oraz przelewanie się jego w przestrzeni (rysunek 3.23k,l).



Rysunek 3.23: **Kondensaty polarytonowe perowskitu CsPbBr_3 o różnej energii i położeniu przestrzennym.** (a–f) Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji ukazujące współzawodnictwo kondensatów polarytonowych, w zależności od mocy pobudzania. (g–l) Przestrzeń rzeczywista (a–f) ukazująca kondensację polarytonową (g) przed, (h) w oraz (i–l) powyżej progu kondensacji.

Możliwość obserwacji wyraźnie odseparowanych od siebie, podwójnych kondensatów polarytonowych, współzawodniczących ze sobą w miarę zwiększania się mocy pobudzania, daje możliwości wykorzystania układu w wielu zastosowaniach, m.in. w bramkach i operacjach logicznych w temperaturze pokojowej. Jednoczesna separacja energetyczna i przestrzenna kondensatów polarytonowych pozwala na zaimplementowanie układu do stworzenia bramek logicznych lub sieci neuronowych [80, 81, 82, 182, 183]. Powyższy układ wykazuje silne nieliniowości i pracuje w temperaturze pokojowej, co potencjalnie czyni go doskonałym kandydatem do wykonywania obliczeń z dużą wydajnością energetyczną.

3.6 Podsumowanie

Z powodzeniem zaimplementowano polikrystaliczne i monokrystaliczne struktury perowskitów we wnęki optyczne, przedstawiając tym samym interesujące zjawiska fizyczne w temperaturze pokojowej. Przedstawiono strojony reżim silnego sprzężenia światło-materia we wnękach dielektrycznych, z polikrystalicznym, hybrydowym perowskitem PEPI. Strojenie dolnym modem polarytonowym z wykorzystaniem elementu piezoelektrycznego na perowskicie PEPI w temperaturze pokojowej, zostało zademonstrowane po raz pierwszy [163]. Wyznaczono siłę sprzężenia, której wartość mieści się w przedziale 100-137 meV. Po raz pierwszy przedstawiono reżim silnego sprzężenia dla polikrystalicznych perowskitów BAPI i OCT w mikrownękach dielektrycznych, gdzie dla BAPI wyznaczona energia Rabiego wyniosła 85,5 meV. Sposób krystalizacji polikrystalicznych warstw na lustrach dielektrycznych pozwala na ponowne wykorzystanie DBR w badaniach poprzez zmycie zużytego materiału (recycling podłoży).

Badania emisji i odbicia monokryształów hybrydowych perowskitów potwierdziły skuteczną syntezę kryształów w oparach antyrozpuszczalnika. Na widmach zaobserwowano charakterystyczny rezonans, pochodzący z odbicia światła wewnątrz struktury kryształu, której naprzemiennie ułożone warstwy organiczno-nieorganiczne tworzą strukturę zbudowaną z wielu studni kwantowych. Ponadto, po raz pierwszy przeprowadzono badania monokryształów Mn:PEPI o różnej zawartości manganu, które to ujawniły rezonansowy charakter monokryształów (jak w przypadku perowskitów PEPI, PEPI-F oraz $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$, dla $n = 1, 2$), rozszczepienie TE-TM oraz wydajną emisję w temperaturze pokojowej. Analogiczne zachowanie po raz pierwszy zaobserwowano dla monokryształów $(\text{DA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ($n = 3$). Dodatkowo, dla tego perowskitu udało się zaobserwować polarytony ekscytonowe dla energii ekscytonu równej 2,02 eV (613,8 nm) i są to jedyne prezentowane w rozprawie polarytony, o energii emisji najdalej wysuniętej ku czerwieni.

Wykazano, że strukturyzowane w kształt mikrodrutów perowskity w mikrownękach dielektrycznych posiadają stany skwantowane, wynikające z uwięzienia polarytonów w dobrze zdefiniowanym potencjale. Wyznaczono średnią separację energetyczną stanów skwantowanych dla perowskitu PEPI-F, która wynosi 2,5 meV oraz dla perowskitu CsPbBr_3 - 8,3 meV. Kolejne stany skwantowane w obu przypadkach były równo oddalone od siebie, co wynika z parabolicznego potencjału układu. Zjawisko skwantowania modów polarytonowych przeprowadzonych na perowskitach strukturyzowanych metodą mikroprzepływów do tej pory nie było omawiane w literaturze.

Zaobserwowano reżim silnego sprzężenia oraz kondensację polarytonową we wnęce optycznej z monokryształami perowskitu CsPbBr_3 , w temperaturze pokojowej. Próg kondensacji polarytonowej został wyznaczony jako $3.5 \mu\text{W}$ przy pobudzaniu nierezonansowym laserm impulsowym. Przedstawiono charakterystykę kondensatu polarytonowego na dużych mikrokryształach: nieliniowy wzrost emisji, zawężenie szerokości połówkowej oraz przesunięcie energii ku krótkim długościom fal światła, w miarę zwiększania się mocy pobudzania. Badania stanów zlokalizowanych we wnęce z perowskitem CsPbBr_3 w kształcie mikrodrutu, w miarę zwiększania się mocy pobudzania ujawniły, że pojedynczy stan osiąga dużą wartość przesunięcia energii ku krótkim długościom fal światła (6,2 meV) oraz obniża próg kondensacji polarytonowej do $3 \mu\text{W}$. Dalsze badania ujawniły takie zjawiska, jak współzawodnicstwo pomiędzy kondensatami o różnej polaryzacji oraz jednoczesne, makroskopowe

obsadzenie dwóch stanów polarytonowych, tworzących dwa kondensaty polarytonowe o różnym progu. Rozdzielone przestrzennie kondensaty polarytonowe pozwalają na zaimplementowanie uzyskanej nieliniowej odpowiedzi układu do stworzenia bramek logicznych, a także w pełni optycznych przełączników światła pracujących w temperaturze pokojowej.

Rozdział 4

Zawieszone warstwy poliimidowe z perowskitem

4.1 Wprowadzenie

Elastyczna optoelektronika odgrywa kluczową rolę w nowoczesnej technologii, przez co umożliwia jej wszechstronne zastosowanie w: urządzeniach nadających się do noszenia, czujnikach biomedycznych oraz elastycznych ekranach. Wzrost zapotrzebowania na giętkie, lekkie i tanie elementy optoelektroniczne skłonił do intensywnych badań nad nowatorskimi materiałami, zdolnymi zapewnić opisywane właściwości bez uszczerbku dla wydajności urządzenia. W tym kontekście, ultracienkie podłoża poliimidowe wyróżniają się jako wyjątkowo atrakcyjne, ponieważ łączą mechaniczną elastyczność z doskonałą przezroczystością optyczną, co ułatwia ich integrację z komponentami elektronicznymi. Dla sprawnego działania urządzenia należy zintegrować folię poliimidową z materiałem o pożądanej funkcjonalności. W ostatnich latach dwuwymiarowe perowskity stały się obiecującymi kandydatami dla fotonicznych i optoelektronicznych urządzeń, zwłaszcza w dziedzinie fotowoltaiki [184, 185], fotodetektorów [186], urządzeń metafotonicznych [187] i baterii [188]. Ich zmniejszona wymiarowość sprawia, że posiadają wyjątkową strukturę pasm energetycznych, z efektywną emisją w temperaturze pokojowej [189], wysoką energią wiązania ekscytanu [190] oraz większą odporność na wilgoć i tlen w porównaniu do ich trójwymiarowych odpowiedników [127, 191]. Te właściwości sprawiają, że dwuwymiarowy perowskit jest szczególnie atrakcyjny dla zapewnienia wysokiej wydajności emiterów światła z diod [192], laserów polarytonowych [107] i przełączników światła [193].

Rozdział ten przedstawia nową technikę wytwarzania ultracienkich i elastycznych folii poliimidowych z dwuwymiarowym perowskitem, w szczególności skupiając się na zastosowaniu ich w mikrownękach optycznych. Prowadzi to do stworzenia lekkiego urządzenia emitującego światło oraz pracującego w reżimie silnego sprzężenia w temperaturze pokojowej. Wykazane zostanie, że obecność warstwy poliimidu nie wpływa na właściwości optyczne perowskitu, a wolnostojące cienkie warstwy perowskitu są bardzo jednorodne. Lekkość i elastyczność folii poliimidowej z perowskitem pozwala na przekładanie jej na różne podłoża, szczególnie na małe zwierciadła dielektryczne o wymiarach kilku milimetrów. Metoda ta jest skuteczniejsza od bezpośredniego powlekania obrotowego z roztworu prekursorów perowskitu na milimetrowe podłoża. Technika powlekania obrotowego wprowadza wiele niejednorodności na próbce a do skutecznego rozwirowania homogenicznej warstwy konieczne jest

zastosowanie większych podłoży rzędu $1,5\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$. Opisywana nowa technika utrzymuje jednorodność oraz ciągłość warstwy i eliminuje problem chropowatości powierzchni. W ostatniej części rozdziału przedstawiona zostanie przestrajalna mikrowłókna z dwuwymiarowym perowskitem pełniącym rolę emitera. Zademonstrowany reżim silnego sprzężenia światło-materia w temperaturze pokojowej dzięki wykorzystanemu w układzie elementowi piezoelektrycznemu pozwala na strojenie energii polarytonów ekscytonowych zewnętrznym napięciem. Wytworzone wolnostojące warstwy perowskitu na folii poliimidowej pozwalają na łatwą integrację ich z innego rodzaju materiałami takimi jak np. dichalkogenki metali przejściowych, polimery lub inne perowskity w celu utworzenia heterostruktur z nowymi własnościami optycznymi i transportowymi.

Wyniki przedstawione w tym rozdziale zostały spisane w formie publikacji naukowej: K. Łempicka-Mirek, i inni "Free-standing ultrathin films of two-dimensional perovskite for light-emitting devices operating at strong coupling regime" (2023) (przygotowywanej do druku).

4.2 Synteza i charakteryzacja zawieszonych warstw z perowskitem 2D

Zawieszone, wolnostojące (ang. free-standing), ultracienkie warstwy poliimidu (PI) i dwuwymiarowego (2D) perowskitu wykonano w kilkuetapowym procesie syntezy i krystalizacji. Proces ten przedstawiony jest na rysunku 4.1. Na kilku płytkach krzemowych o wymiarach $2,5\text{ cm} \times 2,5\text{ cm}$ nakroplono roztwór poliimidu P2611 i NMP (N-metylo-2-pirolidonu) w stosunku 1:1 (rysunek 4.1a). Upřednio roztwór ten mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w temperaturze ok. 30°C przez 12 godzin. Następnie roztwór poliimidu rozwirowano za pomocą techniki powlekania obrotowego przy prędkości 3 tys. obrotów/min przez 1 minutę (rysunek 4.1b).

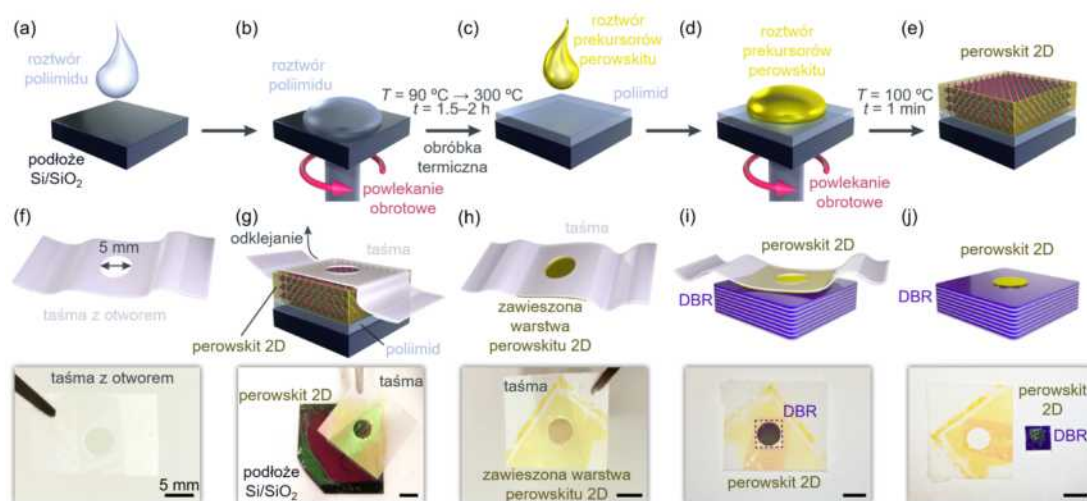
Przygotowane próbki poddano utwardzeniu termicznemu. Próbki były umieszczone na płycie grzewczej przez 30 minut w temperaturze 90°C w celu odparowania resztek rozpuszczalnika. Następnie stopniowo zwiększano temperaturę co 5 minut o około 50°C (czyli przez 5 minut próbki utrzymywane były w temperaturze 150°C , następnie 5 minut w 200°C itd.), aż do osiągnięcia wymaganej temperatury 300°C . W tej temperaturze grzano próbki jeszcze przez kolejne 30 minut. Przy tak dobranych stężeniach oraz prędkości wirowania roztworu poliimidu, docelowa, utwardzona, wolnostojąca folia poliimidowa będzie miała grubość 380 nm.

Po zabiegu termicznym i ochłodzeniu cienkich warstw poliimidowych, na jedną z nich nakroplono $60\text{ }\mu\text{l}$ 10% roztworu prekursorów polikrystalicznego perowskitu PE-PI (rysunek 4.1c) (roztwór prekursoru PEPI wykonano według procedury przedstawionej w rozdziale 2. Synteza i charakteryzacja perowskitów). Następnie rozprowadzono roztwór po powierzchni utwardzonego poliimidu za pomocą powlekania obrotowego przy prędkości urządzenia 2 tys. obrotów/min przez 30 sekund (rysunek 4.1d). Próbkę wygrzewano przez 1 minutę w temperaturze 100°C w celu krystalizacji cienkiej warstwy hybrydowego, polikrystalicznego perowskitu (rysunek 4.1e).

Po procesie powlekania obrotowego roztworów na podłoża krzemowe, cienkie warstwy utwardzonego poliimidu i perowskitu przenoszono taśmą typu scotch tape. Z taśmy utworzono ekranik, na środku którego wycięto dziurkę igłą punkcyjną o

4.2. SYNTEZA I CHARAKTERYZACJA ZAWIESZONYCH WARSTW Z PEROWSKITEM 2D

średnicy 5 mm (rysunek 4.1f). Obszar na krawędzi próbki poliimidu z perowskitem na krzemie zarysowano dookoła rysikiem. Następnie na próbkę przyklejono taśmę z otworem i bardzo powolnym ruchem odklejało taśmę od podłoża krzemowego (rysunek 4.1g). Taśma odrywała próbkę dookoła miejsca zarysowania. W ten sposób uzyskano jednolite, cienkie, zawieszane warstwy dwuwymiarowego perowskitu na poliimidzie, w okienku wyciętym igłą punkcyjną (rysunek 4.1h). Proces ten przypomina eksfoliację na taśmach elastomerowych.

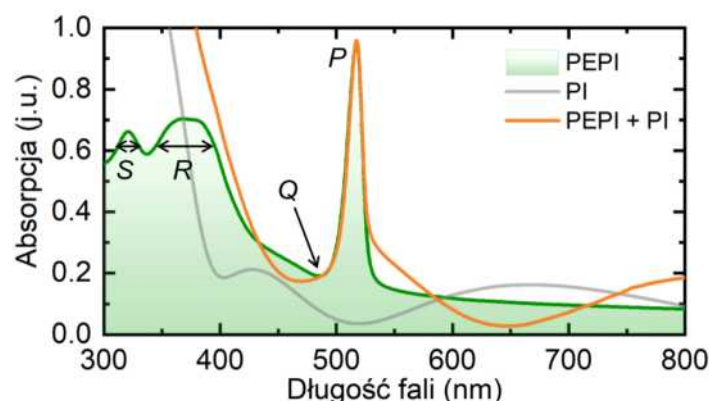


Rysunek 4.1: **Proces przygotowania wolnostojących, ultracienkich warstw poliimidu z perowskitem PEPI.** (a) Nakrapianie poliimidu (PI) na podłożu Si/SiO₂, (b) powlekanie obrotowe warstwy PI i obróbka termiczna. (c) Nakrapianie roztworu prekursora perowskitu na utwardzoną warstwę poliimidu, (d) powlekanie obrotowe cienkiej warstwy perowskitu 2D. (e) Krystalizacja perowskitu na powierzchni poliimidu. (f) Taśma klejąca z otworem jako matryca do przenoszenia wolnostojącej warstwy perowskitu 2D z poliimidem. (g) Procedura powolnego odrywania taśmy przyklejonej do próbki przygotowanej w (e). (h) Wolnostojąca ultracienka warstwa perowskitu 2D z PI na taśmie klejącej. (i) Proces przenoszenia wolnostojącej warstwy perowskitu na zwierciadło dielektryczne. (j) Poliimidowa błonka z perowskitem 2D umieszczona na lustrze dielektrycznym. Pod schematami przedstawionymi w punktach (f-j) przedstawione zostały zdjęcia z procesu przygotowania zawieszonych warstw perowskitowych wykonanych przez autorkę pracy. Schematy zostały narysowane przez dr. M. Króla.

Zanim wolnostojące warstwy poliimidu oraz poliimidu z perowskitem przełożono na lustra dielektryczne wykonano pomiar absorpcji zawieszonych warstw w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu (300-800 nm). Na spektrofotometrze CARY 5000 UV-Vis-NIR firmy Agilent zmierzono trzy próbki: rozwirowaną i wykrystalizowaną warstwę perowskitu PEPI na szkle (o grubości ok. 60 nm); poliimidową błonkę (o skalibrowanej grubości wynoszącej ok. 380 nm) oraz wolnostojącą błonkę poliimidową z perowskitem PEPI. Światło białe o średnicy wiązki około 5 mm skierowano kolejno na próbki w konfiguracji transmisyjnej. Dodatkowo pomiar absorpcji został wykorzystany do wyznaczenia grubości perowskitu na błonce poliimidowej. Pomiar grubości próbki na profilometrze był utrudniony ze względu na możliwość uszkodzenia, zwinienia, porwania błonki przez tip profilometru.

Na rysunku 4.2 przedstawione zostały widma absorpcji trzech próbek. Kolorem zielonym zaznaczono widmo dla perowskitu PEPI, o pasmach absorpcji, które są przypisane kolejno do: pasma *P* - 517,3 nm (2,398 eV), pasma *S* - 321,1 nm (3,861 eV) oraz

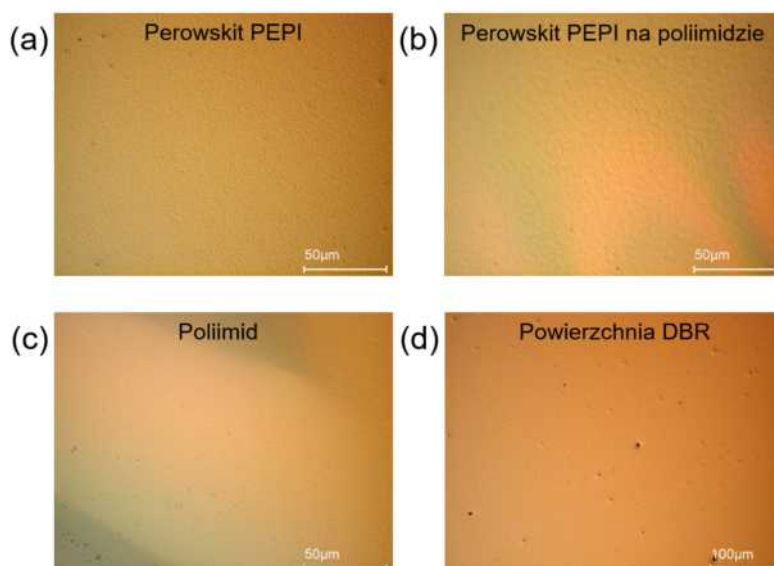
złożonego, poszerzonego pasma *R* w okolicy 370 nm (3,35 eV). Dodatkowe pasmo *Q* oznaczone jako minimum znajduje się tuż za pasmem *P*, które kształtem przypomina schodek (w zakresie 450–490 nm) [194, 195, 196].



Rysunek 4.2: **Absorpcja PEPI, perowskitu na folii z poliimidu oraz poliimidu.** Widma absorpcji w zależności od długości fali światła dla trzech próbek: perowskitu PEPI na szkle oraz dwóch zawieszonych błonek: poliimidowej oraz poliimidowej z perowskitem.

Ostry pik absorpcji ekscytonu (pasmo *P*) znajduje się przy 517,3 nm. Pasma *R* i *S*, czyli wydłużona krawędź absorpcji reprezentuje kontinuum pasm elektronów wlanej, które odpowiadają przejściom orbitalnym wewnątrz nieorganicznego anionu perowskitu (z orbitalu hybrydyzacji Pb(6s) (ołowiu) i I(5p) (jodu) do Pb(6p) [124, 197]). Kolorem szarym oznaczono absorpcję zawieszanej błonki poliimidowej, która nie wykazuje cech absorpcyjnych w zakresie światła widzialnego (jedynie w ultrafiolecie). Widoczne charakterystyczne zafalowania świadczą o wygięciach na błonce w obszarze, który oświetlało światło białe. Kolor pomarańczowy na rysunku 4.2 ukazuje widmo absorpcji dla perowskitu PEPI na poliimidowej błonce. Można zauważyć, że ta próbka wykazuje cechy zarówno od błonki poliimidowej (zafalowania na widmie absorpcji) jak i od perowskitu PEPI, gdzie charakterystyczny pik absorpcji ekscytonu 517,3 nm (2,398 eV) pokrywa się idealnie z pikiem absorpcji dla próbki wzorcowej na szkle. W tym maksimum widma nachodzą na siebie, co świadczy o podobnej grubości próbek perowskitu. Stwierdzono, że wolnostojąca, poliimidowa błonka z perowskitem ma grubość około 440 nm (380 nm grubości poliimidu i 60 nm perowskitu PEPI).

W kolejnym kroku przystąpiono do przełożenia wolnostojących warstw na wybrane podłoże. Cienką warstwę perowskitu z poliimidem przełożono na lustro dielektryczne (składające się z 5 par warstw SiO₂/TiO₂ o wymiarach 6 mm × 6 mm (rysunek 4.1i,j)). Otrzymaną próbkę poddano charakteryzacji na mikroskopie optycznym (rysunek 4.3). Analogiczny transfer na małe lustro dielektryczne dokonano dla błonki poliimidowej bez perowskitu. Powierzchnia dwuwymiarowego perowskitu na błonce poliimidowej ma nieco gładszą fakturę (rysunek 4.3b) niż perowskit PEPI wykrystalizowany na dużym lustrze dielektrycznym (2,5 cm × 1,5 cm) (rysunek 4.3a). Na rysunku 4.3b widać również kolorowe refleksy świadczące o falistości błonki (różny kąt odbicia światła białego od struktury ukazuje wielobarwne smugi). Pomimo lekkich zmarszczek na powierzchni perowskitu na poliimidzie jak i samej cienkiej błonki poliimidowej (rysunek 4.3c), znajdują się tam, duże, jednorodne, kilkudziesięciomikrometrowe obszary, na których w dalszym kroku wykonywano badania. Rysu-



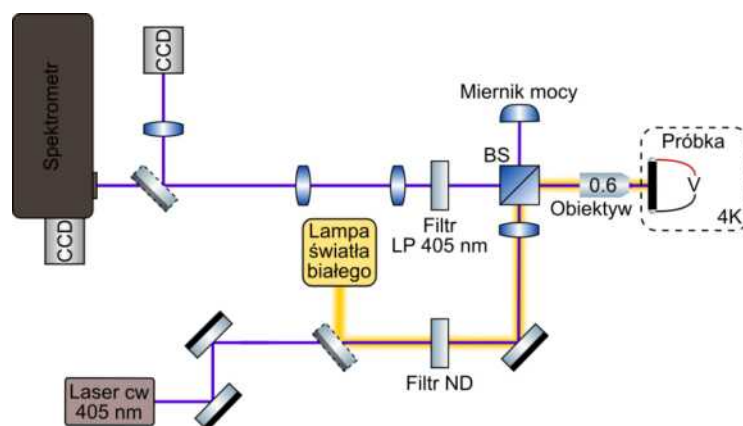
Rysunek 4.3: Zdjęcia z mikroskopu optycznego powierzchni cienkich warstw i podłoża - lustra dielektrycznego. Dwuwymiarowy, polikrystaliczny perowskit PEPI wykrytali-zowany na (a) lustrze dielektrycznym oraz na (b) poliimidowej błonie odłożonej na DBR. (c) Cienka warstwa poliimidu umieszczona na zwierciadle dielektrycznym oraz (d) powierzchnia DBR (wierzchnia warstwa SiO_2).

nek 4.3d dodatkowo przedstawia powierzchnię lustra dielektrycznego, na którym widoczne są lekkie ziarnistości powstałe podczas procesu napyłania kolejnych warstw $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ na podłożu szklane. Niejednorodności te, znacząco nie utrudniają otrzymania ciągłych, jednorodnych warstw perowskitów na lustrach dielektrycznych. Próbkki zaprezentowane na rysunkach 4.3a–c zostały poddane dalszym pomiarom fotoluminescencji i odbicia w zależności od temperatury.

4.3 Pomiarzy odbicia i fotoluminescencji zależne od temperatury

Wszystkie przedstawione w poniższym rozdziale widma odbicia i fotoluminescencji zostały wykonane na próbkach zaprezentowanych na rysunkach 4.3a–c. Pomiarzy te przeprowadzono w konfiguracji odbiciowej z wykorzystaniem kriostatu Janis. Próbkki pobudzano laserem pracy ciągłej o długości fali 405 nm i częstotliwości równej 40 MHz. Do pomiarów odbicia wykorzystano światło białe wraz z dodatkową soczewką powiększającą. Schemat układu doświadczalnego przedstawiono na rysunku 4.4.

Wiązka lasera i światła białego przechodziła przez układ lusterek i filtra szarego (zmieniającego moc światła), następnie trafiała na kostkę światłodziącą 50:50 (50% światła przechodziło do miernika mocy, a 50% światła trafiało na próbkę), stamtąd przechodziła przez obiektyw o odległości roboczej $\text{NA} = 0,75$ i na próbkę umieszczoną w kriostacie. Emisja z próbki lub światło odbite od niej ponownie przechodziło przez obiektyw, kostkę światłodziącą i po prostej linii trafiało do spektrometru (firmy Andor) z kamerą CCD przechodząc przez filtr górnoprzepustowy na laser (405 nm) oraz układ soczewek. W celu obrazowania powierzchni próbki i charakteryzacji miejsca, które jest mierzone, zastosowano dodatkową soczewkę powiększającą, umieszczoną



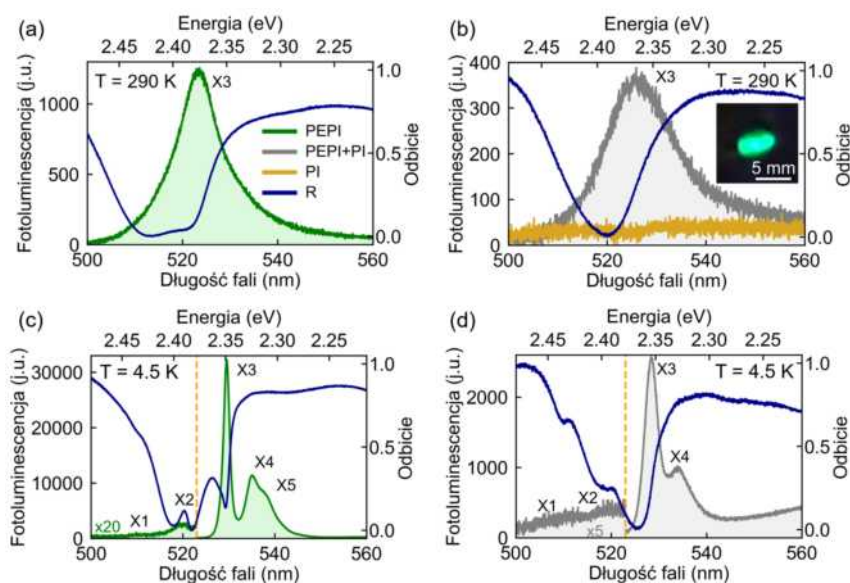
Rysunek 4.4: **Układ doświadczalny.** Układ pozwalający na pomiary w konfiguracji odbiciowej z wykorzystaniem lasera pracy ciągłej, światła białego oraz kriostatu.

przed kostką światłodziącą, a obraz z próbki rejestrowano za pomocą dodatkowej kamery CCD.

Na rysunku 4.5 przedstawione zostały widma fotoluminescencji i odbicia w temperaturach: pokojowej i kriogenicznej ($T = 4,5$ K). Wyniki przedstawiające emisję próbek zostały zaprezentowane na rysunku 4.5a,b w temperaturze pokojowej. Emisja w obu przypadkach składała się z pojedynczego piksu fotoluminescencji. Maksimum emisji perowskitu PEPI wyniosło 523,5 nm (2,368 eV) (rysunek 4.5a), poliimidowej błonki z perowskitem - 523,7 nm (2,367 eV), natomiast dla wolnostojącej folii poliimidowej emisja jest stłumiona w tym zakresie spektralnym (rysunek 4.5b). Położenie głównego piksu fotoluminescencji na folii poliimidowej z dwuwymiarowym perowskitem świadczy o dominujących własnościach hybrydowego materiału w utworzonej strukturze. Dodatkowo pokazuje to pomniejszone zdjęcie na rysunku 4.5b, gdzie emisja jest jednorodna na dużej makroskopowej powierzchni, która potwierdza wysoką jakość materiału. Intensywność emisji dwuwymiarowego perowskitu (rysunek 4.5a) jest ponad dwa razy większa od fotoluminescencji PEPI na poliimidzie (rysunek 4.5b). Unormowane widmo odbicia dla perowskitu PEPI przedstawione jest na rysunku 4.5a, które ukazuje dwa minima przy 513,5 nm (2,415 eV) oraz przy 520,3 nm (2,383 eV). Podobny wynik zaobserwowano dla perowskitu na poliimidzie, ale położenie minimum nieznacznie przesunęło się w stronę dłuższych długości fal światła. Minima odbić są skorelowane z energią ekscytonu i są przesunięte na skali energii w temperaturze pokojowej (przesunięcie Stokesa). W ogólności przedstawiona fotoluminescencja oraz odbicie wykazują podobne zachowanie dla PEPI oraz perowskitu na folii poliimidowej w temperaturze pokojowej.

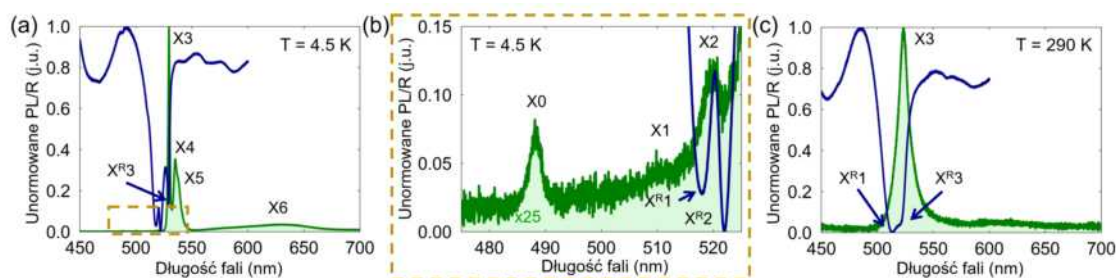
Po schłodzeniu próbek do temperatury 4,5 K, widma odbicia i fotoluminescencji stały się bardziej złożone (rysunek 4.5c,d). W przypadku perowskitu PEPI (rysunek 4.5c) fotoluminescencja składała się z dwóch pobocznych (X1, X2) i trzech głównych (X3, X4, X5) piksu emisyjnych. Najbardziej intensywny i najwęższy piks X3 zlokalizowany jest przy 529,5 nm (2,341 eV), a jego szerokość połówkowa wynosi 7,7 meV. Szerokość linii ekscytonu (X3) jest porównywalna do wysokiej jakości struktur studni kwantowych [198, 199]. Kolejne piksy emisyjne X4, X5 znajdują się kolejno przy 534,9 nm (2,318 eV) i 536,5 nm (2,311 eV). Unormowane widmo odbicia oprócz minimum przy ekscytonie X3 (529,2 nm (2,348 eV)) ujawniło dwa dodatkowe minima o wyższej energii zlokalizowanej przy 518 nm (2,394 eV) i 522,03 nm (2,375

4.3. POMIARY ODBICIA I FOTOLUMINESCENCJI ZALEŻNE OD TEMPERATURY



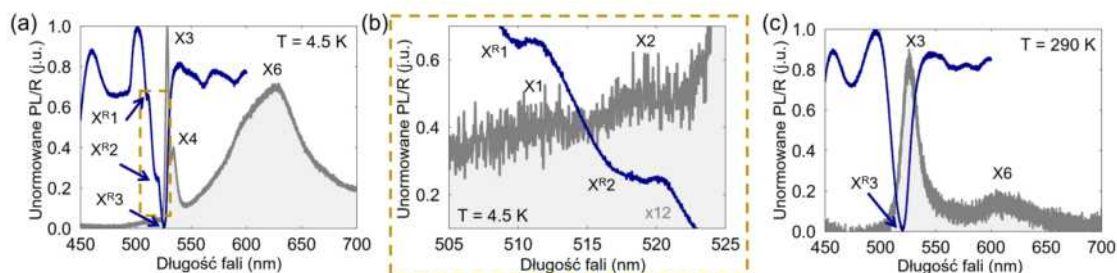
Rysunek 4.5: Fotoluminescencja i odbicie próbek perowskitu PEPI, błonki poimidowej z perowskitem oraz poliimidu w temperaturach: pokojowej i kriogenicznej. Widma fotoluminescencji i odbicia dwuwymiarowego perowskitu na zwierciadle dielektrycznym w (a) 290 K (c) 4,5 K oraz wolnostojącej warstwy dwuwymiarowego perowskitu na poliimidzie i zwierciadle dielektrycznym przy (b) 290 K (d) 4,5 K. (b) Widmo fotoluminescencji warstwy poliimidu. Moc pobudzenia wynosiła $1 \mu\text{W}$. Pomniejszone zdjęcie na rysunku (b) przedstawia rzeczywistą emisję z perowskitu PEPI na folii poliimidowej. Pomarańczowa linia oddziela zakres fotoluminescencji w krótkich długościach fal światła w powiększeniu $\times 20$ i $\times 5$ kolejno dla perowskitu PEPI i PEPI na poliimidzie.

eV). Niskotemperaturowe widmo fotoluminescencji dla cienkiej folii poliimidowej z perowskitem (rysunek 4.5d) wykazuje podobne właściwości jak widmo emisji dla PEPI. Jednakże w tym przypadku ujawniły się tylko dwa główne piki fotoluminescencji. Pik o największej intensywności (X3 przy 528,4 nm (2,346 eV)) miał większą szerokość połówkową (23,9 meV) niż odpowiadający mu X3 na perowskicie PEPI. Kolejna linia emisyjna (X4) zlokalizowana jest przy 534,1 nm (2,321 eV). W niskiej temperaturze zaobserwowano zwiększoną emisję z poliimidu występującą w dłuższych długościach fal światła. Z tego względu w dalszej części podrozdziału uwzględnione będą również badania w szerszym zakresie spektralnym. Widmo odbicia w 4,5 K dla poliimidowej folii z perowskitem ujawniło trzy minima przy 510 nm (2,430 eV), 519,1 nm (2,388 eV) i 525,5 nm (2,359 eV).



Rysunek 4.6: Fotoluminescencja i odbicie PEPI w 4,5 K i 290 K w szerokim zakresie spektralnym. Widma (a) fotoluminescencji ((b) zbliżenie na zaznaczony obszar na rysunku (a)) i (c) odbicia dla perowskitu PEPI w 4K i 290K.

W celu zbadania dodatkowych linii ekscytonowych na widmach emisji przeprowadzono analogiczne pomiary jak na rysunku 4.5 (w temperaturach: pokojowej i kriogenicznej), ale w szerszym zakresie spektralnym: 450-700 nm jednocześnie interpretując pochodzenie kolejnych ekscytonów na widmie. Rysunek 4.6a przedstawia niskotemperaturowy pomiar odbicia i fotoluminescencji próbki perowskitu PEPI na lustrze dielektrycznym. Na unormowanym widmie widocznych jest siedem pików emisji. Emisja pików powstających przy 480,3 nm (X^0) (2,581 eV) 510,1 nm (X^1) (2,431 eV) i 519,7 nm (X^2) (2,386 eV) wykazuje słabą intensywność (przybliżenie na ten obszar zaprezentowane jest na rysunku 4.6b). Największy wkład w emisję perowskitu mają: jeden najbardziej intensywny, ostry pik emisji przy 529,5 nm (X^3) (2,341 eV) oraz podwójny pik emisji przy 534,9 nm (X^4) (2,318 eV) i 536,5 nm (X^5) (2,311 eV). Dodatkowo dla niższych energii występuje kolejny pik o słabej intensywności 630 nm (X^6) (1,968 eV). Identyfikowany jest jako emisja szerokopasmowa (ang. broadband emission, BE), może pochodzić od defektów punktowych w sieci krystalicznej, zniekształceń materiału [200]. Kształt widma na próbce nie zmieniał się w zależności od badanego miejsca, co świadczy o przygotowaniu homogenicznej, jednorodnej próbki dwuwymiarowego perowskitu PEPI. Najbardziej intensywne piki X^3 i podwójny pik X^4 i X^5 pochodzą od jasnych ekscytonów [201] (swobodnych X^3 , związanych z powierzchnią - X^4 i bieksytonów związanych z powierzchnią X^5 [197]). Właściwości głównych ekscytonów (X^3 , X^4 , X^5) badano w dalszych pomiarach temperaturowych w zakresie spektralnym 510-560 nm. Energia wiązania ekscytonu dla tego materiału wynosi około 200 meV [201]. Porównując widma fotoluminescencji uzyskane w temperaturze 4,5 K do 290 K (rysunek 4.6c) można zauważyć, że emisja przesuwana się w kierunku wyższych energii (523,5 nm), obserwuje się jedynie pik głównego ekscytonu (X^3), a jego szerokość połówkowa zwiększa się. Na rysunku 4.6a przedstawiono również unormowane widmo odbicia ujawniające trzy wyraźne przejścia optyczne zlokalizowane przy: 518 nm (X^{R1}) (2,394 eV), 522,03 nm (X^{R2}) (2,375 eV), 529,2 nm (X^{R3}) (2,348 eV). W temperaturze pokojowej (rysunek 4.6c) obecne są dwa minima 513,46 nm (X^{R1}) (2,415 eV) oraz 520,34 nm (X^{R3}) (2,383 eV).



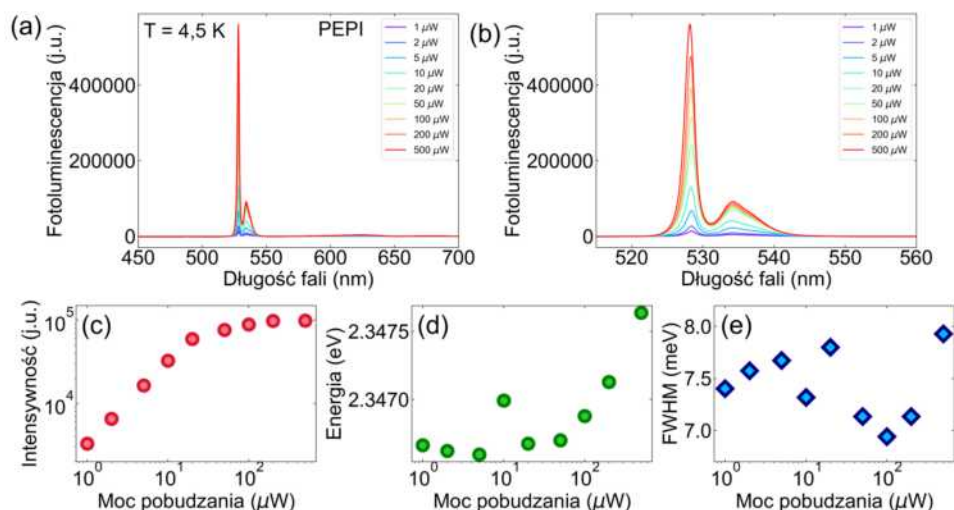
Rysunek 4.7: **Fotoluminescencja i odbicie PEPI na poliimidzie w 4,5 K i 290 K w szerokim zakresie spektralnym.** Widma fotoluminescencji i odbicia w temperaturze (a) 4,5 K ((b) zbliżenie na zaznaczony obszar na rysunku (a)) i (c) 290 K dla perowskitu PEPI na błonie poliimidowej.

Drugą próbką, którą badano była cienka folia poliimidowa z perowskitem na lustrze dielektrycznym (rysunek 4.7a). Widma fotoluminescencji dla obu próbek (PEPI i PEPI na poliimidzie) w temperaturze 4,5 K wyglądają podobnie, jednakże dla drugiej próbki widocznych jest pięć pików emisji. Jak i w przypadku wcześniejszej próbki, fotoluminescencja z pików znajdujących się przy 511,3 nm (X^1) (2,425 eV) i 519,1 nm (X^2) (2,388 eV) ma bardzo słabą intensywność (zbliżenie na ten obszar ukazuje rysunek 4.7b).

nek 4.7b).

Kolejno, widoczna jest emisja z ekscytynu X4 - 534,1 nm (2,321 eV) oraz dosyć intensywna emisja z piką X6 - 627,1 nm (1,977 eV). Wzmocniona emisja ziskoenergetycznego piką prawdopodobnie pochodzi od poliimidu. Widmo fotoluminescencji w temperaturze pokojowej ujawnia pojedynczy pik emisji (525,7 nm - 2,358 eV) przesunięty w stronę wyższych energii względem piką X3 w temperaturze 4,5 K (rysunek 4.7c). Unormowane widma odbicia w temperaturze 4,5 K i 290 K są przedstawione na rysunkach 4.7a–c. W niskiej temperaturze ujawniają się trzy minima odbicia przy: 510 nm (X^R1) (2,43 eV), 519,1 nm (X^R2) (2,388 eV), 525,5 nm (X^R3) (2,359 eV), które zanikają w miarę wzrostu pozostawiając jedno minimum przy 520 nm (2,384 eV).

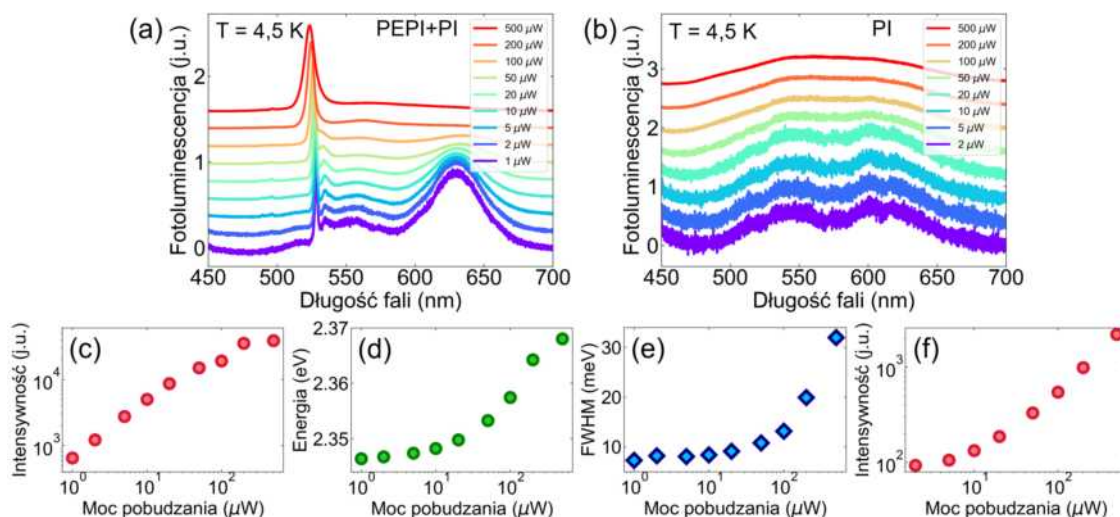
W celu zbadania ewentualnych nieliniowości na powstałych próbkach, wykonano pomiary fotoluminescencji w niskiej temperaturze; w miarę wzrostu mocy pobudzenia przy pobudzaniu nierezonansowym laserem pracy ciągłej 405 nm. Na rysunku 4.8a–b przedstawiono widma emisji dwuwymiarowego perowskitu PEPI na lustrze dielektrycznym w funkcji mocy pobudzenia w różnych zakresach spektralnych. Przeanalizowano zachowanie się piką ekscytynu X3 w zależności od mocy pobudzenia, tj. intensywność, energię oraz szerokość połówkową (FWHM). W niskiej temperaturze perowskit PEPI wykazuje liniową zależność intensywności od mocy pobudzenia (rysunek 4.8c), gdzie przy wyższych mocach (powyżej 50 μW) wartość intensywności się wysyca. Również ze zwiększającą się mocą światła lasera obserwuje się nieznaczne przesunięcie maksimum emisji w stronę krótkich fal światła (ang. blueshift). Szerokość połówkowa głównego piką ekscytynowego pozostaje na stałym poziomie w zakresie 7–8 meV.



Rysunek 4.8: **Zależna od mocy pobudzenia fotoluminescencja perowskitu PEPI w $T = 4,5$ K.** Widma fotoluminescencji w zależności od mocy pobudzenia w temperaturze 4,5 K dla perowskitu PEPI w różnych zakresach spektralnych: (a) 450–700 nm i (b) 515–560 nm. Zależności (c) intensywności, (d) energii i (e) szerokości połówkowej od mocy pobudzenia dla głównego piką ekscytynu X3.

Analogiczne pomiary wykonano również na poliimidowej błonie z perowskitem i zawieszanej folii poliimidowej. Zauważono, że wraz ze zwiększającą się mocą pobudzenia zmienia się kształt obserwowanego widma wyemitowanego światła przez strukturę zawieszoną poliimidowej błony z perowskitem. Rysunek 4.9a przedstawia

unormowane widma fotoluminescencji w miarę wzrostu mocy pobudzenia. Tak wykreślona zależność pokazuje, że wraz ze wzrostem mocy lasera pobudzającego, ekscyton X4 przesuwa się do ekscytonu X3 i zanika przy $100\text{ }\mu\text{W}$. Ponadto przy wyższych mocach ok. $200\text{ }\mu\text{W}$ stosunek intensywności świecenia ekscytonu X6 do ekscytonu X3 jest znikomy (w całym widmie w wysokich mocach przeważa emisja z X3). Dla głównego piksu X3 narysowano zależności intensywności (rysunek 4.9c), energii (rysunek 4.9d) i szerokości połówkowej (rysunek 4.9e) w funkcji mocy pobudzenia. Wraz ze zwiększającą się mocą, maksymalna intensywność emisji głównego piksu ma zależność liniową; obserwowane jest przesunięcie energii ku krótszym długościom fal światła, a szerokość połówkowa dla niskich mocy wynosi około 9 meV, a powyżej $100\text{ }\mu\text{W}$ gwałtownie rośnie do 33 meV (dla $500\text{ }\mu\text{W}$). Rysunek 4.9b przedstawia unormowane widma fotoluminescencji dla błonki poliimidowej w miarę wzrostu mocy pobudzenia. Struktura ta świeci bardzo słabo w bardzo szerokim zakresie spektralnym - od 530 nm do 650 nm. Zależność maksimum intensywności wraz ze zwiększającą się mocą pobudzenia pokazuje niemalże liniowe zachowanie (rysunek 4.9f). Intensywność świecenia z perowskitu na błonce jest ponad 10 razy większa od emisji z czystej błonki poliimidowej w niskiej temperaturze.

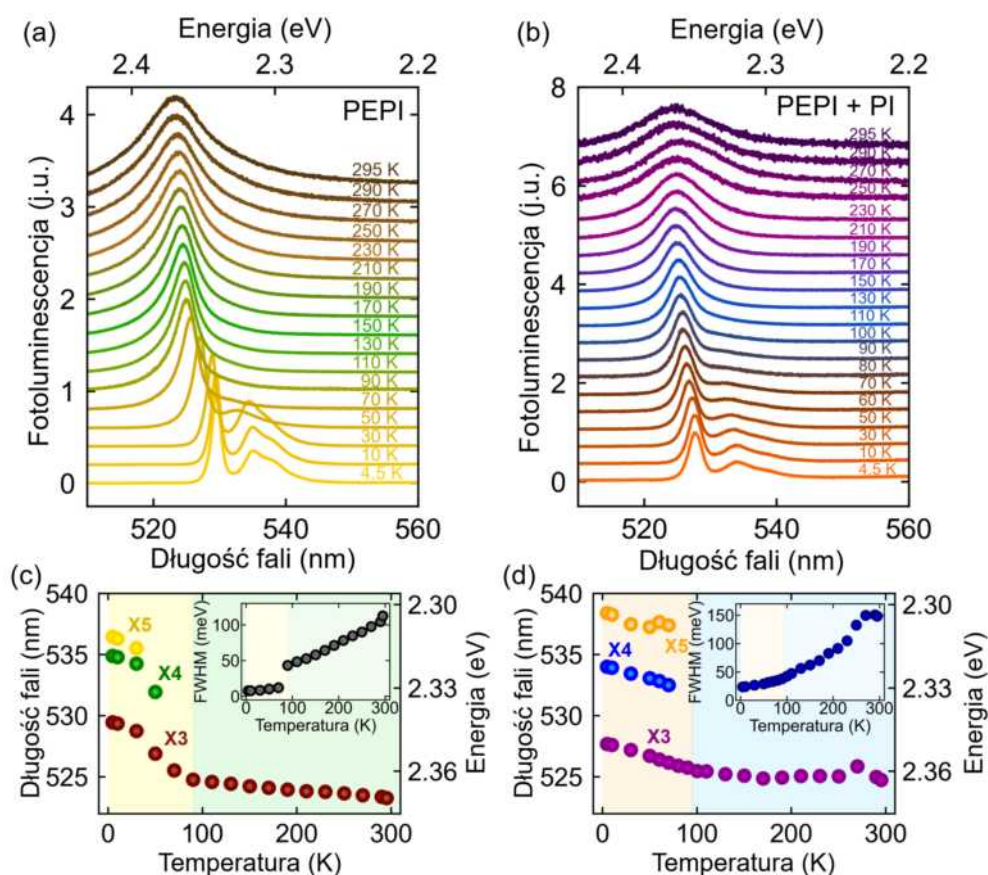


Rysunek 4.9: Zależna od mocy pobudzenia fotoluminescencja PEPI na poliimidzie i błonki poliimidowej w $T = 4,5\text{ K}$. Unormowane widma fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzenia w temperaturze 4,5 K dla (a) błonki poliimidowej z perowskitem PEPI oraz (b) wolnostojącej błonki poliimidowej. Kolejne widma zostały rozsunięte na skali intensywności dla lepszej widoczności kształtów pików. Zależności (c) intensywności emisji, (d) energii i (e) szerokości połówkowej od mocy pobudzenia dla głównego piksu ekscytonu X3 błonki poliimidowej z perowskitem PEPI. (f) Maksymalna intensywność fotoluminescencji zawieszanej błonki poliimidowej.

W kolejnym kroku wykonano charakterystykę zmian widm fotoluminescencji i odbicia w zakresie temperatur 4 K–295 K dla dwuwymiarowego hybrydowego perowskitu oraz zawieszanej cienkiej warstwy poliimidu z perowskitem PEPI. Rysunek 4.10a przedstawia unormowane widma emisji perowskitu PEPI na lustrze dielektrycznym w miarę wzrostu temperatury. W tym przypadku analizowane są głównie piki emisyjne (X3, X4, X5) w zakresie spektralnym 510–560 nm. Wraz ze wzrostem temperatury, emisja z dwuwymiarowego perowskitu przesuwa się w kierunku wyższych energii. Ponadto zauważalny jest zanik podwójnego piksu

4.3. POMIARY ODBICIA I FOTOLUMINESCENCJI ZALEŻNE OD TEMPERATURY

pochodzącego od ekscytonów i bieksytonów związanych z powierzchnią (X4, X5) w temperaturze ok. 90 K. Nie jest to związane z występowaniem strukturalnego przejścia fazowego tak jak ma to miejsce w przypadku innych dwuwymiarowych materiałów perowskitowych z tej samej rodziny [202]. W perowskicie PEPI nie obserwuje się przejścia fazowego [203]. Na rysunku 4.10c przedstawiono położenia maksimów fotoluminescencji ekscytonów X3, X4, X5. Piki ekscytonów i bieksytonów związanych z powierzchnią (ok. 535 nm) zanikają przy ok. 50 K, natomiast maksymalne położenie najintensywniejszego ekscytonu X3 obniża się z ok. 530 nm do 525 nm przy 90 K. Powyżej 90 K położenie emisji z wolnych ekscytonów stopniowo przesuwa się ku wyższym energiom dochodząc do 523,5 nm. Przesunięcie się emisji z ekscytonu X3 ku czerwieni ze spadkiem temperatury określane jest w literaturze jako efekt Varshni [203, 204, 205], który typowo był obserwowany w trójwymiarowych perowskitach [206]. W pomniejszonym wykresie przedstawiona została zależność szerokości połówkowej od temperatury dla ekscytonu X3. Na tym wykresie wyraźnie widać skok w okolicy 90 K, gdzie gwałtownie szerokość połówkowa wzrasta z 7,7 meV w temperaturze 4,5 K do 112,6 meV w pokojowej temperaturze.



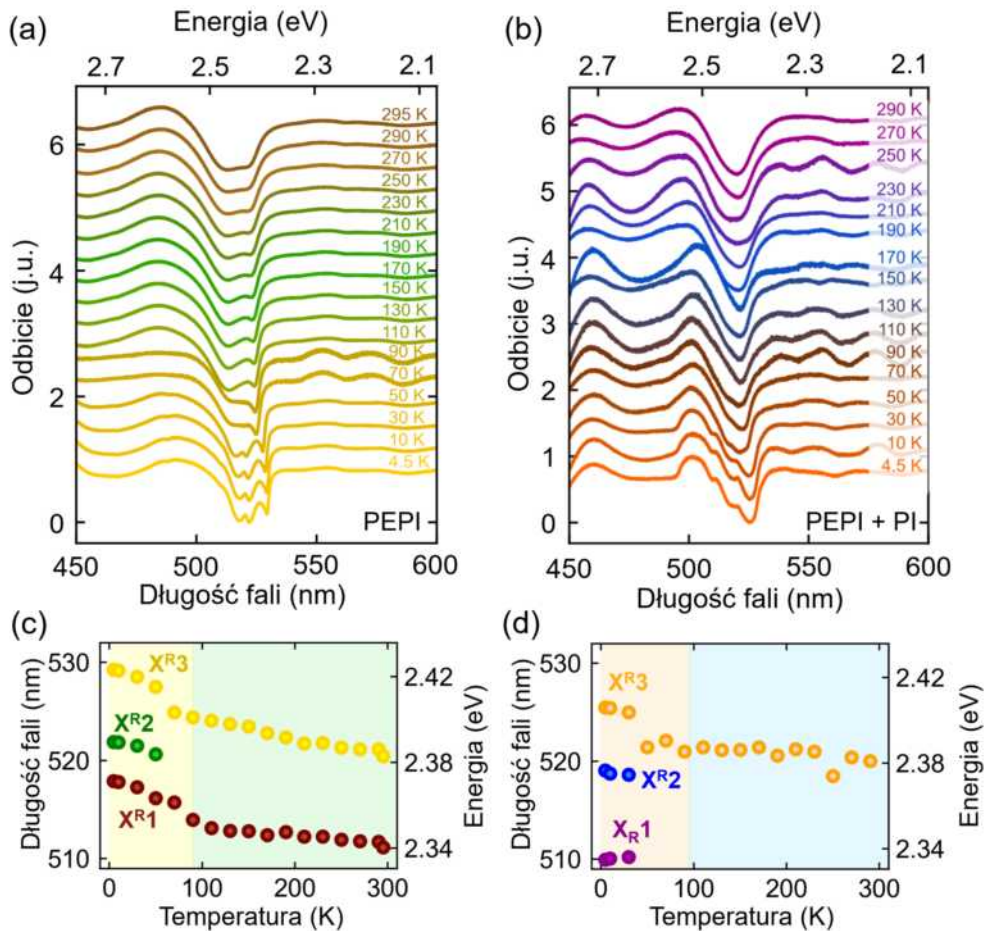
Rysunek 4.10: **Zależna od temperatury fotoluminescencja perowskitu PEPI i folii poliimidowej z PEPI.** Unormowane widma fotoluminescencji perowskitu PEPI na (a) lustrze dielektrycznym i (b) wolnostojącej warstwie poliimidowej umieszczonej na zwierciadle dielektrycznym w zależności od temperatury (4 K–295 K). Moc pobudzenia wynosiła 1 μ W. Zależności maksymalnej energii (długości fali światła) w funkcji temperatury dla (c) próbki z punktu (a) i (d) próbki z punktu (b). Pomniejszone wykresy w prawym górnym rogu ukazują zależność szerokości połówkowej (FWHM) w miarę wzrostu temperatury.

Podobne zależności jak na rysunkach 4.10a,c zmierzno dla wolnostojącej błonki poliimidowej z perowskitem, a wyniki zaprezentowano na rysunkach 4.10b,d. Błonna poliimidowa z perowskitem w niskiej temperaturze 4,5 K wykazuje trzy charakterystyczne piki emisyjne pochodzące od ekscytonów X3, X4, X5 w zakresie spektralnym 510–560 nm. W miarę wzrostu temperatury podobnie jak dla poprzedniej próbki obserwowany jest zanik podwójnej emisji z ekscytonów i bieksytonów związanych z powierzchnią w okolicy 70 K. Maksimum piku emisji z ekscytonu X3 przesuwają się w stronę wyższych energii z 528 nm do ok. 525 nm (90 K) (rysunek 4.10b). Aż do temperatury pokojowej położenie głównego piku fotoluminescencji praktycznie się nie zmienia. Zależności te dokładniej widać na rysunku 4.10d, gdzie przedstawione zostały maksymalne położenia emisji ekscytonów X3, X4, X5 w zależności od temperatury. Położenie pików od związanych z powierzchnią ekscytonów i bieksytonów stopniowo przesuwają się ku położeniu głównego piku emisji. W temperaturze około 70 K emisja X4 i X5 zanika. Fotoluminescencja od związanych ekscytonów wykazuje niewielki uskok w temperaturze 90 K, co świadczy o tym, że błonna poliimidowa nie przeszkodziła w zachowaniu pierwotnych własności perowskitu PEPI. Na pomniejszonym wykresie (rysunek 4.10d) zaprezentowana jest zależność szerokości połówkowej od temperatury dla głównego piku emisji. Szerokość połówkowa wzrasta w miarę zwiększającej się temperatury osiągając wartość 148,4 meV w pokojowej temperaturze. Dla trzech ostatnich temperatur, wyznaczone wartości szerokości połówkowej są niemalże takie same.

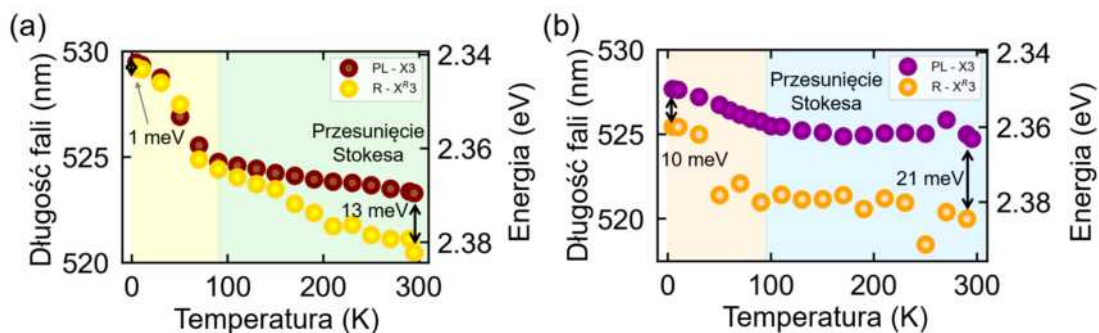
Aby dokładniej zbadać zależności temperaturowe perowskitu PEPI oraz zawieszonej błonki poliimidowej z perowskitem wykonano widma odbicia w funkcji temperatury (rysunek 4.11a–d). W temperaturze 4,5 K dwuwymiarowy hybrydowy perowskit ujawnia bogatą strukturę oddziaływań ekscytonów na widmach odbicia (rysunek 4.11a). W niskiej temperaturze widoczne są trzy charakterystyczne minima (oznaczane już wcześniej na rysunku 4.6b jako X^{R1} , X^{R2} , X^{R3}), z których tylko dwa pozostają widoczne, aż do temperatury pokojowej. Dokładne położenia minimów przedstawia rysunek 4.11b. Zmiana położenia kolejnych minimów w miarę wzrostu temperatury wygląda analogicznie do zmian położenia maksimów emisji z rysunku 4.10b. Minimum X^{R2} zanika w temperaturze ok. 70 K. Położenia minimów odbicia X^{R1} (ok. 518 nm w temperaturze 4,5 K) i X^{R3} (ok. 529 nm w temp. 4,5 K) zmieniają się gwałtownie aż do temperatury 90 K. Dla wyższych temperatur położenie minimów nieznacznie przesuwają się w stronę wyższych energii ostatecznie w temperaturze pokojowej przyjmując wartość 511 nm - X^{R1} oraz 520 nm - X^{R3} . Trudniejsze do interpretacji są widma odbicia dla błonki poliimidowej z perowskitem przedstawione na rysunku 4.11b. Skupiając jedynie uwagę na widmach odbicia w obszarze przedstawionym w zakresie 510–530 nm można zauważyć, że w temperaturze 4,5 K widoczne są trzy minima (oznaczane już wcześniej na rysunek 4.7b jako X^{R1} , X^{R2} , X^{R3}), z których dwa (X^{R1} , X^{R2}) zanikają w temperaturze 50 K. Położenia minimów dokładniej są przedstawione na rysunku 4.7d. X^{R1} i X^{R2} dla trzech początkowych temperatur niemalże nie zmieniają swojego położenia, natomiast położenie minimum X^{R3} gwałtownie spada z ok. 525 nm do 521 nm do temperatury ok. 90 K. Dla wyższych temperatur energia X^{R3} jest niemalże stała, zmienia się jedynie o 1 nm w zakresie temperatur 90–290 K.

