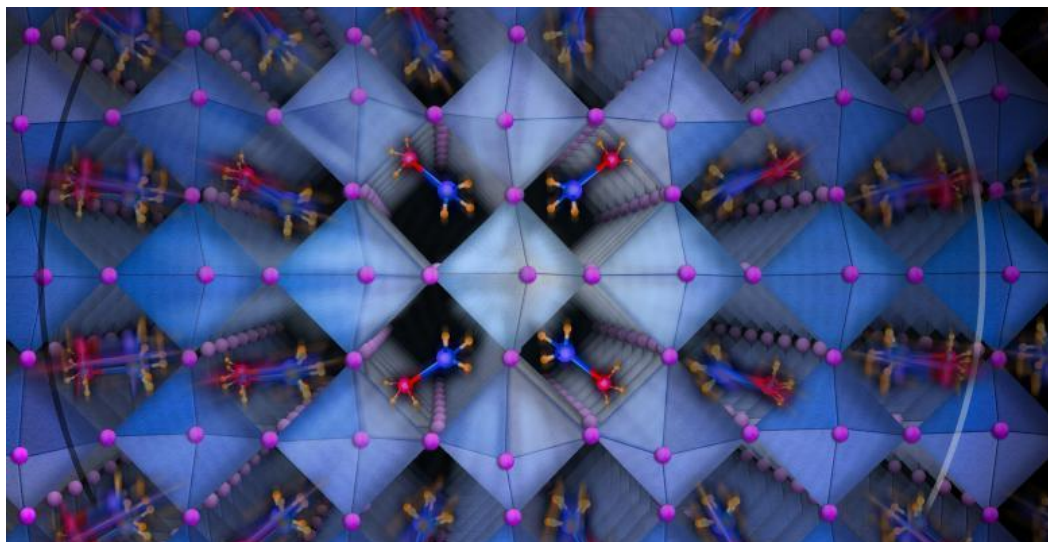




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ– **ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ** **ΔΟΜΗ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ**



ANNA Π. ΙΩΑΝΝΟΥ

Πτυχιούχος Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Πατρών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. ΚΟΛΛΙΑ

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ-
ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ
ΔΟΜΗ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ**

ANNA Π. ΙΩΑΝΝΟΥ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. ΔΕΡΒΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΚΟΛΛΙΑ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Κ. ΚΟΡΔΑΤΟΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2019

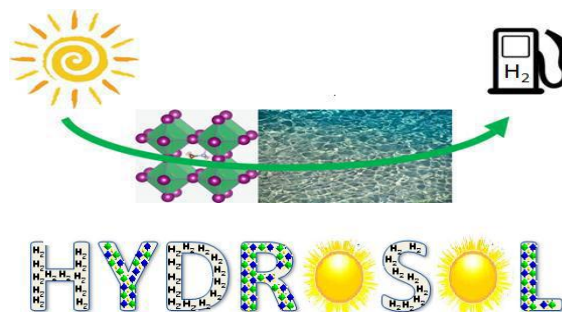
Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους συνεργάτες. Ιδιαίτερα, στον κ. Γεώργιο Μούσδη, Ερευνητή Α', Διευθυντή Ερευνών στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας. Οι λόγοι είναι πολλοί, όμως θα αναφερθώ μόνο στις αμέτρητες γνώσεις και συμπαράσταση που μου παρείχε. Η καθοδήγησή του και η συνεργασία μας, με άλλαξαν σαν άνθρωπο και σαν επιστήμονα. Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω την κα. Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ και κα. Κάρμεν Μυλωνάκου – Κουφουδάκη, Υ.Δ. στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ για την αμέτρητη στήριξη και καθοδήγηση. Ακόμη, ευχαριστώ τον Δρ. κ. Γιώργο Ανυφαντή για την υπομονή που έδειξε καθώς και την βοήθειά του.

Ευχαριστώ επίσης τους Ερευνητές Α' στο Ε.ΚΕ.Φ.Ε. «Δημόκριτος» κ. Βασίλειο Ψυχάρη και κα. Αικατερίνη Ραπτοπούλου για τη στήριξή τους και τη βοήθειά τους. Επιπλέον, ευχαριστώ τον Δρ. κ. Γεώργιο Δανέζη στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο για την υπομονή που επέδειξε κατά βομβαρδισμό μου με e-mails προς αυτόν αλλά και για τις γνώσεις που μου προσέφερε.

Ακόμη, ευχαριστώ όλους όσους ήταν δίπλα μου και μου στάθηκαν στα ευχάριστα και στα δύσκολα, όπως ανέχτηκαν τη γκρίνια μου.

Η έρευνα χρηματοδοτήθηκε από το πρόγραμμα του ERANET-MED-ENERG-11-132 “HYDROSOL”, μέσω της Ελληνικής Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας (ΜΙΣΤ3ΕΡΑ-00029), της Πράξης Επιχορήγησης Ελληνικών φορέων που συμμετείχαν επιτυχώς σε Κοινές Προκηρύξεις Υποβολής Προτάσεων των Ευρωπαϊκών Δικτύων ERANETS» και κωδικό Τ3ΕΡΑ-00029 χρηματοδοτούμενο από το εκτελεστικό πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» (NSRF 2014-2020) και συγχρηματοδοτούμενο από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Κεφάλαιο Ανάπτυξης Ευρωπαϊκής Περιφέρειας)



Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, περιγράφεται η σύνθεση, μελέτη και χαρακτηρισμός υβριδικών οργανικών – ανόργανων ενώσεων του χαλκού με δομή παρόμοια με αυτή των περοβσκιτών. Αρχικά, γίνεται αναφορά στις θεωρίες ημιαγωγών και μία γενική επισκόπηση για το τι είναι περοβσκίτης. Στη συνέχεια, επικεντρώνεται η εργασία στους υβριδικούς οργανικούς – ανόργανους περοβσκίτες και στις μελέτες που έχουν ήδη γίνει για την αντικατάσταση του μολύβδου με το χαλκό. Επίσης, περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία σύνθεσης των εν λόγω υλικών και ο σκοπός της εργασίας. Τέλος, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν, τα συμπεράσματα της έρευνας καθώς και οι προοπτικές συνέχισής της.

Abstract

In the present master thesis, synthesis and characterization of hybrid organic – inorganic perovskite like materials based on copper is described. In the beginning, general theory of semiconductors and an introduction of perovskite materials are reported. Subsequently, up to date progress of hybrid organic – inorganic perovskites based on copper is reported. Thorough experimental process and synthesis of the above mentioned materials and the purpose of this thesis are presented. Finally, the experimental results and conclusions are discussed, as well as some future prospects.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	4
Περίληψη.....	5
Abstract	6
1. Ημιαγωγοί.....	9
1.1 Θεωρία μοριακών τροχιακών	9
1.1.1 Δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά	9
1.2 Θεωρία Ενεργειακών Ζωνών.....	11
1.2.1 Ενεργειακές ζώνες στα στερεά.....	142
1.2.2 Ενέργεια των φορέων αγωγιμότητας.....	13
1.3 Ενέργεια Fermi	16
1.4 Μέταλλο, ημιαγωγός, μονωτής.....	16
1.5 Ημιαγωγοί.....	18
1.5.1 Ημιαγωγοί-στερεά ομοιοπολικής κατασκευής.....	18
1.5.2 Ημιαγωγοί-στερεά ιοντικής κατασκευής.....	19
1.6 Εξιτόνια	20
1.7 Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας ύλης.....	21
1.8 Φωταύγεια	25
1.9 Φωτοαγωγιμότητα	24
1.10 Χαμηλοδιάστατοι Ημιαγωγοί.....	25
1.11 Χαμηλοδιάστατα οργανικά – ανόργανα υβριδικά υλικά.....	26
2. Περοβσκίτες.....	30
2.1 Ανόργανοι Περοβσκίτες	32
2.2 Υβριδικοί Περοβσκίτες.....	33
2.2.1 Χαμηλοδιάστατοι Οργανομεταλλικοί Περοβσκίτες	33
2.3 Περοβσκίτες απαλλαγμένοι από μόλυβδο	35
2.3.1 Περοβσκίτες αλογονιδίων χαλκού.....	34
2.4 Εφαρμογές Περοβσκιτών	35
2.4.1 Περοβσκιτικοί δίοδοι εκπομπής φωτός (PeLED).....	35
2.4.2 Ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας (LASER)	35
2.4.3 Περοβσκίτες σε φωτοβολταϊκές διατάξεις	36
2.4.4 Περοβσκίτες ως αισθητήρες.....	36
2.4.5 Περοβσκίτες για φωτοκατάλυση	37
3. Τεχνικές Χαρακτηρισμού.....	38

3.1 Φασματοσκοπία απορρόφηση ορατού – υπερύθρου (UV-Vis).....	38
3.1.1 Αρχή Λειτουργίας	38
3.1.2 Οργανολογία υπεριώδους – ορατού (UV-Vis).....	39
3.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (ATR-IR).....	39
3.2.1 Αρχή Λειτουργίας	39
3.2.2 Οργανολογία Υπερύθρου (ATR-IR)	40
3.3 Φασματοσκοπία Μάζας.....	43
3.3.1 Αρχή Λειτουργίας	43
3.3.2 Οργανολογία	43
3.4 Φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)	44
3.4.1 Αρχή Λειτουργίας	44
3.4.2 Οργανολογία	44
3.5 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	45
3.5.1 Αρχή Λειτουργίας	45
3.5.2 Οργανολογία	44
3.6 Φασματοσκοπία ακτίνων X (XRD).....	45
3.7 Σφαίρα Ολοκλήρωσης.....	46
3.7.1 Αρχή Λειτουργίας	46
3.7.2 Οργανολογία Σφαίρας Ολοκλήρωσης.....	46
3.8 Συνοπτικά	48
4. Σκοπός της εργασίας.....	50
5. Πειραματική Διαδικασία.....	50
5.1 Υλικά και μέθοδοι παρασκευής.....	52
5.2 Οργανολογία.....	52
5.3 Σύνθεση πρόδρομων ενώσεων	53
5.3.1 Σύνθεση $C_6H_5CH_2NH_3Br$	53
5.3.2 Σύνθεση $C_6H_5CH_2NH_3Cl$	53
5.3.3 Σύνθεση $CH_3SC(=NH_2)NH_2Br$	54
5.3.4 Σύνθεση $CH_3SC(=NH_2)NH_2Cl$	55
5.4 Σύνθεση περοβσκιτών χαλκού.....	55
5.4.1 Σύνθεση $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuBr_4$	55
5.4.2 Σύνθεση $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$	57
5.4.3 Σύνθεση $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_2CuBr_4$	57
5.4.4 Σύνθεση $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_2CuCl_4$	58

5.4.5	Σύνθεση $[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3]\text{CuBr}_4$	58
5.4.6	Σύνθεση $[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3]\text{CuCl}_4$	59
5.5	Εναπόθεση λεπτών υμενίων σε γυαλί.....	59
5.6	Επεξεργασία δειγμάτων για μελέτη με τεχνικές χαρακτηρισμού.....	60
6.	Ανάλυση Αποτελεσμάτων.....	63
6.1	Ανάλυση XRD.....	63
6.3	Ανάλυση MS-ESI.....	66
6.4	Ανάλυση NMR.....	69
6.5	Ανάλυση FTIR-ATR.....	73
6.6	Ανάλυση ICP-MS.....	76
6.7	Ανάλυση UV-Vis.....	756
7.	Συμπεράσματα.....	79
7.1	Γενική επισκόπηση.....	79
7.2	Συμπεράσματα και προοπτικές έρευνας.....	79
8.	Βιβλιογραφία.....	80
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	85

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

ΜΕΡΟΣ

1. Ημιαγωγοί

1.1 Θεωρία μοριακών τροχιακών

Η θεωρία των μοριακών τροχιακών (molecular orbital theory, MO) αναπτύχθηκε από τους Χουντ, Μάλικεν, Χύκελ και Λέοναρντ – Τζόουνς.^[1] Πρόκειται για μια επίσης κβαντική θεωρία, βασική παραδοχή της οποίας είναι η ύπαρξη τροχιακών, που ανήκουν σε όλα τα άτομα, από τα οποία αποτελείται η ομοιοπολική ένωση, των μοριακών τροχιακών.

Οι βασικές αρχές της θεωρίας των μοριακών τροχιακών είναι οι εξής:

- Κατά το σχηματισμό μιας ομοιοπολικής ένωσης, τα άτομα πλησιάζουν αρκετά μεταξύ τους, ώστε να λάβει χώρα επικάλυψη των ατομικών τροχιακών τους.
- Αποτέλεσμα αυτής της επικάλυψης είναι η αλληλεπίδραση των ατομικών τροχιακών και η αντικατάστασή τους από ισάριθμα μοριακά τροχιακά που ανήκουν, δηλαδή, σε όλα τα άτομα της ένωσης.
- Τα ηλεκτρόνια, τα οποία υπήρχαν στα ατομικά τροχιακά, που αλληλεπίδρασαν, κατανέμονται τώρα στα μοριακά τροχιακά, σύμφωνα με τις αρχές της ελάχιστης ενέργειας και της μέγιστης πολλαπλότητας του Χουντ. Όπως κάθε τροχιακό, ένα μοριακό τροχιακό μπορεί, σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Πάουλι, είτε να είναι κενό ή να δεχθεί ένα μονήρες ηλεκτρόνιο ή ένα ζεύγος ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλα σπιν.
- Η περίπτωση του ζεύγους είναι συνηθέστερη, αφού αντιστοιχεί στη συμπλήρωση ενός μοριακού τροχιακού. όμως, δεν αποκλείεται ένα μοριακό τροχιακό να περιέχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, γεγονός που εξηγεί τις περιπτώσεις των δεσμών του ενός ηλεκτρονίου.
- Όπως προβλέπεται και από τη θεωρία του δεσμού σθένους¹, η έλξη των ηλεκτρονίων από τους πυρήνες των ατόμων, από τα οποία απαρτίζεται η ένωση, οδηγεί στην ανάπτυξη των δεσμών ανάμεσά τους.^[2]

1.1.1 Δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά

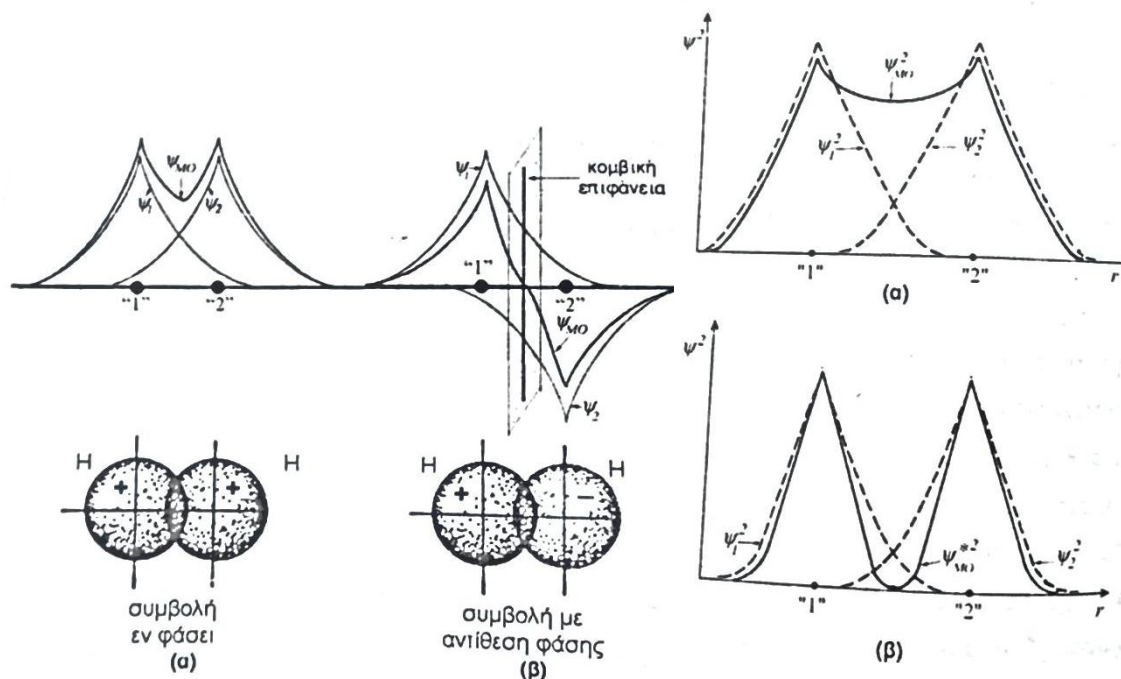
Καθώς ένα μοριακό τροχιακό προκύπτει από την επικάλυψη δύο ατομικών τροχιακών, ο τρόπος επικάλυψης καθορίζει και τον τύπο του μοριακού τροχιακού:

- Αξονική επικάλυψη (δηλαδή, κατά τον άξονα που συνδέει τα κέντρα των δύο ατόμων): σ μοριακά τροχιακά.
- Πλευρική επικάλυψη: π μοριακά τροχιακά

Η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών οδηγεί στη δημιουργία μοριακών τροχιακών που ισοδυναμεί, σύμφωνα με την κβαντομηχανική, με τη συμβολή δύο κυμάτων. Αυτά, όταν συμβάλλουν, μπορεί να είναι στην ίδια φάση ή σε αντίθετες φάσεις.

¹ Κατά τη δημιουργία του δεσμού μεταξύ δύο ατόμων A και B: Ένα τροχιακό σθένους του ατόμου A συγχωνεύεται εν μέρει με ένα τροχιακό σθένους του ατόμου B. Τότε λέμε ότι τα τροχιακά μοιράζονται μια περιοχή του χώρου ή ότι επικαλύπτονται. Καθώς το τροχιακό του ενός ατόμου επικαλύπτει το τροχιακό του άλλου, τα ηλεκτρόνια στα τροχιακά αυτά αρχίζουν να κινούνται γύρω από τα δύο άτομα.

Στο Σχήμα 1.1 απεικονίζεται η μεταβολή των κυματοσυναρτήσεων με την απόσταση από τους πυρήνες των δύο ατόμων H τόσο για τα ατομικά τροχιακά (ψ_1 και ψ_2) όσο και για τα μοριακά τροχιακά (ψ_{MO} και ψ_{MO}^*) που προκύπτουν από την αλληλεπίδρασή τους, όταν οι κυμάνσεις συμβάλλουν εν φάση (α) ή με αντίθεση φάσης (β).^[3]



Σχήμα 1.1 Μεταβολή των κυματοσυναρτήσεων και των πιθανοτήτων τους για τα ατομικά τροχιακά (ψ_1 και ψ_2) και μοριακά τροχιακά (ψ_{MO} και ψ_{MO}^*) λόγω αλληλεπίδρασής τους, όταν οι κυμάνσεις συμβάλλουν σε φάση (α) ή σε αντίθεση φάση (β).^[4]

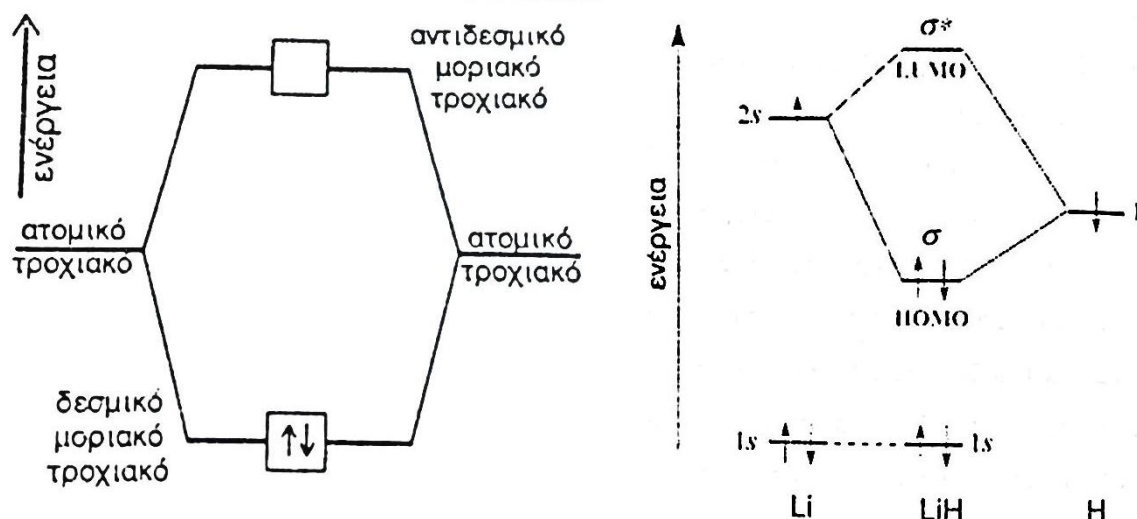
Διαπιστώνουμε τα ακόλουθα:

- Αν οι κυμάνσεις συμβάλλουν σε φάση, υπάρχει ενίσχυση της κύμανσης στην περιοχή του χώρου μεταξύ των πυρήνων των δύο ατόμων. Κατά συνέπεια, αυξάνεται η πιθανότητα να βρεθούν τα ηλεκτρόνια, στη συγκεκριμένη περιοχή του χώρου. Τα ηλεκτρόνια έλκονται ισχυρά από τους δύο πυρήνες, γεγονός που οδηγεί σε ελάττωση της ενέργειας του προκύπτοντος μορίου, ήτοι σε σταθεροποίησή του.
- Αν οι κυμάνσεις συμβάλλουν σε αντίθεση φάση, υπάρχει εξασθένιση της κύμανσης του χώρου μεταξύ των πυρήνων των δύο ατόμων. Κατά συνέπεια, μειώνεται – σε σχέση με την κατάσταση των δύο ανεξάρτητων ατόμων – η πιθανότητα να βρεθούν ηλεκτρόνια, που περιέχονται σε αυτό το μοριακό τροχιακό, στη συγκεκριμένη περιοχή. Η πιθανότητα μάλιστα αυτή είναι μηδενική σε όλα τα σημεία του επιπέδου, που είναι κάθετο στον άξονα του μορίου στο μέσον της απόστασης ανάμεσα στους δύο πυρήνες, όπου το ένα κύμα αναιρεί πλήρως το άλλο. Η επίπεδη αυτή επιφάνεια συνιστά δεσμό (κόμβο) της αντίστοιχης κυματοσυνάρτησης (κομβική επιφάνεια). Έτσι, επέρχεται αποσταθεροποίηση του μορίου, που οδηγεί σε αύξηση της ενέργειάς του.

Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης δύο ατομικών τροχιακών είναι η δημιουργία ισάριθμων μοριακών τροχιακών, το ένα από τα οποία έχει ενέργεια μικρότερη και το άλλο ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια των απλών ατομικών τροχιακών που επικαλύφθηκαν.

Το μοριακό τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας, που, εφόσον είναι κατειλημμένο από ηλεκτρόνια, συνεπάγεται τη σταθεροποίηση του προκύπτοντος μορίου, χαρακτηρίζεται ως δεσμικό. Το μοριακό τροχιακό υψηλότερης ενέργειας, που, εφόσον είναι κατειλημμένο από ηλεκτρόνια, συνεπάγεται την αποσταθεροποίηση του μορίου, χαρακτηρίζεται ως αντιδεσμικό.

Από τα μοριακά τροχιακά μιας χημικής ένωσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν εκείνα, τα οποία συνδέονται άμεσα με τις χημικές της ιδιότητες. Γίνεται λόγος για το υψηλότερο κατειλημμένο (από ηλεκτρόνια) μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO), καθώς και το χαμηλότερο μη κατειλημμένο (κενό ηλεκτρονίων) μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – LUMO). Τα τροχιακά αυτά επειδή οριοθετούν τα κατειλημμένα και μη κατειλημμένα από ηλεκτρόνια μοριακά τροχιακά ονομάζονται συνοπτικά συνοριακά μοριακά τροχιακά (frontier molecular orbitals) (Σχήμα 1.2).



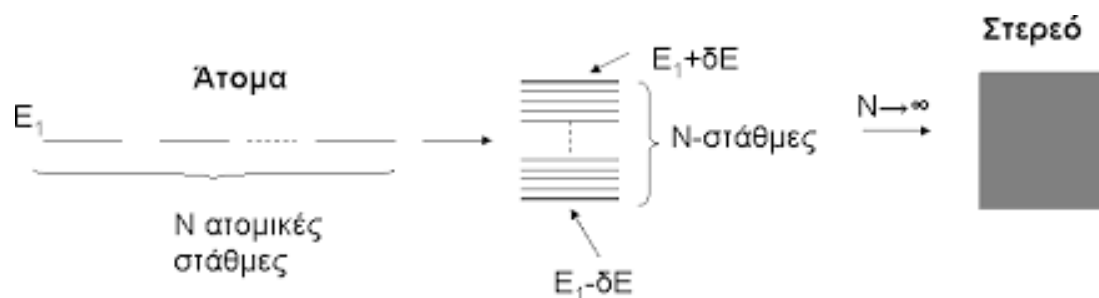
Σχήμα 1.2 Σχηματική απεικόνιση των δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών συναρτήσει της ενέργειας. ^[5]

1.2 Θεωρία Ενεργειακών Ζωνών

Σε ένα μεμονωμένο άτομο, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα και οι ενεργειές τους είναι κβαντισμένες, μπορεί δηλαδή να έχουν μόνο μια συγκεκριμένη διακριτή τιμή E_n ($n=1,2,3,\dots$). Όταν επιδρούν όμως δύο άτομα (ή περισσότερα) αυτή η κατάσταση αλλάζει.

Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών (molecular orbitals), όταν αλληλεπιδρούν δύο άτομα λαμβάνει χώρα επικάλυψη των ατομικών τροχιακών τους (απλών ή υβριδικών). Η κατανομή των ηλεκτρονίων ακολουθεί τους ίδιους κανόνες των ατομικών τροχιακών: όπως την αρχή ελάχιστης ενέργειας, της μέγιστης πολλαπλότητας του Hund και της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Έτσι κάθε τροχιακό μπορεί είτε να είναι κενό, είτε να δέχεται ένα μονήρες

ηλεκτρόνιο ή ένα ζεύγος ηλεκτρονίων αντιπαράλληλου σπιν. Στην περίπτωση που αριθμός των ατόμων N είναι πολύ μεγάλος (τείνει στο άπειρο), όπως στην περίπτωση ενός στερεού, οι αποστάσεις μεταξύ τους μικραίνουν οι τροχιές των ηλεκτρονίων σθένους υπερκαλύπτονται και τα ηλεκτρόνια βλέπουν τους πυρήνες των γειτονικών ατόμων. Γίνεται λοιπόν διαχωρισμός του ενεργειακού διαγράμματος σε N διατεταγμένες στάθμες πολύ κοντά η μία με την άλλη για να ικανοποιείται η απαγορευτική αρχή του Pauli με αποτέλεσμα η διαφορά ενέργειας ανάμεσα σε δύο διαδοχικές επιτρεπόμενες στάθμες να ελαττώνεται συνεχώς με αποτέλεσμα την ελεύθερη μετάπτωση στάθμης και μετακίνηση των ηλεκτρονίων από ένα άτομο στο άλλο.



Σχήμα 1.3. Διεύρυνση των ενεργειακών σταθμών σε ζώνες. [4]

1.2.1 Ενεργειακές ζώνες στα στερεά

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα, που παρουσιάζουν τα στερεά υλικά –μεταλλικής, ομοιοπολικής και ιοντικής κατασκευής – μπορεί να περιγραφεί με πολύ ικανοποιητικό τρόπο και να ερμηνευτεί ποιοτικά και ποσοτικά με τη βοήθεια της θεωρίας των ζωνών.

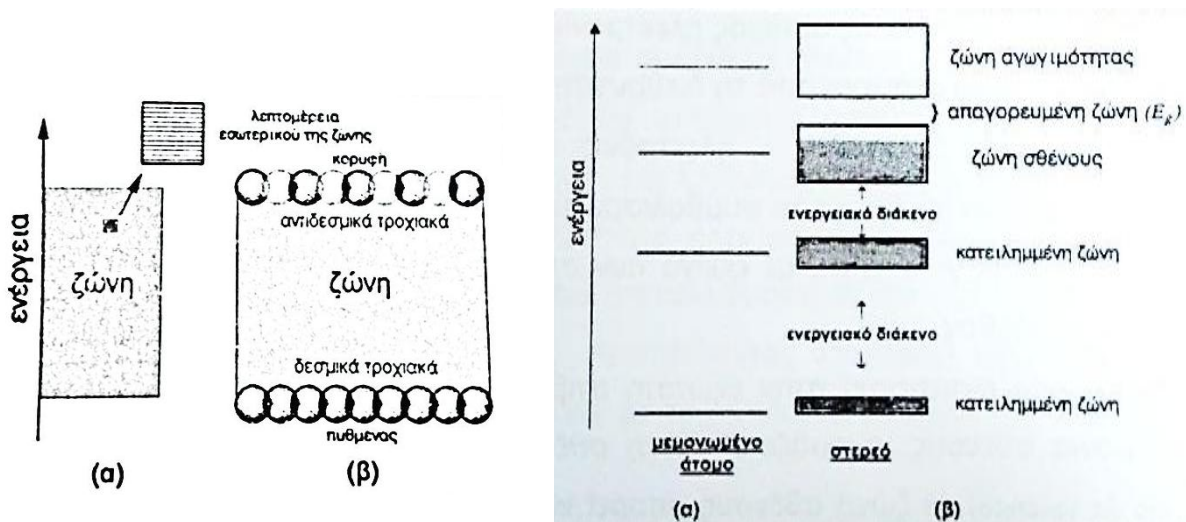
Ας υποθεθεί ότι οι δομικές μονάδες του στερεού έχουν διαταχθεί, ώστε να διαμορφώνουν το γεωμετρικό σχήμα του κρυστάλλου, αλλά αρχικά, βρίσκονται σε αρκετά μεγάλες αποστάσεις μεταξύ τους, πολύ μεγαλύτερες από αυτές που αντιστοιχούν στον πραγματικό κρύσταλλο. Σε αυτήν την κατάσταση οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων μπορεί να θεωρηθούν αμελητέες και τα διαγράμματα των ενεργειακών σταθμών τους δεν διαφέρουν από αυτά των μεμονωμένων ατόμων.

