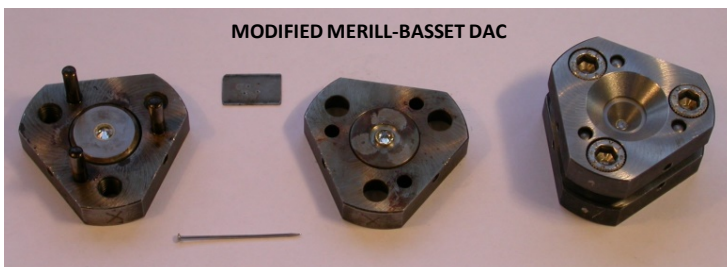


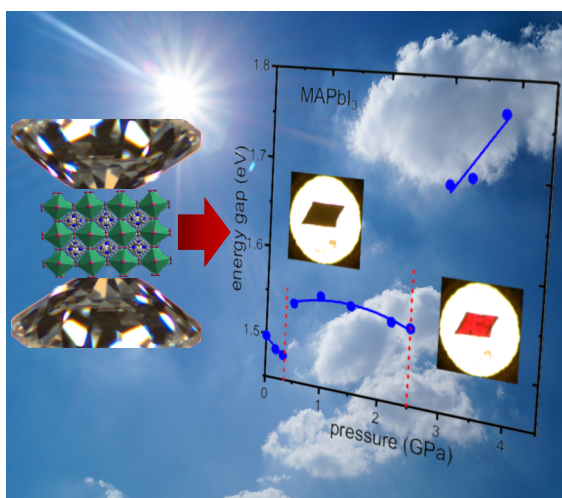
HIGH PRESSURE

Research on materials under extreme conditions opens an opportunity to look inside the hearts of planets and better understand processes occurring there. The application of high pressure has revealed, in particular, spectacular modifications of physical and chemical properties even in the simplest materials. Moreover, new technologies have been worked out basing on the high-pressure synthesis and processing, for example, of superhard materials or amorphous compounds. The high-pressure technique has been revolutionized by the diamond anvil cell (DAC), which now offers in the laboratory pressures up to hundreds GPa.



RESEARCH AREA

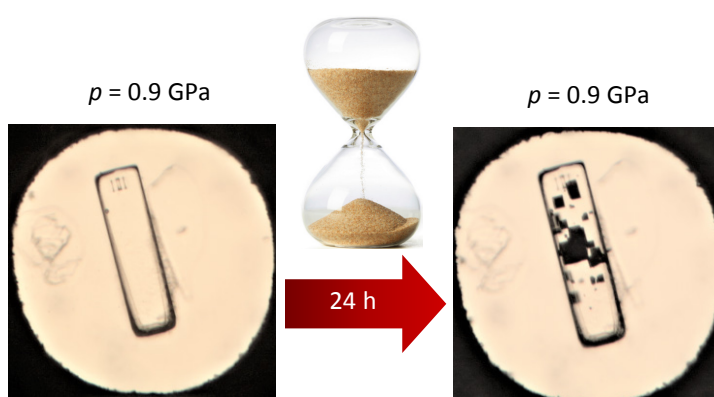
Our current research interest is focused on the organic-inorganic halide perovskites of the general formula ABX_3 ($A = CH_3NH_3^+$ (MA) or $NH_2CH=NH_2^+$ (FA), $B = Pb^{2+}$, Sn^{2+} , Ge^{2+} , and $X = Cl^-$, Br^- , I^-), which recently have emerged as highly efficient absorbers for solar energy conversion and other optoelectronic applications. The crystal structures of hybrid perovskites are formed from corner-sharing BX_6 octahedra and organic cations, enclosed in the cages, with the B–X–B edges either straight or bent. High pressure can modify bond lengths and valence angles in hybrid perovskites without a chemical interference, finely tuning the electronic structure responsible for basic properties of photovoltaic materials, like the energy gap and carrier diffusion length. The relationships between the strain-dependent structural parameters and photovoltaic performance of these materials is the main goal of our studies. For this purpose we employ the high-pressure single-crystal and powder X-ray diffraction techniques, correlated with the pressure-induced absorption edge shift measurements and microscopic observations.