Szczególną zmianę położenia minimum odbicia i maksimum fotoluminescencji w funkcji temperatury ujawnia ekscyton X3 dla obu porównywanych próbek. Zaprezentowane na rysunku 4.12a zestawienie położenia maksimum fotoluminescencji (X3)

4.3. POMIARY ODBICIA I FOTOLUMINESCENCJI ZALEŻNE OD TEMPERATURY



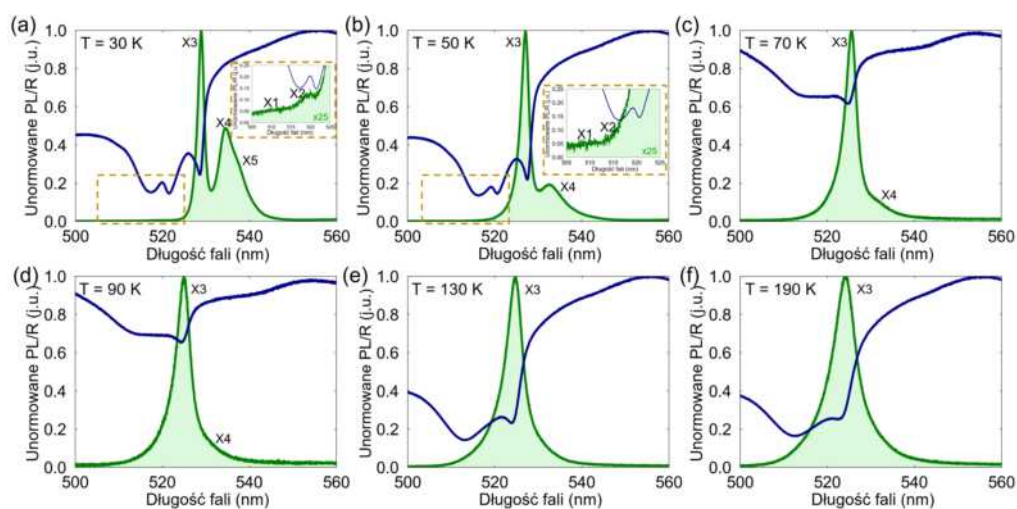
Rysunek 4.11: **Zależne od temperatury odbicie perowskitu PEPI i folii polimidowej z PEPI.** Unormowane widma odbicia (a) perowskitu PEPI na lustrze dielektrycznym i (b) wolnostojącej warstwy dwuwymiarowego perowskitu z błoną poliimidową na zwierciadle dielektrycznym w zależności od temperatury. Zależność minimów odbicia energii (długości fali światła) w miarę wzrostu temperatury dla (c) perowskitu na lustrze dielektrycznym i (d) wolnostojącej warstwy perowskitu PEPI na DBR.



Rysunek 4.12: **Temperaturowo zależne przesunięcie Stokesa dla PEPI i polimidu z perowskitem PEPI.** Zestawienie zmian położenia maksimum emisji (dla ekscytynu X3) i minimum odbicia (X^R3) w miarę wzrostu temperatury dla: (a) perowskitu PEPI i (b) błonki poliimidowej z perowskitem.

i minimum odbicia (X^R3) dla perowskitu PEPI ukazuje ich ścisłą zależność w niskich temperaturach 4,5 K–90 K, gdzie wartości niemalże pokrywają się ze sobą na osi energii. Powyżej 90 K następuje wyraźne przesunięcie Stokesa, czyli rozsuniecie się maksimów emisji i absorpcji (tutaj: widma odbicia są powiązane analogicznie z absorpcją materiału) względem siebie dla tego samego stanu wzbudzonego. Największa wartość przesunięcia Stokesa występuje w pokojowej temperaturze (13 meV). Nieco inaczej sytuacja wygląda dla perowskitu umieszczonego na błonce poliimidowej (rysunek 4.12b). Już w niskich temperaturach występuje przesunięcie Stokesa wynoszące ok. 10 meV, które zwiększa się w miarę wzrostu temperatury osiągając wartość ok. 21 meV w 290 K.

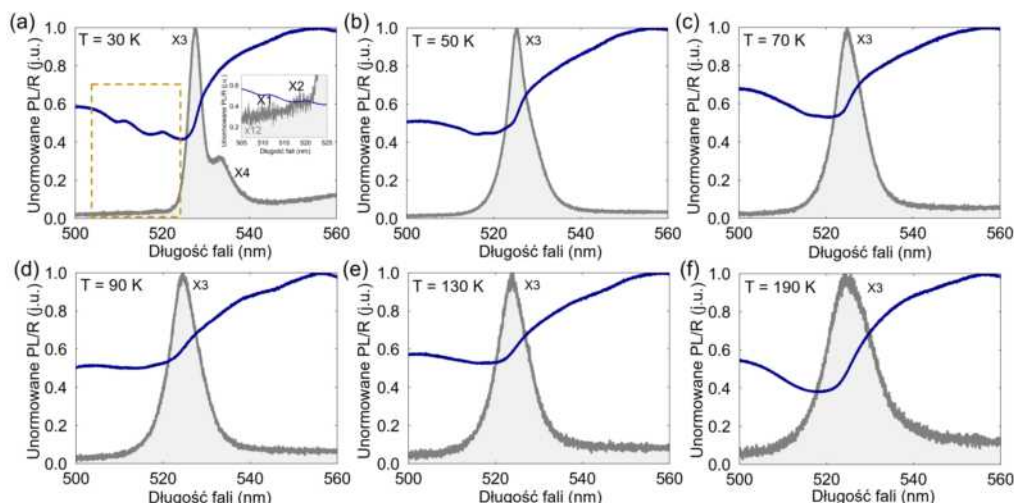
Widma fotoluminescencji i odbicia w funkcji temperatury dla perowskitu PEPI i zawieszonych folii poliimidowej z perowskitem są komplementarne. Zarówno dla obu próbek widoczne są zmiany w położeniach maksimów emisji, szerokości połowkowej głównego pików fotoluminescencji jak i minimów odbić. Ponadto w niskich temperaturach występują złożone widma odbicia i fotoluminescencji ujawniające silne oddziaływania pomiędzy ekscytonami oraz powierzchnią. Niektóre z maksimów emisji oraz minimów odbić nie są tak wyraźnie widoczne na widmach błonki z perowskitem jak na czystym perowskicie PEPI. Prawdopodobnie w próbce z poliimidem występują dodatkowe efekty związane z warstwą błonki, która nieznacznie może wytłumiać oddziaływania ekscytonów w perowskicie. Stąd też widoczne są delikatne zmiany w położeniach emisji i minimów odbić dla porównywanych dwóch próbek.



Rysunek 4.13: **Fotoluminescencja i odbicie perowskitu PEPI w zakresie temperatur: 30–190 K.** Zestawienie widm fotoluminescencji i odbicia perowskitu PEPI dla temperatur: (a) 30 K, (b) 50 K, (c) 70 K, (d) 90 K, (e) 130 K i (f) 190 K.

Chcąc dokładniej porównać kształt i położenia pików emisji oraz minimów odbić, narysowano wykresy porównawcze dla sześciu wybranych temperatur, kolejno: 30 K, 50 K, 70 K, 90 K, 130 K, 190 K w zakresie spektralnym 500–560 nm dla próbki perowskitu PEPI (rysunek 4.13a–h) oraz dla zawieszonych folii poliimidowej z hybrydowym perowskitem (rysunek 4.14a–h). Obserwując widma dla perowskitu PEPI w temperaturze 30 K (rysunek 4.13a) widoczne są trzy główne ekscytony na widmie emisji X3, X4, X5 oraz trzy główne minima odbicia dla perowskitu PEPI. Minimum X^R3 ściśle koresponduje z ekscytonem X3, co potwierdził porównawczy wykres przedstawiony na rysunku 4.12a. W miarę wzrostu temperatury, na widmach odbicia powoli zanikają

4.4. MIKROWNEKA DIELEKTRYCZNA Z ZAWIESZONĄ WARSTWĄ PEROWSKITU



Rysunek 4.14: Fotoluminescencja i odbicie perowskitu PEPI na błonce poliimidowej w zakresie temperatur: 30–190 K. Zestawienie widm fotoluminescencji i odbicia błonki poliimidowej z perowskitem PEPI dla temperatur: (a) 30 K, (b) 50 K, (c) 70 K, (d) 90 K, (e) 130 K i (f) 190 K.

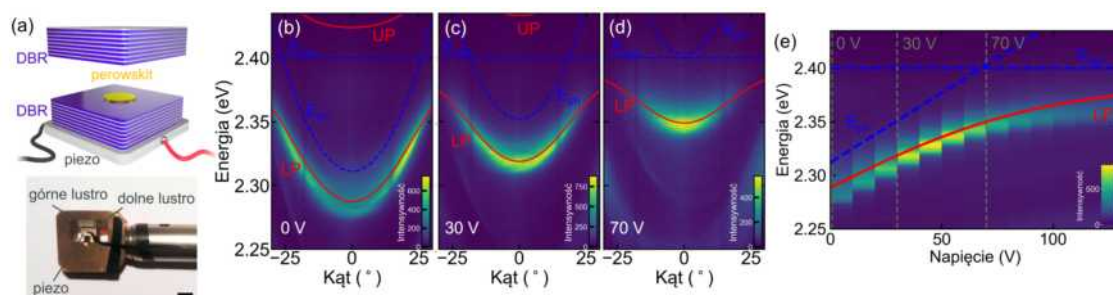
widoczne jeszcze w 50 K trzy minima (rysunek 4.13b), a na widmach fotoluminescencji do 90 K (rysunek 4.13c,d) w ogonie głównego pasma emisji lekko widoczny jest ekscyton X4, którego położenie dla 70 K i 90 K było trudne do wyznaczenia. Od 70 K do temperatury 190 K na widmach odbicia widoczne są dwa minima (rysunek 4.13d–f), natomiast na widmach fotoluminescencji powyżej 90 K (rysunek 4.13e,f) pozostaje jeden główny pik emisji X3.

Na widmach odbicia dla błonki poliimidowej z perowskitem w temperaturze 30 K (rysunek 4.14a) widoczne są trzy minima, z których dwa zanikają w wyższych temperaturach. Również dla tych samych temperatur widoczne są dwa główne ekscytony X3 i X4. W wyższych temperaturach szerokość połówkowa piku ekscytonowego X3 poszerza się, a pik X4 zanika (rysunek 4.14b–f).

4.4 Mikrowneka dielektryczna z zawieszoną warstwą perowskitu

Głównym celem wytworzenia zawieszanej błonki poliimidowej z perowskitem było umieszczenie takiej struktury w mikrownece złożonej z niewielkich (o wymiarach $6\text{ mm} \times 6\text{ mm}$) dwóch zwierciadeł dielektrycznych. Poliimidowa próbka z perowskitem umieszczona na lustrze dielektrycznym (rysunek 4.1j) została scharakteryzowana optycznie w poprzednim podrozdziale. Przeprowadzone pomiary odbicia i fotoluminescencji w zależności od temperatury, jak i również w zależności od mocy pobudzenia ujawniły podobieństwa wytworzonej struktury do próbki perowskitu PEPI. Potwierdzono, że pomimo iż struktura próbki jest zmodyfikowana poprzez wolnostojącą matrycę z poliimidu, to ostatecznie perowskit PEPI zachowuje swoje właściwości. Wynik ten dał podstawę do zaimplementowania utworzonej zawieszanej warstwy poliimidowej z perowskitem do utworzenia wnęki dielektrycznej. W kolejnym etapie badań strukturę przykryto drugim, analogicznym lustrem dielektrycznym (składającym się z 5 par warstw $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) uzyskując mikrownekę z zawieszoną warstwą perow-

skitu wewnątrz niej (rysunek 4.15a). Dodatkowo w układzie dielektrycznej wnęki zastosowano element piezoelektryczny, który poprzez przykładane zewnętrzne napięcie zmienia odległość pomiędzy zwierciadłami. Układ działa jako otwarta mikrownęka, a zmiana napięcia powoduje strojenie energii modu fotonowego wewnątrz niej. Na rysunku 4.15a przedstawiony został schemat badanej struktury, a pod nim zaprezentowano zdjęcie ukazujące jak w rzeczywistości wygląda próbka umieszczona w uchwycie.



Rysunek 4.15: **Strojone silne sprzężenie we wnęcie dielektrycznej z warstwą poliimidu z perowskitem.** (a) Schemat mikrownęki z umieszczoną pomiędzy zwierciadłami wolnostojącą błonką z poliimidu z perowskitem PEPI. Pod schematem zostało przedstawione zdjęcie uchwytu piezoelektrycznego, w którym umieszczona została próbka. Skala określona przez czarną linię wynosi 5 mm. (b–d) Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji zawieszonoj błonki poliimidowej z perowskitem we wnęcie, dla kilku napięć (b) 0 V, (c) 30 V, (d) 70 V. (e) Przekroje z map fotoluminescencji w kącie $= 0^\circ$ ($k=0$) w zależności od przykładanego napięcia piezoelektrycznego. Szarymi liniami zaznaczono napięcia dla których zaprezentowano widma w punktach (b–d).

Strojoną mikrownękę z zawieszoną warstwą poliimidową z perowskitem zmierzono w układzie zaprezentowanym na rysunku 4.4. Wykorzystano układ soczewek do obrazowania w przestrzeni odwrotnej. Próbkę pobudzano laserem pracy ciągłej o długości fali 405 nm. Na rysunku 4.15b–d przedstawiono uzyskane kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dla stałej mocy pobudzania $50 \mu\text{W}$, dla kilku napięć elementu piezoelektrycznego. Na widmach widoczny jest wyraźny mod polarytonowy, który zmienia swoją energię i odstrojenie wraz z przykładanym zewnętrznym napięciem. Do danych doświadczalnych dopasowano model teoretyczny w oparciu o rozwiązanie równania Schrödingera dla Hamiltonianu opisanego w rozdziale 3. Reżim silnego sprzężenia i kondensacji polarytonowej w temperaturze pokojowej. Równanie to rozwiązano dla dwupoziomowego układu zakładając stałą energię ekscytynu wynoszącą 2,4 eV. Krzywe dopasowań (kolor czerwony) naniesiono na widma. Dodatkowo zaznaczono kolorem niebieskim niesprężony mod fotonowy oraz założoną energię ekscytynu w układzie. Obliczono siłę sprzężenia, która wynosi $\Omega = 103 \text{ meV}$. Na rysunku 4.15e przedstawiona została zależność energii od przykładanego napięcia piezoelektrycznego w zakresie 0–150 V. Wykres ten wykonano na podstawie przekroi w kącie $= 0^\circ$ z kątowo-rozdzielonych map fotoluminescencji.

4.5 Podsumowanie

Wykonano cienkie, jednorodne zawieszone warstwy poliimidowe z dwuwymiarowym perowskitem o powierzchni równej $19,6 \text{ mm}^2$, emitującym wydajne światło o długości fali 523 nm w temperaturze pokojowej. Przeprowadzono badania charakterystyczne uzyskanych struktur (folia poliimidowa z i bez perowskitu oraz perowskit wykryształizowany na lustrze dielektrycznym) na mikroskopie optycznym; wykonano pomiary absorpcji i fotoluminescencji w temperaturze pokojowej. Wykazano, że chropowatość polikrystalicznego perowskitu na poliimidzie jest mniejsza w porównaniu do PEPI wykryształizowanego bezpośrednio na lustrze Bragga. Ponadto, dwuwymiarowy perowskit na poliimidzie wykazuje silną emisję w temperaturze pokojowej.

Przeprowadzono systematyczne badania fotoluminescencji i odbicia w niskiej temperaturze próbek perowskitu PEPI oraz folii poliimidowej z perowskitem. Wykazano, że folia poliimidowa nie zmienia znacząco własności perowskitu, a własności emisyjne, jak i absorpcyjne materiału zostały zachowane. Dla obu próbek występuje przesunięcie się emisji z ekscytonu X3 ku czerwieni wraz ze spadkiem temperatury. Ponadto, w obu przypadkach w temperaturze pokojowej obserwuje się przesunięcie Stokesa, które maleje wraz ze spadkiem temperatury. Przeprowadzono interpretację pochodzenia kolejnych linii ekscytonowych w perowskicie PEPI w niskiej temperaturze. Z sukcesem zaimplementowano zawieszoną folię poliimidową z perowskitem, w strukturę strojonej wnęki dielektrycznej w zakresie napięć 0–150 V. Zaobserwowano reżim silnego sprzężenia w temperaturze pokojowej oraz wyznaczono energię Rabiego wynoszącą 103 meV.

Technika wytwarzania zawieszonych, cienkich warstw poliimidowych z dwuwymiarowym perowskitem, umożliwia bezpośrednio odizolowanie warstwy perowskitu z podłożem oraz pozwala na przekładanie warstwy materiału o zadanej grubości na dowolnej wielkości podłoża, szczególnie na lustra dielektryczne o małych rozmiarach rzędu kilku milimetrów. Na nich, bezpośrednio powlekanie obrotowe z roztworu prekursorów perowskitu jest utrudnione, ponieważ wprowadza bardzo dużo niejednorodności na próbce. Małe lustra dielektryczne wykorzystuje się w laboratorium do wytwarzania struktur typu otwartych mikrownęk (ang. open cavity), gdzie przestrzeń w kriostacie, w której umieszcza się próbkę jest bardzo ograniczona. Ponadto stosując tę technikę utrzymuje się jednorodność warstwy oraz eliminuje się problem z różną chropowatością powierzchni. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, iż w całej wytworzonej strukturze mamy duży stosunek materiału perowskitowego do folii poliimidowej. Tutaj 60 nm perowskitu do 380 nm poliimidu - w przybliżeniu 14% całej struktury zajmuje perowskit, a licząc warstwę perowskitu na podłożu elastycznym (zwykłych, standardowych, stosowanych do produkcji elastycznych ogniw fotowoltaicznych) o grubości ok. $25 \mu\text{m}$, daje około 0,2%. Wolnostojące warstwy perowskitu na poliimidzie można również przekładać na inne materiały, m.in. dichalkogenki metali przejściowych, polimery czy inne perowskity w celu stworzenia heterostruktur [207, 208] o nowych, interesujących własnościach optycznych.

Rozdział 5

Mn:PEPI - polikrystaliczne perowskity o różnej zawartości manganu

5.1 Wprowadzenie

Projektowanie i synteza perowskitów o nowych właściwościach optycznych lub magnetycznych poprzez modyfikację ich struktury, otwiera nowe ścieżki potencjalnych zastosowań m.in. w pamięci magnetycznej, magnetoptyce, diodach elektroluminescencyjnych, magnesach trwałych, spintronice oraz dla technologii informacyjno-telekomunikacyjnej [209, 210]. Powszechnie znane półprzewodniki półmagnetyczne [211] zawierające domieszki magnetycznych jonów w swojej strukturze krystalicznej, stanowią klasę materiałów, która łączy zarówno właściwości optyczne i magnetyczne. Domieszki magnetyczne, takie jak jony manganu (Mn) lub kobaltu (Co), wprowadzają moment magnetyczny w materiałach półprzewodnikowych. Pomimo wielu fascynujących zjawisk i mechanizmów, które zaobserwowano w tych materiałach, m.in. gigantyczny magnetoopór [212], przełączanie magnetyzmu przez pole zewnętrzne pole elektryczne [213, 214], fotoluminescencję o dużej polaryzacji kołowej [215]; materiały te mają wiele ograniczeń i trudności zaimplementowania ich w urządzeniach magnetoptycznych. Przede wszystkim wiele półprzewodników półmagnetycznych wykazuje magnetyzm tylko w niskich temperaturach, co jest ograniczeniem w praktycznych zastosowaniach, gdzie wymagane są normalne lub podwyższone temperatury pracy. Ponadto wymagają wyrafinowanej technologii produkcji, a ich przestrajalność jest ograniczona.

Jak widać, opracowanie materiałów, które są magnetyczne (z kontrolą spinu) i półprzewodnikowe, a jednocześnie zachowują doskonałe właściwości optoelektroniczne oraz wysoką wydajność luminescencji, jest wyzwaniem naukowym, które jest pożądane dla rozwoju technologii kwantowych. W ostatnich latach interesującym obszarem badań okazały się być perowskity domieszkowane jonami paramagnetycznymi: Mn [216], Ni [217], Cu [218] wykazujące wzmocnioną emisję. Do tej pory domieszkowanie metalami przejściowymi perowskitów 3D okazało się przydatne w ogniwach fotowoltaicznych do zwiększenia ich stabilności i odporności na wilgoć (mangan (Mn) [219]). Zauważono też, że dodatkową poprawę wydajności ogniw przynosi domieszkowanie materiałów cyną (Sn) [220] lub cezem (Cs) [221].

Chcąc wykorzystać potencjał polikrystalicznych perowskitów w łatwości wytwa-

rzania cienkich, dwuwymiarowych materiałów oraz inspirując się doniesieniami literaturowymi o potencjalnej możliwości indukowania własności magnetycznych [222, 223] oraz przesunięcie emisji perowskitu ku czerwieni [141]; wykonano systematyczne badania dotyczące domieszkowania hybrydowego organiczno-nieorganicznego perowskitu PEPI jonami manganu. Badania zaprezentowane w tym rozdziale zostały przeprowadzone równolegle z badaniami opisanymi w publikacji [139]. Analogiczny pomysł przedstawiony w artykule do badań przeprowadzonych w tym rozdziale świadczy o dobrym i światowym kierunku badań, które objęła autorka rozprawy. W szczególności badania nieco różnią się od siebie, dzięki czemu stanowią wzajemne uzupełnienie badań nad domieszkowanymi perowskitami.

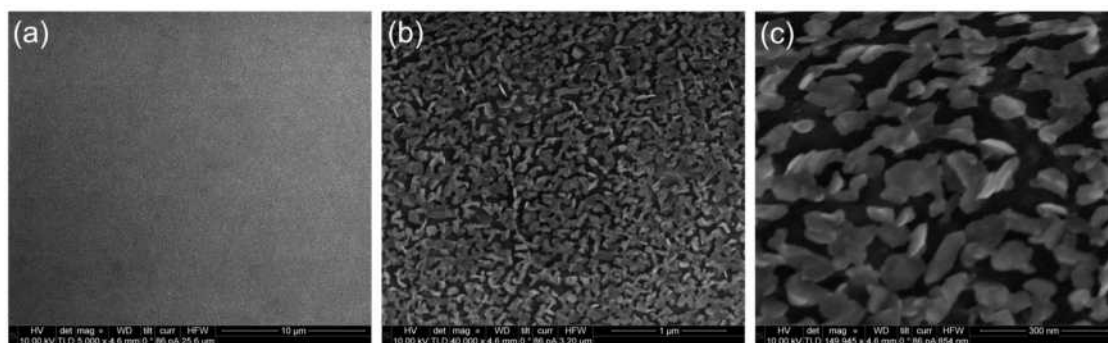
W rozdziale zaprezentowano systematyczne badania wpływu domieszkowania jonami manganu na właściwości optyczne (absorpcyjne, emisyjne), strukturalne (badania XRD) oraz magnetoptyczne dwuwymiarowego hybrydowego perowskitu PEPI. Uzależniono otrzymane wyniki od zawartości procentowej manganu względem jonów ołowiu w strukturze perowskitu Mn:PEPI. Przeprowadzono badania zarówno w pokojowej jak i kriogenicznej temperaturze. Badania fotostabilności materiałów Mn:PEPI w czasie wykazały, że mangan poprawia fotostabilność perowskitu, a dodanie warstwy ochronnej PMMA znacząco wydłuża czas emisji z perowskitu. Zaobserwowano rozszczepienie Zeemana dla niskich wartości koncentracji manganu w perowskicie Mn:PEPI, w polu magnetycznym 9T. Zaimplementowano próbkę Mn:PEPI 1% zawartości manganu w strukturę strojonej mikrownęki dielektrycznej i zbadano niskotemperaturowe widma fotoluminescencji i odbicia ujawniające reżim silnego sprzężenia światło-materia oraz górne mody polarytonowe hybrydowego perowskitu.

5.2 PróbkIMn:PEPI

Synteza polikrystalicznych, domieszkowanych manganem perowskitów Mn:PEPI została opisana w rozdziale: 2. Synteza i charakteryzacja perowskitów. Z otrzymanych, klarownych roztworów prekursorów perowskitu o różnym udziale procentowym Mn^{2+} w stosunku do jonów ołowiu Pb^{2+} wykryszalizowano za pomocą techniki powlekania obrotowego polikrystaliczne, cienkie warstwy dwuwymiarowych perowskitów PEPI z manganem na szkle i na lustrach dielektrycznych. Analogiczną serię próbek przygotowano z i bez ochronnej warstwy PMMA.

Z obserwacji pod mikroskopem optycznym wynika, że próbki perowskitu PEPI z manganem do 14% zawartości jonów manganu względem jonów ołowiu w perowskicie nie różnią się wizualnie względem referencyjnego perowskitu PEPI. Dla próbek o stężeniu ok. 54% wystąpiła separacja fazowa i cienka, polikrystaliczna warstwa perowskitu Mn:PEPI przestała być ciągłą. Wytworzyły się rozległe wysepki, które nadal zachowują swoją polikrystaliczność, co potwierdza zdjęcie z mikroskopu SEM, które przedstawia perowskit Mn:PEPI 54% w przybliżeniu na skali 10 μm , 1 μm oraz 300 nm (rysunek 5.1). Polikrystaliczne warstwy perowskitu Mn:PEPI 54% tworzą analogiczne do polikrystalicznego perowskitu PEPI nanometrowych rozmiarów płatki w kształcie dysków, które ułożone są w większości równolegle do podłoża. Część z nich jest ustawiona prostopadle, co na zdjęciu widoczne jest jako jaśniejszy kolor struktury - jasnoszary, biały (rysunek 5.1c).

Domieszkowanie jonami manganu perowskitu PEPI miało na celu uzyskanie no-



Rysunek 5.1: **Zdjęcia SEM Mn:PEPI 54%**. Zdjęcia z mikroskopu SEM perowskitu Mn:PEPI w różnych powiększeniach. Podziałka: (a) 10 µm, (b) 1 µm i (c) 300 nm.

Tabela 5.1: Próbkki polikrystalicznych perowskitów Mn:PEPI o różnej zawartości procentowej manganu.

Numer próbki	Zawartość % manganu
1	0
2	1
3	4,5
4	7
5	14
6	36,5
7	54
8	78
9	100

wych właściwości materiału, m.in. zwiększenie stabilności (większą odporność na warunki atmosferyczne: wilgotność powietrza, światło, niszczenie wskutek działania światła laserowego itp.); przesunięcie emisji perowskitu w stronę dłuższych długości fal światła oraz uzyskanie nowych, interesujących właściwości magnetoptycznych (głównie paramagnetycznych) nowo otrzymanego związku.

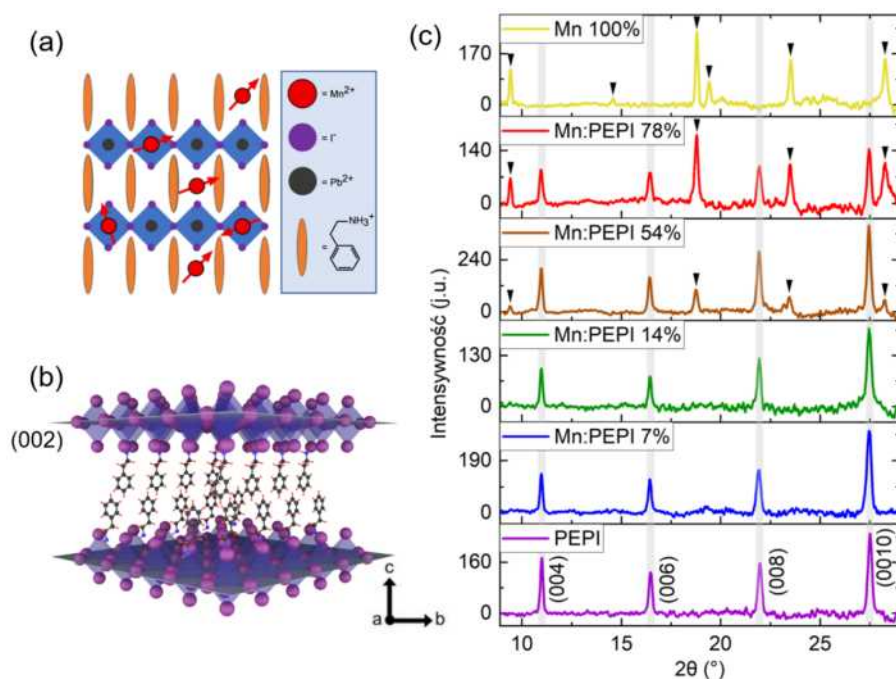
Przygotowane próbki uwzględnione w Tabeli 5.1 zostały poddane: charakteryzacji na mikroskopie optycznym, badaniom XRD, pomiarom absorpcji, fotoluminescencji w pokojowej temperaturze oraz pomiarom fotoluminescencji w $T = 4$ K. Dla dwóch próbek: Mn:PEPI 4,5% oraz 14% wykonano pomiary fotoluminescencji zależnej od temperatury w zakresie 4–295 K. Dla wszystkich przygotowanych próbek perowskitu PEPI o różnej zawartości manganu wykonano pomiary w polu magnetycznym ($T = 4$ K) w celu obserwacji rozszczepienia Zeemana wynikającego z obecności jonów magnetycznych w strukturze perowskitu.

5.3 Pomiary XRD w zależności od koncentracji Mn

Pomiar dyfrakcji rentgenowskiej (ang. X-ray diffraction, XRD) 2θ to metoda, która opiera się na zjawisku elastycznego rozpraszania promieni rentgenowskich na analizowanym materiale. W procesie tym elektrony emitują promieniowanie o energii spójnej z energią padającego promieniowania. Wynik pomiaru dyfrakcji rentgenowskiej pozwalają na określenie struktury krystalicznej, parametrów sieci krystalicznej (określa odległości pomiędzy atomami w sieci krystalicznej), obecności domieszek, defektów i niejednorodności w strukturze perowskitu. Ponadto z analizy wzoru dy-

frakcyjnego (maksimów powstałych refleksów) można określić rozmiar kryształów perowskitu oraz stopień ich uporządkowania. Dodatkowo pomiar XRD pozwalają na określenie charakterystyki fazowej materiału, tzn. czy badany materiał składa się z jednej czy wielu faz. Wymienione aspekty dają znaczące informacje o badanym materiale, które wpływają na jego własności fizykochemiczne.

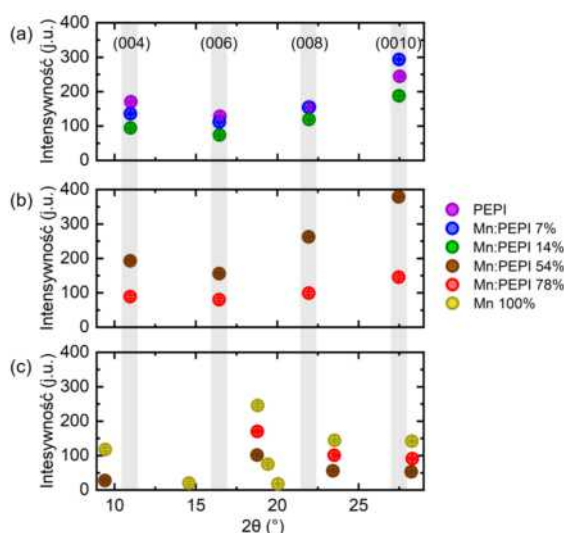
Badaniom XRD zostały poddane próbki bez ochronnej warstwy PMMA. Pomiar dyfrakcji rentgenowskiej wykonał dr Mateusz Tokarczyk z Wydziału Fizyki UW. Na rysunku 5.2c zaprezentowany jest wzór dyfrakcji rentgenowskiej dla sześciu próbek o różnej zawartości manganu w strukturze perowskitu PEPI w zakresie kątów -30° . Od dolnego wykresu kolejno przedstawiony jest wynik dla perowskitu: PEPI, Mn:PEPI 7%, Mn:PEPI 14%, Mn:PEPI 54%, Mn:PEPI 78% oraz Mn 100%. Na dolnym panelu zaznaczono kolejne refleksy równo oddalone od siebie, pochodzące od perowskitu PEPI oznaczone jako (004), (006), (008) oraz (0010) świadczące o dwuwymiarowości badanej warstwy perowskitu (równomiernie rozmieszczone warstwy perowskitu). Kolejne organiczno-nieorganiczne warstwy perowskitu PEPI zorientowane są w kierunku osi prostopadłej do powierzchni podłoża (na rysunku oznaczonym jako oś c) (rysunek 5.2b).



Rysunek 5.2: **Struktury Mn:PEPI oraz XRD dwuwymiarowych perowskitów PEPI i Mn:PEPI.** (a) Proponowany schemat występowania domieszki jonów manganu w strukturze krystalicznej perowskitu PEPI - w postaci wolnego jonu lub jako atom zastępczy za jon ołowiu [139]. (b) Schemat płaszczyzn (002) w strukturze dwuwymiarowego perowskitu PEPI. (c) Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej perowskitu PEPI i Mn:PEPI o różnej zawartości manganu.

Na uwagę zasługuje fakt, iż dla perowskitu PEPI domieszkowanego jonami manganu nie obserwuje się na wzorze dyfrakcji rentgenowskiej dodatkowych refleksów pochodzących od domieszkowanego pierwiastka. Obserwacja ta dotyczy koncentracji 7% oraz 14% manganu w strukturze perowskitu. Dla wspomnianych próbek występują jedynie refleksy potwierdzające dwuwymiarową strukturę Mn:PEPI. Mangan najprawdopodobniej z sukcesem wbudował się w strukturę perowskitu nie zaburzając

przy tym konstrukcji dwuwymiarowej struktury (przypuszczalnie mangan zastąpił jon ołowiu w nieorganicznej warstwie hybrydowego perowskitu, bądź występuje jako wolny jon, nie związany ze strukturą krystaliczną materiału - rysunek 5.2a). Przy zawartości manganu w PEPI - 54% oprócz refleksów wynikających z dwuwymiarowej struktury perowskitu, pojawiają się dodatkowe refleksy pochodzące od powstałych związków manganu. Najprawdopodobniej oznaczone strzałką powstałe refleksy pochodzą od powstania tlenków manganu α -MnO₂ [224]. Niezidentyfikowany refleks przy $2\theta=9^\circ$ potencjalnie może pochodzić od wytrącenia MnI₂. Przy 78% zawartości jonów manganu w stosunku do jonów ołowiu w strukturze perowskitu PEPI, intensywność refleksów pochodzących od związków manganowych zwiększa się. Refleksy od perowskitu 2D nadal są obecne, a zanikają przy 100% koncentracji manganu w strukturze perowskitu. W tym przypadku jony ołowiu całkowicie zastąpione są jonami manganu i tworzy się nowy związek na bazie anionu nieorganicznego MnI₄⁻ oraz kationu organicznego PEAI.

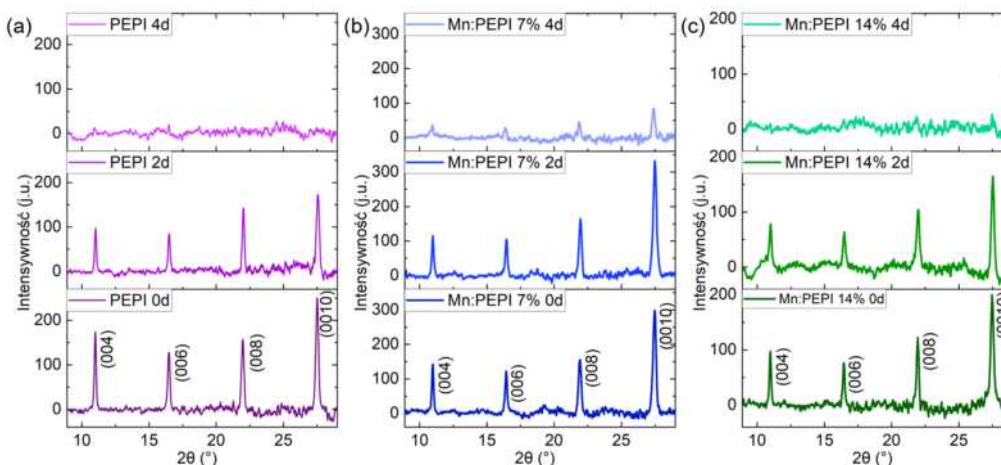


Rysunek 5.3: **Położenia refleksów 2θ perowskitów PEPI i Mn:PEPI.** Zależności intensywności od położenia refleksów 2θ dla sześciu próbek: PEPI oraz Mn:PEPI o różnej zawartości manganu.

Rysunek 5.3 przedstawia dokładne zestawienie położenia refleksów z wzorów dyfrakcyjnych zaprezentowanych na rysunku 5.3. Opisywane we wcześniejszym akapicie refleksy pochodzące od dwuwymiarowości perowskitu oznaczone są szarymi paskami. Pierwszy panel (rysunek 5.3a) przedstawia położenia jedynie dla trzech pierwszych związków, tj. PEPI, Mn:PEPI 7% oraz Mn:PEPI 14%. Rysunek 5.3b uwzględnia kolejne dwie próbki (Mn:PEPI 54% i Mn:PEPI 78%), ale zaznaczone są jedynie refleksy, które pochodzą od warstw perowskitu (002), (004), itd. Na ostatnim panelu (rysunek 5.3c) zaznaczono położenia refleksów związanych z wytrąceniem związków manganu dla próbek Mn:PEPI o koncentracji manganu: 54%, 78% i 100%.

W celu sprawdzenia trwałości otrzymanych próbek perowskitu domieszkowanego manganem, wykonano pomiar starzeniowy w czasie 4 dni. Każdy z wytworzonych materiałów został zbadany co dwa dni za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Pomiar próbek odbywał się na powietrzu. Między pomiarami próbki były przechowywane w plastikowym pojemniku z dostępem do światła i powietrza. Nie zabezpieczono próbek zasłaniając folią aluminiową czy przechowując w eksykatorze pomiędzy

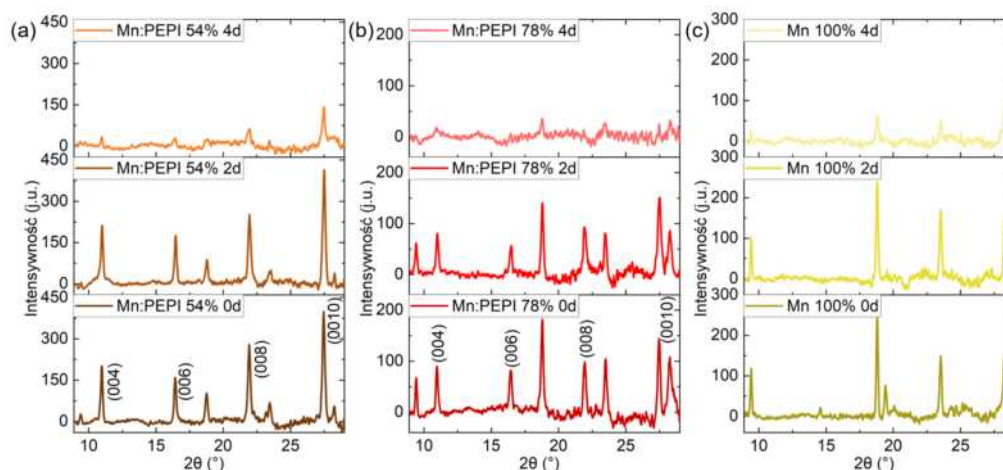
pomiarami. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 5.4 i 5.5 prezentując otrzymane wzory dyfrakcji rentgenowskiej w jednakowej skali jak referencyjny pomiar w dniu, w którym przygotowano próbki - 0d (zero). Wyniki jednoznacznie potwierdziły fakt, że perowskit PEPI bardzo szybko degraduje się na powietrzu. Chroniona próbka perowskitu PEPI bez dostępu do zewnętrznych warunków atmosferycznych nie ulega degradacji przez pierwsze 21 dni od momentu wykonania próbki. Potwierdzają to wcześniejsze obserwacje autorki pracy z wykonywanych badań dyfrakcji rentgenowskiej. Na rysunku 5.4a refleksy od dwuwymiarowej struktury hybrydowego perowskitu w ciągu 4 dni od momentu wykonania próbki zanikają. Lepszą trwałość wykazuje próbka Mn:PEPI 7%, która po 4 dniach od powstania jeszcze zachowuje właściwości dwuwymiarowej struktury (rysunek 5.4b). Próbką Mn:PEPI 14% podobnie jak PEPI, również degraduje się na powietrzu po 4 dniach od momentu wykonania (rysunek 5.4c). Podobną trwałość do Mn:PEPI 7% ma próbka Mn:PEPI 54% (rysunek 5.5a). Z kolei dla próbek Mn:PEPI 78% i Mn 100% po 4 dniach od wykonania materiałów na widmach XRD pozostają jedynie słabe refleksy pochodzące od związków z manganem (rysunek 5.5b,c). Niewątpliwie zastosowanie ochronnej warstwy PMMA pozwoliłoby na wydłużenie czasu życia próbek.



Rysunek 5.4: XRD starzeniowy próbek PEPI i Mn:PEPI. Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej zmierzone w odstępie 2 dni (0 dzień, 2 dzień, 4 dzień) od przygotowania próbek: (a) PEPI, (b) Mn:PEPI 7%, (c) Mn:PEPI 14%.

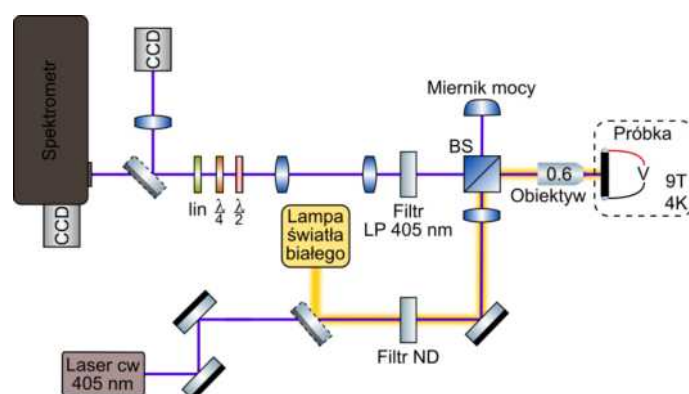
5.4 Charakteryzacja w temperaturze pokojowej

Przedstawione w tym rozdziale widma fotoluminescencji zostały wykonane w układzie doświadczalnym zaprezentowanym na rysunku 5.6. Pomiary przeprowadzono w konfiguracji odbiciowej w zakresie temperatur 295–4 K (w zależności od pomiaru). Próbkę pobudzano laserem pracy ciągłej o długości fali 405 nm, o częstotliwości równej 40 MHz i mocy pobudzania $P_{exc} = 2 \mu\text{W}$. Wiązka lasera lub światła białego przechodziła przez filtr szary, soczewkę powiększającą rozmiar plamki i trafiała na kostkę światłodzielącą (BS), gdzie moc światła była rozdzielana w stosunku 50:50. 50% intensywności wiązki światła trafiało na miernik mocy, a drugie 50% na obiektyw (NA = 0.6), a następnie na próbkę, która była umieszczona w kriostacie. Przy pomiarach wnęki optycznej (opisywanej pod koniec tego rozdziału)



Rysunek 5.5: **XRD starzeniowy próbek Mn:PEPI**. Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej zmierzone w odstępie 2 dni (0 dzień, 2 dzień, 4 dzień) od przygotowania próbek: (a) Mn:PEPI 54%, (b) Mn:PEPI 78%, (c) Mn 100%.

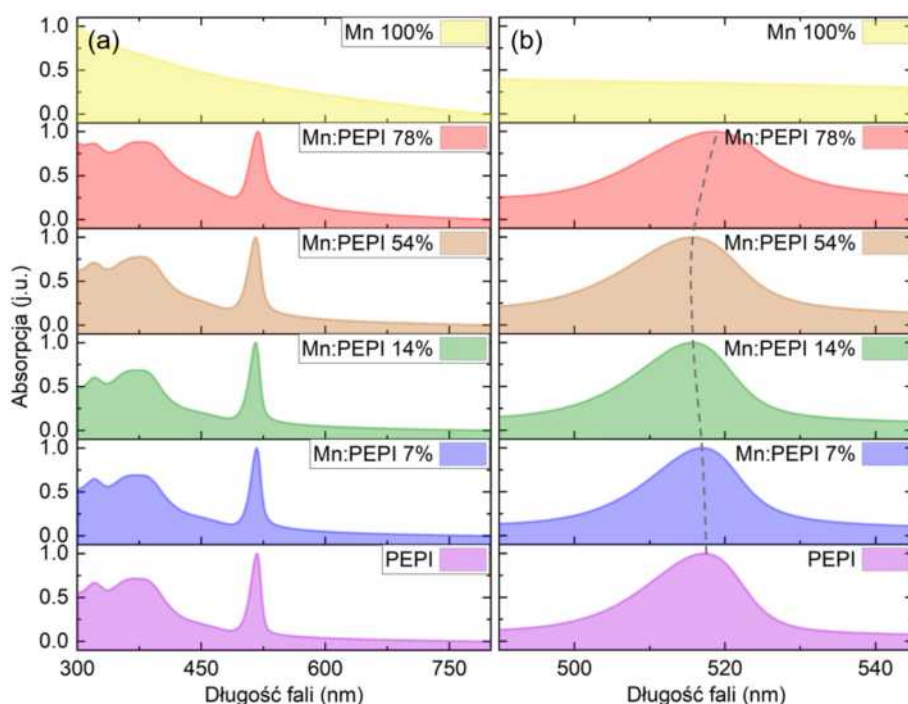
zastosowano element piezoelektryczny sterowany zewnętrznym napięciem. Pomiary w polu magnetycznym (0-9T) odbywały się z wykorzystaniem mikroskopu konfokalnego, w którym była możliwość chłodzenia próbki do 4 K. Wiązka odbita od próbki przechodziła ponownie przez obiektyw, kostkę światłdzielącą, dalej przez: filtr górnoprzepustowy 405 nm (ang. longpass filter), układ soczewek (do przestrzeni rzeczywistej lub odwrotnej - w zależności od pomiaru) i była rejestrowana na kamerze CCD spektrometru. Powierzchnię próbki obserwowano na dodatkowej kamerze CCD na którą kierowano wiązkę przed wejściem do spektrometru poprzez ustawienie ruchomego lusterka. Układ polaryzacyjny na detekcji wykorzystywany był w pomiarach w polu magnetycznym. Pomiary fotoluminescencji i absorpcji (oprócz pomiarów fotostabilności) odbywały się na próbkach perowskitów z ochronną warstwą PMMA.



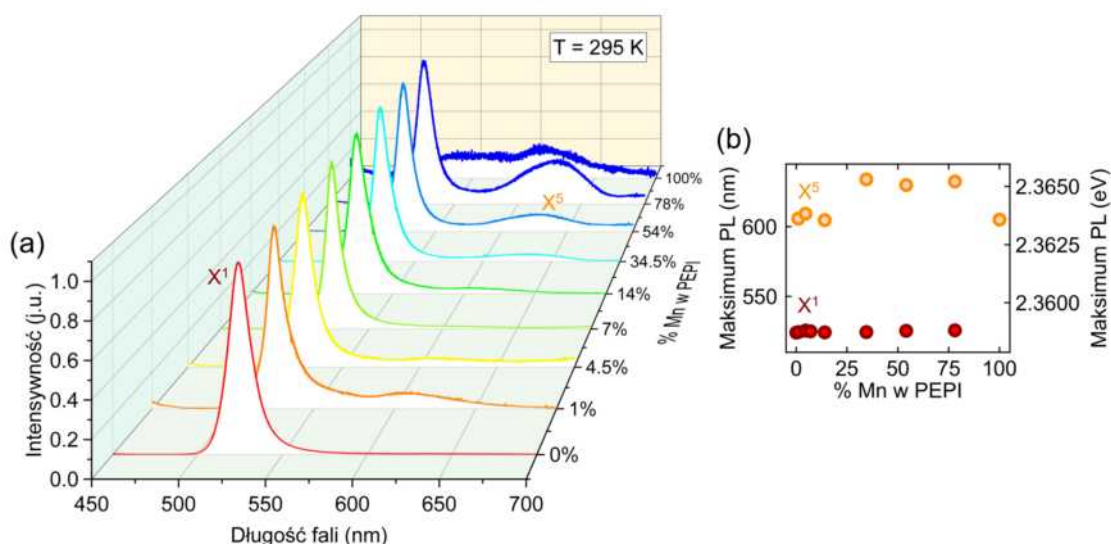
Rysunek 5.6: **Układ doświadczalny do pomiarów próbek PEPI i Mn:PEPI w niskiej temperaturze i polu magnetycznym.**

Według doniesień literaturowych [139] domieszka 1% manganu do perowskitu PEPI nie przesuwają znacząco maksimów widm fotoluminescencji i absorpcji względem referencyjnego perowskitu PEPI. Podobnie dzieje się w przypadku próbek opisywanych w tym rozdziale. Na rysunku 5.7 przedstawione zostały widma absorpcji perowskitów z ochronną warstwą PMMA (PEPI, Mn:PEPI 7%, Mn:PEPI 14%, Mn:PEPI 54%, Mn:PEPI 78% oraz Mn 100%). Kształt widm perowskitu PEPI i domieszkowa-

5.4. CHARAKTERYZACJA W TEMPERATURZE POKOJOWEJ



Rysunek 5.7: **Absorpcja perowskitów PEPI i Mn:PEPI w temperaturze pokojowej.** Widma absorpcji perowskitu PEPI i Mn:PEPI o różnej zawartości manganu w zakresie widmowym (a) 300-800 nm oraz (b) 490-545 nm.



Rysunek 5.8: **Fotoluminescencja perowskitów PEPI i Mn:PEPI w temperaturze pokojowej.** (a) Unormowane widma fotoluminescencji w temperaturze 295 K dla perowskitów PEPI i Mn:PEPI o różnej zawartości manganu wraz z zaznaczonymi pikami emisji. (b) Zależności położenia maksimum pików emisji dla oznaczonych linii ekscytonowych X^1 i X^5 .

Tabela 5.2: Maksymalne położenia pików absorpcji i emisji oraz przesunięcie Stokesa dla perowskitów PEPI, Mn:PEPI oraz Mn.

Nazwa próbki	Absorpcja - maks. pik (nm)	Fotoluminescencja - maks. pik (nm)	Przesunięcie Stokesa (meV)
PEPI	517,4	524,1	30,7
Mn:PEPI 1%	-	524,4	-
Mn:PEPI 4,5%	-	525,6	-
Mn:PEPI 7%	516,9	525,1	37,4
Mn:PEPI 14%	515,8	524,3	38,9
Mn:PEPI 34,5%	-	524,5	-
Mn:PEPI 54%	515,8	525,4	43,9
Mn:PEPI 78%	519	525,7	30,4
Mn 100%	-	605,1	-

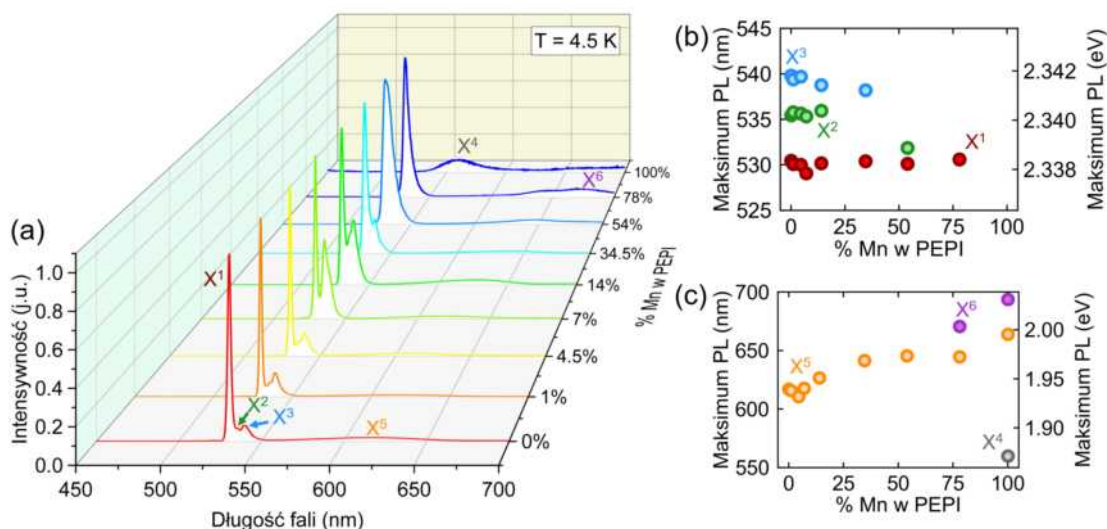
nym manganem próbek Mn:PEPI jest podobny. Przy 100% koncentracji manganu w próbce absorpcja zanika. Lekkie przesunięcie energetyczne głównego pik absorpcji w okolicy 516 nm występuje dla każdego z badanych materiałów. Jest ono w zakresie ok. 2 nm. Szerokość połówkowa głównego pik absorpcji nieznacznie się poszerza w miarę zwiększania się koncentracji manganu w materiale perowskitowym. Zaobserwowano również stałą wartość maksimów położen głównego pik fotoluminescencji niezależną od koncentracji domieszki manganu w temperaturze pokojowej (rysunek 5.8). Na rysunku 5.8a przedstawiono kolejne widma fotoluminescencji próbek perowskitu PEPI z różną koncentracją manganu. Główny pik emisji oznaczony jako X^1 pochodzi od swobodnych ekscytonów (definiowany jako jasny ekscyton [225]), natomiast drugi, szeroki pik emisji X^5 pochodzi od związanych ekscytonów. Intensywność drugiego pik w perowskicie PEPI jest bardzo słaba, stąd na unormowanym widmie emisji nie jest on widoczny. W miarę zwiększania się ilości manganu w próbce szerokość połówkowa głównego pik emisji praktycznie nie zmienia się. Przy wyższych koncentracjach manganu w Mn:PEPI drugi pik emisji jest bardziej widoczny. Zestawienie położen maksimów pik X^1 i X^5 przedstawione zostało na rysunku 5.8b. Dokładniejsze wartości głównych pików na widmach absorpcji i emisji zostały wypisane w Tabeli 5.2. Z przeprowadzonej charakteryzacji w temperaturze pokojowej wynika, że domieszkowanie manganem dwuwymiarowego perowskitu PEPI nie wpływa znacząco na zmianę energii położen maksimów pików emisji i absorpcji.

5.5 Fotoluminescencja zależna od temperatury

Po schłodzeniu próbek perowskitów PEPI i Mn:PEPI w kriostacie do temperatury 4,5 K, widma fotoluminescencji badanych materiałów różniły się od siebie. Rysunek 5.8a przedstawia unormowane widma emisji perowskitu PEPI o różnej zawartości manganu w strukturze oraz zaznaczone interpretowane linie ekscytonowe perowskitu: X^1 (jasny ekscyton), X^2 (ciemny ekscyton), X^3 (biekscyton) [225], X^4 (emisja ekscytonu ze związku z manganem), X^5 (związany ekscyton) i X^6 (emisja ekscytonu tlenku manganu, MnO_2 [226]). W miarę zwiększania się koncentracji manganu w perowskicie PEPI widmo fotoluminescencji głównego pik X^1 poszerza się, a ekscytony X^2 i X^3 zanikają zlewając się w jeden pik emisji X^1 . Zestawienie dokładnych położen linii ekscytonowych w 4,5 K zaprezentowane zostało na rysunkach 5.8b,c. Podobnie jak w przypadku temperatury pokojowej, tak i dla temperatury kriogenicznej ($T = 4,5$ K) położenie linii emisyjnej ekscytonu X^1 nie zmienia się znacząco w miarę zwiększania się zawartości manganu w strukturze perowskitu. Energia ekscytonów X^2 i X^3 prze-

5.5. FOTOLUMINESCENCJA ZALEŻNA OD TEMPERATURY

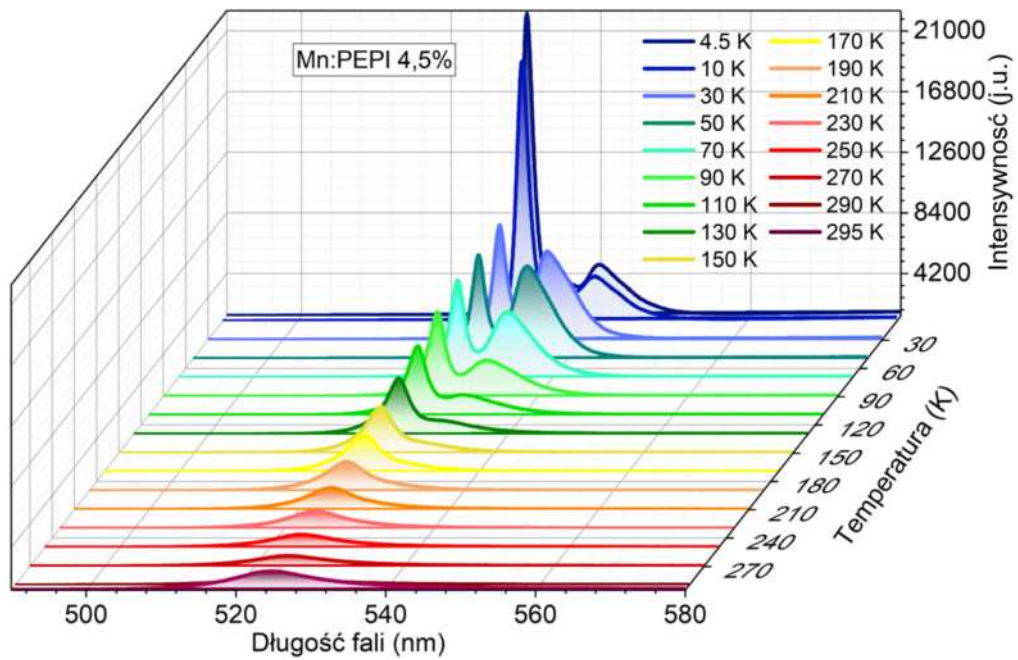
suwa się ku wyższym energiom w miarę wzrostu % Mn w PEPI. Ekscyton X^4 obecny jest tylko dla próbki o 100% zawartości manganu w PEPI. Wyraźne przesunięcie ku dłuższym długościom fal światła obserwuje się dla emisji ekscytonu X^5 wraz ze wzrostem zawartości manganu w perowskicie. Ekscyton X^6 obecny jest tylko dla Mn:PEPI 78% i 100%.



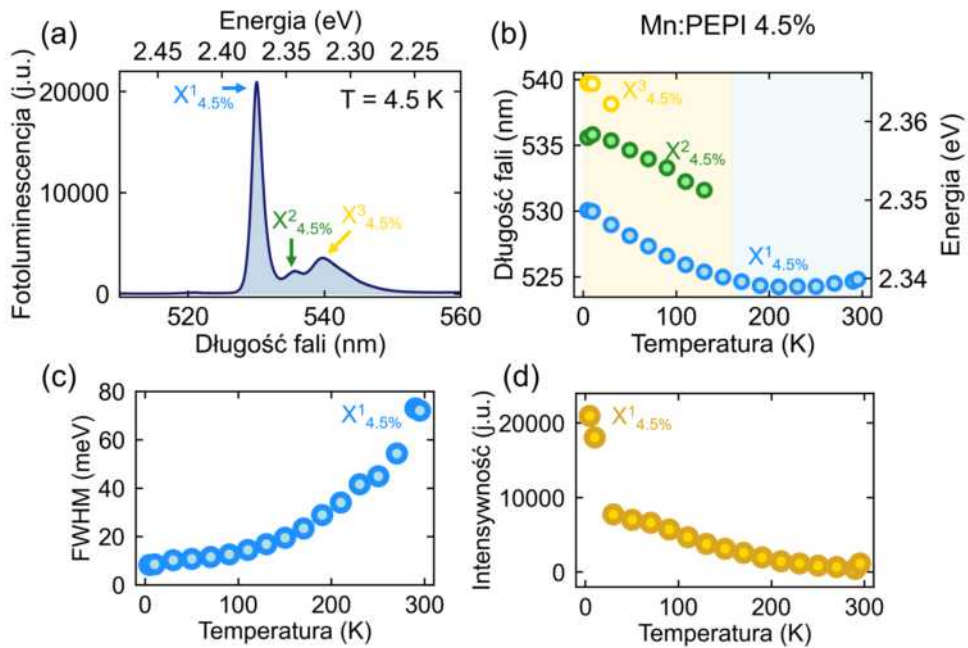
Rysunek 5.9: Fotoluminescencja perowskitów PEPI i Mn:PEPI w $T = 4.5$ K. (a) Unormowane widma fotoluminescencji w temperaturze 4,5K dla perowskitów PEPI i Mn:PEPI o różnej zawartości manganu wraz z zaznaczonymi pikami emisji. Zależności położenia maksimum pików emisji dla oznaczonych linii ekscytonowych (b) X^1 , X^2 , X^3 oraz (c) X^4 , X^5 , X^6 .

Dla perowskitu PEPI przeprowadzono badania fotoluminescencji zależne od temperatury, a wyniki przedstawiono na rysunku 4.10 w rozdziale 4. Złożona emisja z dwóch ekscytonów: X^2 i X^3 występowała do temperatury ok. 70-90 K, natomiast dla perowskitu Mn:PEPI 4,5% pojawia się jeszcze w temperaturze 130 K (rysunek 5.10). Intensywność fotoluminescencji próbki Mn:PEPI 4,5% jest największa w niskich temperaturach w zakresie 4,5–30 K. W miarę wzrostu temperatury intensywność rozpatrywanego pik $X^1_{4,5\%}$ maleje, a szerokość połówkowa rośnie (rysunek 5.11c,d). Na rysunku 5.11a przedstawiono widmo fotoluminescencji próbki Mn:PEPI 4,5% w $T = 4,5$ K z oznaczeniem ekscytonów $X^1_{4,5\%}$, $X^2_{4,5\%}$, $X^3_{4,5\%}$. Ich położenia zależne od temperatury przedstawia rysunek 5.11b. W miarę wzrostu temperatury położenie maksimum pików przesunę się w stronę krótszych długości fal światła do temperatury ok. 150 K. Powyżej tej temperatury na widmach widoczny jest tylko jeden pik emisji (ekscyton $X^1_{4,5\%}$), którego położenie jest niemalże stałe w wyższych temperaturach.

Analogiczne pomiary przeprowadzono dla perowskitu Mn:PEPI o wyższej zawartości manganu w strukturze: 14% (rysunek 5.12). Zauważono, że intensywność emisji głównego pik $X^1_{14\%}$ jest niższa w zakresie temperatur 30–70 K od podwójnego pik emisji złożonego z ekscytonów $X^2_{4,5\%}$ i $X^3_{4,5\%}$. Intensywność fotoluminescencji $X^1_{14\%}$ stopniowo maleje wraz ze wzrostem temperatury, a szerokość połówkowa (FWHM) do temperatury 30 K jest stała i wynosi 5 meV a następnie rośnie liniowo do 100 K i stopniowo zwiększa się osiągając wartość 53 meV w temperaturze pokojowej (rysunek 5.13c,d). Rysunek 5.13a dokładnie przedstawia widmo fotoluminescencji perowskitu Mn:PEPI 14% w temperaturze 4,5 K z zaznaczoną emisją pochodzącą od trzech

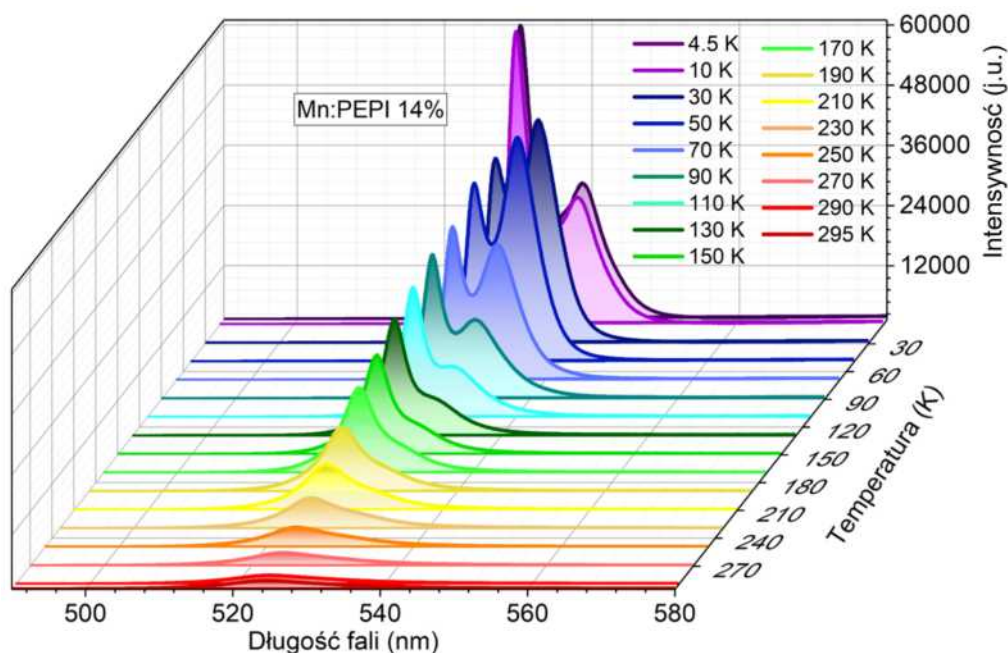


Rysunek 5.10: Zależne od temperatury widma fotoluminescencji perowskitu Mn:PEPI 4,5%.