Αν ακολούθως, οι δομικές μονάδες προοδευτικά πλησιάζουν, οι αλληλεπιδράσεις γίνονται ολοένα και πιο υπολογίσιμες. Η διαδικασία αυτή αντιστοιχεί στη διεύρυνση των ενεργειακών σταθμών σε ζώνες (Σχήμα 1.3). Η τελική θέση και το εύρος των ζωνών καθορίζονται από την απόσταση ισορροπίας (μήκος των χημικών δεσμών) μεταξύ των ατόμων.

Σύμφωνα με το Σχήμα 1.4 διαπιστώνονται τα ακόλουθα:

- Οι ενεργειακές στάθμες των μεμονωμένων ατόμων έχουν διευρυνθεί σε ζώνες, ενώ η διεύρυνση μεγαλώνει όσο αυξάνεται η ενέργεια των σταθμών.
- Η διεύρυνση των σταθμών είναι ενδεχόμενο να καταλήξει σε επικάλυψη των αντίστοιχων ζωνών. Ανάμεσά τους παραμένει μία περιοχή ενεργειών, οι οποίες δεν μπορούν να αποκτηθούν από τα ηλεκτρόνια, γνωστή ως ενεργειακό διάκενο.

- Μία ζώνη περιλαμβάνει τόσες στάθμες όσο το πλήθος (N) των δομικών μονάδων του κρυστάλλου. Μία στάθμη μπορεί να περιλαμβάνει, σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli, το πολύ μέχρι δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα σπιν.
- Η ζώνη που αντιστοιχεί στην εξώτατη στιβάδα, η οποία περιλαμβάνει τα ηλεκτρόνια σθένους, ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band). Η ζώνη σθένους μπορεί να είναι πλήρης ηλεκτρονίων, αν και η αντίστοιχη στιβάδα σθένους είναι πλήρης, ή μερικώς κατειλημμένη. Όλες οι ζώνες από τη ζώνη σθένους και κάτω είναι κατειλημμένες.
- Η πρώτη μη κατειλημμένη (ελεύθερη) ζώνη πάνω από τη ζώνη σθένους ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band). Πάνω από αυτή υπάρχουν άπειρες μη κατειλημμένες ζώνες, που αντιστοιχούν στα άπειρα κενά τροχιακά του ατόμου.
- Το ενεργειακό διάκενο (εύρους E_g) ανάμεσα στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη (forbidden band).



Σχήμα 1.4 Δημιουργία ενεργειακών διακένων και ενεργειακών ζωνών ως προς τις ενέργειες. ^[5]

1.2.2 Ενέργεια των φορέων αγωγιμότητας

Περιφερειακά ηλεκτρόνια των ατόμων αποκτούν συγκεκριμένες τιμές ενέργειας που καθορίζονται από τους κβαντικούς αριθμούς. Ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο στο χώρο (ήτοι $V = 0$) μπορεί να αποκτήσει οποιαδήποτε κινητική ενέργεια E . Η κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων περιγράφεται από την ταχύτητα ή την ορμή τους. Ίδια περιγραφή γίνεται και για τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας των μετάλλων, όπου ηλεκτρόνια κινούνται σε ένα χώρο σταθερής δυναμικής ενέργειας. Καθώς τα ηλεκτρόνια εμφανίζουν διττή φύση, σύμφωνα και με την αρχή δύσμου του de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot u} \Rightarrow p = m \cdot u = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \hbar = k \cdot \hbar \Rightarrow k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{εξίσωση 1.1})$$

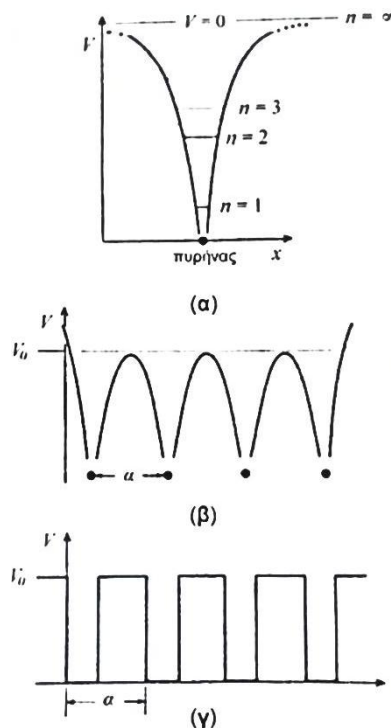
όπου k : κυματάριθμος, δηλαδή ο αριθμός των κυμάτων του ηλεκτρονίου ανά μονάδα μήκους. Η ενέργεια του ηλεκτρονίου υπολογίζεται ως:

$$p = m \cdot u \Rightarrow p^2 = m^2 \cdot u^2 \Rightarrow m \cdot u^2 = \frac{p^2}{m}$$

$$E = \frac{1}{2} m \cdot u^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot m} \cdot k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot k^2 \quad (\text{εξίσωση 1.2})$$

Η υπόθεση ότι τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας κινούνται σε χώρο σταθερής δυναμικής ενέργειας ισχύει με ικανοποιητική ακρίβεια για τα μέταλλα, όχι όμως και για τα υπόλοιπα στερεά υλικά, όπως οι ημιαγωγοί και οι μονωτές.

Η δυναμική ενέργεια των ηλεκτρονίων (V) στα άτομα που ανήκουν σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα στερεού και ισορροπούν σε μικρές αποστάσεις μεταξύ τους, τα αντίστοιχα ηλεκτρικά πεδία επικαλύπτονται. Η δυναμική ενέργεια δεν υπερβαίνει ορισμένη μέγιστη τιμή (V_0), ακολουθώντας την περιοδικότητα του κρυσταλλικού πλέγματος. Χάριν απλότητας, στους υπολογισμούς θεωρείται ότι η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας ανάμεσα στα άτομα στο εσωτερικό του στερεού έχει ορθογωνική μορφή, σύμφωνα με την προσέγγιση Kronig-Penney (Σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.5 Μεταβολή της δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων συναρτήσει της απόστασης για (α) ελεύθερο ηλεκτρόνιο, (β) ανάμεσα σε άτομα (γ) μοντέλο Kronig-Penney. ^[6]

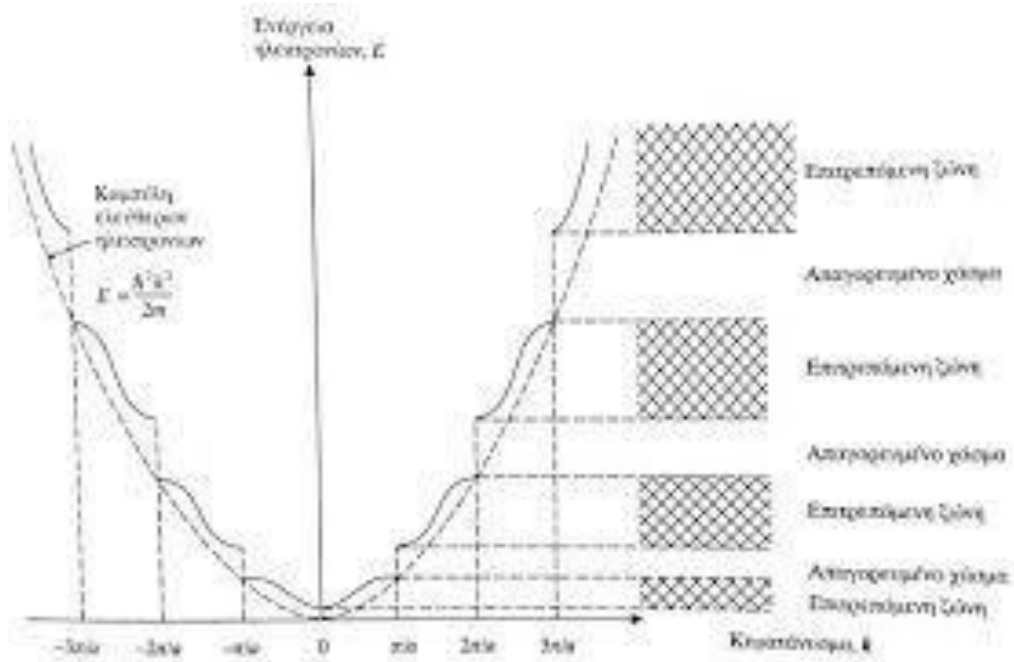
Από τη σχετική επεξεργασία με βάση τις παραπάνω παραδοχές και προσεγγίσεις προκύπτει ότι οι τιμές της ενέργειας (E) για τα ηλεκτρόνια ενός στερεού υλικού είναι αποδεκτές (επιτρεπόμενες), εφόσον υπακούουν στο πρότυπο κιβωτίου, όπου a η ενδοατομική απόσταση:

$$f(E) = \frac{1}{t} \cos\left(\frac{\sqrt{2m \cdot E}}{\hbar} \cdot a + \delta\right) = \cos(k \cdot a) \quad (\text{εξίσωση 1.3})$$

Καθώς $|\cos(ka)| \leq 1$, τα ηλεκτρόνια επιτρέπεται να αποκτούν εκείνες τις τιμές ενέργειας για τις οποίες η έκφραση $-1 \leq f(E) \leq 1$. Πιο συγκεκριμένα, τα όρια των επιτρεπόμενων τιμών ενέργειας:

$$\cos(k \cdot a) = \mp 1 \Rightarrow ka = \mp n\pi \Rightarrow k = \mp \frac{n\pi}{a} \quad (\text{εξίσωση 1.4})$$

Συνεπώς, μία χαρακτηριστική καμπύλη $E=f(k)$, φαίνεται στο Σχήμα 1.6. Η διακεκομμένη γραμμή αφορά ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο ($V=0$) εν αντιθέσει με την συμπαγή με ασυνεχή γραμμή, όπου αφορά ηλεκτρόνια με περιοδικό δυναμικό V .



Σχήμα 1.6 Χαρακτηριστική καμπύλη $E = f(k)$.

Η περιοχή των τιμών του k από το μηδέν μέχρι το πρώτο ενεργειακό διάκενο στο σημείο $k = \pm \pi/a$ ονομάζεται πρώτη ζώνη Brillouin. Η περιοχή μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου διακένου ονομάζεται δεύτερη ζώνη Brillouin, κ.ο.κ. Τα όρια των ζωνών Brillouin προσδιορίζονται από τα σημεία όπου υπάρχουν ασυνέχειες της ενέργειας, ή αλλιώς από τα ενεργειακά διάκενα, στον άξονα k .

1.3 Ενέργεια Fermi

Η ενέργεια της τελευταίας κατειλημμένης στάθμης ενός συστήματος φερμιονίων στο απόλυτο μηδέν ονομάζεται ενέργεια Fermi (E_f). Γενικά η ενέργεια της τελευταίας κατειλημμένης κατάστασης στο στερεό λέγεται ενέργεια Fermi του στερεού (σε θερμοκρασία 0 K) και δίνεται από τον τύπο:

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (\text{εξίσωση 1.5})$$

όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου.

Η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων $g(E)$ μας βοηθάει στο να διατυπώσουμε εάν είναι ομοιόμορφη η κατανομή του αριθμού των ηλεκτρονίων στις διάφορες ενεργειακές καταστάσεις. Ορίζεται ως ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων ανά μονάδα όγκου που αντιστοιχούν σε ενέργεια E στο ενεργειακό εύρος γύρω από την τιμή dE , δηλαδή πόσες καταστάσεις έχουμε ανά μονάδα όγκου με ενέργεια μεταξύ $E+dE$. Εάν dN ο αριθμός των καταστάσεων που οι ενέργειές τους καλύπτουν ενεργειακή περιοχή dE τότε η ποσότητα $g(E)$ ονομάζεται πυκνότητα καταστάσεων και δίνεται από τον τύπο:

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \left(\frac{L^3}{2\pi^2}\right) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \quad (\text{εξίσωση 1.6})$$

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η πυκνότητα καταστάσεων σαν συνάρτηση της ενέργειας, όπως φαίνεται από τον τύπο. Η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων αυξάνει παραβολικά με την E . Αυτό σημαίνει ότι οι περισσότερες καταστάσεις που είναι διαθέσιμες για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι σε υψηλότερες ενέργειες. Η πυκνότητα καταστάσεων ανά μονάδα όγκου δίνεται από τον τύπο:

$$N(E) = \frac{g(E)}{V} \quad (\text{εξίσωση 1.7})$$

όπου V είναι όγκος του στερεού.

1.4 Μέταλλο, ημιαγωγός, μονωτής

Μία χαρακτηριστική ιδιότητα των στερεών υλικών είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους (electrical conduction) δηλαδή η ευκολία με την οποία άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Το αντίστροφο φυσικό μέγεθος, δηλαδή το μέτρο της δυσκολίας διέλευσης του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από ένα υλικό, ονομάζεται ηλεκτρική αντίσταση (electrical resistance). μάλιστα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία.

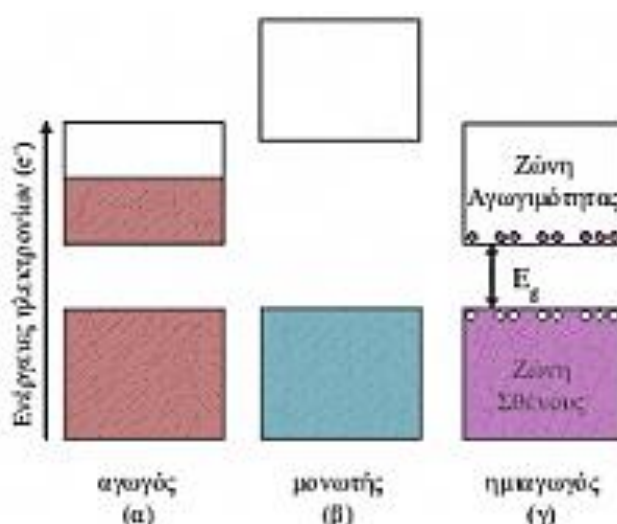
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα διακρίνεται σε ηλεκτρονική ή ιοντική ανάλογα με τη φύση των φορέων της, ηλεκτρόνια ή ιόντα αντίστοιχα. Η πρώτη από αυτές είναι χαρακτηριστική στα

μέταλλα, χάρη στο «νέφος» των ελεύθερων ηλεκτρονίων, ενώ η δεύτερη στα διαλύματα ιοντικών στερεών.

Με βάση την τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους και τον τρόπο μεταβολής της με τη θερμοκρασία, τα στερεά διακρίνονται σε:

- Αγωγούς (conductors): είναι υλικά με υψηλή τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας, η οποία ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Μονωτές (insulators): είναι υλικά με πολύ χαμηλή τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας που πρακτικά δεν άγουν τον ηλεκτρισμό.
- Ημιαγωγοί (semiconductors): είναι υλικά με ηλεκτρική αγωγιμότητα σαφώς χαμηλότερη εκείνης των αγωγών αλλά υψηλότερη των μονωτών, αυξανόμενη με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Υπεραγωγοί (superconductors): είναι υλικά τα οποία όταν ψυχθούν κάτω από μια ορισμένη -πολύ χαμηλή- θερμοκρασία παρουσιάζουν μηδενική ηλεκτρική αντίσταση.

Η καλύτερη αναπαράσταση των ιδιοτήτων της αγωγιμότητας των υλικών δίνεται με την εικόνα των ενεργειακών ζωνών, των ενεργειών δηλαδή τις οποίες μπορούν να καταλάβουν τα ηλεκτρόνια των υλικών. Ένας αγωγός (α) διαθέτει ηλεκτρόνια με ενέργειες οι οποίες καλύπτουν μόνο ένα μέρος της ανώτερης κατειλημμένης ενεργειακής ζώνης, ενώ ένας μονωτής (β) διαθέτει ηλεκτρόνια με ενέργειες οι οποίες καλύπτουν πλήρως την ανώτερη κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη. Σε έναν τυπικό ημιαγωγό σε συνθήκες περιβάλλοντος (γ) υπάρχει ένας περιορισμένος αριθμός ηλεκτρονίων στην ανώτερη μη κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη (Ζώνη Αγωγιμότητας) ενώ εμφανίζεται ένας αντίστοιχος αριθμός ελλείμματος ηλεκτρονίων (οπές) στην αμέσως προηγούμενη ενεργειακή ζώνη (Ζώνη Σθένους). Τα ηλεκτρόνια στην Ζώνη Αγωγιμότητας προέρχονται από την Ζώνη Σθένους συνήθως λόγω θερμικής διέγερσης, προσφοράς δηλαδή θερμότητας από το περιβάλλον, από το οποίο λαμβάνουν την απαιτούμενη ενέργεια για να υπερπηδήσουν την ενεργειακή διαφορά των δύο ζωνών που αποκαλείται Ενεργειακό Χάσμα (E_g) (Σχήμα 1.7).



Σχήμα 1.7 Κατάταξη υλικών με βάση τις ενέργειες ηλεκτρονίων. ^[4]

1.5 Ημιαγωγοί

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι ημιαγωγοί είναι στερεά υλικά με ηλεκτρική αγωγιμότητα μεγαλύτερη των μονωτών αλλά σαφώς μικρότερη των μετάλλων, η οποία μεγαλώνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι ημιαγωγοί είναι εν γένει στερεά ομοιοπολικής ή ιοντικής κατασκευής.

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε:

- Ενδογενείς ημιαγωγούς (intrinsic semiconductors): η αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα των οποίων οφείλεται στο μικρό εύρος (E_g) της απαγορευμένης ζώνης, και
- Εξωγενείς ημιαγωγούς (extrinsic semiconductors): η ηλεκτρική αγωγιμότητα των οποίων ενισχύεται χάρη στην παρουσία αταξιών στο κρυσταλλικό πλέγμα. Συχνά, οι αταξίες αυτές οφείλονται σε προσμίξεις, οπότε σε αυτήν την περίπτωση οι εξωγενείς ημιαγωγοί αναφέρονται και ως ημιαγωγοί προσμίξεων.

1.5.1 Ημιαγωγοί-στερεά ομοιοπολικής κατασκευής

α) Ενδογενής ημιαγωγιμότητα

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν στοιχεία (π.χ. Si, Ge, κ.ά.) ή ενώσεις (π.χ. GaAs, CdSe, κ.ά.) με πλήρη ζώνη σθένους, που όμως απέχει λίγο από τη ζώνη αγωγιμότητας (μικρό εύρος E_g). Η ενδογενής αγωγιμότητα τέτοιων στοιχείων περιγράφεται λαμβάνοντας υπόψη το στοιχειακό πυρίτιο.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα του πυριτίου κάθε άτομο υφίσταται υβριδίωση και χαρακτηρίζεται από τετραεδρική δομή, ανάλογη με αυτή του αδάμαντα. Εφόσον ο κρύσταλλος πυριτίου είναι καθαρός, χωρίς προσμίξεις, τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων του είναι όλα δεσμευμένα στη ζώνη σθένους ενώ η ζώνη αγωγιμότητας είναι κενή. Όμως, χάρη στο μικρό εύρος της απαγορευμένης ζώνης, μερικά ηλεκτρόνια είναι δυνατό, απορροφώντας ενέργεια, να αποκτήσουν την ενέργεια που χρειάζονται για να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας και να γίνουν ελεύθερα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαθίσταται στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνει πίσω του μία κενή θέση, που ονομάζεται οπή. Είναι πιθανό, ένα ηλεκτρόνιο από γειτονικό άτομο να μεταπηδήσει σε αυτή την κενή θέση και να την καταλάβει αφήνοντας στη θέση του μία νέα οπή. Η μετατόπιση αυτή διευκολύνεται από τη θερμική δόνηση των δομικών μονάδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Κατά συνέπεια, οι σπές αλλάζουν θέση μέσα στη ζώνη σθένους κατά τυχαίο και άτακτο τρόπο.

β) Εξωγενής ημιαγωγιμότητα

Η συνήθης μορφή αταξιών στην περίπτωση των στερεών ομοιοπολικής κατασκευής με ημιαγωγικό χαρακτήρα είναι η παρουσία προσμίξεων σε πολύ μικρή αναλογία (της τάξης του $1:10^6$) στο κρυσταλλικό πλέγμα τους (ημιαγωγοί πρόσμιξης). π.χ. στο κρυσταλλικό πλέγμα του πυριτίου (ομάδα 14) μερικά άτομα πυριτίου έχουν αντικατασταθεί από άτομα φωσφόρου

(ομάδα 13) ή από άτομα βορίου (ομάδα 15). Οι ημιαγωγοί πρόσμιξης διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Ημιαγωγοί τύπου n , οι οποίοι προκύπτουν αν σε έναν ενδογενή ημιαγωγό εισαχθούν άτομα πρόσμιξης μεγαλύτερου σθένους (ανήκοντα σε ομάδα στοιχείων τοποθετημένη δεξιότερα στο περιοδικό σύστημα).
- Ημιαγωγοί τύπου p , οι οποίοι προκύπτουν αν σε έναν ενδογενή ημιαγωγό εισαχθούν άτομα πρόσμιξης μικρότερου σθένους (ανήκοντα σε ομάδα στοιχείων τοποθετημένη αριστερότερα στο περιοδικό σύστημα).

Η παρουσία των ατόμων της πρόσμιξης συνεπάγεται την εισαγωγή μιας πρόσθετης επιτρεπόμενης ενεργειακής στάθμης (στάθμης πρόσμιξης), μέσα στην απαγορευμένη ζώνη και πολύ κοντά στη ζώνη σθένους. Ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους μπορούν εύκολα, απορροφώντας μικρά μόνο ποσά ενέργειας (ΔE), που βρίσκονται εύκολα – ακόμη και στη συνήθη θερμοκρασία, να μεταπηδήσουν στη στάθμη πρόσμιξης, παραμένοντας εκεί, αφού αυτή απέχει σημαντικά από τη ζώνη αγωγιμότητας. Αφήνουν, όμως, στη ζώνη σθένους οπές, συμβάλλοντας έτσι στην ενίσχυση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του υλικού.

1.5.2 Ημιαγωγοί-στερεά ιοντικής κατασκευής

α) Ενδογενής ημιαγωγιμότητα

Ας ληφθεί σαν παράδειγμα το οξείδιο του νικελίου (NiO). Αυτό σε απόλυτα στοιχειομετρική μορφή είναι μονωτής, αφού το κρυσταλλικό πλέγμα του είναι τέλειο, αποτελούμενο από κατιόντα Ni^{2+} και ανιόντα O^{2-} .

Παρόλα αυτά είναι δυνατό, σε εξαιρετικά μικρό ποσοστό, να υπάρξει ορισμένη ανταλλαγή ηλεκτρονίων ανάμεσα σε δύο κατιόντα Ni^{2+} με αποτέλεσμα τη μετατροπή του ενός σε ένα κατιόν Ni^{1+} και σε ένα κατιόν Ni^{3+} . Αυτό οδηγεί στην εμφάνιση μιας πολύ ασθενούς ενδογενούς ημιαγωγιμότητας, αφού το Ni^{1+} δεν είναι παρά ένα κατιόν Ni^{2+} που μπορεί να προσφέρει ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, ενώ το Ni^{3+} είναι ένα κατιόν Ni^{2+} , το οποίο διαθέτει μία οπή. Όπως ισχύει σε όλους τους ενδογενείς ημιαγωγούς, υπάρχει ισοψηφία φορέων ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ηλεκτρονίων και οπών.

β) Εξωγενής ημιαγωγιμότητα

Τα στερεά ιοντικής κατασκευής είναι δυνατό να εμφανίσουν εξωγενή (n ή p) ημιαγωγιμότητα ως αποτέλεσμα της απόκλισης από τη στοιχειομετρία τους, η οποία συνεπάγεται την ύπαρξη αταξιών στο κρυσταλλικό πλέγμα τους.

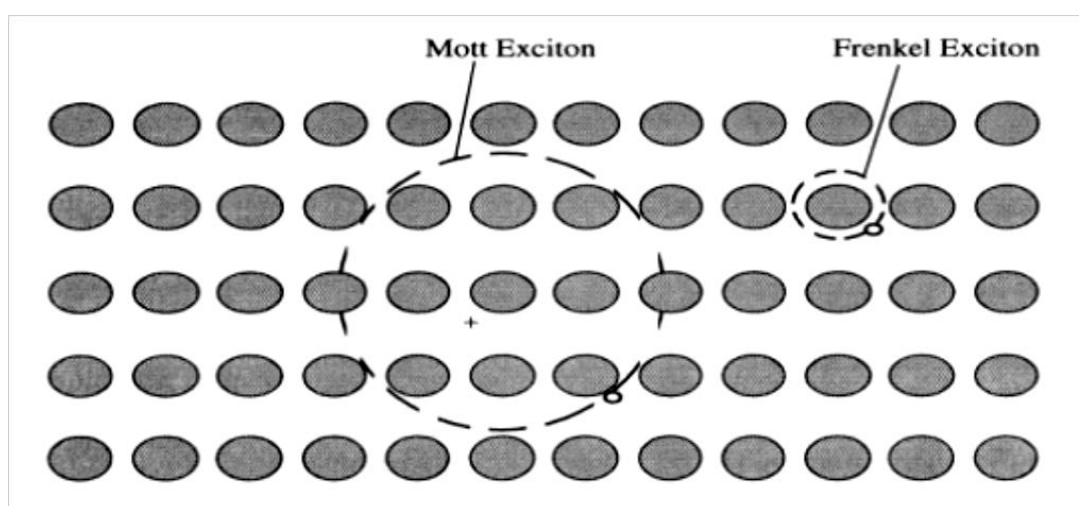
Ας θεωρηθεί και πάλι το παράδειγμα του NiO . Είναι δυνατό το κρυσταλλικό πλέγμα του να μην είναι τέλειο αλλά να περιέχει ελαφρώς περισσότερα ανιόντα O^{2-} από κατιόντα Ni^{2+} . Η ύπαρξη περισσότερων ανιόντων O^{2-} ισοδυναμεί με την παρουσία ορισμένου (μικρού) αριθμού κενών πλεγματοκέντρων μεταλλοκατιόντων Ni^{2+} στο πλέγμα του. Για λόγους ηλεκτροδευτερότητας, όμως, δύο γειτονικά κατιόντα Ni^{2+} οξειδώνονται σε Ni^{3+} , τα οποία όπως προαναφέρθηκε, ισοδυναμούν με ιόντα Ni^{2+} διαθέτοντα μία οπή. Κατά συνέπεια, το μη

στοιχειομετρικό NiO, είναι ένας ημιαγωγός τύπου p , όπου οι οπές είναι οι φορείς πλειοψηφίας, ενώ τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι οι φορείς μειοψηφίας.

1.6 Εξιτόνια

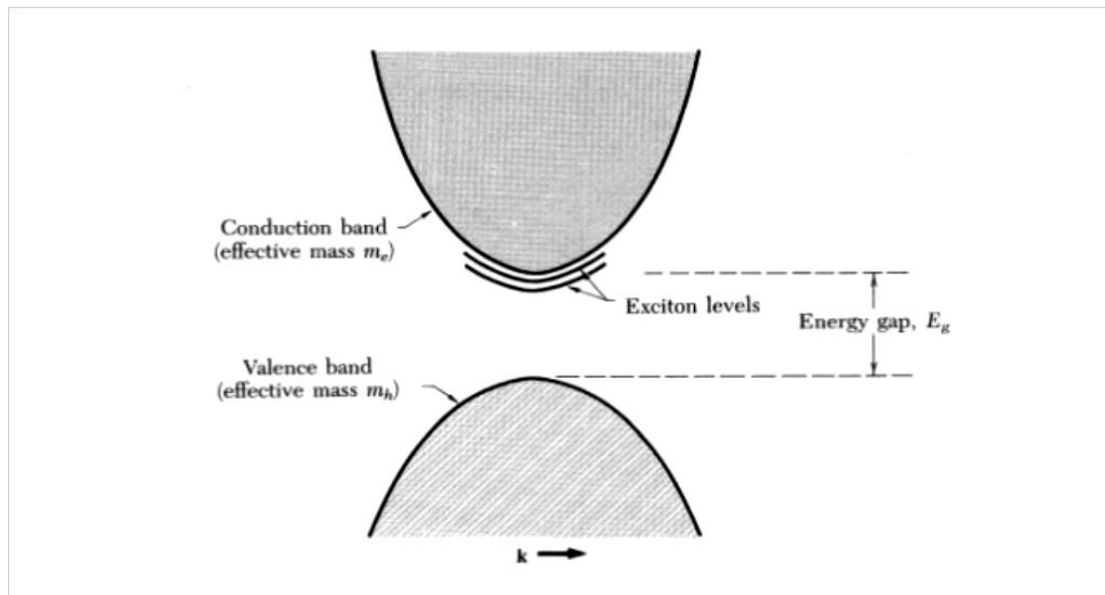
Ένα φωτόνιο μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο και αυτό να εγκαταλείψει τη ζώνη σθένους και μεταβαίνοντας στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνει πίσω του μία οπή. Μεταξύ του ηλεκτρονίου και της οπής αναπτύσσονται δυνάμεις Coulomb και διαμορφώνεται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής, το οποίο ονομάζεται εξιτόνιο.