STRUCTURE-BANDGAP RELATIONSHIPS

In response to pressure the inorganic framework of hybrid perovskites is modified by the contraction of B–X bonds and/or bending of B–X–B bridges conjugated with the BX_6 octahedra tilting. Generally, the shortening of bonds B–X narrows the bandgap, whereas it is widened by the B–X–B angle bending. In the low-pressure range the observed experimentally pressure-induced decrease in the energy gap widens the solar spectrum absorption of the absorbers, improving their photovoltaic performance. However, at higher pressures a reverse trend is observed, resulting in a spectacular colour change. Moreover, these materials undergo pressure-induced phase transitions and amorphization, all triggering drastic structural changes correlated with profound modifications of the properties relevant to the photovoltaic activity. Of particular importance, also because of technological aspects, are the newly discovered kinetic effects, which show that structural transformations can extend into days, weeks or even months.

SLOW-KINETICS TRANSFORMATIONS



M. Szafranski, A. Katrusiak, Mechanism of pressure-induced phase transitions, amorphization, and absorption-edge shift in photovoltaic methylammonium lead iodide. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3458–3466 (2016).

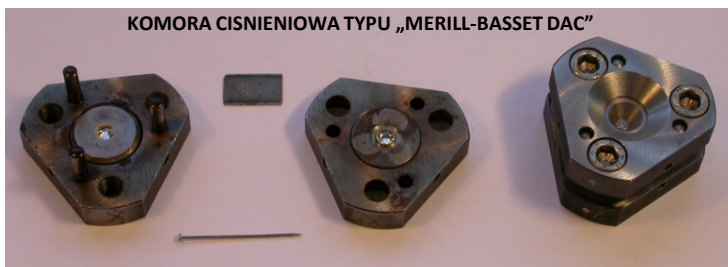
M. Szafranski, A. Katrusiak, Photovoltaic hybrid perovskites under pressure. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2496–2506 (2017).



QR kod do zaktualizowania

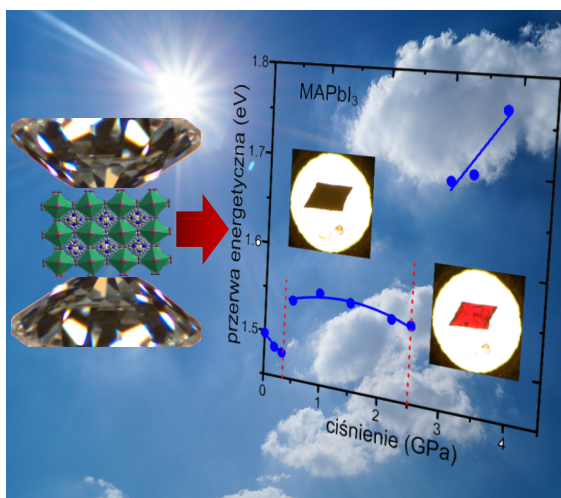
WYSOKIE CIŚNIENIE

Badania materiałów w warunkach ekstremalnych pozwalają na wgląd w serca planet i lepsze zrozumienie procesów tam zachodzących. W szczególności, zastosowanie wysokich ciśnień przyniosło odkrycie spektakularnych zmian własności fizycznych i chemicznych nawet w najprostszych materiałach. Ponadto badania w wysokich ciśnieniach pozwoliły na opracowanie nowych technologii opartych na wysokociśnieniowej syntezie i obróbce czego przykładem są materiały o wyjątkowej twardości, czy substancje w stanie amorficznym. Techniki wysokociśnieniowe zostały zrewolucjonizowane poprzez zastosowanie komory diamentowej (DAC), które pozwalają uzyskiwać w laboratorium ciśnienia nawet do kilkuset GPa.