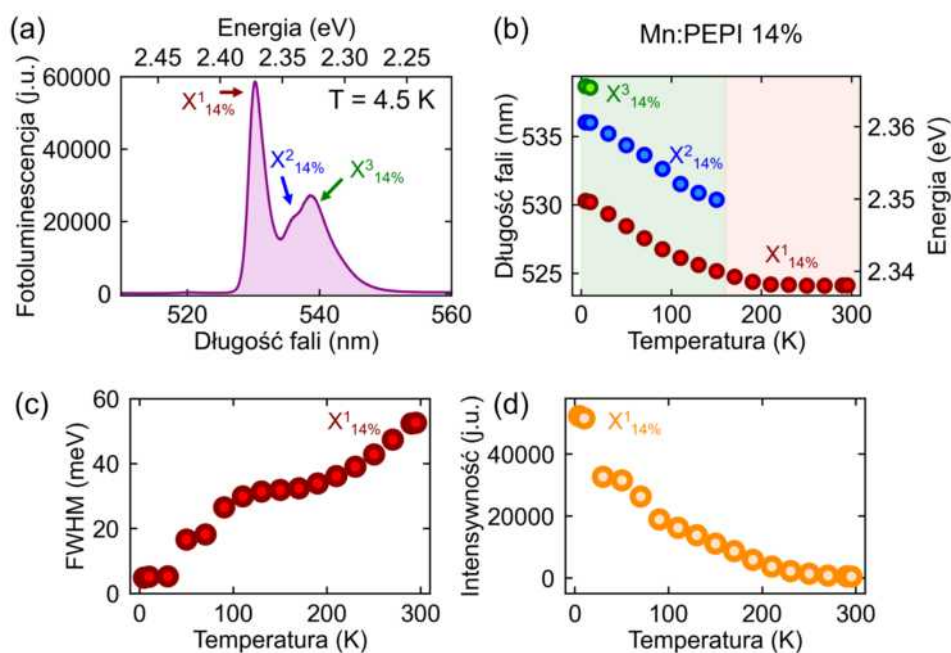


Rysunek 5.11: Wartości położenia, szerokości połówkowej (FWHM) oraz intensywności dla pików emisyjnych perowskitu Mn:PEPI 4,5%. (a) Widmo emisji próbki perowskitu Mn:PEPI w temperaturze 4,5K z zaznaczonymi położeniami emisji ekscytonów $X^1_{4.5\%}$, $X^2_{4.5\%}$, $X^3_{4.5\%}$. (b) Zależność położenia maksimum energii (długości fali światła) ekscytonów od temperatury. Zależności: (c) szerokości połówkowej (FWHM) i (d) intensywności od temperatury dla ekscytonu $X^1_{4.5\%}$.

5.5. FOTOLUMINESCENCJA ZALEŻNA OD TEMPERATURY



Rysunek 5.12: Zależne od temperatury widma fotoluminescencji perowskitu Mn:PEPI 14%.



Rysunek 5.13: Wartości położenia, szerokości połówkowej (FWHM) oraz intensywności dla pików emisyjnych perowskitu Mn:PEPI 14%. (a) Widmo emisji próbki perowskitu Mn:PEPI w temperaturze 4,5K z zaznaczonymi położeniami emisji ekscytonów $X^1_{14\%}$, $X^2_{14\%}$, $X^3_{14\%}$. (b) Zależność położenia maksimów energii (długości fali światła) ekscytonów od temperatury. Zależności: (c) szerokości połówkowej (FWHM) i (d) intensywności od temperatury dla ekscytonu $X^1_{14\%}$.

ekscytonów: $X^1_{14\%}$, $X^2_{14\%}$ i $X^3_{14\%}$. Kształt widma jest bardzo podobny jak dla emisji PEPI i Mn:PEPI 4,5% w niskiej temperaturze. Zasadniczą różnicą jest stosunek intensywności głównego piksu emisji do podwójnego piksu tworzącego ogon widma (tutaj ok. 1:2; dla poprzedniej próbki Mn:PEPI 4,5% - 1:7). Rysunek 5.13b przedstawia zależność położenia maksimów energii ekscytonów $X^1_{14\%}$, $X^2_{14\%}$ i $X^3_{14\%}$. Położenie maksimów energii dla wspomnianych ekscytonów przesuwają się ku wyższym energiom w miarę wzrostu temperatury. Na uwagę zasługuje fakt, iż emisja z ekscytonu $X^2_{14\%}$ widoczna jest jeszcze w temperaturze 150 K, gdzie dla perowskitu PEPI zanikała w temperaturze ok. 70–90 K. Emisja z ekscytonu $X^3_{14\%}$ występuje jedynie w temperaturach 4,5 K i 10 K. Fotoluminescencja pochodząca z głównego piksu $X^1_{14\%}$ przesuwają się w stronę dłuższych długości fal światła do $T = 200$ K, natomiast w wyższych temperaturach jest stała i wynosi ok. 524 nm.

Badania fotoluminescencji zależne od temperatury ujawniły, że domieszka manganu w strukturze perowskitu pozwala na obserwację ekscytonu X^2 jeszcze w temperaturze 150 K (Mn:PEPI 14%), a który to zanika w referencyjnym perowskicie PEPI w temperaturze 70–90 K. Mangan w strukturze perowskitów nie zmienia położenia maksimów opisywanych ekscytonów.

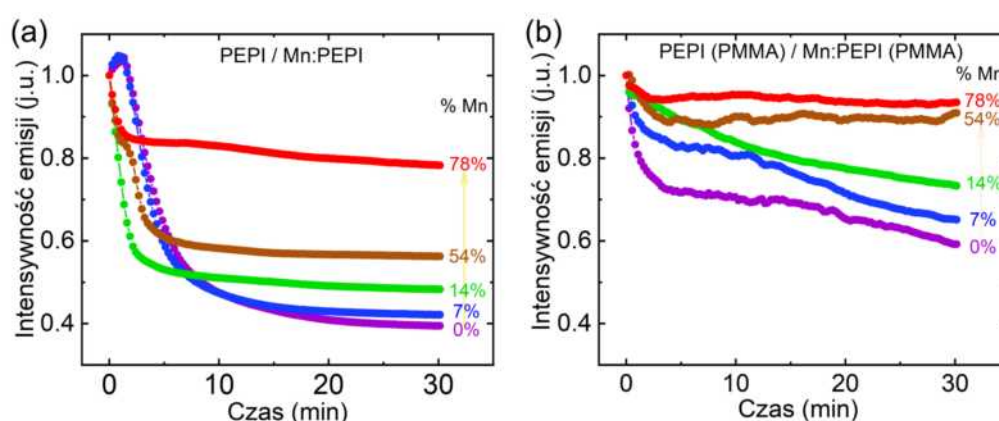
5.6 Fotostabilność Mn:PEPI

Właściwości hybrydowych, dwuwymiarowych perowskitów są porównywalne z właściwościami powszechnych półprzewodników nieorganicznych. Jednakże istnieje kilka niekorzystnych aspektów, które ograniczają zastosowanie dwuwymiarowych perowskitów na szeroką skalę. Największym wyzwaniem w tych materiałach jest problem stabilności materiałów w warunkach atmosferycznych. W ogólności dwuwymiarowe perowskity wykazują większą odporność na wilgoć i naprężenia niż ich trójwymiarowe odpowiedniki. Ponadto mają większą różnorodność strukturalną, ponieważ szerokość studni kwantowych i odległość pomiędzy sąsiednimi studniami można dostosowywać, dobierając odpowiednio ligandy organiczne. W wyniku lokalizacji dielektrycznej między izolującymi warstwami organicznymi, ekscytony w dwuwymiarowym perowskicie są stabilne i wykazują silną fotoluminescencję w temperaturze pokojowej, w przeciwieństwie do struktur studni kwantowych w klasycznych półprzewodnikach III-V (np. GaAs), w których ekscytony obserwowane są tylko w niskiej temperaturze.

Istnieje wiele prac na temat niszczenia trójwymiarowych perowskitów wywołanego światłem, wilgocią i tlenem z otoczenia [227, 228, 229, 230, 131]. Badania nad stabilnością dwuwymiarowych perowskitów nie zostały jeszcze tak szeroko opisane w literaturze naukowej. Znanymi sposobami zwiększenia stabilności dwuwymiarowych perowskitów, które do tej pory zostały opisane w publikacjach to, m.in. zabezpieczanie monokryształów perowskitu PEPI heksagonalnym azotkiem boru (hBN) [231, 232], dostosowywanie składu perowskitu [233], fluorowanie kationów organicznych [137]. Ponadto w ogniwach fotowoltaicznych zastosowanie ochronnej warstwy PMMA pozwoliło na zwiększenie ich stabilności i ochronę przed wilgocią [234]. Swoją znaczącą rolę mają domieszkowania perowskitów jonami manganu, które stabilizują pracę świecenia diody na bazie kwazi-2D/3D perowskicie [235] oraz perowskitu 3D [236] i zwiększają wydajność i stabilność ogniw słonecznych [140, 219].

W tym podrozdziale opisywane są badania wpływu dodatku PMMA i domiesz-

ki manganu w strukturze perowskitu PEPI na jego stabilność w warunkach ciągłego oświetlania laserem (fotostabilność). Warstwa ochronna PMMA (polimetakrylan metylu) jest stosowana w dwuwymiarowych perowskitach z kilku ważnych powodów. PMMA zapewnia ochronę przed środowiskiem zewnętrznym. Materiał ten jest stosunkowo trwały, który może chronić wrażliwe materiały przed działaniem wilgoci, tlenu oraz innych potencjalnie szkodliwych składników środowiska, które mogą wpłynąć negatywnie na ich właściwości. Ponadto pełni rolę bariery przed uszkodzeniami mechanicznymi. PMMA jest względnie twardy i ma dość dobrą odporność na zarysowania i mechaniczne uszkodzenia. Stosując warstwę PMMA jako osłonę, można zabezpieczyć delikatne struktury perowskitowe przed uszkodzeniami podczas przenoszenia struktur lub transportu. Dzięki odpowiednim właściwościom optycznym, tj. przezroczystość w widzialnym zakresie światła, nie zaburza optycznych właściwości perowskitów, co jest szczególnie istotne w przypadku materiałów perowskitowych do zastosowań w fotowoltaice, wyświetlaczach, czy jako diody elektroluminescencyjne. Łatwość jej nanoszenia, poprzez zastosowanie metody powlekania obrotowego umożliwia dobranie odpowiednich grubości PMMA do danego materiału. Do zabezpieczania warstw perowskitu PEPI oraz Mn:PEPI zastosowano 60 nm grubości warstwy PMMA.



Rysunek 5.14: **Fotostabilność perowskitów PEPI i Mn:PEPI w czasie.** Zależności unormowanej intensywności fotoluminescencji od czasu (30 min) dla próbek perowskitu PEPI oraz Mn:PEPI o różnej zawartości manganu (a) bez ochronnej warstwy PMMA oraz (b) z warstwą zabezpieczającą.

Na uprzednio przygotowanych polikrystalicznych próbkach perowskitu PEPI i Mn:PEPI z i bez ochronnej warstwy PMMA przeprowadzono badania fotostabilności wykrystalizowanych materiałów. W tym celu próbki na podłożach szklanych oświetlano dużą plamką lasera (o średnicy ok. $25\ \mu\text{m}$) o długości fali 405 nm przez 30 minut wykonując 1800 pomiarów emisji z próbki. Całkowita intensywność emisji została przeliczona jako intensywność emisji w zależności od czasu, a następnie uzyskana zależność została unormowana w celu porównania wyników dla każdej z próbek PEPI i Mn:PEPI o różnej zawartości manganu. Rysunek 5.14a przedstawia unormowaną zależność intensywności emisji od czasu dla próbek perowskitu domieszkowanego manganem bez ochronnej warstwy PMMA. Po 30 minutach oświetlania można zauważyć, że perowskit PEPI bez domieszki jonami manganu wykazuje najslabszą fotostabilność z badanych materiałów. Im większy jest udział jonów manganów w strukturze perowskitu, tym materiał wolniej się degradowe pod

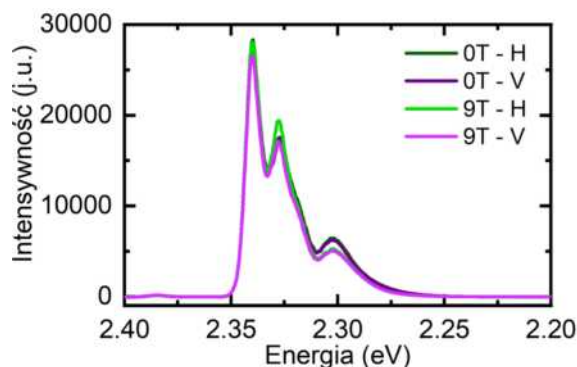
wpływem ciągłego oświetlania światłem lasera. Podobnie dzieje się w przypadku zastosowania ochronnej warstwy PMMA, która dodatkowo wydłuża fotostabilność materiałów (rysunek 5.14b). Porównując unormowane skale intensywności dla obu serii próbek na rysunkach 5.14a,b widać, że swój udział w zwiększaniu fotostabilności materiału perowskitu PEPI ma zarówno domieszka manganu jak i dodanie warstwy PMMA. Na początku oświetlania próbek ich intensywność emisji gwałtownie spada, natomiast po ok. 3-4 minutach od rozpoczęcia oświetlania laserem pracy ciągłej; fotoluminescencja z próbek jest niemalże stała w czasie.

Przedstawiony wynik fotostabilności perowskitu PEPI z dodatkiem jonów manganu oraz protekcyjnej warstwy PMMA daje nowe możliwości w zwiększeniu stabilności dwuwymiarowych materiałów i wykorzystaniu ich w urządzeniach optoelektronicznych. Domieszkowany mangan w strukturze perowskitu najprawdopodobniej działa tutaj jako stabilizator sieci krystalicznej materiału, dzięki czemu zapobiega degradacji (tutaj: na promieniowanie). Kluczową rolę odgrywa również stężenie manganu w strukturze perowskitu, ilość która się wbudowuje do PEPI, proces syntezy, warunki środowiskowe oraz pH przeprowadzanych reakcji chemicznych. Ponadto badania potwierdziły ogromną zaletę stosowania zabezpieczającej warstwy PMMA, która stanowi osłonę dla dwuwymiarowych perowskitów, chroniąc je przed niekorzystnymi warunkami środowiskowymi oraz mechanicznymi uszkodzeniami, jednocześnie minimalizując zakłócenia w ich właściwościach optycznych.

5.7 Fotoluminescencja w polu magnetycznym

Polikrystaliczne próbki perowskitu PEPI i Mn:PEPI wykrystalizowane na lustrach dielektrycznych (8 par warstw $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) z ochronną warstwą PMMA zbadano w polu magnetycznym w celu obserwacji wpływu domieszki manganu na własności magnetoopcyjne perowskitu PEPI. Pomiary fotoluminescencji przeprowadzono w mikroskopie konfokalnym, w polu magnetycznym do 9T, w konfiguracji odbiciowej. Tak jak w przypadku pomiarów emisji opisywanych w tym rozdziale, tak i w tym przypadku badane materiały pobudzano laserem pracy ciągłej o długości fali 405 nm. Moc pobudzania była stała i wynosiła $P_{exc} = 0.5 \mu\text{W}$. Pomiary przeprowadzono dla polaryzacji: liniowych (horyzontalnej - H, wertykalnej - V) oraz kołowych (prawoskrętnej - σ^+ , lewoskrętnej σ^-). Zestawienie dla polaryzacji liniowych przedstawiono jedynie dla perowskitu PEPI, gdyż dla pozostałych próbek położenie maksimów emisji nie zmieniło się w zależności od polaryzacji (rysunek 5.14). Kształt widma fotoluminescencji dla polikrystalicznej warstwy perowskitu PEPI nieznacznie różni się od prezentowanego widma na rysunku 5.8. Jest to normalne zachowanie, gdyż na kształt widma wpływa wiele czynników, m.in. jakość, czystość, rozpuszczalność odczynników podczas syntezy chemicznej, warunki atmosferyczne, sposób i rodzaj przeprowadzanej syntezy, postać krystaliczna materiału: polikryształ, monokryształ, nanocząstki, itd. Różnice widać w publikacjach naukowych, które badają tę samą postać perowskitu, a kształt widma w każdej z nich się różni [201, 139, 237, 225]. Na rysunku 5.15 zaprezentowano zestawienie widm fotoluminescencji dla polaryzacji horyzontalnej i wertykalnej w 0T i 9T. Nie obserwuje się widocznych różnic na widmach emisji pomiędzy dwoma polaryzacjami w 0T, a w polu magnetycznym 9T występuje jedynie lekka zmiana w intensywności widm.

Interesującą zależność obserwuje się dla kołowo spolaryzowanych widm fotolu-



Rysunek 5.15: **Widma fotoluminescencji perowskitu PEPI w polu magnetycznym 0-9T dla polaryzacji liniowej.** Widma fotoluminescencji perowskitu PEPI w 4,5 K dla polaryzacji horyzontalnej - H i wertykalnej - V

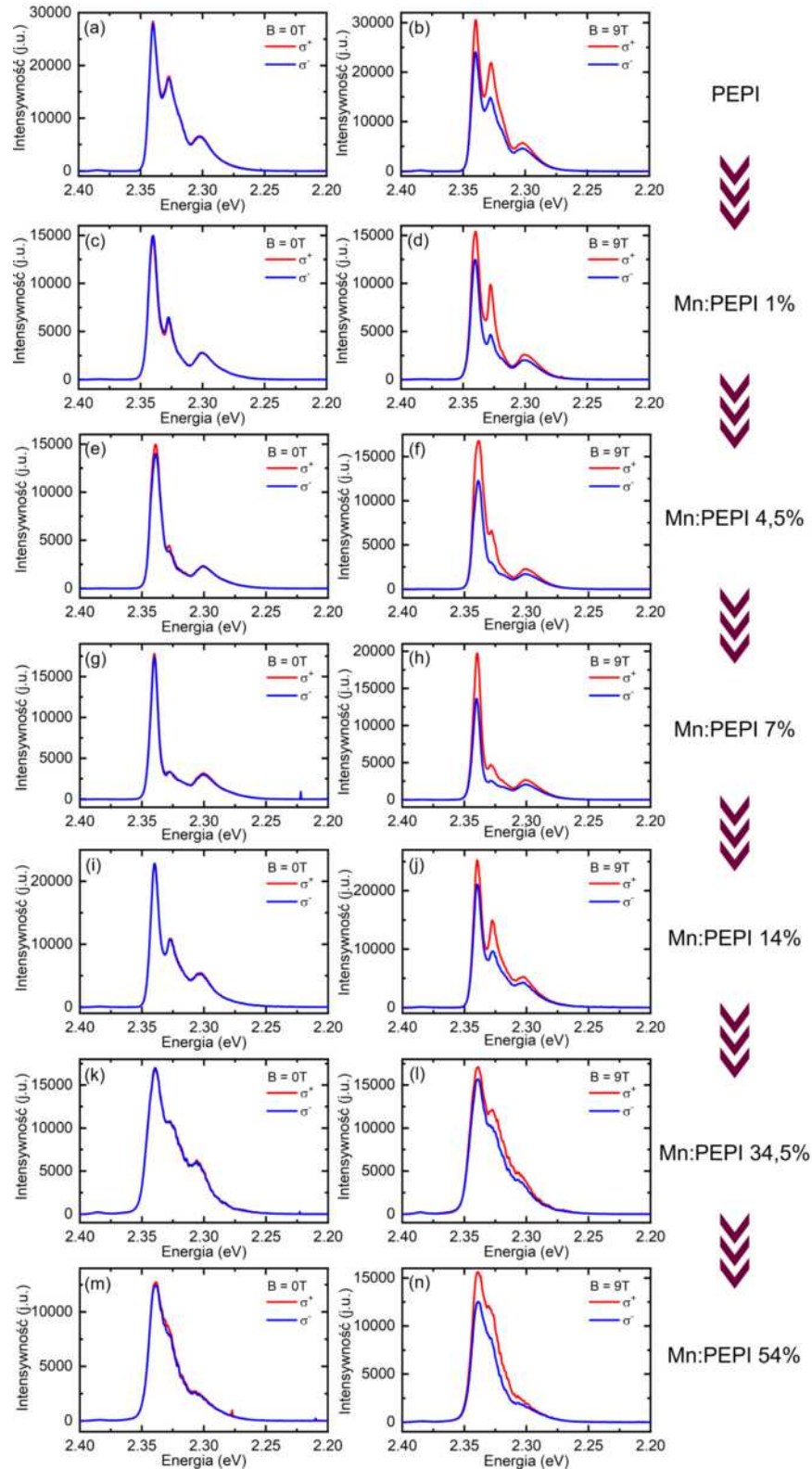
miniscencji, gdzie bez zewnętrznego pola magnetycznego nie obserwuje się różnicy w intensywności emisji dla kołowo spolaryzowanych widm, natomiast w polu magnetycznym 9T dla jednej z polaryzacji (σ^+) intensywność rośnie, a dla przeciwnej (σ^-) maleje (rysunek 5.16).

Niezależnie od zawartości % manganu w strukturze perowskitu zachowanie to występuje dla każdej z próbek. W polu magnetycznym widoczne przesunięcia na skali energii (długości fali światła) dla obu polaryzacji kołowych występują dla próbek: Mn:PEPI 1%, 4,5%, 7% i 54%. Aby dokładniej zbadać otrzymane rozszczepienie (różnica energii polaryzacji σ^+ i σ^-) dla opisywanych próbek wykreślono zależność maksimum emisji głównego pików ekscytonowego dla dwóch polaryzacji kołowych w zależności od pola magnetycznego dla próbek perowskitu PEPI i Mn:PEPI (rysunek 5.17). Zestawienie energii dla polaryzacji σ^+ i σ^- w polu magnetycznym przedstawiono na wykresach z lewej strony rysunku 5.17. Dla perowskitu PEPI nie obserwuje się różnicy energii dla dwóch polaryzacji kołowych, natomiast w miarę zwiększania się zawartości manganu w perowskicie PEPI widoczne jest rozszczepienie aż do próbki Mn:PEPI 14%. należy zauważyć, że obserwowane przesunięcia w energii są znacząco mniejsze niż szerokość linii, przez co obarczone są niepewnością sięgającą nawet 100 μ eV. Wykresy z prawej strony rysunku 5.17 przedstawiają rozszczepienie Zeemana (różnicę energii dla polaryzacji σ^+ i σ^-) w zależności od pola magnetycznego. Największa wartość rozszczepienia Zeemana została osiągnięta dla próbki Mn:PEPI 4,5% i wynosi ok. 0,9 meV w polu magnetycznym 9T.

Do otrzymanych zależności rozszczepienia Zeemana (ΔE) od pola magnetycznego (B) dopasowano funkcję liniową. Nachylenie prostej dało informację o wartości rozszczepienia w jednostkach meV/T. Uzyskane wartości wykreślono w zależności od zawartości manganu próbek Mn:PEPI (rysunek 5.18a). Z otrzymanych danych można również uzyskać informację o efektywnym g -czynniku dla danego materiału. Obliczono go korzystając z równania (5.1):

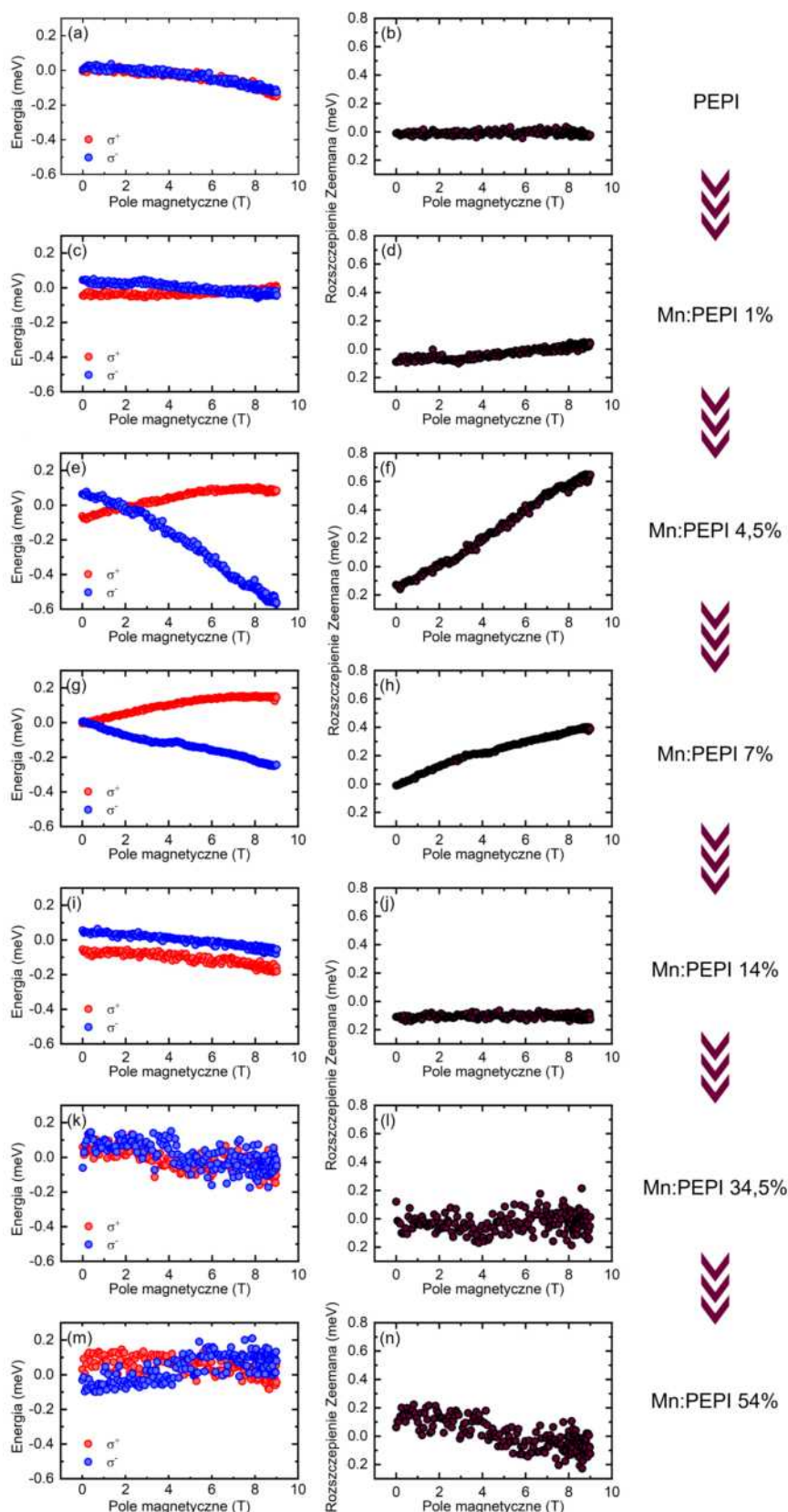
$$g = \frac{\Delta E}{\mu_B B} \quad (5.1)$$

gdzie μ_B - magneton Bohra. Wynik obliczeń zestawiono na wykresie zależności g -czynnika od próbki Mn:PEPI (zawartości procentowej manganu w próbce) (rysunek 5.18b). Największą wartość efektywnego g -czynnika uzyskano dla próbki Mn:PEPI 4,5%, który to wynosi 1,6. O połowę mniejszą wartość efektywnego

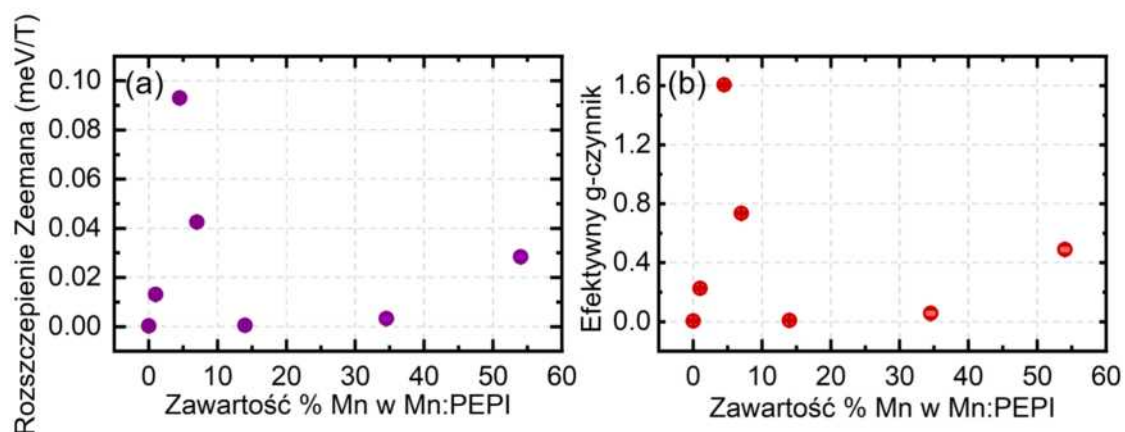


Rysunek 5.16: Zestawienie widm fotoluminescencji w polu magnetycznym 0-9T dla polaryzacji kołowych σ^+/σ^- próbek perowskitów Mn:PEPI o różnej zawartości manganu. Widma fotoluminescencji w polaryzacjach kołowych σ^+/σ^- dla próbek: PEPI w (a) 0T, (b) 9T; Mn:PEPI 1% w (c) 0T, (d) 9T, Mn:PEPI 4,5% w (e) 0T, (f) 9T; Mn:PEPI 7% w (g) 0T, (h) 9T; Mn:PEPI 14% w (i) 0T, (j) 9T; Mn:PEPI 34,5% w (k) 0T, (l) 9T oraz Mn:PEPI 54% w (m) 0T, (n) 9T.

5.7. FOTOLUMINESCENCJA W POLU MAGNETYCZNYM



Rysunek 5.17: **Energia oraz rozszczepienie Zeemana zależne od pola magnetycznego dla polaryzacji kołowych σ^+ i σ^- próbek perowskitów Mn:PEPI o różnej zawartości manganu.** Zależność energii od pola magnetycznego (w zakresie 0-9T) dla polaryzacji kołowych σ^+ i σ^- i odpowiadające im rozszczepienie Zeemana Mn:PEPI kolejno dla próbek: (a,b) PEPI; (c,d) Mn:PEPI 1%; (e,f) Mn:PEPI 4,5%; (g,h) Mn:PEPI 7%; (i,j) Mn:PEPI 14%; (k,l) Mn:PEPI 34,5% i (m,n) Mn:PEPI 54%.



Rysunek 5.18: **Rozszczepienie Zeemana i efektywny g-czynnik perowskitów Mn:PEPI.** (a) Rozszczepienie Zeemana i (b) wyznaczony g-czynnik zależne od zawartości manganu w próbkach perowskitów Mn:PEPI.

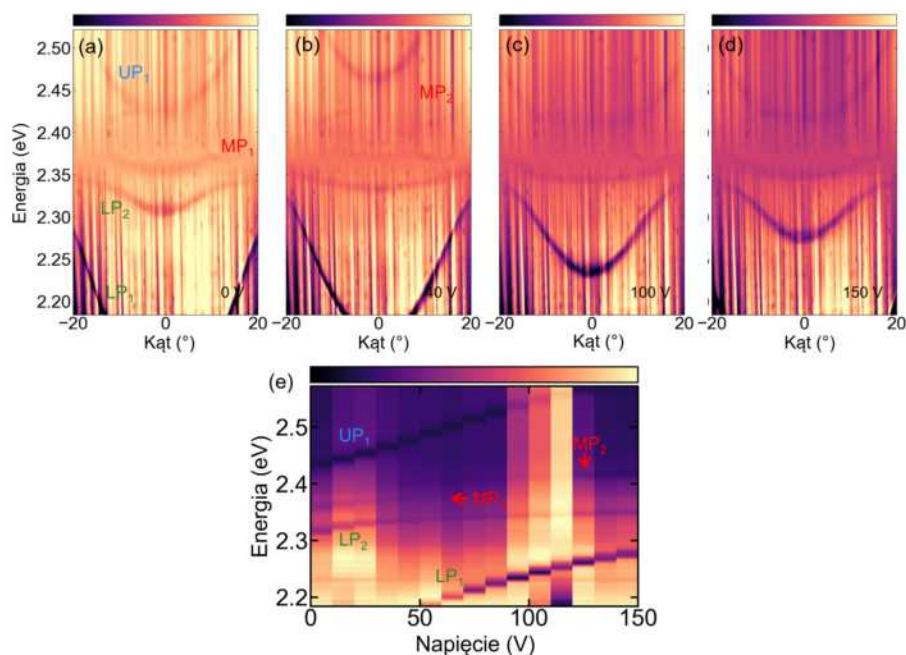
g-czynnik wykazuje Mn:PEPI z 7% zawartością manganu. Dla pozostałych materiałów wartość ta jest w przedziale 0-0,5.

5.8 Obserwacja wyższych stanów ekscytonowych w mikrownęce dielektrycznej z Mn:PEPI 1%

Jedną z otrzymanych polikrystalicznych próbek perowskitu Mn:PEPI (w tym przypadku o zawartości manganu 1%) pokrytą ochronną warstwą PMMA zamknięto w strukturę mikrownęki optycznej wraz z piezoelementem (schemat próbki przedstawiony został na rysunku 3.2). Mikrownęka składała się z dwóch zwierciadeł Bragga o maksymalnym współczynniku odbicia 530 nm, które były wykonane z naprzemiennie ułożonych 6 par warstw $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Dzięki małym rozmiarom lusterek dielektrycznych ($6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$) możliwe było umieszczenie ściśniętej wnęki w kriostacie.

Przeprowadzono pomiary odbicia i fotoluminescencji w temperaturze 4 K. Rysunek 5.19a–d przedstawia kątowno-rozdzielone mapy odbicia dla kilku napięć elementu piezoelektrycznego. Wyraźne strojenie się modów w energii w miarę zwiększania się napięcia powoduje, że widocznych jest kilka modów polarytonowych wzajemnie oddziałujących ze sobą. Na pierwszym widmie (rysunek 5.19a), dla napięcia 0V widoczne są cztery mody polarytonowe, kolejno oznaczone jako: dolne polarytyny: LP_1 , LP_2 , środkowy polaryton: MP_1 oraz górny polaryton: UP_1 . W miarę zwiększania się napięcia dolny mod przesuwają się coraz bliżej energii ekscytonu, natomiast środkowy mod przekształca się w górny. Dla napięcia 40 V (rysunek 5.19b) widoczny jest drugi polaryton środkowy MP_2 , który w miarę przykładania zewnętrznego napięcia przekształca się w górny. W rezultacie na widmie widać 5 modów polarytonowych, gdzie jeden dolny jest w dalekim odstojeniu. Przekroje w kącie 0° dla przedstawionych map odbicia przedstawiają zależność energii od przykładanego napięcia. Na mapie tej wyraźnie widać dla jakiego napięcia mody zanikają, a dla których ponownie pojawiają się w nowej formie polarytonu. Bogactwo dużej ilości modów polarytonowych we wnęcie dielektrycznej na polikrystalicznej warstwie perowskitu do tej pory nie było

5.8. OBSERWACJA WYŻSZYCH STANÓW EKSCYTONOWYCH W MIKROWNĘCE DIELEKTRYCZNEJ Z MN:PEPI 1%

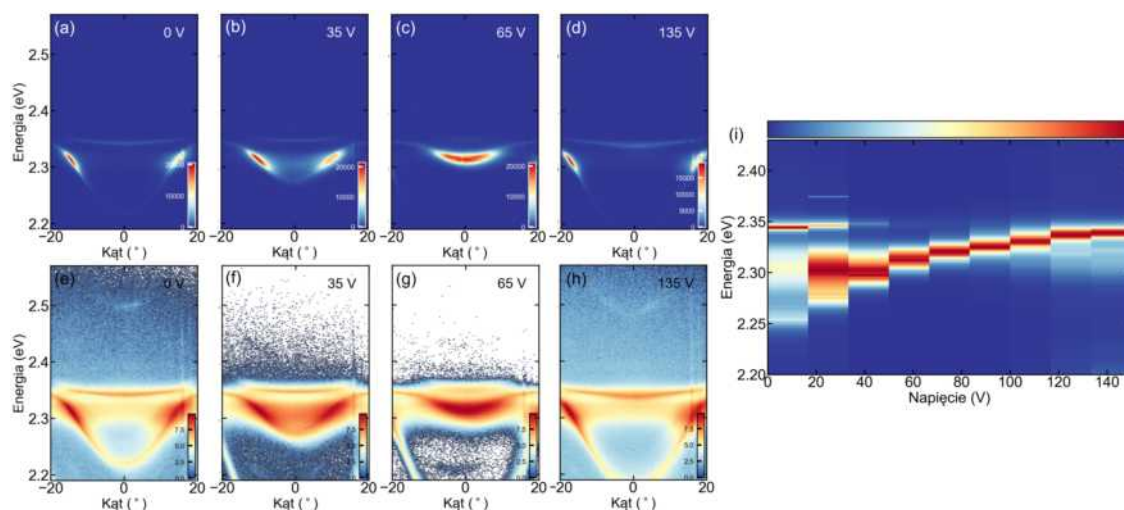


Rysunek 5.19: **Obserwacja strojonej górnej, środkowej i dolnej gałęzi polarytonowej na widmach odbicia próbki Mn:PEPI 1% w $T = 4,5$ K.** (a–d) Kątowo-rozdzielone widma odbicia dla kilku napięć przesuwu piezoelektrycznego (a) 0V, (b) 40V, (c) 100V, (d) 150V. (e) Przekroje map odbicia w kącie $\theta = 0^\circ$. Zależność energii od przykładanego zewnętrznego napięcia piezoelektrycznego.

opisywane w literaturze. Prawdopodobnie występują tutaj oddziaływaniem ekscytynu i bieksytynu w reżimie silnego sprzężenia. Dokładniejsze wyjaśnienia pochodzenia źródła otrzymanych polarytonów ekscytonowych wymagają przeprowadzenia dokładnej symulacji numerycznej i zaimplementowania nowego modelu teoretycznego opisującego badany układ.

W kolejnym kroku przeprowadzono pomiary fotoluminescencji dla pobudzania nierezonansowego laserem pikosekundowym o częstotliwości 72 MHz i o długości fali światła 400 nm. Rysunek 5.20 przedstawia strojony fotoluminescencję perowskitu Mn:PEPI 1% we wnęce dielektrycznej. Obserwowany reżim silnego sprzężenia stroi się do energii ekscytynu w zakresie napięć: 0-150 V. Obliczona energia Rabiego dla uzyskanych polarytonów ekscytonowych wynosi 129 meV. Dla niższych wartości napięcia piezoelektrycznego reżim silnego sprzężenia nie jest tak widoczny jak w przypadku wyższych napięć. Obserwuje się wyraźną dynamikę relaksacyjną wąskiego gardła (ang. bottleneck effect) [238] w dolnej gałęzi polarytonowej (rysunek 5.20a,b). Na skali logarytmicznej map fotoluminescencji (rysunek 5.20e–h) strojony reżim silnego sprzężenia pozwala zaobserwować górny mod polarytonowy na widmie emisji na rysunku 5.20e,h. Przekroje map fotoluminescencji w kącie 0° ukazują zakres strojenia dolnym modem polarytonowym w miarę przykładania zewnętrznego napięcia do układu.

Z sukcesem zademonstrowano strojony reżim silnego sprzężenia światło-materia na perowskicie Mn:PEPI 1% w temperaturze kriogenicznej. Na widmach odbicia zaobserwowano wiele modów polarytonowych silnie oddziałujących między sobą. A co jest istotne zarówno na widmach odbicia jak i fotoluminescencji widoczny jest górny polaryton, którego nie udaje się zaobserwować w temperaturze pokojowej ze względu



Rysunek 5.20: **Strojona fotoluminescencja perowskitu Mn:PEPI 1% w $T = 4,5\text{K}$.** (a–d) Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dla kilku napięć przesuwu piezoelektrycznego (a) 0V, (b) 35V, (c) 65V, (d) 135V. (e–h) Mapy fotoluminescencji te same co na rysunku (a–d) przedstawione w skali logarytmicznej. (i) Przekroje map fotoluminescencji w kącie $\theta = 0^\circ$. Zależność energii od przykładanego zewnętrznego napięcia piezoelektrycznego.

na dużą absorpcję materiału w wyższych energiach.

5.9 Podsumowanie

Po raz pierwszy zaprezentowano polikrystaliczne perowskity Mn:PEPI o zawartości manganu większej niż 1%, których synteza opisana jest w poprzednich rozdziałach rozprawy. Są to próbki Mn:PEPI, o zawartości procentowej manganu równej: 0%, 1%, 4,5%, 7%, 14%, 34,5%, 54% oraz 78%. Przeprowadzono systematyczne badania dyfrakcji rentgenowskiej otrzymanych warstw perowskitów Mn:PEPI 0%, 7%, 14%, 54%, 78%, gdzie wykazano, że perowskit dla wszystkich zawartości koncentracji manganu zachowuje swoje dwuwymiarowe właściwości, a refleksy pochodzące od tworzenia się związków perowskitu z manganem pojawiają się przy koncentracji 54%. Brak zmian we wzorze dyfrakcji rentgenowskiej dla Mn:PEPI o zawartości manganu 1%, w porównaniu do PEPI wykazano również w pracy [139]. Wszystkie z badanych próbek wykazują wydajną emisję w temperaturze pokojowej oraz przekrycie głównego piksu emisji z maksimum absorpcji, gdzie przesunięcie Stokesa jest w zakresie: 30,4–43,9 meV - w zależności od zawartości procentowej manganu w strukturze. Domieszkowanie manganem dwuwymiarowego perowskitu PEPI, nie wpływa znacząco na zmianę energii położenia maksimum pików emisji i absorpcji.

Badania fotoluminescencji zależne od temperatury wykazały, że domieszka manganu (Mn:PEPI 14%) w strukturze perowskitu pozwala na obserwację ekscytonu X2 jeszcze w temperaturze 150 K, a który to zanika w perowskicie PEPI w temperaturze 70-90 K. Wykazano, że zwiększenie udziału procentowego manganu w strukturze perowskitu pozytywnie wpływa na zwiększenie fotostabilności materiału. Emisja z perowskitu Mn:PEPI 78%, przy ciągłym oświetlaniu laserem, nie degraduje się w czasie tak szybko jak bez obecności jonów manganu w hybrydowym perowskicie. Ponadto, dodanie ochronnej warstwy PMMA zwiększa stabilność materiałów i znacząco wydłuża czas emisji. Przedstawiony wynik fotostabilności perowskitu z domieszką man-

ganu z pewnością daje nowe możliwości w zwiększeniu stabilności materiałów 2D i wykorzystaniu ich w urządzeniach optoelektronicznych.

Zaobserwowano rozszczepienie Zeemana dla niskich wartości koncentracji manganu w perowskicie Mn:PEPI, gdzie dla próbki Mn:PEPI 4,5% odnotowano najwyższą wartość rozszczepienia, wynoszącą ok. 0,9 meV w polu magnetycznym 9 T. Dla tej samej próbki wyznaczono efektywny g-czynnik wynoszący 1,6. Ponadto zademonstrowano strojony reżim silnego sprzężenia ekscytonów perowskitowych z fotonem wnękowym w temperaturze 4K na próbce Mn:PEPI 1%. Z uzyskanych widm fotoluminescencji wyznaczono siłę sprzężenia, która wyniosła 129 meV. Strojone napięciem widma odbicia prezentują bogactwo modów polarytonowych: zarówno górnych, środkowych, jak i dolnych gałęzi. Oddziaływania polaryton-polaryton, jak i ekscyton-polaryton w prezentowanej strukturze ujawniają występowanie dodatkowych stanów i silnych oddziaływań, których interpretacja wymaga opisanie nowego modelu teoretycznego.

Otrzymane nowe materiały na bazie Mn:PEPI o różnej zawartości procentowej manganu z pewnością posłużą dalszym zastosowaniom i badaniom nowych zjawisk magnetoptycznych, a w przyszłości pozwolą na realne wykorzystanie ich w urządzeniach magnetoptycznych.

Rozdział 6

Wnęki ciekłokrystaliczne z hybrydowym perowskitem PEPI i obserwacja niezerowej krzywizny Berry’ego

6.1 Wprowadzenie

Poprzednie rozdziały opisywały wytwarzanie perowskitów jak i ich implementację w struktury mikrownęk dielektrycznych. Uzyskano reżim silnego sprzężenia światło-materia w temperaturze pokojowej oraz strojenie energii modu polarytonowego poprzez przykładane zewnętrzne napięcie do elementu piezoelektrycznego. Strojenie energii fotonu może zostać osiągnięte również poprzez użycie nematycznego ciekłego kryształu jako materiału wypełniającego wnękę. W takiej strukturze możliwa jest zmiana efektywnego współczynnika załamania światła przy obrocie molekuł ciekłego kryształu wywołanych przyłożonym zewnętrznym napięciem. To właśnie mikrownęki ciekłokrystaliczne w ostatnich latach cieszą się coraz większym zainteresowaniem społeczności naukowej nie tylko ze względu na efektywne strojenie ale także na obecność sprzężenia spinowo-orbitalnego (ang. Spin-Orbit Coupling, SOC). Jest to bardzo ważny przedmiot wielu badań w optyce [239, 240], stanowi ważny składnik w dziedzinie spintroniki [241], a jego optyczny analog spintroniczny oparty na polarytonach ekscytonowych ma na celu wykorzystanie mieszaniny wewnętrznych (spin lub polaryzacja) i zewnętrznych (pęd) stopni swobody do przetwarzania informacji [242, 97].

Najbardziej znanym fonicznym sprzężeniem spinowo-orbitalnym w mikrownękach jest rozszczepienie modów fotonów wnękowych dla fali poprzecznej elektrycznej i poprzecznej magnetycznej (tj. rozszczepienia TE-TM) [52, 243]. W ostatnich latach również został zrealizowany foniczny analog elektronicznych SOC Dresselhausa [244]. W ciekłokrystalicznych mikrownękach również zrealizowano reżim Rashby-Dresselhausa (RD) [245, 101]. Dla wnęk, w których występuje rozszczepienie RD SOC i TE-TM, teoretycznie wykazano, że możliwa jest obserwacja punktów diabolicznych na zależności dyspersyjnej oraz niezerowej krzywizny Berry’ego [246] bez konieczności łamania symetrii odwrócenia czasu przez zewnętrzne pola magnetyczne działające na składową ekscytonową polarytonów [247, 248] lub niezerową aktywność optyczną mikrownęki [136, 249]). Obserwacja tych efektów dla polarytonów

ekscytonowych pozwoli dodatkowo na możliwość badania nietrywialnych geometrii pasm [247] i efektów topologicznych [250].

W tym rozdziale przedstawiono realizację czterech typów mikrownęk ciekłokrystalicznych z dwuwymiarowym hybrydowym perowskitem. Każda z nich różniła się od siebie sposobem porządkowania warstwy polimeru determinującego orientację ciekłego kryształu wewnątrz wnęki. Zaobserwowano strojony reżim silnego sprzężenia światło-materia w temperaturze pokojowej, zaobserwowano reżim silnego sprzężenia strojony do sprzężenia spinowo orbitalnego typu Rashba-Dresselhaus (RD), gdzie następnie przedstawiono spinowo-spolaryzowane polarytony ekscytonowe. Przeprowadzono systematyczne badania emisji każdej z uzyskanych wnęk. Intencjonalna dezorientacja warstw porządkującego polimeru pod pewnym kątem sprawia, że w reżimie Rashba-Dresselhaus możliwe jest zniesienie degeneracji i otwarcie się przerwy energetycznej w strukturze pasmowej układu. W typowym reżimie RD we wnęce ciekłokrystalicznej w przekroju dla wartości zero wektora falowego mody przeciwnie spolaryzowane wzajemnie się przecinają. W opisywanym przypadku w tym rozdziale można zwiększać i zmniejszać wartość uzyskanej przerwy energetycznej pomiędzy kołowo spolaryzowanymi modami sterując jedynie kątem porządkowania polimeru. Dzięki intencjonalnej zmianie symetrii wnęki możliwe było zaobserwowanie strojonej zewnętrznym napięciem niezerowej krzywizny Berrego. Wnęki ciekłokrystaliczne z perowskitem mogą być zastosowane w urządzeniach optycznych pracujących na spinie, a także na układach wykorzystujących zjawiska topologiczne.

Wyniki opisane w tym rozdziale zostały opublikowane w pracy naukowej: K. Łempicka-Mirek, i inni, 'Electrically tunable Berry curvature and strong light-matter coupling in liquid crystal microcavities with 2D perovskite' Science Advances (2022) [251].

6.2 Wnęka ciekłokrystaliczna z perowskitem

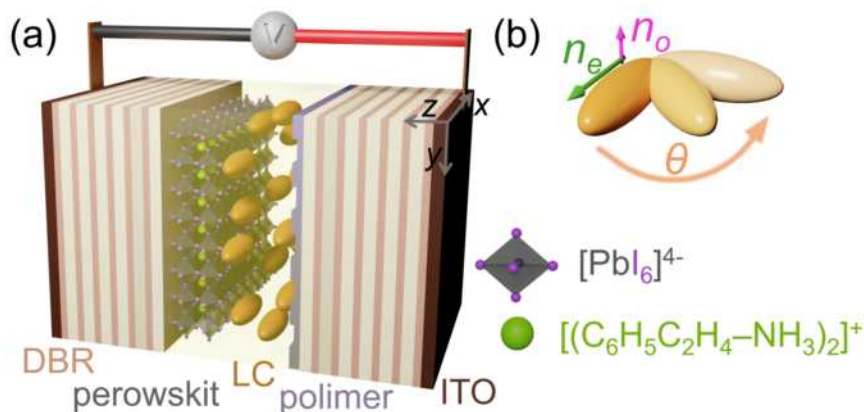
Wykonano cztery mikrownęki dielektryczne z dwuwymiarowym perowskitem PEPI różniące się sposobem porządkowania ciekłego kryształu w mikrownęce (ang. liquid crystal microcavity, LCMC). Szczegóły techniczne dotyczące wykonanych struktur zaprezentowano w tabeli 6.1.

Bazowa mikrownęka składała się z dwóch zwierciadeł dielektrycznych (DBR) złożonych z 6 par warstw $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Grubości warstw $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ projektowane były tak, aby uzyskać maksimum współczynnika odbicia przy długości fali 520 nm. Warstwy DBR były hodowane na podłożu szklanym o grubości 1,1 mm z napyłoną warstwą ITO (ang. indium tin oxide - tlenek cynowo-indowy). Przed wykryształizowaniem perowskitu na powierzchni lustra dielektrycznego podłoże dokładnie przemyto izopropanolem i acetonem w celu usunięcia zanieczyszczeń. Ponadto zwierciadła dielektryczne zaktywowano w plazmie tlenowej, aby pozbyć się resztek materii organicznej na ich powierzchni. Dzięki aktywacji w plazmie tlenowej roztwór prekursorów perowskitu lepiej przylega do lustra dielektrycznego. Rolę wydajnego emitera światła w badanej wnęce pełnił dwuwymiarowy hybrydowy perowskit PEPI [163]. Przygotowanie roztworu prekursorów perowskitu i krystalizacja na lustrze dielektrycznym zostały opisane w rozdziale 2. Wykryształowaną cienką warstwę perowskitu o grubości ok. 60 nm na lustrze dielektrycznym poddano dalszym etapom składania mikrownęki.

Perowskit w pierwszej z wnęk (LCMC PEPI z tabeli 6.1) został poddany porządkowaniu (ang. rubbing) [252, 253]. W analogiczny sposób został uporządkowany polimer SE-130 nałóżony na górne zwierciadło. Lustra dielektryczne zostały złożone tak, aby zachować równoległe porządkowanie warstw po obu stronach. Na warstwę perowskitu nie nałożono warstwy polimeru SE-130 ponieważ zarówno roztwór prekursorów perowskitu jak i wspomniany polimer były rozpuszczone w tym samym rozpuszczalniku DMF. Tym samym, kolejne próby nakładania polimeru SE-130 na wykryształizowaną warstwę perowskitu kończyły się zmyciem emitera z powierzchni lustra dielektrycznego. Do wytworzenia mikrownęki o zadanej grubości wykorzystano specjalne kulki krzemowe o zadanej średnicy jako podkładki dystansowe (ang. spacer). Oba lustra dielektryczne ściśnięto ze sobą, połączono dookoła utwardzanym klejem. Następnie odpompowano powietrze z wnęki i napełniono komórkę wysoce dwójłomnym ciekłym kryształem $\delta = 0,4$ [100]. W ostatnim etapie dolutowano do warstw ITO przewody, tak, aby możliwe było przykładanie napięcia do badanej struktury.

Tabela 6.1: Mikrownęki ciekłokrystaliczne z perowskitem PEPI z różnym porządkowaniem ciekłego kryształu wewnątrz wnęki.

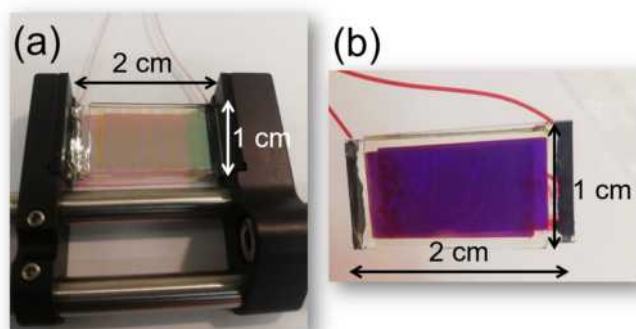
Próbka	PMMA	Porządkowanie PEPI	Porządkowanie SE-130	$d_{wnęki}$	Przerwa w RD
LCMC PEPI	nie	0°	0°	$2\ \mu\text{m}$	tak
LCMC PEPI 0°	tak	0°	0°	$3\ \mu\text{m}$	nie
LCMC PEPI 30°	tak	0°	30°	$2.5\ \mu\text{m}$	tak
LCMC PEPI 45°	tak	0°	45°	$2.5\ \mu\text{m}$	tak



Rysunek 6.1: **Mikrownęka ciekłokrystaliczna z perowskitem.** (a) Schemat mikrownęki z dwuwymiarowym perowskitem PEPI z molekułami ciekłego kryształu zorientowanymi równoległe do płaszczyzny x-y bez przykładanego napięcia. (b) Obrót cząsteczki LC z przyłożonym napięciem, z zaznaczonymi współczynnikami załamania światła (n_o , n_e) i kątem θ w płaszczyźnie x-z.

Następne trzy próbki wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem wykonano w analogiczny sposób jak pierwszą. Jediną różnicą było zastosowanie dodatkowej, protekcyjnej warstwy PMMA oraz uporządkowanie polimeru SE-130 pod innym kątem na górnym lustrze. W tym celu na każdą z warstw perowskitu w próbkach: LCMC PEPI 0° , LCMC PEPI 30° , LCMC PEPI 45° (tabela 6.1) nawirowano cienką, ochronną warstwę z poli(metakrylanu metylu) z 3% roztworu metoksybenzenu (anizolu). PMMA

jest materiałem plastycznym, co umożliwia jego porządkowanie tak jak polimeru SE-130. Dla próbki LCMC PEPI 0° uporządkowanie tych dwóch warstw było równoległe. Natomiast dla próbek LCMC PEPI 30° i 45° zmieniał się jedynie kąt uporządkowania warstwy polimeru SE-130 względem PMMA, który wynosił kolejno 30° i 45° . Grubości wytworzonych mikrownęk zostały wypisane w tabeli 6.1 (tutaj grubość wnęki odnosi się do grubości wnętrza struktury: perowskitu, warstwy PMMA, polimeru SE-130 oraz ciekłego kryształu). W tabeli 6.1 zaznaczono również wszystkie różnice w wytworzonych mikrownękach ciekłokrystalicznych oraz obserwację/lub nie efektu otwierania się przerwy energetycznej w reżimie Rashba-Dresselhaus (RD), który dokładniej zostanie opisany w kolejnych podrozdziałach. Wszystkie mikrownęki dielektryczne zostały przygotowane na Wojskowej Akademii Technicznej przez dr. Przemysława Morawiaka, dr. Rafała Mazura z grupy prof. Wiktora Piecka. Ciekły kryształ (LC 2091) został zsyntezowany przez prof. Przemysława Kulę. Roztwory prekursorów perowskitu jak i ochronne warstwy PMMA były przygotowane i syntezowane przez autorkę pracy. Rysunek 6.1a przedstawia bazowy schemat utworzonej wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem. Ciekły kryształ jest zorientowany równoległe do płaszczyzny x-y bez przykładanego napięcia (0 V). Obok wnęki przedstawiono oktaedr anionu $[\text{PbI}_6]^{4-}$ oraz uproszczoną molekułę kationu $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2]^+$ razem tworzące dwuwymiarowy perowskit PEPI.



Rysunek 6.2: **Zdjęcia próbki LCMC PEPI.** (a) Zdjęcie mikrownęki ciekłokrystalicznej z elektrodami umieszczonej w uchwycie. Perowskit na próbce jest w postaci żółtych pasków. (b) Zdjęcie mikrownęki ciekłokrystalicznej z perowskitem rozproszonym po całej powierzchni próbki.

Rysunek 6.1b ukazuje orientację molekuł ciekłego kryształu wraz z wyróżnionymi współczynnikami załamania światła (części rzeczywistej: n_o - zwyczajny, n_e - nadzwyczajny) oraz możliwości jej obrotu o kąt θ w płaszczyźnie x-z. Zdjęcia badanych próbek zaprezentowane są na rysunku 6.2. Złożona mikrownęka ma rozmiar $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$. Do struktury dolutowane są kable, przy pomocy których przykładane jest napięcie. Pierwsza z próbek zaprezentowana na rysunku 6.2a wewnątrz ma rozwirowaną i wykrytą warstwę perowskitu PEPI. Część perowskitu wymyła, pozostawiając żółte paski materiału. Zabieg ten był potrzebny w celu wyodrębnienia efektów pochodzących od perowskitu i ciekłego kryształu (w późniejszych podrozdziałach uwaga będzie skupiana na porównaniu widm odbicia, fotoluminescencji, transmisji oraz efektów związanych z rosnącą mocą pobudzania dla obszarów z perowskitem i bez niego). Druga próbka przedstawiona na rysunku 6.2 zawiera rozwirowaną warstwę perowskitu wewnątrz wnęki po całej powierzchni lustra dielektrycznego. Podobnie jak na omawianym zdjęciu wyglądały z zewnątrz próbki: LCMC PEPI 0° , LCMC PE-

PI 30°, LCMC PEPI 45° opisane w tabeli 6.1.

6.3 Model sprzężonych oscylatorów

Badane do tej pory zjawiska fizyczne we wnękach ciekłokrystalicznych przedstawiały jedynie zachowanie fotonu uwięzionego w dwójłomnej strukturze [61, 101, 254, 255, 256]. Wprowadzenie do układu ekscytonów w warstwie dwuwymiarowego hybrydowego perowskitu spowoduje silne oddziaływania fotonu uwięzionego we wnęcie z parami elektron-dziura z perowskitu. Przewidywania dotyczące zachowania się nowo powstałego układu można opisać teoretycznie wykorzystując model sprzężonych oscylatorów. Dzięki temu modelowi można opisać energię sprzężenia ekscytonu i modu fotonowego we wnęcie ciekłokrystalicznej z perowskitem oraz krzywiznę modów polarytonowych we wnęcie ciekłokrystalicznej.

W najprostszej konfiguracji rozpatrywany jest przypadek wnęki dielektrycznej wypełnionej dwójłomnym ciekłym kryształem bez przykładanego napięcia, gdzie molekuly ciekłego kryształu są uporządkowane wzdłuż kierunku x (H) tak jak pokazano na rysunku 6.3a. Energię modów fotonowych opisuje Hamiltonian z modelu sprzężonych oscylatorów 2×2 rozpatrywany dla liniowych polaryzacji H/V (6.1):

$$\hat{H}_{HV} = \begin{pmatrix} E_{Ph}^H(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & E_{Ph}^V(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

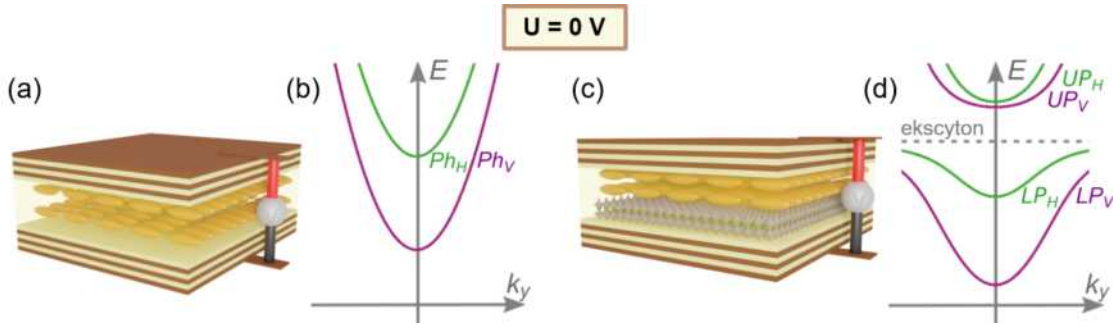
Elementy diagonalne opisują energię czystego fotonu dla obydwu polaryzacji H, V zależne od wektora falowego, natomiast elementy pozadiagonalne wynoszą zero. Schemat prezentujący dyspersję modów fotonowych we wnęcie ciekłokrystalicznej dla liniowych polaryzacji bez przykładanego zewnętrznego napięcia przedstawia rysunek 6.3b.