Τα εξιτόνια είναι γνωστά είτε ως εξιτόνια Frenkel είτε ως εξιτόνια Mott-Wannier. Για ισχυρή έλξη ηλεκτρονίου-οπής, όπως συναντάται σε ιοντικούς κρυστάλλους, το ηλεκτρόνιο και η οπή είναι ισχυρά συζευγμένα μεταξύ τους στο εσωτερικό της ίδιας ή γειτονικής κυψελίδας. Τα εξιτόνια αυτά ονομάζονται εξιτόνια Frenkel. Στους ημιαγωγούς, όπου η διηλεκτρική σταθερά είναι μεγάλη, η ηλεκτρομαγνητική θωράκιση τείνει να μειώσει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια και οι οπές να συνδέονται ασθενώς μεταξύ τους και συνεπώς τα εξιτόνια αυτά ονομάζονται εξιτόνια Mott-Wannier. Στο Σχήμα 1.8, δίνεται η συσχέτιση των αποστάσεων για τα δύο είδη εξιτονίων.



Σχήμα 1.8 Σχηματική αναπαράσταση των εξιτονίων Frenkel και Mott-Wannier.^[7]

Γενικά η μάζα της οπής είναι αρκετά μεγαλύτερη από τη μάζα των ηλεκτρονίων, έτσι το σύστημα του εξιτονίου μοιάζει με το άτομο του υδρογόνου, με το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόνιο να περιφέρεται γύρω από την θετικά φορτισμένη οπή. Το εξιτόνιο είναι αρκετά σταθερό και μπορεί να έχει ένα σχετικά μεγάλο χρόνο ζωής, της τάξης των εκατοντάδων ps μέχρι ns. Η δέσνια κατάσταση ηλεκτρονίου-οπής, δηλαδή το εξιτόνιο, αντιστοιχεί σε ενέργεια μέσα στο ενεργειακό διάκενο και ευθύνεται για την εμφάνιση μιας ή περισσότερων κορυφών απορρόφησης. Στο Σχήμα 1.9 μπορούμε να διακρίνουμε τα εξιτονικά επίπεδα που υπάρχουν μέσα στο ενεργειακό χάσμα και βρίσκονται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, στα οποία “εγκλωβίζονται” τα εξιτόνια.



Σχήμα 1.9 Απεικόνιση εξιτονικών επιπέδων εντός του ενεργειακού διακένου.^[8]

Η δεσμική ενέργεια και η ακτίνα έκτασης του εξιτονίου ορίζονται ως η ενέργεια που χρειάζεται για να σπάσει ο δεσμός οπής – ηλεκτρονίου, και η μέση απόσταση των δυο σωματιδίων (για κάποιο n) αντίστοιχα:

$$E_n = \frac{e^2}{2 \varepsilon r_n} \quad (\text{εξίσωση 1.8})$$

$$r_n = \frac{\varepsilon \hbar^2 n^2}{e^2 \mu} \quad (\text{εξίσωση 1.9})$$

1.7 Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας ύλης

Η φυσική βάση της φασματοσκοπίας είναι η αλληλεπίδραση φωτός και ύλης πράγμα το οποίο εντοπίστηκε από τον Hertz κατά την διάρκεια ενός πειράματος ανακαλύπτοντας τυχαία το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Τα διάφορα είδη της οπτικής φασματοσκοπίας βασίζονται στα φαινόμενα της εκπομπής (emission), απορρόφησης (absorption), φθορισμού (fluorescence), φωσφορισμού (phosphorescence) και σκέδασης (scattering).

Η ενέργεια της ακτινοβολίας σχετίζεται με τη συχνότητα της ακτινοβολίας με τη σχέση:

$$\Delta E = h * \nu \quad (\text{εξίσωση 1.10})$$

όπου ΔE : είναι η διαφορά ενέργειας ανάμεσα σε δύο καταστάσεις

h : η σταθερά του Planck ίση με $6.626 \cdot 10^{-34}$ J*s

ν : η συχνότητα σε Hertz.

Η συχνότητα συνδέεται με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με τη σχέση, όπου c : η ταχύτητα του φωτός $2.998 \cdot 10^8$ m/s . Έτσι προκύπτει ότι:

$$\Delta E = h * \nu = h * c \lambda = h * c * \bar{\nu} \quad (\text{εξίσωση 1.11})$$

Όπου $\bar{\nu}$: ο κυματαριθμός που ορίζεται ως το αντίστροφο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.

Η περιοχή συχνοτήτων των μεταπτώσεων εξαρτάται από την διαφορά ενέργειας ανάμεσα στις δυο καταστάσεις. Στον Πίνακα 1.1 που ακολουθεί δίνονται οι περιοχές συχνοτήτων διαφόρων ειδών μεταπτώσεων που μπορούν να συμβούν σε ένα σωματίδιο εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του με την ακτινοβολία.

Πίνακας 1.1 Είδη μεταπτώσεων σωματιδίων εξαιτίας της αλληλεπίδρασης με ακτινοβολία.^[2]

Περιοχή	Μήκος κύματος (m)	Ενέργεια	Μεταβολή διεγερσης
Ακτίνες-γ	$<10^{-10}$	$>10^6$ kJ/mol	Πυρηνική σχάση
Ακτίνες-X	$10^{-8} - 10^{-10}$	$10^4 - 10^6$ kJ/mol	Διέγερση ηλεκτρονίων εσωτερικής στοιβάδας
Υπεριώδεις ακτίνες (UV)	$4*10^{-7} - 10^{-8}$	$10^3 - 10^4$ kJ/mol	Διέγερση ηλεκτρονίων στοιβάδας σθένους
Ορατή ακτινοβολία (Vis)	$8*10^{-7} - 4*10^{-7}$	$10^2 - 10^3$ kJ/mol	Διέγερση ηλεκτρονίων
Υπέρυθρη ακτινοβολία (IR)	$10^{-4} - 2.5*10^{-6}$	1-50 kJ/mol	Δονήσεις δεσμών
Μικροκύματα	$10^{-2} - 10^{-4}$	10-1000 J/mol	Περιστροφή μορίου
ESR	10^{-2}	10 J/mol	Αντιστροφή spin ηλεκτρονίων
NMR	10	0.01 J/mol	Αντιστροφή spin πυρήνων

Καθώς η ακτινοβολία περνά μέσα από ένα στρώμα ενός ημιαγωγού, συγκεκριμένες συχνότητες μπορεί επιλεκτικά να αφαιρεθούν εξαιτίας της απορρόφησης της ακτινοβολίας. Η ηλεκτρομαγνητική ενέργεια μεταφέρεται στα άτομα ή στα μόρια με αποτέλεσμα, αυτά τα σωματίδια να μεταβαίνουν από μια χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη σε μια υψηλότερη ενεργειακή στάθμη, ή αλλιώς διεγερμένη κατάσταση. Σε θερμοκρασία δωματίου, τα περισσότερα υλικά βρίσκονται στην χαμηλότερη ενεργειακή τους στάθμη ή αλλιώς στην αρχική τους κατάσταση. Τα άτομα, μόρια, ή ιόντα έχουν ένα περιορισμένο αριθμό διακριτών ενεργειακών καταστάσεων. Για να μπορέσει να λάβει χώρα η απορρόφηση, η ενέργεια του διεγερμένου φωτονίου πρέπει να ισούται ακριβώς με την ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στην αρχική κατάσταση και στην υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση του σωματιδίου που θα απορροφήσει την ενέργεια. Αφού αυτές οι ενεργειακές διαφορές είναι μοναδικές για κάθε σωματίδιο, η μελέτη των συχνοτήτων απορρόφησης της ακτινοβολίας παρέχει ένα μέσο για τον χαρακτηρισμό των συστατικών ενός υλικού.

Η οπτική απορρόφηση των ημιαγωγών εξαρτάται από το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος καθώς και την πυκνότητα των ατελειών καταστάσεων στην απαγορευμένη περιοχή. Ο παράγοντας του ενεργειακού διακένου καθορίζει ουσιαστικά την μορφή της περιοχής απορρόφησης των ημιαγωγών ενώ η πυκνότητα των ατελειών επιδρά στη μορφή της περιοχής απορρόφησης, της κορυφής καθώς και της έντασης της απορρόφησης στην περιοχή $h\nu < E_g$. Η απορρόφηση είναι ουσιαστικά η διαδικασία η οποία συμβαίνει όταν στον υλικό προσπέσει ένα φωτόνιο με συγκεκριμένη ενέργεια ώστε να μπορέσει να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους, αφήνοντας μια οπή στη ζώνη αγωγιμότητας. Η ενέργεια που απαιτείται για να απορροφηθεί το ηλεκτρόνιο πρέπει να είναι μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος. Η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή όταν το διεγερμένο ηλεκτρόνιο επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση ονομάζεται αποδιέγερση. Όταν κατά την αποδιέγερση εκπέμπεται και ένα φωτόνιο το φαινόμενο ονομάζεται φωταύγεια και αναλόγως της διάρκειας εκπομπής κατατάσσεται σε φθορισμό ή φωσφορισμό. Δεν είναι πιθανές όλες οι μεταβάσεις διότι μερικές δεν διατηρούν την ολική ορμή του συστήματος και διότι άλλες έχουν μηδενική πιθανότητα να συμβούν. Η απορρόφηση φωτός, μήκους κύματος λ και ισχύος I , εκφράζεται για κάθε υλικό με το συντελεστή απορρόφησης a , ο οποίος ορίζεται ως:

$$a = \frac{dI}{I dx} \quad (\text{εξίσωση 1.12})$$

όπου x είναι η απόσταση που διανύει το φώς μέσα στο υλικό. Ουσιαστικά το a ορίζεται ως η απορροφημένη ενέργεια ανά μονάδα όγκου ανά μονάδα χρόνου προς την προσπίπτουσα ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου. Η συμπεριφορά του a σαν συνάρτηση του λ (ή της ενέργειας $E=hc/\lambda$) που καλύπτει το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα εξαρτάται από τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις του υλικού. Καθώς φωτόνια προσπίπτουν πάνω στον ημιαγωγό απορροφώνται από ηλεκτρόνια, τα οποία στη συνέχεια μεταπηδούν σε καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας. Αυτή η διαδικασία απαιτεί όχι μόνο διατήρηση της ενέργειας αλλά και της ορμής

1.8 Φωταύγεια

Η φωταύγεια αποτελεί την εκπομπή φωτονίων από ένα σύστημα κατά την αποδιέγερση ηλεκτρονίων πίσω στην θεμελιώδη τους κατάσταση. Η φωταύγεια παρατηρείται τόσο σε στερεές όσο και σε ρευστές ουσίες, ανόργανες ή οργανικές. Η διέγερση του συστήματος από τη βασική κατάσταση μπορεί να γίνει με απορρόφηση φωτός (φωτοφωταύγεια), με ηλεκτρικό πεδίο (ηλεκτροφωταύγεια) ή με δέσμη ηλεκτρονίων (φωταύγεια καθόδου).

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία παράγεται όταν διεγερμένα σωματίδια (ιόντα, άτομα, μόρια) επιστρέφουν σε χαμηλότερα επίπεδα ενέργειας ή στην αρχική τους κατάσταση. Η διέγερση μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους όπως: βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια ή άλλα σωματίδια, έκθεση σε μεγάλη θερμοκρασία, απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Τα ακτινοβολούντα σωματίδια που είναι πλήρως διαχωρισμένα το ένα από το άλλο, συμπεριφέρονται σαν ανεξάρτητα σώματα και συχνά παράγουν ακτινοβολία που περιέχει μόνο συγκεκριμένα μήκη κύματος. Έτσι το παραγόμενο φάσμα είναι ασυνεχές και ονομάζεται γραμμικό φάσμα (line spectrum). Το φάσμα στο οποίο αναπαρίστανται όλα τα μήκη κύματος ονομάζεται συνεχές φάσμα. Συνεχή φάσματα παράγονται κατά την διέγερση υλικών στα οποία τα άτομα είναι τόσο κοντά ώστε να μην μπορούν να έχουν ανεξάρτητη

συμπεριφορά και από πολύπλοκα μόρια τα οποία έχουν πολλές στενά συνδεδεμένες ενεργειακές καταστάσεις.

Στην περίπτωση της εκπομπής φωτονίων κατά την αποδιέγερση, μπορεί να συμβούν δύο διαφορετικές διεργασίες με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Η μία διεργασία καλείται φθορισμός (fluorescence) ενώ η δεύτερη φωσφορισμός (phosphorescence). Η βασική διαφορά μεταξύ φθορισμού και φωσφορισμού είναι ο χρόνος που διαρκεί η αποδιέγερση. Ο φθορισμός είναι η φωταύγεια η οποία λαμβάνει χώρα αμέσως μετά την διέγερση, ενώ φωσφορισμός είναι η φωταύγεια η οποία συνεχίζει να υπάρχει και αφότου αφαιρεθεί η πηγή της διέγερσης. Στην πρώτη περίπτωση ο χρόνος εκπομπής είναι της τάξης των 10^{-8} s ενώ στην δεύτερη από 10^{-5} έως 10 s από την στιγμή της διέγερσης.

1.9 Φωτοαγωγιμότητα

Φωτοαγωγιμότητα είναι η μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενός υλικού παρουσία φωτός. Η αλλιώς φωτοαγωγιμότητα είναι η αύξηση (ή μείωση) της αγωγιμότητας λόγω απορρόφησης φωτονίων. Καθώς τα φωτόνια προσβάλλουν ένα φωτοαγωγίμο υλικό, η ενέργεια με την οποία αυτά είναι εφοδιασμένα μεταφέρεται στα ηλεκτρόνια σθένους που είναι ασθενώς συνδεδεμένα με τα άτομα του κρυστάλλου και τα καθιστά ελεύθερα, χωρίς όμως να αποσπαστούν από αυτό.

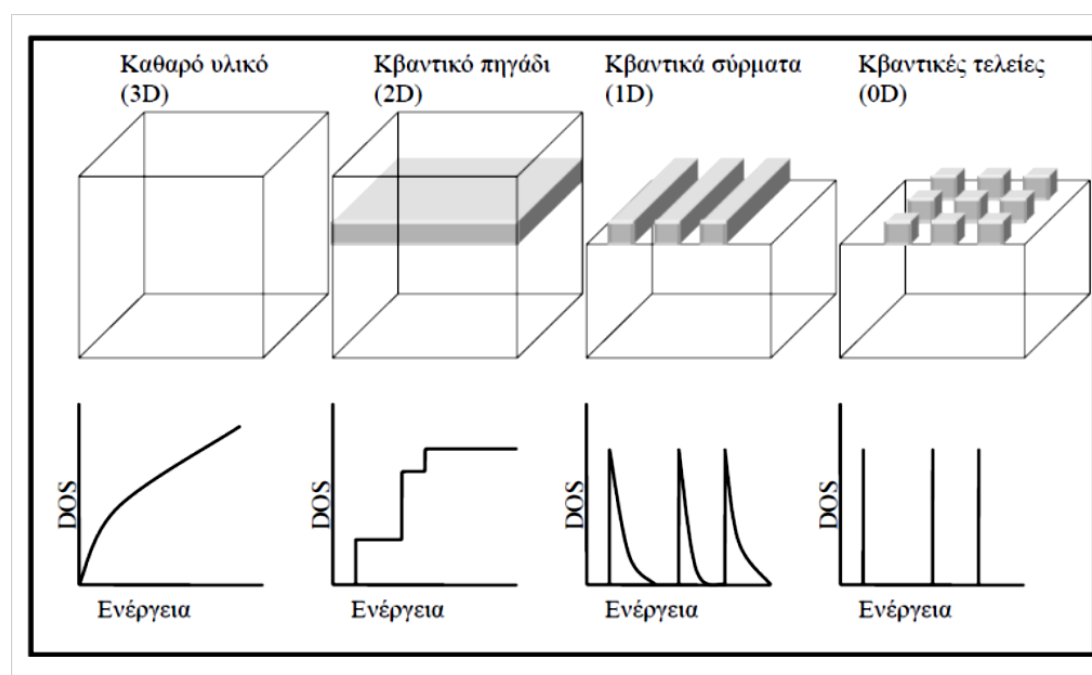
Τα ελεύθερα αυτά ηλεκτρόνια, αν υπόκεινται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, προκαλούν ηλεκτρικό ρεύμα. Παρατηρείται, κατά συνέπεια, μια μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης του υλικού. Σε μερικές περιπτώσεις, με τον κατάλληλο συνδυασμό διαφορετικών υλικών, η διαφορά δυναμικού που απαιτείται για τη διέλευση του ρεύματος παράγεται άμεσα χωρίς εξωτερικές πηγές, αρκεί η ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας που απορροφάται από τον ημιαγωγό να είναι μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο αυτού. Το φαινόμενο της φωτοαγωγιμότητας αξιοποιείται στις κατασκευές φωτοαντιστάσεων, φωτοστοιχείων και φωτοτρανζίστορ. Η σημασία των φωτοαντιστάσεων έγκειται στο γεγονός ότι η ηλεκτρική τους αντίσταση μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με την ένταση του φωτισμού που δέχονται, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η ένταση του ρεύματος ενός κυκλώματος, το οποίο αποτελείται βασικά από μια φωτοαντίσταση και από μια ηλεκτρική πηγή.

Οι φωτοαντιστάσεις συνίστανται συνήθως από σουλφίδια του καδμίου που παρουσιάζουν μια υψηλή ευαισθησία στο ορατό φάσμα, και από σουλφίδια του αντιμονίου, λιγότερο ευαίσθητα από τα πρώτα, τα οποία όμως, σε αντίθεση με αυτά, ανταποκρίνονται ταχύτερα στις μεταβολές της φωτεινής έντασης. Για το υπέρυθρο χρησιμοποιούνται τα σουλφίδια του μολύβδου και τα σεληνίδια του μολύβδου. Τα φωτοστοιχεία (ή φωτοβολταϊκά ή φωτοηλεκτρικά στοιχεία) αποτελούνται συνήθως από ενώσεις πυριτίου-βοριοπυριτίου, χαλκού-οξειδίου του χαλκού και σεληνίου-σιδήρου. Αυτά έχουν την ιδιότητα να παράγουν ηλεκτρική τάση, όταν φωτίζονται, και χρησιμοποιούνται πολύ ως φωτόμετρα και σε συστοιχίες (φωτοηλεκτρικές στήλες), ως ηλεκτρικές μπαταρίες. Τέλος, τα φωτοτρανζίστορ, εκτός από την ευαισθησία τους στο φως, έχουν και την ιδιότητα να ενισχύουν ταυτόχρονα το αρχικό φωτοηλεκτρικό ρεύμα.

1.10 Χαμηλοδιάστατοι Ημιαγωγοί

Γενικά

Με τον όρο νανοδομημένα υλικά ορίζονται ως τα υλικά των οποίων μία ή περισσότερες διαστάσεις τους βρίσκονται στην περιοχή των νανομέτρων ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$) έως και 100 nm . Οι νανοδομές σε ημιαγώγιμα υλικά, σύμφωνα με το χωρικό περιορισμό στον οποίο βασίζονται, διακρίνονται σε κβαντικές τελείες (quantum dots) οι οποίες περιορίζονται στη μηδενική διάσταση, σε κβαντικά νήματα (quantum wires) τα οποία περιορίζονται σε μία διάσταση και κβαντικά πηγάδια (quantum wells) τα οποία περιορίζονται σε δύο διαστάσεις. Η σχέση μεταξύ των δομών και της εκάστοτε πυκνότητας καταστάσεων² παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.10.



Σχήμα 1.10 Χαρακτηριστικές νανοδομές και οι αντίστοιχες πυκνότητες καταστάσεων.^[9]

Όσο περιορίζεται ο αριθμός των διαστάσεων στις οποίες εκτείνονται οι δομές, τόσο πιο διακριτό τείνει να γίνει το ενεργειακό φάσμα της δομής. Τα ηλεκτρόνια των καθαρών υλικών είναι ελεύθερα να κινηθούν προς όλες τις διαθέσιμες διευθύνσεις (τρεις διαστάσεις – 3Dimensions) και το φάσμα τότε είναι συνεχές.

Στα κβαντικά πηγάδια τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα να κινηθούν προς τις δύο κατευθύνσεις (2D) και το φάσμα είναι διακριτό ενώ στα κβαντικά σύρματα τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα να κινηθούν προς τη μία διεύθυνση (1D) και το φάσμα είναι τότε ημισυνεχές. Στις κβαντικές τελείες τα ηλεκτρόνια είναι τελείως περιορισμένα μέσα στο χώρο της τελείας (0D) και το φάσμα είναι διακριτό.

² Ως πυκνότητα καταστάσεων ορίζεται ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων ανά μονάδα όγκου στην ενεργειακή περιοχή (E , dE) ή ο αριθμός ηλεκτρονίων ή τροχιακών ανά μονάδα ενέργειας. Αποτελεί καθοριστικό μέσο για τη συγκέντρωση των φορέων, ήτοι τις ιδιότητες μεταφοράς.

Σε έναν ημιαγωγό ο “κβαντικός περιορισμός” εμφανίζεται όταν ηλεκτρόνια και οπές είναι εγκλωβισμένα από πιθανά φράγματα με κενά χώρου λιγότερα από το μήκος κύματος του de Broglie. Αυτοί οι κβαντικοί περιορισμοί προκαλούν αλλαγές στο οπτικό χάσμα στα υλικά καθώς και την διαφορά ενέργειας μεταξύ των ζωνών.

1.11 Χαμηλοδιάστατα οργανικά – ανόργανα υβριδικά υλικά

Τα οργανικά – ανόργανα υβριδικά υλικά αντιπροσωπεύουν την φυσική τομή μεταξύ της οργανικής και ανόργανης χημείας κάθε μίας με πολύ σημαντική προσφορά στον τομέα της επιστήμης των υλικών και καθένα με χαρακτηριστικές ιδιότητες που έχουν ως αποτέλεσμα ποικίλα πλεονεκτήματα και περιορισμούς. Η κύρια ιδέα πίσω από την ανάπτυξη των υβριδίων είναι να ωφεληθούμε από τις καλύτερες ιδιότητες κάθε συστατικού του υβριδίου, προσπαθώντας να μειώσουμε ή να εξαφανίσουμε τα μειονεκτήματά τους, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός νέου υλικού με καινούριες ιδιότητες.

Η νέα αυτή ιδέα των οργανικών – ανόργανων υβριδικών υλικών αναδύθηκε πολύ πρόσφατα, όταν η έρευνα έστρεψε το ενδιαφέρον της σε πιο εξεζητημένα υλικά, συμπληρώνοντας την ανάπτυξη των σύνθετων και μοριακών υλικών όπου το οργανικό και ανόργανο μέρος αλληλεπιδρούν σε μοριακό επίπεδο. Το πρώτο ενδιαφέρον στην εξέλιξη των υβριδικών υλικών κυρίως βασίστηκε στην σχεδίαση των υβριδικών πολυμερών με ιδιαίτερη έμφαση στα δομικά υλικά όπως ποικιλίες από πυριτικά άλατα, κτλ, τροποποιημένα με οργανικές ομάδες ή δίκτυα για την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων τους.

Οι προσδοκίες των υβριδικών υλικών όμως πάνε πέραν από την μηχανική δύναμη, θερμότητα και χημική τους σταθερότητα. Επιπλέον αυτών των δομικών υλικών και των εφαρμογών τους, πολλές πρόσφατες προσπάθειες έχουν στραφεί στον σχεδιασμό άλλων τύπων σύνθετων υλικών που διερευνούν άλλα πεδία όπως τα: μαγνητικά υβρίδια, λειτουργικά υβρίδια και ηλεκτρονικά υβρίδια που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικά τρανζίστορ και διόδους.

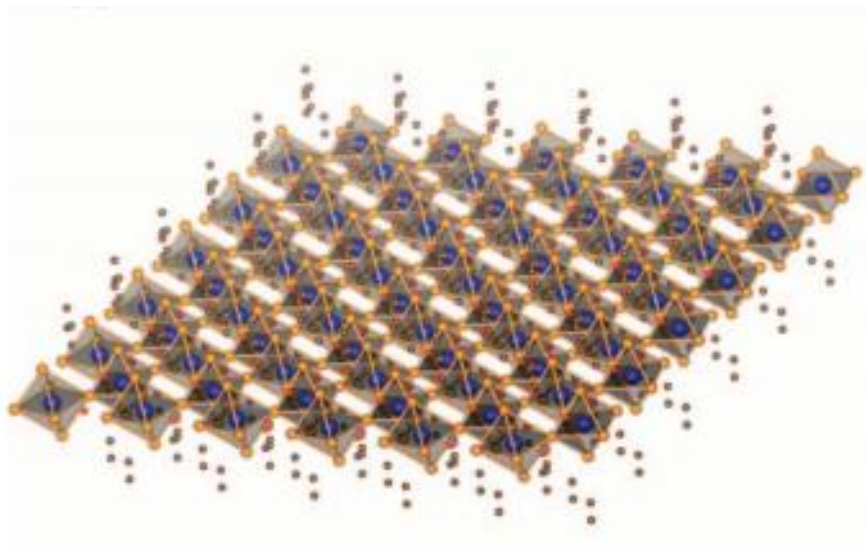
Μερικά νέα φυσικά υβριδικά οργανικά – ανόργανα ημιαγωγικά συστήματα βασίζονται στην μελαμίνη και σε μονάδες αλογονιδίων του μολύβδου. Αυτά τα χαμηλοδιάστατα κβαντικά συστήματα έχουν συντεθεί με χημικές μεθόδους, των οποίων οι δομικές και οπτικές ιδιότητες έχουν μελετηθεί με μεθόδους χαρακτηρισμού όπως: XRD, SEM, TEM, οπτική απορρόφηση και φωτοφωταύγεια, υπέρυθρες ακτίνες, Raman και φασματοσκοπία φωτοαγωγιμότητας. Αυτά τα νέα συστήματα παρουσιάζονται ως νέες κβαντικές τελείες, κβαντικά σύρματα ή κβαντικά πηγάδια με προφανή αύξηση του ενεργειακού χάσματος και επομένως της εμφάνιση κυανής μετατόπισης στα ενεργειακά χάσματα.

Εκτός από τα φυσικά τρισδιάστατα ημιαγωγικά συστήματα, έχει διαπιστωθεί, πως είναι δυνατό να συντεθούν τεχνητά (π.χ. με τη μοριακή επιταξία ακτίνων) ή φυσικά (π.χ. με τη χημεία στερεάς κατάστασης), χαμηλοδιάστατα (LD) ημιαγωγικά συστήματα όπως τα δισδιάστατα (2D), μονοδιάστατα (1D) και μηδενικής διαστασιμότητας συστήματα (0D) ^[81].

Τα χαμηλοδιάστατα συστήματα είναι ελπιδοφόρα δεδομένου ότι τα περισσότερα από τα ηλεκτρικά και οπτικά φαινόμενα βασίζονται στην κβαντική περιγραφή των ηλεκτρονίων μέσα στα περιορισμένα διαστήματα. Τα αποτελέσματα κβαντοποίησης μεγέθους γίνονται πολύ ενδιαφέροντα, όταν το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών και τα εξιτονικά επίπεδα που

βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα, γίνονται μικρότερα από το μήκος κύματος de Broglie του ηλεκτρονίου.^[10-13]

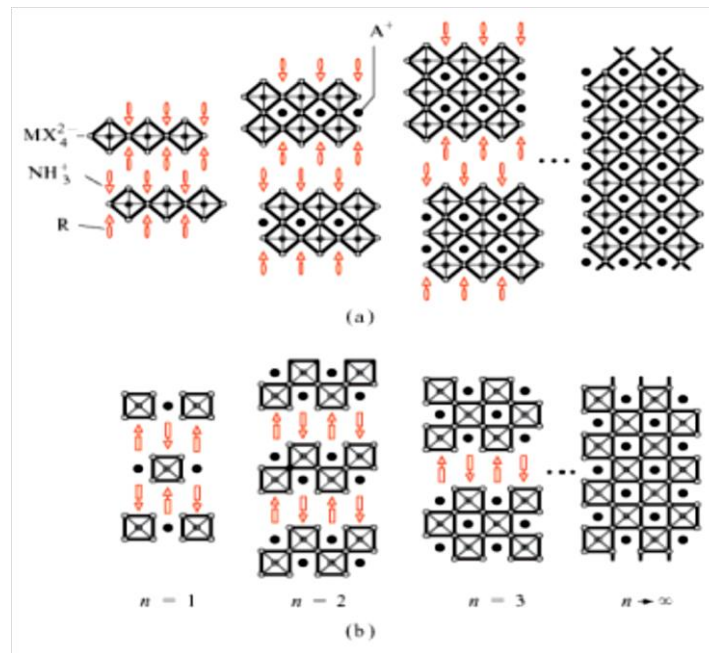
Ένα από τα πιο υποσχόμενα οργανικά – ανόργανα υβρίδια βασίζεται στην περοβσκιτική ABX₃ τρισδιάστατη δομή. Η βασική στρωματική δομή του περοβσκίτη (RNH₃)₂MX₄ (X = Cl-, Br-, I-) απεικονίζεται στο Σχήμα 1.11.