TEMATYKA BADAWCZA

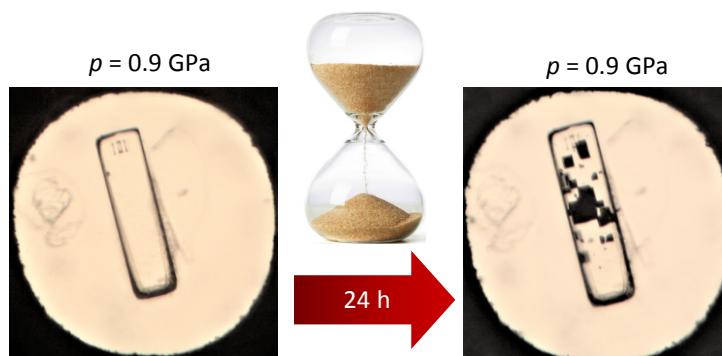
Nasze aktualne zainteresowania skupione są na badaniu organiczno-nieorganicznych halogenków perowskitowych o ogólnym wzorze ABX_3 ($A = CH_3NH_3^+$ (MA) lub $NH_2CH=NH_2^+$ (FA), $B = Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}$, oraz $X = Cl, Br, I$), które pojawiły się ostatnio jako wysoce wydajne absorbenty dla przetwarzania energii słonecznej i innych zastosowań optoelektronicznych. Struktury krystaliczne hybrydowych perowskitów utworzone są z połączonych narożami oktaedrów BX_6 i organicznych kationów zajmujących luki utworzone pomiędzy oktaedrami. Wiązania $B-X-B$ są współliniowe albo zgięte w zależności od symetrii kryształu. Poprzez przyłożenie wysokiego ciśnienia można modyfikować długości wiązań i kąty walencyjne bez ingerencji chemicznej, zmieniając strukturę elektronową odpowiedzialną za podstawowe własności materiałów fotowoltaicznych takie jak przerwa energetyczna, czy droga dyfuzji nośników prądu. Głównym celem naszych badań są relacje pomiędzy parametrami strukturalnymi i fotowoltaiczną aktywnością materiałów. Wysokociśnieniowe badania strukturalne, prowadzone metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach oraz na próbkach polikrystalicznych, skorelowane są z badaniami przesunięcia krawędzi absorpcji oraz z obserwacjami mikroskopowymi.



STRUKTURA A PRZERWA ENERGETYCZNA

W hybrydowych perowskitach pod wpływem ciśnienia szkielet nieorganiczny jest modyfikowany w wyniku skracania wiązań $B-X$ i/lub poprzez zginanie fragmentów $B-X-B$ sprzężone z rotacjami oktaedrów BX_6 . Skracanie wiązań $B-X$ skutkuje zmniejszaniem przerwy energetycznej, natomiast zginanie $B-X-B$ prowadzi do jej zwiększenia. Obserwowane w zakresie niewielkich ciśnień zmniejszanie przerwy energetycznej poszerza zakres spektralny absorpcji energii słonecznej, co polepsza własności fotowoltaiczne materiału. W wyższych ciśnieniach występuje efekt odwrotny skutkujący spektakularną zmianą barwy kryształu. Ponadto, w tych materiałach zachodzą indukowane ciśnieniem przemiany fazowe i amorfizacja, które powodują drastyczne zmiany strukturalne skorelowane ze zmianami własności fotowoltaicznych. Szczególnie istotne, zwłaszcza z technologicznego punktu widzenia, są nowo odkryte efekty kinetyczne, gdzie transformacje strukturalne pod wpływem ciśnienia zachodzą bardzo powoli w przeciągu dni, tygodni, a nawet miesięcy.

KINETYKA PRZEMIAN



M. Szafranski, A. Katrusiak, Mechanism of pressure-induced phase transitions, amorphization, and absorption-edge shift in photovoltaic methylammonium lead iodide. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3458–3466 (2016).

M. Szafranski, A. Katrusiak, Photovoltaic hybrid perovskites under pressure. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2496–2506 (2017).



QR kod do zaktualizowania