Kiedy do struktury wnęki ciekłokrystalicznej zostanie dodany emiter zawierający pary elektron-dziura (w tym przypadku dwuwymiarowy perowskit - rysunek 6.3c) to foton w takiej wnęcie będzie sprzęgał się z rezonansem ekscytonowym dodatkowego materiału. Hamiltonian opisywanego układu można zapisać w postaci macierzy 4×4 uwzględniając różną siłę sprzężenia dla modów spolaryzowanych horyzontalnie (H) i wertykalnie (V) ($\Omega_H \neq \Omega_V$) (6.2):

$$\hat{H}_{HV-Ex} = \begin{pmatrix} E_{Ex} & 0 & \Omega_H/2 & 0 \\ 0 & E_{Ex} & 0 & \Omega_V/2 \\ \Omega_H/2 & 0 & E_{Ph}^H(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \Omega_V/2 & 0 & E_{Ph}^V(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

Na diagonalnych wyrazach macierzy (6.2) znajduje się energia ekscytonu, która w tym przypadku wynosiła $E_{Ex} = 2.393$ eV) oraz energia fotonu dla dwóch polaryzacji H/V zależna od wektora falowego. Siła sprzężenia w przypadku tego Hamiltonianu jest w ogólnym przypadku różna dla dwóch polaryzacji H/V, a człon ten znajduje się na wyrazach pozadiagonalnych. Kiedy przyjmie się uproszczenie, że wartość siły sprzężenia Ω będzie równa dla dwóch polaryzacji $\Omega_H = \Omega_V$, wtedy Hamiltonian będzie opisywany macierzą (6.3):

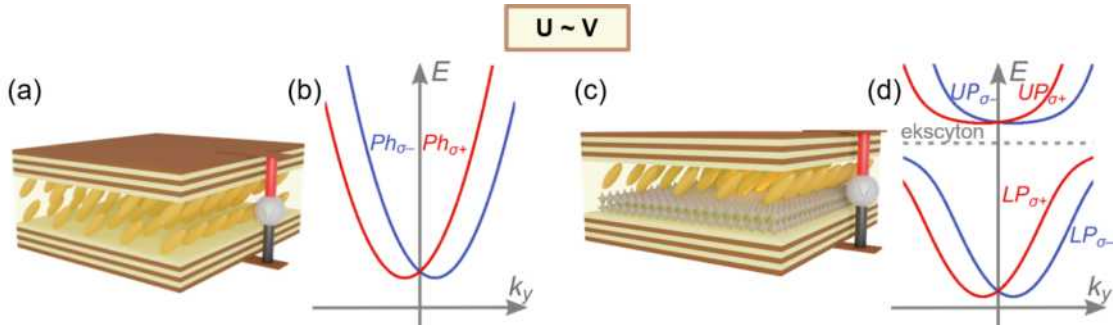
6.3. MODEL SPRZĘŻONYCH OSCYLATORÓW



Rysunek 6.3: **Układ mikrownęk w zerowym napięciu.** Schemat mikrownęki (a) wypełnionej ciełym kryształem i (c) perowskitem. (b) Schemat modów fotonowych we wnętrzu ciełokrystalicznej dla polaryzacji H (Ph_H) i V (Ph_V). (d) Schemat sprzężonych modów fotonowych z ekscytonem tworzącymi górne (UP_H, UP_V) i dolne (LP_H, LP_V) gałęzie polarytonowe rozdzielone polaryzacyjnie.

$$\hat{H}_{HV-Ex} = \begin{pmatrix} E_{Ex} & 0 & \Omega/2 & 0 \\ 0 & E_{Ex} & 0 & \Omega/2 \\ \Omega/2 & 0 & E_{Ph}^H(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \Omega/2 & 0 & E_{Ph}^V(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

Rozwiązaniem Hamiltonianu opisanego równaniem (6.2) jest zależność dyspersyjna modów spolaryzowanych liniowo w reżimie silnego sprzężenia. Schemat górnych i dolnych modów polarytonowych zależnych od H/V prezentuje rysunek 6.3d.



Rysunek 6.4: **Układ mikrownęk z przyłożonym napięciem.** Schemat mikrownęki (a) wypełnionej ciełym kryształem i (c) perowskitem. (b) Schemat modów fotonowych spolaryzowanych kołowo σ^+ (Ph_{σ^+}) / σ^- (Ph_{σ^-}) we wnętrzu ciełokrystalicznej dla reżimu Rashba-Dresselhaus. (d) Schemat sprzężonych modów fotonowych z ekscytonem tworzącymi górne ($UP_{\sigma^+}, UP_{\sigma^-}$) i dolne ($LP_{\sigma^+}, LP_{\sigma^-}$) gałęzie polarytonowe rozdzielone polaryzacyjnie.

Dodając zewnętrzne napięcie do układu, molekuly ciełego kryształu obracają się o pewien kąt θ (rysunek 6.1b). Interesującym reżimem dla którego molekuly LC przy zadanym napięciu obracają się o kąt około 40–45° względem podłoża jest spinowo-orbitalne oddziaływanie typu Rashba-Dresselhaus [101]. W reżimie tym obracając molekuly uzyskuje się rezonans modów fonicznych o różnych parzystościach. Schemat mikrownęki z ciełym kryształem ustawionym pod kątem około 40–45° przedstawia rysunek 6.4a. Sytuację tę opisuje Hamiltonian Rashba-Dresselhaus przedstawiony w bazie polaryzacji kołowej macierzy 2×2 (6.4):

$$\hat{H}_{RD} = E_{Ph}(\mathbf{k}) + 2\alpha k_y \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} E_{Ph}(\mathbf{k}) + 2\alpha k_y & 0 \\ 0 & E_{Ph}(\mathbf{k}) - \alpha k_y \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

Umieszczając perowskit wewnątrz wnęki ciekłokrystalicznej (rysunek 6.4c), podobnie jak w reżimie liniowym, tak i w reżimie Rashba-Dresselhaus otrzymuje się silne sprzężenie ekscytonu z perowskitu i fotonu wnękowego. Schemat ukazujący górne i dolne mody polarytonowe w reżimie RD przedstawia rysunek (rysunek 6.4d). Hamiltonian Rashby-Dresselhausu w silnym sprzężeniu z dwoma niezależnymi kołowo spolaryzowanymi stanami ekscytonowymi opisuje się w postaci pojedynczej macierzy 4×4 (6.5):

$$\hat{H}_{HV-Ex} = \begin{pmatrix} E_{Ex} & 0 & \Omega/2 & 0 \\ 0 & E_{Ex} & 0 & \Omega/2 \\ \Omega/2 & 0 & E_{Ph}(\mathbf{k}) + 2\alpha k_y & 0 \\ 0 & \Omega/2 & 0 & E_{Ph}(\mathbf{k}) - 2\alpha k_y \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

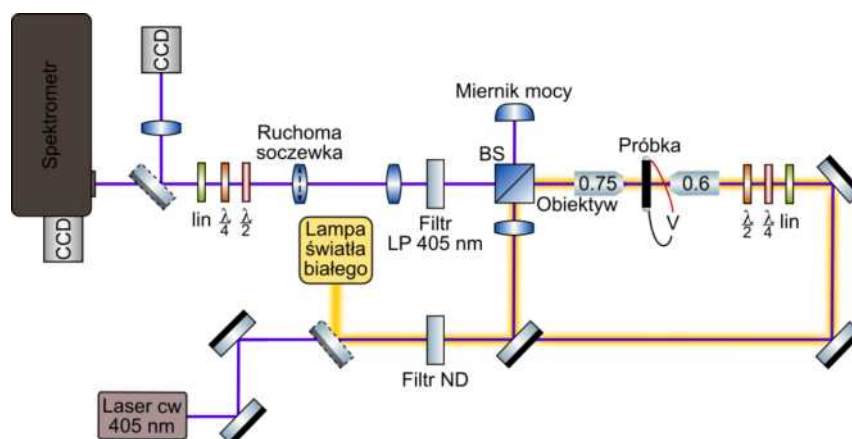
Powyższy model sprzężonych oscylatorów posłuży w kolejnych podrozdziałach do opisu energii sprzężenia ekscytonu z modem fotonowym w poszczególnych reżimach wnęki ciekłokrystalicznej.

6.4 Układ doświadczalny

Przedstawione w tym rozdziale widma odbicia, transmisji i fotoluminescencji zostały wykonane na układzie doświadczalnym zaprezentowanym na rysunku 6.5. Pomiaru te przeprowadzono w dwóch konfiguracjach: odbiciowej i transmisyjnej w temperaturze pokojowej. Próbkę pobudzano laserem pracy ciągłej o długości fali 405 nm, modulowanego z częstotliwością 40 MHz. Do pomiarów odbicia i transmisji wykorzystano lampę światła białego. Wiązkę światła białego lub lasera w konfiguracji odbiciowej prowadzono przez układ lusterek, filtr szary (zmieniający moc światła), soczewkę powiększającą, a następnie kierowano na kostkę światłodzielącą 50:50 (50% światła przechodziło do miernika mocy, a 50% światła trafiało na próbkę), skąd przechodziła przez obiektyw o aperturze numerycznej $NA = 0,75$ i na próbkę umieszczoną w uchwycie. Do próbki ciekłokrystalicznej podłączony był generator funkcyjny pracujący w częstotliwości 1 kHz w zakresie napięć 0-10 V. Emisja z próbki lub światło odbite od niej ponownie przechodziło przez obiektyw, kostkę światłodzielącą, następnie przez filtr górnoprzepustowy (405 nm), układ soczewek do obrazowania w przestrzeni odwrotnej i rzeczywistej (w zależności od pomiaru), układ polaryzacyjny (polaryzator liniowy, półfalówkę, ćwierćfalówkę) i została rejestrowana na kamerze CCD spektrometru (firmy Andor). W celu obrazowania powierzchni próbki i charakterystyki miejsca, które jest mierzone zastosowano dodatkową soczewkę powiększającą, umieszczoną przed kostką światłodzielącą, a obraz z próbki zbierano za pomocą dodatkowej kamery CCD. W pomiarach tomografii zastosowano ruchomą soczewkę (na automatycznych przesuwach), która pozwalała rejestrować obraz w dwóch kierunkach wektora falowego k_x/k_y proporcjonalnego do kąta obserwacji (kąt x (°)/kąt y (°)).

W konfiguracji transmisyjnej wiązka światła po przejściu przez filtr szary przechodzi przez drugi układ lusterek, następnie przechodzi przez układ polaryzacyjny

6.5. LCMC PEPI

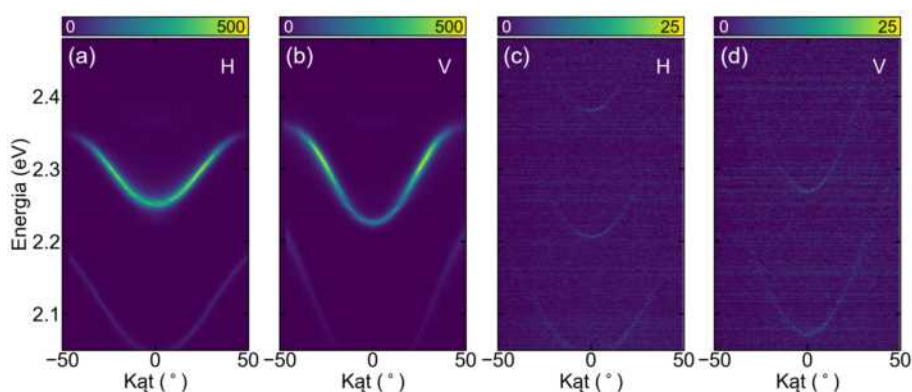


Rysunek 6.5: Układ doświadczalny do pomiarów wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem PEPI.

i trafia do obiektywu o aperturze numerycznej $NA = 0,6$. Skupiona wiązka przechodzi przez próbkę i drugi obiektyw ($NA = 0,75$). Dalej wiązka przechodzi przez układ opisywany powyżej jak w konfiguracji odbiciowej, a sygnał jest rejestrowany na kamerze spektrometru.

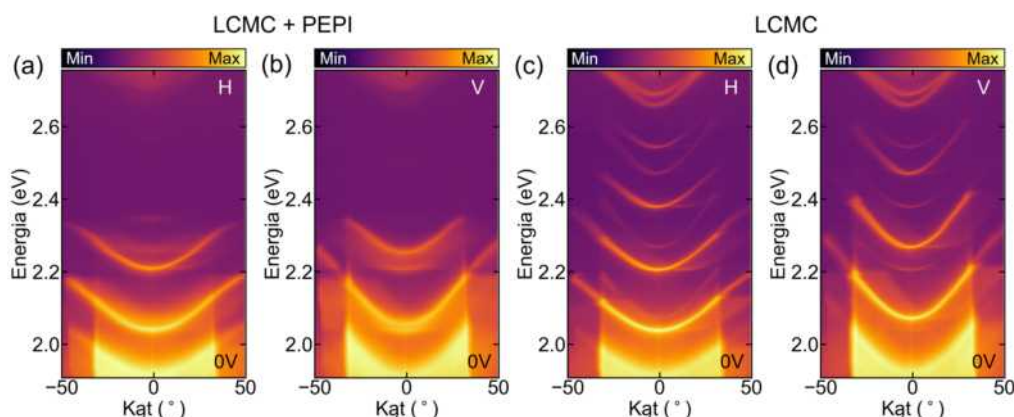
6.5 LCMC PEPI

Pierwsza z badanych mikrownek - próbka nr 1 (opisana w Tabeli 1) zawierała jedną warstwę polimeru porządkującego SE-130. W strukturze tej nie zastosowano ochronnej warstwy PMMA na powierzchni perowskitu PEPI. Polimer oraz perowskit zostały uporządkowane równolegle do siebie. Powierzchnia polikrystalicznej warstwy perowskitu nie jest tak elastyczna i podatna na porządkowanie jak dedykowany do tego celu polimer SE-130. Pomiar fotoluminescencji wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem pozwolił na obserwację silnego sprzężenia światło-materia w temperaturze pokojowej dla dwóch polaryzacji liniowych: horyzontalnej i wertykalnej (rysunek 6.6a,b).



Rysunek 6.6: Fotoluminescencja wnęki ciekłokrystalicznej na perowskicie i poza nim. Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji próbki LCMC PEPI zmierzone na: powierzchni perowskitu dla polaryzacji (a) horyzontalnej, (b) wertykalnej oraz poza perowskitem dla polaryzacji (c) horyzontalnej i (d) wertykalnej bez przykładanego zewnętrznego napięcia. Moc pobudzenia: $30 \mu W$.

Zbadano również widma fotoluminescencji rozdzielone polaryzacyjnie H/V na obszarze bez perowskitu na tej samej próbce i zauważono wyraźną, jakościową zmianę krzywizny dyspersji modów. W miejscu bez perowskitu widma mają bardzo słabą intensywność oraz nie widać charakterystycznego wyginania się modów w wyższych kątach (rysunek 6.6c,d). Wynik ten jest potwierdzeniem tego, że na obserwację silnego sprzężenia i silną emisję w temperaturze pokojowej we wnęce ciekłokrystalicznej ma wpływ jedynie perowskit. Emisja ciekłego kryształu przy pobudzaniu laserem pracy ciągłej o długości fali 405 nm daje zaniedbywalny wkład w wartość całkowitej fotoluminescencji badanej struktury.



Rysunek 6.7: **Transmisja wnęki ciekłokrystalicznej na perowskicie i poza nim.** Kątowo-rozdzielone widma transmisji próbki LCMC PEPI zmierzone na: powierzchni perowskitu dla polaryzacji (a) horyzontalnej, (b) wertykalnej oraz poza perowskitem dla polaryzacji (c) horyzontalnej i (d) wertykalnej bez przykładanego zewnętrznego napięcia. Skala logarytmiczna.

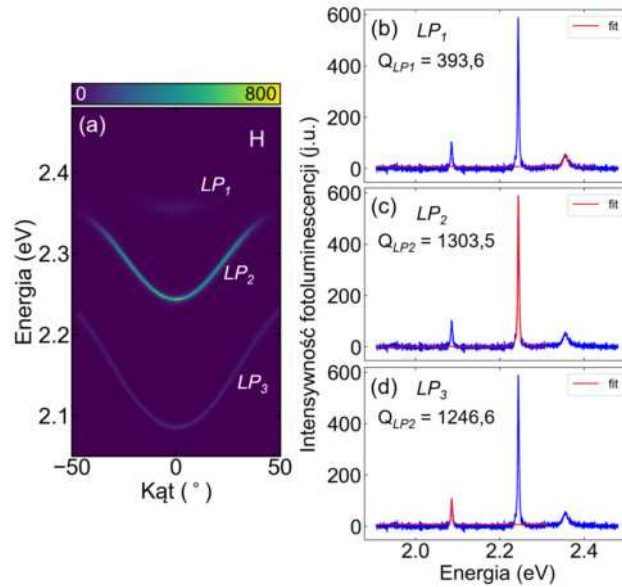
Podobne miejsca zmierzono w konfiguracji transmisyjnej. Próbkę oświetlano światłem białym i na wyjściu obserwowano światło przechodzące (transmitowane) przez próbkę ciekłego kryształu z perowskitem i bez niego (rysunek 6.7). Pomiar kątowo-rozdzielonych widm transmisji odbywał się w szerokim zakresie spektralnym (2,75–1,9 eV). Na rysunku 6.7a,b widoczne są widma transmisji dla dwóch polaryzacji liniowych: horyzontalnej i wertykalnej w reżimie silnego sprzężenia. Widoczne są charakterystyczne wypłaszczenia się gałęzi dolnych modów polarytonowych dla dużych wartości kątów. Powyżej energii 2,39 eV występuje bardzo silna absorpcja perowskitu PEPI, stąd światło nie przechodzi przez badaną próbkę. W okolicy 2,7 eV, na granicy fotonicznej przerwy energetycznej (lub pasma wzbronionego, ang. stopband) widoczne są kolejne mody wnękowe (rysunek 6.7a–d). Poniżej 2,1 eV (na granicy drugiego końca pasma wzbronionego) również na widmach widoczna jest dodatkowa transmisja przez mody wnęki świadcząca o niższym współczynniku odbicia (tym samym wyższym współczynniku transmisji) (rysunek 6.7a–d). Analogiczne widma transmisji w polaryzacji horyzontalnej i wertykalnej zmierzono dla miejsca we wnęce ciekłokrystalicznej bez perowskitu (rysunek 6.7c–d). Widać tutaj jakościową zmianę krzywizny widm, mody wnękowe mają krzywiznę paraboliczną (podobną do czystego fotonu uwięzionego we wnęce). W obszarze powyżej 2,4 eV widoczne są mody wnękowe w pomiarze transmisji świadczące o tym, że ciekły kryształ nie pochłania promieniowania światła białego w tym obszarze spektralnym. Porównując widma dla każdej ze zmierzonych polaryzacji: horyzontalnej z rysunku 6.7a i c oraz wertykalnej z rysunku 6.7b i d widać wyraźną różnicę w ilości

pojawiających się modów wnekowych, krzywiznie parabol oraz w intensywności przechodzącego światła przez próbkę. Na rysunku 6.7 dla każdej z map dla lepszego kontrastu i widoczności poszczególnych modów zastosowano skalę logarymiczną.

Do oceny jakości wytworzonej wnęki służy m.in. pomiar dobroci wnęki (ang. Q-factor). Dobroć wnęki charakteryzuje czas życia fotonu wnekowego. Można zdefiniować ją jako stosunek częstotliwości rezonansowej ω_c do szerokości modu wnęki w połowie wysokości δ_c (szerokości połówkowej, ang. full width at half maximum, FWHM):

$$Q = \frac{\omega_c}{\delta_c} = \frac{E_r}{\Delta E}, \quad (6.6)$$

Z powyższego wzoru wynika, że dobroć wnęki jest powiązana z energią modu wnekowego. Znając położenie - energię modu podstawowego, E_c oraz szerokość połówkową tego modu (ΔE) można wyznaczyć dobroć wnęki.

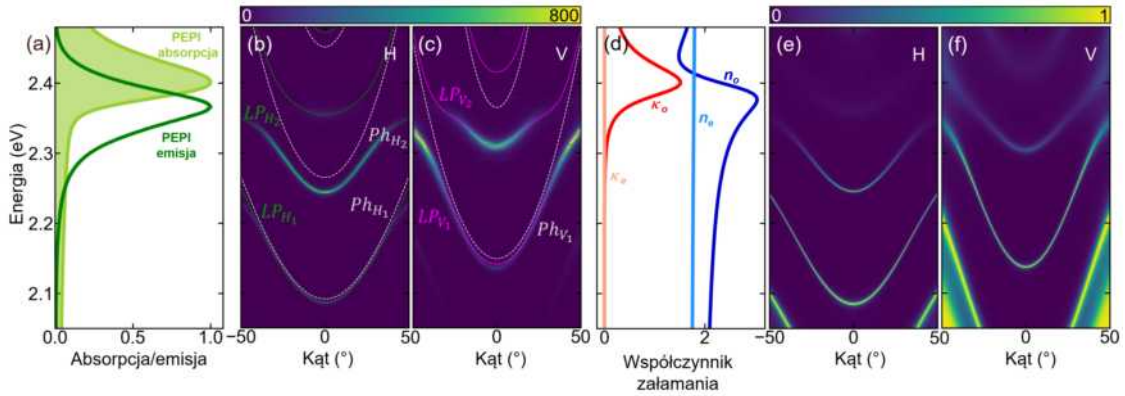


Rysunek 6.8: **Dobroć wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem.** (a) Kątowo-rozdzielone widmo fotoluminescencji próbki LCMC + PEPI dla polaryzacji horyzontalnej z zaznaczonymi dolnymi modami polarytonowymi. (b–d) Przekroje w kącie 0° z zaznaczonym czerwona linia dopasowaniem do kolejnych modów polarytonowych oraz obliczoną wartością dobroci wnęki dla (b) LP_1 , (c) LP_2 i (d) LP_3 .

Do obliczenia dobroci wnęki wybrano reprezentatywne widmo fotoluminescencji spolaryzowane horyzontalnie z wyróżnionymi trzema dolnymi modami polarytonowymi (rysunek 6.8a) zaznaczonymi kolejno jako: LP_1 , LP_2 oraz LP_3 . Wykonano przekrój w kącie 0° i dopasowano krzywą Lorentza do poszczególnych modów. Zgodnie ze wzorem (6.6) obliczono wartość dobroci wnęki dla każdego z modów. Dobroć wnęki dla modu LP_1 (najmniej widoczny ze względu na absorpcję perowskitu) wynosi ok. $Q_{LP1} = 394$ (rysunek 6.8b), kolejnego modu LP_2 : $Q_{LP2} = 1304$ oraz LP_3 : $Q_{LP3} = 1247$. Obliczona dobroć wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem wynosi średnio 1000, przez co można stwierdzić, że badana struktura jest dobrej jakości.

Reżim silnego sprzężenia w temperaturze pokojowej, w opisywanej próbce ilustruje rysunek 6.9. Na rysunku 6.9a przedstawiono unormowane widma emisji (ciemnozielona linia) i absorpcji (jasnozielona linia) cienkiej warstwy perowskitu PEPI na

podłożu szklanym. Maksimum nakładania się widm występuje przy energii równej 2,38 eV, co odpowiada najbardziej efektywnym procesom emisji i reabsorpcji (ponownej absorpcji). Maksimum emisji określono na 2,37 eV, natomiast maksimum absorpcji wynosi ok. 2,4 eV. Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji z ciekłokrystalicznej wnęki z perowskitem przy zerowym napięciu (tj. $\theta = 0$) przedstawiono na rysunku 6.9b,c, pokazującym silną emisję z modów polarytonowych H/V. Mody polarytonowe badanego miejsca z rysunku 6.9b,c są wąskie, mają jednorodną emisję. Charakterystyczne antyprzecinanie się modów między rezonansem ekscytonowym i fotonem wnękowym jest widoczne w widmach fotoluminescencji przy wysokich kątach emisji.



Rysunek 6.9: **Reżim silnego sprzężenia światła z materią w mikrownęce ciekłokrystalicznej z perowskitem 2D.** (a) Unormowane widma absorpcji (jasnozielony wykres) i emisji (ciemnozielony wykres) polikrystalicznego perowskitu 2D na bazie jodku fenyletylamoniowego (PEAI). (b, c) Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji z ukazujące reżim silnego sprzężenia w polaryzacji H i V przy zerowym napięciu ($\theta = 0$). Białe przerywane krzywe wskazują obliczoną dyspersję czystych fotonów, a zielone i purpurowe krzywe oznaczają obliczoną dyspersję polarytonu. (d) Części rzeczywiste $n_{o,e}$ i urojone części $\kappa_{o,e}$ zwykłych i nadzwyczajnych współczynników załamania dla cienkiej polikrystalicznej warstwy dwuwymiarowego perowskitu. (e, f) Kątowo-rozdzielone widma transmisji obliczone na podstawie symulacji Berremana odpowiadające mapom zaprezentowanym w punktach (b) i (c).

Niezależnie dla dwóch polaryzacji liniowych wykonano dopasowanie za pomocą modelu sprzężonych oscylatorów. Dla polaryzacji horyzontalnej (rysunek 6.9b) modów polarytonowych, rozwiązaniem Hamiltonianu zapisanego w układzie macierzy 4×4 jest:

$$\hat{H}_H = \begin{pmatrix} E_{exc} & \Omega_{H_1}/2 & \Omega_{H_2}/2 & \Omega_{H_3}/2 \\ \Omega_{H_1}/2 & E_{ph_{H_1}}(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ \Omega_{H_2}/2 & 0 & E_{ph_{H_2}}(\mathbf{k}) & 0 \\ \Omega_{H_3}/2 & 0 & 0 & E_{ph_{H_3}}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (6.7)$$

gdzie E_{ph} oznacza energię kolejnych trzech modów fotonowych wnęki. W dopasowaniu przyjęto energię ekscytonu wynoszącą $E_{exc} = 2.350$ eV, która pozwoliła na dopasowanie siły sprzężenia wynoszącą: $\Omega_{H_1} = 67.2$ meV, $\Omega_{H_2} = 88.4$ meV, $\Omega_{H_3} = 94.4$ meV.

Dla polaryzacji wertykalnej (rysunek 6.9c) układ można opisać rozwiązaniem Hamiltonianu zapisanego w układzie macierzy 3×3 o postaci:

$$\hat{H}_V = \begin{pmatrix} E_{exc} & \Omega_{V_1}/2 & \Omega_{V_2}/2 \\ \Omega_{V_1}/2 & E_{ph_{V_1}}(\mathbf{k}) & 0 \\ \Omega_{V_2}/2 & 0 & E_{ph_{V_2}}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (6.8)$$

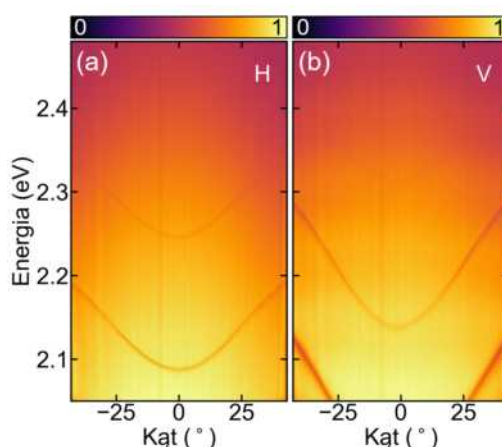
Dopasowanie z tą samą energią ekscytynu prowadzi do uzyskania siły sprzężenia: $\Omega_{V_1} = 78.3 \text{ meV}$ i $\Omega_{V_2} = 108.7 \text{ meV}$. Wyniki doświadczalne odpowiadają rozwiązaniu równania z modelu sprzężonych oscylatorów dla dwóch polaryzacji: horyzontalnej (6.7) i wertykalnej (6.8) (jest to rozszerzenie rozwiązań z podstawowego Hamiltonianu zapisanego w macierzy 6.2). Rozwiązania te wykreślono liniami ciągłymi (kolorem zielonym - H i kolorem fioletowym - V) na rysunku 6.9b,c. Relacje dyspersji niesprzężonych modów fotonowych $E_{ph_{H,V}}$ zaznaczono na tych samych rysunkach 6.9b,c białymi przerywanymi liniami. Obliczone energie Rabiego (Ω) dla modów spolaryzowanych H i V wynoszą odpowiednio $\Omega_H = 94,4 \text{ meV}$ i $\Omega_V = 108,7 \text{ meV}$. Różnica między energiami Rabiego wynika z różnych grubości optycznych dla dwóch polaryzacji liniowych (różnica we współczynnikach załamania światła LC n_o i n_e).

Do przeprowadzenia symulacji numerycznych odzwierciedlających wynik doświadczalny konieczne było uzyskanie współczynników załamania światła dwuwymiarowego perowskitu. W tym celu przygotowano trzy próbki umożliwiające dobre wyznaczenie współczynników odbicia, transmisji i absorpcji uzyskanego materiału. Konieczne było przygotowanie próbek perowskitu PEPI metodą powlekania obrotowego o grubości 120 nm na: przezroczystym podłożu kwarcowym z i bez matowej warstwy oraz na podłożu Si/SiO₂, gdzie warstwa o grubości 618 nm SiO₂ została w tym celu hodowana termicznie w piecu przez 24 godziny w temperaturze 1200°C. Uzyskane części rzeczywiste i urojone zwykłego i nadzwyczajnego współczynnika załamania światła, odpowiednio, $n_{o,e}$ i $\kappa_{o,e}$, uzyskano z pomiarów elipsometrycznych i przedstawiono na rysunku 6.9d. Zaobserwowano niewielką dwójłomność polikrystalicznego perowskitu w kierunku osi z (prostopadłej do płaszczyzny wnęki). Pomiary elipsometryczne i wyznaczenie współczynników załamania światła perowskitu PEPI zostały wykonane przez dr. Tomasza Stefaniuka na próbkach wykonanych przez autorkę pracy.

Otrzymane współczynniki załamania światła perowskitu PEPI wykorzystano w symulacjach numerycznych opisujących właściwości optyczne wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem. Widma przedstawione na rysunku 6.9e,f przedstawiają współczynnik odbicia obliczony dla polaryzacji światła padającego H i V metodą Berremana [257]. Symulowana wnęka składa się z dwóch luster DBR wykonanych z pięciu par warstw SiO₂ i TiO₂ obliczonych dla maksymalnego współczynnika odbicia przy 530 nm. Przestrzeń między lustrami składa się z części ciekłego kryształu i warstwy perowskitu o grubości 120 nm bezpośrednio na warstwie SiO₂ DBR. Aby dopasować położenie modów wnęki do eksperymentu, warstwę LC podzielono na trzy części: dwie warstwy opisane izotropowym zwyczajnym współczynnikiem załamania światła n_o o grubości 170 nm i środkową anizotropową warstwę LC o grubości 845 nm opisany przez diagonalny tensor dielektryczny o nadzwyczajnym współczynniku załamania światła n_e wzdłuż kierunku x oraz n_o dla dwóch prostopadłych kierunków. Wartości n_o i n_e LC są oparte na [100]. Zamodelowane widma transmisji z rozdzielczością kątową przedstawiono na rysunku 6.9e,f. Teoretyczny wynik bardzo dobrze opisuje doświadczenie. Mody o wyższej energii (powyżej 2,39 eV) nie są widoczne w widmach doświadczalnych ze względu na silną absorpcję perowskitu w tym zakresie spektralnym. Dopasowania do modelu sprzężonych

oscylatorów oraz symulacje map transmisji metodą macierzy Berremana zostały wykonane przez dr. M. Króla.

Uzupełnieniem kąto-rozdzielonych widm zaprezentowanych na rysunku 6.9b,c są zmierzone w tym samym zakresie spektralnym kąto-rozdzielone widma odbicia dla tego samego miejsca dla dwóch polaryzacji liniowych H/V (rysunku 6.10). Ze względu na słabe oświetlenie w wyższych energiach jak i też ograniczone obrazowanie spektrometru (najlepsze jest w zakresie 550-650 nm) polarytony ekscytonowe w okolicy energii 2,36–2,38 eV są bardzo słabo widoczne (rysunek 6.10a,b). Pozostałe mody polarytonowe oznaczone jako LP_{H1} , LP_{H2} oraz LP_{V1} na rysunku 6.9 są również widoczne na widmie odbicia dla polaryzacji horyzontalnej i wertykalnej (rysunek 6.10a,b).

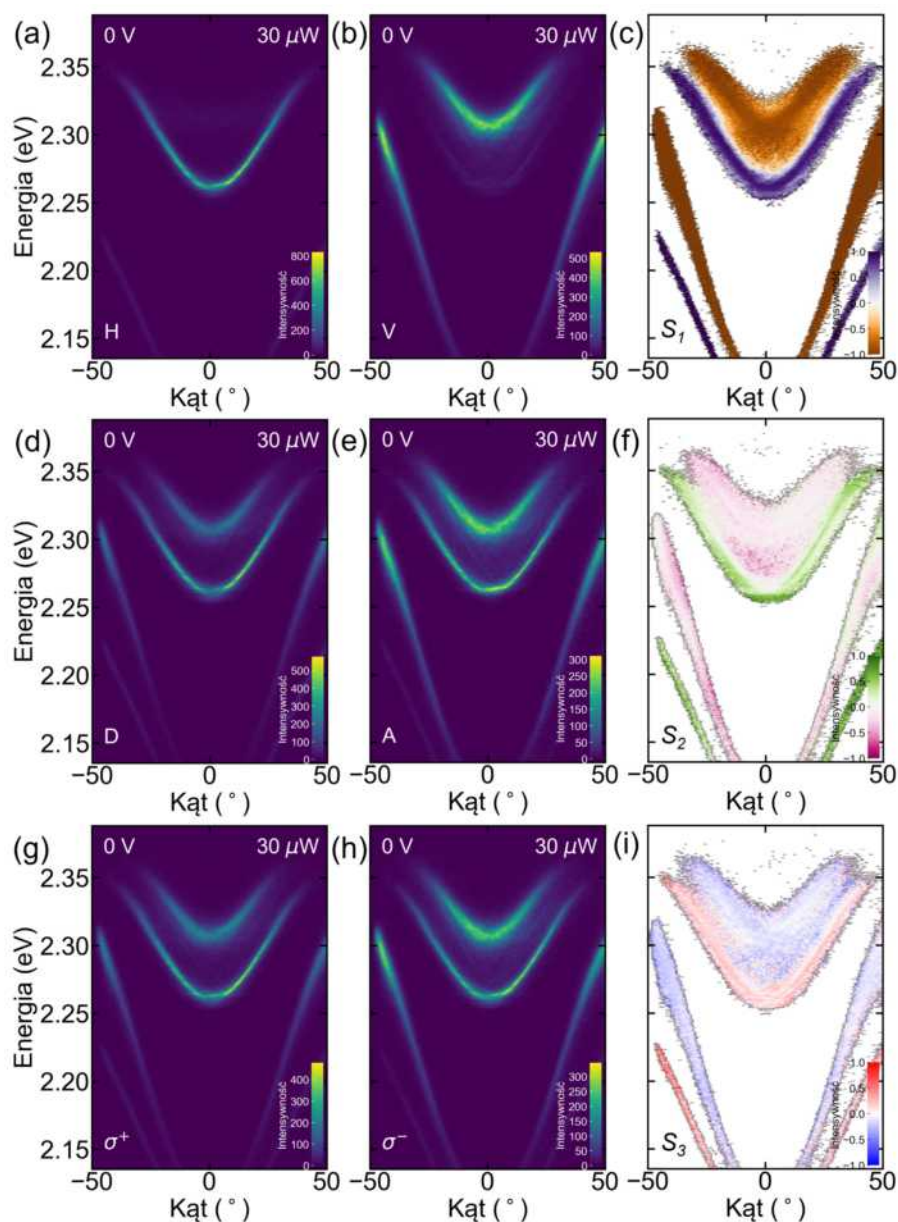


Rysunek 6.10: **Widma odbicia próbki LCMC + PEPI.** Kąto-rozdzielone widma odbicia dla polaryzacji (a) horyzontalnej i (b) wertykalnej. Na widmach dla przejrzystości modów zastosowano skalę logarytmiczną.

Posiadając pierwsze dowody na obecność silnego sprzężenia we wnętrzu ciekłokrystalicznej z perowskitem, kolejnym krokiem jest pomiar wszystkich dostępnych polaryzacji liniowych i kołowych w celu sprawdzenia stopnia spolaryzowania modów polarytonowych w próbce oraz obserwacja nowych zjawisk do tej pory nie obserwowanych we wnętrzu ciekłokrystalicznej bez emitera.

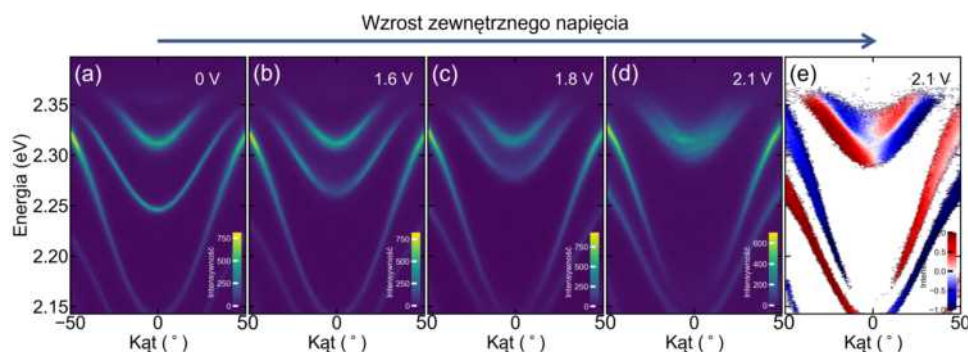
Dzięki wysokiej dwójłomności cieplego kryształu możliwe jest obrazowanie kąto-rozdzielonych map opisywanych próbek dla polaryzacji liniowych: horyzontalnej (H), wertykalnej (V), diagonalnej (D), antydiagonalnej (A) oraz polaryzacji kołowych: σ^+ oraz σ^- . Z otrzymanych wartości intensywności zmierzonych polaryzacji można obliczyć parametry Stokesa, określające stopień polaryzacji liniowej/kołowej w badanym miejscu w strukturze (zapisane za pomocą wzorów 1.15, 1.16, 1.17)

Na rysunku 6.11a,b przedstawiono widma fotoluminescencji dla polaryzacji horyzontalnej i wertykalnej bez przykładanego napięcia. Rysunek 6.11c przedstawia obliczony parametr Stokesa S_1 ze wzoru (1.15). Główne osie cząsteczek cieplego kryształu zorientowane wzdłuż osi x i y , które odpowiadają polaryzacji: horyzontalnej (poziomej) i wertykalnej (pionowej), więc stopień polaryzacji liniowej (DLP - ang. degree of linear polarization) jest równy parametrowi S_1 . Rysunki 6.11d,e,g,h przedstawiają rozdzielone polaryzacyjnie mapy fotoluminescencji bez przykładanego napięcia, kolejno dla polaryzacji: diagonalnej (D), antydiagonalnej (A), σ^+ , σ^- . Pozostałe rysunki 6.11f,i ukazują obliczony parametr Stokesa S_2 ze wzoru (1.16) oraz S_3 (DCP - ang.



Rysunek 6.11: **Rozdzielone polaryzacyjnie widma fotoluminescencji próbki LCMC + PEPI.** Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dla polaryzacji (a) horyzontalnej, (b) wertykalnej, (c) parametru Stokesa S_1 , (d) diagonalnej, (e) antydiagonalnej, (f) parametru Stokesa S_2 , (g) σ^+ , (h) σ^- oraz (i) parametru Stokesa S_3 .

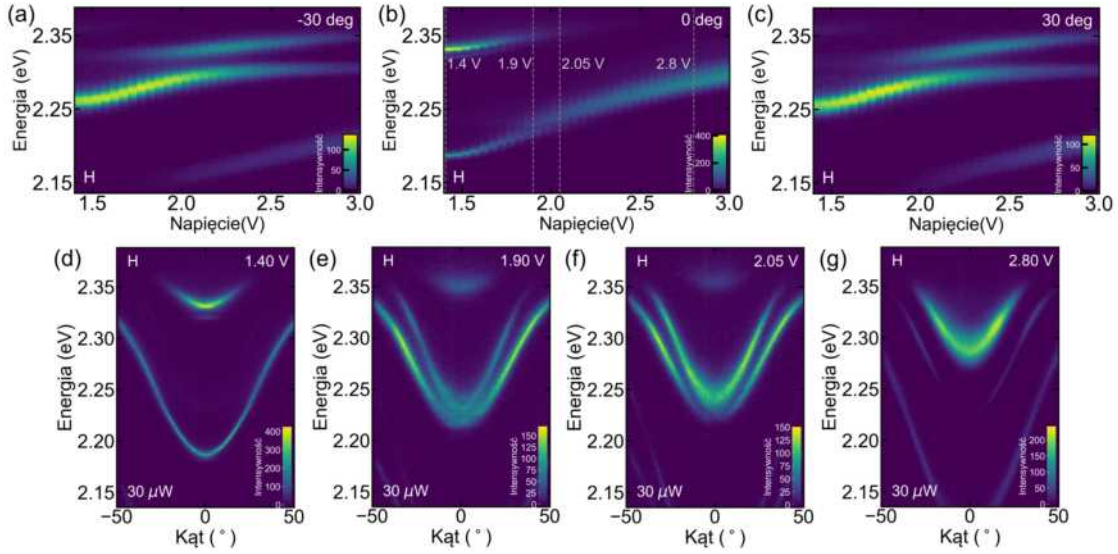
degree of circular polarization, stopień polaryzacji kołowej) ze wzoru (1.17). W idealnej wnęce ciekłokrystalicznej parametry S_2 i S_3 powinny wynosić zero. Pojawienie się niezerowych parametrów Stokesa S_2 i S_3 dla widm fotoluminescencji bez przykładanego napięcia pozwala przypuszczać, że w omawianej wnęce ciekłokrystalicznej występuje pewien nieporządek. Jego pochodzenie będzie omawiane w kolejnych akapitach niniejszego podrozdziału.



Rysunek 6.12: **Widma fotoluminescencji próbki LCMC + PEPI wraz z rosnącym zewnętrznym napięciem.** Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dla polaryzacji diagonalnej dla kilku wybranych napięć (a) 0 V, (b) 1,65 V, (c) 1,8 V, (d) 2,1 V i (e) parametru Stokesa S_3 w 2,1 V.

Przykładając zewnętrzne napięcie do elektrod, molekuly ciekłego kryształu orientują się wzdłuż płaszczyzny $x - z$. Tym samym zmienia się efektywny współczynnik załamania światła wewnątrz wnęki, a mody fotonowe zmieniają swoją energię dla polaryzacji światła współliniowej z płaszczyzną obrotu. Mod spolaryzowany horyzontalnie wraz z rosnącym napięciem zwiększa swoją energię, natomiast mod wertykalny nie zmienia swojego położenia aż do napięcia 2,1 V pozostaje stacjonarny (rysunek 6.12). Dochodząc do pewnego napięcia, gdzie oba mody spolaryzowane liniowo przecinają się można zaobserwować sprzężenie spin-orbita typu Rashba-Dresselhaus (RD) (rysunek 6.12d). Parametr Stokesa S_3 informuje o całkowicie spolaryzowanym kołowo reżimie Rashba-Dresselhaus. Mody polarytonowe na widmie z rysunku 6.12d są poszerzone i nie oddaje czystej relacji RD tak jak w publikacji [101]. Można zauważyć, że dla 0 V mody polarytonowe są wąskie, mają określoną krzywiznę oraz kształt, natomiast wraz ze zwiększającym się napięciem poszerzają się i zlewają ze sobą. W tym celu konieczna jest dokładniejsza analiza widm energii w zależności od przykładanego napięcia.

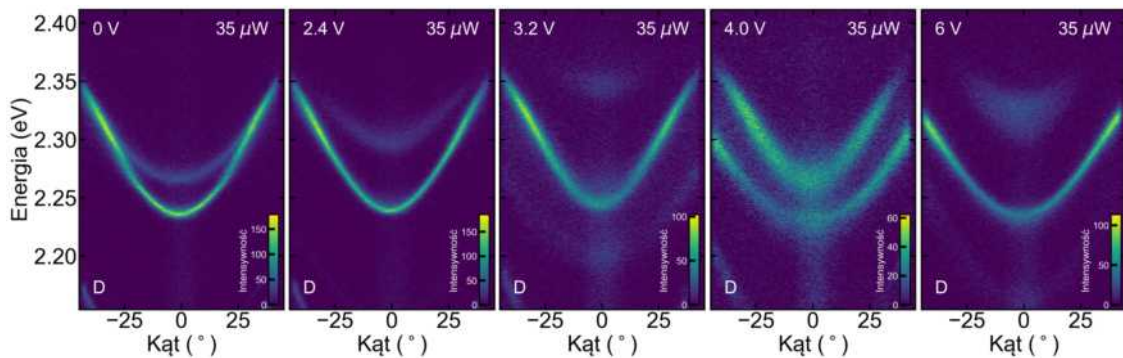
Każda z serii pomiarowych była wykonywana na innym miejscu na próbce, ponieważ po dłuższych pomiarach intensywność świecenia perowskitu malała (perowskit stopniowo się degradował). Dla kolejnego miejsca na próbce zmierzono kątowo-rozdzielone mapy fotoluminescencji dla polaryzacji horyzontalnej w zależności od przykładanego napięcia w zakresie 1,4–3 V. Widma mierzone były z krokiem co 0,05 V. Kilka przykładowych widm emisji zostało przedstawionych na rysunku 6.13d–g dla napięć 1,4 V, 1,9 V, 2,05 V oraz 2,8 V. Wykonano przekroje tych map dla kątów: -30° , 0° i 30° (rysunek 6.13a–c). Przekroje dla -30° i 30° ukazują charakterystyczne antyprzecięcia się modów, które wcześniej obserwowane były we wnęce ciekłokrystalicznej [101]. Zaskakującym wynikiem okazał się przekrój w kącie 0° , gdzie mod o polaryzacji horyzontalnej powinien mieć ciągłą zależność w funkcji przykładanego napięcia, natomiast tutaj mod jest przecięty na dwie części w okolicy reżimu Rashba-



Rysunek 6.13: **Widma fotoluminescencji ze zmieniającym się napięciem dla polaryzacji H.** (a–c) Przekroje w wybranych kątach z kątowo-rozdzielonych map fotoluminescencji (a) -30°, (b) 0°, (c) 30°. Wybrane kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dla kilku napięć zaznaczone na wykresie (b): (d) 1,4 V, (e) 1,9 V, (f) 2,05 V i (g) 2,8 V. Moc pobudzenia: 30 μ W.

Dresselhaus ($U = 1,9$ V). W tym przypadku, podobnie jak na rysunku 6.12d obserwuje się antyprzecinanie się modów w reżimie RD.

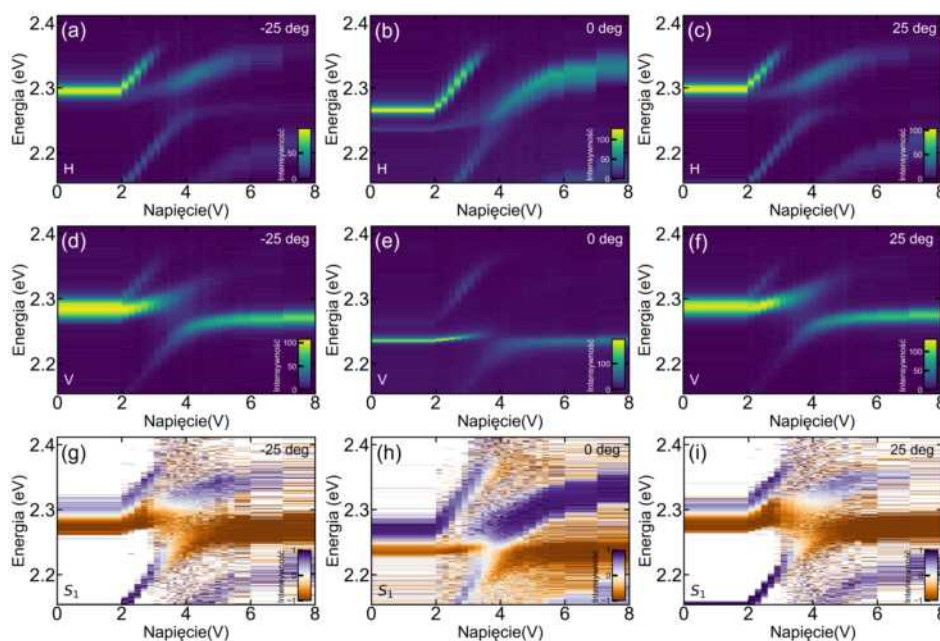
W kolejnym kroku wykonano pełną charakterystykę pomiaru kątowo-rozdzielonych map fotoluminescencji dla wszystkich polaryzacji liniowych, diagonalnych i kołowych. Dodatkowe badania pozwoliły na wyjaśnienie pochodzenia antyprzecinania się modów w reżimie Rashba-Dresselhaus. Rysunek 6.14 przedstawia wybrane kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dla polaryzacji diagonalnej dla kilku napięć. Jeden z modów polarytonowych przesuwają się na skali energii w miarę zwiększania się przykładanego zewnętrznego napięcia. Dla napięcia ok. 4 V uzyskany reżim Rashba-Dresselhaus dla modów polarytonowych charakteryzuje się najniższą intensywnością emisji, co jest spowodowane równoczesnym poszerzeniem spektralnym linii emisyjnych.



Rysunek 6.14: **Widma fotoluminescencji ze zmieniającym się napięciem dla polaryzacji diagonalnej (D).** Wybrane kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dla kilku napięć zaznaczone kolejno na wykresie: 0 V, 2,4 V, 3,2 V, 4,0 V, 6 V. Moc pobudzenia: 35 μ W.

Wykonano przekroje tych widm w kątach: -25°, 0° oraz 25° dla każdej z polaryzacji H, V, D, A, σ^+ , σ^- . Ponadto obliczono dla każdego z wspomnianych przekrojów sto-

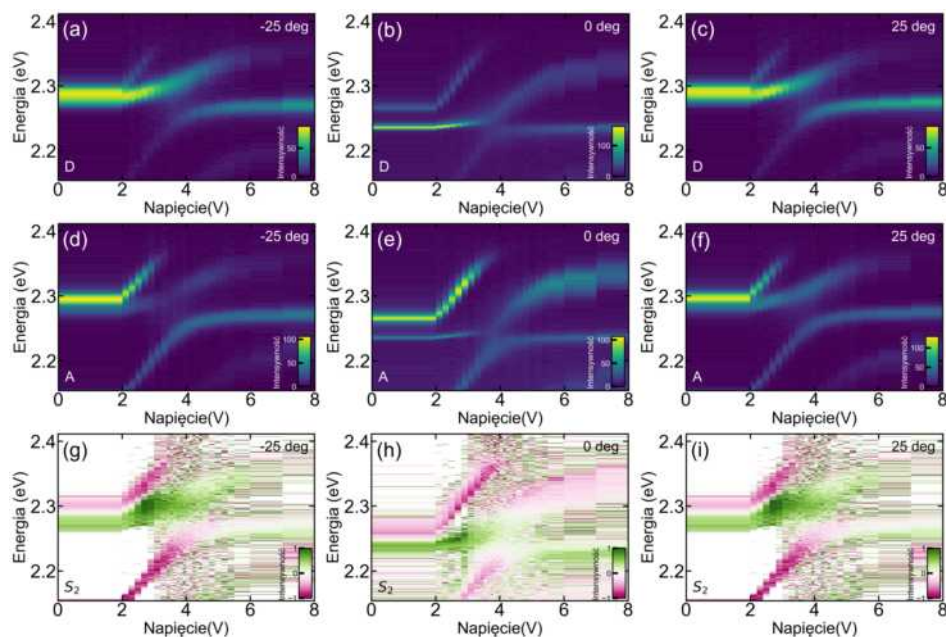
pień polaryzacji określany parametrem Stokesa S_1 , S_2 , S_3 . Rysunek 6.15 przedstawia zależności energii od przykładanego zewnętrznego napięcia dla polaryzacji horyzontalnej (rysunek 6.15a–c) i wertykalnej (rysunek 6.15d–f) oraz parametru Stokesa S_1 (rysunek 6.15g–i) dla trzech kątów. Mapy przekrojów w kącie -25° oraz 25° dla obu polaryzacji H/V (rysunek 6.15a,c,d,f) oraz obliczonego parametru Stokesa (S_1) (rysunek 6.15g,i) wyglądają bardzo podobnie, obecne jest antyprzecinanie się modów charakterystyczne dla wnęki ciekłokrystalicznej [101] oraz nie widać jakościowych różnic pomiędzy przekrojami. W zakresie napięć 0–2 V molekuly LC nie obracają się, ze względu na mocne zakotwiczenie się ciekłego kryształu do powierzchni. Należy przyłożyć większą wartość zewnętrznego napięcia, aby molekuly, mogły obracać się we wnęce. W rzeczywistości dla napięć 0–2 V obraca się jedynie część ciekłego kryształu. Molekuly związane silniej z warstwą porządkującą obracają się po przekroczeniu pewnej wartości napięcia. W przekroju dla kąta równego 0° dla polaryzacji horyzontalnej emisja z modów polarytonowych przesuwają się wraz z przykładanym zewnętrznym napięciem (rysunek 6.15b), natomiast dla polaryzacji wertykalnej - pozostaje stała (rysunek 6.15d). W okolicy napięcia 3,8–4 V następuje przerwanie ciągłości świecenia z modów w funkcji przykładanego napięcia. Po obliczeniu parametru Stokesa S_1 tych map, widoczne antyprzecinanie się modów wyraźnie rozgranicza mody o liniowych polaryzacjach.



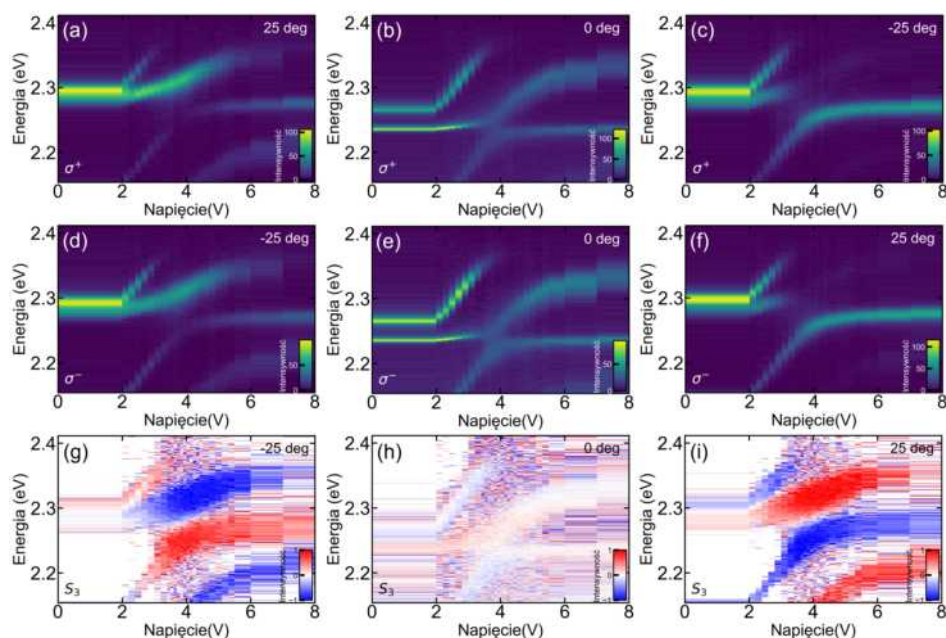
Rysunek 6.15: **Przekroje widm fotoluminescencji w polaryzacjach H/V i parametru Stokesa S_1 .** (a–c) Przekroje dla polaryzacji horyzontalnej w wybranych kątach z map fotoluminescencji (a) -25° , (b) 0° , (c) 25° . (d–f) Przekroje dla polaryzacji wertykalnej w wybranych kątach z map fotoluminescencji (d) -25° , (e) 0° , (f) 25° . (g–i) Przekroje dla parametru Stokesa S_1 w wybranych kątach z map fotoluminescencji (g) -25° , (h) 0° , (i) 25° .

Analogiczny wynik uzyskano dla pomiaru tego samego miejsca w polaryzacjach diagonalnych. Rysunek 6.16 przedstawia zależności energii od przykładanego zewnętrznego napięcia dla polaryzacji diagonalnej (rysunek 6.16a–c) i antydiagonalnej (rysunek 6.16d–f) oraz parametru Stokesa S_2 (rysunek 6.16g–i). Na przekrojach w kącie 0° dla polaryzacji D/A wyraźnie widać antyprzecinanie się modów.

Pomiar widm fotoluminescencji w polaryzacjach kołowych potwierdził występo-



Rysunek 6.16: **Przekroje widm fotoluminescencji w polaryzacjach D/A i parametru Stokesa S_2 .** (a–c) Przekroje dla polaryzacji diagonalnej w wybranych kątach z map fotoluminescencji (a) -25° , (b) 0° , (c) 25° . (d–f) Przekroje dla polaryzacji antydiagonalnej w wybranych kątach z map fotoluminescencji (d) -25° , (e) 0° , (f) 25° . (g–i) Przekroje dla parametru Stokesa S_2 w wybranych kątach z map fotoluminescencji (g) -25° , (h) 0° , (i) 25° .



Rysunek 6.17: **Przekroje widm fotoluminescencji w polaryzacjach σ^+/σ^- i parametru Stokesa S_3 .** (a–c) Przekroje dla polaryzacji σ^+ w wybranych kątach z map fotoluminescencji (a) -25° , (b) 0° , (c) 25° . (d–f) Przekroje dla polaryzacji σ^- w wybranych kątach z map fotoluminescencji (d) -25° , (e) 0° , (f) 25° . (g–i) Przekroje dla parametru Stokesa S_3 w wybranych kątach z map fotoluminescencji (g) -25° , (h) 0° , (i) 25° .

wanie efektu obserwowanego w próbce, w reżimie RD, szczególnie w przekroju dla kąta 0° . Rysunek 6.17 przedstawia zależności energii od przykładanego zewnętrznego napięcia dla polaryzacji σ^+ (rysunek 6.17a–c) i σ^- (rysunek 6.17d–f) oraz parametru Stokesa S_3 (rysunek 6.17g–i). Rysunki 6.17g,i przedstawiają przeciwnie, kołowo spolaryzowane mody dla przekrojów odpowiednio: -25° i 25° , natomiast przekrój w kącie 0° nie jest spolaryzowany kołowo. Średnia całkowita wartość parametru S_3 wynosi zero. W dalszym ciągu w przekroju map kąta 0° obecne jest antyprzecinanie się modów w reżimie Rashba-Dresselhaus. Pojawienie się tego efektu spowodowane jest nieidealnym porządkowaniem ciekłego kryształu we wnęce. Największą dwójłomność do struktury wprowadza ciekły kryształ, natomiast dodatkową dwójłomność wprowadza nieuporządkowana warstwa ciekłego kryształu przy powierzchni perowskitu. Sam perowskit przez to, że w strukturze wnęki ciekłokrystalicznej jest w polikrystalicznej formie oraz jego grubość wynosi ok. 60 nm, wnosi zaniedbywalny efekt dwójłomności do całej próbki. Wykonane dodatkowe badania pod mikroskopem polaryzacyjnym ukazały, że cienka warstwa molekuł ciekłego kryształu (ok. 100 nm) na powierzchni perowskitu nie obraca się wraz z przykładanym napięciem (tak jak pozostałe, uporządkowane cząsteczki LC) (rysunek 6.18). Tworzy swego rodzaju stacjonarną, nieuporządkowaną warstwę statyczną w płaszczyźnie x-y, która wprowadza dodatkową dwójłomność do struktury. Schemat struktury mikrownęki z proponowanym ułożeniem warstwy ciekłego kryształu nad perowskitem wraz z przyłożonym napięciem przedstawia rysunek 6.19a. Powstałe antyprzecięcie w reżimie Rashba-Dresselhaus, szczególnie widoczne w przekrojach map fotoluminescencji w kącie 0° będzie nazywane "otworzeniem się przerwy energetycznej w reżimie RD" lub jako "zniesienie degeneracji w reżimie RD". Schemat kołowo-spolaryzowanej dyspersji dolnej gałęzi polarytonowej w spinowo-orbitalnym reżimie Rashba-Dresselhaus z otwarciem przerwy energetycznej jest przedstawiony na rysunku 6.19b.

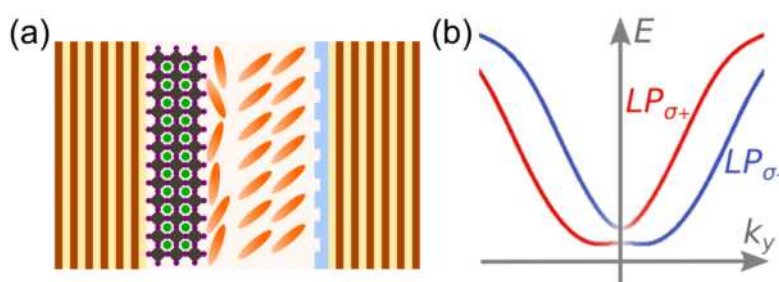


Rysunek 6.18: **Nieporządek ciekłego kryształu na perowskicie PEPI.** Prawy panel: Zdjęcie z mikroskopu polaryzacyjnego ze skrzyżowanymi polaryzatorami przedstawiające losowe ułożenie się molekuł ciekłego kryształu na powierzchni perowskitu. Lewy panel: powiększenie wybranego fragmentu ze zdjęcia.

Uzyskanie otwarcia przerwy energetycznej w reżimie RD można osiągnąć na kilka sposobów. Jednym z nich jest przyłożenie dodatkowego napięcia do wnęki, tak aby nieznacznie odstroić się od wspomnianego reżimu. Przecięte mody spolaryzowane kołowo rozsuną się i zostanie uzyskana przerwa między nimi. Jest to jednak zabieg określany jako przyłożenie napięcia poniżej i powyżej reżimu Rashba-Dresselhaus. Dokładnie w samym reżimie mody nadal będą się przecinać. Kolejnym sposobem jest dodanie dodatkowej dwójłomności do wnęki ciekłokrystalicznej. W tym przypadku stacjonarne ułożenie molekuł ciekłego kryształu przy powierzchni z perowskitem dało mały czynnik dodatkowej dwójłomności, który objawia się rozsunieniem modów

w reżimie RD. Losowość orientacji LC można zaobserwować przez zanik stanu polaryzacji dla $k = 0$, dla rezonansu RD. Obserwowany wynik jest uśrednieniem po obszarze wyróżniającym różne polaryzacje liniowe, sumujące się do zera.