Σχήμα 1.11 Απεικόνιση δομής μονού επιπέδου (single layer) του περοβσκίτη (C₄H₉NH₃)₂PbBr₄.^[14]

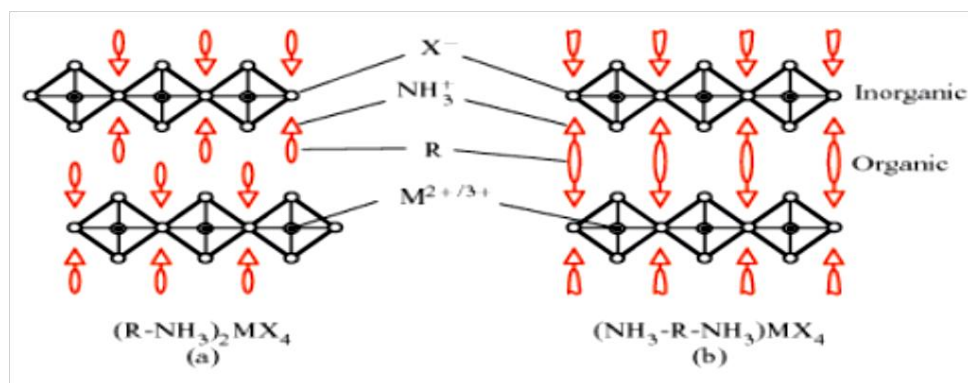
Κάθε ένα από τα ανόργανα στρώματα αποτελείται από οκτάεδρα μετάλλου αλογόνου, τα οποία μοιράζονται μία κορυφή προκειμένου να ικανοποιηθούν οι απαιτήσεις για ισορροπία φορτίου. Τα κατιόν Μ είναι συνήθως ένα δισθενές μέταλλο (π.χ. Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Pd²⁺, Cd²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Eu²⁺ ή Yb²⁺), το οποίο μπορεί να υιοθετήσει έναν οκταεδρικό προσανατολισμό ανιόντων.

Αυτά τα ανόργανα στρώματα συχνά αναφέρονται ως φύλλα περοβσκίτη (perovskite sheets). Εκτός από τα μονοστρωματικά φύλλα περοβσκίτη, η δομή μπορεί εύκολα να συντεθεί με πολλαπλά <100> προσανατολισμένα φύλλα, επιτρέποντας τον έλεγχο της διαστατικότητας του ανόργανου πλαισίου. Ακόμη μπορεί να έχουν διαφορετικό προσανατολισμό (δηλαδή <110> αντί για <100>) (Σχήμα 1.12). Η μεγάλη ποικιλία των ανόργανων δομών επιτρέπει την προσαρμογή των ηλεκτρονικών, οπτικών και μαγνητικών ιδιοτήτων.



Σχήμα 1.12 Σχηματική αναπαράσταση των (a) <100> και (b) <110> προσανατολισμένων οικογενειών του οργανικού-ανόργανου περοβσκίτη.^[15]

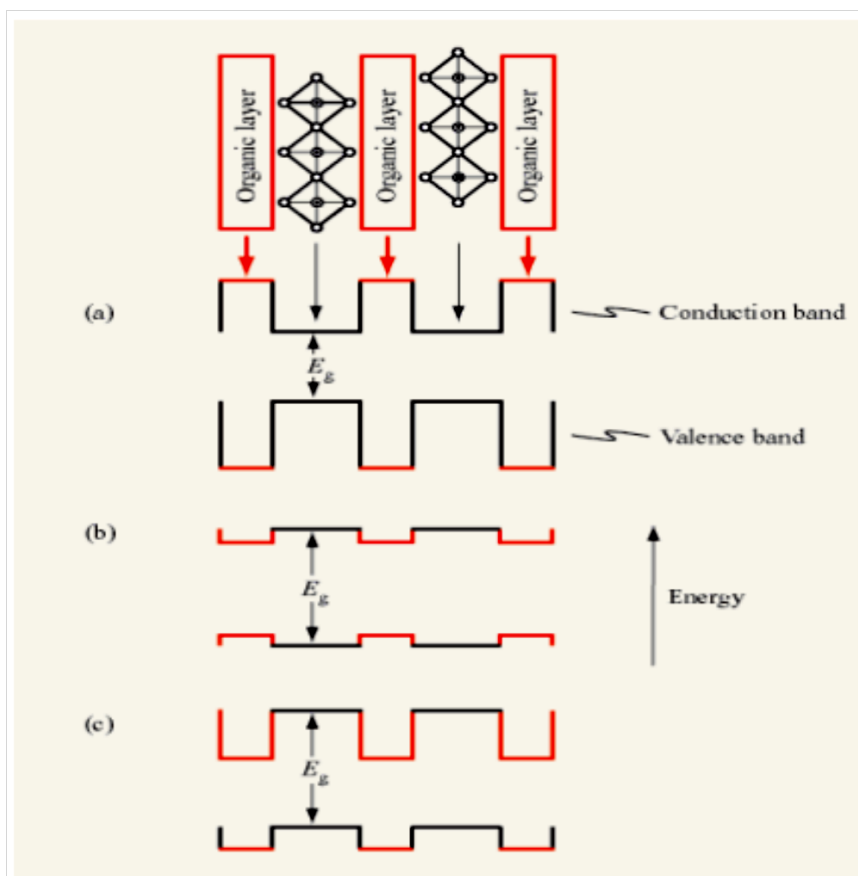
Το οργανικό συστατικό μπορεί να αποτελείται ή από ένα bilayer ή από monolayer των οργανικών κατιόντων. Στην περίπτωση των κατιόντων μονοαμμωνίου, $R-NH_3^+$ (Σχήμα 1.13 a), το “κεφάλι” αμμωνίου συνδέεται με ιοντικούς δεσμούς ή δεσμούς υδρογόνου με τα αλογόνα ενός ανόργανου στρώματος και η οργανική R-ομάδα επεκτείνεται στο διάστημα μεταξύ των ανόργανων στρωμάτων. Όσον αφορά τα κατιόντα διαμμωνίου, $^+H_3N-R-NH_3^+$ (Σχήμα 1.13 b), τα μόρια επεκτείνουν την απόσταση μεταξύ των παρακείμενων ανόργανων στρωμάτων. Αυτά τα απλά οργανικά στρώματα βοηθάνε να καθοριστεί ο βαθμός αλληλεπίδρασης μεταξύ των ανόργανων επιπέδων και ιδιοτήτων τους.



Σχήμα 1.13 Σχηματική αναπαράσταση των (a) <100> και (b) <110> προσανατολισμένων οικογενειών του οργανικού-ανόργανου περοβσκίτη.^[15]

Πολλοί από τους υβριδικούς περοβσκίτες, ειδικά αυτοί που περιέχουν φύλλα γερμανίου, κασσιτέρου ή μολύβδου, είναι ανάλογοι με τα πολλαπλά κβαντικά πηγάδια, με τα ημιαγώγιμα ή μεταλλικά ανόργανα φύλλα να εναλλάσσονται με τα οργανικά στρώματα που έχουν ένα σχετικά μεγάλο HOMO-LUMO ενεργειακό χάσμα. Αυτές οι δομές μοιράζονται πολλές από τις ενδιαφέρουσες ιδιότητες των κβαντικών πηγαδιών και προετοιμάζονται από

τεχνικές όπως MBE, αλλά χωρίς την τάση για ενδιάμεση τραχύτητα μεταξύ του πηγαδιού και του φράγματος.



Σχήμα 1.14 Σχηματική αναπαράσταση της δομής οργανικού-ανόργανου περοβσκίτη και μερικά από τα πιθανά ενεργειακά διαγράμματα του.^[15]

Στο Σχήμα 1.14a η ζώνη αγωγιμότητας των ανόργανων στρωμάτων βρίσκεται κάτω από αυτή των οργανικών και η ζώνη σθένους των ανόργανων στρωμάτων είναι επάνω από αυτή των οργανικών, συνεπώς τα οργανικά στρώματα έχουν μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα από αυτό των ανόργανων. Τα ανόργανα φύλλα λειτουργούν ως κβαντικά πηγάδια και για τα ηλεκτρόνια και για τις οπές.

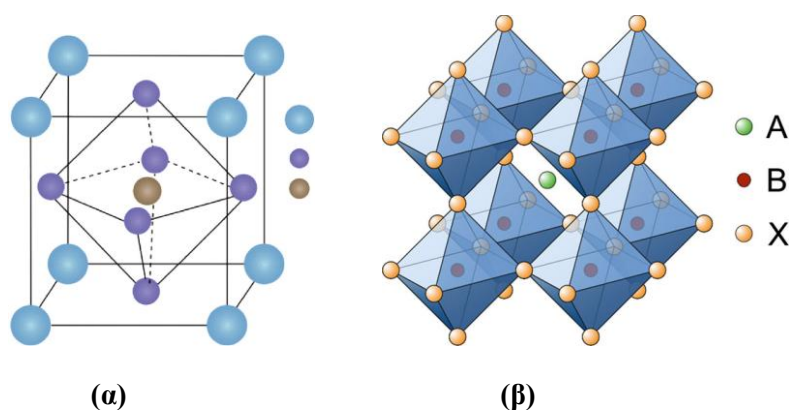
Σε γενικές γραμμές μπορούν να γίνουν και άλλες ρυθμίσεις των οργανικών και ανόργανων ενεργειακών επιπέδων, όπως απεικονίζεται στα Σχήματα 1.14b και 1.14c. Λαμβάνοντας υπόψη τα κατάλληλα συστατικά, τα ενεργειακά χάσματα για τα οργανικά και τα ανόργανα στρώματα μπορούν να αντισταθμιστούν (Σχήμα 1.14c), οδηγώντας σε ένα άλλο τύπο ετεροδομής, στον οποίο τα πηγάδια για τα ηλεκτρόνια και τις οπές βρίσκονται σε διαφορετικά επίπεδα. Αυτές οι τροποποιήσεις μπορούν να εφαρμοστούν απλά με την αλλαγή στην σύσταση ή τη στοιχειομετρία των οργανικών ανόργανων αλάτων.

2. Περοβσκίτες

2.1 Ανόργανοι Περοβσκίτες

Το όνομα Περοβσκίτης χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά για ένα ορυκτό αποτελούμενο από ασβεστούχο τριοξείδιο του τιτανίου (CaTiO_3). Το ορυκτό ανακαλύφθηκε από τον Gustav Rose το 1839 στα Ουράλια όρη της Ρωσίας. Το όνομα στην αντίστοιχη δομή του ορυκτού δόθηκε προς τιμή του μεταλλειολόγου Lev Perovski που κατέγραψε τη δομή του. Έκτοτε χρησιμοποιείται το όνομα αυτό για την περιγραφή κρυσταλλικών πλεγμάτων αντίστοιχης δομής με το ορυκτό.

Ο όρος περοβσκίτης και περοβσκιτική δομή χρησιμοποιούνται συχνά αδιακρίτως –ωστόσο είναι αληθές ότι ο περοβσκίτης (το ορυκτό) διαμορφώνεται από το ασβέστιο, το τιτάνιο και οξυγόνο με τη μορφή CaTiO_3 – η περοβσκιτική δομή έχει τη γενική μορφή ABX_3 και την ίδια κρυσταλλογραφική δομή, όπως έχει ο περοβσκίτης (το ορυκτό), όπου το A και το B είναι δυο κατιόντα διαφορετικών μεγεθών και το X είναι ένα ανιόν.



Σχήμα 2.1 Σχηματική απεικόνιση κλασικού τρισδιάστατου περοβσκίτη υπό μορφή (α) κυψελίδας, (β) οκταέδρων.^[16]

Ο απλούστερος τρόπος για να περιγράψουμε μία περοβσκιτική δομή είναι ως μια μοναδιαία κυψελίδα με άτομα ασβεστίου στις γωνίες (μπλε), άτομα οξυγόνου στο κέντρο των εδρών (μωβ) και ένα άτομο τιτανίου (καφέ) στο κέντρο (Σχήμα 2.1 α).

Η διάταξη του πλέγματος του περοβσκίτη μπορεί να περιγραφεί ως ένα μεγάλο ατομικό ή μοριακό κατιόν (θετικά φορτισμένο) του τύπου A στο κέντρο του κύβου. Οι γωνίες του κύβου καταλαμβάνονται από άτομα B (επίσης θετικά φορτισμένα κατιόντα) και οι όψεις του κύβου καταλαμβάνονται από ένα άτομο X με αρνητικό φορτίο (ανιόν) (Σχήμα 2.1 β).

Ανάλογα με τα άτομα/μόρια που χρησιμοποιούνται στην δομή των περοβσκιτών μπορεί να εμφανίσουν κάποιες ενδιαφέρουσες ιδιότητες συμπεριλαμβανομένων της εξαιρετικής μαγνητοαντίστασης. Η ηλεκτρική τους αντίσταση αλλάζει όταν είναι τοποθετημένα μέσα σε μαγνητικό πεδίο, ιδιότητα η οποία μπορεί να είναι χρήσιμη στη μικροηλεκτρονική. Ακόμη κάποιοι περοβσκίτες είναι υπεραγωγοί, πράγμα που σημαίνει ότι μπορούν να άγουν το

ηλεκτρικό ρεύμα με μηδενική αντίσταση. Τα περοβσκιτικά υλικά μπορούν να παρουσιάζουν και πολλές άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως:

1. Φερροηλεκτρισμός
2. Θερμοηλεκτρικά φαινόμενα
3. Μαγνητικές
4. Ιδιότητες μεταφοράς φορτίου
5. Πιεζοηλεκτρισμός
6. Πυροηλεκτρισμός
7. Ηλεκτροοπτικές.

2.2 Υβριδικοί Περοβσκίτες

Οι οργανικοί – ανόργανοι υβριδικοί περοβσκίτες είναι μια σημαντική κατηγορία υλικών που συνδυάζουν χρήσιμες ιδιότητες τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων υλικών εντός ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Οι περίφημες ιδιότητες των υλικών αυτών κάνουν ελκυστική τη χρήση τους σε ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών όπως φωτο-διατάξεις, τρανζίστορς και φωτοβολταϊκές διατάξεις. Οι φωτοβολταϊκές διατάξεις με οργανομεταλλικούς περοβσκίτες, οι οποίοι κατατάσσονται στα υβριδικά οργανικά – ανόργανα υλικά, είναι η ταχύτερα αναπτυσσόμενη φωτοβολταϊκή τεχνολογία μέχρι στιγμής, με αύξηση της απόδοσής του από το 3.8% στο 22.1% περίπου σε μόλις 7 χρόνια. Η οικογένεια των οργανομεταλλικών αλογονοειδών περοβσκιτών είναι η περισσότερο διαδεδομένη στη χρήση των φωτοβολταϊκών εξαιτίας των ιδιοτήτων της. Ειδικότερα ο μεθυλαμμωνιακός τρι-αλογονοειδής μόλυβδος (methylammonium lead trihalide - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$), όπου X: αλογόνα όπως το Ιώδιο, το Βρώμιο και το Χλώριο, είναι ο περισσότερο προτιμητέος και κατά επέκταση μελετημένος περοβσκίτης για φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Η οικογένεια αυτή έχει ενεργειακό διάκενο από 1.5eV έως 2.3eV εξαρτώμενη από το αλογόνο. Επιπλέον, μια άλλη υποσχόμενη οικογένεια οργανομεταλλικού περοβσκίτη είναι ο φορμαμιδιακός τρι-αλογονοειδής μόλυβδος (Formamidinium lead trihalide - $\text{H}_2\text{NCHNH}_2\text{PbX}_3$), ο οποίος έχει ενεργειακό διάκενο από 1.5 έως 2.2 eV.

Περοβσκιτική δομή παρουσιάζουν εκτός από τα οξειδία και μεικτά αλογονίδια του τύπου AMX_3 όπου A: μονοατομικό κατιόν ($-\text{CH}_3\text{NH}_3$, Cs, K, Na), M: μεταλλικό κατιόν (Pb, Sn, Sb, Bi, κ.λ.π.) και X: αλογόνο. Η δυνατότητα να αντικατασταθεί το μονοατομικό ιόν A από αμίνη δημιούργησε μια καινούργια κατηγορία ενώσεων τους Υβριδικούς Περοβσκίτες.

2.2.1 Χαμηλοδιάστατοι Οργανομεταλλικοί Περοβσκίτες

Με τον κατάλληλο συνδυασμό συστατικών των οργανικών-μεταλλικών αλογονιδίων οι περοβσκίτες διαμορφώνονται σε τριών διαστάσεων (3D), δύο διαστάσεων (2D), μονών διαστάσεων (1D) και μηδενικών διαστάσεων (0D). Το κεντρικό μέταλλο συνδέεται με 6 αλογόνα σχηματίζοντας οκτάεδρα. Τα οκτάεδρα αυτά ενώνονται μεταξύ τους μέσω κορυφών, είτε ακμών είτε πλευρών, σχηματίζοντας κβαντικά πηγάδια (2D), κβαντικά σύρματα (1D) και κβαντικές ψηφίδες (0D), αντίστοιχα.

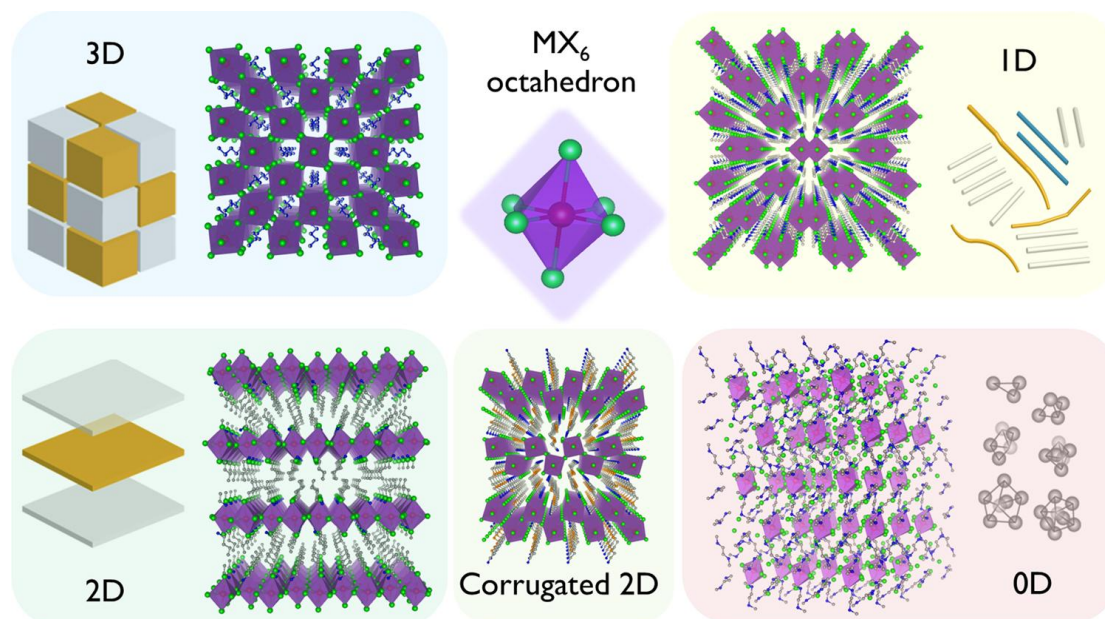
Οι περοβσκίτες τριών διαστάσεων (3D) αποτελούνται από έναν σκελετό οκταέδρων τα οποία ενώνονται μεταξύ τους μέσω των γωνιών τους και εκτείνονται και στις τρεις διαστάσεις. Στον κενό χώρο μεταξύ των οκταέδρων τοποθετούνται τα μικρά κατιόντα, για παράδειγμα κατιόντα μεθυλαμίνης.

Οι περοβσκίτες δύο διαστάσεων (2D) και ψευδο-δύο διαστάσεων (quasi-2D) θεωρούνται ως φύλλα ή στρώματα (layers) σχισμένα (gipped) σε συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις έναντι των τριών διαστάσεων. Τα στρώματα μονής ή πολλαπλής ένωσης γωνιών χωρίζονται από οργανικά κατιόντα και θεωρούνται ως Ruddlesden-Popper τύπου περοβσκίτες. Αυτού του είδους οι περοβσκίτες έχουν γενικό χημικό τύπο $A_{n-1}A'_2B_nX_{2n+1}$, όπου A: μικρά κατιόντα στον κενό χώρο, A': οργανικά κατιόντα μεταξύ των διαφορετικών στρωμάτων, B: δισθενές μεταλλικό κατιόν, X: αλογονίδιο και n: ο αριθμός μεταλλικών μονοστρωματικών φύλλων μεταξύ των A' οργανικών στρωμάτων.

Οι περοβσκίτες μονής διάστασης (1D), χαρακτηρίζονται από οκτάεδρα τα οποία συνδέονται είτε μέσω γωνιών, είτε ακμών, είτε επιπέδων προς σχηματισμό 1D νανοσυρμάτων τα οποία περικλείονται από οργανικά κατιόντα. Ανάλογα τον τρόπο σύνδεσης των οργανικών, διαμορφώνονται είτε γραμμικά είτε με μορφή zig zag.

Οι περοβσκίτες μηδενικής διάστασης (0D), μεμονωμένα οκτάεδρα ή μεταλλικά clusters τα οποία περικλείονται και απομονώνονται από τα οργανικά κατιόντα. Αυτοί οι μοριακοί περοβσκιτικές μονάδες ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα αυστηρώς περιοδικά μαζί με τα οργανικά κατιόντα για τον σχηματισμό bulk υλικών.

Ο γενικός χημικός τύπος τόσο των 1D όσο και των 0D περοβσκιτών είναι A_4BX_6 , όπου A: το μονοσθενές οργανικό κατιόν και BX_6 : το οκτάεδρο των μεταλλικών αλογονιδίων (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2 Σχηματική απεικόνιση των περοβσκιτών με βάση τη διαστασιμότητά τους.^[16]

2.3 Περοβσκίτες απαλλαγμένοι από μόλυβδο

Οι ιδιότητες των περοβσκιτών με βάση το μόλυβδο, μπορούν να ρυθμιστούν ανάλογα τα ιόντα A και X εκ του γενικού χημικού τύπου $APbX_3$. Επί προσθέτως, ενδείκνυται και η χρήση μικτών ιόντων με σκοπό την αύξηση της απόδοσης των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Έρευνες γίνονται για την αντικατάσταση του μολύβδου ως κύριο μέταλλο των διατάξεων λόγω:

- (1) τοξικότητας και της πιθανής καρκινογένεσης λόγω έκθεσης σε μόλυβδο και αλογονίδια μολύβδου,
- (2) ικανότητας του μολύβδου να διαλύεται σε ύδατα και να τα επιμολύνει, και
- (3) χημικής αστάθειας υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, ειδικά παρουσία αέρα, υγρασίας και/ή φωτός.

Για την αντικατάσταση του μολύβδου με μη τοξικά και οικολογικά στοιχεία, επιτυγχάνεται με δύο προσεγγίσεις:

- (1) ομοσθενή αντικατάσταση του μολύβδου με ισοσθενή κατιόντα όπως στοιχεία της ομάδος 14 (Ge, Sn), μεταλλικές αλκαλικές γαίες (Mg, Ca, Sr, Ba), μεταβατικά μέταλλα (Mn, Fe, Ni, Pd, Cu, Cd) και λανθανίδες (Eu, Tm, Yb) και
- (2) ετεροσθενή αντικατάσταση με διαφορετικού σθένους μεταλλοκατιόντα όπως μεταβατικά μέταλλα (Au), στοιχεία κύριων ομάδων (Tl, Sb, Bi, Te), λανθανίδες (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Lu) και ακτινίδες (Pu, Am, Bk). Για λόγους ουδετερότητας του φορτίου, δεν είναι δυνατή η αντικατάσταση του μολύβδου από τα εν λόγω μέταλλα. Συνεπώς, η ουδετερότητα επιτυγχάνεται με χρήση μετάλλων μικτού σθένους, π.χ. ενός μονοσθενούς με ένα τρισθενές μέταλλο με σκοπό την ολική δισθενή κατάσταση, όπως του μολύβδου.

Οι προσεγγίσεις αυτές, ανοίγουν τους ορίζοντες για χρήση στοιχείων καθώς και μίξη στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα προς σχεδιασμό περοβσκιτικών διατάξεων για φωτοβολταϊκές διατάξεις. Τα εν λόγω στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα, επισημαίνονται στο Σχήμα 2.3.

Periodic Table of Elements

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

<ul style="list-style-type: none"> alkaline-earth metal halide perovskites group-14 element halide perovskites transition metal halide perovskites 	<ul style="list-style-type: none"> lanthanide and actinide halide perovskites heterovalent metal halide perovskites metal chalcogenide perovskites
---	---

Σχήμα 2.3 Υποψήφιοι αντικαταστάτες για την αντικατάσταση του μολύβδου^[19].

2.3.1 Περοβσκίτες αλογονιδίων χαλκού

Ο χαλκός (Cu) αποτελεί μη τοξικό, χαμηλού κόστους και σε αφθονία στη φύση μέταλλο. Το δισθενές κατιόν του χαλκού (Cu²⁺) θεωρείται ο καταλληλότερος αντικαταστάτης του Pb²⁺ λόγω της σταθερότητάς του υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες και του υψηλού συντελεστή απορρόφησης στην περιοχή του ορατού.

Λόγω της μικρότερης ιοντικής ακτίνας του Cu²⁺ (73pm) σε σύγκριση με αυτή του Pb²⁺ (119 pm) ή του Sn²⁺ (110 pm), δεν ευνοείται ο σχηματισμός τρισδιάστατων δομών λόγω του steric hindrance. Για αυτό το λόγο, χρησιμοποιούνται υβριδικό περοβσκίτες χαλκού με γενικό χημικό τύπο (R-NH₃)₂CuX₄, δύο διαστάσεων, όπου τα οκτάεδρα συνδέονται μέσω των γωνιών και διαχωρίζονται από μονοστρωματικά επίπεδα των οργανικών αμινών. Η στρωματική δομή σταθεροποιείται μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αμινικών ομάδων και τον ατόμων του αλογόνου και μέσω δεσμών van der Waals μεταξύ των περιπλεγμένων οργανικών δραστικών ομάδων (moieties).

Οι δισδιάστατοι περοβσκίτες χαλκού τράβηξαν το ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω των δομικών και μαγνητικών ιδιοτήτων, της UV φωτοχρωμικής συμπεριφοράς, ως παρεμβατική κάθοδος σε μπαταρίες λιθίου και ως ευκατέργαστο διάλυμα για απορρόφηση σε περοβσκιτικές φωτοβολταϊκές διατάξεις.^[19-27]

Οι *Cortecchia et al.* επικεντρώθηκαν στη μελέτη δισδιάστατων περοβσκιτών αλογονιδίων χαλκού με γενικό χημικό τύπο $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$ με διαφορετικές αναλογίες Br:Cl.^[21]

2.4 Εφαρμογές Περοβσκιτών

Οι ιδιαίτερες ιδιότητες καθώς και η ευελιξία της δομής των περοβσκιτών, τους καθιστούν ενδιαφέροντες όχι μόνο για ακαδημαϊκούς σκοπούς αλλά και βιομηχανικά. Συγκεκριμένα, έχουν εδραιώσει τη θέση τους ως εξαιρετικά οπτοηλεκτρονικά υλικά με φωτοβολταϊκή απόδοση που αγγίζει το 22.1% ενώ έχουν παρουσιάσει υποσχόμενα δείγματα ως δίοδοι εκπομπής φωτός, λέιζερ και τρανζίστορ φωτοεκπομπής. Οι συσκευές εκπομπής φωτός επόμενης γενιάς θα διαχωρίζονται με βάση: (1) την υψηλή απόδοση, υψηλή ποιότητα χρώματος και (2) την χαμηλού κόστους σύνθεση και επεξεργασία. Παρακάτω, θα γίνει ανάλυση ορισμένων εφαρμογών των περοβσκιτών, σε τομείς όπου μέσα σε δύο χρόνια έχουν φτάσει την φωτεινότητα και την απόδοση, όπου οι οργανικοί φωτοδίοδοι κατάφεραν να επιτύχουν σε δώδεκα χρόνια^[24].