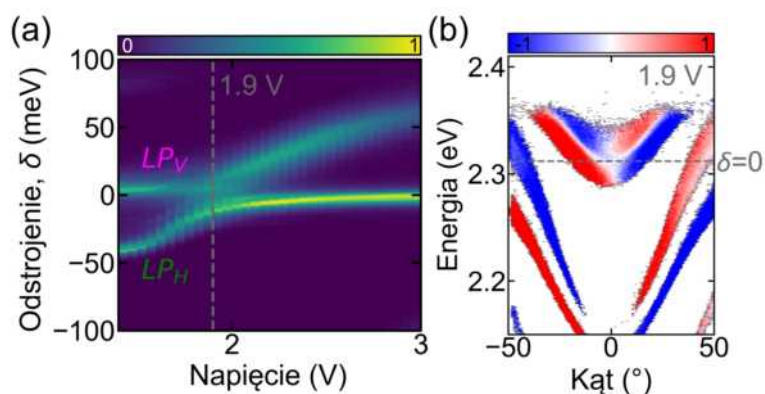
Przypadkowość tą można kontrolować dodając ochronną warstwę PMMA na powierzchni perowskitu oraz porządkując wspomnianą warstwę pod różnym kątem względem górnej warstwy polimeru SE-130 (więcej w podrozdziale LCMC PEPI 30°, LCMC PEPI 45°). Wtedy nematyczne molekuly ciekłego kryształu skręcają się w helisę ze względu na nierównoległe porządkowanie polimerów. Zniesienie degeneracji nie tylko w reżimie Rashba-Dresselhaus można osiągnąć przez dodanie dobrej jakości wysoce dwójłomnego kryształu do wnęki ciekłokrystalicznej, np. kryształu PEPI, PEPI-F, CsPbBr₃ itp. Początkowa realizacja koncepcji integracji monokrystalicznego perowskitu PEPI-F we wnęcie ciekłokrystalicznej została przedstawiona w rozdziale 3. Reżim silnego sprzężenia i kondensacji polarytonowej w temperaturze pokojowej.



Rysunek 6.19: **Schemat wnęki z nieuporządkowanymi molekułami LC na perowskicie oraz otwarcie się przerwy energetycznej w reżimie RD.** (a) Schemat mikrownęki LCMC PEPI wraz z przyłożonym napięciem do struktury. (b) Relacja dyspersji dolnego polarytonu w reżimie Rashba-Dresselhaus z otwarciem przerwy energetycznej.

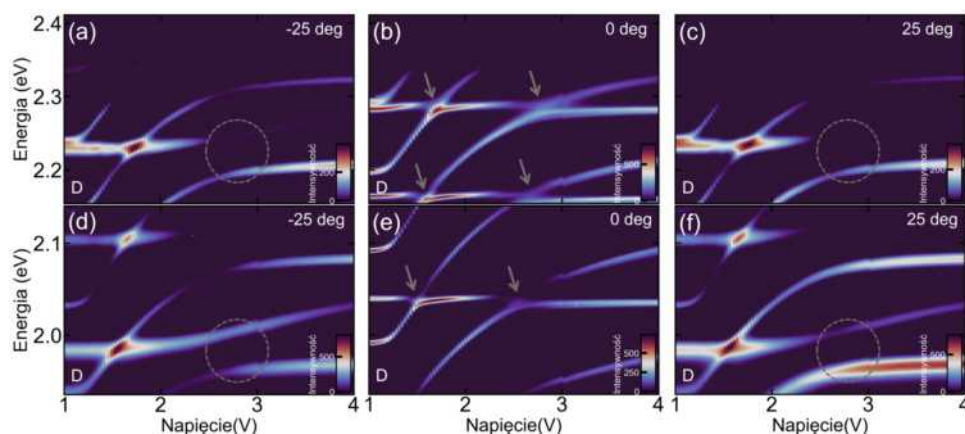
Dla wybranego miejsca na próbce LCMC PEPI zmierzono widma fotoluminescencji dla polaryzacji diagonalnej. Z widm wykonano przekroje w kącie 0° i złożono mapę fotoluminescencji w zależności energii (odstrojenia od reżimu Rashba-Dresselhaus) od przykładanego zewnętrznego napięcia (rysunek 6.20a). Wielkość rozszczepienia pomiędzy modami w reżimie RD wyniosła 17,7 meV. Dla napięcia 1,9 V wykreślono z widma fotoluminescencji - spolaryzowane kołowo widmo parametru Stokesa S_3 . Widać wyraźną przerwę pomiędzy modami polarytonowymi.

Dotychczasowe pomiary fotoluminescencji wykonywane były w zakresie bliskim energii ekscytynu perowskitu. W niższych energiach mody byłyby niewidoczne ze względu na zbyt słabe oddziaływanie ekscytynu z modem fotonowym. Wykonano dodatkowe pomiary transmisji w bliskim i dalekim odstrojeniu od energii ekscytynu. Rysunek 6.21 przedstawia przekroje widm transmisji dla polaryzacji diagonalnej w szerokim zakresie energii ok. 1,9 V-2,4 V w zależności od przykładanego zewnętrznego napięcia. Przekroje te wykonano w kątach: -25°, 0° oraz 25°. Dla przekrojów w kątach: -25° oraz 25° obserwuje się antyprzecinanie się modów w okolicy RD (ok. 2,6 V) oznaczone szarymi kółkami (rysunek 6.21a,c,d,f). Jest to zachowanie typowe dla fotonicznej wnęki ciekłokrystalicznej i nie zależy od odstrojenia od energii ekscytynu. Oznaczone szarymi strzałkami na rysunku 6.21b,e miejsca antyprzecięć ukazują, że zjawisko nie zależy od odległości modów od ekscytynu perowskitu. Ponadto zmierzono analogiczne widma transmisji na obszarze bez perowskitu. Widma transmisji dla obszaru poza perowskitem wyglądają podobnie jak zaprezentowane na rysunku 6.21 widma transmisji. Oznacza to, że dodatkowa dwójłomność występująca na



Rysunek 6.20: **Otwarcie przerwy energetycznej w reżimie RD.** (a) Mapa fotoluminescencji w zależności energii (odstrojenia) od przykładanego napięcia złożona z przekrojów w kącie 0° z otwarciem się przerwy enegetycznej. (b) Kątowo-rozdzielone widmo fotoluminescencji w reżimie RD dla polaryzacji S_3 .

powierzchni lustra z i bez perowskitu pozwala na otwarcie się przerwy energetycznej w reżimie Rashba-Dresselhaus. Jediną różnicą było brak modów polarytonowych, a obecność czystych modów fotonowych.



Rysunek 6.21: **Przekroje widm transmisji w polaryzacji diagonalnej w bliskim i dalekim odstrojeniu.** (a–c) Przekroje dla bliskiego odstrojenia dla energii ekcytonu w wybranych kątach z map fotoluminescencji (a) -25° , (b) 0° , (c) 25° . (d–f) Przekroje dla dalekiego odstrojenia od energii ekcytonu w wybranych kątach z map fotoluminescencji (d) -25° , (e) 0° , (f) 25° .

6.6 Tomografia wnętrza ciekłokrystalicznej z perowskitem

Uzupełnieniem badań nad otwieraniem się przerwy energetycznej w próbce ciekłokrystalicznej z perowskitem było wykonanie tomografii widm emisji dla reżimu RD wszystkich polaryzacji: liniowych, diagonalnych i kołowych (rysunek 6.22) oraz sprawdzenie wpływu otwierania się przerwy energetycznej dla wyznaczonych parametrów Stokesa S_1 , S_2 , S_3 . Dzięki zastosowaniu ruchomej soczewki w układzie moż-

liwe było obrazowanie kątowno-rozdzielonych widm fotoluminescencji w przekroju wzdłuż określonych kierunków wektorów falowych (k_x/k_y) proporcjonalnych do kątów obserwacji (Θ_x/Θ_y). Opis i schemat pomiaru tomografii przedstawiony jest na rysunku 1.15.

Dla zadanego zewnętrznego napięcia uzyskano reżim Rashba-Dresselhaus na kątowno-rozdzielonych widmach emisji (rysunek 6.22a–d). Dla każdej z energii paraboloid polarytonowych zmierzono przekrój w przestrzeni wektorów falowych dla polaryzacji: horyzontalnej, wertykalnej, diagonalnej, antydiagonalnej, σ^+ i σ^- . Wybrane przekroje w zadanych energiach oznaczono czerwoną linią na kątowno-rozdzielonych widmach fotoluminescencji. Rysunki 6.22e–h przedstawiają emisję dla polaryzacji diagonalnej w przestrzeni wektorów falowych ukazujące przecinanie i antyprecinanie się kolejnych paraboloid.

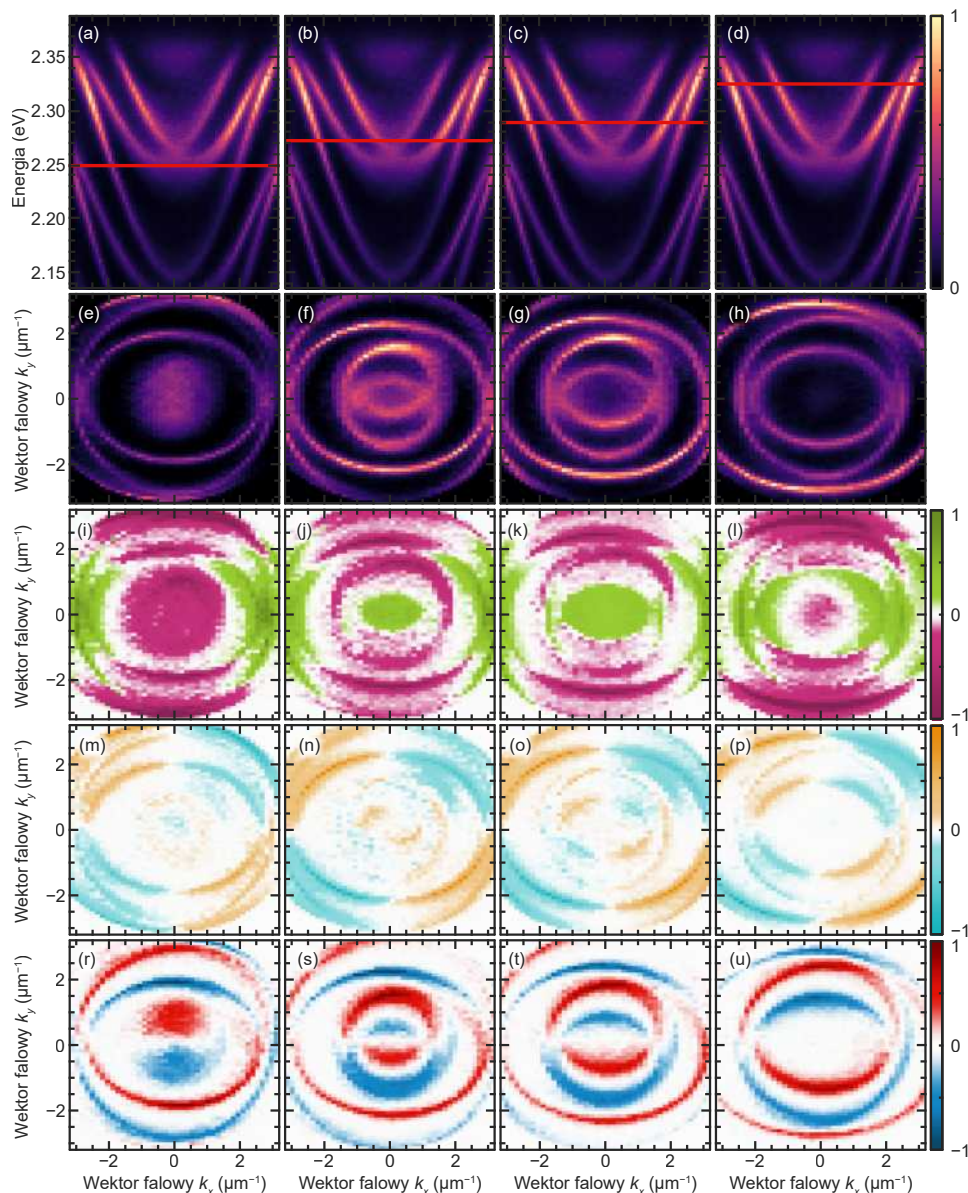
Wyznaczone parametry Stokesa (S_1 - rysunek 6.22i–l, S_2 - rysunek 6.22m–p, S_3 - rysunek 6.22r–u) w przestrzeni wektorów falowych dla poszczególnych energii ujawniają występowanie charakterystycznych kwadrupoli dla wnęki ciekłokrystalicznej. Wprowadzony nieporządek ciekłego kryształu na warstwie perowskitu powoduje, że przerwa energetyczna w reżimie Rashba-Dresselhaus się otwiera, a skutkiem czego obserwowany jest niezerowy parametr Stokesa S_2 , który we wnęce ciekłokrystalicznej wynosi zero. Ponadto polaryzacja pasm poza wkładem S_3 z członu Rashba-Dresselhaus ma też wkłady w polaryzacjach S_1 , które mogą się brać z odstojenia od rezonansu RD. Poza tym można zaobserwować "kwadrupolowy" wkład w polaryzacjach S_2 , znikający dla małych kątów i rosnący z wektorem falowym, analogiczny do członów znanych jako rozszczepienie TE-TM wykorzystywany w optycznym efekcie Halla [61].

Analogiczne pomiary emisji w przestrzeni energii i wektorów falowych wykonano dla wnęk o zadanej dodatkowej dwójłomności, która będzie bazą do analizy topologicznych efektów układu (opisywanych w dalszych podrozdziałach rozprawy).

6.7 Fotoluminescencja zależna od mocy pobudzenia

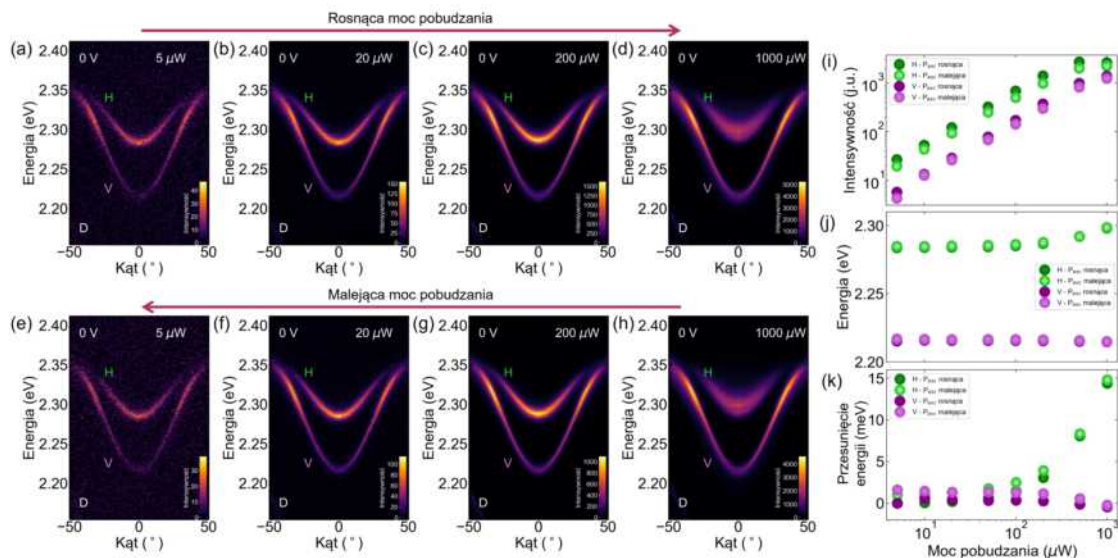
W prezentowanych wcześniej badaniach pomiar fotoluminescencji zazwyczaj odbywał się dla określonej mocy pobudzenia dla której intensywność emisji była wystarczająca aby zarejestrować dobry sygnał, ale też zastosowana moc lasera nie była znacząco niszcząca dla materiału perowskitowego. Zwiększając moc pobudzenia (laserem pracy ciągłej o długości fali 405 nm) dla jednego z modów zaobserwowano przesunięcie się energii w stronę krótszych fal światła (tak jak dla otwartej wnęki z perowskitem). Ponadto równocześnie drugi mod polarytonowy w miarę zwiększania się mocy pobudzenia obniżał swoją energię. Zaobserwowany efekt skłonił do systematycznego pomiaru intensywności fotoluminescencji modów polarytonowych w miarę zwiększania się mocy pobudzenia oraz wyjaśnienia obserwowanego zjawiska.

Rysunek 6.23 przedstawia kątowno-rozdzielone mapy fotoluminescencji oraz pomiar intensywności i przesunięcia energii w funkcji mocy pobudzenia dla polaryzacji diagonalnej. W początkowym ustawieniu, dla mocy nierezonansowego lasera pobudzającego pracy ciągłej (405 nm) - 5 μ W widoczne są dwa mody - horyzontalny (wyżej energetycznie) i wertykalny (niżej energetycznie). W miarę wzrostu mocy pobudzenia mody te zmieniają swoją energię, mod horyzontalny (H) przesuwa się w kierunku krótszych długości fal światła (ang. blueshift, przesunięcie energii), mod wertykalny



Rysunek 6.22: **Tomografia fotoluminescencji wnętrza LCMC PEPI w reżimie Rashba-Dresselhaus.** (a–d) Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji z zaznaczoną energią dla której wykonano kolejne mapy w przestrzeni wektorów falowych. Widma emisji w przestrzeni wektorów falowych dla (e–h) polaryzacji diagonalnej; parametrów Stokesa: (i–l) S_1 , (m–p) S_2 oraz (r–u) S_3 .

6.7. FOTOLUMINESCENCJA ZALEŻNA OD MOCY POBUDZANIA

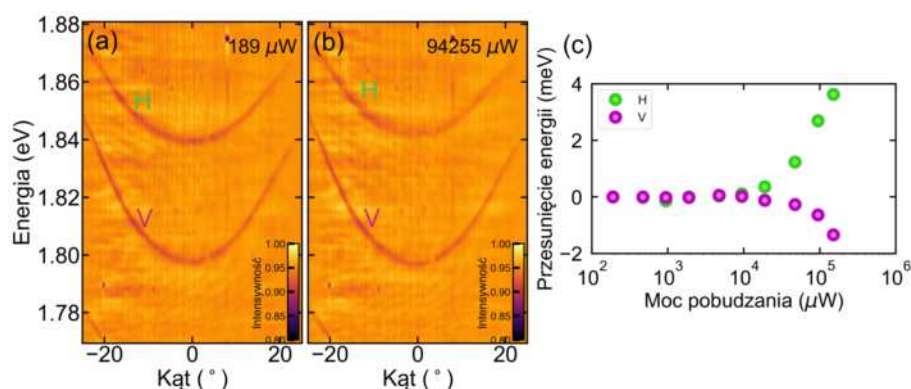


Rysunek 6.23: **Widma fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzenia dla dwóch modów H/V.** Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji bez przykładanego napięcia dla (a–d) rosnącej i (e–h) malejącej mocy pobudzenia. Zależności: (i) intensywności, (j) energii oraz (k) przesunięcia energii od mocy pobudzenia.

(V) w kierunku dłuższych długości fal światła (ang. redshift) (rysunek 6.23a–d). Zachowanie to jest powtarzalne i zostało zmierzone dla napięcia równego 0 V. Dla dużych mocy lasera (w tym przypadku 1000 μW) mody się poszerzają i widoczny jest nieznaczny spadek intensywności wyświecania z modów polarytonowych. Zbyt duża moc lasera pobudzającego lokalnie niszczy próbkę. Wraz z malejącą mocą pobudzenia (rysunek 6.23e–h) zauważalna jest zmniejszenie intensywności świecenia modów polarytonowych porównując do widm dla tych samych mocy mierzonych na początku serii. Wykonując przekroje w kącie 0° oraz dopasowanie Lorentza do modów udało się określić intensywność, położenie energii jak i zmianę energii w zależności od mocy pobudzenia dla dwóch modów polaryzacji liniowej (rysunek 6.23i–k). Intensywność emisji dla modu horyzontalnego jest większa od modu wertykalnego. Ponadto obserwuje się znaczną zmianę energii w stronę krótszych długości fal światła dla modu horyzontalnego (15 meV) oraz nieznaczne przesunięcie energii w stronę dłuższych długości fal światła dla modu wertykalnego (3 meV) (rysunek 6.23i,k). Obserwacja dużych zmian energii dla modu H w funkcji mocy pobudzenia może być efektem zmian: właściwości ekscytonowych perowskitu i ciekłych kryształów. Powstałe przesunięcie energii może wynikać z: oddziaływań polaryton-polaryton, utraty silnego sprzężenia poprzez nasycenie przejścia ekscytonowego, nieznacznej reorientacji ciekłego kryształu za pomocą wzbudzenia laserowego.

Przesunięcie w stronę wyższych energii modu polaryzacji H i przesunięcie ku niższym energii modu polaryzacji V jest zachowaniem obserwowanym także we wnękach wypełnionych ciekłym kryształem, niezawierających perowskitu (rysunek 6.24). Dla większych mocy pobudzenia (rzędu 10⁴ μW) obserwowane zachowanie można wytłumaczyć, że lokalnie obracamy cząsteczki ciekłego kryształu, a mody spolaryzowane liniowo zmieniają swoje położenie energetyczne. W miarę wzrostu temperatury (rosnącej z mocą pobudzenia) współczynniki załamania zwyczajny i nadzwyczajny w ciekłym kryształach zbiegają do siebie. Stąd położenia energetyczne modów idą w przeciwnych kierunkach [100].

Zmierzono kątowno-rozdzielone widma odbicia światła białego, przy jednoczesnym pobudzaniu próbki ciekłokrystalicznej laserem pracy ciągłej o energii 1,65 eV (751 nm), o średnicy plamki lasera 2 μm . Energia lasera została ustawiona lekko poniżej kolejnego modu horyzontalnego. Wybrane kątowno-rozdzielone widma odbicia dla wnęki ciekłokrystalicznej bez perowskitu są przedstawione na rysunku 6.24a,b. Rysunek 6.24c przedstawia zależność przesunięcia energii dla dwóch modów H oraz V w miarę zwiększającej się mocy pobudzania. Wyraźną różnicą pomiędzy wynikami zmian energii modów z rysunku 6.23 a rysunku 6.24 jest próg dla którego następuje stopniowe oddalanie się od siebie modów na skali energii. W przypadku próbki ciekłokrystalicznej z perowskitem jest to próg rzędu $10^2 \mu\text{W}$, natomiast dla wnęki tylko z ciekłym kryształem wartość ta jest ponad 100 razy większa.

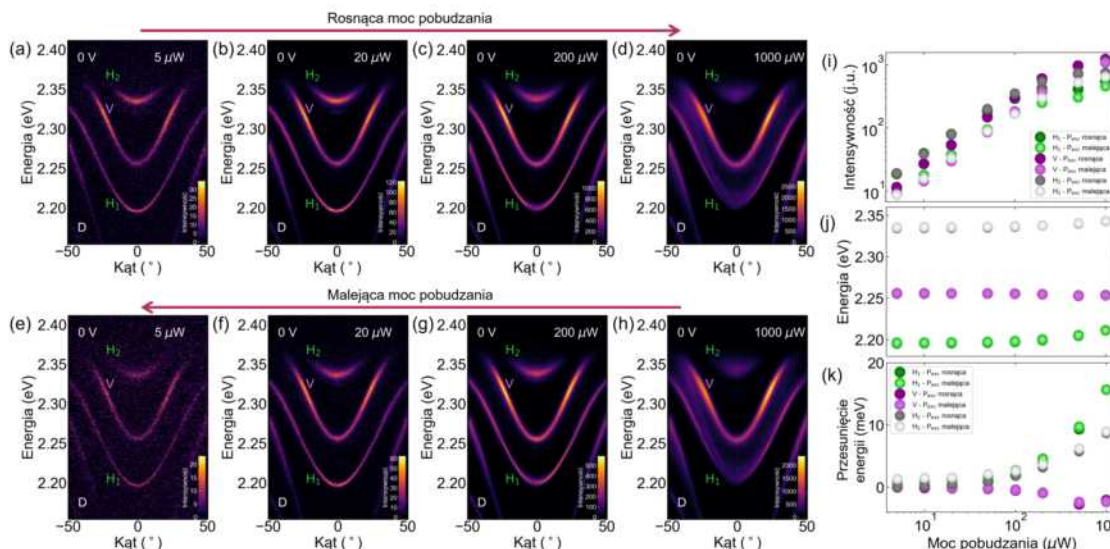


Rysunek 6.24: **Widma odbicia wnęki ciekłokrystalicznej w zależności od mocy pobudzenia.** Kątowno-rozdzielone widma odbicia dla zerowego napięcia dla dwóch mocy pobudzenia (a) 189 μW i (b) 94 255 μW . (c) Zależność przesunięcia energii od mocy pobudzenia dla dwóch modów spolaryzowanych liniowo: horyzontalnego i wertykalnego. Pomiar wykonany przez mgr D. Bondar i dr. M. Króla.

Analogiczny pomiar w funkcji mocy pobudzania wykonano dla mikrownęki zawierającej perowskit, dla miejsca, gdzie widoczne były trzy mody polarytonowe spolaryzowane: H_1 , V oraz H_2 (rysunek 6.25). Na kątowno-rozdzielonych widmach fotoluminescencji w miarę zwiększania się mocy pobudzania energia modów spolaryzowanych horyzontalnie (H_1 , H_2) przesuwa się w stronę krótkich długości fal światła, natomiast energia modu polaryzowanego wertykalnie kieruje się w stronę dłuższych długości fal światła (rysunek 6.25a–d). Zachowanie to jest odwracalne w miarę zmniejszania się mocy pobudzania (rysunek 6.25e–h). Zmiany te dokładniej ilustrują wykresy zależności intensywności i zmian energii od mocy pobudzania (rysunek 6.25i–k). Intensywność dla każdego z modów rośnie liniowo. W pobliżu maksymalnej mocy pobudzania ($P_{exc}=1000 \mu\text{W}$) następuje wysycenie, a intensywność nieznacznie maleje w miarę zmniejszania się mocy lasera pobudzającego (rysunek 6.25i). Wyraźne przesunięcie ku wyższym energiom dla modów horyzontalnych przedstawiają rysunki 6.25j,k, gdzie zmiana następuje dla H_1 o 18 meV i H_2 o 10 meV. Dla modu wertykalnego (V) przesunięcie energii w stronę dłuższych długości fal światła wyniosło ok. 4 meV.

Podsumowując, w próbce ciekłokrystalicznej z perowskitem zaobserwowano wyraźne, wynoszące ok. 18 meV ($P_{exc}=1000 \mu\text{W}$) przesunięcie energii w stronę krótkich długości fal światła dla modu horyzontalnego oraz przesunięcie w stronę niższych energii (ok. 4 meV, $P_{exc} = 1000 \mu\text{W}$) dla modu wertykalnego w miarę wzrostu mocy

6.8. LCMC PEPI 0°



Rysunek 6.25: **Widma fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzenia dla trzech modów $H_1/V/H_2$.** Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji bez przykładanego napięcia dla (a–d) rosnącej i (e–h) malejącej mocy pobudzenia. Zależności: (i) intensywności, (j) energii oraz (k) blueshiftu od mocy pobudzenia.

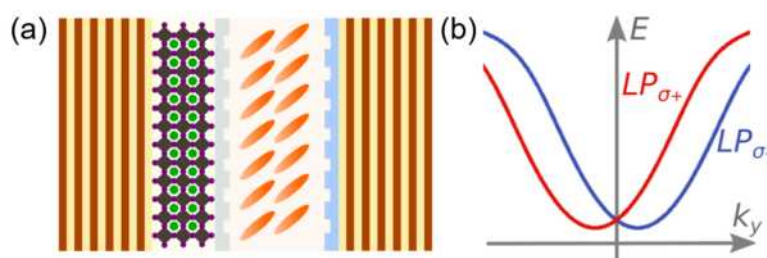
pobudzenia. Dla próbki ciekłokrystalicznej bez emitera wewnątrz również zaobserwowano opisywane zjawisko jednakże wartość rozszczepienia przy tej samej mocy pobudzenia jest 100 razy mniejsza w porównaniu z LCMC PEPI. Dla wnęki ciekłokrystalicznej, gdy moc lasera wzrasta, mod polarytonowy o polaryzacji H przesuwa się w kierunku wyższych energii, a mod polarytonowy o polaryzacji V przesuwa się w kierunku niższych energii. Dla bardzo wysokich mocy lasera, właściwości warstwy ciekłokrystalicznej zmieniają się, powodując zmiany w położeniu energetycznym modów spolaryzowanych liniowo. W miarę zwiększania temperatury, która rośnie wraz z mocą lasera, współczynniki załamania dla światła zwyczajnego i nadzwyczajnego w ciekłym kryształ zbliżają się do siebie. W rezultacie położenia energetyczne modów zmieniają się w przeciwnych kierunkach. Dodatkowo istotny jest wkład ekscytonowy, który powoduje przesunięcie modu horyzontalnego w kierunku krótszych długości fal światła głównie z powodu oddziaływań polaryton-polaryton. Wyniki pomiarów wskazują na istotne zmiany zachodzące w próbce pod wpływem mocy pobudzenia, a otrzymane zjawisko stanowi połączenie efektów występujących zarówno w perowskicie jak i w ciekłym kryształ.

6.8 LCMC PEPI 0°

W kolejnym etapie badań rozszerzono je o wykonanie wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem (LCMC PEPI 0°) dodając zabezpieczającą warstwę polimeru PMMA, która chroni perowskit przed niekorzystnym działaniem ciekłego kryształu szczególnie na jego warstwy organiczne. Perowskit zabezpieczony PMMA jest odporniejszy na długotrwałe oświetlanie światłem lasera, jest bardziej wydajny, nie degraduje się szybko, a próbka może spełniać swoją rolę nawet do kilku tygodni (w przypadku próbki LCMC PEPI typowo próbka nie zmieniała swoich własności przez około tydzień). Dodatkową zaletą zastosowania warstwy protekcyjnej jest fakt iż możliwe jest jednakowe

porządkowanie polimeru PMMA i polimeru SE-130. Dzięki temu molekuly ciekłego kryształu zorientowane są równolegle w całej objętości wnęki. Oznaczenie próbki LCMC PEPI 0° odróżnia poprzednią mikrownękę tym, że warstwa ciekłego kryształu nad perowskitem jest uporządkowana, a kąt uporządkowania PMMA względem polimeru SE-130 wynosi 0° (równolegle względem siebie). Dokładniejszy opis struktury znajduje się w tabeli 6.1.

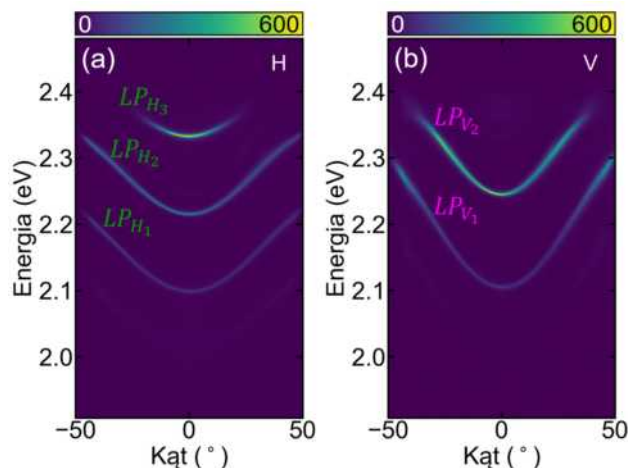
Schemat wykonanej wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem przedstawiono na rysunku 6.26a. Przyłożone zewnętrzne napięcie do wnęki powoduje równomierny obrót molekuł w zadanym kierunku. W tym przypadku dzięki zastosowaniu warstwy PMMA nie występuje już nieuporządkowana warstwa ciekłego kryształu na powierzchni z perowskitem. Osiągając reżim Rashba-Dresselhaus we wnęce z równoległym uporządkowaniem nie obserwuje się otwarcia przerwy energetycznej, co schematycznie zostało zaprezentowane na rysunku 6.26b jako przecięcie się dwóch dolnych modów polarytonowych spolaryzowanych kołowo σ^+/σ^- .



Rysunek 6.26: **Schemat wnęki z obustronnie uporządkowanymi molekułami LC na perowskicie oraz schemat reżimu Rashba-Dresselhaus.** (a) Schemat mikrownęki LCMC PEPI 0° wraz z przyłożonym napięciem do struktury. (b) Schemat relacji dyspersji dolnych modów polarytonowych w reżimie Rashba-Dresselhaus.

Pomiar fotoluminescencji próbki LCMC PEPI 0° bez przykładanego napięcia pozwolił na obserwację silnego sprzężenia dla dwóch polaryzacji liniowych - horyzontalnej (rysunek 6.27a) i wertykalnej (rysunek 6.27b). Widoczne są wąskie: trzy dolne (LP_{H_1} , LP_{H_2} , LP_{H_3}) mody polarytonowe w polaryzacji H oraz dwa (LP_{V_1} , LP_{V_2}) dla polaryzacji V.

Kiedy do wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem przyłoży się zewnętrzne napięcie, molekuly ciekłego kryształu zmieniają swoją orientację o pewien kąt w stosunku do ułożenia początkowego. Zmienia się również efektywny współczynnik załamania światła we wnęce. Skutkiem czego zmiana ulega także droga optyczna światła przechodzącego przez strukturę, co na widmach fotoluminescencji obserwuje się jako zmianę energii modów polarytonowych w zależności od przykładanego napięcia (strojenie) (rysunek 6.28). Można zauważyć, że mody polarytonowe dla tej wnęki są wąskie, nie ulegają poszerzeniu w miarę zwiększania przykładanego zewnętrznego napięcia do próbki. Widoczny reżim Rashba-Dresselhaus na rysunku 6.28i-l ukazuje wyraźne przecinanie się modów. Brak otwierania się przerwy energetycznej jak dla próbki LCMC PEPI świadczy o dobrym porządkowaniu warstwy ciekłokrystalicznej i równoległej strukturyzacji warstw polimerów wewnątrz wnęki ciekłokrystalicznej (PMMA i SE-130). Na rysunku 6.28 zestawiono widma fotoluminescencji ($P_{exc} = 30 \mu W$) dla polaryzacji kołowych: σ^+/σ^- , polaryzacji diagonalnej (D) oraz obliczonego parametru Stokesa S_3 . Widma przedstawiają zbliżanie się modów do siebie w okolicy reżimu Rashba-Dresselhaus, późniejsze przecięcie ich oraz oddalanie. Cały proces odbył się w zakresie napięć 5,8–7,3 V.



Rysunek 6.27: **Widma fotoluminescencji próbki LCMC PEPI 0° dla polaryzacji H/V.** Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji z ukazujące reżim silnego sprzężenia w polaryzacji (a) H i (b) V bez przykładanego zewnętrznego napięcia.

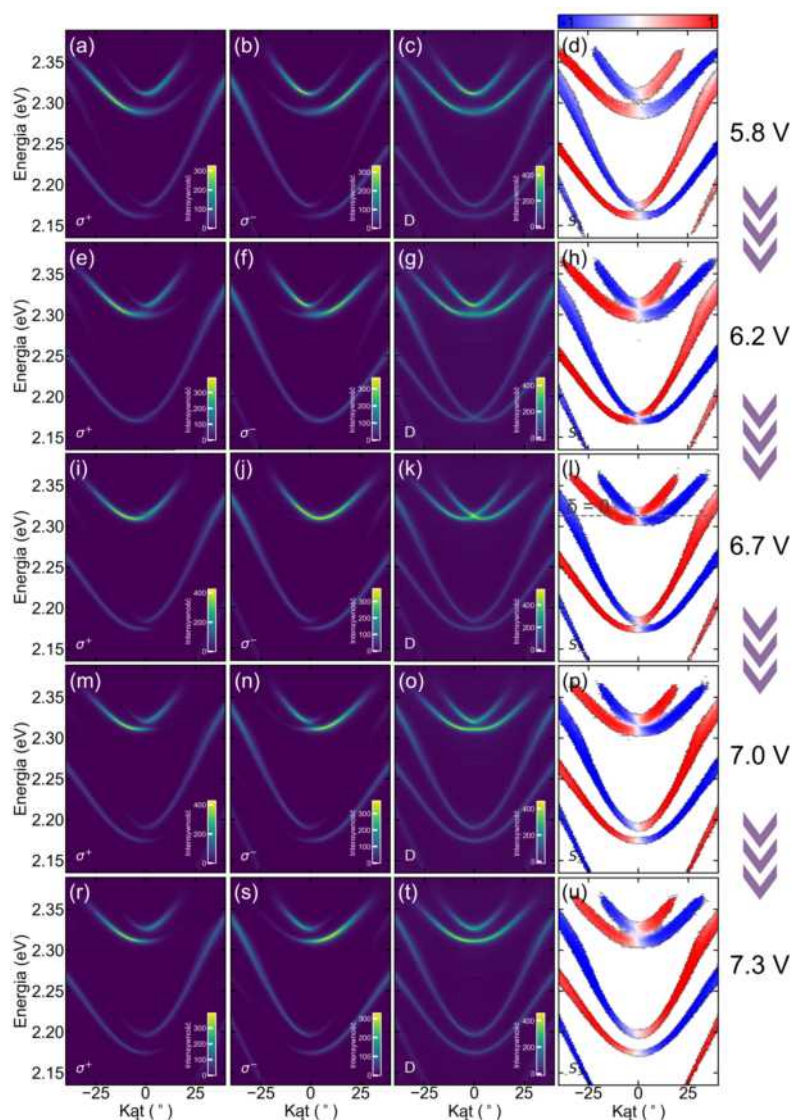
Wykonując przekroje w kącie 0° na widmach fotoluminescencji w polaryzacji diagonalnej z rysunku 6.28 uzyskuje się zależność energii od przyłożonego napięcia. Energię przeliczono na odstrojenie od dolnego modu polarytonowego o polaryzacji wertykalnej LP_V (mod stacjonarny) i wyrysowano wspomnianą zależność na rysunku 6.29b z unormowaną skalą intensywności fotoluminescencji. Dolna gałąź polarytonu o polaryzacji horyzontalnej LP_H w miarę zwiększania się przykładanego zewnętrznego napięcia przesuwa się na skali energii. Dla napięcia 6,7 V mody LP_H/LP_V przecinają się w reżimie Rashba-Dresselhausa. Sytuację tę wyraźnie widać na kątowo-rozdzielonej mapie parametru Stokesa S_3 , który został zaprezentowany na rysunku 6.28l.

Dodatkowo wykreślono analogiczną zależność odstrojenia od przykładanego zewnętrznego napięcia dla przekroju map fotoluminescencji w kątach: -30° i 30° (rysunek 6.29a,c). Widoczne gigantyczne rozszczepienie dla wyższych kątów w reżimie RD jest typowym zjawiskiem występującym w tego rodzaju wnękach ciekłokrystalicznych [101].

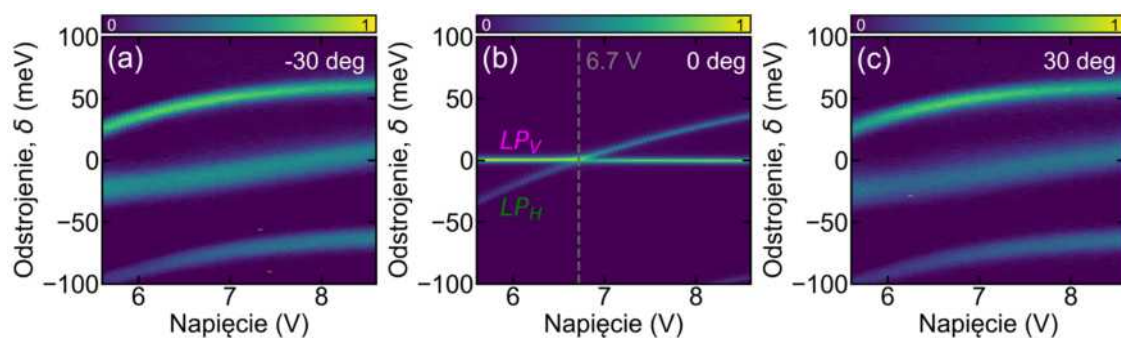
6.9 LCMC PEPI 30°

Z badań przeprowadzonych na próbce LCMC PEPI wynika, że aby móc zaobserwować odpychanie się modów polarytonowych we wnęce ciekłokrystalicznej w reżimie RD potrzebne jest dodanie dodatkowej, niezależnej dwójłomności do próbki. Zauważono, że zmieniony kąt porządkowania polimeru SE-130 w stosunku do równoległego porządkowania PMMA, pozwoli na wprowadzenie wspomnianej, drugiej dwójłomności wynikającej ze skręcenia się molekuł ciekłego kryształu w helisę (ang. twisted nematic configuration, TN).

W tym celu wytworzono dwie próbki o różnym porządkowaniu polimeru SE-130 względem równoległego porządkowania PMMA do lusterek dielektrycznych: pod kątem 30° i 45°. Schemat struktury przedstawia rysunek 6.30a. Zaprezentowana wnęka ukazuje obrót molekuł w reżimie Rashba-Dresselhausa dla różnej orientacji warstw polimerów. Dodatkowa dwójłomność pozwala na otwarcie się przerwy w reżimie RD

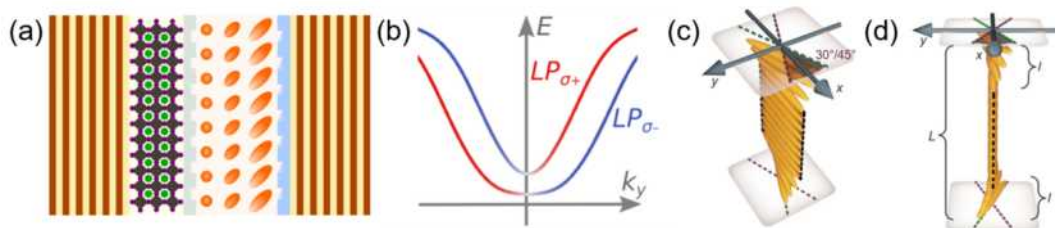


Rysunek 6.28: **Strojone napięciem dolne tryby polarytonowe na widmach fotoluminescencji na próbce LCMC PEPI 0° w okolicy reżimu Rashba-Dresselhaus.** Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji z ukazujące strojony reżim silnego sprzężenia przechodzącego przez reżim Rashba-Dresselhaus dla kilku wybranych napięć: (a–d) 5,8 V, (e–h) 6,2 V, (i–l) 6,7 V, (m–p) 7,0 V, (r–u) 7,3 V; w polaryzacjach: (a,e,i,m,r) σ^+ , (b,f,j,n,s) σ^- , (c,g,k,o,t) diagonalnej i (d,h,l,p,u) parametru Stokesa S_3 .



Rysunek 6.29: **Przecięcie modów w reżimie Rashba-Dresselhaus.** Mapa fotoluminescencji w zależności energii (odstrojenia) od przykadanego napięcia złożona z przekrojów w kątach: (a) -30° , (b) 0° z przecięciem się modów oraz (c) 30° .

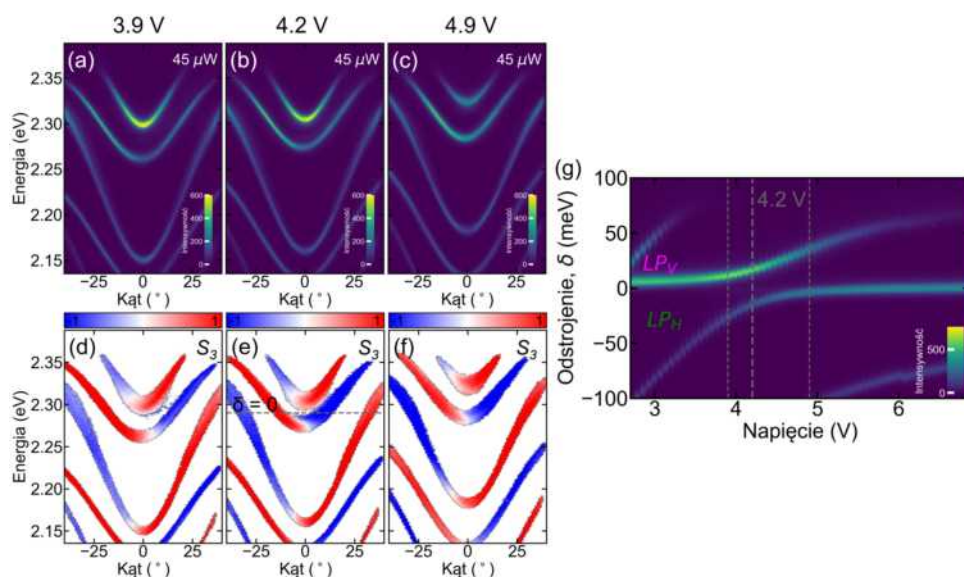
dolnych modów polarytonowych spolaryzowanych kołowo (rysunek 6.30b). Dodatkowo rysunki 6.30c,d przedstawiają schematy orientacji molekuł ciekłego kryształu w konfiguracji TN dla dwóch porządkowań: 30° lub 45°. Największe otwarcie się przerwy energetycznej w reżimie RD obserwuje się dla porządkowania pod kątem 45°, który został opisany w kolejnym podrozdziale.



Rysunek 6.30: **Ciekłokrystaliczna mikrownęka z perowskitem z porządkiem pod kątem 30°/45°.** (a) Schemat mikrownęki z dwuwymiarowym perowskitem PEPI z molekułami ciekłego kryształu zorientowanymi pod kątem 30°/45° do płaszczyzny x-y. (b) Otwarcie się przerwy energetycznej w reżimie Rashba-Dresselhauss. (c) Schemat orientacji cząsteczek ciekłego kryształu we wnęce w skręconej konfiguracji nematycznej pod kątem 30° lub 45°. (d) Rzut skręcenia molekuł LC z boku wnęki - rotacja średniego kierunku orientacji cząsteczek ciekłego kryształu zachodzi w obrębie pełnej długości wnęki (L), a obrót w płaszczyźnie (l) zachodzi na każdej z płaszczyzn styku LC z DBR. Rysunki c,d zostały narysowane przez dr. M. Króla.

Mikrownęka ciekłokrystaliczna z perowskitem z orientacją polimeru SE-130 pod kątem 30° została dokładniej opisana w tabeli 6.1. Próbką była bardzo dobrej jakości, gdzie podczas przykładania zewnętrznego napięcia do struktury, mody nie poszerzały się; a w reżimie RD widoczne było wyraźne odpychanie się modów i otwarcie się przerwy energetycznej. Najdokładniej efekt ten przedstawiają kątowno-rozdzielone widma fotoluminescencji zmierzone na serii napięć dla dwóch polaryzacji kołowych σ^+ i σ^- . Wybrane widma przedstawiono na rysunku 6.31a–c, kolejno dla kilku napięć: 3,9 V, 4,2 V, 4,9 V jako suma intensywności dwóch zmierzonych widm fotoluminescencji w polaryzacjach kołowych. Obliczone parametry Stokesa S_3 zostały przedstawione na rysunku 6.31d–f analogicznie dla tych samych wymienionych wcześniej trzech napięć. Na rysunku 6.31e oznaczono szarą, przerywaną linią odstrojenie wynoszące zero ($\delta = 0$). Jest to najmniejsza odległość pomiędzy kołowo-spolaryzowanymi modami w reżimie Rashba-Dresselhaus, a zależne od napięcia zwiększanie się odstrojenia w kierunku dodatnim lub ujemnym zwiększa rozszczepienie pomiędzy modami (rysunek 6.31g). Rysunek 6.31g przedstawia wartość odstrojenia od przykładanego zewnętrznego napięcia w przekroju kąta 0° kątowno-rozdzielonych widm fotoluminescencji. Grubszą, przerywaną, szarą linią oznaczono napięcie 4,2 V, gdzie obserwuje się reżim Rashba-Dresselhaus. Dodatkowe dwie przerywane linie ukazują napięcia zaprezentowanych widm fotoluminescencji na rysunku 6.31a–c. Szerokość modów nie zmienia się w miarę zwiększania przykładanego napięcia. Wertykalny mod polarytonowy (LP_V) dla małych napięć jest stacjonarny, natomiast w reżimie RD przesuwają się w stronę wyższych energii, a dochodzący z niższych energii mod polarytonowy horyzontalny (LP_H) w wyższych energiach nie zmienia swojego położenia energetycznego.

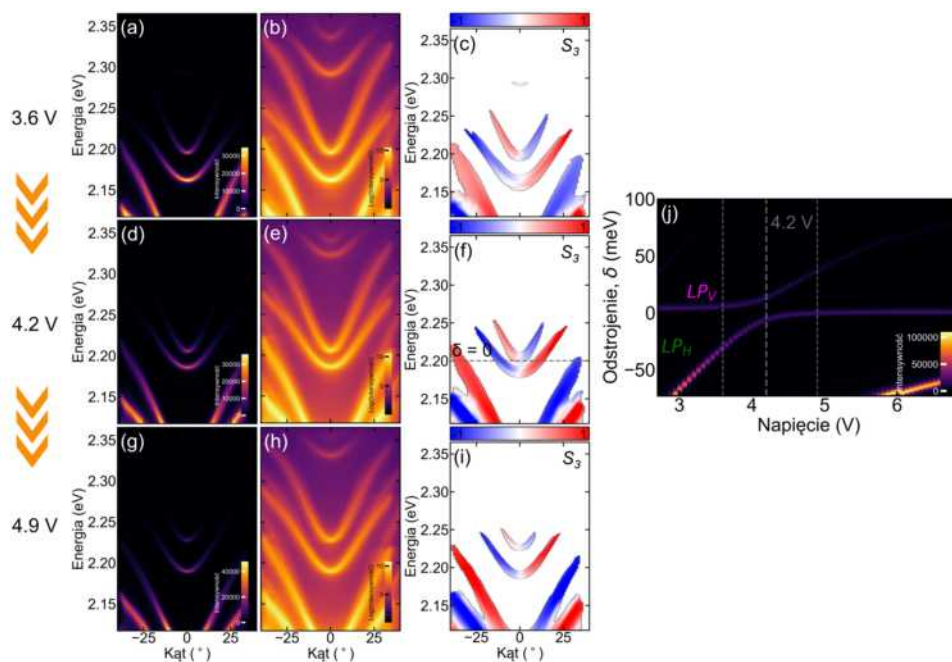
Do tej pory zjawisko kontrolowanego otwierania się przerwy energetycznej w reżimie Rashba-Dresselhaus nie zostało opisane w literaturze naukowej. We wspomnia-



Rysunek 6.31: **Otwarcie się przerwy energetycznej w reżimie RD na widmach fotoluminescencji dla LCMC + PEPI 30°.** Wybrane kątowno-rozdzielone widma fotoluminescencji dla kilku napięć: (a,d) 3,9 V, (b,e) 4,2 V oraz (c,f) 4,9 V. Suma intensywności dla polaryzacji $I_{\sigma+}$ i $I_{\sigma-}$ na kątowno-rozdzielonych widmach transmisji (a–c). (d–f) Parametr Stokesa S_3 . (g) Zależność odstrojenia od przykładanego zewnętrznego napięcia.

nym przypadku wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem różna orientacja polimerów porządkujących pozwala na intencjonalne dodanie dodatkowej dwójłomności do badanego układu i obserwację wspomnianego efektu.

W innym miejscu na próbce, w dalszym odstrojeniu (2,2 eV) od energii ekscytonu perowskitu na widmach transmisji również widać odpychanie się modów spolaryzowanych kołowo w reżimie RD w miarę przykładanego zewnętrznego napięcia (rysunek 6.32). Na efekt ten nie wpływa warstwa polikrystalicznego perowskitu wewnątrz wnęki. Rysunek 6.32a,d,g przedstawia kątowno-rozdzielone widma transmisji światła przechodzącego przez ciekłokrystaliczną próbkę z perowskitem (LCMC PEPI 30°) dla kilku wybranych napięć (3,6 V, 4,2 V, 4,9 V) w okolicy reżimu Rashba-Dresselhaus dla sumy intensywności polaryzacji kołowych. W wyższych energiach obraz jest zaciemniony szczególnie przez niewystarczające oświetlenie lampy w krótkich długościach fali światła oraz mniejszą czułość zbierania sygnału przez kamerę spektrometru. Aby sprawdzić zachowanie oraz krzywiznę modów w wyższych energiach, na mapach zastosowano skalę logarytmiczną intensywności (rysunek 6.32b,e,h). Dla zmierzonych widm transmisji obliczono parametr Stokesa S_3 (rysunek 6.32c,f,i), gdzie na rysunku 6.32f określono najmniejszą odległość pomiędzy modami spolaryzowanymi kołowo ($\delta=0$, odstrojenie). Wykonano przekroje kątowno-rozdzielonych map transmisji w kącie 0°, a energię przeliczono względem ustalonego zerowego odstrojenia z rysunku 6.32f. Wykreślono zależność odstrojenia od przykładanego napięcia dla map transmisji oraz zaznaczono mody polarytonowe w polaryzacji horyzontalnej (LP_H) i wertykalnej (LP_V) (rysunek 6.32j). Zachowanie zaprezentowanych modów jest analogiczne jak w przypadku widm fotoluminescencji (rysunek 6.31), gdzie mody wyraźnie antyprzecinają się w reżimie Rashba-Dresselhaus. Szarymi, przerywanymi liniami zaznaczono wartości napięcia, dla których narysowano kątowno-rozdzielone mapy transmisji.



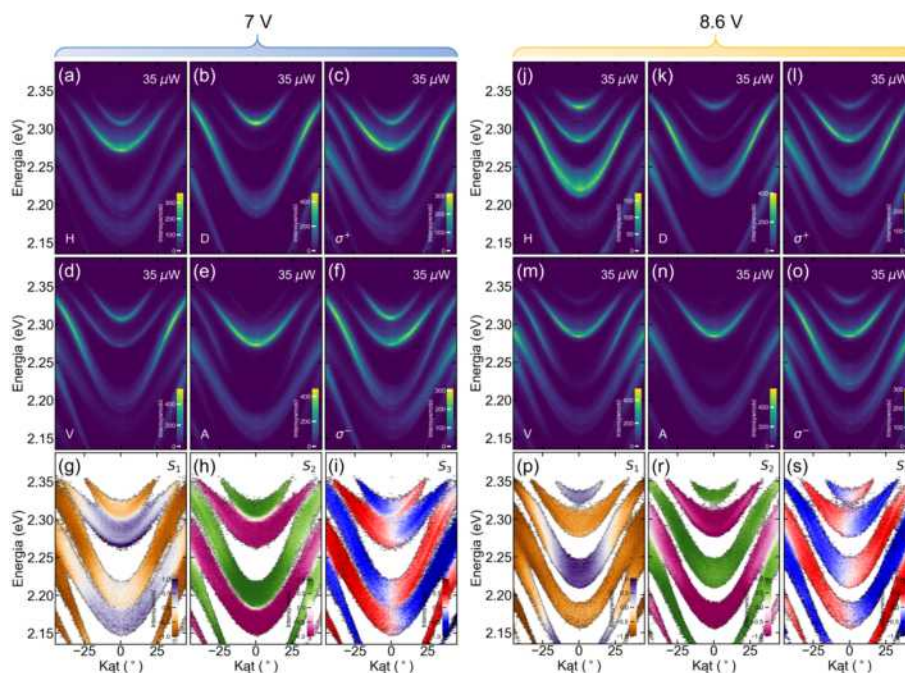
Rysunek 6.32: **Otwarcie się przerwy energetycznej w reżimie RD na widmach transmisji dla LCMC PEPI 30°.** Wybrane kąto-rozdzielone widma transmisji dla kilku napięć: (a–c) 3,6 V, (d–f) 4,2 V oraz (g–i) 4,9 V. Suma intensywności dla polaryzacji I_{σ^+} i I_{σ^-} na kąto-rozdzielonych widmach transmisji (a,d,g) oraz dla logarytmicznej skali intensywności (b,e,h). (c,f,i) Parametr Stokesa S_3 . (j) Zależność odstrojenia od przykładanego zewnętrznego napięcia.

6.10 LCMC PEPI 45°

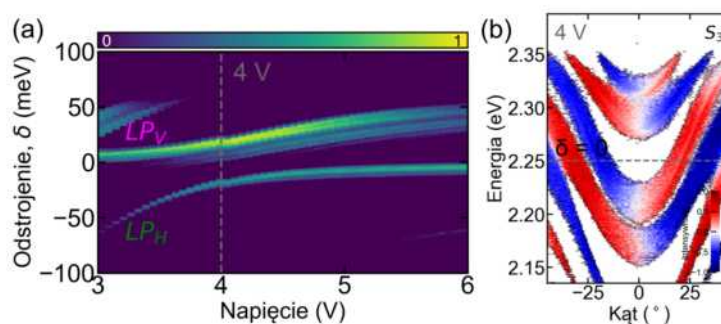
Ostatnią badaną mikrowędką ciekłokrystaliczną z perowskitem była próbka z porządkowaniem polimeru SE-130 pod kątem 45° (dokładny opis struktury próbki LCMC PEPI 45° znajduje się w tabeli 6.1). Według symulacji numerycznych wnęka z porządkowaniem pod kątem 45° powinna wykazywać największe rozszczepienie modów spolaryzowanych kołowo w reżimie RD.

Próbka była nieco gorszej jakości niż poprzednia (LCMC PEPI 30°), co objawiało się poszerzeniem spektralnym modów wnęki. Przykładowe, kąto-rozdzielone mapy fotoluminescencji rozdzielone polaryzacyjnie przedstawiono na rysunku 6.33 dla dwóch napięć 7 V i 8.6 V. W okolicy 8.6 V dla badanego miejsca na próbce otrzymano reżim sprzężenia spinowo-orbitalnego typu Rashba-Dresselhaus. Widma na rysunku 6.33a–i narysowane zostały dla wszystkich polaryzacji: horyzontalnej (H), wertykalnej (V) diagonalnej (D), antydiagonalnej (A), σ^+ , σ^- oraz dla trzech parametrów Stokesa S_1 , S_2 , S_3 . W tym przypadku osiągnięty reżim Rashba-Dresselhaus zaprezentowany na widmach fotoluminescencji występuje dla energii ok. 2,27 eV (otwarcie przerwy energetycznej - rysunek 6.33s).

Na innym miejscu na próbce zmierzono serię kąto-rozdzielonych widm fotoluminescencji w zależności od przykładanego napięcia w polaryzacji diagonalnej. Tak jak dla opisywanych wcześniej próbek, tak i w tym przypadku wykonano przekroje w kącie 0° i wykreślono zależność odstrojenia (względem energii dla jakiej wystąpiło rozszczepienie w reżimie Rashba-Dresselhaus) od przykładanego zewnętrznego napięcia (rysunek 6.34a). Miejsce osiągnięcia reżimu Rashba-Dresselhaus zaznaczono na wykresie szarą, przerywaną linią. Dla tego samego napięcia (4 V) przedstawiono



Rysunek 6.33: **Rozdzielone polaryzacyjnie widma fotoluminescencji próbki LCMC PE-PI 45°**. Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dla napięć: (a–i) 7 V oraz (j–s) 8.6 V przedstawione w polaryzacjach: (a,j) horyzontalnej, (d,m) wertykalnej, (b,k) diagonalnej, (e,n) antydiagonalnej, (c,l) σ^+ , (f,o) σ^- . Parametry Stokesa (g,p) S_1 , (h,r) S_2 i (i,s) S_3 .



Rysunek 6.34: **Otwarcie przerwy energetycznej w reżimie Rashba-Dresselhaus dla próbki LCMC PEPI 45°**. (a) Zmierzone widma fotoluminescencji przedstawiające zależność energii (odstrojenia) w $k = 0$ w funkcji przyłożonego napięcia dla polaryzacji diagonalnej. (b) Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji w reżimie RD dla polaryzacji S_3 .

obliczony parametr Stokesa S_3 na kątowo-rozdzielonej mapie i zaznaczono przerywaną linią zerową wartość odstrojenia ($\delta = 0$) (rysunek 6.34b).

Próbkę LCMC PEPI 45° poddano dalszym badaniom w celu obserwacji niezerowej krzywizny Berry'ego opisanej w kolejnym podrozdziale.

6.11 Krzywizna Berry'ego

Pojęcie tzw. fazy geometrycznej, czyli przesunięcia fazowego zależnego jedynie od geometrii ścieżki ewolucji danego stanu znajduje zastosowanie w różnych dziedzinach fizyki. Najbardziej znanym przykładem fazy geometrycznej, jest tzw. faza Berry'ego. Została ona odkryta przez Michaela Berry'ego, który dostrzegł niezależny od cechowania czynnik fazowy pojawiający się przy adiabatycznej zmianie parametrów Hamiltonianu wzdłuż zamkniętej krzywej.

Koncepcja faz geometrycznych znalazła szczególne zastosowanie w charakteryzacji właściwości topologicznych pasm w fizyce materii skondensowanej, gdzie analizowanym parametrem jest wektor falowy elektronu (dziury). Geometrię pasm charakteryzuje wielkość znana jako krzywizna Berry'ego. Faza Berry'ego zakumulowana w trakcie cyklicznej ewolucji po zamkniętej ścieżce w przestrzeni wektorów falowych jest całką krzywizny Berry'ego wewnątrz ograniczonej ścieżki. Koncepcję fazy Berry'ego można również rozszerzyć na układy fotoniczne.

W kryształach poziomy energetyczne elektronów są ułożone w pasma, a zachowanie elektronów w tych pasmach opisuje mechanika kwantowa. Krzywizna Berry'ego jest właściwością związaną z tymi pasmami, która charakteryzuje fazę geometryczną uzyskaną przez elektron podczas adiabatycznego przechodzenia przez zamkniętą pętlę w przestrzeni pędu (znanej również jako strefa Brillouina). Teraz, rozważając systemy fotoniczne, takie jak kryształy fotoniczne lub metamateriały, propagację fal świetlnych można również opisać za pomocą efektywnego podejścia do ośrodka. W takich układach światło zachowuje się podobnie do elektronów w pasmach energetycznych, a krzywiznę Berry'ego można zdefiniować również dla pasm fotonicznych.

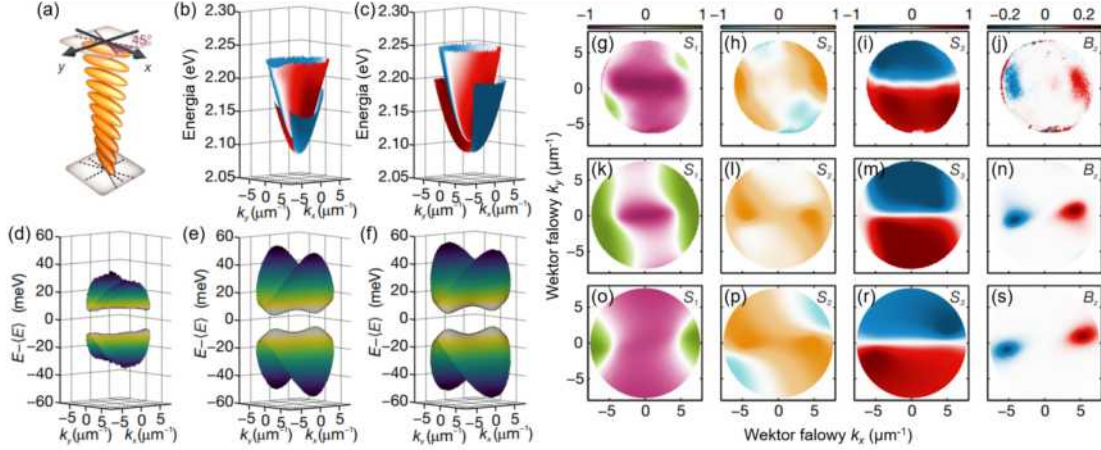
Krywizna Berry'ego wpływa na właściwości transportowe elektronów lub fotonów w tych układach. Powoduje występowanie ciekawych zjawisk, takich jak anomalny efekt Halla w układach elektronicznych i anomalne złamanie lub pojawienie się topologicznie chronionych stanów brzegowych w układach fotonicznych. Efekty te są związane z nietrywialną topologią struktury pasmowej, którą można scharakteryzować rozkładem krzywizny Berry'ego.

Wytworzenie polarytonowej krzywizny Berry'ego we wnękach optycznych jest trudnym zadaniem, ponieważ wymaga złamania symetrii i odwrócenia w czasie poprzez zewnętrzne pole magnetyczne działające na składową ekscytonową [247] lub niezerową aktywność optyczną fotonów [239]. Wykorzystanie wnęk ciekłokrystalicznych z porządkowaniem pod kątem molekuł ciekłego kryształu pozwoliło na zniesienie degeneracji w reżimie Rashba-Dresselhaus. Próbką LCMC PEPI 45° (rysunek 6.35a) posłużyła do obserwacji niezerowej krzywizny Berry'ego, gdzie zmierzono kątowo-rozdzieloną tomografię widm w reżimie RD - przed, w i powyżej otwarcia się przerwy energetycznej dla kilku różnych napięć. Dyspersje prezentujące reżim Rashba-Dresselhaus przedstawione są na rysunku 6.35b - doświadczenie i na rysunku 6.35c - model. Przedstawione wyniki są zaprezentowane w skali kolorystycznej dla parametru Stokesa S_3 . Efektywny Hamiltonian opisujący reżim

Rashba-Dresselhaus wraz z uwzględnieniem zniesienia degeneracji opisywany jest równaniem:

$$\hat{H}(k) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} \right) \hat{\sigma}_0 + 2\alpha k_y \hat{\sigma}_z + (\delta_x k_x^2 - \delta_y k_y^2) \hat{\sigma}_x + 2\delta_{xy} k_x k_y \hat{\sigma}_y + \frac{1}{2} \Delta_{HV} \hat{\sigma}_x + \frac{1}{2} \Delta_{AD} \hat{\sigma}_y \quad (6.9)$$

gdzie kolejne człony Hamiltonianu opisują efektywną masę, sprzężenie spin-orbita typu Rashba Dresselhaus, uogólnione rozszczepienie TE-TM, człon związany z napięciem i rozszczepienie wynikające z dodatkowej dwójłomności (TN).



Rysunek 6.35: **Niezerowa krzywizna Berry’ego we wnętrzu LC z dwuwymiarowym perowskitem.** (a) Schemat orientacji cząsteczek LC wewnątrz wnęki w skręconej konfiguracji nematycznej. Dyspersja modów polarytonowych uzyskana w doświadczeniu (b) i symulacji (c) macierzy Berremana. Skala kolorów oznacza składową parametru Stokesa S_3 . (d) Zmierzone pasma polarytonowe odjęte od ich średniej energii, kolejno: (e) symulacja macierzy Berremana i (f) rozwiązanie modelu analitycznego. (g–j) Polaryzacja zmierzona doświadczalnie i wynikający z tego dipol krzywizny Berry’ego pasma o niższej energii w porównaniu z (k–n) wynikami symulacji Berremana i (o–s) analitycznego modelu dwupoziomowego.

Analizowano dwa sąsiadujące ze sobą pasma energetyczne o mniejszej energii E_1 , oraz o większej E_2 . Różnicę energii pomiędzy modami o energiach: E_1 i E_2 uzyskaną z wyników doświadczalnych przedstawia rysunek 6.35d. Kolejne dwa panele przedstawione na rysunkach 6.35e,f są wynikami teoretycznymi z modelowania za pomocą macierzy Berremana i rozwiązaniami modelu analitycznego. Wyniki doświadczalne kolejnych parametrów Stokesa: S_1 , S_2 , S_3 w przestrzeni wektorów falowych zaprezentowane są na rysunkach 6.35g-i oraz dipol krzywizny Berry’ego (B_z) (rysunek 6.35j) obliczony za pomocą równania:

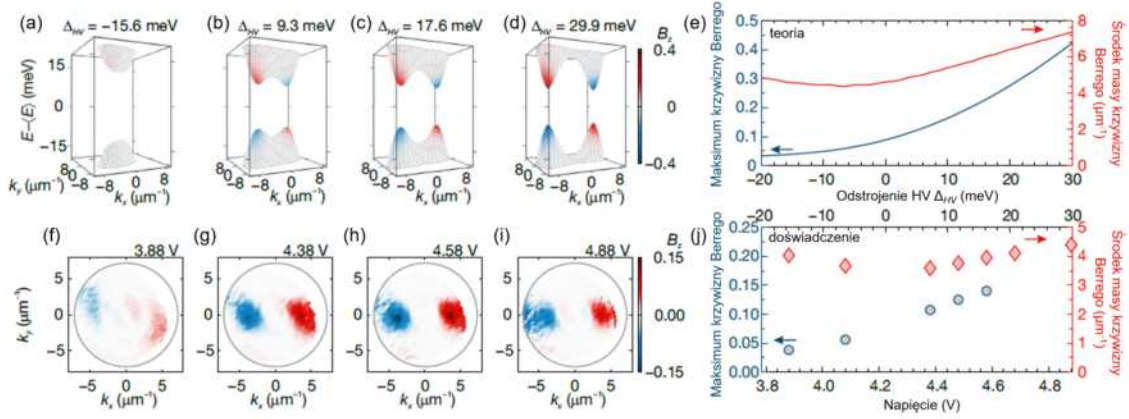
$$B_z = \frac{1}{2} \sin \left(\partial_{k_x} \Theta \partial_{k_y} \Psi - \partial_{k_y} \Theta \partial_{k_x} \Psi \right), \quad (6.10)$$

gdzie Θ i Ψ są to współrzędne sferyczne odwzorowujące wektory Stokesa. Opisane są poniższymi równaniami:

$$\Theta(k) = \arccos S_3(k) \quad (6.11)$$

$$\Psi(k) = \arctg \frac{S_2(k)}{S_1(k)} \quad (6.12)$$

Kolejne panele na rysunkach 6.35k-n oraz rysunkach 6.35o-s przedstawiają wyniki symulacji za pomocą macierzy Berremana i rozwiązania modelu analitycznego. Widać dobrą zgodność otrzymanych wyników doświadczalnych z modelami teoretycznymi. Przedstawiono również niezerowy parametr S_2 , który w reżimie Rashba-Dresselhaus dla typowej wnęki ciekłokrystalicznej nie pojawia się. To pokazuje, że możliwe jest odwzorowanie teoretyczne zachowania w układzie zbadane doświadczalnie. Symulacje wykonał dr M. Król.



Rysunek 6.36: **Elektryczne strojenie polarytonowej krzywizny Berry’ego.** (a–d) Obliczona dyspersja modów wnękowych (wartości energii odjęte od ich średniej) z B_z zaznaczoną pseudokolorową skalą z modelu analitycznego dla rosnącego strojenia H-V Δ_{HV} . (e) Uzyskana wartość maksymalna i położenie środka masy B_z w przestrzeni odwrotnej dla zmiennego strojenia H-V. (f–i) Doświadczalny rozkład B_z dla modu o niższej energii ze wzrostem napięcia. (j) Doświadczalnie zmierzona maksymalna wartość położenia środka ciężkości B_z i B_z w zależności od przyłożonego napięcia.

Analogiczny pomiar transmisji mikrownęki ciekłokrystalicznej LCMC PEPI 45° z perowskitem i analiza występowania dipoli krzywizny Berry’ego została przeprowadzona dla kilku napięć (w zakresie 3,88 V–4,88 V) w okolicy reżimu Rashba-Dresselhaus. Elektryczne strojenie krzywizną Berry’ego (B_z) zarówno teoretycznie jak i doświadczalnie przedstawiono na rysunkach 6.36a-d oraz rysunkach 6.36f-i. Przy napięciu 3,88 V (rysunek 6.36f), odpowiadającym odstrojeniu ujemnemu, obserwowana wartość krzywizny Berry’ego jest niska, ale szybko rośnie dla wyższych napięć, kiedy odstrojenie Δ_{HV} staje się dodatnie (rysunek 6.36g). Dalszy wzrost przyłożonego napięcia przesunęło położenie maksimum B_z w stronę wyższych wektorów falowych w przestrzeni odwrotnej aż do granicy apertury numerycznej obiektywu (rysunek 6.36h,i). Wyznaczone doświadczalnie położenie i wartość polarytonowej krzywizny Berry’ego podsumowuje rysunek 6.36j, który dobrze zgadza się z przewidywaniami teoretycznymi z rysunku 6.36e i pokazują elektryczną przestrajalność geometrii pasma w opisywanym układzie. Polarytonową, niezerową krzywiznę Berry’ego w układzie wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem można dostrajać w sposób ciągły za pomocą przykładania zewnętrznego napięcia do ośrodka, a nie pola magnetycznego lub temperatury [136].

Obserwacja krzywizny Berry’ego w fotonice i fizyce ciała stałego jest konsekwencją fazy geometrycznej uzyskiwanej przez elektrony lub fotony podczas przechodzenia po zamkniętej trajektorii w przestrzeni pędów. Odgrywa kluczową rolę w zrozumieniu właściwości topologicznych, zjawisk transportu i pojawiania się nowych stanów

Tabela 6.2: Wartości rozszczepienia w reżimie Rashba-Dresselhaus dla przekrojów w kącie 0° .

Próbka - mikrownęka	LCMC PEPI	LCMC PEPI 0°	LCMC PEPI 30°	LCMC PEPI 45°
Rozszczepienie	17 meV	0 meV	29 meV	34 meV

optycznych lub elektronicznych w tych układach.

6.12 Podsumowanie

Zaprezentowano nowatorską architekturę wnęki fotonicznej z dwuwymiarowym perowskitem wbudowanym w ośrodek silnie dwójłomny. Medium wypełniającym mikrownękę był nematyczny ciekły kryształ, którego początkową orientację można dowolnie wyróżnić, poprzez różne sposoby przygotowania warstw porządkujących. W pierwszym kroku osiągnięto reżim silnego sprzężenia światło-materia pomiędzy ekscytonami perowskitu, a fotonami wnękowymi, w elektrycznie przestrajalnej mikrownęce w temperaturze pokojowej, z rozszczepieniem Rabiego rzędu 100 meV. Zademonstrowano jak silna dwójłomność pochodząca z ciekłego kryształu, indukowana zewnętrznym napięciem, powoduje zmianę energii polarytonów ekscytonowych. Tym samym dostraja polarytony do reżimu Rashba-Dresselhaus (SOC), otwiera nowe perspektywy w projektowaniu nieliniowych urządzeń optoelektronicznych.

Zauważono, że obniżona symetria struktury wnęki otwiera przerwę energetyczną w punktach diabolicznych na zależności dyspersyjnej polarytonów. Poprzez zmianę kąta uporządkowania warstw polimeru we wnęcie, możliwe było zniesienie degeneracji w reżimie Rashba-Dresselhaus (Tabela 6.2). Pozwala to zaprojektować lokalnie niezerowe krzywizny Berry’ego, które można kontrolować za pomocą przyłożonego zewnętrznego napięcia, co wcześniej było możliwe jedynie przy użyciu zewnętrznych pól magnetycznych lub zmian temperatury [239]. Proponowany schemat uzyskania niezerowej krzywizny Berry’ego można również zastosować w układach czysto fotonicznych, takich jak wnęki LC zawierające barwniki organiczne [258], ale tutaj dodatkowo wprowadzony został reżim silnego sprzężenia. Badania te podejmują kroki w kierunku połączenia polarytonowych technologii spinoptronicznych z elektroniką w temperaturze pokojowej, gdzie nietrywialne właściwości geometryczne dyspersji polarytonowej można łatwo dostroić za pomocą przyłożonego napięcia.

Rozdział 7

Przełączanie kondensatów polarytonowych i tworzenie chiralnej emisji we wnętrzu ciekłokrystalicznej z CsPbBr_3

7.1 Wprowadzenie

Konstrukcja urządzeń, które pozwalają na kontrolę stanu polaryzacji emitowanego światła jest jednym z podstawowych celów nanofotoniki. W szczególności oddziaływania spinowo-orbitalne można wykorzystać do sprzężenia polaryzacji (spinu) fotonu z kierunkiem jego propagacji [240]. Szczególnie interesujące są intensywnie rozwijane dziedziny w ostatnim czasie, które wykorzystują oddziaływania światła z materią i technologię kwantową do urządzeń pracujących ze światłem chiralnym [259, 260, 261]. Chiralność emitowanego światła można wyindukować na wiele różnych sposobów, m.in. poprzez narzucenie asymetrycznej konstrukcji [262, 263], wykorzystanie metamateriałów [259] i cholesterycznych ciekłych kryształów [264]. Lasowanie w strukturach z wykorzystaniem chiralnych cząsteczek organicznych może wykazywać niezerowy stopień polaryzacji kołowej emitowanego światła [265, 266]. Wnęki ciekłokrystaliczne [101] wykazują spinowo-orbitalne sprzężenie typu Rashba Dresselhaus, gdzie wiązki światła wychodzącego z wnęki są spolaryzowane kołowo. Połączenie unikalnych własności emisyjnych i ekscytonowych perowskitu z wnęką ciekłokrystaliczną [251] oraz wprowadzenie własności nieliniowych [147] do układu pozwoli na przyszłe implementowanie urządzenia w zastosowaniach do kwantowego przetwarzania informacji. Nieliniowa odpowiedź wynikająca z silnego sprzężenia światła z materią pozwala na powstanie kondensatów polarytonowych w układzie. Zaletą wnęki ciekłokrystalicznej jest to, że poprzez przykładane zewnętrzne napięcie zmienia ułożenie molekuł we wnętrzu, a tym samym energię modów fotonowych w układzie. Zachowanie to można wykorzystać w przełączaniu emisji światła (kondensatów polarytonowych) z perowskitu umieszczonego wewnątrz mikrownęki. W literaturze istnieje kilka prac o przełączaniu emisji kondensatów polarytonowych, m.in. elektryczne przełączanie we wnętrzu na bazie studni kwantowej $\text{AlGaAs}/\text{AlAs}/\text{GaAs}$ [267], elektryczny przełącznik tranzystora na bazie kondensatu polarytonowego w studiach kwantowych $\text{AlGaAs}/\text{AlAs}/\text{GaAs}$ [268], w pełni optyczny na bazie studni kwantowych z $\text{GaAs}/\text{AlAs}/\text{InGaAs}$ [85] oraz w pełni optyczny tranzystor

na materiałach organicznych w temperaturze pokojowej [80]. W pełni optyczne przełączanie kondensatów polarytonowych również zaproponowano na mikrodrutach z perowskitu CsPbBr_3 [269].

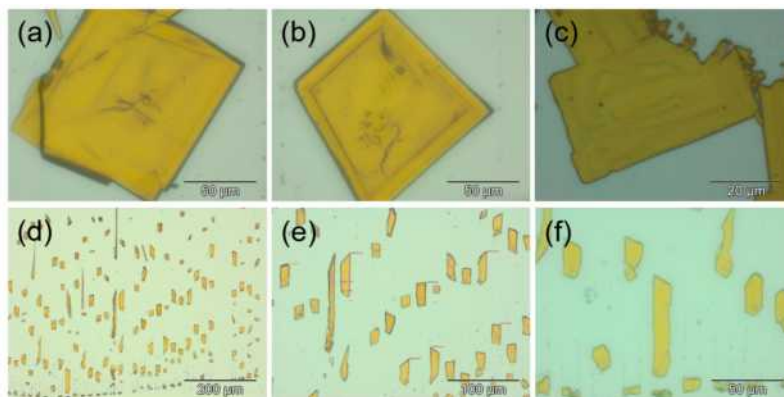
W niniejszym rozdziale zaprezentowano wprowadzenie nieorganicznych monokryształów perowskitu CsPbBr_3 do mikrownęki wypełnionej dwójłomnym ciekłym kryształem. Zademonstrowano reżim silnego sprzężenia światło-materia i emisję z kondensatu polarytonowego w temperaturze pokojowej. Dzięki strojeniu napięciem anizotropii ciekłego kryształu istnieje możliwość kontroli spinowo spolaryzowanych modów polarytonowych za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego [251]. Ponadto, dzięki dwójłomnemu ośrodkowi LC, mody wnekowe mogą być sprzężone ze sobą uzyskując fotoniczne sprzężenie spinowo-orbitalne Rashba-Dresselhaus [101]. Pozwala to na obserwację emisji światła spolaryzowanego liniowo z kondensatu polarytonowego lub rozsuniętą w wektorze falowym fotoluminescencję z dwóch kołowo spolaryzowanych wiązek, które wychodzą z wnekki pod różnymi kątami (chiralna emisja). Ponadto wykorzystano zmianę progu kondensacji polarytonowej między różnymi reżimami w celu włączenia lub wyłączenia kondensatu zewnętrznym polem elektrycznym (przełączanie ON/OFF). Skonstruowano w ten sposób urządzenie emitujące jednocześnie dwie chiralne wiązki światła (kołowo spolaryzowane kondensaty polarytonowe) oraz elektrooptyczny przełącznik światła wykorzystujący zmienne progi kondensacji polarytonowej w zależności od przykładanego zewnętrznego napięcia.

Wyniki przedstawione w tym rozdziale zostały opisane w publikacji naukowej: K. Łempicka-Mirek, i inni "Electrical switching of a chiral lasing from polariton condensate in a Rashba-Dresselhaus regime" arXiv:2211.11852v1 (2022) [147]

7.2 Struktura urządzenia - wnekka ciekłokrystaliczna z CsPbBr_3

Do wnekki ciekłokrystalicznej (opisanej szerzej w poprzednich rozdziałach) wprowadzono monokryształy nieorganicznego perowskitu CsPbBr_3 zsyntezowane za pomocą metody mikroprzepły (więcej w rozdziale: 2. Synteza i charakteryzacja perowskitów). Hodowanie mikrokryształów odbywało się w specjalnie przygotowanych szablonych z PDMS o wysokości $2\text{ }\mu\text{m}$ i szerokości $180\text{ }\mu\text{m}$ oraz o wysokości 500 nm i szerokości $15\text{ }\mu\text{m}$ bezpośrednio na lustrach dielektrycznych. Zdjęcia wykrystalizowanych perowskitów zostały przedstawione na rysunku 7.1. Metodę syntezy monokryształów w szablonych w momencie przygotowywania próbek rozwijano w ośrodku naukowym CNR Nanotec Lecce, gdzie autorka pracy przygotowywała próbki wraz z dr Luisą De Marco. W późniejszym czasie metodę zoptymalizowano, skutkiem czego obecnie powstają bardzo dobrej jakości mikrodruty przedstawione w rozdziałach 2 i 3. Użyte monokryształy CsPbBr_3 do integracji we wnekę ciekłokrystaliczną charakteryzowały się wydajnym, jednorodnym i trwałym świeceniem w temperaturze pokojowej. Na defektach perowskitu można nawet uzyskać laserowanie na samym kryształ. Wiele obszarów na kryształach miało płaską, jednorodną powierzchnię, która idealnie nadawała się do badań fotoluminescencji.

Przygotowano dwa rodzaje mikrownek ciekłokrystalicznych z nieorganicznym perowskitem, z różnymi wysokościami kryształów określonymi przez szablony z PDMS. Na pojedyncze, wykrystalizowane monokryształy perowskitu na dolnym



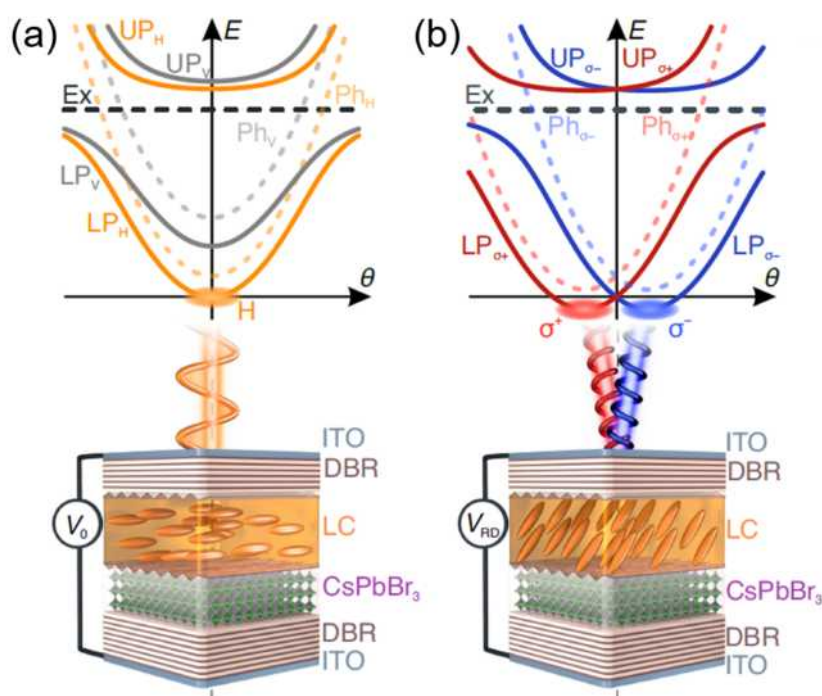
Rysunek 7.1: **Monokryształy CsPbBr₃**. Zdjęcia z mikroskopu optycznego przedstawiające monokryształy perowskitu nieorganicznego CsPbBr₃ krystalizowane w różnych templatach o wysokości (a–c) 2 μm oraz (d–f) 500 nm.

zwierciadle dielektrycznym nawirowano metodą powlekania obrotowego 60 nm ochronnej warstwy PMMA (z 3% roztworu PMMA w anizolu). Na górne lustro rozprowadzono warstwę polimeru SE-130. Oba lustra dielektryczne z polimerami poddano równoległemu porządkowaniu. Dolne lustro dielektryczne składa się z 8 par warstw SiO₂/TiO₂, natomiast górne - 6 par SiO₂/TiO₂. Dla obu zwierciadeł maksymalny współczynnik odbicia jest dla długości fali światła 530 nm.

Lustra dielektryczne złożono i wypełniono dwójłomnym ciekłym kryształem (o współczynniku załamania światła $\Delta n = 0,3383$ przy długości fali $\lambda = 636$ nm [270]). Uzyskane wnęki miały grubość kilku mikrometrów. Do elektrod indowo-cynowych (ITO) w mikrownęce zostały dolutowane druty miedziane i połączone do generatora napięcia. Poprzez wprowadzone zewnętrzne napięcie molekuly ciekłego kryształu zmieniają swoją orientację w płaszczyźnie $z - x$. Tym samym możliwe jest modulowanie efektywnym współczynnikiem załamania światła w mikrownęce osiągając w ten sposób strojenie modów polarytonowych uzyskanych w wyniku oddziaływania ekscytonów z CsPbBr₃ a fotonem wnękowym.

Schemat mikrownęki (urządzenia) przedstawiono na rysunku 7.2. Monokryształy nieorganicznego perowskitu zostały umieszczone pomiędzy dwoma zwierciadłami Bragga. Bez zewnętrznego pola elektrycznego (rysunek 7.2a) optycznie anizotropowe cząsteczki ciekłego kryształu wyróżniają mody wnęki fotonicznej spolaryzowane poziomo (H) - horyzontalnie i pionowo (V) - wertykalnie. Mody wnęki fotonicznej złożonej jedynie z dwóch zwierciadeł dielektrycznych wykazują paraboliczną zależność dyspersji od kąta emisji θ i wektora falowego padającego światła w płaszczyźnie wnęki $k_{||} = E_{\text{Ph}_{H/V}}/(\hbar c) \sin \theta$, wykreślone liniami przerywanymi na rysunku 7.2a. W reżimie silnego sprzężenia mody wnękowe mieszają się z rezonansem ekscytonowym (Ex) w perowskicie, tworząc górne (UP_{H/V}) i dolne (LP_{H/V}) mody polarytonowe. Przy pobudzeniu laserem impulsowym wnęki z perowskitem, polarytony ekscytonowe mogą tworzyć kondensat polarytonowy, które zajmują dolną część relacji dyspersyjnej modu spolaryzowanego horyzontalnie.

W zależności od napięcia elektrycznego przyłożonego do elektrod ITO, można obrócić molekuly ciekłego kryształu w jednym kierunku. Zmienia to efektywny współczynnik załamania światła dla polaryzacji poziomej, która wpływa na energię modów spolaryzowanych horyzontalnie, przy czym mody spolaryzowane wertykalnie nie zmieniają swojej energii, są stacjonarne. W szczególności taka przestrajalność mo-



Rysunek 7.2: **Ciekłokrystaliczny laser polarytonowy w mikrownęce dielektrycznej.** Schemat urządzenia i odpowiadająca mu zależność dyspersji modów polarytonowych w dwóch reżimach. (a) Bez zewnętrznego napięcia V_0 wyróżnia się anizotropia ciekłego kryształu (LC). Mody spolaryzowane H i V, z kondensacją polarytonową występującą w minimum pasma spolaryzowanego horyzontalnie. (b) Z zewnętrznym napięciem V_{RD} odpowiadającym reżimowi sprzężenia spinowo-orbitalnego Rashba-Dresselhaus relacja dyspersji składa się z dwóch kąto-rodzielonych modów spolaryzowanych kołowo. Kondensacja polarytonowa zachodzi jednocześnie na dwóch zdegenerowanych minimach relacji dyspersji. Rysunek: dr M. Król.

że prowadzić do sytuacji, w której dwa mody węgkowe z prostopadłymi polaryzacjami są bliskie degeneracji. W konkretnej sytuacji, gdy oba mody mają przeciwną parzystość, a pojawia się optyczne sprzężenie spinowo-orbitalne Rashby-Dresselhausa między modami [101] z charakterystycznym rozszczepieniem spolaryzowanym kołowo (rysunek 7.2b). Relację dyspersji modów węgki fotonicznej w tym reżimie (oznaczoną liniami przerywanymi na rysunku 7.2b) można opisać efektywnym Hamiltonianem:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{RD}} = \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m} - 2\alpha k_y \hat{\sigma}_z, \quad (7.1)$$

gdzie m jest efektywną masą modów węgkowych, α jest współczynnikiem sprzężenia spin-orbita typu Rashba-Dresselhaus i $\hat{\sigma}_z$ jest to trzecia macierz Pauliego. Pojawiają się zatem dwie krzywe dyspersyjne o przeciwnych polaryzacjach kołowych i minimach pod przeciwnymi, niezerowymi kątami emisji.

W reżimie silnego sprzężenia pojawiające się mody polarytonowe można opisać efektywnym Hamiltonianem [271]:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{SC}} = \begin{pmatrix} E_{\text{Ex}} & 0 & \frac{\hbar}{2}\Omega_{\text{R}} & 0 \\ 0 & E_{\text{Ex}} & 0 & \frac{\hbar}{2}\Omega_{\text{R}} \\ \frac{\hbar}{2}\Omega_{\text{R}} & 0 & \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m} - 2\alpha k_y & 0 \\ 0 & \frac{\hbar}{2}\Omega_{\text{R}} & 0 & \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m} + 2\alpha k_y \end{pmatrix}, \quad (7.2)$$

gdzie $\hbar\Omega_{\text{R}}$ określa siłę sprzężenia ekscyton-foton.

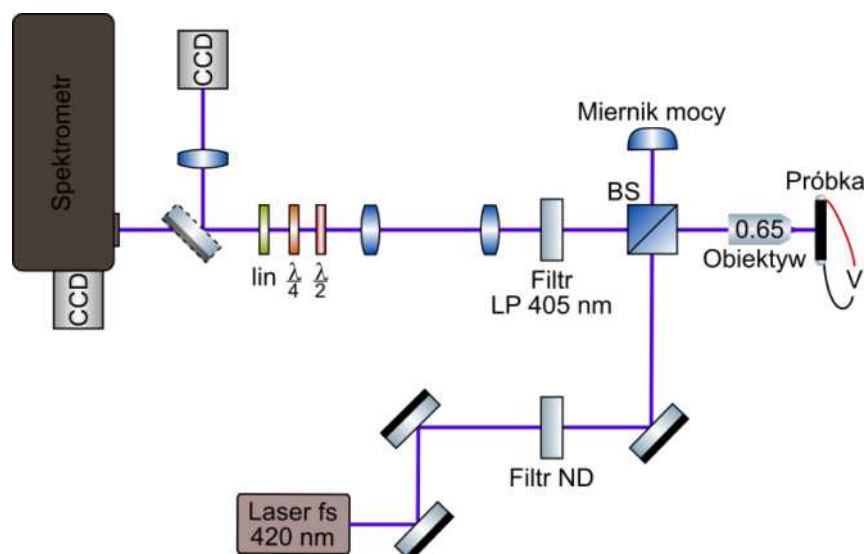
7.3 Układ doświadczalny

Widma fotoluminescencji uzyskano przy pobudzaniu próbek nierezonansowo laserem impulsowym o długości fali światła 420 nm (2,95 eV), długości impulsu 150 fs, o częstotliwości repetycji 5 kHz. Padająca wiązka laserowa skupiana była na próbce przy użyciu obiektywu mikroskopu 50× o aperturze numerycznej $NA = 0,65$. Emisja światła wychodzącego z próbki była zbierana w konfiguracji odbiciowej. Rozdzielczość kątową sygnału emisji uzyskano przez zobrazowanie płaszczyzny Fouriera obiektywu na szczeliny wejściowej spektrometru wyposażonego w kamerę CCD. Dodatkowo przed wejściem do spektrometru ustawiono układ polaryzacyjny składający się z polaryzatora liniowego, półfalówki i ćwierćfalówki, dzięki którym możliwe było odseparowanie widm o zadanej polaryzacji podczas pomiaru na spektrometrze. Układ doświadczalny wykorzystywany w pomiarach w tym rozdziale pracy został przedstawiony na rysunku 7.3.

Do dolutowanych kabli miedzianych do elektrod z ITO we wnęce ciekłokrystalicznej z perowskitem przykładano zewnętrzne napięcie. Sterowanie molekułami ciekłego kryształu przeprowadzono za pomocą fali prostokątnej o częstotliwości 1 kHz i zmiennej amplitudy ustawionej na generatorze.

7.4 Reżim silnego sprzężenia światło-materia

Aby zademonstrować reżim silnego sprzężenia między ekscytonem perowskitu a modelem węgkowym, zbadano obszary zawierające grube monokryształy CsPbBr_3 ,

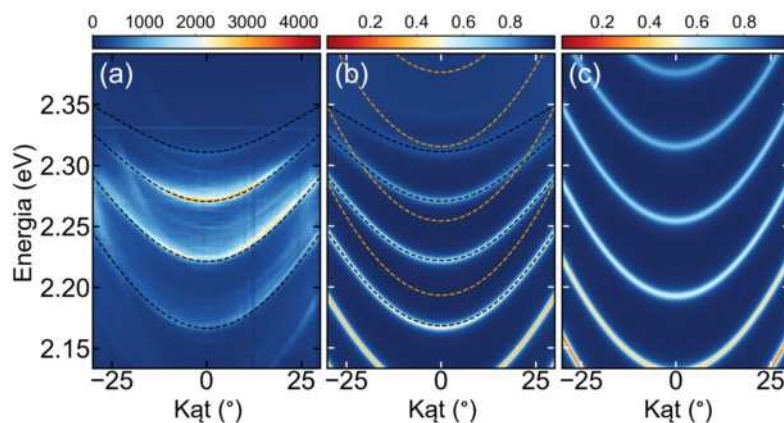


Rysunek 7.3: Układ doświadczalny do pomiarów wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem CsPbBr_3 .

utworzone za pomocą szablonu z PDMS o wysokości mikrokanalu $2\ \mu\text{m}$. Rysunek 7.4a przedstawia widmo fotoluminescencji z rozdzielczością kątową zebrane przy mocach pobudzenia (laserem impulsowym) znacznie poniżej progu kondensacji. Ze względu na dużą grubość monokryształu perowskitu widma emisyjne składają się z wielu modów. Reżim silnego sprzężenia można zaobserwować na podstawie krzywizny obserwowanych modów. Mod o najniższej energii ($2,167\ \text{eV}$ przy padaniu normalnym) wykazuje paraboliczną zależność dyspersji względem kąta obserwacji. Jest to oczekiwane zachowanie dla modu czysto fotonowego, lub polarytonowego, w którym energia odstrojenia od ekscytonu jest znacznie wyższa niż siła sprzężenia. W przypadku modów o wyższej energii efektywna masa wyraźnie wzrasta. Dla najwyższego modu energetycznego widocznego w emisji ($2,311\ \text{eV}$) zależność dyspersji wykazuje znacznie wyższą masę efektywną, wynikającą z zachowania antyprzecięcia z przejściem ekscytonowym ($2,4\ \text{eV}$). W wyniku dużej absorpcji [272] perowskitu przy energiach bliskich i powyżej linii ekscytonu, w emisji nie obserwuje się górnych gałęzi polarytonowych.

Zaobserwowane doświadczalnie dyspersje modów polarytonowych są w pełni zgodne z symulacjami numerycznymi. Odpowiedź optyczna warstwowej, optycznie anizotropowej struktury została obliczona metodą macierzy Berremana. Rysunek 7.4b przedstawia symulowany współczynnik odbicia od perowskitu o grubości $4.95\ \mu\text{m}$ zamknięty między dwoma zwierciadłami dielektrycznymi złożonymi z $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ przy użyciu wspomnianej metody. Do symulacji warstwy perowskitu, wykorzystano funkcję dielektryczną wyodrębnioną z danych z publikacji [273]. Minima współczynnika odbicia w symulowanych widmach odpowiadają modom polarytonowym w strukturze. Ich położenie zostało dopasowane i naniesione na zdjęcie wyników fotoluminescencji na rysunku 7.4a za pomocą czarnej przerywanej linii. Symulowana dyspersja dokładnie odwzorowuje dane eksperymentalne.

Aby pokazać, że obserwowane dyspersje modów można uznać za wynik silnego sprzężenia między ekscytonem w kryształ perowskitu a modem wnękowym, wykonano dodatkowe symulacje numeryczne. Parametry funkcji dielektrycznej perowskitu pozwalają na usunięcie rezonansu ekscytonowego w strukturze. Symulacje prze-



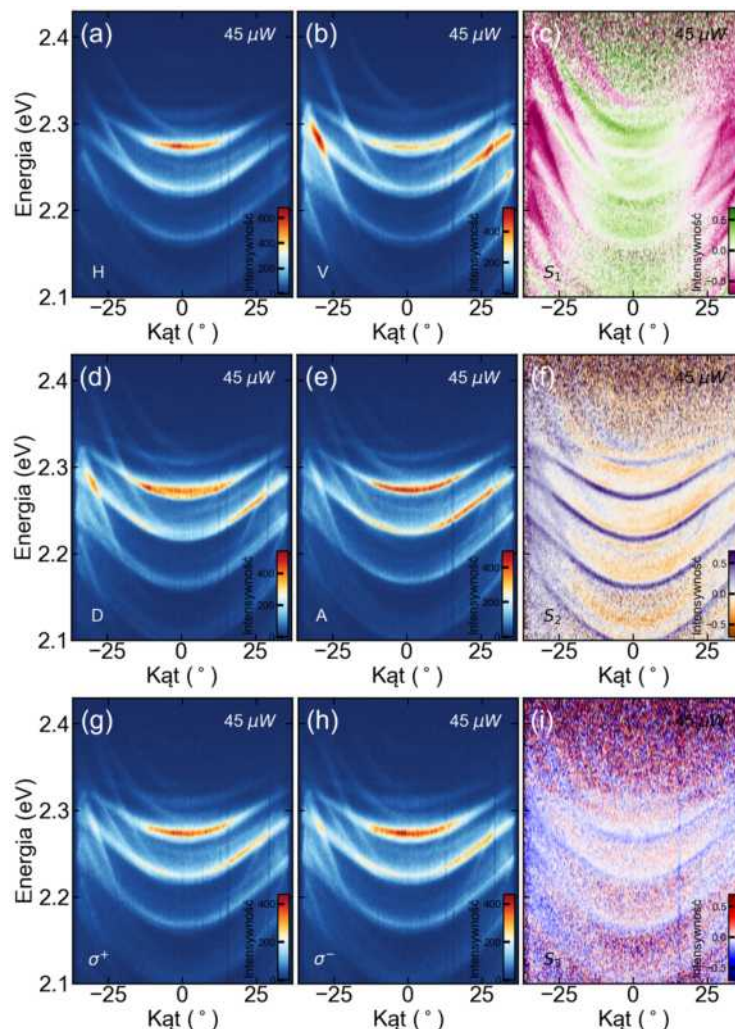
Rysunek 7.4: **Reżim silnego sprzężenia w mikrownęce z monokryształami CsPbBr₃.** (a) Kątowo-rozdzielone widma emisji z mikrownęki dielektrycznej z nieorganicznym perowskitem. Czarne przerywane linie oznaczają modelowaną zależność dyspersji widma przedstawionego w (b). (b) Symulowany współczynnik odbicia od wnęki z perowskitem. Pomarańczowe, kropkowane linie oznaczają tryby fotonowe w pustej wnęcie, a czarne, przerywane linie przedstawiają wyniki symulacji z modelu sprzężonych oscylatorów. (c) Symulowane odbicie dla analogicznej wnęki z perowskitem, ale bez rezonansu ekscytonowego.

przebiegły dla takiej wnęki pozbawionej rezonansu ekscytonowego przedstawiono na rysunku 7.4c. Zgodnie z przewidywaniami widmo składa się z szeregu parabolicznych trybów fotonowych we wnęcie. Ich relacja dyspersji może być wykorzystana w modelu sprzężonych oscylatorów do mieszania się z ekscytonem, aby uzyskać dyspersję polarytonów ekscytonowych. Niższe gałęzie polarytonowe wynikające z czterech niezależnych modeli oscylatorów 2×2 z rezonansem ekscytonowym przy 2,4 meV i kolejnymi trybami wnęki przedstawiono na rysunku 7.4b - oznaczone czarnymi przerywanymi liniami. Wyniki teoretyczne bardzo dobrze przekrywają się z widmami doświadczalnymi. Obliczona siła sprzężenia dla opisywanego przypadku wynosi $\hbar\Omega_R = 76.4$ meV. Dopasowanie teoretyczne do wyników doświadczalnych wykonał dr M. Król.

7.5 Kondensacja polarytonowa we wnęcie ciekłokrystalicznej z perowskitem

Obecność reżimu silnego sprzężenia między ekscytonami perowskitu CsPbBr₃ a fotonami wnękowymi pozwala na badanie zjawisk nieliniowych w układzie. Doświadczenie przeprowadzono na perowskitach wykrystalizowanych w szablonach o wysokości 2 μm . Rysunek 7.5 przedstawia kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji polarytonów ekscytonowych poniżej progu kondensacji bez przykładanego zewnętrznego napięcia. Widma zostały zaprezentowane dla polaryzacji: liniowych - horyzontalnej (H) i wertykalnej (V) (rysunek 7.5a,b); diagonalnych: diagonalnej (D) i antydiagonalnej (A) (rysunek 7.5d,e) oraz kołowych: σ^+ i σ^- (rysunek 7.5g,h). Ponadto przedstawiono widma ukazujące obliczone parametry Stokesa dla wspomnianych polaryzacji, S_1 , S_2 , S_3 (rysunek 7.5c,f,i). Kryształy we wnęcie ułożone są w taki sposób, że wyróżniają polaryzację diagonalną i antydiagonalną, co wyraźnie jest widoczne na obliczonym widmie parametru Stokesa S_2 (rysunek 7.5gf). Na widmach oprócz

modów polarytonowych obecne są mniej widoczne (w tle) mody fotonowe, które nie są sprzężone z rezonansem ekscytonowym z perowskitu. Charakteryzują się inną krzywizną i są obecne na widmach fotoluminescencji powyżej energii ekscytynu. Pochodzą z obszaru spoza perowskitu, gdyż oświetlane miejsce prawdopodobnie obejmowało zarówno miejsce na materiale jak i poza nim.

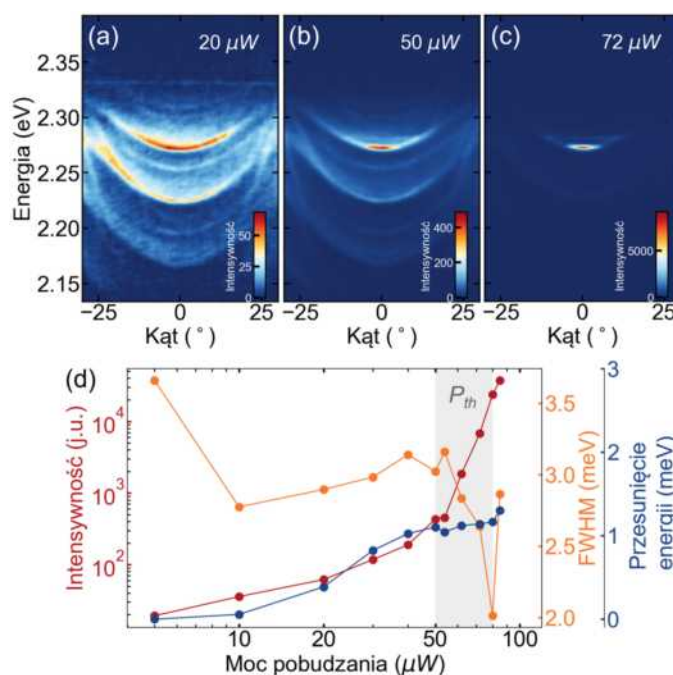


Rysunek 7.5: **Rozdzielone polaryzacyjnie polarytony ekscytonowe we wnęce ciekłokrystalicznej z CsPbBr₃.** Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dolnych modów polarytonowych kolejno dla polaryzacji: (a) horyzontalnej, (b) wertykalnej, (d) diagonalnej, (e) antydiagonalnej, (g) σ^+ , (h) σ^- i dla obliczonych parametrów Stokesa: (c) S_1 , (f) S_2 oraz (i) S_3 poniżej progu kondensacji polarytonowej.

Widma fotoluminescencji w zależności od mocy pobudzania wykonano dla polaryzacji diagonalnej, w nieco węższym zakresie spektralnym (w porównaniu do widm z rysunku 7.5). Rysunek 7.6 przedstawia kondensację polarytonową we wnęce ciekłokrystalicznej z perowskitem, bez przykładanego zewnętrznego napięcia. Przy niskich mocach nierezonansowego pobudzania impulsowego (2,95 eV, czas trwania impulsu 150 fs) emisja wyświeca z modów polarytonowych, jak przedstawiono na widmach fotoluminescencji z rozdzielczością kątową na rysunku 7.6a. Wraz ze wzrostem mocy pobudzania emisja koncentruje się na dole relacji dyspersji (rysunek 7.6b–c), która odpowiada emisji przy normalnym kącie do płaszczyzny wnęki. Obserwowana zależność intensywności emisji, szerokość połówkowa oraz przesunięcie energii (zmiana

7.5. KONDENSACJA POLARYTONOWA WE WNEŹCE CIEKŁOKRYSTALICZNEJ Z PEROWSKITEM

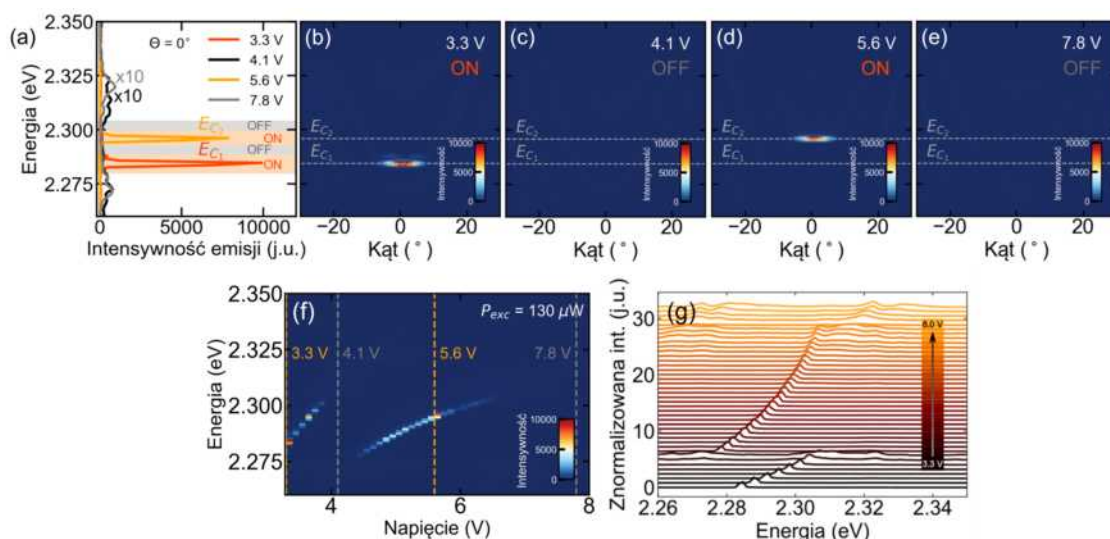
energii w stronę krótkich fal światła) w miarę wzrostu mocy pobudzania - przedstawiona na rysunku 7.6d - jest zgodna z typowym zachowaniem przy tworzeniu się kondensatu polarytonowego [75]. Nieco przed osiągnięciem progu kondensacji polarytonowej FWHM wykazuje lekkie poszerzenie z powodu oddziaływań polaryton-polaryton [274]. Po przekroczeniu progu kondensacji polarytonowej szerokość połówkowa gwałtownie maleje z 3,2 meV do 2 meV. Powyżej progu ponownie wartość FWHM rośnie, a przyczyną może być dekoherencja wywołana przez wzajemne oddziaływania polarytonów [274, 71] jak i również różna lokalizacja modów kondensatu polarytonowego [75]. Kolejnym dowodem potwierdzającym obecność kondensatu polarytonowego jest przesunięcie energii modu polarytonowego, a w rezultacie kondensatu polarytonowego ku krótkim długościom fali światła w miarę wzrostu mocy pobudzania. Przyczyną są oddziaływania odpychające pomiędzy polarytonami. Powyżej progu kondensacji, 72 μW , intensywność emisji nieliniowo rośnie. Wzrost energii emisji wraz z mocą pobudzania można interpretować jako wynik oddziaływań polaryton-polaryton pochodzących z ekscytonowego składnika polarytonu. Wyniki przedstawione na rysunku 7.4a pochodzą z tej samej próbki co na rysunku 7.6, ale z innego miejsca (tzn. mikrownęka jest przygotowywana w strukturze klinu, więc grubość i energia modów w różnych miejscach mogą się nieznacznie różnić).



Rysunek 7.6: **Kondensacja polarytonowa w mikrownęce ciekłokrystalicznej z nieorganicznym perowskitem CsPbBr_3 .** (a–c) Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dolnych modów polarytonowych (a) poniżej, (b) w i (c) powyżej progu kondensacji polarytonowej. (d) Intensywność emisji polarytonowej, FWHM (szerokość połówkowa w połowie wysokości piku) i przesunięcie energii wraz ze zwiększającą się mocą pobudzania.

7.6 Strojony kondensat polarytonowy – przełączanie ON/OFF

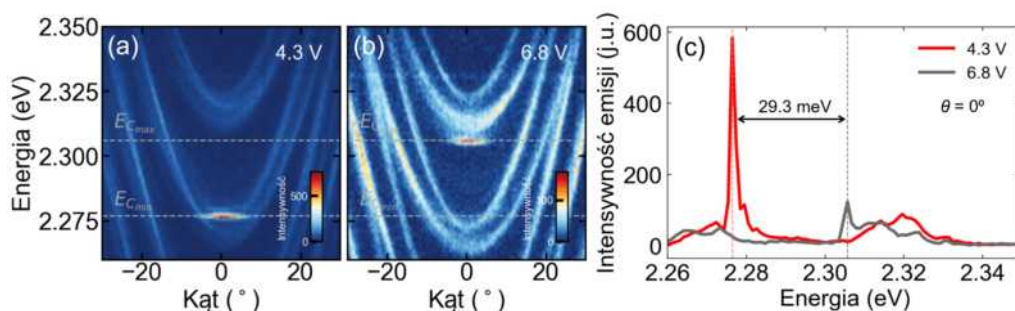
Optycznie anizotropowa mikrownęka ogranicza tryby fotonowe odpowiadające kierunkom: równoległym (spolaryzowanym w kierunku H) i prostopadłym (spolaryzowanym w kierunku V) do kierunku osi ciekłego kryształu. Pojawianie się kondensacji polarytonowej preferencyjnie pojawia się w trybie spolaryzowanym horyzontalnie [258], którego energię można dostroić przykładając zewnętrzne napięcie do elektrod ITO w próbce. Dopasowanie do dyspersji polarytonowej bez przykładanego zewnętrznego napięcia pokazano na wnęce ciekłokrystalicznej z grubszym perowskitem, natomiast zastosowanie cieńszego kryształu (500 nm) perowskitu pozwoliło na zwiększenie udziału ciekłego kryształu we wnęce, a tym samym lepsze dostrojenie wnęki do konkretnych trybów. Dla wybranego miejsca na próbce z perowskitem o grubości 500 nm ustalono próg kondensacji przy 130 μ W bez przykładanego zewnętrznego napięcia. Rysunek 7.7b przedstawia widmo fotoluminescencji z rozdzielczością kątową tuż powyżej mocy progu kondensacji, gdzie koncentruje się większość emisji w kącie bliskim 0° (włączenie kondensatu polarytonowego ON).



Rysunek 7.7: **Elektryczne przełączanie kondensacji polarytonowej.** (a) Przekroje kąta 0° widm emisji z (b–e), ukazujące włączanie/wyłączanie (ON/OFF) kondensacji polarytonowej. (b–e) Widma fotoluminescencji z rozdzielczością kątową dla różnych przyłożonych napięć ze stałą skalą intensywności. Kondensacja polarytonowa dla 3,3 V (b) i 5,6 V (d). Słabe widma emisyjne dla 4,1 V (c) i 7,8 V (e). (f,g) Intensywność emisji w przekroju kąta 0° dla rosnącego napięcia ilustrującego ciągłe strojenie kondensatu polarytonowego w funkcji energii.

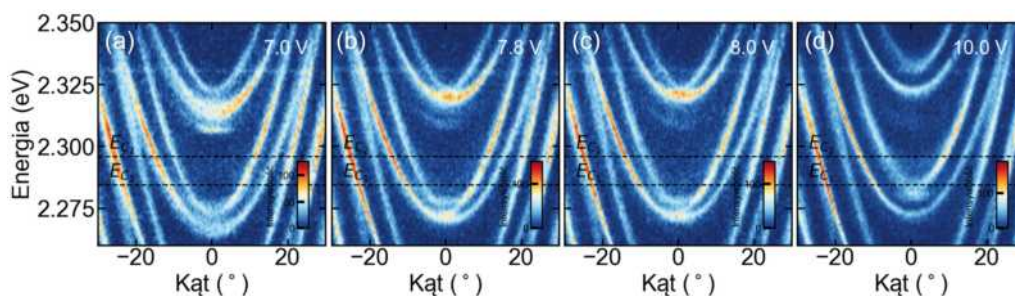
Wraz ze zwiększającym się przykładanym zewnętrznym napięciem do próbki, przy stałej mocy pobudzenia obserwuje się przesuwanie się energii kondensatu polarytonowego, aż do napięcia ok. 3.9 V, gdzie emisja z kondensatu gwałtownie spada (wyłączenie kondensatu polarytonowego - OFF) (rysunek 7.7c). Wyłączenie kondensacji w omawianym przypadku polega na wzroście progu kondensacji dla danego trybu (zadanego ustawienia molekuł ciekłego kryształu we wnęce). Dla napięcia 3.9–4.2 V próg kondensacji rośnie, stąd obserwowane jest jedynie świecenie z trybów polarytonowych. Przy dalszym wzroście przykładanego zewnętrznego napięcia tryb polarytonowy zbliża się energetycznie do innego trybu z prostopa-

dłą polaryzacją V (wertykalną). Z powodu pojawiającego się efektu optycznego sprzężenia spinowo-orbitalnego łączącego oba te mody; próg kondensacji rośnie powyżej zadanej mocy pobudzenia, a emisja z kondensatu polarytonowego jest wyłączona - OFF (rysunek 7.7c). Powyżej 4,2 V kolejny mod z polaryzacją H zbliża się do optymalnego zakresu i kondensat włącza się - ON (rysunek 7.7d) i można go dodatkowo dostroić w energii do napięcia wynoszącego 6,8 V. Utrzymując stałą moc pobudzenia, przy zmianie napięcia w zakresie 4,3–6,8 V mody polarytonowe przesuwają się, a położenie energetyczne kondensatu polarytonowego zmienia się w zakresie od 2,276 eV do 2,305 eV (dając strojenie w zakresie energii wynoszące 29 meV) (rysunek 7.8).



Rysunek 7.8: **Maksymalny zakres strojenia energii kondensatu polarytonowego.** Widma fotoluminescencji z rozdzielczością kątową dla (a) minimalnej i (b) maksymalnej energii kondensatu polarytonowego dla dwóch różnych przyłożonych napięć. (c) Przekroje map fotoluminescencji w kącie 0° dla (a) i (b) widm fotoluminescencyjnych z zaznaczoną różnicą energii dla dwóch kondensatów polarytonowych.

Rysunek 7.8a–c przedstawia kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dla napięć 4,3V oraz 6,8V, które ukazują maksymalny zakres strojenia kondensatu polarytonowego oraz odpowiadające widmom przekroje w kącie 0° . Ciągłe strojenie kondensatu polarytonowego w zależności od przykładanego napięcia pokazano na rysunku 7.7f,g przedstawiającym widma emisji z przekrojów w kącie 0° .



Rysunek 7.9: **Strojenie modów w okolicy reżimu Rashba-Dresselhaus.** (a–d) Widma fotoluminescencji z rozdzielczością kątową dla różnych przyłożonych napięć dla (a) 7 V, (b) 7.8 V (to samo widmo tylko z większą skalą jest na rysunku 7.7e), (c) 8 V i (d) 10 V.

Powyżej napięcia 6,8 V mod o polaryzacji H zbliża się do modu z polaryzacją V, co skutkuje niską intensywnością emisji (rysunek 7.7e). Mody sprzężone w reżimie Rashba-Dresselhaus są wyraźnie widoczne na rysunku 7.9a–d (przeskalowany rysunek 7.7e w napięciu 7,8 V do podstawowej skali intensywności to rysunek 7.9b oraz

kilka dodatkowych napięć - 7 V, 8 V, 10 V). Tutaj, dla sprzężonych modów, próg kondensacji jest wyższy niż zadana początkowo moc pobudzania, a emisja pochodzi ze wszystkich stanów polarytonowej relacji dyspersji (rysunek 7.9a–d). Ogólne zachowanie kondensatu podsumowano na rysunku 7.7a,f,g, jako zależności energii od napięcia wykonane z przekrojów map fotoluminescencji w kącie 0°. W szczególności rysunek 7.7a ukazuje schematyczne działanie elektrycznego urządzenia przełączającego (ON/OFF) kondensację polarytonową dla wybranych napięć z widm fotoluminescencji. W zależności od amplitudy zewnętrznego pola elektrycznego, istnieje możliwość dostrojenia energetycznego emisji z kondensatu lub go wyłączenie.

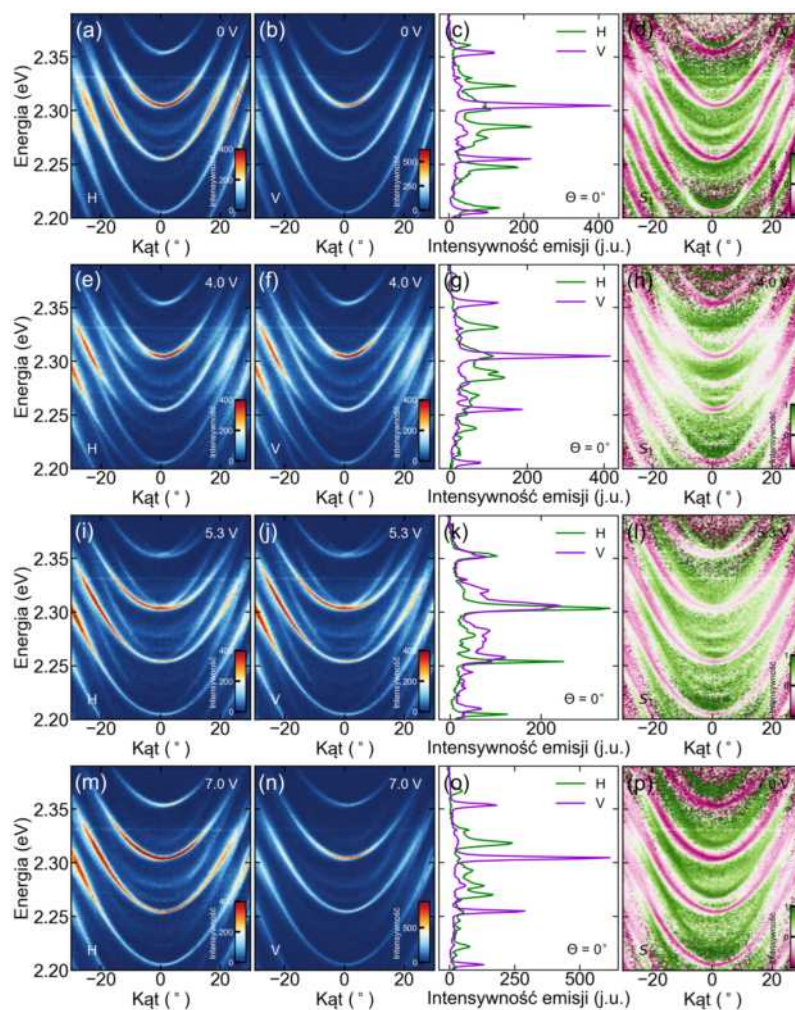
7.7 Strojone napięciem mody polarytonowe w reżimie liniowym

Chcąc dokładniej scharakteryzować mikrownękę ciekłokrystaliczną z perowskitem (500 nm) wykonano pomiary fotoluminescencji w reżimie liniowym, dla stałej mocy pobudzania ($P_{exc} = 100 \mu\text{W}$ - poniżej progu kondensacji polarytonowej), dla kilku napięć przykładanych do próbki.

Wybrane miejsce w dalszym kroku miało posłużyć do dokładniejszych pomiarów reżimu Rashba-Dresselhaus, w szczególności pomiarów w funkcji mocy pobudzania. Otrzymane widma fotoluminescencji dla polaryzacji horyzontalnej i wertykalnej bez przykładanego zewnętrznego napięcia (rysunek 7.10a,b) ukazały różną energię modów spolaryzowanych H/V. Wynika to z różnej drogi optycznej światła przechodzącego przez wnąkę ze względu na geometrię i efektywny współczynnik załamania światła molekuł ciekłego kryształu wewnątrz wnąki. Efekt ten w głównej mierze wynika z dwójłomności ciekłego kryształu, w małym stopniu (w tym przypadku) od perowskitu. Wykonany przekrój w kącie 0° dla wspomnianych widm ukazuje wyraźne rozszczepienie pomiędzy modami H/V. Obliczony parametr Stokesa S_1 [$S_1 = (I_H - I_V) / (I_H + I_V)$, gdzie I_H/I_V to intensywność światła spolaryzowanego horyzontalnie/wertykalnie] (rysunek 7.10d) wyróżnia liniową polaryzację modów oraz przedstawia charakterystyczne rozszczepienie TE/TM modów polarytonowych w wyższych kątach pochodzących od kryształów perowskitu. Kolejne mapy fotoluminescencji przedstawione kolejno dla modu horyzontalnego (rysunek 7.10e,i,m) oraz modu wertykalnego (rysunek 7.10f,j,n) przedstawiają mody polarytonowe w różnych reżimach dla napięć: 4 V, 5,3 V, 7 V (w tym dla reżimu Rashba-Dresselhaus - rysunek 7.10i–l). Przekroje map fotoluminescencji H/V przedstawiają rysunki 7.10g,k,o a obliczony parametr Stokesa dla wspomnianych map widoczny jest na rysunkach 7.10h,l,p. Zaprezentowany w polaryzacji liniowej reżim Rashba-Dresselhaus dla napięcia 5.3 V, zostanie dokładniej opisany w kolejnym podrozdziale.

7.8 Spinowo-spolaryzowany kondensat w reżimie RD

W reżimie sprzężenia spinowo-orbitalnego typu Rashba-Dresselhaus zaobserwowano kondensację polarytonową i zaprezentowano ją na rysunku 7.11. Mapy fotoluminescencji z rozdzielczością kątową przedstawione w polaryzacjach kołowych poniżej progu kondensacji na rysunku 7.11a,b wyraźnie ukazują dwa



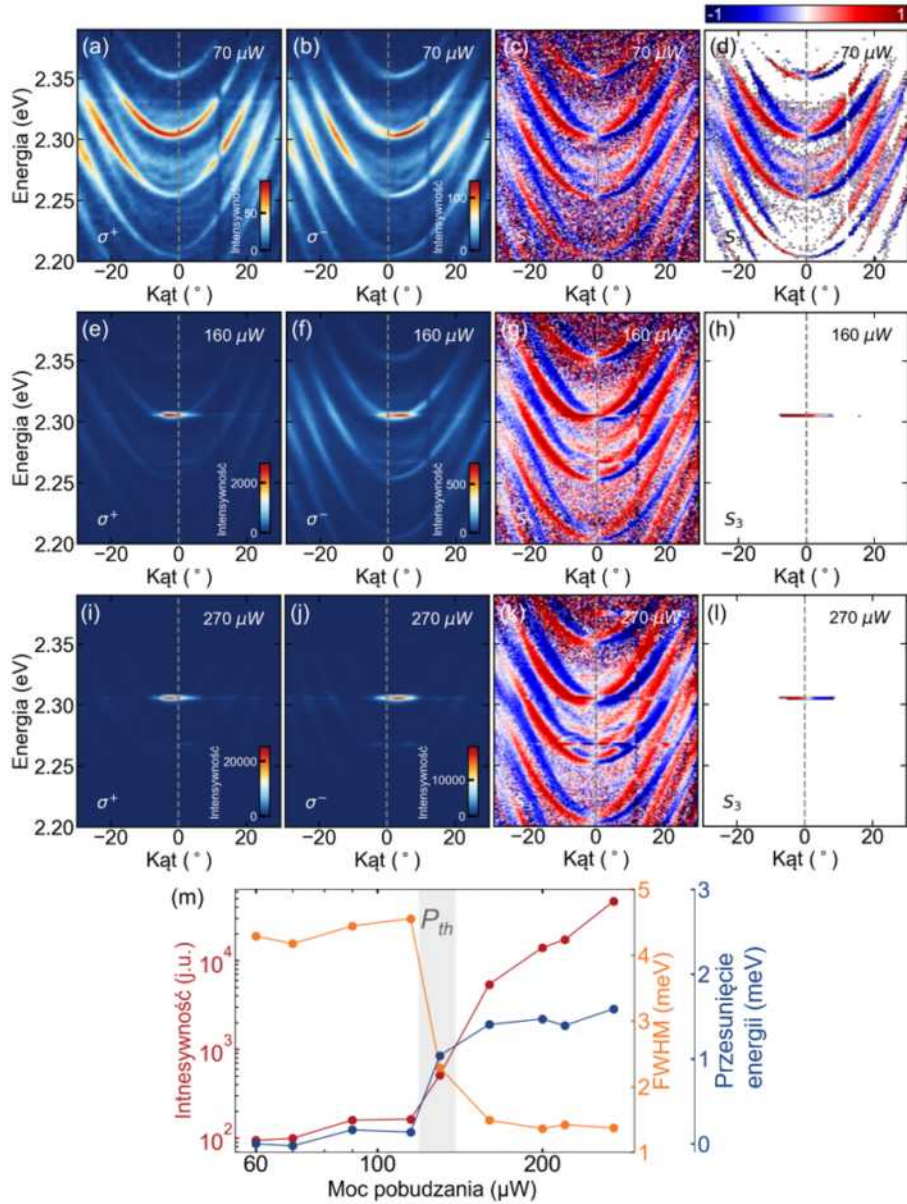
Rysunek 7.10: **Mody polarytonowe w reżimie liniowym dla kilku napięć.** Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji modów polarytonowych w reżimie liniowych polaryzacji: (a,e,h,k) horyzontalnej (H) i (b,f,i,l) wertykalnej oraz (d,g,j,m) obliczony parametr Stokesa S_1 dla kilku napięć (a–d) 0 V, (e–g) 4 V, (h–j) 5,3 V, (k–m) 7 V przy stałej mocy pobudzenia $100 \mu\text{W}$.

zdegenerowane tryby polarytonowe. Pełna kołowo-spolaryzowana separacja trybów (chiralna emisja) widoczna jest w wykreśleniu trzeciego parametru Stokesa [$S_3 = (I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}) / (I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})$, gdzie I_{σ^+} (I_{σ^-}) to intensywność światła spolaryzowanego σ^+ (σ^-)] (rysunek 7.11c,d). Powyżej progu kondensacji parametr Stokesa S_3 wynosi ok. 0,8 (rysunek 7.12).