2.4.1 Περοβσκιτικοί δίοδοι εκπομπής φωτός (PeLED)

Παρόλο που τα ανόργανα LED έχουν αλλάξει το τεχνητό φως και έχουν επιτύχει σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας, αυτού του είδους οι ημιαγωγοί βασίζονται σε υψηλής θερμοκρασίας και υψηλού κόστους διαδικασία παραγωγής μέσω της επιταξιακής ανάπτυξης σε εύθραυστες επιφάνειες. Ο επικρατέστερος αντίπαλος αυτών των ημιαγωγών είναι οι οργανικοί φωτοδίοδοι εκπομπής φωτός (OLED) καθώς και οι κολλοειδείς κβαντικές τελείες φωτοδίοδοι (QLED). Τα QLEDs περιορίζονται από το μη ραδιενεργό επανασυνδυασμό της υψηλούς συγκέντρωσης επιφάνειας/ατελειών, εν αντιθέσει τα OLEDs ενώ έχουν εμπορικές εφαρμογές, οι μέθοδος παραγωγής τους αποδεικνύεται απαγορευτική για μαζική παραγωγή. Σκοπός των υλικών που χρησιμοποιούνται ως LEDs, είναι η ισορροπία έγχυσης ηλεκτρονίων και οπών κατασκευάζοντας επί μέτρω επιφάνειες έτσι ώστε να επιτύχουμε εστίαση της επανασυνδεδεμένης ακτινοβολίας.

Με γνώμονα τα παραπάνω, οι μεταλλικοί περοβσκίτες αλογόνου πληρούν αυτά τα κριτήρια. Στις περοβσκιτικές δίοδους εκπομπής φωτός (PeLEDs), το στρώμα εκπομπής μπορεί να αποτελείται από 3D στρώματα ή νανοδομημένους περοβσκίτες μεταξύ των στρωμάτων μεταφοράς ηλεκτρονίων και οπών. Η απόδοση των PeLEDs έχει παρουσιάσει πρόοδο από λιγότερο του 1% έως πάνω από 8% εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE)³ σε λιγότερο από δύο χρόνια. Επιπλέον, η απόδοση ρεύματος και η φωταύγεια των εν λόγω υλικών, πλησιάζουν αυτές των QLED και OLED^[28].

2.4.2 Ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας (LASER)

Οι εφαρμογές των περοβσκιτών προέρχονται από το πλεονέκτημα της πολυδιαστατικότητας και τους νανοδομημένους περοβσκίτες. Εν αντιθέσει με τα τρισδιάστατα υμένια περοβσκιτών, τα νανοσωματίδια σχηματίζουν ένα φυσικό αντηχείο (resonant cavity) με

³ External Quantum Efficiency (EQE): Καθορίζεται ως η αναλογία των εκπεμπόμενων φωτονίων προς τον αριθμό των ηλεκτρονίων που εγχέονται στη συσκευή.

σκοπό να επιτύχουν ανταλλαγή φορέων, όπως προϋποθέτει η αυθόρμητη ενίσχυση εκπομπής φωτός και η διαδικασία του lasing. Ο μεγάλος βαθμός της διαμόρφωσης του ενεργειακού διακένου για την εκπομπή λέιζερ από το εγγύς υπέρυθρο έως το υπεριώδες, καθιστά αυτού του είδους την τεχνολογία κατάλληλη για μεγάλο εύρος εφαρμογών. Οι τωρινές τεχνολογίες λέιζερ οπτικής άντλησης βρίσκονται σε πρώιμο στάδιο.^[31]

2.4.3 Περοβσκίτες σε φωτοβολταϊκές διατάξεις

Το 2009 και το 2006, οι Miyasaka *et al.* χρησιμοποίησαν οργανομεταλλικούς περοβσκίτες $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ και $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ σε φωτοεναισθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα με χρωστική ουσία (DSSC) και κατάφεραν να μετρήσουν απόδοση 3.8% και 2.6%, αντίστοιχα. Με τη χρήση νανοσωματιδίων $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ και επιφάνειες κατεργασμένες με TiO_2 , το 2011 οι Park *et al.* πέτυχαν απόδοση 6.5%, δημιουργώντας μία αρχιτεκτονική κυψελίδας παρόμοια με την εξαιρετικά λεπτή παγίδα δέσμησης (ETA). Το 2012, λόγω προβλημάτων φθοράς εξαιτίας του υγρού ηλεκτρολύτη, οι Park και Gratzel *et al.* άλλαξαν το υγρό στρώμα των οπών με έναν στερεό spiro-MeOTAD και εμβάπτισαν περοβσκίτες μέσα στο σκαφίδιο του TiO_2 . Απροσδόκητα, αυτό επέφερε απόδοση 9.7%. Χρησιμοποιώντας παρόμοια αρχιτεκτονική, οι Lee και Snaith *et al.* πέτυχαν απόδοση 7.6%. Αργότερα, διαπίστωσαν πως θα μπορούσαν να επιτύχουν απόδοση στο 10.9% με αλλαγή του ηλεκτρικά αγώγιμου TiO_2 με τον ηλεκτρικά μονωτή Al_2O_3 . Παρόλο που υπάρχει ακόμη η αβεβαιότητα σχετικά με την υπεροχή του Al_2O_3 έναντι του TiO_2 , αυτή η ανακάλυψη οδήγησε στη σκέψη πως οι περοβσκίτες εμφανίζουν ικανοποιητικές ηλεκτρικές μεταθετικές ιδιότητες. Οδηγούμενοι από αυτό, οι Liu και Snaith *et al.*, έφτιαξαν μία επίπεδη ετεροεπαφή περοβσκίτη με την τεχνική της εναπόθεσης ατμών. Το φωτοβολταϊκό αυτό στοιχείο, δεν περιείχε κανένα ηλεκτρικά αγώγιμο υλικό εκτός από ένα στρώμα TiO_2 , παρόμοιο με τα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτού υμενίου. Με αυτόν τον τρόπο, η απόδοση εκτινάχθηκε στο 15.4%. Πρόσφατα, οι Seok *et al.* ανάμιξαν επίπεδα στρώματα σκαφιδίων από μικτά αλογόνα $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ κατάφεραν απόδοση από 16.2% έως και 17.9%.

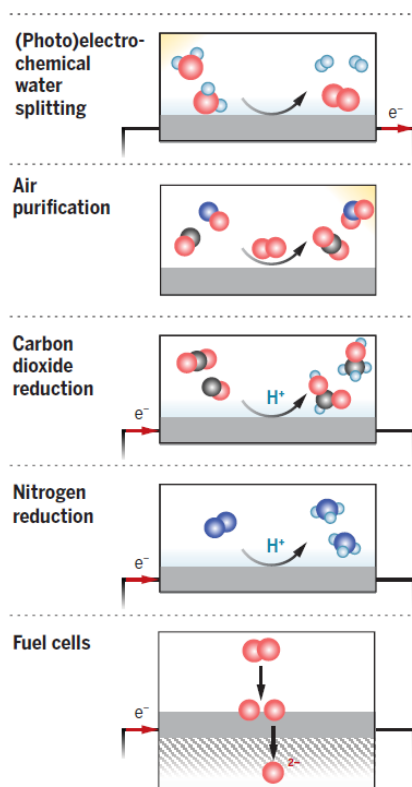
Η ανώτερη συμπεριφορά των αλογονιδίων περοβσκιτών ανταποκρίνεται στην υψηλή τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{OC}). Σύμφωνα με θεωρίες, η μέγιστη τάση ανοιχτού κυκλώματος ενώ ημιαγωγού είναι περίπου όσο το ενεργειακό του διάκενο αφαιρώντας 0.25 eV. Η αναλογία V_{OC}/E_g αποτελεί ένδειξη για την αξιοπιστία ενός υλικού ως παγίδα δέσμησης σε ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο.^[33,34]

2.4.4 Περοβσκίτες ως αισθητήρες

Ο σχεδιασμός συσκευών αισθητήρων εξαρτάται από τον τελικό σκοπό της συσκευής. Για παράδειγμα, αισθητήρες βασισμένοι στους περοβσκίτες $\text{LaTiO}_3\text{-Ag}$ χρησιμοποιούνται για την ακριβή μέτρηση των επιπέδων γλυκόζης στο αίμα, οι οποίοι μάλιστα λειτουργούν καλύτερα έναντι των αισθητήρων με βάση ένζυμα. Επιπλέον εφαρμογές είναι: ανίχνευση υδρογόνου, υψηλών θερμοκρασιών αισθητήρες CO_2 , εκλεκτικοί αισθητήρες μικτών αερίων, αισθητήρες αμινοξέων με χαμηλά όρια ανίχνευσης καθώς και αισθητήρες με βάση το λανθάνιο για την ανίχνευση NO_x . Γενικά, ο σχεδιασμός αισθητήρων αερίων με βάση τους περοβσκίτες βασίζεται στο SrTiO_3 για την ανίχνευση οξυγόνου, ενώ για άλλα αέρια συνήθως χρησιμοποιούνται φερρίτες και οξειδία περοβσκιτών Co.^[31]

2.4.5 Περοβσκίτες για φωτοκατάλυση

Η αναζήτηση για καταλύτες χαμηλού κόστους οδηγεί στα περοβσκιτικά υλικά ως την πιο ελπιδοφόρα λύση. Λόγω της δομής τους, μπορούν να αποτελέσουν καταλύτες αντιδράσεων, όπως η οξείδωση τοξικών υδρογονανθράκων και του CO, η αναγωγή του NO_x για χρήση στην αυτοκινητοβιομηχανία, και η ηλεκτροκατάλυση του οξυγόνου για χρήση ως ανανεώσιμο καύσιμο. Παραδείγματα εφαρμογών δίνονται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4 Χρήση περοβσκιτών ως καταλύτες για διαφορετικές διεργασίες.^[35]

3. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

3.1 Φασματοσκοπία απορρόφηση ορατού – υπεριώθρου (UV-Vis)

3.1.1 Αρχή Λειτουργίας

Σε κάθε άτομο, μόριο ή ιόν υπάρχουν διάφορα ενεργειακά επίπεδα τα οποία αντιστοιχούν στις διαφορετικές καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρεθεί το σωματίδιο. Γενικά οι καταστάσεις με χαμηλότερη ενέργεια (LUMO) είναι κατειλημμένες από ηλεκτρόνια ενώ οι μεγαλύτερες ενέργειες (HOMO) είναι μη κατειλημμένες. Αν υποθεθεί ότι η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στην υψηλότερη κατειλημμένη και την χαμηλότερη μη κατειλημμένη από ηλεκτρόνια ενεργειακή κατάσταση ενός σωματιδίου είναι ΔE και ακτινοβολώντας το σωματίδιο με ακτινοβολία ενέργειας ίση με ΔE , τότε απορροφάται μερική ενέργεια και μπορεί να προκληθεί μια ηλεκτρονιακή μετάπτωση.

Η ένταση της απορροφημένης ακτινοβολίας από ένα δείγμα μεταβάλλεται με το μήκος l του δείγματος σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon[M]l$$

όπου I_0 : είναι η προσπίπτουσα ένταση

I : η ένταση μετά τη διέλευση από το δείγμα μήκους l και

$[M]$: η γραμμομοριακή συγκέντρωση του απορροφώντος συστατικού.

Η ποσότητα ε είναι ο γραμμομοριακός συντελεστής απορρόφησης που εξαρτάται από τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και μεγιστοποιείται με την αύξηση της έντασης της απορρόφησης.

Το αδιάστατο γινόμενο $A = \varepsilon[M]l$ καλείται απορροφητικότητα (absorbance) του δείγματος και ο λόγος I/I_0 είναι η διαπερατότητα T (transmittance) δημιουργώντας τη σχέση:

$$\log T = -A$$

Ο νόμος Beer-Lambert συνεπάγεται ότι η ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που διέρχεται μέσω ενός υλικού σε ορισμένο μήκος κύματος μειώνεται εκθετικά με την πυκνότητα του υλικού και τη συγκέντρωση. Η μέγιστη τιμή του γραμμομοριακού συντελεστή απορρόφησης ε_{\max} δείχνει συνήθως την ένταση μιας μετάπτωσης.

3.1.2 Οργανολογία υπεριώδους – ορατού (UV-Vis)

Η γραφική απεικόνιση της απορρόφησης A ή της διαπερατότητας T συναρτήσει του μήκους κύματος λ γίνεται σε ένα ειδικό όργανο, το φασματοφωτόμετρο και έτσι καταγράφεται το

φάσμα απορρόφησης. Γενικά οι βασικές δομικές μονάδες σε ένα φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού είναι οι παρακάτω.

- Πηγή ακτινοβολίας σταθερής ισχύος που αναφέρεται και ως πηγή φωτός. Μία τέτοια είναι η λυχνία εκκενώσεως υδρογόνου η οποία παράλληλα με τη συνεχή ακτινοβολία (160-365 nm) εκπέμπει και γραμμική ακτινοβολία σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.
- Επιλογέας μήκους κύματος που μπορεί να είναι είτε φίλτρο είτε μονοχρωμάτορας. Πιο διαδεδομένα όμως χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας με τον οποίο υπάρχει η δυνατότητα συνεχούς μεταβολής του μήκους κύματος κατά τη μέτρηση (σάρωση φάσματος). Τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι μια σχισμή εισόδου από την οποία εισέρχεται η δέσμη πολυχρωματικής ακτινοβολίας, ένα κάτοπτρο με το οποίο η δέσμη γίνεται παράλληλη, ένα φράγμα περίθλασης με περιστροφή του οποίου γίνεται η επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος, ένα δεύτερο κάτοπτρο και μία σχισμή εξόδου από την οποία εξέρχεται μονοχρωματική ακτινοβολία και της οποίας το εύρος παίζει σημαντικό ρόλο στην ισχύ της εξερχόμενης ακτινοβολίας.
- Η κυψελίδα από χαλαζία για την τοποθέτηση του δείγματος.
- Ο ανιχνευτής που μετατρέπει το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό. Προτιμούνται φωτοπολλαπλασιαστές με μικρό χρόνο απόκρισης, δηλαδή φωτολυχνίες ειδικής κατασκευής με μεγάλη εσωτερική ενίσχυση που εκπέμπουν μεγάλο αριθμό δευτερογενών ηλεκτρονίων στην άνοδο και εξαιτίας αυτού η ευαισθησία των φωτοπολλαπλασιαστών είναι ιδιαίτερα υψηλή.
- Τέλος, ο ενισχυτής του σήματος και όργανο ανάγνωσης.

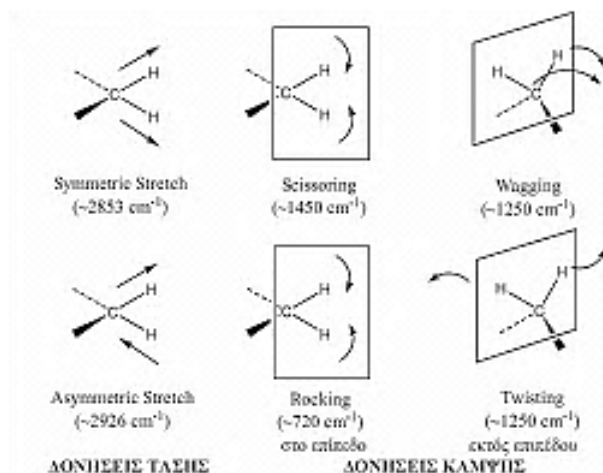
3.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (ATR-IR)

3.2.1 Αρχή Λειτουργίας

Η Φασματοσκοπία υπερύθρου είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη ενόργανη τεχνική ανάλυσης στα εργαστήρια οργανικής και ανόργανης χημείας. Έχει ως αντικείμενο την αλληλεπίδραση της ύλης με την υπέρυθη ακτινοβολία.

Στη φασματοσκοπία IR έχουμε απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις των ατόμων στα μόρια και στους κρυστάλλους. Σε ένα μόριο κάθε δεσμός απορροφά ακτινοβολία σε ορισμένα μήκη κύματος δίνοντας κβαντωμένες διεγερμένες καταστάσεις δόνησης, τάσης και κάμψης. Τα άτομα δονούνται με ένα συγκεκριμένο τρόπο: πλησιάζουν ή απομακρύνονται μεταξύ τους. Αυτό χαρακτηρίζεται ως τάση δεσμού. Υπάρχουν δύο είδη τάσης: η συμμετρική όπου και τα άτομα πλησιάζουν ή απομακρύνονται συγχρόνως και η αντισυμμετρική, όπου το ένα άτομο πλησιάζει όταν το άλλο απομακρύνεται. Μόρια με περισσότερα από δύο άτομα σχηματίζουν γωνίες που μεταβάλλονται συνεχώς.

Εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων όπως αιωρήσεις (rocks), σείσεις (wags), συστροφές (twists) κ.ά. (Σχήμα 3.1). Μόνο οι δονήσεις που προκαλούν μεταβολή της διπολικής ροπής οδηγούν σε ταινίες απορρόφησης.



Σχήμα 3.1 Διαφορετικά ήδη δονήσεων σε ένα μόριο ^[37].

3.2.2 Οργανολογία Υπερύθρου (ATR-IR)

Στα περισσότερα σύγχρονα όργανα περιλαμβάνεται μικροϋπολογιστής εφοδιασμένος με κατάλληλο λογισμικό, ο οποίος επεξεργάζεται το σήμα και παρουσιάζει το φάσμα σε διάφορες μορφές, όπως διαπερατότητα ως προς μήκος κύματος ή απορρόφηση ως προς μήκος κύματος ή κυματαριθμούς. Στη φασματοσκοπία υπερύθρου προτιμάται η χρήση της κλίμακας κυματαριθμών, λόγω της γραμμικής σχέσης αυτής της μονάδας, τόσο με την ενέργεια, όσο και με τη συχνότητα. Η συχνότητα της απορροφημένης ακτινοβολίας, αποτελεί με τη σειρά της, τη μοριακή συχνότητα δόνησης, στην οποία οφείλεται η απορρόφηση. Ωστόσο, συχνότητα σπάνια χρησιμοποιείται στον άξονα τετμημένων του γραφήματος λόγω του δύσχρηστου μεγέθους της μονάδας. Παρόλο που η κλίμακα σε μονάδες κυματαριθμών, αναφέρεται συχνά ως κλίμακα συχνότητας, η ορολογία αυτή δεν είναι απολύτως ορθή, αφού οι κυματάριθμοι είναι απλώς ανάλογοι με τη συχνότητα.

Η μέθοδος ATR αποτελεί μία τεχνική που χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με την υπέρυθη φασματοσκοπία έχοντας την δυνατότητα τα υπό εξέταση δείγματα να αναλυθούν απευθείας είτε στην στερεή είτε στην υγρή κατάσταση τους χωρίς περαιτέρω προετοιμασία. Στην μέθοδο αυτή το υπέρυθρο φως κατευθύνεται μέσω ενός στοιχείου εσωτερικής ανάκλασης υψηλού δείκτη διάθλασης, συνήθως κρύσταλλο διαμαντιού. Το μήκος του ATR κρυστάλλου καθορίζει την ευαισθησία της τεχνικής. Το υπέρυθρο φως ανακλάται ολικά εσωτερικά από την πίσω επιφάνεια, η οποία είναι σε επαφή με το δείγμα, με αποτέλεσμα η δέσμη να διεισδύει στο δείγμα σε βάθος που κυμαίνεται τυπικά από 0.5 έως 2 μm . Η ακριβής τιμή του βάθους διείσδυσης προσδιορίζεται από το μήκος κύματος του φωτός, την γωνία πρόσπτωσης, το δείκτη διάθλασης του μέσου και από το υπό εξέταση δείγμα. Η δέσμη αυτή στη συνέχεια συλλέγεται από έναν ανιχνευτή καθώς εξέρχεται από τον κρύσταλλο. Η τεχνική αυτή είναι μία απλή και αξιόπιστη τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως τόσο στην οργανική όσο και στην ανόργανη χημεία, στην έρευνα και τη βιομηχανία. Μπορεί να μας παρέχει ακριβείς πληροφορίες για την σύσταση των υλικών, δηλαδή από ποιές μοριακές αλυσίδες αποτελείται και ποια είναι η κατά βάρος σύσταση του ανά συστατικό.

3.3 Φασματοσκοπία Μάζας

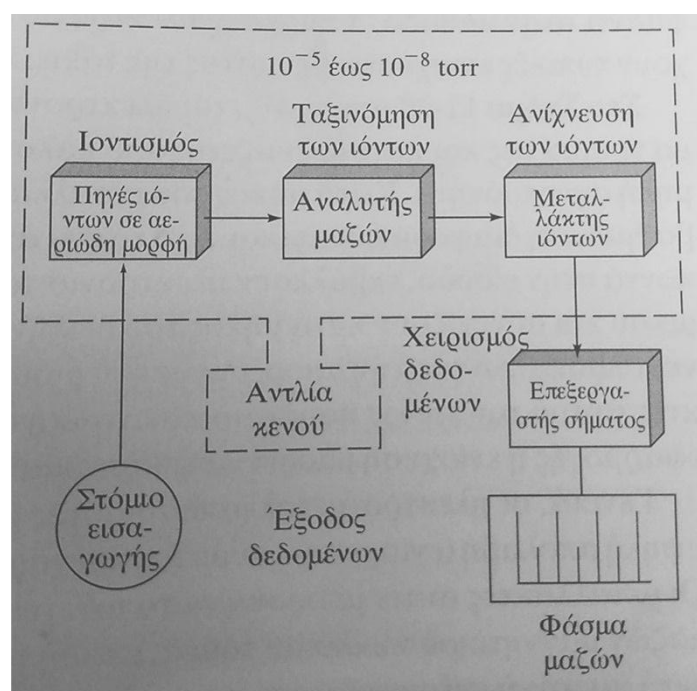
3.3.1 Αρχή Λειτουργίας

Η φασματομετρία ατομικών μαζών είναι μία πολλαπλά χρήσιμη και ευρύτατα χρησιμοποιούμενη τεχνική για την ταυτοποίηση στοιχείων σε δείγματα και για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεών τους. Σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με τη φασματομετρία μαζών.

Η ανάλυση με φασματομετρία ατομικών μαζών περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: (1) ατομοποίηση, (2) μετατροπή ενός σημαντικού κλάσματος των ατόμων, που σχηματίζονται κατά το πρώτο στάδιο, σε ρεύμα ιόντων (συνήθως μονοφορισμένα θετικά ιόντα), (3) διαχωρισμό των ιόντων, που σχηματίζονται κατά το δεύτερο στάδιο, με βάση τον λόγο μάζας/φορτίου (m/z), όπου m είναι η μάζα του ιόντος σε ατομικές μονάδες και z το φορτίο του και (4) απαρίθμηση των ιόντων κάθε κατηγορίας ή μέτρηση του ρεύματος που παράγεται, όταν τα σχηματιζόμενα από το δείγμα ιόντα προσπίπτουν σε κατάλληλο μεταλλάκτη. Τα δεδομένα της φασματομετρίας μαζών, παρουσιάζονται συνήθως σε διάγραμμα της σχετικής έντασης, ως προς m/z .

3.3.2 Οργανολογία

Στο Σχήμα 3.2 δίνεται μία σχηματική αναπαράσταση των κύριων τμημάτων από τα οποία αποτελούνται όλοι οι τύποι φασματομετρίας μαζών. Ο ρόλος του σημείου εισόδου (στόμιο εισαγωγής) είναι η εισαγωγή μικροποσότητας δείγματος στην πηγή ιόντων, όπου οι ενώσεις του δείγματος μετατρέπονται σε αεριώδη ιόντα μετά από βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια, φωτόνια, ιόντα ή μόρια. Εναλλακτικά ο ιοντισμός μπορεί να επιτευχθεί με θερμική ή ηλεκτρική ενέργεια. Από την πηγή ιόντων εξέρχεται ένα ρεύμα θετικών ή αρνητικών ιόντων σε αεριώδη κατάσταση, τα οποία επιταχύνονται προς τον αναλυτή μαζών.



Σχήμα 3.2 Βασικά τμήματα οργάνου φασματοσκοπίας μάζας [36].

Ο ρόλος του αναλυτή μαζών είναι ανάλογος με αυτόν του μονοχρωμάτορα στα οπτικά φασματοφωτόμετρα. Ωστόσο, στον πρώτο η διασπορά βασίζεται στον λόγο μάζας-προς-φορτίο των ιόντων του αναλυτή και όχι στο μήκος κύματος των φωτονίων.

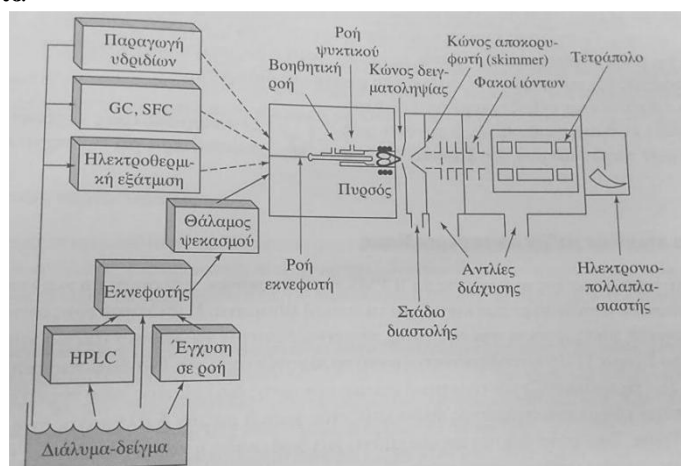
Όπως και ένα οπτικό φασματομέτρο, ένα φασματομέτρο μαζών περιλαμβάνει και έναν μεταλλάκτη που μετατρέπει την ιοντική δέσμη σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο μπορεί να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία, να αποθηκευθεί στη μνήμη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή και να παρουσιασθεί ή να καταγραφεί με διάφορους τρόπους. Σε αντίθεση με τα περισσότερα οπτικά φασματομέτρα, τα φασματομέτρα μαζών απαιτούν ένα πολύπλοκο σύστημα παραγωγής κενού για διατήρηση της πίεσης σε πολύ χαμηλά επίπεδα σε όλα τα τμήματά του, εκτός από το τμήμα επεξεργαστή σήματος και το σύστημα ανάγνωσης και καταγραφής.

3.4 Φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

3.4.1 Αρχή Λειτουργίας

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 η φασματοσκοπία μαζών με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αναπτύχθηκε ως μία από τις σπουδαιότερες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης, λόγω των επιταχυνόμενων χαμηλών ορίων ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία, του υψηλού βαθμού εκλεκτικότητας και της σχετικά καλής επαναληψιμότητας και ακρίβειας. Για την ατομοποίηση και τον ιοντισμό χρησιμοποιείται πυρσός επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. Για διαλύματα, η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με έναν συμβατικό ή με έναν υπερηχητικό εκνεφωτή. Στα όργανα αυτά θετικά μεταλλικά ιόντα, που παράγονται σε έναν πυρσό ICP συμβατικού τύπου, εισάγονται ως δείγματα με τη βοήθεια μίας διαφορικής αντλίας συνδεδεμένης με το τετραπολικό φασματομέτρο μαζών. Τα φάσματα που παράγονται με τον τρόπο αυτό είναι αξιοσημείωτα απλά συγκρινόμενα με τα συμβατικά οπτικά φάσματα ICP, επειδή αποτελούνται από απλές σειρές κορυφών των ισοτόπων κάθε στοιχείου που υπάρχει στο δείγμα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός συνήθως βασίζεται σε καμπύλες βαθμονόμησης, που αποδίδουν τον λόγο του σήματος των ιόντων του αναλυτή προς το σήμα των ιόντων ενός εσωτερικού προτύπου, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης.

3.4.2 Οργανολογία



Σχήμα 3.3 Βασικά τμήματα οργάνου ICP-MS [36].

Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζεται σχηματική αναπαράσταση των τμημάτων ενός εμπορικά διαθέσιμου συστήματος ICPMS. Κρίσιμο τμήμα του οργάνου είναι το σημείο διασύνδεσης του πυρσού ICP, ο οποίος λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση με το φασματομέτρο μαζών, όπου η πίεση πρέπει να είναι μικρότερη των 10^{-4} torr. Η σύζευξη αυτή επιτυγχάνεται με έναν διαφορικά αντλούμενο συζεύκτη, ο οποίος αποτελείται από έναν κώνο δειγματοληψίας, που είναι ένα υδρόψυκτος κώνος νικελίου με ένα μικρό στόμιο (<1.00 mm) στο κέντρο του. Το θερμό αέριο πλάσμα μεταφέρεται μέσω του στομίου σε μία περιοχή, η οποία διατηρείται σε πίεση περίπου 1 torr με μία μηχανική αντλία. Στην περιοχή αυτή πραγματοποιείται μια ταχεία διαστολή του αερίου με αποτέλεσμα την ψύξη του. Ένα κλάσμα του αερίου της περιοχής αυτής μεταφέρεται στη συνέχεια μέσω μιας μικρής οπής σε έναν δεύτερο κώνο, ο οποίος ονομάζεται αποκορυφωτής (skimmer) και στη συνέχεια σε έναν θάλαμο, ο οποίος διατηρείται στην πίεση του φασματομέτρου μαζών. Εδώ τα θετικά ιόντα διαχωρίζονται από τα ηλεκτρόνια και τα μοριακά σωματίδια με ένα αρνητικό δυναμικό επιταχύνονται και εστιάζονται με μαγνητικό φακό ιόντων στο στόμιο εισόδου ενός τετραπολικού αναλυτή μαζών.