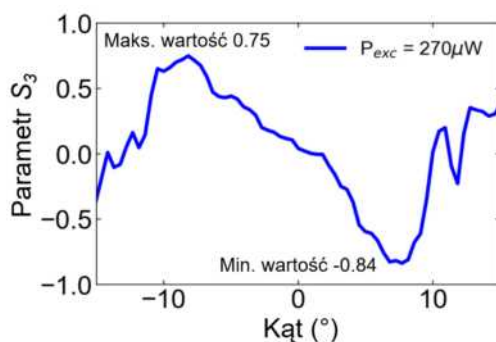
Przy zwiększonej mocy pobudzania do 130 μ W-160 μ W tworzą się dwa kondensaty spolaryzowane kołowo przy niezerowym kącie emisji, odpowiadającym minimom energetycznym relacji dyspersyjnej (rysunek 7.11e-h) [258, 271, 275]. Widma powyżej progu kondensacji polarytonowej przedstawione są na rysunkach 7.11i-l. Obserwowana zależność intensywności emisji, szerokości połówkowej i zmianie energii w stronę krótkich długości fal światła od mocy pobudzania, pokazana na rysunku 7.11m, odpowiada typowemu zachowaniu kondensatu polarytonowego (omawianego dokładnie w poprzednich podrozdziałach). Obserwowany próg kondensacji równy 160 μ W jest około dwukrotnie większy niż w sytuacji bez zewnętrznego pola elektrycznego. Kondensacja polarytonowa jest zwykle uważana za proces nierównowagowy, ograniczony przez kinetykę. Gdy obsadzenie w jakimś stanie przekracza 1, w wyniku stymulacji bozonowej następuje nabudowywanie się kondensatu. Kiedy liniowo spolaryzowane tryby węgla są rozdzielone energetycznie, to proces ten zachodzi na dole trybu spolaryzowanego H (rysunek 7.2a). Gdy tryby węglowe są sprzężone z optycznym członem Rashba-Dresselhaus, relacja dyspersji wykazuje dwa minima, które odpowiadają przeciwnej orientacji emitowanego światła, jak pokazano na rysunku 7.2b. Oba te minima są zdegenerowane. Aby osiągnąć reżim kondensacji bozonowej, zajęcie obu z nich stanów muszą jednocześnie zbliżyć się do jedności, co skutecznie zwiększa kondensację progu w porównaniu z sytuacją, w której do obsadzeń dostępny jest pojedynczy tryb.

Rysunek 7.13 przedstawia kondensat polarytonowy w reżimie Rashba-Dresselhaus powyżej progu kondensacji, dla stałej mocy pobudzania ($P_{exc} = 180 \mu$ W) dla wszystkich polaryzacji, kolejno: H/V (rysunek 7.13a,b), D/A (rysunek 7.13e,f), σ^+/σ^- (rysunek 7.13m,n) i obliczonych parametrów Stokesa S_1 - rysunek 7.13c,d; S_2 - rysunek 7.13g,h oraz rysunek 7.13k,l. Dodatkowe pomiary polaryzacyjne powstałego kondensatu polarytonowego w reżimie Rashba-Dresselhaus (rysunek 7.13) utwierdziły początkowe obserwacje, że dla zadanego napięcia 5.3 V kondensat polarytonowy jest jedynie spolaryzowany kołowo (rysunek 7.13i-l). Udział pozostałych polaryzacji (liniowych i diagonalnych) jest niewielki w porównaniu do dominującej polaryzacji kołowej.

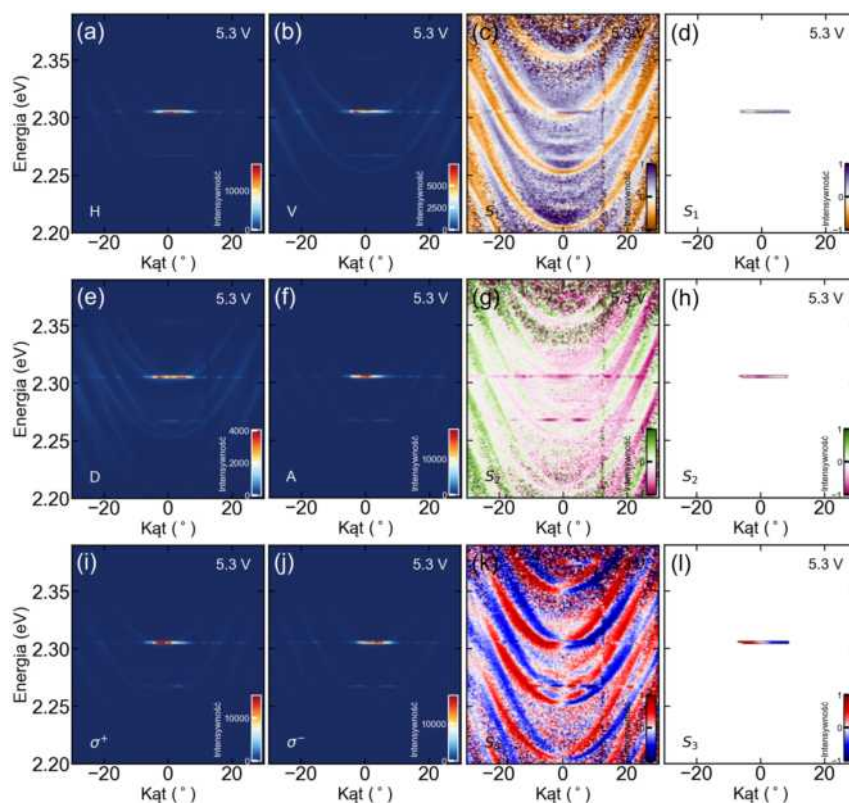
Nie zawsze w badanej próbce udaje się znaleźć odpowiednie miejsce do obserwacji ciągłego strojenia kondensatu polarytonowego w zależności od przykładanego napięcia (tak jak przedstawiono na rysunku 7.7). Jeśli w pomiarach fotoluminescencji emisja trybu wertykalnego będzie dominująca względem trybu horyzontalnego, to strojenia emisją kondensatu w zależności od przykładanego napięcia nie będzie. Tryb wertykalny jest trybem stacjonarnym, nie zmienia swojej energii w zależności od przykładanego napięcia. Molekuły ciekłego kryształu obracają się tylko w jednym kierunku w miarę przykładanego napięcia, a zmianie ulega współczynnik załamania światła prostopadły do osi węgla - w rezultacie zmienia się położenie energetyczne tylko trybu horyzontalnego. Jedynie w okolicy reżimu Rashba-Dresselhaus może rozdzielić emisję z pojedynczego trybu na dwa, skutkiem czego jak wspomniano w tym podrozdziale obniża się próg kondensacji. Rysunek 7.14 przedstawia ciągłe świecenie z kondensatu polarytonowego ze stacjonarnego trybu wertykalnego. Na rysun-



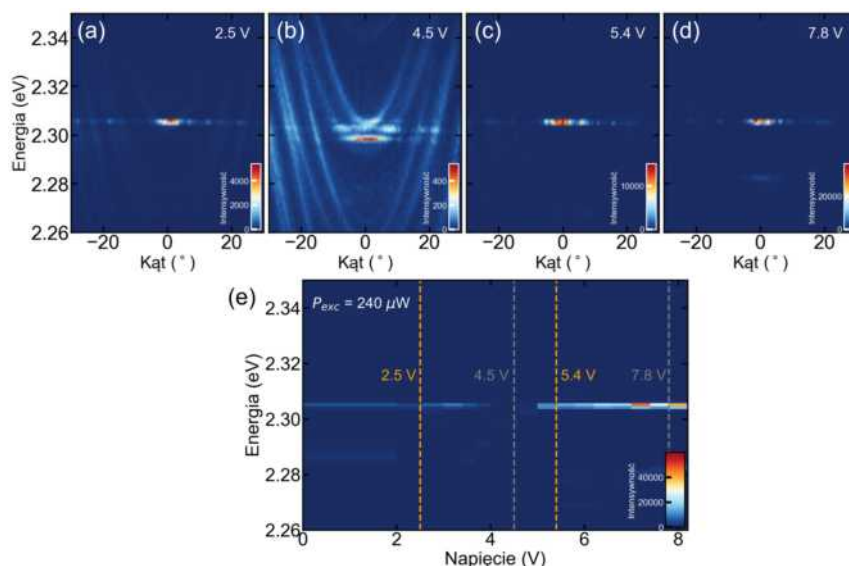
Rysunek 7.11: **Kondensacja polarytonowa w reżimie Rashba-Dresselhaus.** Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji w obu polaryzacjach kołowych: (a,e,i) σ^+ , (b,f,j) σ^- i obliczony parametr Stokesa S_3 (c,g,k) bez nałożonej maski na widmo i (d,h,l) z maską: (a—d) poniżej, (e—h) w i (i—l) powyżej progu kondensacji przedstawiające chiralną emisję światła z wnętrza. (m) Zależność intensywności emisji, szerokości połówkowej i przesunięcia energii w miarę zwiększania się mocy pobudzenia.



Rysunek 7.12: **Parametr Stokesa S_3 w reżimie RD powyżej progu kondensacji polarytonowej.** Parametr Stokesa S_3 wykreślony w zakresie kątów: od -15° do 15° dla reżimu Rashba-Dresselhaus dla mocy pobudzenia $270 \mu\text{W}$. Przekrój wykonany w okolicy energii 2,31 eV dla kątowno-rozdzielonej mapy fotoluminescencji parametru Stokesa S_3 bez nałożonej maski na widmo.



Rysunek 7.13: **Polaryzacyjnie rozdzielona kondensacja polarytonowa w reżimie RD.** Zestawienie kątowno-rozdzielonych widm fotoluminescencji kondensacji polarytonowej dla stałej mocy pobudzenia ($P_{exc} = 180 \mu\text{W}$) powyżej progu dla polaryzacji liniowych: (a) horyzontalnej (H), (b) wertykalnej (V); diagonalnych: (e) diagonalnej (D), (f) antydiagonalnej (A) oraz kołowych: (i) σ^+ , (j) σ^- . Obliczone parametry Stokesa kolejno: S_1 , S_2 , S_3 : (c,g,k) bez użycia maski na widmo i (d,h,l) z zastosowaniem jej, aby zobrazować dysproporcje w obsadzeniu modów powyżej progu kondensacji.



Rysunek 7.14: **Stała kondensacja polarytonowa w układzie strojonej wnęki.** Kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji prezentujące kondensację polarytonową (powyżej progu kondensacji, $P_{exc} = 240 \mu W$) na modzie wertykalnym (stacjonarnym) dla kilku napięć (a) 2,5 V, (b) 4,5 V, (c) 5,4 V i (d) 7,8 V. (e) Intensywność emisji w przekroju kąta 0° dla rosnącego napięcia ilustrującego ciągle świecenie kondensatu polarytonowego w zależności od zmieniającej się energii.

ku 7.14a–d przedstawione zostały wybrane kątowo-rozdzielone widma fotoluminescencji dla stałej mocy pobudzenia ($P_{exc} = 240 \mu W$), dla kilku napięć, kolejno: 2,5 V, 4,5 V, 5,4 V, 7,8 V. Przekroje wspomnianych widm oraz kilku innych w zakresie 0-8 V w kącie 0° zostały przedstawione na rysunku zależności energii od przykładanego zewnętrznego napięcia (rysunku 7.14e).

7.9 Podsumowanie

Zaproponowano uniwersalną i prostą metodę syntezy monokrystalicznych perowskitów nieorganicznych, która pozwala na uzyskanie kryształów o kontrolowanych wymiarach. W przeciwieństwie do innych technik wzrostu, które często wymagają wieloetapowych procesów, wysokich temperatur i nie zawsze gwarantują dostosowanie się do zadanego rozmiaru; opisywane podejście umożliwia łatwą kontrolę grubości kryształów (w zakresie od kilkuset nanometrów do kilkudziesięciu mikrometrów) i szerokości (od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów), jedynie poprzez zmianę szablonu PDMS. Ponadto, zastosowana w pracy technika ma istotną zaletę: otrzymane kryształy mają z góry określony kształt i położenie, i nie rosną przypadkowo na podłożu. Jest to bardzo ważny aspekt z punktu widzenia integracji tych materiałów do obwodów fonicznych i/lub elektronicznych. Tak przygotowany perowskit umieszczono w optycznej mikrownęce wypełnionej dwójłomnym, nematycznym ciekłym kryształem.

Wysoka jakość optyczna materiału, w połączeniu z reżimem silnego sprzężenia pomiędzy ekscytonami w modach perowskitu i wnęki fonicznej, pozwoliła na utworzenie kondensatów polarytonowych w temperaturze pokojowej. W opisywanym urządzeniu lasera polarytonowego emisja z kondensatu może być dostrojona

spektralnie o 29 meV, dzięki czułości ciekłego kryształu na przykładane zewnętrzne napięcie. Dodatkowo, wykorzystano dwójłomność ciekłego kryształu do indukowania sprzężenia spinowo-orbitalnego typu Rashba-Dresselhaus. Doprowadziło to do powstania chiralnych modów polarytonowych, a powyżej progu kondensacji, jednoczesnej emisji światła z dwóch przeciwnie spolaryzowanych kondensatów polarytonowych. Pokazano, jak różne reżimy oddziaływań spinowo-orbitalnych różnią się progiem kondensacji oraz, że taki układ dodatkowo pełni funkcję sterowanego elektrycznie przełącznika światła.

Urządzenie elektrooptyczne, pracujące w temperaturze pokojowej, emitujące chiralnie spolaryzowaną emisję, a tym samym zapewniające możliwość przełączania światła emitowanego zewnętrznym napięciem, otwiera nowy obszar fizyki zwany chiralną polarytoniką.

Rozdział 8

Podsumowanie i ogólne wnioski

W niniejszej rozprawie doktorskiej zaprezentowane zostały badania reżimu silnego sprzężenia światło-materia w mikrownękach optycznych z perowskitami, głównie w temperaturze pokojowej. Przedstawiono szereg samodzielnie zmodyfikowanych syntez i możliwości uzyskania dwuwymiarowych jak i trójwymiarowych struktur kryształów perowskitów, co okazało się kluczowe w badaniach polarytonów ekscytonowych. Implementacja otrzymanych materiałów w strukturę mikrownęk pozwoliła na obserwację wielu efektów, w części po raz pierwszy przez Autorkę pracy, a w części równolegle, ale niezależnie, do doniesień literaturowych. Najważniejsze wyniki rozprawy obejmują:

- skuteczną syntezę monokryształów Mn:PEPI (po raz pierwszy),
- obserwację strojonego reżimu silnego sprzężenia we wnękach dielektrycznych z elementem piezoelektrycznym na perowskicie PEPI w temperaturze pokojowej,
- obserwację polarytonów ekscytonowych w mikrownękach dielektrycznych z polikrystalicznymi perowskitami: BAPI i OCT (po raz pierwszy),
- obserwację stanów zlokalizowanych oraz kondensacji polarytonowej na strukturzowanych perowskitach w temperaturze pokojowej,
- wykonanie, charakteryzację zawieszonych ultracienkich warstw poliimidowych z dwuwymiarowym perowskitem, implementację struktury we wnękę optyczną oraz uzyskanie polarytonów ekscytonowych w temperaturze pokojowej (po raz pierwszy),
- obserwację fotostabilności próbek Mn:PEPI wraz ze zwiększeniem udziału procentowego manganu w strukturze perowskitu oraz dodanie warstwy PMMA (po raz pierwszy),
- obserwację rozszczepienia Zeemana zależną od koncentracji manganu w próbce dla polikrystalicznych próbek Mn:PEPI (po raz pierwszy),
- demonstrację strojonego reżimu silnego sprzężenia ekscytonów perowskitowych z fotonem wnękowym w temperaturze 4 K na próbce Mn:PEPI 1% oraz obserwację górnych modów polarytonowych podwójnie sprzężonych z ekscytonem (po raz pierwszy),

- obserwację reżimu silnego sprzężenia w mikrownęce ciekłokrystalicznej z perowskitem PEPI oraz realizacją strojonej niezerowej krzywizny Berry'ego (po raz pierwszy),
- wykonanie przestrajalnego lasera polarytonowego emitującego chiralne światło o dwóch wiązkach spolaryzowanych kołowo. Urządzenie wykonano na bazie mikrownęki ciekłokrystalicznej z nieorganicznym perowskitem CsPbBr₃.

Powyższe wyniki obejmują wiele zagadnień, m.in. materiałoznastwo, optykę, fizykę ciała stałego i wykorzystanie w prototypowych urządzeniach pracujących w temperaturze pokojowej. Interdyscyplinarny charakter rozprawy rozwiązuje wiele problemów badawczych i wnosi wiele nowych obserwacji i zjawisk, które do tej pory nie były opisywane w literaturze naukowej. Ogromny potencjał zastosowań wytworzonych struktur pozwala na przyszłe zaimplementowanie ich m.in. w optoelektronice, elastycznych diodach elektroluminescencyjnych, przełącznikach światła, laserach, urządzeniach magnetoptycznych czy też wymagających nieliniowości układu, jak np. operacje logiczne.

Rozdział 9

Spis publikacji i wystąpień naukowych

9.1 Publikacje bezpośrednio związane z tematyką rozprawy

1. **K. Łempicka-Mirek**, M. Król, R. Mazur, W. Piecek, J. Szczytko, P.W. Majewski, B. Piętka, [Free-standing ultrathin films of two-dimensional perovskite for light-emitting devices operating at strong coupling regime](#), (przygotowywana do druku) (2023).
2. M. Król, **K. Łempicka-Mirek**, K. Rechcińska, M. Furman, K. Nogajewski, R. Mazur, P. Morawiak, W. Piecek, W. Pacuski, J. Szczytko, B. Piętka, [Universality of open microcavities for stronglight-matter coupling](#), Optical Materials Express (2023).
3. **K. Łempicka-Mirek**, M. Król, L. De Marco, A. Coriolano, L. Polimeno, I. Viola, M. Kędziora, M. Muszyński, P. Morawiak, R. Mazur, P. Kula, W. Piecek, P. Fita, D. Sanvitto, J. Szczytko, B. Piętka, [Electrical switching of a chiral lasing from polariton condensate in a Rashba-Dresselhaus regime](#), arXiv 2211.11852 (2022).
4. **K. Łempicka-Mirek**, M. Król, H. Sigurdsson, A. Wincukiewicz, P. Morawiak, R. Mazur, M. Muszyński, W. Piecek, P. Kula, T. Stefaniuk, M. Kamińska, L. De Marco, P. G. Lagoudakis, D. Ballarini, D. Sanvitto, J. Szczytko, B. Piętka, [Electrically tunable Berry curvature and strong light-matter coupling in liquid crystal microcavities with 2D perovskite](#), Science Advances **8**, 40 (2022).
5. **K. Łempicka**, M. Furman, M. Muszyński, M. Król, A. Wincukiewicz, K. Rechcińska, R. Mazur, W. Piecek, M. Kamińska, J. Szczytko, B. Piętka [Exciton-Polaritons in a Tunable Microcavity with 2D-Perovskite](#), International Photonics and OptoElectronics Meeting 2019 (OFDA, OEDI, ISST, PE, LST, TSA) (2019).

Publikacje pośrednio związane z tematyką rozprawy

6. M. Król, I. Settembre, P. Oliwa, M. Kędziora, **K. Łempicka-Mirek**, M. Muszyński, R. Mazur, P. Morawiak, W. Piecek, P. Kula, W. Bardyszewski, P. G. Lagouda-

- kis, D. D. Solnyshkov, G. Malpuech, B. Piętka and J. Szczytko, [Annihilation of exceptional points from different Dirac valleys in a 2D photonic system](#), *Nature Communications* **13**, 5340 (2022).
7. M. Muszyński, M. Król, K. Rechcińska, P. Oliwa, M. Kędziora, **K. Łempicka-Mirek**, R. Mazur, P. Morawiak, W. Piecek, P. Kula, P. G. Lagoudakis, B. Piętka, and J. Szczytko, [Realizing Persistent-Spin-Helix Lasing in the Regime of Rashba-Dresselhaus Spin-Orbit Coupling in a Dye-Filled Liquid-Crystal Optical Microcavity](#), *Physical Review Applied* **17**, 014041 (2022).
 8. K. Rechcińska, M. Król, R. Mazur, P. Morawiak, R. Mirek, **K. Łempicka**, W. Bardyszewski, M. Matuszewski, P. Kula, W. Piecek, P. G. Lagoudakis, B. Piętka, J. Szczytko, [Engineering Spin-Orbit Synthetic Hamiltonians in Liquid Crystal Optical Cavities](#), *Science* **366**, 6466 (2019).
 9. M. Król, K. Rechcińska, K. Nogajewski, M. J. Grzeszczyk, **K. Łempicka**, R. Mirek, S. Piotrowska, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Molas, M. Potemski, J. Szczytko, B. Piętka, [Exciton-polaritons in multilayer \$WSe_2\$ in a planar microcavity](#), *2D Materials* **7**, 015006 (2019).
 10. M. Król, K. Lekenta, R. Mirek, **K. Łempicka**, D. Stephan, K. Nogajewski, M. R. Molas, A. Babiński, M. Potemski, J. Szczytko, B. Piętka, [Valley polarization of exciton-polaritons in monolayer \$WSe_2\$ in a tunable microcavity](#), *Nanoscale* **11**, 9574 (2019).
 11. K. Lekenta, M. Król, R. Mirek, **K. Łempicka**, D. Stephan, R. Mazur, P. Morawiak, P. Kula, W. Piecek, P. G. Lagoudakis, B. Piętka, J. Szczytko, [Tunable optical-spin Hall effect in a liquid crystal microcavity](#), *Light: Science & Applications* **7**, 74 (2018).

Pozostałe publikacje

12. R. Mirek, M. Furman, M. Król, B. Seredyński, **K. Łempicka-Mirek**, K. Tyszka, J. Suffczyński, W. Pacuski, M. Matuszewski, J. Szczytko, and B. Piętka, [Spin polarization of exciton-polariton condensate in a photonic synthetic effective magnetic field](#), *Physical Review B* **107**, 125303 (2023).
13. **K. Łempicka**, K. Norowski, M. Grzeszczyk, M. Król, K. Lekenta, A. Babiński, B. Piętka, J. Szczytko, [Relative Reflection Difference as a Method for Measuring the Thickness of the Exfoliated \$MoSe_2\$ Layers](#), *Acta Physica Polonica A* **132**(2):316-318 (2017).

Wystąpienia naukowe

1. **EMRS - 2023 Fall Meeting - European Materials Research Society**, "Electrical switching of a chiral lasing from perovskite polariton condensate in a Rashba-Dresselhaus regime", Warszawa, Polska (2023) - nagroda Young Researcher Award.

9.1. PUBLIKACJE BEZPOŚREDNIO ZWIĄZANE Z TEMATYKĄ ROZPRAWY

2. **Symposium Młodych Naukowców Wydziału Fizyki UW**, „Elektrooptyczne przełączanie kondensatów polarytonowych w mikrownękach ciekłokrystalicznych z nieorganicznym perowskitem w temperaturze pokojowej”, Warszawa, Polska (2022) - nagroda za najlepsze wystąpienie ustne.
3. **49th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2021"**, “Light-matter interaction in birefringent microcavity with two-dimensional hybrid perovskite at room temperature”, Szczyrk, Polska (2021) (online).
4. **OECS 17 International Conference Optics of Excitons in Confined Systems**, “Strong light-matter coupling in liquid crystal microcavity with two-dimensional perovskite at room temperature”, Dortmund, Niemcy (2021) (online).
5. **2020 MRS Spring and Fall Meeting - Materials Research Society**, “Exciton-Polaritons in a Tunable Microcavity with 2D-Perovskite Based on Free-Standing Thin Films”, Phoenix, USA (2020) (online).
6. **Symposium Młodych Naukowców Wydziału Fizyki UW**, „Polarytony eksytonowe w przestrzajalnej mikrownęce z dwuwymiarowymi perowskitami w temperaturze pokojowej”, Warszawa, Polska (2020) (online).

Spis rysunków

1.1	Struktura perowskitu i stojona emisja.	2
1.2	Wymiarowość perowskitów.	3
1.3	Modulacja wymiarowości perowskitów względem ich własności optycznych.	3
1.4	Wielokrotne studnie kwantowe w strukturze perowskitów.	4
1.5	Strojenie wymiarowości wielokrotnej studni kwantowej w hybrydowych perowskitach.	5
1.6	Rodzaje dwuwymiarowych (2D) i kwazi-dwuwymiarowych perowskitów.	5
1.7	Odbicie od DBR i złożonej wnęki dielektrycznej	7
1.8	Rozkład pola elektrycznego wewnątrz mikrownęki.	8
1.9	Mikrownęka optyczna z perowskitem.	9
1.10	Współczynniki Hopfielda.	11
1.11	Polarytony ekscytonowe w kriogenicznej i pokojowej temperaturze.	12
1.12	Ekscytony nieorganiczne, hybrydowe organiczno-nieorganiczne i organiczne.	13
1.13	Obrazowanie przestrzeni rzeczywistej.	16
1.14	Obrazowanie przestrzeni odwrotnej.	16
1.15	Schemat możliwych do uzyskania wyników z poszczególnych rodzajów obrazowania.	17
1.16	Tomografia spektralna - paraboloida obrotowa.	17
1.17	Kondensacja polarytonowa w kriogenicznej i pokojowej temperaturze.	18
2.1	Wzrost cienkich warstw dwuwymiarowych perowskitów: monokryształów i polikryształów.	21
2.2	Wzory cząsteczkowe perowskitów.	22
2.3	Schemat przygotowania cienkich warstw perowskitu za pomocą powlekania obrotowego (spin-coatingu).	24
2.4	Charakteryzacja polikrystalicznego perowskitu PEPI.	25
2.5	Efekt starzeniowy perowskitu PEPI	25
2.6	Charakteryzacja polikrystalicznego perowskitu BAPI.	27
2.7	Charakteryzacja polikrystalicznego perowskitu OCT.	28
2.8	Charakteryzacja polikrystalicznego perowskitu CsPbBr ₃	30
2.9	Schemat syntezy monokryształów perowskitu PEPI.	31
2.10	Monokryształy perowskitu PEPI	32
2.11	Procedura eksfoliacji perowskitu	33
2.12	Monokryształy perowskitu PEPI po procesie eksfoliacji.	34
2.13	Monokryształy perowskitu PEPI-F.	36

2.14	Monokryształy perowskitu CsPbBr_3	37
2.15	Emisja i laserowanie z monokryształów perowskitu CsPbBr_3	38
2.16	Roztwory prekursorów perowskitu domieszkowane Mn^{2+} oraz wykry- stalizowane próbki Mn:PEPI	40
2.17	Zdjęcia polikrystalicznych próbek Mn:PEPI z mikroskopu optycznego.	41
2.18	Zdjęcia monokryształów perowskitów Mn:PEPI pod mikroskopem optycznym.	43
2.19	Proces przygotowania szablonu i krystalizacja perowskitu w wytwo- rzonej matrycy z PDMS.	45
2.20	Krystalizacja mikrodrutów PEPI-F.	46
2.21	Mikrodruty PEPI, PEPI-F, CsPbBr_3	47
2.22	Mikrodruty PEPI-F o różnej szerokości.	47
2.23	Mikrodruty CsPbBr_3 o różnej szerokości.	48
2.24	Schemat struktur perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$).	49
2.25	Proces krystalizacji perowskitów: $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) i $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$) w GBL.	50
2.26	Monokryształy perowskitów: $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) i $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$).	51
2.27	Fotoluminescencja perowskitów: $(\text{DA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) i $(\text{DA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$).	52
2.28	Schemat syntezy perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4, 5$).	53
2.29	Monokryształy perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4, 5$).	54
2.30	Zestawienie fotoluminescencji perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4, 5$).	55
2.31	Złożona emisja na próbce perowskitu $(\text{DA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ($n = 3$).	56
2.32	Strojona fotoluminescencja perowskitów w zakresie światła widzial- nego ok. 500-750 nm.	56
3.1	Układ doświadczalny do obserwacji reżimu silnego sprzężenia i kon- densacji polarytonowej w temperaturze pokojowej.	60
3.2	Mikrownęka dielektryczna z przesuwem piezoelektrycznym.	62
3.3	Strojone widma odbicia i widmo fotoluminescencji we wnęce dielek- trycznej.	62
3.4	Strojone odbicie i fotoluminescencja perowskitu PEPI dla rosnącego napięcia piezoelektrycznego.	63
3.5	Strojony reżim silnego sprzężenia perowskitu PEPI dla rosnącego na- pięcia piezoelektrycznego dla różnych odstrojeń.	64
3.6	Strojona fotoluminescencja perowskitu PEPI w zależności od napięcia.	65
3.7	Metoda dopasowywania rozwiązań Hamiltonianu do polarytonów pe- rowskitu.	66
3.8	Zależna od mocy pobudzania: intensywność emisji, przesunięcie ener- gii, siła sprzężenia oraz współczynniki Hopfielda dla perowskitu PEPI we wnęce.	67
3.9	Reżim silnego sprzężenia dla perowskitów BAPI i OCT.	68
3.10	Odbicie i fotoluminescencja monokryształu PEPI.	70
3.11	Fotoluminescencja monokryształu PEPI-F.	71
3.12	Fotoluminescencja monokryształów PEPI i Mn:PEPI	71
3.13	Odbicie monokryształów Mn:PEPI	72

3.14	Odbicie i fotoluminescencja monokryształów perowskitów $(\text{DA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$) krystalizowanych z roztworu z GBL.	73
3.15	Odbicie i fotoluminescencja monokryształów perowskitu $(\text{DA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ($n = 3$).	74
3.16	Reżim silnego sprzężenia na mapach fotoluminescencji dla perowskitu PEPI-F we wnętrzu.	75
3.17	Stany skwantowane we wnętrzu z monokryształem perowskitu PEPI-F.	76
3.18	Reżim silnego sprzężenia rozdzielony polaryzacyjnie dla perowskitu CsPbBr_3 we wnętrzu.	77
3.19	Reżim silnego sprzężenia i kondensacja polarytonowa we wnętrzu z perowskitem CsPbBr_3	78
3.20	Stany skwantowane we wnętrzu dielektrycznej z perowskitem CsPbBr_3	80
3.21	Separacja energetyczna stanów skwantowanych perowskitu CsPbBr_3 we wnętrzu dielektrycznej.	80
3.22	Współzawodnictwo kondensatów polarytonowych perowskitu CsPbBr_3	81
3.23	Kondensaty polarytonowe perowskitu CsPbBr_3 o różnej energii i położeniu przestrzennym.	82
4.1	Proces przygotowania wolnostojących, ultracienkich warstw poliimidu z perowskitem PEPI.	87
4.2	Absorpcja PEPI, perowskitu na folii z poliimidu oraz poliimidu.	88
4.3	Zdjęcia z mikroskopu optycznego powierzchni cienkich warstw i podłoża - lustra dielektrycznego.	89
4.4	Układ doświadczalny.	90
4.5	Fotoluminescencja i odbicie próbek perowskitu PEPI, błonki poliimidowej z perowskitem oraz poliimidu w temperaturach: pokojowej i kriogenicznej.	91
4.6	Fotoluminescencja i odbicie PEPI w 4,5 K i 290 K w szerokim zakresie spektralnym.	91
4.7	Fotoluminescencja i odbicie PEPI na poliimidzie w 4,5 K i 290 K w szerokim zakresie spektralnym.	92
4.8	Zależna od mocy pobudzania fotoluminescencja perowskitu PEPI w $T = 4,5$ K.	93
4.9	Zależna od mocy pobudzania fotoluminescencja PEPI na poliimidzie i błonki poliimidowej w $T = 4,5$ K.	94
4.10	Zależna od temperatury fotoluminescencja perowskitu PEPI i folii poliimidowej z PEPI.	95
4.11	Zależne od temperatury odbicie perowskitu PEPI i folii poliimidowej z PEPI.	97
4.12	Temperaturowo zależne przesunięcie Stokesa dla PEPI i poliimidu z perowskitem PEPI.	97
4.13	Fotoluminescencja i odbicie perowskitu PEPI w zakresie temperatur: 30–190 K.	98
4.14	Fotoluminescencja i odbicie perowskitu PEPI na błonce poliimidowej w zakresie temperatur: 30–190 K.	99
4.15	Strojone silne sprzężenie we wnętrzu dielektrycznej z warstwą poliimidu z perowskitem.	100
5.1	Zdjęcia SEM Mn:PEPI 54%.	104

5.2	Struktury Mn:PEPI oraz XRD dwuwymiarowych perowskitów PEPI i Mn:PEPI.	105
5.3	Położenia refleksów 2θ perowskitów PEPI i Mn:PEPI.	106
5.4	XRD starzeniowy próbek PEPI i Mn:PEPI.	107
5.5	XRD starzeniowy próbek Mn:PEPI.	108
5.6	Układ doświadczalny do pomiarów próbek PEPI i Mn:PEPI w niskiej temperaturze i polu magnetycznym.	108
5.7	Absorpcja perowskitów PEPI i Mn:PEPI w temperaturze pokojowej.	109
5.8	Fotoluminescencja perowskitów PEPI i Mn:PEPI w temperaturze pokojowej.	109
5.9	Fotoluminescencja perowskitów PEPI i Mn:PEPI w $T = 4.5$ K.	111
5.10	Zależne od temperatury widma fotoluminescencji perowskitu Mn:PEPI 4,5%.	112
5.11	Wartości położenia, szerokości połówkowej (FWHM) oraz intensywności dla pików emisyjnych perowskitu Mn:PEPI 4,5%.	112
5.12	Zależne od temperatury widma fotoluminescencji perowskitu Mn:PEPI 14%.	113
5.13	Wartości położenia, szerokości połówkowej (FWHM) oraz intensywności dla pików emisyjnych perowskitu Mn:PEPI 14%.	113
5.14	Fotostabilność perowskitów PEPI i Mn:PEPI w czasie.	115
5.15	Widma fotoluminescencji perowskitu PEPI w polu magnetycznym 0-9T dla polaryzacji liniowej.	117
5.16	Zestawienie widm fotoluminescencji w polu magnetycznym 0-9T dla polaryzacji kołowych σ^+/σ^- próbek perowskitów Mn:PEPI o różnej zawartości manganu.	118
5.17	Energia oraz rozszczepienie Zeemana zależne od pola magnetycznego dla polaryzacji kołowych σ^+ i σ^- próbek perowskitów Mn:PEPI o różnej zawartości manganu.	119
5.18	Rozszczepienie Zeemana i efektywny g-czynnik perowskitów Mn:PEPI.	120
5.19	Obserwacja strojonej górnej, środkowej i dolnej gałęzi polarytonowej na widmach odbicia próbki Mn:PEPI 1% w $T = 4,5$ K.	121
5.20	Strojona fotoluminescencja perowskitu Mn:PEPI 1% w $T = 4,5$ K.	122
6.1	Mikrownęka ciekłokrystaliczna z perowskitem.	126
6.2	Zdjęcia próbki LCMC PEPI.	127
6.3	Układ mikrownęk w zerowym napięciu.	129
6.4	Układ mikrownęk z przyłożonym napięciem.	129
6.5	Układ doświadczalny do pomiarów wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem PEPI.	131
6.6	Fotoluminescencja wnęki ciekłokrystalicznej na perowskicie i poza nim.	131
6.7	Transmisja wnęki ciekłokrystalicznej na perowskicie i poza nim.	132
6.8	Dobroć wnęki ciekłokrystalicznej z perowskitem.	133
6.9	Reżim silnego sprzężenia światła z materią w mikrownęce ciekłokrystalicznej z perowskitem 2D.	134
6.10	Widma odbicia próbki LCMC + PEPI.	136
6.11	Rozdzielone polaryzacyjnie widma fotoluminescencji próbki LCMC + PEPI.	137

6.12	Widma fotoluminescencji próbki LCMC + PEPI wraz z rosnącym zewnętrznym napięciem.	138
6.13	Widma fotoluminescencji ze zmieniającym się napięciem dla polaryzacji H.	139
6.14	Widma fotoluminescencji ze zmieniającym się napięciem dla polaryzacji diagonalnej (D).	139
6.15	Przekroje widm fotoluminescencji w polaryzacjach H/V i parametru Stokesa S_1	140
6.16	Przekroje widm fotoluminescencji w polaryzacjach D/A i parametru Stokesa S_2	141
6.17	Przekroje widm fotoluminescencji w polaryzacjach σ^+/σ^- i parametru Stokesa S_3	141
6.18	Nieporządek ciekłego kryształu na perowskicie PEPI.	142
6.19	Schemat wnęki z nieuporządkowanymi molekułami LC na perowskicie oraz otwarcie się przerwy energetycznej w reżimie RD.	143
6.20	Otwarcie przerwy energetycznej w reżimie RD.	144
6.21	Przekroje widm transmisji w polaryzacji diagonalnej w bliskim i dalekim odstrojeniu.	144
6.22	Tomografia fotoluminescencji wnęki LCMC PEPI w reżimie Rashba-Dresselhaus.	146
6.23	Widma fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzania dla dwóch modów H/V.	147
6.24	Widma odbicia wnęki ciekłokrystalicznej w zależności od mocy pobudzania.	148
6.25	Widma fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzania dla trzech modów $H_1/V/H_2$	149
6.26	Schemat wnęki z obustronnie uporządkowanymi molekułami LC na perowskicie oraz schemat reżimu Rashba-Dresselhaus.	150
6.27	Widma fotoluminescencji próbki LCMC PEPI 0° dla polaryzacji H/V.	151
6.28	Strojone napięciem dolne mody polarytonowe na widmach fotoluminescencji na próbce LCMC PEPI 0° w okolicy reżimu Rashba-Dresselhaus.	152
6.29	Przecięcie modów w reżimie Rashba-Dresselhaus.	152
6.30	Ciekłokrystaliczna mikrownęka z perowskitem z porządkowaniem pod kątem $30^\circ/45^\circ$	153
6.31	Otwarcie się przerwy energetycznej w reżimie RD na widmach fotoluminescencji dla LCMC + PEPI 30°	154
6.32	Otwarcie się przerwy energetycznej w reżimie RD na widmach transmisji dla LCMC PEPI 30°	155
6.33	Rozdzielone polaryzacyjnie widma fotoluminescencji próbki LCMC PEPI 45°	156
6.34	Otwarcie przerwy energetycznej w reżimie Rashba-Dresselhaus dla próbki LCMC PEPI 45°	156
6.35	Niezerowa krzywizna Berry'ego we wnęce LC z dwuwymiarowym perowskitem.	158
6.36	Elektryczne strojenie polarytonowej krzywizny Berry'ego.	159
7.1	Monokryształy CsPbBr_3	163

7.2	Ciełokrystaliczny laser polarytonowy w mikrownęce dielektrycznej. .	164
7.3	Układ doświadczalny do pomiarów wnęki ciełokrystalicznej z perowskitem CsPbBr_3	166
7.4	Reżim silnego sprzężenia w mikrownęce z monokryształami CsPbBr_3	167
7.5	Rozdzielone polaryzacyjnie polarytony ekscytonowe we wnęce ciełokrystalicznej z CsPbBr_3	168
7.6	Kondensacja polarytonowa w mikrownęce ciełokrystalicznej z nieorganicznym perowskitem CsPbBr_3	169
7.7	Elektryczne przełączanie kondensacji polarytonowej.	170
7.8	Maksymalny zakres strojenia energii kondensatu polarytonowego.	171
7.9	Strojenie modów w okolicy reżimu Rashba-Dresselhaus.	171
7.10	Mody polarytonowe w reżimie liniowym dla kilku napięć.	173
7.11	Kondensacja polarytonowa w reżimie Rashba-Dresselhaus.	175
7.12	Parametr Stokesa S_3 w reżimie RD powyżej progu kondensacji polarytonowej.	176
7.13	Polaryzacyjnie rozdzielona kondensacja polarytonowa w reżimie RD.	176
7.14	Stała kondensacja polarytonowa w układzie strojonej wnęki.	177

Bibliografia

- [1] Y. Zhou, Y. Zhao, Chemical stability and instability of inorganic halide perovskites. *Energy & Environmental Science* **12**, 1495 (2019). doi:10.1039/c8ee03559h
- [2] M. L. Davies, Addressing the Stability of Lead Halide Perovskites. *Joule* **4**, 1626 (2020). doi:10.1016/j.joule.2020.07.025
- [3] M. R. Linaburg, E. T. McClure, J. D. Majher, P. M. Woodward, $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ and $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ Solid Solutions: Understanding Octahedral Tilting in Lead Halide Perovskites. *Chemistry of Materials* **29**, 3507 (2017). doi:10.1021/acs.chemmater.6b05372
- [4] D. B. Straus, S. Guo, A. M. Abeykoon, R. J. Cava, Understanding the Instability of the Halide Perovskite CsPbBr_3 through Temperature-Dependent Structural Analysis. *Advanced Materials* **32** (2020). doi:10.1002/adma.202001069
- [5] D. N. Dirin, L. Protesescu, D. Trummer, I. V. Kochetygov, S. Yakunin, F. Krumeich, N. P. Stadie, M. V. Kovalenko, Harnessing Defect-Tolerance at the Nanoscale: Highly Luminescent Lead Halide Perovskite Nanocrystals in Mesoporous Silica Matrixes. *Nano Letters* **16**, 5866 (2016). doi:10.1021/acs.nanolett.6b02688
- [6] Q. A. Akkerman, V. D’Innocenzo, S. Accornero, A. Scarpellini, A. Petrozza, M. Prato, L. Manna, Tuning the Optical Properties of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Anion Exchange Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **137**, 10276 (2015). doi:10.1021/jacs.5b05602
- [7] T. Yin, B. Liu, J. Yan, Y. Fang, M. Chen, W. K. Chong, S. Jiang, J.-L. Kuo, J. Fang, P. Liang, S. Wei, K. P. Loh, T. C. Sum, T. J. White, Z. X. Shen, Pressure-Engineered Structural and Optical Properties of Two-Dimensional $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ Perovskite Exfoliated nm-Thin Flakes. *Journal of the American Chemical Society* **141**, 1235 (2018). doi:10.1021/jacs.8b07765
- [8] R. L. Milot, G. E. Eperon, H. J. Snaith, M. B. Johnston, L. M. Herz, Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Thin Films. *Advanced Functional Materials* **25**, 6218 (2015). doi:10.1002/adfm.201502340
- [9] N. Leupold, A. L. Seibel, R. Moos, F. Panzer, Electrical Conductivity of Halide Perovskites Follows Expectations from Classical Defect Chemistry. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2021**, 2882 (2021). doi:10.1002/ejic.202100381
- [10] A. K. Kundu, *Magnetic Perovskites* (Springer India, 2016).

- [11] Y. Mao, J. Parsons, J. S. McCloy, Magnetic properties of double perovskite La_2BMnO_6 (B = Ni or Co) nanoparticles. *Nanoscale* **5**, 4720 (2013). doi:10.1039/c3nr00825h
- [12] M. Habibi, F. Zabihi, M. R. Ahmadian-Yazdi, M. Eslamian, Progress in emerging solution-processed thin film solar cells – Part II: Perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **62**, 1012 (2016). doi:10.1016/j.rser.2016.05.042
- [13] J. D. Roo, M. Ibáñez, P. Geiregat, G. Nedelcu, W. Walravens, J. Maes, J. C. Martins, I. V. Driessche, M. V. Kovalenko, Z. Hens, Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* **10**, 2071 (2016). doi:10.1021/acsnano.5b06295
- [14] M. Xie, J. Guo, X. Zhang, C. Bi, L. Zhang, Z. Chu, W. Zheng, J. You, J. Tian, High-Efficiency Pure-Red Perovskite Quantum-Dot Light-Emitting Diodes. *Nano Letters* **22**, 8266 (2022). doi:10.1021/acs.nanolett.2c03062
- [15] R. Li, L. Cai, Y. Zou, H. Xu, Y. Tan, Y. Wang, J. Li, X. Wang, Y. Li, Y. Qin, D. Liang, T. Song, B. Sun, High-Efficiency Perovskite Light-Emitting Diodes with Improved Interfacial Contact. *ACS Applied Materials & Interfaces* **12**, 36681 (2020). doi:10.1021/acsaami.0c07514
- [16] Y. Shen, L.-P. Cheng, Y.-Q. Li, W. Li, J.-D. Chen, S.-T. Lee, J.-X. Tang, High-Efficiency Perovskite Light-Emitting Diodes with Synergetic Outcoupling Enhancement. *Advanced Materials* **31** (2019). doi:10.1002/adma.201901517
- [17] G. King, P. M. Woodward, Cation ordering in perovskites. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 5785 (2010). doi:10.1039/b926757c
- [18] P. Zhu, J. Zhu, Low-dimensional metal halide perovskites and related optoelectronic applications. *InfoMat* **2**, 341 (2020). doi:10.1002/inf2.12086
- [19] T. Hellmann, C. Das, T. Abzieher, J. A. Schwenzer, M. Wussler, R. Dachauer, U. W. Paetzold, W. Jaegermann, T. Mayer, The Electronic Structure of MAPI-Based Perovskite Solar Cells: Detailed Band Diagram Determination by Photoemission Spectroscopy Comparing Classical and Inverted Device Stacks. *Advanced Energy Materials* **10** (2020). doi:10.1002/aenm.202002129
- [20] T. Dai, Q. Cao, L. Yang, M. Aldamasy, M. Li, Q. Liang, H. Lu, Y. Dong, Y. Yang, Strategies for High-Performance Large-Area Perovskite Solar Cells toward Commercialization. *Crystals* **11**, 295 (2021). doi:10.3390/cryst11030295
- [21] A. Wincukiewicz, J. Jasinski, M. Tokarczyk, R. Pietruszka, M. Godlewski, M. Kaminska, The effects of doping and coating on degradation kinetics in perovskites. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **230**, 111142 (2021). doi:10.1016/j.solmat.2021.111142
- [22] K. Han, J. Jin, B. Su, Z. Xia, Molecular dimensionality and photoluminescence of hybrid metal halides. *Trends in Chemistry* **4**, 1034 (2022). doi:10.1016/j.trechm.2022.08.007

- [23] J. Chakkamalayath, N. Hiott, P. V. Kamat, How Stable Is the 2D/3D Interface of Metal Halide Perovskite under Light and Heat? *ACS Energy Letters* **8**, 169 (2022). doi:10.1021/acsenergylett.2c02408
- [24] T. L. Leung, I. Ahmad, A. A. Syed, A. M. C. Ng, J. Popović, A. B. Djurišić, Stability of 2D and quasi-2D perovskite materials and devices. *Communications Materials* **3** (2022). doi:10.1038/s43246-022-00285-9
- [25] M. Jin, C. Chen, F. Li, Z. Shen, H. Shen, D. Yang, R. Liu, H. Li, Y. Liu, C. Dong, M. Wang, Enhanced electrical properties in 2D perovskites via the bridging effect of $\text{SnS}_{1-x}\text{O}_{2x}$ for perovskite solar cells with efficiency exceeding 24%. *Nano Energy* **109**, 108287 (2023). doi:10.1016/j.nanoen.2023.108287
- [26] L. Cheng, T. Jiang, Y. Cao, C. Yi, N. Wang, W. Huang, J. Wang, Multiple-Quantum-Well Perovskites for High-Performance Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials* **32** (2019). doi:10.1002/adma.201904163
- [27] N. Wang, L. Cheng, R. Ge, S. Zhang, Y. Miao, W. Zou, C. Yi, Y. Sun, Y. Cao, R. Yang, Y. Wei, Q. Guo, Y. Ke, M. Yu, Y. Jin, Y. Liu, Q. Ding, D. Di, L. Yang, G. Xing, H. Tian, C. Jin, F. Gao, R. H. Friend, J. Wang, W. Huang, Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells. *Nature Photonics* **10**, 699 (2016). doi:10.1038/nphoton.2016.185
- [28] Q. Zhang, Q. Shang, R. Su, T. T. H. Do, Q. Xiong, Halide Perovskite Semiconductor Lasers: Materials, Cavity Design, and Low Threshold. *Nano Letters* **21**, 1903 (2021). doi:10.1021/acs.nanolett.0c03593
- [29] I. C. Smith, E. T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M. D. McGehee, H. I. Karunadasa, A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 11232 (2014). doi:10.1002/anie.201406466
- [30] G. Xing, N. Mathews, S. S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nature Materials* **13**, 476 (2014). doi:10.1038/nmat3911
- [31] Y.-C. Wang, H. Li, Y.-H. Hong, K.-B. Hong, F.-C. Chen, C.-H. Hsu, R.-K. Lee, C. Conti, T. S. Kao, T.-C. Lu, Flexible Organometal-Halide Perovskite Lasers for Speckle Reduction in Imaging Projection. *ACS Nano* **13**, 5421 (2019). doi:10.1021/acsnano.9b00154
- [32] W. Zou, R. Li, S. Zhang, Y. Liu, N. Wang, Y. Cao, Y. Miao, M. Xu, Q. Guo, D. Di, L. Zhang, C. Yi, F. Gao, R. H. Friend, J. Wang, W. Huang, Minimising efficiency roll-off in high-brightness perovskite light-emitting diodes. *Nature Communications* **9** (2018). doi:10.1038/s41467-018-03049-7
- [33] M. Yu, C. Yi, N. Wang, L. Zhang, R. Zou, Y. Tong, H. Chen, Y. Cao, Y. He, Y. Wang, M. Xu, Y. Liu, Y. Jin, W. Huang, J. Wang, Control of Barrier Width in Perovskite Multiple Quantum Wells for High Performance Green Light-Emitting Diodes. *Advanced Optical Materials* **7**, 1801575 (2018). doi:10.1002/adom.201801575

- [34] S. Zhang, C. Yi, N. Wang, Y. Sun, W. Zou, Y. Wei, Y. Cao, Y. Miao, R. Li, Y. Yin, N. Zhao, J. Wang, W. Huang, Efficient Red Perovskite Light-Emitting Diodes Based on Solution-Processed Multiple Quantum Wells. *Advanced Materials* **29**, 1606600 (2017). doi:10.1002/adma.201606600
- [35] Y. Sun, L. Zhang, N. Wang, S. Zhang, Y. Cao, Y. Miao, M. Xu, H. Zhang, H. Li, C. Yi, J. Wang, W. Huang, The formation of perovskite multiple quantum well structures for high performance light-emitting diodes. *npj Flexible Electronics* **2** (2018). doi:10.1038/s41528-018-0026-0
- [36] J. Cho, P. S. Mathew, J. T. DuBose, P. V. Kamat, Photoinduced Halide Segregation in Ruddlesden-Popper 2D Mixed Halide Perovskite Films. *Advanced Materials* **33** (2021). doi:10.1002/adma.202105585
- [37] Y. Li, Y. Lei, H. Wang, Z. Jin, Two-Dimensional Metal Halides for X-Ray Detection Applications. *Nano-Micro Letters* **15** (2023). doi:10.1007/s40820-023-01118-1
- [38] Y. Chen, Y. Sun, J. Peng, J. Tang, K. Zheng, Z. Liang, 2D Ruddlesden-Popper Perovskites for Optoelectronics. *Advanced Materials* **30**, 1703487 (2017). doi:10.1002/adma.201703487
- [39] 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. *Chemistry of Materials* **28**, 2852 (2016). doi:10.1021/acs.chemmater.6b00847
- [40] L. Mao, W. Ke, L. Pedesseau, Y. Wu, C. Katan, J. Even, M. R. Wasielewski, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, Hybrid Dion–Jacobson 2D Lead Iodide Perovskites. *Journal of the American Chemical Society* **140**, 3775 (2018). doi:10.1021/jacs.8b00542
- [41] O. Nazarenko, M. R. Kotyrba, M. Wörle, E. Cuervo-Reyes, S. Yakunin, M. V. Kovalenko, Luminescent and Photoconductive Layered Lead Halide Perovskite Compounds Comprising Mixtures of Cesium and Guanidinium Cations. *Inorganic Chemistry* **56**, 11552 (2017). doi:10.1021/acs.inorgchem.7b01204
- [42] 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. *Nature Communications* **8** (2017). doi:10.1038/ncomms14051
- [43] X. Wu, M. T. Trinh, D. Niesner, H. Zhu, Z. Norman, J. S. Owen, O. Yaffe, B. J. Kudisch, X.-Y. Zhu, Trap States in Lead Iodide Perovskites. *Journal of the American Chemical Society* **137**, 2089 (2015). doi:10.1021/ja512833n
- [44] K. Ishida, Self-trapping dynamics of excitons on a one-dimensional lattice. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **102**, 483 (1997). doi:10.1007/s002570050316

- [45] J. M. Hoffman, X. Che, S. Sidhik, X. Li, I. Hadar, J.-C. Blancon, H. Yamaguchi, M. Kepenekian, C. Katan, J. Even, C. C. Stoumpos, A. D. Mohite, M. G. Kanatzidis, From 2D to 1D Electronic Dimensionality in Halide Perovskites with Stepped and Flat Layers Using Propylammonium as a Spacer. *Journal of the American Chemical Society* **141**, 10661 (2019). doi:10.1021/jacs.9b02846
- [46] Q. Chen, K. Deng, Y. Shen, L. Li, Stable one dimensional (1D)/three dimensional (3D) perovskite solar cell with an efficiency exceeding 23%. *InfoMat* **4** (2022). doi:10.1002/inf2.12303
- [47] T. Qiu, Y. Hu, F. Xu, Z. Yan, F. Bai, G. Jia, S. Zhang, Recent advances in one-dimensional halide perovskites for optoelectronic applications. *Nanoscale* **10**, 20963 (2018). doi:10.1039/c8nr05862h
- [48] S. Li, G. Liu, Q. Liu, L. Nie, G. Yao, F. Zeng, Y. He, W. Xiang, Ultrastable Zero-Dimensional Cs₄PbBr₆ Perovskite Quantum Dot Glass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (2020). doi:10.1021/acssuschemeng.0c03914
- [49] Y. Liu, Z. Li, J. Xu, Y. Dong, B. Chen, S. M. Park, D. Ma, S. Lee, J. E. Huang, S. Teale, O. Voznyy, E. H. Sargent, Wide-Bandgap Perovskite Quantum Dots in Perovskite Matrix for Sky-Blue Light-Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society* **144**, 4009 (2022). doi:10.1021/jacs.1c12556
- [50] Z. guo Liu, Fabry-Perot Resonator Antenna. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* (2009). doi:10.1007/s10762-009-9605-4
- [51] S. Noda, F. Mahi, H. Zappe, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Elsevier, 2016).
- [52] G. Panzarini, L. C. Andreani, A. Armitage, D. Baxter, M. S. Skolnick, V. N. Astratov, J. S. Roberts, A. V. Kavokin, M. R. Vladimirova, M. A. Kaliteevski, Cavity-polariton dispersion and polarization splitting in single and coupled semiconductor microcavities. *Physics of the Solid State* **41**, 1223 (1999). doi:10.1134/1.1130973
- [53] H. Nguyen, D. Gerace, I. Carusotto, D. Sanvitto, E. Galopin, A. Lemaître, I. Sagnes, J. Bloch, A. Amo, Acoustic Black Hole in a Stationary Hydrodynamic Flow of Microcavity Polaritons. *Physical Review Letters* **114** (2015). doi:10.1103/physrevlett.114.036402
- [54] H. Soda, K. ichi Iga, C. Kitahara, Y. Suematsu, GaInAsP/InP Surface Emitting Injection Lasers. *Japanese Journal of Applied Physics* **18**, 2329 (1979). doi:10.1143/jjap.18.2329
- [55] H. Luo, J. Li, M. Li, Improved Output Power of GaN-based VCSEL with Band-Engineered Electron Blocking Layer. *Micromachines* **10**, 694 (2019). doi:10.3390/mi10100694
- [56] E. M. Purcell, Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies. *Physical Review* **69**, 681 (1946). doi:10.1103/PhysRev.69.674.2
- [57] K. Lagoudakis, *The physics of exciton-polariton condensates* (PPUR Presses polytechniques, 2013).