Στις προδιαγραφές απόδοσης ενός τυπικού εμπορικού φασματομέτρου μαζών εξοπλισμένου με πυρσό ICP αναφέρονται: περιοχή μαζών 3 έως 300, δυνατότητα διάκρισης ιόντων που διαφέρουν κατά μία μονάδα λόγου m/z και δυναμική περιοχή σήματος 6 τάξεων μεγέθους. Με αυτόν τον τύπο οργάνου έχουν μετρηθεί πάνω από το 90% των στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Οι χρόνοι μέτρησης είναι 10s για κάθε στοιχείο και τα όρια ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία βρίσκονται στην περιοχή 0.1 έως 10 ppb. Οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις στο μέσο της καμπύλης αναφοράς είναι 2% έως 4% ^[39,40].

3.5 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

3.5.1 Αρχή Λειτουργίας

Για την ερμηνεία ορισμένων ιδιοτήτων των πυρήνων, πρέπει να υποθεθεί ότι αυτοί περιστρέφονται γύρω από έναν άξονα και επομένως θα έχουν την ιδιότητα της αυτοστροφορμής (spin). Οι πυρήνες με spin παρουσιάζουν στροφορμή (angular momentum) p . Οι τέσσερις σημαντικότεροι πυρήνες που έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερο είναι οι ^1H , ^{13}C , ^{19}F και ^{31}P .

Ένας περιστρεφόμενος φορτισμένος πυρήνας δημιουργεί μαγνητικό πεδίο ίδιο ακριβώς με το πεδίο που δημιουργείται, όταν ένα πηνίο διαρρέεται από ρεύμα. Η προκύπτουσα μαγνητική ροπή μ προσανατολίζεται κατά τη διεύθυνση του άξονα περιστροφής και είναι ανάλογη προς τη στροφορμή p . Επομένως

$$\mu = \gamma p$$

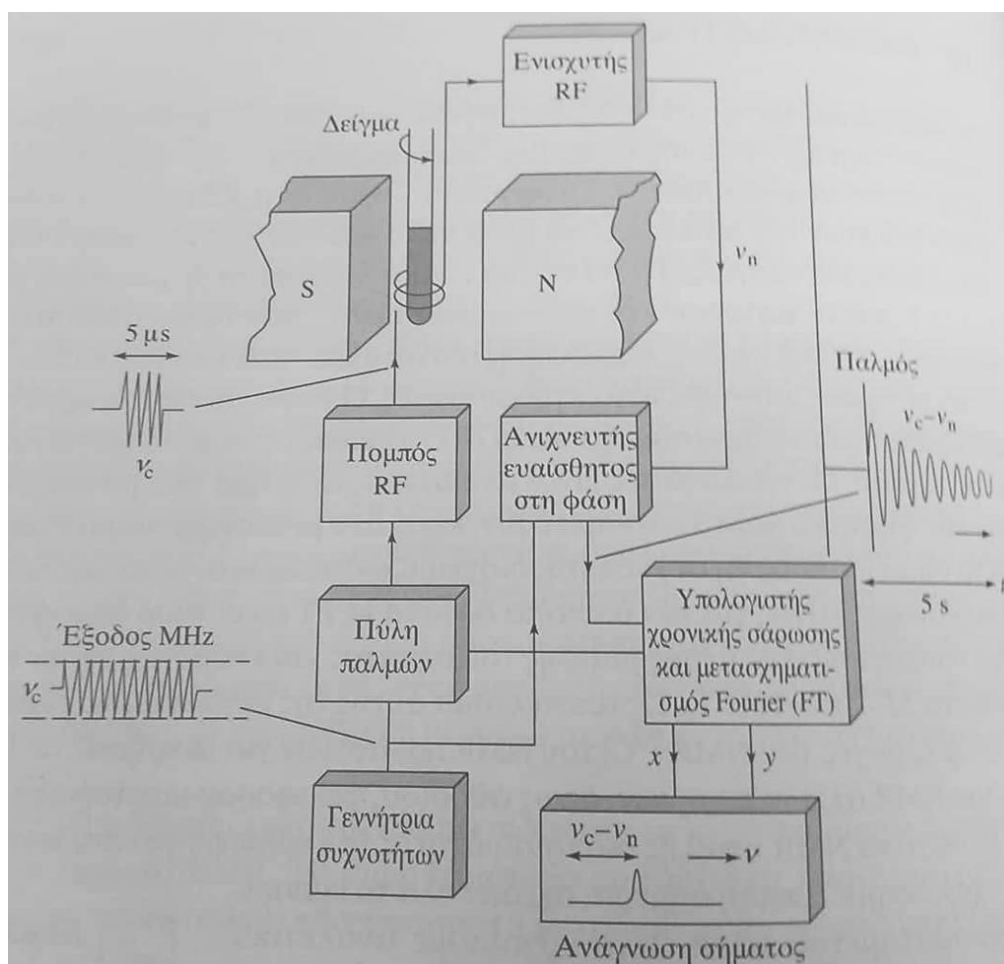
όπου γ είναι μία σταθερά αναλογίας, γνωστή ως γυρομαγνητικός λόγος. Ο γυρομαγνητικός λόγος έχει διαφορετική τιμή για κάθε πυρήνα.

Εξαιτίας του γυροσκοπικού φαινομένου, η δύναμη που εφαρμόζεται από ένα πεδίο στον άξονα περιστροφής, προκαλεί κίνηση όχι στο επίπεδο της κίνησης αλλά κάθετα σε αυτό. Επομένως, ο άξονας του περιστρεφόμενου σωματιδίου εκτελεί μεταπτωτική κίνηση (precession) γύρω από το διάνυσμα που εκπροσωπεί το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Σύμφωνα με τις αρχές της κβαντομηχανικής και της συχνότητας Larmor, μπορούμε να

εξάγουμε πως η συχνότητα απορρόφησης ακτινοβολίας είναι ίδια με την συχνότητα Larmor που οφείλεται στην μεταπτωτική κίνηση του σωματιδίου.

3.5.2 Οργανολογία

Στο Σχήμα 3.4 απεικονίζεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα, στο οποίο περιλαμβάνονται τα κύρια τμήματα ενός οργάνου. Το βασικό τμήμα του οργάνου είναι ένας πολύ σταθερός μαγνήτης, στον οποίο τοποθετείται το δείγμα.



Σχήμα 3.4 Βασικά τμήματα οργάνου NMR ^[36].

Η ακτινοβολία ραδιοσυχνοτήτων παράγεται από μία γεννήτρια συχνοτήτων, που ελέγχεται από κρυσταλλικό ταλαντωτή. Το σήμα οδηγείται μέσω διακόπτη – πύλης σε ενισχυτή, ο οποίος δημιουργεί ένα έντονο και αναπαραγώγιμο παλμό ραδιοσυχνότητας (RF) στο πηνίο εκπομπής. Η παραγόμενη ακτινοβολία RF επιδρά στο δείγμα, που περιβάλλεται από υο πηνίο. Η διάρκεια του παλμού, το πλάτος, η κυματομορφή και η φάση του παλμού επιλέγονται από τον χειριστή, εισάγονται και ελέγχονται από τον υπολογιστή. Το παραγόμενο σήμα FID συλλέγεται από το ίδιο το πηνίο, που τώρα χρησιμεύει ως δέκτης. Το σήμα ενισχύεται και μεταφέρεται σε ανιχνευτή ευαίσθητο στη φάση του σήματος. Το κύκλωμα του ανιχνευτή παράγει τη διαφορά μεταξύ του σήματος των πυρήνων και της συχνότητας της εξόδου του κρυσταλλικού ταλαντωτή, που είναι ένα σήμα χαμηλής συχνότητας. Το σήμα αυτό σήμα

αυτό ψηφιοποιείται και συλλέγεται στη μνήμη του υπολογιστή. Τα αποτελέσματα του προγράμματος καταγράφονται παρέχοντας το τελικό φάσμα (σήμα προς συχνότητα).

3.6 Φασματοσκοπία ακτίνων X (XRD)

3.6.1 Αρχή Λειτουργίας

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, που παράγεται μετά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων. Η περιοχή μηκών κύματος των ακτίνων X είναι 10^{-5} έως 100 \AA , αν και η συνήθης φασματομετρία ακτίνων X περιορίζεται στην περιοχή 0.1 έως 25 \AA .

Οι ακτίνες X λαμβάνονται για αναλυτικούς σκοπούς με τέσσερις (4) διαφορετικούς τρόπους: (1) με βομβαρδισμό ενός μεταλλικού στόχου με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, (2) με έκθεση μιας ουσίας σε πρωτογενή δέσμη φθορισμού ακτίνων X, ώστε να παραχθεί δευτερογενής δέσμη φθορισμού ακτίνων X, (3) με χρήση ραδιενεργού πηγής της οποίας ο μηχανισμός διάσπασης δημιουργεί εκπομπή ακτίνων X (γάμμα ακτινοβολία) και (4) από πηγές ακτινοβολίας συγχροτρονίου. Όπως συμβαίνει και στις πηγές υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας, έτσι και οι πηγές ακτίνων X είναι δυνατόν να εκπέμπουν συνεχή ή γραμμωτά φάσματα.

Όπως και στους άλλους τύπους ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτρικού διανύσματος της ακτινοβολίας X και των ηλεκτρονίων της ύλης, μέσω της οποίας διέρχεται, προκαλεί σκέδαση. Όταν οι ακτίνες X σκεδάζονται στο οργανωμένο περιβάλλον του κρυστάλλου, συμβαίνει συμβολή (ενισχυτική ή καταστρεπτική) των σκεδαζόμενων ακτίνων, επειδή οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης είναι του ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Αποτέλεσμα αυτού του τύπου σκέδασης είναι η περίθλαση της ακτινοβολίας.

Όταν μία δέσμη ακτίνων X προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με κάποια γωνία θ , ένα τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα. Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης, όπως περίπου συμβαίνει κατά την πρόσπτωση ορατής ακτινοβολίας σε ένα περιθλαστικό φράγμα. Οι προϋποθέσεις για περίθλαση των ακτίνων X είναι: (α) οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων πρέπει να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος ακτινοβολίας και (β) τα κέντρα σκέδασης πρέπει να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα.

3.6.2 Οργανολογία περίθλασης ακτίνων X

Ακτίνες X παράγονται από μία λυχνία με κάθοδο θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου της οποίας η άνοδος είναι μεταλλικός στόχος (π.χ. χαλκός). Προέρχεται από την πέδηση των ηλεκτρονίων πάνω το μεταλλικό στόχο γι' αυτό και λέγεται ακτινοβολία πέδησης (Bremsstrahlung). Το φάσμα εκπομπής των ακτίνων X αποτελείται από μία συνεχή συνιστώσα που είναι ανάλογη της ακτινοβολίας του μελανού σώματος. Πάνω σε αυτή τη

συνιστώσα βρίσκονται γραμμές (χαρακτηριστική ακτινοβολία του μετάλλου της αντικαθόδου), προέρχονται από ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις με διακριτές στάθμες και σχηματίζουν σειρές που χαρακτηρίζονται με τα γράμματα K, L, M, N, O, P. Οι γραμμές κάθε σειράς συμβολίζονται με ελληνικούς χαρακτήρες κατά κατιούσα τάξη μήκους κύματος (K_{α} , K_{β} κλπ.). Τέλος, οι συνιστώσες λεπτής υφής μίας γραμμής χαρακτηρίζονται από αριθμητικό δείκτη (π.χ. $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ κλπ.). Οι ακτίνες X εξέρχονται από ελατό παράθυρο βηρυλλίου (Be) που πρέπει να είναι ελαφρύ για να μην υπάρχει απορρόφηση, περνάνε από φίλτρο (π.χ. Ni για λυχνία Cu) και μετά η μονοχρωματική ακτινοβολία ακτίνων X προσπίπτει στην επιφάνεια στερεών δειγμάτων, σε μορφή σκόνης (τα δείγματα είναι σε μορφή σκόνης έτσι ώστε να έχουμε τυχαία κατανομή όλων των κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων του υπό μελέτη δείγματος) και περιθλάται από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα που υπάρχουν στη δομή του υλικού, με βάση την εξίσωση του Bragg:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

όπου n : ακέραιος αριθμός

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων – X

d_{hkl} : η απόσταση μεταξύ δύο κρυσταλλογραφικών επιπέδων και

θ : η γωνία μεταξύ του επιπέδου του δείγματος και της προσπίπτουσας δέσμης.

3.7 Σφαίρα Ολοκλήρωσης

3.7.1 Αρχή Λειτουργίας

Οι πιο απλές οπτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του ενεργειακού διάκενου, εκμεταλλεύονται την απότομη αύξηση της απορρόφησης όταν στον ημιαγωγό προσπίπτει ακτινοβολία με ενέργεια πλησίον εκείνης του ενεργειακού διακένου, η οποία εκδηλώνεται με ακμή της απορρόφησης (Abs %) ή ελαχιστοποίηση της ανακλαστικότητας (Ref %) εντός της περιοχής UV-Vis κατά τη λήψη του αντίστοιχου φάσματος. Με βάση αυτήν την αρχή, είναι δυνατόν υπολογισμός της τιμής του ενεργειακού διάκενου με γραφική επεξεργασία του φάσματος ανάκλασης

Όταν η δέσμη της ακτινοβολίας προσπέσει στον ημιαγωγό, ανακλάται, όχι μόνο από την επιφάνειά του, αλλά και από τα εσωτερικά συνοριακά στρώματα που συναντά καθώς διέρχεται μέσα από αυτόν αλλά και το υπόστρωμα. Πρόκειται δηλαδή για διάχυτη ανάκλαση η οποία αντιστοιχεί σε πολλαπλές ανακλάσεις πάνω σε τραχιές και θαμπές επιφάνειες που αποτελούνται από μικρά σωματίδια και όχι σε κατοπτρική ανάκλαση, η οποία πραγματοποιείται πάνω σε λείες και εντελώς επίπεδες επιφάνειες που μοιάζουν με καθρέφτη.

3.7.2 Οργανολογία Σφαίρας Ολοκλήρωσης

Με την εγκατάσταση ενός ειδικού εξαρτήματος στο χώρο του δείγματος του φασματοφωτομέτρου, είναι δυνατόν να μετρηθεί η ανακλαστικότητα της επιφάνειας του υμενίου. Για να καλυφθεί όλο το φάσμα των μηκών κύματος, από το εγγύς υπέρυθρο (NIR),

το ορατό (VIS), έως το υπεριώδες (UV), χρησιμοποιούνται ως πηγές ακτινοβολίας μια λάμπα δευτερίου και μια αλογόνου.

Για τη λειτουργία του οργάνου στο εγγύς υπέρυθρο και στο ορατό φάσμα, το κάτοπτρο M1 ανακλά την ακτινοβολία από τη λάμπα αλογόνου στο κάτοπτρο M2, ενώ ταυτόχρονα εμποδίζει τη διέλευση της ακτινοβολίας από τη λάμπα δευτερίου. Για λειτουργία στο υπεριώδες, το κάτοπτρο M1 μετατοπίζεται κατάλληλα και το κάτοπτρο M2 ανακλά την ακτινοβολία από τη λάμπα δευτερίου. Οι δύο μονοχρωμάτορες της διάταξης αποτελούνται από δυο φράγματα, τα οποία επιλέγονται αυτόματα, με βάση το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Πιο αναλυτικά, το κάτοπτρο M1 κινείται έτσι ώστε να επιτρέπει τη διέλευση της ακτινοβολίας της χρησιμοποιούμενης πηγής προς τα υπόλοιπα οπτικά στοιχεία. Τα υπόλοιπα κάτοπτρα οδηγούν διαδοχικά την δέσμη στους δύο μονοχρωμάτορες οι οποίοι αποτελούνται από δύο ανακλαστικά φράγματα περιθάλψης, ένα για την περιοχή ορατού – υπεριώδους και ένα για την περιοχή του κοντινού υπέρυθρου. Η περιστροφική θέση του ανακλαστικού φράγματος του πρώτου μονοχρωμάτορα, ανακλά μια συγκεκριμένη περιοχή του αναλυμένου φάσματος πίσω στο κάτοπτρο M5, η οποία και οδηγείται στο μονοχρωμάτορα II, δια μέσω της σχισμής εξόδου – εισόδου. Η περιστροφική θέση του δεύτερου φράγματος είναι συγχρονισμένη με εκείνη του πρώτου. Η εξερχόμενη δέσμη από την σχισμή εξόδου, οδηγείται μέσω των κατόπτρων M7 και M8 σε ένα περιστρεφόμενο διάφραγμα το οποίο αποτελείται από τρία μέρη. Το πρώτο μέρος είναι ένα κάτοπτρο, το δεύτερο ένα άνοιγμα εξόδου και το τρίτο μέρος είναι καλυμμένο. Η περιοχή του κατόπτρου, στέλνει ένα κομμάτι της δέσμης στο κάτοπτρο M9 η οποία προσπίπτει στη συνέχεια στο δείγμα, ενώ η περιοχή του ανοίγματος, οδηγεί τη δέσμη, η οποία αποτελεί πλέον την δέσμη αναφοράς, στο κάτοπτρο M10 και στη συνέχεια στο σύστημα ανίχνευσης. Η σκοτεινή περιοχή δεν στέλνει σήμα και επιτρέπει στον ανιχνευτή να καθορίσει το μηδενικό σημείο της μέτρησης. Οι δέσμες αναφοράς και δείγματος μέσω των ανακλάσεων στα οπτικά του συστήματος ανίχνευσης, οδηγούνται σε φωτοπολλαπλασιαστή για την περιοχή UV-VIS ή σε κατάλληλο ανιχνευτή για την περιοχή NIR και στη συνέχεια αναλύονται στο λογισμικό του συνδεδεμένου με το σύστημα υπολογιστή ^[41].

Καθώς, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, για στερεά δείγματα εμφανίζεται διάχυτη ανάκλαση, τη λύση ως προς το πρόβλημα της διάχυτης ανακλαστικότητας, δίνει η προσθήκη μιας σφαιρικής και πλήρως ανακλαστικής επιφάνειας στο φασματόμετρο, της σφαίρας ολοκλήρωσης.

Η σφαίρα ολοκλήρωσης είναι μια οπτική διάταξη που αποτελείται από μια κοιλότητα της οποίας το εσωτερικό είναι ομοιόμορφα επικαλυμμένο με ένα υλικό υψηλής ανακλαστικότητας (π.χ. BaSO_4) εξαιρετικής σημασίας για στερεά δείγματα κονιορτοποιημένα αδιαφανή υλικά και υμένια. Διαθέτει μικρές οπές που λειτουργούν ως θύρες εισόδου και εξόδου, έτσι ώστε η ακτινοβολία να εισέρχεται στο εσωτερικό της, να προσπίπτει στο εξεταζόμενο δείγμα και εν συνεχεία να συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Πιο συγκεκριμένα, οι ακτίνες φωτός προσπίπτουν σε ένα σημείο του εσωτερικού τοιχώματος και ύστερα από πολλαπλές σκεδαζόμενες ανακλάσεις διαχέονται ομοιόμορφα στα υπόλοιπα σημεία της σφαίρας. Έτσι, η διάχυση της ακτινοβολίας εντός της κοιλότητας είναι πλήρης και συμμετρική, εξαιτίας του γεωμετρικού σχήματος της σφαίρας και της ανακλαστικής επιφάνειας που καλύπτει το εσωτερικό της, οπότε στον ανιχνευτή φτάνει ένα ολοκληρωμένο σήμα.

3.8 Συνοπτικά

Η χρήση μίας μόνο τεχνικής δεν δίνει τη δυνατότητα του πλήρους χαρακτηρισμού της δομής ενός στερεού. Στον Πίνακα 3.1 συνοψίζονται μερικές τεχνικές καθώς και η αντίστοιχη πληροφορία που μπορεί να εξαχθεί από τη χρήση τους. Οι τεχνικές αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σε τεχνικές περίθλασης, μικροσκοπίας και φασματοσκοπίας ^[42].

Πίνακας 3.1 Τεχνικές χαρακτηρισμού της δομής ενός στερεού.

	Είδος δεσμού	Ηλεκτρονιακή δομή	Στοιχειακή ανάλυση	Προσανατολισμός Κρυσταλλιτών	Επιφανειακή δομή	Ατέλεια κρυστάλλων	Τοπική δομή, αριθμός σύνταξης κ.ά.	Άμορφη ή κρυσταλλική φάση	Ταυτοποίηση φάσης
XRD	✓			✓		✓	✓	✓	✓
Περίθλαση ηλεκτρονίων και μικροσκοπία			✓	✓	✓	✓		✓	✓
Οπτική μικροσκοπία				✓	✓	✓		✓	✓
Φασματοσκοπία IR	✓		✓		✓		✓		✓
Φασματοσκοπία UV-Vis	✓	✓	✓				✓		
Φασματοσκοπία NMR	✓	✓	✓			✓	✓		

Στην παρούσα εργασία, προσδιορίσαμε τη δομή των κρυστάλλων καθώς και τις οπτικές ιδιότητές τους. Οι διατάξεις και μετρήσεις έλαβαν χώρα στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Θεωρητικής Φυσικής και Χημείας, στο Ερευνητικό Κέντρο Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας καθώς και στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Εργαστήριο Γενικής Χημείας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. Σκοπός

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη της σύνθεσης υβριδικών οργανικών – ανόργανων ενώσεων με δομή παρόμοια των περοβσκιτών. Ως αντικαταστάτης του μολύβδου επιλέχθηκε ο χαλκός, ενώ για αλογόνο χρησιμοποιήθηκαν το χλώριο και το βρώμιο. Αποφύγαμε την χρήση ιωδίου καθώς ο δυσθενής χαλκός ανάγεται σε μονοσθενή.

Επιπλέον, επιλέχθηκαν διαφορετικές αμίνες για τη μελέτη της επίδρασης του μοριακού τύπου της αμίνης στη δομή και τις ιδιότητες των εν λόγω υλικών.

5. Πειραματική Διαδικασία

5.1 Υλικά και μέθοδοι παρασκευής

Τα παρακάτω χημικά αγοράστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία: Υδροχλωρικό οξύ (HCl 37%, Sigma-Aldrich), Υδροβρωμικό οξύ (HBr 48%, Acros Organics), Νιτρικό οξύ (HNO₃ 70%, Sigma-Aldrich), Μεθανόλη (CH₃OH, Sigma-Aldrich), Ακετονιτρίλιο (CH₃CN 99.9%, Honeywell), Διαιθυλαιθέρας [(C₂H₅)₂O 99.5%, Lab Scan], Θειουρία [S=C(NH₂)₂, Ferak], Οξειδίο του χαλκού (CuO, Ferak), Ισοπροποξειδίο τιτανίου (C₁₂H₂₈O₄Ti 98%, Acros Organics), Ισοπροπανάλη (C₃H₈O, Sigma-Aldrich). Η παρασκευή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Θεωρητικής Φυσικής και Χημείας υπό την καθοδήγηση του Ερευνητή Α' κ. Γεωργίου Μούσδη.

5.2 Οργανολογία

Ο χαρακτηρισμός και η μελέτη των δειγμάτων, έλαβε χώρα στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Θεωρητικής Φυσικής και Χημείας, στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Γενικής Χημείας, στο Ε.ΚΕ.Φ.Ε. «Δημόκριτος», Ινστιτούτο Νανοτεχνολογίας και Νανοϋλικών και στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Εργαστήριο Γενικής Χημείας.

Πιο συγκεκριμένα τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι: Οπτικό Μικροσκόπιο (Bresser Meade Instruments, Digital USB Microscope), Συσκευή προσδιορισμού σημείου τήξεως (Buchi, Dr. Tottoli), Φασματοφωτόμετρο ορατού – υπεριώδους (Perkin Elmer Lambda 19 UV/Vis/NIR), Σφαίρα Ολοκλήρωσης, πρόσθετο εξάρτημα σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis, Φασματοφωτόμετρο Υπερύθρου (Bruker Equinox 55), Φασματοφωτόμετρο ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Perkin Elmer SCIEX, Canada 9000 Series ICP-MS), Φασματοφωτόμετρο ατομικών μαζών με ιονισμό από Electrospray (Applied Biosystems MDS SCIEX 3200Q TRAP LC/MS/MS System), Φασματοφωτόμετρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Varian NMR 600MHz), Φασματοφωτόμετρο Raman (FT-Raman Bruker, RFS 100 εξοπλισμένο με Nd-YAG λέιζερ γραμμής 1064 nm NIR καθώς για διέγερση με laser 488 nm Renishaw inVia), Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (TA Instruments Q500), Φασματοφωτόμετρο (Περιθλασίμετρο) ακτίνων X (XRD) (Rigaku, R-Axis Spider).

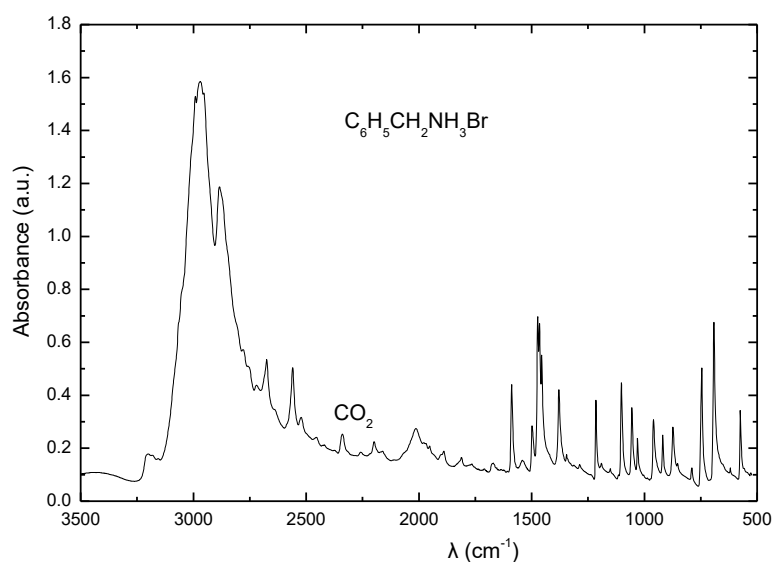
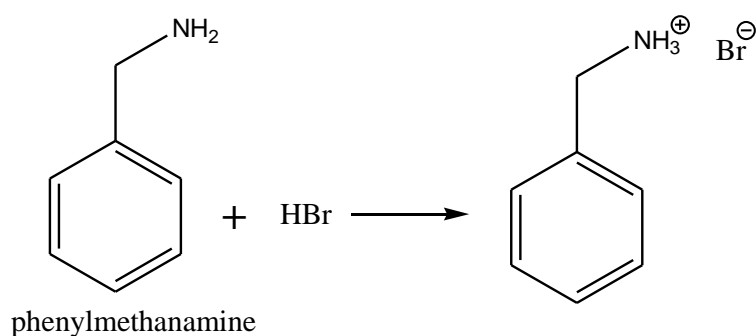
Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε με υπολογιστικά και εικονικά προγράμματα, όπως: Origin, ChemOffice και MestReNova.

5.3 Σύνθεση πρόδρομων ενώσεων

5.3.1 Σύνθεση $C_6H_5CH_2NH_3Br$

5.35 g (50 mmol) φαινυλομεθυλαμίνης διαλύονται σε 25 mL μεθανόλης (CH_3OH) και προσθέτουμε στάγδην διάλυμα HBr (48 wt %) υπό ανάδευση ελέγχοντας ταυτόχρονα το pH . Όταν το pH γίνει ουδέτερο ή ελαφρώς όξινο, συμπυκνώνουμε σχεδόν μέχρι ξηρού. Προσθέτουμε διαιθυλαιθέρα και διασπείρουμε το ίζημα. Δηθούμε και εκπλένουμε επανειλημμένα με διαιθυλαιθέρα. Το τελικό προϊόν είναι λευκή κρυσταλλική σκόνη, μάζας 8.0 g (Απόδοση 85%) και Σημείο Τήξεως $222\text{ }^\circ C$. IR: 2969, 2884, 2675, 2559, 1589, 1473, 1379, 1215, 1102, 1056, 960, 918, 874, 790, 745, 691, 575 (Σχήμα 5.1).

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η παρακάτω:



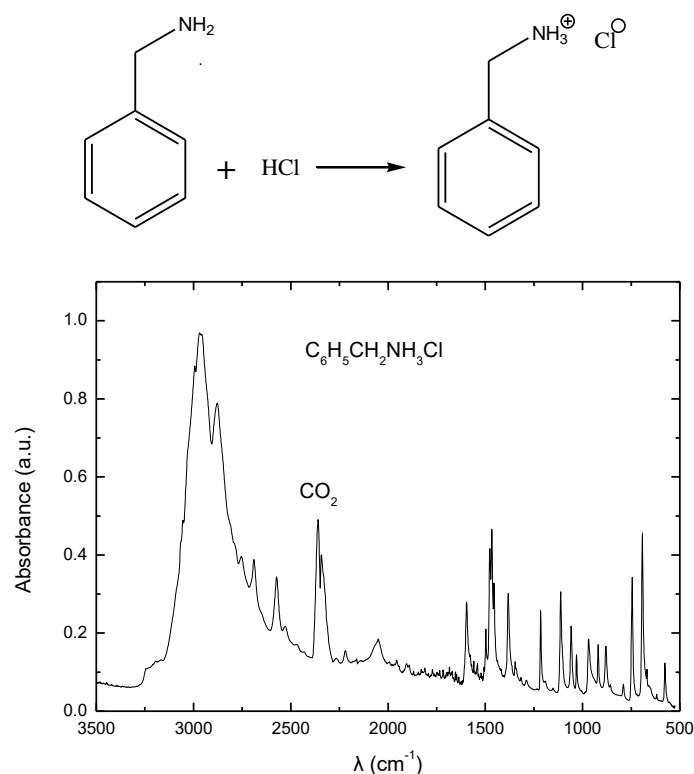
Σχήμα 5.1 IR διάγραμμα της ένωσης $C_6H_5CH_2NH_3Br$.

5.3.2 Σύνθεση $C_6H_5CH_2NH_3Cl$

5.35 g (50 mmol) φαινυλομεθυλαμίνης διαλύονται σε 25 mL μεθανόλης (CH_3OH) και προσθέτουμε στάγδην διάλυμα HCl (37 wt %) υπό ανάδευση ελέγχοντας ταυτόχρονα το pH . Όταν το pH γίνει ουδέτερο ή ελαφρώς όξινο, συμπυκνώνουμε σχεδόν μέχρι ξηρού.

Προσθέτουμε διαιθυλαιθέρα και διασπείρουμε το ίζημα. Διηθούμε και εκπλένουμε επανειλημμένα με διαιθυλαιθέρα. Το τελικό προϊόν είναι λευκή κρυσταλλική σκόνη, με μάζα 6.0 g (Απόδοση 84%) και Σημείο Τήξεως 250 °C. IR: 2969, 2879, 2690, 2573, 1596, 1467, 1382, 1216, 1112, 1059, 968, 920, 880, 90, 744, 692, 577 (Σχήμα 5.2).

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η παρακάτω:

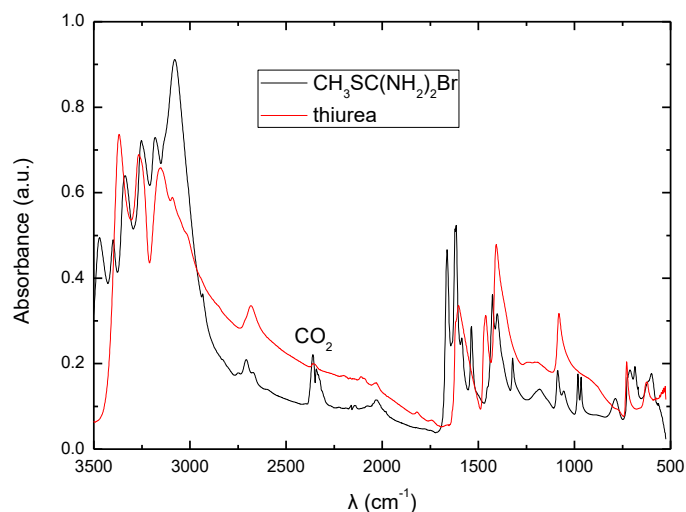
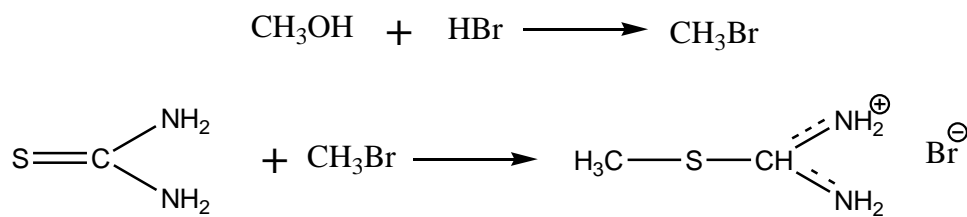


Σχήμα 5.2 IR διάγραμμα της ένωσης $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$.

5.3.3 Σύνθεση $\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2\text{Br}$

7.6g (0.1 mol) Θειουρίας [$\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$] διαλύονται σε 30 mL μεθανόλης (CH_3OH) και προστίθενται 20 mL διαλύματος HBr (44%). Το διάλυμα θερμαίνεται με αναβρασμό για 20h και στη συνέχεια, αφού συμπυκνωθεί στα 5-10 mL, διατηρείται στο ψυγείο (10 °C). Έπειτα από 15 λεπτά, πέφτουν λευκοί κρύσταλλοι που διηθούνται και εκπλένονται με διαιθυλαιθέρα. Το τελικό προϊόν έχει μάζα 5.16 g (Απόδοση 30%) και Σημείο Τήξεως 102 °C. IR: 3336, 3252, 3184, 3086, 2710, 1663, 1620, 1536, 1426, 1321, 1088, 983, 789, 687, 594 (Σχήμα 5.3) [43,44].

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η παρακάτω:

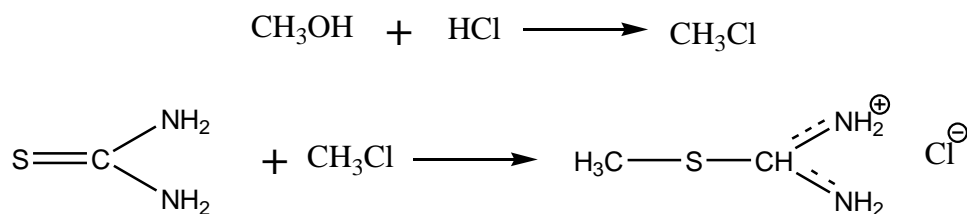


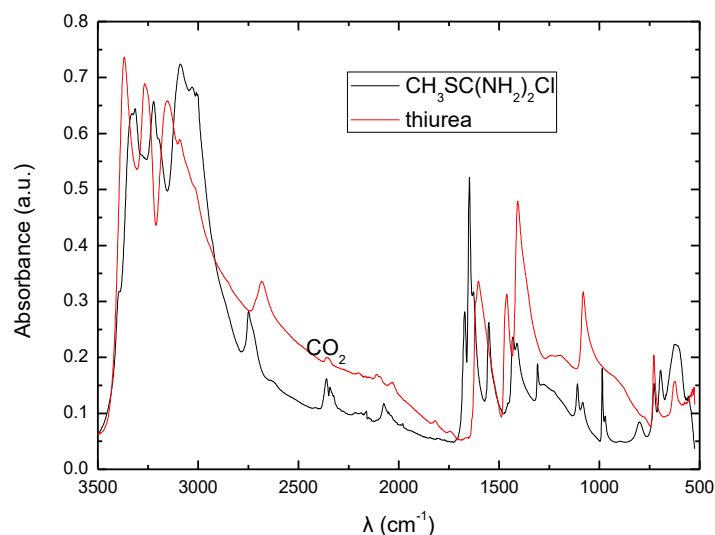
Σχήμα 5.3 IR διάγραμμα της ένωσης $\text{CH}_3\text{SC}(\text{=NH}_2)\text{NH}_2\text{Br}$.

5.3.4 Σύνθεση $\text{CH}_3\text{SC}(\text{=NH}_2)\text{NH}_2\text{Cl}$

7.6g (0.1 mol) Θειουρίας [$\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$] διαλύονται σε 30 mL μεθανόλης (CH_3OH) και προστίθενται 10 mL διαλύματος HCl (37%). Το διάλυμα θερμαίνεται με αναβρασμό για 20h και στη συνέχεια απομακρύνεται ο διαλύτης. Η άσπρη σκόνη που προκύπτει ανακρυσταλλώνεται με 50 mL ακετονιτρίλιο (CH_3CN). Το τελικό προϊόν, που είναι λευκή σκόνη, εκπλένεται επανειλημμένα με διαιθυλαιθέρα. Το προϊόν αυτό έχει μάζα 10.05 g (Απόδοση 80%) και Σημείο Τήξεως $65\text{ }^\circ\text{C}$. IR: 3314, 3223, 3087, 2748, 1674, 1648, 1551, 1431, 1309, 1109, 986, 799, 695, 624 (Σχήμα 5.4) ^[43,44].

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η παρακάτω:



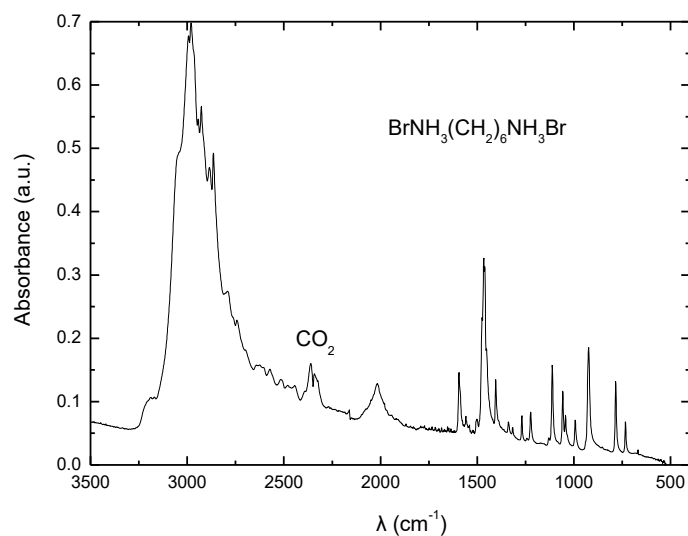
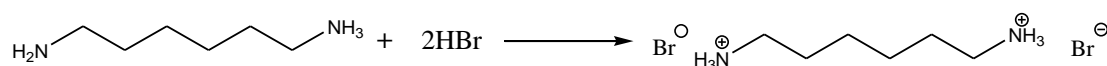


Σχήμα 5.4 IR διάγραμμα της ένωσης $\text{CH}_3\text{SC}(\text{=NH}_2)\text{NH}_2\text{Cl}$.

5.3.5 Σύνθεση $\text{Br-NH}_3\text{-(CH}_2)_6\text{-NH}_3\text{-Br}$

5 g (43 mmol) 1,6-διαμινο-εξάνης $[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-NH}_2]$ διαλύονται σε 12 mL μεθανόλης (CH_3OH) και προσθέτουμε διάλυμα HBr (48 wt %) στάγδην και υπό ανάδευση ελέγχοντας ταυτόχρονα το pH . Όταν το pH γίνει ελαφρώς όξινο, αφήνουμε το διάλυμα να εξατμιστεί. Διηθούμε και εκπλένουμε επανειλημμένα με ακετονιτρίλιο. Το τελικό προϊόν, μια λευκή κρυσταλλική σκόνη, έχει μάζα 7.0 g (Απόδοση 58.6%) και Σημείο Τήξεως 258°C . IR: 2980, 2864, 1594, 1466, 1404, 1338, 1269, 1224, 1112, 1058, 993, 924, 784, 734 (Σχήμα 5.5) ^[45,46].

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η παρακάτω:

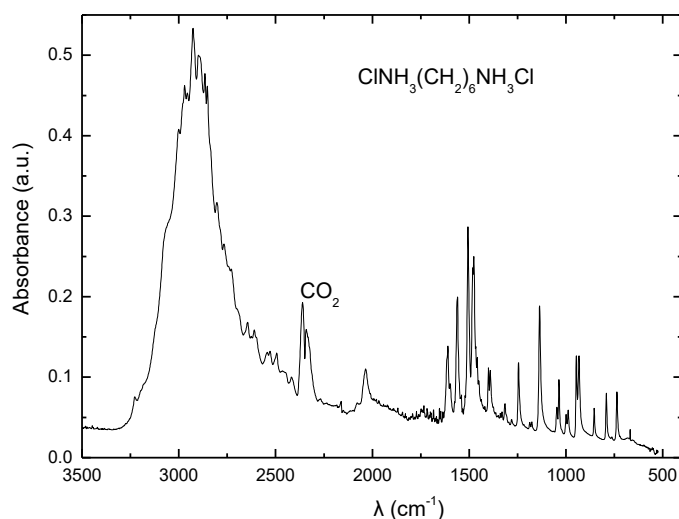
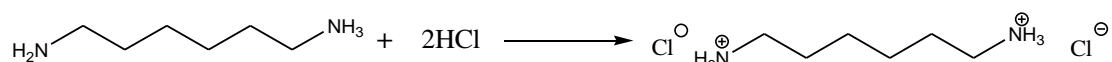


Σχήμα 5.5 IR διάγραμμα της ένωσης $\text{Br-NH}_3\text{-(CH}_2)_6\text{-NH}_3\text{-Br}$.

5.3.6 Σύνθεση Cl-NH₃-(CH₂)₆-NH₃-Cl

5g (43 mmol) 1,6-εξανωδιαμίνης διαλύονται σε 25 mL μεθανόλης (CH₃OH) και προσθέτουμε διάλυμα HCl (37 wt %) στάγδην και υπό ανάδευση ελέγχοντας ταυτόχρονα το pH. Όταν το pH γίνει ουδέτερο ή ελαφρώς όξινο, συμπυκνώνουμε σχεδόν μέχρι ξηρού. Προσθέτουμε διαιθυλαιθέρα και διασπείρουμε το ίζημα. Διηθούμε και εκπλένουμε με διαιθυλαιθέρα. Το τελικό προϊόν είναι λευκή κρυσταλλική σκόνη με μάζα 6.0 g (Απόδοση 74 %) και Σημείο Τήξεως 256 °C. IR: 2970, 2927, 2893, 2853, 1609, 1560, 1506, 1476, 1400, 1315, 1245, 1176, 1136, 1036, 988, 946, 854, 792, 737 (Σχήμα 5.6) ^[45,46].

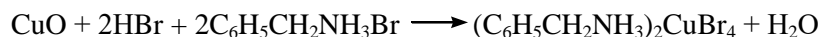
Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η παρακάτω:



Σχήμα 5.6 IR διάγραμμα της ένωσης Cl-NH₃-(CH₂)₆-NH₃-Cl.

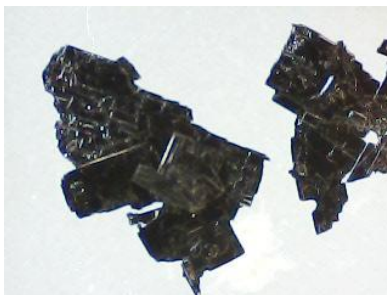
5.4 Σύνθεση περοβσκιτών χαλκού

5.4.1 (C₆H₅CH₂NH₃)₂CuBr₄



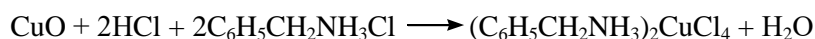
79.5 mg CuO (1 mmol) και 376 mg C₆H₅CH₂NH₃Br (2 mmol) διαλύθηκαν σε 5 mL διαλύματος HBr (48 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε, υπό αναρροή, για 1 ώρα. Στη συνέχεια αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο, όπου σχηματίστηκαν μπορντό κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 ώρες για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HBr. (Σημείο Τήξεως: 195 °C). Χημική ανάλυση Cu=10.27% (υπολογισθείσα για: C₁₄H₂₀N₂CuBr₄ Cu=10.60%).

Η μικρογραφία των κρυστάλλων φαίνεται στο Σχήμα 5.7.



Σχήμα 5.7 Μικρογραφία κρυστάλλων $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuBr_4$.

5.4.2 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$



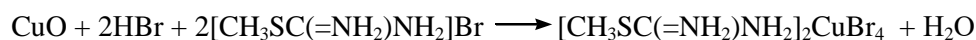
79.5 mg CuO (1 mmol) και 287 mg $C_6H_5CH_2NH_3Cl$ (2 mmol) διαλύθηκαν σε 8 mL διαλύματος HCl (37 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε, υπό αναρροή, για 1 ώρα. Στη συνέχεια αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο, όπου σχηματίστηκαν κίτρινοι κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 ώρες για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HCl. (Σημείο Τήξεως: 240 °C). Χημική ανάλυση Cu=15.40% (υπολογισθείσα για $C_{14}H_{20}N_2CuCl_4$ Cu=15.07%).

Η μικρογραφία των κρυστάλλων φαίνεται στο Σχήμα 5.8.



Σχήμα 5.8 Μικρογραφία κρυστάλλων $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$.

5.4.3 $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_2CuBr_4$



79.5 mg CuO (1 mmol) και 342 mg $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]Br$ (2 mmol) διαλύθηκαν σε 5 mL διαλύματος HBr (48 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε, υπό αναρροή, για 1 ώρα. Στη συνέχεια αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο, όπου

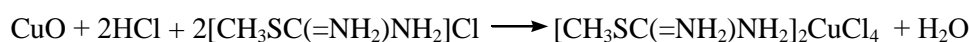
σχηματίστηκαν μπορντό κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 ώρες για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HBr. (Σημείο Τήξεως: 102 °C). Χημική ανάλυση Cu=11.93% (υπολογισθείσα για C₄H₁₄S₂N₄CuBr₄ Cu = 11.20%).

Η μικρογραφία των κρυστάλλων φαίνεται στο Σχήμα 5.9.



Σχήμα 5.9 Μικρογραφία κρυστάλλων [CH₃SC(=NH₂)NH₂]₂CuBr₄.

5.4.4 [CH₃SC(=NH₂)NH₂]₂CuCl₄



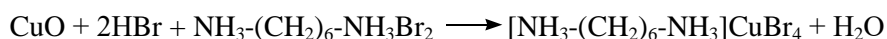
79.5 mg CuO (1 mmol) και 342 mg [CH₃SC(=NH₂)NH₂]Cl (2 mmol) διαλύθηκαν σε 10 mL διαλύματος HCl (37 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε, υπό αναρροή, για 1 ώρα. Στη συνέχεια αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 48 ώρες, έτσι ώστε να εξατμιστεί. Έπειτα, με γυάλινη σπάτουλα, λήφθηκαν στερεά κομμάτια και διαλύθηκαν σε ακετονιτρίλιο (CH₃CN), θερμάνθηκαν υπό ανάδευση, μέχρι αλλαγή χρώματος και τέλος σφραγίστηκαν και αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 ώρες για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HCl. (Σημείο Τήξεως: 105 °C). Χημική ανάλυση Cu=16.31% (υπολογισθείσα για C₄H₁₄S₂N₄CuCl₄ Cu=16.32%).

Η μικρογραφία των κρυστάλλων φαίνεται στο Σχήμα 5.10.



Σχήμα 5.10 Μικρογραφία κρυστάλλων [CH₃SC(=NH₂)NH₂]₂CuCl₄.

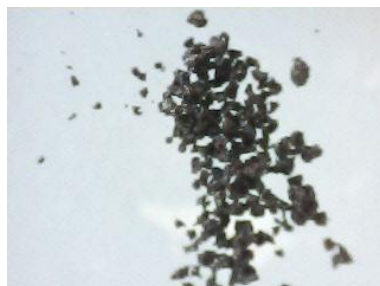
5.4.5 [NH₃-(CH₂)₆-NH₃]₂CuBr₄



79.5 mg CuO (1 mmol) και 284 mg NH₃-(CH₂)₆-NH₃Br₂ (1 mmol) διαλύθηκαν σε 5 mL διαλύματος HBr (48 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε, υπό αναρροή, για 1 ώρα. Στη συνέχεια

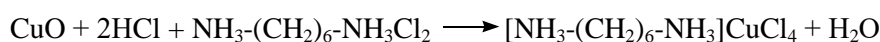
αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο, όπου σχηματίστηκαν μπορντό κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 ώρες για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HBr. (Σημείο Τήξεως: 205 °C). Χημική ανάλυση Cu=13.08% (υπολογισθείσα για C₆H₁₈N₂CuBr₄ Cu=12.67%).

Η μικρογραφία των κρυστάλλων φαίνεται στο Σχήμα 5.11.



Σχήμα 5.11 Μικρογραφία κρυστάλλων [NH₃-(CH₂)₆-NH₃]CuBr₄.

5.4.6 [NH₃-(CH₂)₆-NH₃]CuCl₄



79.5 mg CuO (1 mmol) και 195 mg NH₃-(CH₂)₆-NH₃Cl₂ (1 mmol) διαλύθηκαν σε 5 mL διαλύματος HCl (37 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε, υπό αναρροή, για 1 ώρα. Στη συνέχεια αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο, όπου σχηματίστηκαν μπορντό κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 ώρες για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HBr. (Σημείο Τήξεως: 247 °C). Χημική ανάλυση Cu=20.34% (υπολογισθείσα για C₆H₁₈N₂CuCl₄ Cu=19.64%).

Η μικρογραφία των κρυστάλλων φαίνεται στο Σχήμα 5.12.



Σχήμα 5.12 Μικρογραφία κρυστάλλων [NH₃-(CH₂)₆-NH₃]CuCl₄.

5.5 Εναπόθεση λεπτών υμενίων σε γυαλί

Για να χαρακτηριστούν τα δείγματα με τεχνικές φασματοσκοπίας, απαραίτητη είναι η εναπόθεση λεπτών υμενίων των κρυστάλλων επάνω σε γυαλί. Τα λεπτά υμένια παρασκευάστηκαν επάνω σε γυάλινες πλάκες διαστάσεων 2.5×2.5 cm. Οι πλάκες

καθαρίστηκαν ως ακολούθως: Τοποθετήθηκαν σε χρωμοθευικό οξύ για 24 ώρες και στην συνέχεια, αφού ξεπλύθηκαν επισταμένα με απεσταγμένο νερό, φυλάχθηκαν σε δοχείο με προπανόλη.

Υστερα από μελέτες, παρατηρήθηκε πως η επικάλυψη διαλυμάτων των κρυστάλλων σε σκέτο γυαλί σχημάτιζε υμένα με μη ομοιόμορφη όψη, ενώ το πάχος τους ήταν αρκετά μικρό, προς μελέτη με φασματοσκοπία. Για αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, εφαρμόσαμε την τεχνική της εναπόθεσης λεπτού υμενίου τιτανίας (TiO₂) πάνω στην οποία, εν συνεχεία, έγινε η επικάλυψη των διαλυμάτων των παρασκευασθέντων ενώσεων. Τα διαλύματα παρουσιάζουν καλή πρόσφυση στην τιτανία και δίνουν καλής ποιότητας υμένα.

Η τεχνική που ακολουθείται για την επικάλυψη της επιφάνειας του γυαλιού με τιτανία είναι η μέθοδος της περιστροφικής επικάλυψης (spin coating). Παρακάτω δίνεται ο Πίνακας 5.1 με τις ουσίες που αναμείχθηκαν (για 1h σε θερμοκρασία δωματίου) σε κωνική φιάλη για τη δημιουργία του διαλύματος τιτανίας.

Πίνακας 5.1 Στοιχεία για τις χημικές ουσίες.

Χημική ουσία	Μοριακή μάζα	Γραμμομόρια	Όγκος
Ισοπροποξείδιο τιτανίου	284.42	10 mmol	3 mL
Ισοπροπανόλη	60.01	393 mmol	30 mL
Νιτρικό οξύ	63.01	2 mmol	0.14 mL
Απεσταγμένο νερό	18	10 mmol	0.18 mL

Αφότου το διάλυμα πάρει ένα υποκίτρινο χρώμα ξεκινά η διαδικασία της περιστροφικής επικάλυψης. Τοποθετούμε ένα-ένα τα γυαλιά στην υποδοχή της φυγόκεντρου, τα οποία παραμένουν στη θέση τους λόγω του εφαρμοζόμενου κενού. Στη συνέχεια, με τη μέθοδο της επικάλυψης, καλύπτουμε την επιφάνεια του γυαλιού με ποσότητα διαλύματος τιτανίας και φυγόκεντρώμε, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, στα 3000 rpm για 30s και έπειτα στα 500 rpm για 10s. Ακολουθείται θέρμανση των δοκιμίων στους 300 °C για 30 λεπτά και τέλος σε φούρνο στους 500 °C για 1 ώρα.

Μετά την επικάλυψη των γυαλιών με τιτανία ακολουθεί η επικάλυψη με διάλυμα των παρασκευασθέντων ενώσεων. Με σκοπό την εύρεση των καταλληλότερων συνθηκών έγιναν πολλές δοκιμές, με διάφορες συγκεντρώσεις, διαλύτες, τεχνικές επικάλυψης και ταχύτητες περιστροφής. Οι τελικές συγκεντρώσεις και οι διαλύτες που αποφέρουν το βέλτιστο αποτέλεσμα δίνονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2 Στοιχεία για τις ουσίες.

Ουσία	Διαλύτης	Μάζα (g)	Όγκος (mL)
(C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₃) ₂ CuBr ₄	CH ₃ CN	0.1	3
(C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₃) ₂ CuCl ₄	CH ₃ OH	0.15	3
[CH ₃ SC(=NH ₂)NH ₂] ₂ CuBr ₄	CH ₃ CN	0.1	3
[CH ₃ SC(=NH ₂)NH ₂] ₂ CuCl ₄	CH ₃ OH	0.1	3
[NH ₃ (CH ₂) ₆ NH ₃]CuBr ₄	CH ₃ OH	0.06	3
[NH ₃ (CH ₂) ₆ NH ₃]CuCl ₄	CH ₃ OH	0.06	3

Τοποθετούμε το γυαλί με το υπόστρωμα τιτανίας στη φυγόκεντρο και με τη μέθοδο της επικάλυψης, απλώνουμε ποσότητα από το διάλυμά μας. Φυγοκεντρούμε το δείγμα στα 1000 rpm με επιτάχυνση 005 και υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Τα υμένια θερμαίνονται αμέσως μετά τους στους 80 °C για 5 λεπτά για να απομακρυνθούν οι διαλύτες. Για ορισμένα δείγματα χρειάζεται και μία δεύτερη επικάλυψη, με τις ίδιες συνθήκες. Το πάχος των υμενίων υπολογίστηκε για όλα τα δείγματα περί τα 700nm-800nm.

5.6 Επεξεργασία δειγμάτων για μελέτη με τεχνικές χαρακτηρισμού

Για τους χαρακτηρισμούς, με τις τεχνικές FTIR-ATR και XRD οι ουσίες χρησιμοποιήθηκαν σε κρυσταλλική μορφή.

Η μελέτη με την τεχνική φασματοσκοπίας Ορατού-Υπεριώδους και Σφαίρας Ολοκλήρωσης, έγινε σε λεπτά υμένια των ουσιών πάνω σε επιστρωμένα με TiO₂ που με τη μέθοδο spin coating, όπως περιγράφεται παραπάνω.

Για τις μετρήσεις NMR (¹H και ¹³C), ποσότητα των κρυστάλλων διαλύθηκε σε δευτεριωμένο DMSO.

Για το χαρακτηρισμό των ουσιών με την τεχνική MS-ESI, μικρή ποσότητα στερεού (0.1mg) διαλύθηκε σε 1mL μεθανόλης.

Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν για τη μέτρηση με το ICP-MS αποτελούνταν από ≈50mg ουσίας, διαλύθηκαν σε 1mL υπερκαθαρού νερού και 5mL πυκνό HNO₃. Τα δείγματα αφέθηκαν για προ-χώνευση για 30 λεπτά. Στη συνέχεια χωνεύτηκαν σε φούρνο μικροκυμάτων (CEM, Mars X-Press, Matthews, NC, USA) σύμφωνα με το ακόλουθο πρόγραμμα: 20 min από 100 στα 1200 W και παραμονή για 15 min. Η θερμοκρασία έφτασε τους 200 °C. Ακολούθησε προσαρμογή για τουλάχιστον 15 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Δεν είχαμε απώλεια υλικού καθώς οι ειδικοί σωλήνες είχαν σφραγιστεί. Τα δείγματα φιλτραρίστηκαν από σύριγγες με φίλτρα 0.20μm/15mm (Chromafil, Macherey-Nagel, Duren, Germany) και αραιώθηκαν με υπερκαθαρό νερό, πριν την ανάλυσή τους, στο ICP-MS.

Οι συνθήκες λειτουργίας του ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) ήταν: ροή αερίου εκνεφωτή 0.91 L min⁻¹, ισχύς ICP RF 950 W, τάση φακών 7 V, παλμική τάση 950 V και ροή δείγματος 26 rpm.

Η αναλυτική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά δοκιμαστικό έλεγχο του οργάνου με ειδικό πρότυπο διάλυμα (10 μg L⁻¹ Be, Mg, Co, In, Pb). Στη συνέχεια, αναλύονται τα πρότυπα διαλύματα για τις καμπύλες αναφοράς, τα υλικά αναφοράς, το τυφλό διάλυμα και έπειτα τα άγνωστα δείγματα.

6. Ανάλυση Αποτελεσμάτων

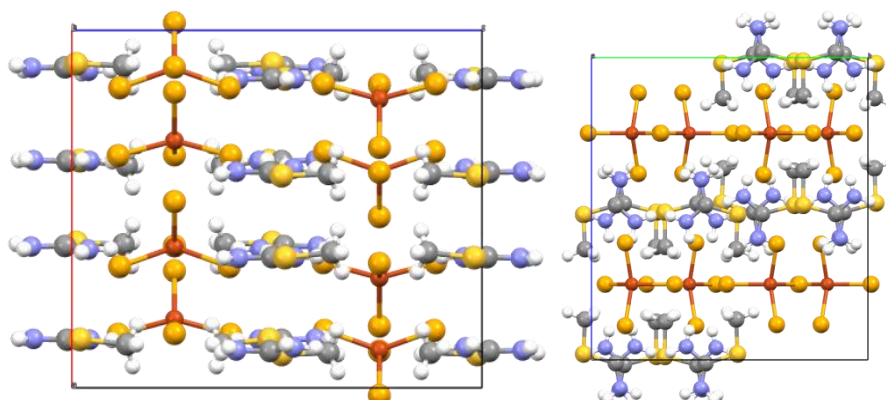
6.1 Ανάλυση XRD

Η κρυσταλλική δομή λύθηκε με τη χρήση περίθλασης ακτίνων X και ακτινοβολία CuKα σε θερμοκρασία δωματίου. Οι μόνοι κρύσταλλοι που μελετήθηκαν κρυσταλλογραφικά ήταν αυτοί της ένωσης $[\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$. Στον Πίνακα 6.1 δίνονται οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι ενώ στο Σχήμα 6.1 δίνεται η σχηματική αναπαράσταση μίας κυψελίδας. Στον Πίνακα 6.2 παρατίθενται τα μήκη μεταξύ των ατόμων, όπως φαίνονται στο Σχήμα 6.2.