- [58] M. S. Skolnick, T. A. Fisher, D. M. Whittaker, Strong coupling phenomena in quantum microcavity structures. *Semiconductor Science and Technology* **13**, 645 (1998). doi:10.1088/0268-1242/13/7/003
- [59] S. S.-U. Rahman, T. Klein, S. Klemmt, J. Gutowski, D. Hommel, K. Sebald, Observation of a hybrid state of Tamm plasmons and microcavity exciton polaritons. *Scientific Reports* **6** (2016). doi:10.1038/srep34392
- [60] M. Król, K. Lekenta, R. Mirek, K. Łempicka, D. Stephan, K. Nogajewski, M. R. Molas, A. Babiński, M. Potemski, J. Szczytko, B. Piętka, Valley polarization of exciton-polaritons in monolayer WSe₂ in a tunable microcavity. *Nanoscale* **11**, 9574 (2019). doi:10.1039/c9nr02038a
- [61] K. Lekenta, M. Król, R. Mirek, K. Łempicka, D. Stephan, R. Mazur, P. Morawiak, P. Kula, W. Piecek, P. G. Lagoudakis, B. Piętka, J. Szczytko, Tunable optical spin Hall effect in a liquid crystal microcavity. *Light: Science & Applications* **7** (2018). doi:10.1038/s41377-018-0076-z
- [62] J. J. Hopfield, Theory of the Contribution of Excitons to the Complex Dielectric Constant of Crystals. *Physical Review* **112**, 1555 (1958). doi:10.1103/physrev.112.1555
- [63] C. Ciuti, Nonlinear dynamics of excitons and photons in semiconductor planar structures, Ph.D. thesis, Verlag nicht ermittelbar (2001).
- [64] M. Król, R. Mirek, K. Lekenta, J.-G. Rousset, D. Stephan, M. Nawrocki, M. Matuszewski, J. Szczytko, W. Pacuski, B. Piętka, Spin polarized semimagnetic exciton-polariton condensate in magnetic field. *Scientific Reports* **8** (2018). doi:10.1038/s41598-018-25018-2
- [65] M. Pieczarka, D. Biegańska, C. Schneider, S. Höfling, S. Klemmt, G. Sęk, M. Sy-perek, Crossover from exciton-polariton condensation to photon lasing in an optical trap. *Optics Express* **30**, 17070 (2022). doi:10.1364/oe.452918
- [66] A. Trichet, F. Médard, J. Zúñiga-Pérez, B. Alloing, M. Richard, From strong to weak coupling regime in a single GaN microwire up to room temperature. *New Journal of Physics* **14**, 073004 (2012). doi:10.1088/1367-2630/14/7/073004
- [67] T.-C. Lu, Y.-Y. Lai, Y.-P. Lan, S.-W. Huang, J.-R. Chen, Y.-C. Wu, W.-F. Hsieh, H. Deng, Room temperature polariton lasing vs photon lasing in a ZnO-based hybrid microcavity. *Optics Express* **20**, 5530 (2012). doi:10.1364/oe.20.005530
- [68] J. Zhao, A. Fieramosca, K. Dini, R. Bao, W. Du, R. Su, Y. Luo, W. Zhao, D. Sanvitto, T. C. H. Liew, Q. Xiong, Exciton polariton interactions in Van der Waals superlattices at room temperature. *Nature Communications* **14** (2023). doi:10.1038/s41467-023-36912-3
- [69] J. D. Plumhof, T. Stöferle, L. Mai, U. Scherf, R. F. Mahrt, Room-temperature Bose-Einstein condensation of cavity exciton-polaritons in a polymer. *Nature Materials* **13**, 247 (2014). doi:10.1038/nmat3825

- [70] S. Betzold, M. Dusel, O. Kyriienko, C. P. Dietrich, S. Klemmt, J. Ohmer, U. Fischer, I. A. Shelykh, C. Schneider, S. Höfling, Coherence and Interaction in Confined Room-Temperature Polariton Condensates with Frenkel Excitons. *ACS Photonics* **7**, 384 (2019). doi:10.1021/acsphotonics.9b01300
- [71] R. Su, C. Diederichs, J. Wang, T. C. H. Liew, J. Zhao, S. Liu, W. Xu, Z. Chen, Q. Xiong, Room-Temperature Polariton Lasing in All-Inorganic Perovskite Nanoplatelets. *Nano Letters* **17**, 3982 (2017). doi:10.1021/acs.nanolett.7b01956
- [72] A. Fieramosca, L. Polimeno, V. Ardizzone, L. D. Marco, M. Pugliese, V. Maiorano, M. D. Giorgi, L. Dominici, G. Gigli, D. Gerace, D. Ballarini, D. Sanvitto, Two-dimensional hybrid perovskites sustaining strong polariton interactions at room temperature. *Science Advances* **5** (2019). doi:10.1126/sciadv.aav9967
- [73] H. Deng, H. Haug, Y. Yamamoto, Exciton-polariton Bose-Einstein condensation. *Reviews of Modern Physics* **82**, 1489 (2010). doi:10.1103/revmodphys.82.1489
- [74] W. J. Rappel, L. F. Feiner, M. F. H. Schuurmans, Exciton-polariton picture of the free-exciton lifetime in GaAs. *Physical Review B* **38**, 7874 (1988). doi:10.1103/physrevb.38.7874
- [75] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymańska, R. André, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, L. S. Dang, Bose-Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature* **443**, 409 (2006). doi:10.1038/nature05131
- [76] A. Amo, J. Lefrère, S. Pigeon, C. Adrados, C. Ciuti, I. Carusotto, R. Houdré, E. Giacobino, A. Bramati, Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavities. *Nature Physics* **5**, 805 (2009). doi:10.1038/nphys1364
- [77] K. G. Lagoudakis, M. Wouters, M. Richard, A. Baas, I. Carusotto, R. André, L. S. Dang, B. Deveaud-Plédran, Quantized vortices in an exciton-polariton condensate. *Nature Physics* **4**, 706 (2008). doi:10.1038/nphys1051
- [78] S. Klemmt, T. H. Harder, O. A. Egorov, K. Winkler, R. Ge, M. A. Bandres, M. Emmerling, L. Worschech, T. C. H. Liew, M. Segev, C. Schneider, S. Höfling, Exciton-polariton topological insulator. *Nature* **562**, 552 (2018). doi:10.1038/s41586-018-0601-5
- [79] C. Schneider, A. Rahimi-Iman, N. Y. Kim, J. Fischer, I. G. Savenko, M. Amthor, M. Lermer, A. Wolf, L. Worschech, V. D. Kulakovskii, I. A. Shelykh, M. Kamp, S. Reitzenstein, A. Forchel, Y. Yamamoto, S. Höfling, An electrically pumped polariton laser. *Nature* **497**, 348 (2013). doi:10.1038/nature12036
- [80] A. V. Zasedatelev, A. V. Baranikov, D. Urbonas, F. Scafirimuto, U. Scherf, T. Stöferle, R. F. Mahrt, P. G. Lagoudakis, A room-temperature organic polariton transistor. *Nature Photonics* **13**, 378 (2019). doi:10.1038/s41566-019-0392-8
- [81] D. Ballarini, A. Gianfrate, R. Panico, A. Opala, S. Ghosh, L. Dominici, V. Ardizzone, M. D. Giorgi, G. Lerario, G. Gigli, T. C. H. Liew, M. Matuszewski, D. Sanvitto, Polaritonic Neuromorphic Computing Outperforms Linear Classifiers. *Nano Letters* **20**, 3506 (2020). doi:10.1021/acs.nanolett.0c00435

- [82] R. Mirek, A. Opala, P. Comaron, M. Furman, M. Król, K. Tyszka, B. Seredyński, D. Ballarini, D. Sanvitto, T. C. H. Liew, W. Pacuski, J. Suffczyński, J. Szczytko, M. Matuszewski, B. Piętka, Neuromorphic Binarized Polariton Networks. *Nano Letters* **21**, 3715 (2021). doi:10.1021/acs.nanolett.0c04696
- [83] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, Y. Arakawa, Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity. *Physical Review Letters* **69**, 3314 (1992). doi:10.1103/physrevlett.69.3314
- [84] R. André, D. Heger, L. S. Dang, Y. M. d'Aubigné, Spectroscopy of polaritons in CdTe-based microcavities. *Journal of Crystal Growth* **184-185**, 758 (1998). doi:10.1016/s0022-0248(98)80158-9
- [85] D. Ballarini, M. D. Giorgi, E. Cancellieri, R. Houdré, E. Giacobino, R. Cingolani, A. Bramati, G. Gigli, D. Sanvitto, All-optical polariton transistor. *Nature Communications* **4** (2013). doi:10.1038/ncomms2734
- [86] L. Zhao, Q. Shang, M. Li, Y. Liang, C. Li, Q. Zhang, Strong exciton-photon interaction and lasing of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *Nano Research* **14**, 1937 (2020). doi:10.1007/s12274-020-3073-5
- [87] M. Król, K. Rechcińska, K. Nogajewski, M. Grzeszczyk, K. Łempicka, R. Mirek, S. Piotrowska, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. R. Molas, M. Potemski, J. Szczytko, B. Piętka, Exciton-polaritons in multilayer WSe₂ in a planar microcavity. *2D Materials* **7**, 015006 (2019). doi:10.1088/2053-1583/ab4b14
- [88] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker, D. M. Whittaker, Strong exciton-photon coupling in an organic semiconductor microcavity. *Nature* **395**, 53 (1998). doi:10.1038/25692
- [89] K. Georgiou, P. Michetti, L. Gai, M. Cavazzini, Z. Shen, D. G. Lidzey, Control over Energy Transfer between Fluorescent BODIPY Dyes in a Strongly Coupled Microcavity. *ACS Photonics* **5**, 258 (2017). doi:10.1021/acsphotonics.7b01002
- [90] C. P. Dietrich, A. Steude, L. Töpf, M. Schubert, N. M. Kronenberg, K. Ostermann, S. Höfling, M. C. Gather, An exciton-polariton laser based on biologically produced fluorescent protein. *Science Advances* **2** (2016). doi:10.1126/sciadv.1600666
- [91] R. F. Oulton, N. Takada, J. Koe, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, Strong coupling in organic semiconductor microcavities. *Semiconductor Science and Technology* **18**, S419 (2003). doi:10.1088/0268-1242/18/10/317
- [92] J. Wenus, S. Ceccarelli, D. G. Lidzey, A. I. Tolmachev, J. L. Slominskii, J. L. Bricks, Optical strong coupling in microcavities containing J-aggregates absorbing in near-infrared spectral range. *Organic Electronics* **8**, 120 (2007). doi:10.1016/j.orgel.2006.06.006
- [93] K. Wang, R. P. Cline, J. Schwan, J. M. Strain, S. T. Roberts, L. Mangolini, J. D. Eaves, M. L. Tang, Efficient photon upconversion enabled by strong coupling between silicon quantum dots and anthracene. *Nature Chemistry* **15**, 1172 (2023). doi:10.1038/s41557-023-01225-x

- [94] G. Lerario, A. Fieramosca, F. Barachati, D. Ballarini, K. S. Daskalakis, L. Dominici, M. D. Giorgi, S. A. Maier, G. Gigli, S. Kéna-Cohen, D. Sanvitto, Room-temperature superfluidity in a polariton condensate. *Nature Physics* **13**, 837 (2017). doi:10.1038/nphys4147
- [95] D. S. Dovzhenko, S. V. Ryabchuk, Y. P. Rakovich, I. R. Nabiev, Light-matter interaction in the strong coupling regime: configurations, conditions, and applications. *Nanoscale* **10**, 3589 (2018). doi:10.1039/c7nr06917k
- [96] K. Hirai, J. A. Hutchison, H. Uji-i, Molecular Chemistry in Cavity Strong Coupling. *Chemical Reviews* **123**, 8099 (2023). doi:10.1021/acs.chemrev.2c00748
- [97] D. Sanvitto, S. Kéna-Cohen, The road towards polaritonic devices. *Nature Materials* **15**, 1061 (2016). doi:10.1038/nmat4668
- [98] G. Lanty, A. Bréhier, R. Parashkov, J. S. Lauret, E. Deleporte, Strong exciton-photon coupling at room temperature in microcavities containing two-dimensional layered perovskite compounds. *New Journal of Physics* **10**, 065007 (2008). doi:10.1088/1367-2630/10/6/065007
- [99] A. Fieramosca, L. D. Marco, M. Passoni, L. Polimeno, A. Rizzo, B. L. T. Rosa, G. Cruciani, L. Dominici, M. D. Giorgi, G. Gigli, L. C. Andreani, D. Gerace, D. Ballarini, D. Sanvitto, Tunable Out-of-Plane Excitons in 2D Single-Crystal Perovskites. *ACS Photonics* **5**, 4179 (2018). doi:10.1021/acsp Photonics.8b00984
- [100] E. Miszczyk, R. Mazur, P. Morawiak, M. Mrukiewicz, W. Piecek, Z. Raszewski, P. Kula, K. Kowiorski, J. Kędzierski, J. Zieliński, Refractive index matched liquid crystal cell for laser metrology application. *Liquid Crystals* **45**, 1690 (2018). doi:10.1080/02678292.2018.1471745
- [101] K. Rechcińska, M. Król, R. Mazur, P. Morawiak, R. Mirek, K. Łempicka, W. Bardyszewski, M. Matuszewski, P. Kula, W. Piecek, P. G. Lagoudakis, B. Piętka, J. Szczytko, Engineering spin-orbit synthetic Hamiltonians in liquid-crystal optical cavities. *Science* **366**, 727 (2019). doi:10.1126/science.aay4182
- [102] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, E. A. Cornell, Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor. *Science* **269**, 198 (1995). doi:10.1126/science.269.5221.198
- [103] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, W. Ketterle, Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms. *Physical Review Letters* **75**, 3969 (1995). doi:10.1103/physrevlett.75.3969
- [104] A. V. Zasedatelev, A. V. Baranikov, D. Sannikov, D. Urbonas, F. Scafrimuto, V. Y. Shishkov, E. S. Andrianov, Y. E. Lozovik, U. Scherf, T. Stöferle, R. F. Mahrt, P. G. Lagoudakis, Single-photon nonlinearity at room temperature. *Nature* **597**, 493 (2021). doi:10.1038/s41586-021-03866-9
- [105] T. Guillet, C. Brimont, Polariton condensates at room temperature. *Comptes Rendus Physique* **17**, 946 (2016). doi:10.1016/j.crhy.2016.07.002

- [106] R. Su, J. Wang, J. Zhao, J. Xing, W. Zhao, C. Diederichs, T. C. H. Liew, Q. Xiong, Room temperature long-range coherent exciton polariton condensate flow in lead halide perovskites. *Science Advances* **4** (2018). doi:10.1126/sciadv.aau0244
- [107] L. Polimeno, A. Fieramosca, G. Lerario, M. Cinquino, M. D. Giorgi, D. Ballarini, F. Todisco, L. Dominici, V. Ardizzone, M. Pugliese, C. T. Prontera, V. Maiorano, G. Gigli, L. D. Marco, D. Sanvitto, Observation of Two Thresholds Leading to Polariton Condensation in 2D Hybrid Perovskites. *Advanced Optical Materials* **8**, 2000176 (2020). doi:10.1002/adom.202000176
- [108] X.-D. Wang, W.-G. Li, J.-F. Liao, D.-B. Kuang, Recent Advances in Halide Perovskite Single-Crystal Thin Films: Fabrication Methods and Optoelectronic Applications. *Solar RRL* **3** (2019). doi:10.1002/solr.201800294
- [109] Y. Lei, Y. Chen, Y. Gu, C. Wang, Z. Huang, H. Qian, J. Nie, G. Hollett, W. Choi, Y. Yu, N. Kim, C. Wang, T. Zhang, H. Hu, Y. Zhang, X. Li, Y. Li, W. Shi, Z. Liu, M. J. Sailor, L. Dong, Y.-H. Lo, J. Luo, S. Xu, Controlled Homoepitaxial Growth of Hybrid Perovskites. *Advanced Materials* **30** (2018). doi:10.1002/adma.201705992
- [110] K. Leng, W. Fu, Y. Liu, M. Chhowalla, K. P. Loh, From bulk to molecularly thin hybrid perovskites. *Nature Reviews Materials* **5**, 482 (2020). doi:10.1038/s41578-020-0185-1
- [111] A. Ham, T. S. Kim, M. Kang, H. Cho, K. Kang, Strategies for chemical vapor deposition of two-dimensional organic-inorganic halide perovskites. *iScience* **24**, 103486 (2021). doi:10.1016/j.isci.2021.103486
- [112] X. Liu, L. Cao, Z. Guo, Y. Li, W. Gao, L. Zhou, A Review of Perovskite Photovoltaic Materials' Synthesis and Applications via Chemical Vapor Deposition Method. *Materials* **12**, 3304 (2019). doi:10.3390/ma12203304
- [113] H.-C. Cheng, G. Wang, D. Li, Q. He, A. Yin, Y. Liu, H. Wu, M. Ding, Y. Huang, X. Duan, van der Waals Heterojunction Devices Based on Organohalide Perovskites and Two-Dimensional Materials. *Nano Letters* **16**, 367 (2015). doi:10.1021/acs.nanolett.5b03944
- [114] Z. Li, X. Liu, C. Zuo, W. Yang, X. Fang, Supersaturation-Controlled Growth of Monolithically Integrated Lead-Free Halide Perovskite Single-Crystalline Thin Film for High-Sensitivity Photodetectors. *Advanced Materials* **33** (2021). doi:10.1002/adma.202103010
- [115] H. Singh, P. Dey, S. Chatterjee, P. Sen, T. Maiti, Formamidinium containing tetra cation organic-inorganic hybrid perovskite solar cell. *Solar Energy* **220**, 258 (2021). doi:10.1016/j.solener.2021.03.031
- [116] Z. Li, E. Hong, X. Zhang, M. Deng, X. Fang, Perovskite-Type 2D Materials for High-Performance Photodetectors. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **13**, 1215 (2022). doi:10.1021/acs.jpcllett.1c04225

- [117] L. Tzounis, T. Stergiopoulos, A. Zachariadis, C. Gravalidis, A. Laskarakis, S. Logothetidis, Perovskite solar cells from small scale spin coating process towards roll-to-roll printing: Optical and Morphological studies. *Materials Today: Proceedings* **4**, 5082 (2017). doi:10.1016/j.matpr.2017.04.117
- [118] I. Sadeghi, K. Ye, M. Xu, Y. Li, J. M. LeBeau, R. Jaramillo, Making BaZrS₃ Chalcogenide Perovskite Thin Films by Molecular Beam Epitaxy. *Advanced Functional Materials* **31** (2021). doi:10.1002/adfm.202105563
- [119] Y.-H. Kim, J. Park, S. Kim, J. S. Kim, H. Xu, S.-H. Jeong, B. Hu, T.-W. Lee, Exploiting the full advantages of colloidal perovskite nanocrystals for large-area efficient light-emitting diodes. *Nature Nanotechnology* **17**, 590 (2022). doi:10.1038/s41565-022-01113-4
- [120] S. G. Motti, M. Kober-Czerny, M. Righetto, P. Holzhey, J. Smith, H. Kraus, H. J. Snaith, M. B. Johnston, L. M. Herz, Exciton Formation Dynamics and Band-Like Free Charge-Carrier Transport in 2D Metal Halide Perovskite Semiconductors. *Advanced Functional Materials* **33** (2023). doi:10.1002/adfm.202300363
- [121] X. Chen, H. Lu, K. Wang, Y. Zhai, V. Lunin, P. C. Sercel, M. C. Beard, Tuning Spin-Polarized Lifetime in Two-Dimensional Metal–Halide Perovskite through Exciton Binding Energy. *Journal of the American Chemical Society* **143**, 19438 (2021). doi:10.1021/jacs.1c08514
- [122] M. A. Becker, R. Vaxenburg, G. Nedelcu, P. C. Sercel, A. Shabaev, M. J. Mehl, J. G. Michopoulos, S. G. Lambrakos, N. Bernstein, J. L. Lyons, T. Stöferle, R. F. Mahrt, M. V. Kovalenko, D. J. Norris, G. Rainò, A. L. Efros, Bright triplet excitons in caesium lead halide perovskites. *Nature* **553**, 189 (2018). doi:10.1038/nature25147
- [123] K. Gauthron, J.-S. Lauret, L. Doyennette, G. Lanty, A. A. Choueiry, S. J. Zhang, A. Brehier, L. Largeau, O. Mauguin, J. Bloch, E. Deleporte, Optical spectroscopy of two-dimensional layered (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄ perovskite. *Optics Express* **18**, 5912 (2010). doi:10.1364/oe.18.005912
- [124] N. Kitazawa, M. Aono, Y. Watanabe, Temperature-dependent time-resolved photoluminescence of (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbX₄ (X = Br and I). *Materials Chemistry and Physics* **134**, 875 (2012). doi:10.1016/j.matchemphys.2012.03.083
- [125] D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, I. Sanchez-Molina, T. Chotchunangatchaval, S. Wheeler, J. R. Durrant, S. A. Haque, Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* **9**, 1655 (2016). doi:10.1039/c6ee00409a
- [126] Q. Wali, F. J. Iftikhar, M. E. Khan, A. Ullah, Y. Iqbal, R. Jose, Advances in stability of perovskite solar cells. *Organic Electronics* **78**, 105590 (2020). doi:10.1016/j.orgel.2019.105590

- [127] M. Kim, A. Alfano, G. Perotto, M. Serri, N. Dengo, A. Mezzetti, S. Gross, M. Prato, M. Salerno, A. Rizzo, R. Sorrentino, E. Cescon, G. Meneghesso, F. D. Fonzo, A. Petrozza, T. Gatti, F. Lamberti, Moisture resistance in perovskite solar cells attributed to a water-splitting layer. *Communications Materials* **2** (2021). doi:10.1038/s43246-020-00104-z
- [128] Y. Busby, A. Agresti, S. Pescetelli, A. D. Carlo, C. Noel, J.-J. Pireaux, L. Housiau, Aging effects in interface-engineered perovskite solar cells with 2D nanomaterials: A depth profile analysis. *Materials Today Energy* **9**, 1 (2018). doi:10.1016/j.mtener.2018.04.005
- [129] C.-Y. Huang, C.-C. Wu, C.-L. Wu, C.-W. Lin, CsPbBr₃ Perovskite Powder, a Robust and Mass-Producible Single-Source Precursor: Synthesis, Characterization, and Optoelectronic Applications. *ACS Omega* **4**, 8081 (2019). doi:10.1021/acsomega.9b00385
- [130] H. Chen, Y. Wang, J. Wang, W. Liu, Thermal Stability of CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots Assembled with SBA-15. *Coatings* **11**, 953 (2021). doi:10.3390/coatings11080953
- [131] D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P. A. Dowben, O. F. Mohammed, E. H. Sargent, O. M. Bakr, Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science* **347**, 519 (2015). doi:10.1126/science.aaa2725
- [132] F. Lédée, G. Trippé-Allard, H. Diab, P. Audebert, D. Garrot, J.-S. Lauret, E. Deleporte, Fast growth of monocrystalline thin films of 2D layered hybrid perovskite. *CrystEngComm* **19**, 2598 (2017). doi:10.1039/c7ce00240h
- [133] M. Velický, P. S. Toth, A. M. Rakowski, A. P. Rooney, A. Kozikov, C. R. Woods, A. Mishchenko, L. Fumagalli, J. Yin, V. Zólyomi, T. Georgiou, S. J. Haigh, K. S. Novoselov, R. A. W. Dryfe, Exfoliation of natural van der Waals heterostructures to a single unit cell thickness. *Nature Communications* **8** (2017). doi:10.1038/ncomms14410
- [134] F. I. Alzakia, S. C. Tan, Liquid-Exfoliated 2D Materials for Optoelectronic Applications. *Advanced Science* **8**, 2003864 (2021). doi:10.1002/advs.202003864
- [135] A. G. Ricciardulli, S. Yang, J. H. Smet, M. Saliba, Emerging perovskite monolayers. *Nature Materials* **20**, 1325 (2021). doi:10.1038/s41563-021-01029-9
- [136] L. Polimeno, G. Lerario, M. D. Giorgi, L. D. Marco, L. Dominici, F. Todisco, A. Coriolano, V. Ardizzone, M. Pugliese, C. T. Prontera, V. Maiorano, A. Moliterni, C. Giannini, V. Olieric, G. Gigli, D. Ballarini, Q. Xiong, A. Fieramosca, D. D. Solnyshkov, G. Malpuech, D. Sanvitto, Tuning of the Berry curvature in 2D perovskite polaritons. *Nature Nanotechnology* **16**, 1349 (2021). doi:10.1038/s41565-021-00977-2
- [137] A. Coriolano, L. Polimeno, M. D. Giorgi, F. Todisco, R. Mastria, V. Ardizzone, L. Dominici, D. Ballarini, A. Rizzo, G. Gigli, D. Sanvitto, L. D. Marco, Improved

- Photostability in Fluorinated 2D Perovskite Single Crystals. *Nanomaterials* **11**, 465 (2021). doi:10.3390/nano11020465
- [138] C. Cho, A. Palatnik, M. Sudzius, R. Grodofzig, F. Nehm, K. Leo, Controlling and Optimizing Amplified Spontaneous Emission in Perovskites. *ACS Applied Materials & Interfaces* **12**, 35242 (2020). doi:10.1021/acsami.0c08870
- [139] T. Neumann, S. Feldmann, P. Moser, A. Delhomme, J. Zerhoch, T. van de Goor, S. Wang, M. Dyksik, T. Winkler, J. J. Finley, P. Plochocka, M. S. Brandt, C. Faugeras, A. V. Stier, F. Deschler, Manganese doping for enhanced magnetic brightening and circular polarization control of dark excitons in paramagnetic layered hybrid metal-halide perovskites. *Nature Communications* **12** (2021). doi:10.1038/s41467-021-23602-1
- [140] Y.-W. Wu, C.-Y. Chang, F.-B. Chiu, S.-H. Yang, Efficient and stable perovskite solar cells using manganese-doped nickel oxide as the hole transport layer. *RSC Advances* **12**, 22984 (2022). doi:10.1039/d2ra03411e
- [141] R. Bakthavatsalam, A. Biswas, M. Chakali, P. R. Bangal, B. P. Kore, J. Kundu, Temperature-Dependent Photoluminescence and Energy-Transfer Dynamics in Mn^{2+} -Doped $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ Two-Dimensional (2D) Layered Perovskite. *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 4739 (2019). doi:10.1021/acs.jpcc.9b00207
- [142] D. Vila-Liarte, M. W. Feil, A. Manzi, J. L. Garcia-Pomar, H. Huang, M. Döblinger, L. M. Liz-Marzán, J. Feldmann, L. Polavarapu, A. Mihi, Templated-Assembly of CsPbBr_3 Perovskite Nanocrystals into 2D Photonic Supercrystals with Amplified Spontaneous Emission. *Angewandte Chemie International Edition* **59**, 17750 (2020). doi:10.1002/anie.202006152
- [143] X. Han, W. Wu, H. Chen, D. Peng, L. Qiu, P. Yan, C. Pan, Metal Halide Perovskite Arrays: From Construction to Optoelectronic Applications. *Advanced Functional Materials* **31**, 2005230 (2020). doi:10.1002/adfm.202005230
- [144] S. Li, H. Ding, H. Cai, H. Zhao, Y. Zhao, J. Yang, Y. Jin, N. Pan, X. Wang, Realizing CsPbBr_3 Light-Emitting Diode Arrays Based on PDMS Template Confined Solution Growth of Single-Crystalline Perovskite. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **11**, 8275 (2020). doi:10.1021/acs.jpclett.0c02560
- [145] S.-X. Li, G.-P. Zhang, H. Xia, Y.-S. Xu, C. Lv, H.-B. Sun, Template-confined growth of Ruddlesden-Popper perovskite micro-wire arrays for stable polarized photodetectors. *Nanoscale* **11**, 18272 (2019). doi:10.1039/c9nr05396d
- [146] S.-X. Li, Y.-S. Xu, C.-L. Li, Q. Guo, G. Wang, H. Xia, H.-H. Fang, L. Shen, H.-B. Sun, Perovskite Single-Crystal Microwire-Array Photodetectors with Performance Stability beyond 1 Year. *Advanced Materials* **32**, 2001998 (2020). doi:10.1002/adma.202001998
- [147] K. Łempicka Mirek, M. Król, L. De Marco, A. Coriolano, L. Polimeno, I. Viola, M. Kędziora, M. Muszyński, P. Morawiak, R. Mazur, P. Kula, W. Piecek, P. Fita, D. Sanvitto, J. Szczytko, B. Piętko, Electrical switching of a chiral lasing from polariton condensate in a Rashba-Dresselhaus regime (2022). doi:10.48550/ARXIV.2211.11852

- [148] A. Amo, J. Bloch, Exciton-polaritons in lattices: A non-linear photonic simulator. *Comptes Rendus Physique* **17**, 934 (2016). doi:10.1016/j.crhy.2016.08.007
- [149] C. Sturm, D. Tanese, H. Nguyen, H. Flayac, E. Galopin, A. Lemaître, I. Sagnes, D. Solnyshkov, A. Amo, G. Malpuech, J. Bloch, All-optical phase modulation in a cavity-polariton Mach–Zehnder interferometer. *Nature Communications* **5** (2014). doi:10.1038/ncomms4278
- [150] R. Su, A. Fieramosca, Q. Zhang, H. S. Nguyen, E. Deleporte, Z. Chen, D. Sanvitto, T. C. H. Liew, Q. Xiong, Perovskite semiconductors for room-temperature exciton-polaritonics. *Nature Materials* **20**, 1315 (2021). doi:10.1038/s41563-021-01035-x
- [151] S. Zhang, Y. Zhong, F. Yang, Q. Cao, W. Du, J. Shi, X. Liu, Cavity engineering of two-dimensional perovskites and inherent light-matter interaction. *Photonics Research* **8**, A72 (2020). doi:10.1364/prj.400259
- [152] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M. V. Kovalenko, Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbBr_3 , $\text{X} = \text{Cl}$, Br , and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters* **15**, 3692 (2015). doi:10.1021/nl5048779
- [153] X. Lao, X. Li, H. Ågren, G. Chen, Highly Controllable Synthesis and DFT Calculations of Double/Triple-Halide CsPbBr_3 ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) Perovskite Quantum Dots: Application to Light-Emitting Diodes. *Nanomaterials* **9**, 172 (2019). doi:10.3390/nano9020172
- [154] M. E. Kamminga, H.-H. Fang, M. R. Filip, F. Giustino, J. Baas, G. R. Blake, M. A. Loi, T. T. M. Palstra, Confinement Effects in Low-Dimensional Lead Iodide Perovskite Hybrids. *Chemistry of Materials* **28**, 4554 (2016). doi:10.1021/acs.chemmater.6b00809
- [155] J. A. Sichert, A. Hemmerling, C. Cardenas-Daw, A. S. Urban, J. Feldmann, Tuning the optical bandgap in layered hybrid perovskites through variation of alkyl chain length. *APL Materials* **7** (2019). doi:10.1063/1.5087296
- [156] L. Zhang, C. Sun, T. He, Y. Jiang, J. Wei, Y. Huang, M. Yuan, High-performance quasi-2D perovskite light-emitting diodes: from materials to devices. *Light: Science & Applications* **10** (2021). doi:10.1038/s41377-021-00501-0
- [157] C. Sun, Y. Jiang, M. Cui, L. Qiao, J. Wei, Y. Huang, L. Zhang, T. He, S. Li, H.-Y. Hsu, C. Qin, R. Long, M. Yuan, High-performance large-area quasi-2D perovskite light-emitting diodes. *Nature Communications* **12** (2021). doi:10.1038/s41467-021-22529-x
- [158] M. Cinquino, L. Polimeno, G. Lerario, M. D. Giorgi, A. Moliterni, V. Olieric, A. Fieramosca, S. Carallo, R. Mastria, V. Ardizzone, L. Dominici, D. Ballarini, C. Giannini, D. Sanvitto, A. Rizzo, L. D. Marco, One-step synthesis at room temperature of low dimensional perovskite single crystals with high optical quality. *Journal of Luminescence* **221**, 117079 (2020). doi:10.1016/j.jlumin.2020.117079

- [159] M. Cinquino, A. Fieramosca, R. Mastria, L. Polimeno, A. Moliterni, V. Olieric, N. Matsugaki, R. Panico, M. D. Giorgi, G. Gigli, C. Giannini, A. Rizzo, D. Sanvitto, L. D. Marco, Managing Growth and Dimensionality of Quasi 2D Perovskite Single-Crystalline Flakes for Tunable Excitons Orientation. *Advanced Materials* **33**, 2102326 (2021). doi:10.1002/adma.202102326
- [160] F. Yang, H. E. Lim, F. Wang, M. Ozaki, A. Shimazaki, J. Liu, N. B. Mohamed, K. Shinokita, Y. Miyauchi, A. Wakamiya, Y. Murata, K. Matsuda, Roles of Polymer Layer in Enhanced Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells via Interface Engineering. *Advanced Materials Interfaces* **5**, 1701256 (2017). doi:10.1002/admi.201701256
- [161] P. Liu, Z. Liu, C. Qin, T. He, B. Li, L. Ma, K. Shaheen, J. Yang, H. Yang, H. Liu, K. Liu, M. Yuan, High-performance perovskite solar cells based on passivating interfacial and intergranular defects. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **212**, 110555 (2020). doi:10.1016/j.solmat.2020.110555
- [162] S. Ghosh, R. Su, J. Zhao, A. Fieramosca, J. Wu, T. Li, Q. Zhang, F. Li, Z. Chen, T. Liew, D. Sanvitto, Q. Xiong, Microcavity exciton polaritons at room temperature. *Photonics Insights* **1**, R04 (2022). doi:10.3788/pi.2022.r04
- [163] K. Łempicka, M. Furman, M. Muszyński, M. Król, A. Wincukiewicz, K. Rechcińska, R. Mazur, W. Piecek, M. Kamińska, J. Szczytko, B. Piętko (OSA, 2019). doi:10.1364/isst.2019.jw4a.66.
- [164] M. Król, K. Łempicka-Mirek, K. Rechcińska, M. Furman, K. Nogajewski, R. Mazur, P. Morawiak, W. Piecek, W. Pacuski, J. Szczytko, B. Piętko, Universality of open microcavities for strong light-matter coupling. *Optical Materials Express* **13**, 2651 (2023). doi:10.1364/ome.492285
- [165] V. Savona, L. Andreani, P. Schwendimann, A. Quattropani, Quantum well excitons in semiconductor microcavities: Unified treatment of weak and strong coupling regimes. *Solid State Communications* **93**, 733 (1995). doi:10.1016/0038-1098(94)00865-5
- [166] J. Wang, R. Su, J. Xing, D. Bao, C. Diederichs, S. Liu, T. C. Liew, Z. Chen, Q. Xiong, Room Temperature Coherently Coupled Exciton–Polaritons in Two-Dimensional Organic–Inorganic Perovskite. *ACS Nano* **12**, 8382 (2018). doi:10.1021/acsnano.8b03737
- [167] A. V. Kavokin, A. S. Sheremet, I. A. Shelykh, P. G. Lagoudakis, Y. G. Rubo, Exciton-photon correlations in bosonic condensates of exciton-polaritons. *Scientific Reports* **5** (2015). doi:10.1038/srep12020
- [168] Y. Wang, C. He, Q. Tan, Z. Tang, L. Huang, L. Liu, J. Yin, Y. Jiang, X. Wang, A. Pan, Exciton–phonon coupling in two-dimensional layered ((BA)₂PbI₄) perovskite microplates. *RSC Advances* **13**, 5893 (2023). doi:10.1039/d2ra06401d
- [169] F. Muckel, K. N. Guye, S. M. Gallagher, Y. Liu, D. S. Ginger, Tuning Hybrid exciton–Photon Fano Resonances in Two-Dimensional Organic–Inorganic Perovskite Thin Films. *Nano Letters* **21**, 6124 (2021). doi:10.1021/acs.nanolett.1c01504

- [170] T. Sheikh, A. Shinde, S. Mahamuni, A. Nag, Dual excitonic emissions and structural phase transition of octylammonium lead iodide 2D layered perovskite single crystal. *Materials Research Express* **6**, 124002 (2019). doi:10.1088/2053-1591/ab53a1
- [171] T. Fujita, Y. Sato, T. Kuitani, T. Ishihara, Tunable polariton absorption of distributed feedback microcavities at room temperature. *Physical Review B* **57**, 12428 (1998). doi:10.1103/physrevb.57.12428
- [172] A. Brehier, R. Parashkov, J. S. Lauret, E. Deleporte, Strong exciton-photon coupling in a microcavity containing layered perovskite semiconductors. *Applied Physics Letters* **89** (2006). doi:10.1063/1.2369533
- [173] J. Wenus, R. Parashkov, S. Ceccarelli, A. Brehier, J.-S. Lauret, M. S. Skolnick, E. Deleporte, D. G. Lidzey, Hybrid organic-inorganic exciton-polaritons in a strongly coupled microcavity. *Physical Review B* **74** (2006). doi:10.1103/physrevb.74.235212
- [174] G. Lanty, J. S. Lauret, E. Deleporte, S. Bouchoule, X. Lafosse, UV polaritonic emission from a perovskite-based microcavity. *Applied Physics Letters* **93** (2008). doi:10.1063/1.2971206
- [175] R. Su, S. Ghosh, J. Wang, S. Liu, C. Diederichs, T. C. H. Liew, Q. Xiong, Observation of exciton polariton condensation in a perovskite lattice at room temperature. *Nature Physics* **16**, 301 (2020). doi:10.1038/s41567-019-0764-5
- [176] T. J. S. Evans, A. Schlaus, Y. Fu, X. Zhong, T. L. Atallah, M. S. Spencer, L. E. Brus, S. Jin, X.-Y. Zhu, Continuous-Wave Lasing in Cesium Lead Bromide Perovskite Nanowires. *Advanced Optical Materials* **6**, 1700982 (2017). doi:10.1002/adom.201700982
- [177] J. Wu, S. Ghosh, R. Su, A. Fieramosca, T. C. H. Liew, Q. Xiong, Nonlinear Parametric Scattering of Exciton Polaritons in Perovskite Microcavities. *Nano Letters* **21**, 3120 (2021). doi:10.1021/acs.nanolett.1c00283
- [178] J. Feng, J. Wang, A. Fieramosca, R. Bao, J. Zhao, R. Su, Y. Peng, T. C. H. Liew, D. Sanvitto, Q. Xiong, All-optical switching based on interacting exciton polaritons in self-assembled perovskite microwires. *Science Advances* **7** (2021). doi:10.1126/sciadv.abj6627
- [179] M. S. Spencer, Y. Fu, A. P. Schlaus, D. Hwang, Y. Dai, M. D. Smith, D. R. Gamelin, X.-Y. Zhu, Spin-orbit-coupled exciton-polariton condensates in lead halide perovskites. *Science Advances* **7** (2021). doi:10.1126/sciadv.abj7667
- [180] G. Ermolaev, A. P. Pushkarev, A. Zhizhchenko, A. A. Kuchmizhak, I. Iorsh, I. Kruglov, A. Mazitov, A. Ishteev, K. Konstantinova, D. Saranin, A. Slavich, D. Stosic, E. S. Zhukova, G. Tselikov, A. D. Carlo, A. Arsenin, K. S. Novoselov, S. V. Makarov, V. S. Volkov, Giant and Tunable Excitonic Optical Anisotropy in Single-Crystal Halide Perovskites. *Nano Letters* **23**, 2570 (2023). doi:10.1021/acs.nanolett.2c04792

- [181] J. Kasprzak, D. D. Solnyshkov, R. André, L. S. Dang, G. Malpuech, Formation of an Exciton Polariton Condensate: Thermodynamic versus Kinetic Regimes. *Physical Review Letters* **101** (2008). doi:10.1103/physrevlett.101.146404
- [182] R. Mirek, A. Opala, M. Furman, M. Król, K. Tyszka, B. Seredyński, W. Pacuski, J. Suffczyński, J. Szczytko, M. Matuszewski, B. Piętka, Neural Networks Based on Ultrafast Time-Delayed Effects in Exciton Polaritons. *Physical Review Applied* **17** (2022). doi:10.1103/physrevapplied.17.054037
- [183] A. Kavokin, T. C. H. Liew, C. Schneider, P. G. Lagoudakis, S. Klemmt, S. Hofling, Polariton condensates for classical and quantum computing. *Nature Reviews Physics* **4**, 435 (2022). doi:10.1038/s42254-022-00447-1
- [184] Y. Liu, B. J. Kim, H. Wu, L. Yuan, H. Zhu, A. Liu, E. M. J. Johansson, Flexible Lead Bromide Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 9817 (2020). doi:10.1021/acsaem.0c01473
- [185] Y. Gao, K. Huang, C. Long, Y. Ding, J. Chang, D. Zhang, L. Etgar, M. Liu, J. Zhang, J. Yang, Flexible Perovskite Solar Cells: From Materials and Device Architectures to Applications. *ACS Energy Letters* **7**, 1412 (2022). doi:10.1021/acsenenergylett.1c02768
- [186] H. Jing, R. Peng, R.-M. Ma, J. He, Y. Zhou, Z. Yang, C.-Y. Li, Y. Liu, X. Guo, Y. Zhu, D. Wang, J. Su, C. Sun, W. Bao, M. Wang, Flexible Ultrathin Single-Crystalline Perovskite Photodetector. *Nano Letters* **20**, 7144 (2020). doi:10.1021/acs.nanolett.0c02468
- [187] L. Cong, Y. K. Srivastava, A. Solanki, T. C. Sum, R. Singh, Perovskite as a Platform for Active Flexible Metaphotonic Devices. *ACS Photonics* **4**, 1595 (2017). doi:10.1021/acsp Photonics.7b00191
- [188] J. Li, K. Luo, J. Yu, Y. Wang, J. Zhu, Z. Hu, Promising Free-Standing Polyimide Membrane via Solution Blow Spinning for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **57**, 12296 (2018). doi:10.1021/acs.iecr.8b02755
- [189] H. Hu, F. Meier, D. Zhao, Y. Abe, Y. Gao, B. Chen, T. Salim, E. E. M. Chia, X. Qiao, C. Deibel, Y. M. Lam, Efficient Room-Temperature Phosphorescence from Organic-Inorganic Hybrid Perovskites by Molecular Engineering. *Adv. Mater.* **30**, 1707621 (2018). doi:10.1002/adma.201707621
- [190] Y. Zhang, R. Wang, Y. Li, Z. Wang, S. Hu, X. Yan, Y. Zhai, C. Zhang, C. Sheng, Optical Properties of Two-Dimensional Perovskite Films of $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_4)_2[\text{PbI}_4]$ and $(\text{C}_4\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **10**, 13 (2018). doi:10.1021/acs.jpcclett.8b03458
- [191] 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* **48**, 100405 (2021). doi:10.1016/j.jphotochemrev.2021.100405

- [192] A. Fakharuddin, M. K. Gangishetty, M. Abdi-Jalebi, S.-H. Chin, A. R. bin Mohd Yusoff, D. N. Congreve, W. Tress, F. Deschler, M. Vasilopoulou, H. J. Bolink, Perovskite light-emitting diodes. *Nat. Electron.* **5**, 203 (2022). doi:10.1038/s41928-022-00745-7
- [193] J. Zhao, S. Li, W. Tong, G. Chen, Y. Xiao, S. Lei, B. Cheng, Light-Induced Anomalous Resistive Switches Based on Individual Organic-Inorganic Halide Perovskite Micro-/Nanofibers. *Adv. Electron. Mater.* **4**, 1800206 (2018). doi:10.1002/aelm.201800206
- [194] T. Ishihara, J. Takahashi, T. Goto, Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$. *Physical Review B* **42**, 11099 (1990). doi:10.1103/physrevb.42.11099
- [195] K. Tanaka, T. Takahashi, T. Ban, T. Kondo, K. Uchida, N. Miura, Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals $CH_3NH_3PbBr_3$ $CH_3NH_3PbI_3$. *Solid State Communications* **127**, 619 (2003). doi:10.1016/s0038-1098(03)00566-0
- [196] Y. Lekina, Z. X. Shen, Excitonic states and structural stability in two-dimensional hybrid organic-inorganic perovskites. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **4**, 189 (2019). doi:10.1016/j.jsamd.2019.03.005
- [197] W. K. Chong, K. Thirumal, D. Giovanni, T. W. Goh, X. Liu, N. Mathews, S. Mhaissalkar, T. C. Sum, Dominant factors limiting the optical gain in layered two-dimensional halide perovskite thin films. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 14701 (2016). doi:10.1039/c6cp01955b
- [198] B. Deveaud, F. Clérot, N. Roy, K. Satzke, B. Sermage, D. Katzer, Enhanced radiative recombination of free excitons in GaAs quantum wells. *Physical Review Letters* **67**, 2355 (1991). doi:10.1103/physrevlett.67.2355
- [199] M. Gallart, M. Ziegler, O. Crégut, E. Feltin, J.-F. Carlin, R. Butté, N. Grandjean, B. Hönerlage, P. Gilliot, Determining the nature of excitonic dephasing in high-quality GaN/AlGaN quantum wells through time-resolved and spectrally resolved four-wave mixing spectroscopy. *Physical Review B* **96** (2017). doi:10.1103/physrevb.96.041303
- [200] Y. Han, X. Cheng, B.-B. Cui, Factors influencing self-trapped exciton emission of low-dimensional metal halides. *Materials Advances* **4**, 355 (2023). doi:10.1039/d2ma00676f
- [201] T. T. H. Do, A. G. del Águila, D. Zhang, J. Xing, S. Liu, M. A. Prosnikov, W. Gao, K. Chang, P. C. M. Christianen, Q. Xiong, Bright Exciton Fine-Structure in Two-Dimensional Lead Halide Perovskites. *Nano Letters* **20**, 5141 (2020). doi:10.1021/acs.nanolett.0c01364
- [202] M. I. Dar, G. Jacopin, S. Meloni, A. Mattoni, N. Arora, A. Boziki, S. M. Zakeeruddin, U. Rothlisberger, M. Grätzel, Origin of unusual bandgap shift and dual emission in organic-inorganic lead halide perovskites. *Science Advances* **2** (2016). doi:10.1126/sciadv.1601156

- [203] M. Laitz, A. E. K. Kaplan, J. Deschamps, U. Barotov, A. H. Proppe, I. García-Benito, A. Osherov, G. Grancini, D. W. deQuilettes, K. Nelson, M. Bawendi, V. Bulović, Uncovering Temperature-Dependent Exciton-Polariton Relaxation Mechanisms in Perovskites (2022).
- [204] D. B. Straus, S. H. Parra, N. Iotov, J. Gebhardt, A. M. Rappe, J. E. Subotnik, J. M. Kikkawa, C. R. Kagan, Direct Observation of Electron–Phonon Coupling and Slow Vibrational Relaxation in Organic–Inorganic Hybrid Perovskites. *Journal of the American Chemical Society* **138**, 13798 (2016). doi:10.1021/jacs.6b08175
- [205] D. Feldstein, R. Perea-Causín, S. Wang, M. Dyksik, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Plochocka, E. Malic, Microscopic Picture of Electron–Phonon Interaction in Two-Dimensional Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **11**, 9975 (2020). doi:10.1021/acs.jpcclett.0c02661
- [206] W. Zhang, M. Saliba, S. D. Stranks, Y. Sun, X. Shi, U. Wiesner, H. J. Snaith, Enhancement of Perovskite-Based Solar Cells Employing Core–Shell Metal Nanoparticles. *Nano Letters* **13**, 4505 (2013). doi:10.1021/nl4024287
- [207] A. Elbanna, K. Chaykun, Y. Lekina, Y. Liu, B. Febriansyah, S. Li, J. Pan, Z. X. Shen, J. Teng, Perovskite-transition metal dichalcogenides heterostructures: recent advances and future perspectives. *Opto-Electronic Science* **1**, 220006 (2022). doi:10.29026/oes.2022.220006
- [208] C. Ma, Y. Shi, W. Hu, M.-H. Chiu, Z. Liu, A. Bera, F. Li, H. Wang, L.-J. Li, T. Wu, Heterostructured WS₂CH₃NH₃PbI₃ Photoconductors with Suppressed Dark Current and Enhanced Photodetectivity. *Advanced Materials* **28**, 3683 (2016). doi:10.1002/adma.201600069
- [209] I. Zutic, J. Fabian, S. C. Erwin, Bipolar spintronics: Fundamentals and applications. *IBM Journal of Research and Development* **50**, 121 (2006). doi:10.1147/rd.501.0121
- [210] A. Hirohata, K. Takanashi, Future perspectives for spintronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**, 193001 (2014). doi:10.1088/0022-3727/47/19/193001
- [211] T. Dietl, A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nature Materials* **9**, 965 (2010). doi:10.1038/nmat2898
- [212] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters* **61**, 2472 (1988). doi:10.1103/physrevlett.61.2472
- [213] V. L. Korenev, Electric control of magnetic moment in a ferromagnet/semiconductor hybrid system. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **78**, 564 (2003). doi:10.1134/1.1641485
- [214] D. Odkhuu, T. Tsevelmaa, S. H. Rhim, S. C. Hong, D. Sangaa, Electric control of magnetism in low-dimensional magnets on ferroelectric surfaces. *AIP Advances* **7** (2017). doi:10.1063/1.4975131

- [215] O. Ray, A. A. Sirenko, J. J. Berry, N. Samarth, J. A. Gupta, I. Malajovich, D. D. Awschalom, Exciton spin polarization in magnetic semiconductor quantum wires. *Applied Physics Letters* **76**, 1167 (2000). doi:10.1063/1.125972
- [216] S. Hou, M. K. Gangishetty, Q. Quan, D. N. Congreve, Efficient Blue and White Perovskite Light-Emitting Diodes via Manganese Doping. *Joule* **2**, 2421 (2018). doi:10.1016/j.joule.2018.08.005
- [217] A. Shapiro, M. W. Heindl, F. Horani, M.-H. Dahan, J. Tang, Y. Amouyal, E. Lifshitz, Significance of Ni Doping in CsPbBr₃ Nanocrystals via Postsynthesis Cation-Anion Coexchange. *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 24979 (2019). doi:10.1021/acs.jpcc.9b08317
- [218] C. Bi, S. Wang, Q. Li, S. V. Kershaw, J. Tian, A. L. Rogach, Thermally Stable Copper(II)-Doped Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots with Strong Blue Emission. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **10**, 943 (2019). doi:10.1021/acs.jpcclett.9b00290
- [219] S. T. Williams, A. Rajagopal, S. B. Jo, C.-C. Chueh, T. F. L. Tang, A. Kraeger, A. K.-Y. Jen, Realizing a new class of hybrid organic–inorganic multifunctional perovskite. *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 10640 (2017). doi:10.1039/c7ta01327b
- [220] W. Ayaydah, E. Raddad, Z. Hawash, Sn-Based Perovskite Solar Cells towards High Stability and Performance. *Micromachines* **14**, 806 (2023). doi:10.3390/mi14040806
- [221] L. Chen, J. Wu, G. Li, S. Wang, C. Wang, S. Zhu, X. Chen, L. Tan, Y. Du, W. Sun, Z. Lan, Efficient and stable perovskite solar cells doped by cesium acetate. *Solar Energy* **230**, 979 (2021). doi:10.1016/j.solener.2021.11.001
- [222] D. Giovanni, H. Ma, J. Chua, M. Grätzel, R. Ramesh, S. Mhaisalkar, N. Mathews, T. C. Sum, Highly Spin-Polarized Carrier Dynamics and Ultralarge Photoinduced Magnetization in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Thin Films. *Nano Letters* **15**, 1553 (2015). doi:10.1021/nl5039314
- [223] J. Wang, C. Zhang, H. Liu, R. McLaughlin, Y. Zhai, S. R. Vardeny, X. Liu, S. McGill, D. Semenov, H. Guo, R. Tsuchikawa, V. V. Deshpande, D. Sun, Z. V. Vardeny, Spin-optoelectronic devices based on hybrid organic-inorganic trihalide perovskites. *Nature Communications* **10** (2019). doi:10.1038/s41467-018-07952-x
- [224] A. Khan, H. Wang, Y. Liu, A. Jawad, J. Ifthikar, Z. Liao, T. Wang, Z. Chen, Highly efficient α -Mn₂O₃@ α -MnO₂-500 nanocomposite for peroxymonosulfate activation: comprehensive investigation of manganese oxides. *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 1590 (2018). doi:10.1039/c7ta07942g
- [225] M. Laitz, A. E. K. Kaplan, J. Deschamps, U. Barotov, A. H. Proppe, I. García-Benito, A. Osharov, G. Grancini, D. W. deQuilettes, K. A. Nelson, M. G. Bawendi, V. Bulović, Uncovering temperature-dependent exciton-polariton relaxation mechanisms in hybrid organic-inorganic perovskites. *Nature Communications* **14** (2023). doi:10.1038/s41467-023-37772-7

- [226] Z.-L. Song, X. Dai, M. Li, H. Teng, Z. Song, D. Xie, X. Luo, Biodegradable nano-probe based on MnO₂ nanoflowers and graphene quantum dots for near infrared fluorescence imaging of glutathione in living cells. *Microchimica Acta* **185** (2018). doi:10.1007/s00604-018-3024-y
- [227] N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath, S. A. Haque, The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 8208 (2015). doi:10.1002/anie.201503153
- [228] C. Luo, C. Yan, W. Li, F. Chun, M. Xie, Z. Zhu, Y. Gao, B. Guo, W. Yang, Ultrafast Thermodynamic Control for Stable and Efficient Mixed Halide Perovskite Nanocrystals. *Advanced Functional Materials* **30**, 2000026 (2020). doi:10.1002/adfm.202000026
- [229] J. Ding, Z. Lian, Y. Li, S. Wang, Q. Yan, The Role of Surface Defects in Photoluminescence and Decay Dynamics of High-Quality Perovskite MAPbI₃ Single Crystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **9**, 4221 (2018). doi:10.1021/acs.jpcllett.8b01898
- [230] K. Jemli, H. Diab, F. Lédée, G. Trippé-Allard, D. Garrot, B. Geffroy, J.-S. Lauret, P. Audebert, E. Deleporte, Using Low Temperature Photoluminescence Spectroscopy to Investigate CH₃NH₃PbI₃ Hybrid Perovskite Degradation. *Molecules* **21**, 885 (2016). doi:10.3390/molecules21070885
- [231] H.-H. Fang, J. Yang, S. Tao, S. Adjokatse, M. E. Kamminga, J. Ye, G. R. Blake, J. Even, M. A. Loi, Unravelling Light-Induced Degradation of Layered Perovskite Crystals and Design of Efficient Encapsulation for Improved Photostability. *Advanced Functional Materials* **28**, 1800305 (2018). doi:10.1002/adfm.201800305
- [232] M. Seitz, P. Gant, A. Castellanos-Gomez, F. Prins, Long-Term Stabilization of Two-Dimensional Perovskites by Encapsulation with Hexagonal Boron Nitride. *Nanomaterials* **9**, 1120 (2019). doi:10.3390/nano9081120
- [233] Y. Wei, P. Audebert, L. Galmiche, J.-S. Lauret, E. Deleporte, Photostability of 2D Organic-Inorganic Hybrid Perovskites. *Materials* **7**, 4789 (2014). doi:10.3390/ma7064789
- [234] S. Ma, S. Pang, H. Dong, X. Xie, G. Liu, P. Dong, D. Liu, W. Zhu, H. Xi, D. Chen, C. Zhang, Y. Hao, Stability Improvement of Perovskite Solar Cells by the Moisture-Resistant PMMA:Spiro-OMeTAD Hole Transport Layer. *Polymers* **14**, 343 (2022). doi:10.3390/polym14020343
- [235] M. H. Futscher, M. K. Gangishetty, D. N. Congreve, B. Ehrler, Manganese Doping Stabilizes Perovskite Light-Emitting Diodes by Reducing Ion Migration. *ACS Applied Electronic Materials* **2**, 1522 (2020). doi:10.1021/acsaelm.0c00125
- [236] M. K. Gangishetty, S. N. Sanders, D. N. Congreve, Mn²⁺ Doping Enhances the Brightness, Efficiency, and Stability of Bulk Perovskite Light-Emitting Diodes. *ACS Photonics* **6**, 1111 (2019). doi:10.1021/acsp Photonics.9b00142

- [237] K. Posmyk, M. Dyksik, A. Surrente, D. K. Maude, N. Zawadzka, A. Babiński, M. R. Molas, W. Paritmongkol, M. Mączka, W. A. Tisdale, P. Plochocka, M. Baranowski, Exciton Fine Structure in 2D Perovskites: The Out-of-Plane Excitonic State. *Advanced Optical Materials* (2023). doi:10.1002/adom.202300877
- [238] F. Tassone, C. Piermarocchi, V. Savona, A. Quattropani, P. Schwendimann, Bottleneck effects in the relaxation and photoluminescence of microcavity polaritons. *Physical Review B* **56**, 7554 (1997). doi:10.1103/physrevb.56.7554
- [239] L. Polimeno, A. Fieramosca, G. Lerario, L. D. Marco, M. D. Giorgi, D. Ballarini, L. Dominici, V. Ardizzone, M. Pugliese, C. T. Prontera, V. Maiorano, G. Gigli, C. Leblanc, G. Malpuech, D. D. Solnyshkov, D. Sanvitto, Experimental investigation of a non-Abelian gauge field in 2D perovskite photonic platform. *Optica* **8**, 1442 (2021). doi:10.1364/optica.427088
- [240] K. Y. Bliokh, F. J. Rodríguez-Fortuño, F. Nori, A. V. Zayats, Spin-orbit interactions of light. *Nature Photonics* **9**, 796 (2015). doi:10.1038/nphoton.2015.201
- [241] I. Žutić, J. Fabian, S. D. Sarma, Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of Modern Physics* **76**, 323 (2004). doi:10.1103/revmodphys.76.323
- [242] T. Liew, I. Shelykh, G. Malpuech, Polaritonic devices. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **43**, 1543 (2011). doi:10.1016/j.physe.2011.04.003
- [243] C. Leyder, M. Romanelli, J. P. Karr, E. Giacobino, T. C. H. Liew, M. M. Glazov, A. V. Kavokin, G. Malpuech, A. Bramati, Observation of the optical spin Hall effect. *Nature Physics* **3**, 628 (2007). doi:10.1038/nphys676
- [244] C. E. Whittaker, T. Dowling, A. V. Nalitov, A. V. Yulin, B. Royall, E. Clarke, M. S. Skolnick, I. A. Shelykh, D. N. Krizhanovskii, Optical analogue of Dresselhaus spin-orbit interaction in photonic graphene. *Nature Photonics* **15**, 193 (2020). doi:10.1038/s41566-020-00729-z
- [245] J. Ren, Q. Liao, X. Ma, S. Schumacher, J. Yao, H. Fu, Realization of Exciton-Mediated Optical Spin-Orbit Interaction in Organic Microcrystalline Resonators. *Laser & Photonics Reviews* **16** (2021). doi:10.1002/lpor.202100252
- [246] P. Kokhanchik, H. Sigurdsson, B. Piętko, J. Szczytko, P. G. Lagoudakis, Photonic Berry curvature in double liquid crystal microcavities with broken inversion symmetry. *Physical Review B* **103** (2021). doi:10.1103/physrevb.103.l081406
- [247] A. Gianfrate, O. Bleu, L. Dominici, V. Ardizzone, M. D. Giorgi, D. Ballarini, G. Lerario, K. W. West, L. N. Pfeiffer, D. D. Solnyshkov, D. Sanvitto, G. Malpuech, Measurement of the quantum geometric tensor and of the anomalous Hall drift. *Nature* **578**, 381 (2020). doi:10.1038/s41586-020-1989-2
- [248] O. Bleu, D. D. Solnyshkov, G. Malpuech, Measuring the quantum geometric tensor in two-dimensional photonic and exciton-polariton systems. *Physical Review B* **97** (2018). doi:10.1103/physrevb.97.195422

- [249] J. Ren, Q. Liao, F. Li, Y. Li, O. Bleu, G. Malpuech, J. Yao, H. Fu, D. Solnyshkov, Nontrivial band geometry in an optically active system. *Nature Communications* **12** (2021). doi:10.1038/s41467-020-20845-2
- [250] T. Karzig, C.-E. Bardyn, N. H. Lindner, G. Refael, Topological Polaritons. *Physical Review X* **5** (2015). doi:10.1103/physrevx.5.031001
- [251] K. Łempicka-Mirek, M. Król, H. Sigurdsson, A. Wincukiewicz, P. Morawiak, R. Mazur, M. Muszyński, W. Piecek, P. Kula, T. Stefaniuk, M. Kamińska, L. D. Marco, P. G. Lagoudakis, D. Ballarini, D. Sanvitto, J. Szczytko, B. Piętka, Electrically tunable Berry curvature and strong light-matter coupling in liquid crystal microcavities with 2D perovskite. *Science Advances* **8** (2022). doi:10.1126/sciadv.abq7533
- [252] E. R. Gottlieb, P. Dimitrakellis, D. G. Vlachos, T. H. Epps, Inline Rolling Shear Alignment: Deposition and Long-Range Order of Block Polymer Templates in a Fast, Single-Step Process. *ACS Applied Polymer Materials* **4**, 682 (2021). doi:10.1021/acsapm.1c01580
- [253] J. Oh, M. Shin, I. S. Kim, H. S. Suh, Y. Kim, J. K. Kim, J. Bang, B. Yeom, J. G. Son, Shear-Rolling Process for Unidirectionally and Perpendicularly Oriented Sub-10-nm Block Copolymer Patterns on the 4 in Scale. *ACS Nano* **15**, 8549 (2021). doi:10.1021/acsnano.1c00358
- [254] M. Król, H. Sigurdsson, K. Rechcińska, P. Oliwa, K. Tyszka, W. Bardyszewski, A. Opala, M. Matuszewski, P. Morawiak, R. Mazur, W. Piecek, P. Kula, P. G. Lagoudakis, B. Piętka, J. Szczytko, Observation of second-order mearon polarization textures in optical microcavities. *Optica* **8**, 255 (2021). doi:10.1364/optica.414891
- [255] M. Król, K. Rechcińska, H. Sigurdsson, P. Oliwa, R. Mazur, P. Morawiak, W. Piecek, P. Kula, P. Lagoudakis, M. Matuszewski, W. Bardyszewski, B. Piętka, J. Szczytko, Realizing Optical Persistent Spin Helix and Stern-Gerlach Deflection in an Anisotropic Liquid Crystal Microcavity. *Physical Review Letters* **127** (2021). doi:10.1103/physrevlett.127.190401
- [256] M. Król, I. Septembre, P. Oliwa, M. Kędziora, K. Łempicka-Mirek, M. Muszyński, R. Mazur, P. Morawiak, W. Piecek, P. Kula, W. Bardyszewski, P. G. Lagoudakis, D. D. Solnyshkov, G. Malpuech, B. Piętka, J. Szczytko, Annihilation of exceptional points from different Dirac valleys in a 2D photonic system. *Nature Communications* **13** (2022). doi:10.1038/s41467-022-33001-9
- [257] M. Schubert, Polarization-dependent optical parameters of arbitrarily anisotropic homogeneous layered systems. *Physical Review B* **53**, 4265 (1996). doi:10.1103/physrevb.53.4265
- [258] M. Muszyński, M. Król, K. Rechcińska, P. Oliwa, M. Kędziora, K. Łempicka-Mirek, R. Mazur, P. Morawiak, W. Piecek, P. Kula, P. G. Lagoudakis, B. Piętka, J. Szczytko, Realizing Persistent-Spin-Helix Lasing in the Regime of Rashba-Dresselhaus Spin-Orbit Coupling in a Dye-Filled Liquid-Crystal Optical Microcavity. *Physical Review Applied* **17** (2022). doi:10.1103/physrevapplied.17.014041

- [259] P. Lodahl, S. Mahmoodian, S. Stobbe, A. Rauschenbeutel, P. Schneeweiss, J. Volz, H. Pichler, P. Zoller, Chiral quantum optics. *Nature* **541**, 473 (2017). [doi:10.1038/nature21037](https://doi.org/10.1038/nature21037)
- [260] H. Hübener, U. D. Giovannini, C. Schäfer, J. Andberger, M. Ruggenthaler, J. Faist, A. Rubio, Engineering quantum materials with chiral optical cavities. *Nature Materials* **20**, 438 (2020). [doi:10.1038/s41563-020-00801-7](https://doi.org/10.1038/s41563-020-00801-7)
- [261] A. Lininger, G. Palermo, A. Guglielmelli, G. Nicoletta, M. Goel, M. Hinczewski, G. Strangi, Chirality in Light-Matter Interaction. *Advanced Materials* **35** (2022). [doi:10.1002/adma.202107325](https://doi.org/10.1002/adma.202107325)
- [262] A. Maksimov, E. Filatov, I. I. Tartakovskii, V. Kulakovskii, S. Tikhodeev, C. Schneider, S. Höfling, Circularly Polarized Laser Emission from an Electrically Pumped Chiral Microcavity. *Physical Review Applied* **17** (2022). [doi:10.1103/physrevapplied.17.l021001](https://doi.org/10.1103/physrevapplied.17.l021001)
- [263] C.-L. Yu, Y.-H. Hsiao, C.-Y. Chang, P.-J. Cheng, H.-T. Lin, M.-S. Lai, H.-C. Kuo, S.-W. Chang, M.-H. Shih, High Circular Polarized Nanolaser with Chiral Gammadion Metal Cavity. *Scientific Reports* **10** (2020). [doi:10.1038/s41598-020-64836-1](https://doi.org/10.1038/s41598-020-64836-1)
- [264] M. Mitov, Cholesteric Liquid Crystals with a Broad Light Reflection Band. *Advanced Materials* **24**, 6260 (2012). [doi:10.1002/adma.201202913](https://doi.org/10.1002/adma.201202913)
- [265] S. Yokoyama, S. Mashiko, H. Kikuchi, K. Uchida, T. Nagamura, Laser Emission from a Polymer-Stabilized Liquid-Crystalline Blue Phase. *Advanced Materials* **18**, 48 (2006). [doi:10.1002/adma.200501355](https://doi.org/10.1002/adma.200501355)
- [266] D. Qu, M. Archimi, A. Camposeo, D. Pisignano, E. Zussman, Circularly Polarized Laser with Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal Cavity. *ACS Nano* **15**, 8753 (2021). [doi:10.1021/acsnano.1c01001](https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01001)
- [267] A. Dreismann, H. Ohadi, Y. del Valle-Inclan Redondo, R. Balili, Y. G. Rubo, S. I. Tsintzos, G. Deligeorgis, Z. Hatzopoulos, P. G. Savvidis, J. J. Baumberg, A sub-femtojoule electrical spin-switch based on optically trapped polariton condensates. *Nature Materials* **15**, 1074 (2016). [doi:10.1038/nmat4722](https://doi.org/10.1038/nmat4722)
- [268] T. Gao, P. S. Eldridge, T. C. H. Liew, S. I. Tsintzos, G. Stavriniadis, G. Deligeorgis, Z. Hatzopoulos, P. G. Savvidis, Polariton condensate transistor switch. *Physical Review B* **85** (2012). [doi:10.1103/physrevb.85.235102](https://doi.org/10.1103/physrevb.85.235102)
- [269] Q. Zhang, J. Zhang, All-optical switching based on self-assembled halide perovskite microwires. *Journal of Semiconductors* **43**, 010401 (2022). [doi:10.1088/1674-4926/43/1/010401](https://doi.org/10.1088/1674-4926/43/1/010401)
- [270] R. Dąbrowski, P. Kula, J. Herman, High Birefringence Liquid Crystals. *Crystals* **3**, 443 (2013). [doi:10.3390/cryst3030443](https://doi.org/10.3390/cryst3030443)
- [271] Y. Li, X. Ma, X. Zhai, M. Gao, H. Dai, S. Schumacher, T. Gao, Manipulating polariton condensates by Rashba-Dresselhaus coupling at room temperature. *Nature Communications* **13** (2022). [doi:10.1038/s41467-022-31529-4](https://doi.org/10.1038/s41467-022-31529-4)

- [272] S. M. H. Qaid, H. M. Ghaithan, B. A. Al-Asbahi, A. S. Aldwayyan, Achieving Optical Gain of the CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots and Influence of the Variable Stripe Length Method. *ACS Omega* **6**, 5297 (2021). [doi:10.1021/acsomega.0c05414](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05414)
- [273] M. Zhao, Y. Shi, J. Dai, J. Lian, Ellipsometric study of the complex optical constants of a CsPbBr₃ perovskite thin film. *Journal of Materials Chemistry C* **6**, 10450 (2018). [doi:10.1039/c8tc03222j](https://doi.org/10.1039/c8tc03222j)
- [274] D. Porras, C. Tejedor, Linewidth of a polariton laser: Theoretical analysis of self-interaction effects. *Physical Review B* **67** (2003). [doi:10.1103/physrevb.67.161310](https://doi.org/10.1103/physrevb.67.161310)
- [275] Q. Liang, X. Ma, T. Long, J. Yao, Q. Liao, H. Fu, Circularly Polarized Lasing from a Microcavity Filled with Achiral Single-Crystalline Microribbons. *Angewandte Chemie International Edition* **62** (2023). [doi:10.1002/anie.202213229](https://doi.org/10.1002/anie.202213229)