Πίνακας 6.1 Κρυσταλλογραφικές παράμετροι ένωσης $[\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$.

Φόρμουλα	$\text{C}_{32} \text{H}_{112} \text{Cl}_{32} \text{Cu}_8 \text{N}_{32} \text{S}_{16}$
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό
Ομάδα Συμμετρίας	P n a m
Χώρου	
Z	Z: 1
a (Å)	13.4726(3)
b (Å)	14.2149(3)
c (Å)	15.5101(3)
Cell angles	$\mathbf{a} = 90^\circ$, $\mathbf{b} = 90^\circ$, $\mathbf{c} = 90^\circ$
V (Å ³)	2970.37
R-factor (%)	5.98

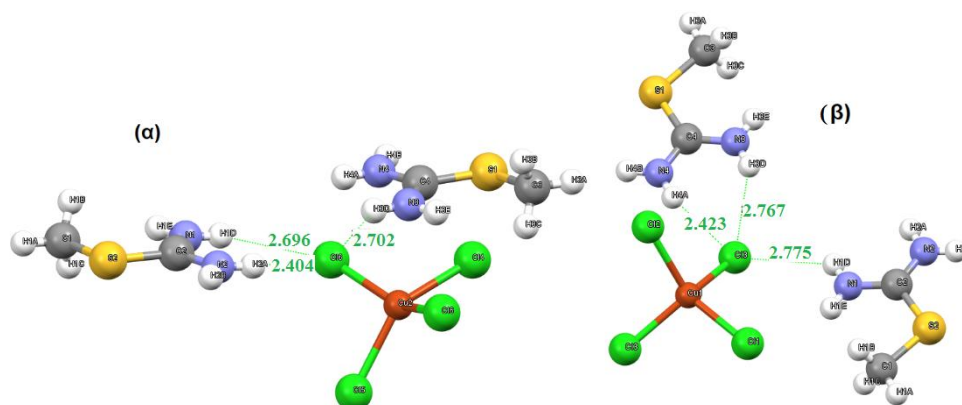
Το κρυσταλλικό σύστημα της δομής είναι το ορθορομβικό και η δομή κρυσταλλώνεται στην Ομάδα Συμμετρίας Χώρου Pnam (αριθμός 62).



Σχήμα 6.1 Τρισδιάστατη διάταξη των ανιόντων στη δομή της ένωσης $[\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τις εικόνες η δομή χαρακτηρίζεται από την επίπεδη διάταξη του ανόργανου και το οργανικού μέρους παράλληλα προς το επίπεδο

(001). Τα επίπεδα αυτά εναλλάσσονται κατά μήκος του άξονα c. Το ανόργανο μέρος της δομής αποτελείται από μεμονωμένα τετράεδρα CuCl_4^{2-} που διαχωρίζονται από επίπεδα αποτελούμενα από την οργανική αμίνη. Οι δεσμοί χαλκού-χλωρίου κυμαίνονται από 2.23-2.28 Å (Πίνακας 6.2). Οι πιο μικροί δεσμοί είναι αυτοί με τα χλώρια που είναι κάθετα στο «ανόργανο επίπεδο» [Cu1-Cl3 (2.225 Å) Cu2-Cl6 (2.227 Å)] ενώ οι γωνίες από 95.0-145.6° (Πίνακας 6.3). Τα τετράεδρα μπορούμε να παρατηρήσουμε πως είναι παραμορφωμένα λόγω του φαινομένου Jahn – Teller. Τα ανόργανα και οργανικά επίπεδα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ισχυρούς υδρογονικούς δεσμούς. Συγκεκριμένα σχηματίζονται ισχυροί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των Cl που εξέχουν από το ανόργανο επίπεδο (Cl6 και Cl3) και των υδρογόνων των αμινομάδων [Cl6 –H2A (2.402 Å) Cl6 –H1D (2.696 Å) Cl6 –H3D (2.702 Å) Cl3 –H1D (2.776 Å) Cl3 –H3D (2.757 Å)] (Σχήμα 6.2α,β).



Σχήμα 6.2 Υδρογονικοί δεσμοί στη δομή της ένωσης $[\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$.

Πίνακας 6.2 Μήκη δεσμών στη δομή της ένωσης $[\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$.

Άτομο	Άτομο	Απόσταση (Å)	Άτομο	Άτομο	Απόσταση (Å)
Cu1	Cl1	2.251	N3	H3D	0.860
Cu1	Cl2	2.276	N3	H3E	0.860
Cu1	Cl3	2.225	N4	H4A	0.861
Cu1	Cl3	2.225	N4	H4B	0.860
Cu2	Cl4	2.267	C1	H1A	0.961
Cu2	Cl5	2.284	C1	H1B	0.960
Cu2	Cl6	2.227	C1	H1C	0.961
Cu2	Cl6	2.227	C1	S2	1.783(6)
S1	C3	1.790(6)	C2	N1	1.305(7)
S1	C4	1.720(6)	C2	N2	1.300(8)
C3	H3A	0.960	C2	S2	1.733(6)
C3	H3B	0.960	N1	H1D	0.861
C3	H3C	0.959	N1	H1E	0.860
C4	N3	1.301(7)	N2	H2A	0.860
C4	N4	1.306(7)	N2	H2B	0.860

Πίνακας 6.3 Γωνίες που αφορούν σε άτομα της ένωσης $[\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$.

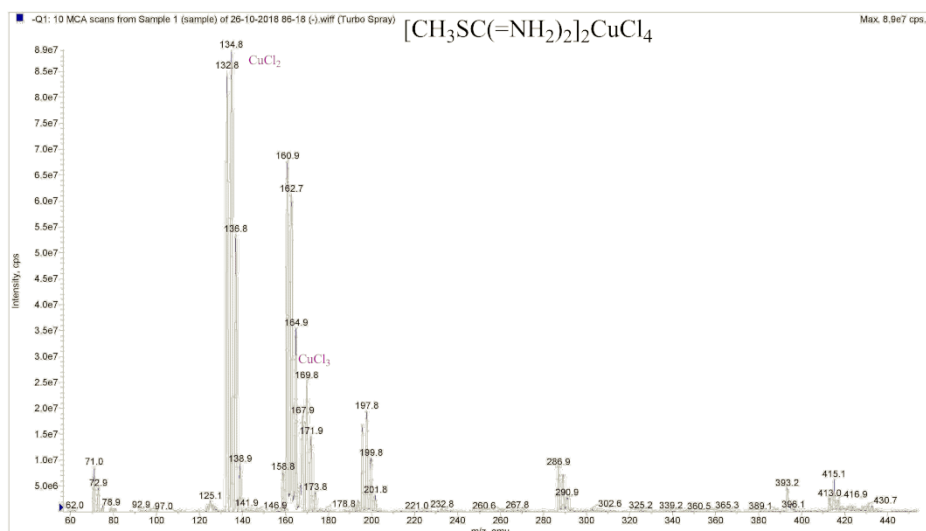
Άτομο 1	Άτομο 2	Άτομο 3	Γωνία	Άτομο 1	Άτομο 2	Άτομο 3	Γωνία
Cl1	Cu1	Cl2	130.2	C4	N3	H3D	120.0
Cl1	Cu1	Cl3	98.79	C4	N3	H3E	120.0
Cl1	Cu1	Cl3	98.79	H3D	N3	H3E	120.0
Cl2	Cu1	Cl3	98.82	C4	N4	H4A	120.0
Cl2	Cu1	Cl3	98.82	C4	N4	H4B	120.0
Cl3	Cu1	Cl3	137.36	H4A	N4	H4B	119.9
Cl4	Cu2	Cl5	140.61	H1A	C1	H1B	109.5
Cl4	Cu2	Cl6	95.00	H1A	C1	H1C	109.3
Cl4	Cu2	Cl6	95.00	H1A	C1	S2	109.5
Cl5	Cu2	Cl6	96.41	H1B	C1	H1C	109.5
Cl5	Cu2	Cl6	96.41	H1B	C1	S2	109.5
Cl6	Cu2	Cl6	145.64	H1C	C1	S2	109.5
C3	S1	C4	103.6(3)	N1	C2	N2	121.7(5)
S1	C3	H3A	109.5	N1	C2	S2	122.7(4)
S1	C3	H3B	109.5	N2	C2	S2	115.6(4)
S1	C3	H3C	109.5	C2	N1	H1D	120.0
H3A	C3	H3B	109.4	C2	N1	H1E	120.0
H3A	C3	H3C	109.5	H1D	N1	H1E	120.0
H3B	C3	H3C	109.5	C2	N2	H2A	120.0
S1	C4	N3	123.5(4)	C2	N2	H2B	120.0
S1	C4	N4	116.3(4)	H2A	N2	H2B	119.9
N3	C4	N4	120.2(5)	C1	S2	C2	104.0(3)

6.3 Ανάλυση MS-ESI

Για την ποσοτική εξακρίβωση των σχηματιζόμενων ενώσεων, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία μαζών. Λήφθηκαν μάλιστα διαγράμματα τόσο θετικών όσο και αρνητικών ιόντων. Στα θετικά, λαμβάνουμε πληροφορίες κυρίως για το οργανικό μέρος των ενώσεων ενώ στα αρνητικά για το ανόργανο μέρος.

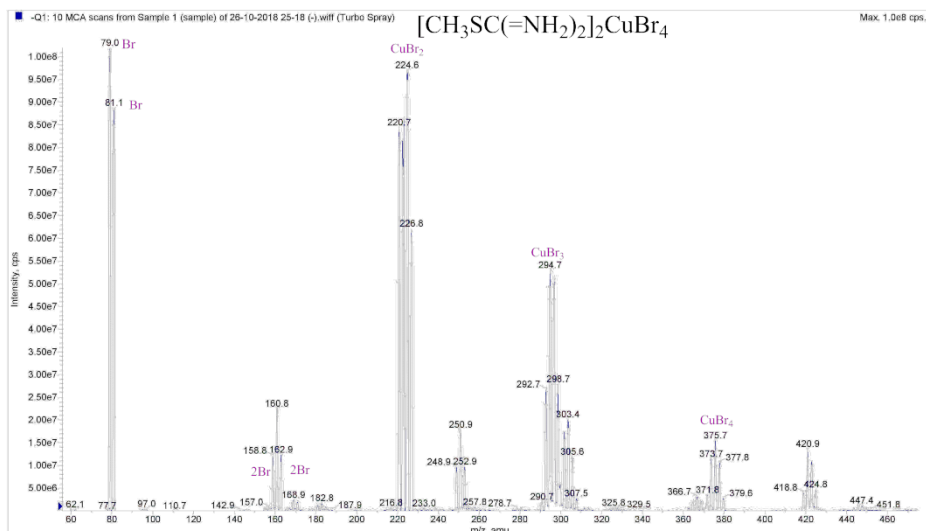
6.3.1 Φάσματα MS-ESI αρνητικών ιόντων

Στο φάσμα αρνητικών ιόντων βρίσκουμε κορυφές που αντιστοιχούν στο ανόργανο μέρος των ενώσεων. Καθώς σε όλες τις ενώσεις το ανόργανο αυτό μέρος αποτελείται είτε από CuCl_x είτε CuBr_x , τα διαγράμματα των αρνητικών ιόντων ήταν ίδια για την εκάστοτε ουσία με το ίδιο αλογόνο. Ενδεικτικά, δίνονται τα διαγράμματα αρνητικών ιόντων (Σχήματα 6.3 και 6.4) των ενώσεων $[\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$ και $[\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2]_2\text{CuBr}_4$.



Σχήμα 6.3 Φάσμα MS για την ένωση $[\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)_2]_2\text{CuCl}_4$.

Οι κορυφές στα 134.8 amu αποδίδονται στην ένωση CuCl_2 , ενώ στα 169.8 amu στην ένωση CuCl_3 . Τα ισότοπα του χλωρίου θεωρητικά είναι στα 35 και 37 amu, το οποίο είναι πολύ χαμηλά για να υπολογιστεί.

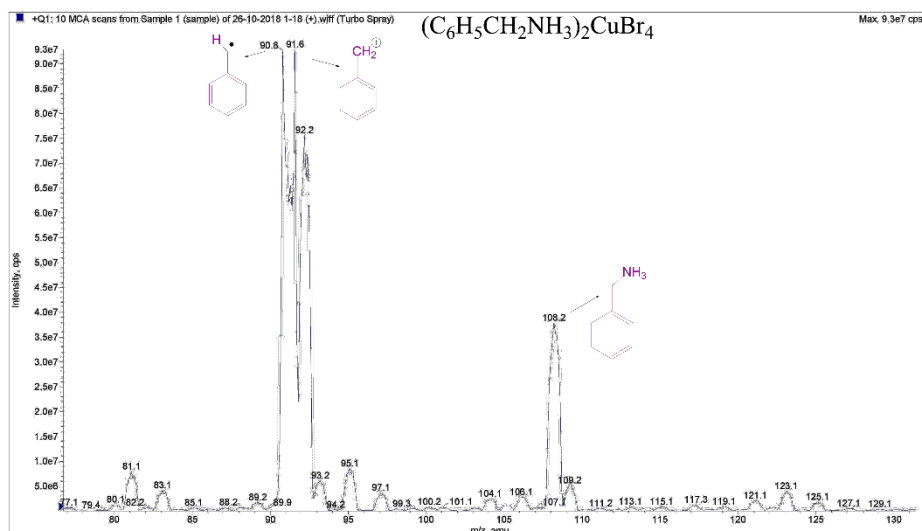


Σχήμα 6.4 Φάσμα MS για την ένωση $[\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)_2]_2\text{CuBr}_4$.

Οι πρώτες κορυφές περί τα 80 amu είναι χαρακτηριστικές των ισωτόπων του βρωμίου καθώς και οι διπλάσιες αυτών 158.9-162.8 amu. Οι κορυφές των 220.8-226.8 amu αναφέρονται στην ένωση CuBr_2 , στα 294.7 amu στην CuBr_3 και στα 375.8 amu στην CuBr_4 .

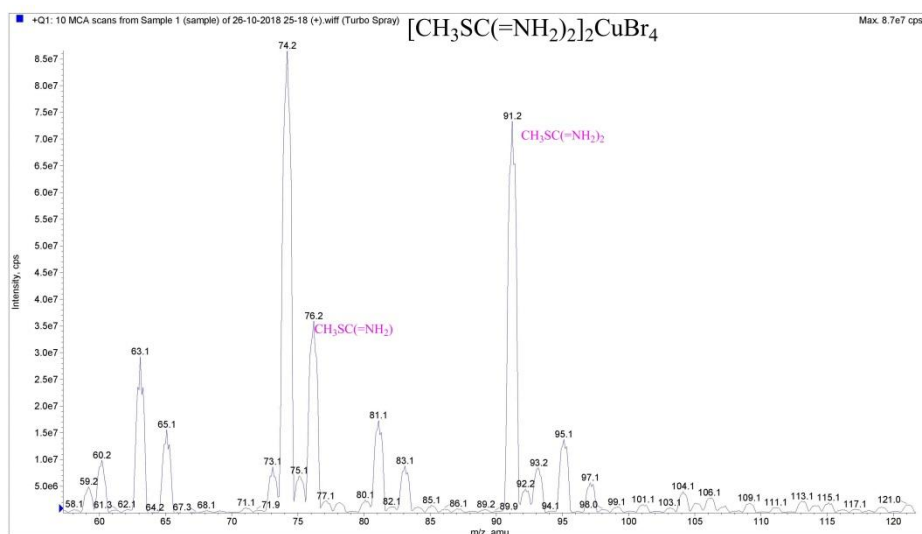
6.3.2 Φάσματα MS-ESI θετικών ιόντων

Για τα θετικά ιόντα, λαμβάνουμε πληροφορίες σχετικά με το οργανικό μέρος των σχηματιζόμενων ενώσεων. Ενώσεις με ίδια αμίνη αλλά διαφορετικό αλογόνο, δεν παρουσίασαν καμία διαφορά, όπως αναμενόταν. Ενδεικτικά δίνονται τα διαγράμματα (Σχήματα 6.5, 6.6 και 6.7) των θετικών ιόντων των ενώσεων βρωμίου.



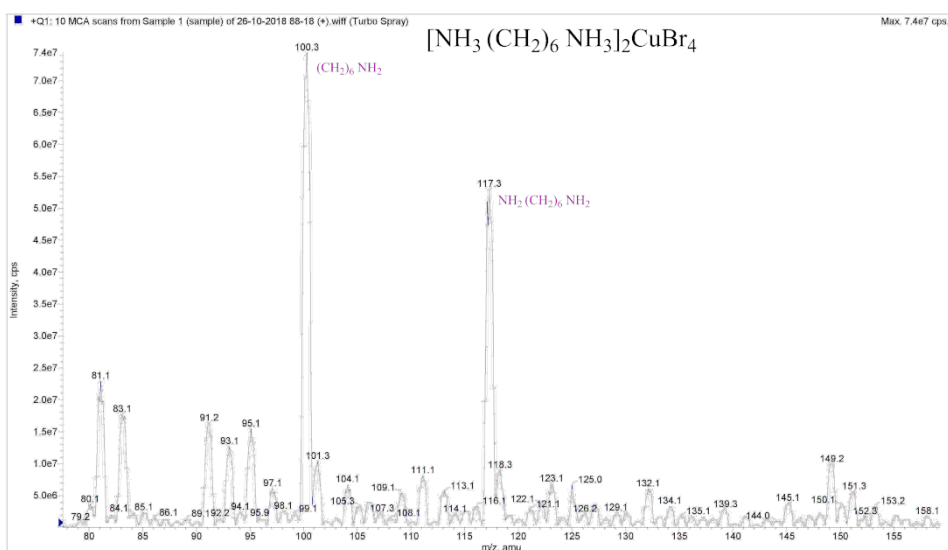
Σχήμα 6.5 Φάσμα MS για την ένωση $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuBr_4$.

Παραπάνω δίνεται το διάγραμμα της ένωσης $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuBr_4$, όπου οι κορυφές περί τα 90-92 amu αποτελούν χαρακτηριστικές κορυφές των ισοτόπων του φαινυλικού δακτυλίου.



Σχήμα 6.6 Φάσμα MS για την ένωση $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_2CuBr_4$.

Παραπάνω δίνεται το διάγραμμα της ένωσης $[\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2]_2\text{CuBr}_4$, όπου οι κορυφές περί τα 91amu αποδίδονται στις κορυφές της αμίνης $\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2$.

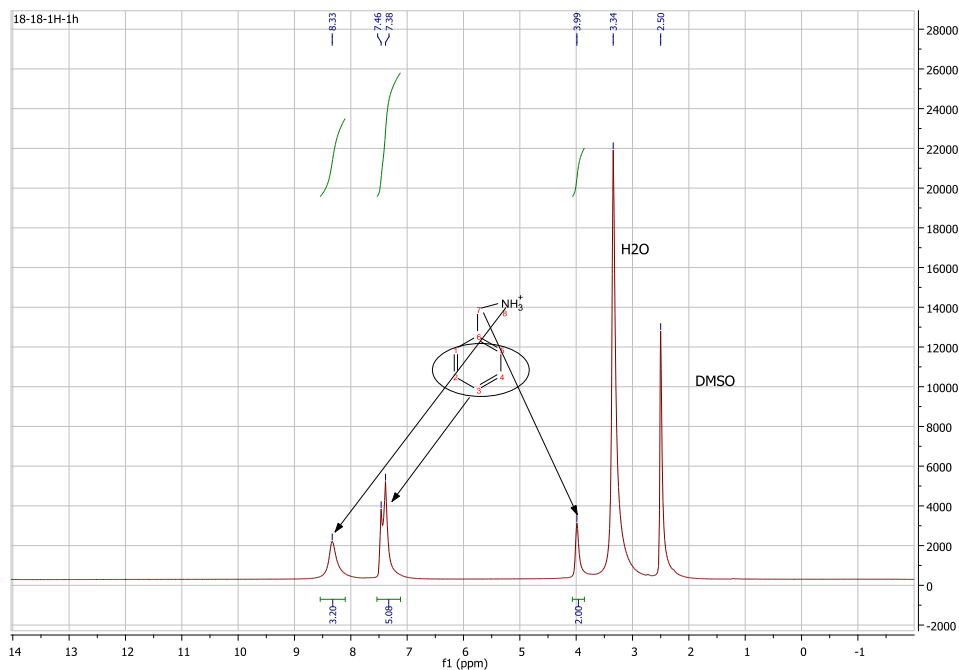


Σχήμα 6.7 Φάσμα MS για την ένωση $[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3]\text{CuBr}_4$.

Παραπάνω δίνεται το διάγραμμα της ένωσης $[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3]\text{CuBr}_4$, όπου οι κορυφές στα 100.3 amu αποδίδονται στην ύπαρξη της ένωσης $(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, ενώ στα 117.3 amu αποδίδεται στην ύπαρξη ολόκληρης της αμίνης $\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3$.

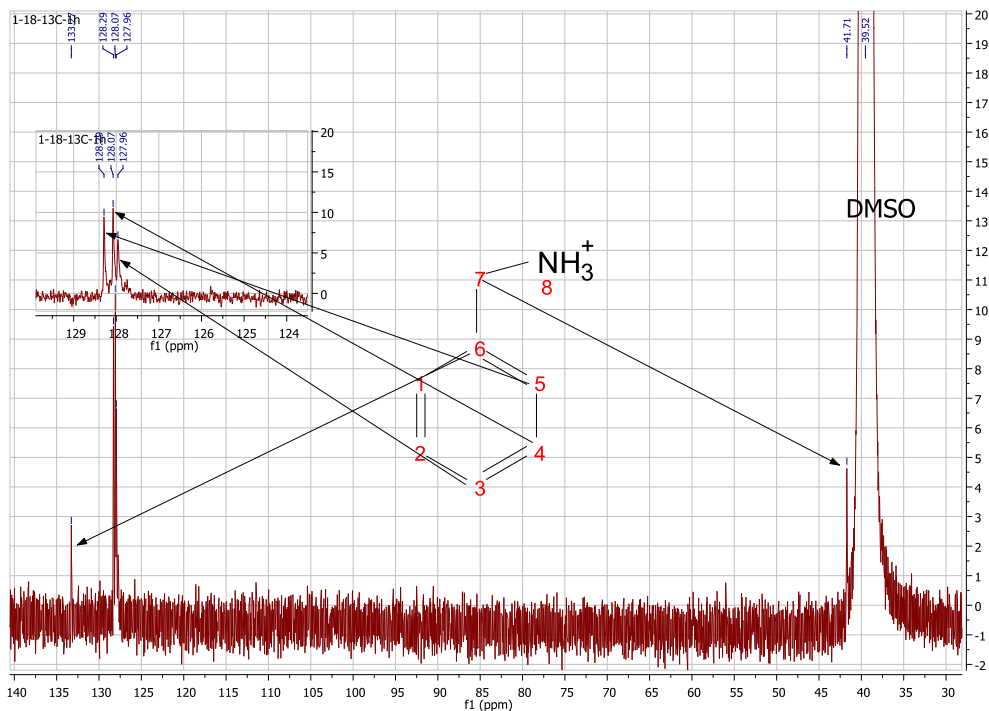
6.4 Ανάλυση NMR

Προς επιβεβαίωση και εξακρίβωση πως η αμίνη έχει την επιθυμητή μορφή, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Οι μετρήσεις έγιναν σε DMSO, ^1H και ^{13}C .



Σχήμα 6.8 Διάγραμμα NMR ^1H της αμίνης $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3$.

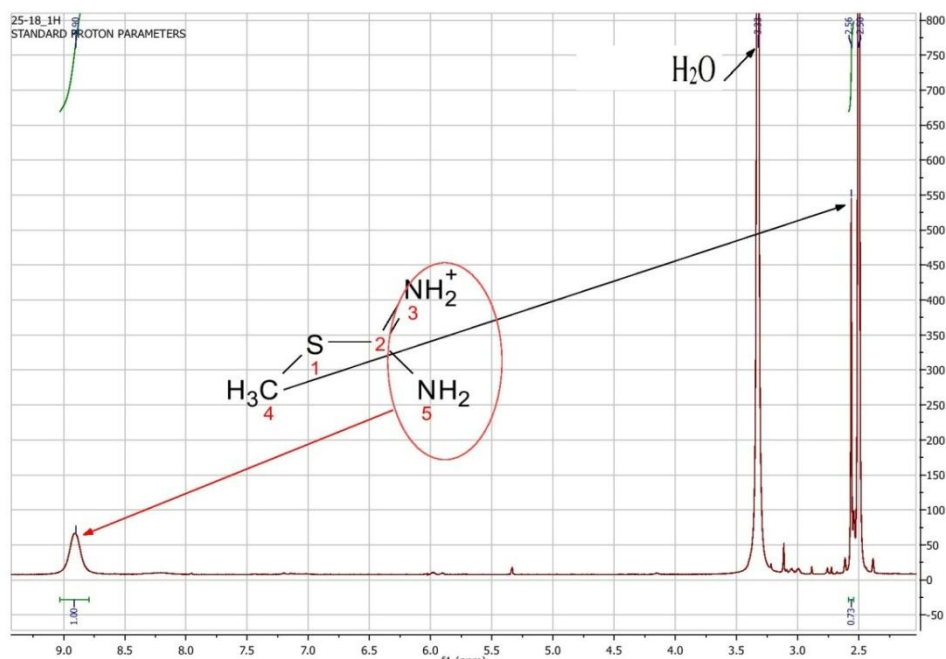
Στο παραπάνω Σχήμα 6.8, δίνεται το διάγραμμα ^1H της αμίνης $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3$. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η αμίνη έχει το πρωταρχικό της σχήμα αφού οι κορυφές στα 3.99 ppm, οι διπλές κορυφές στα 7.46 και 7.38 ppm καθώς και στα 8.33 ppm, αποτελούν χαρακτηριστικό αποτύπωμα του φαινυλίου συνδεδεμένο με μεθυλαμμόνιο.



Σχήμα 6.9 Διάγραμμα NMR ^{13}C της αμίνης $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3$.

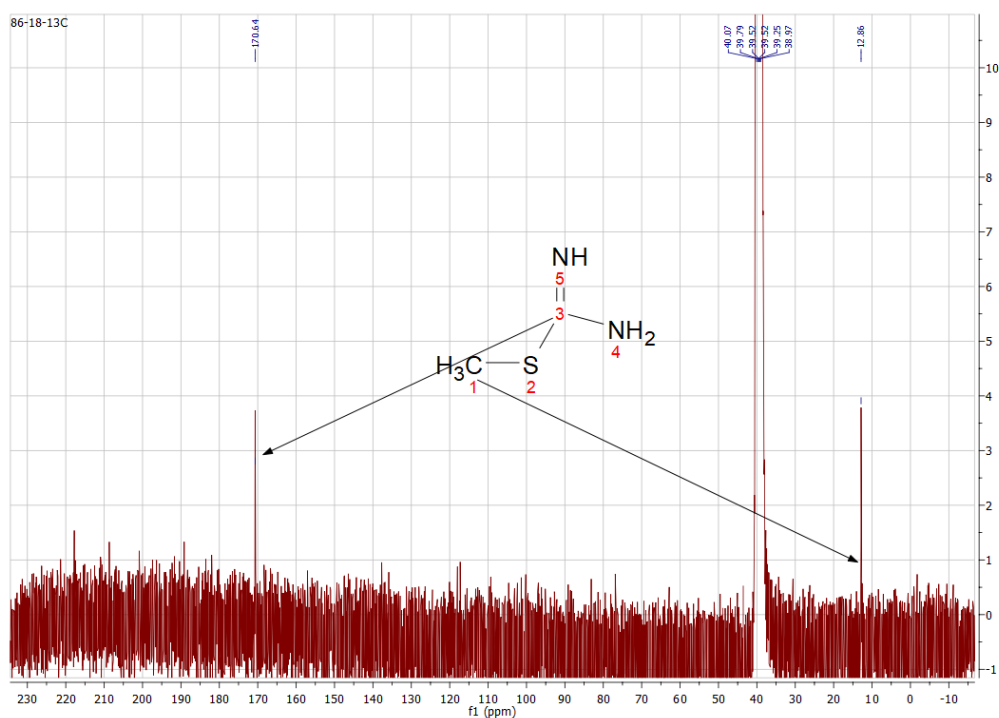
Στο Σχήμα 6.9 δίνεται το διάγραμμα ^{13}C της αμίνης $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3$. Οι πρώτες κορυφές αντιστοιχούν στον διαλύτη DMSO που χρησιμοποιήθηκε για να γίνει η μέτρηση στο NMR.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, οι κορυφές 133, 128.29-127.96 και 41.71 ppm έρχονται σε συμφωνία με την ύπαρξη της φαινυλομάδας και του μεθυλαμμωνίου.



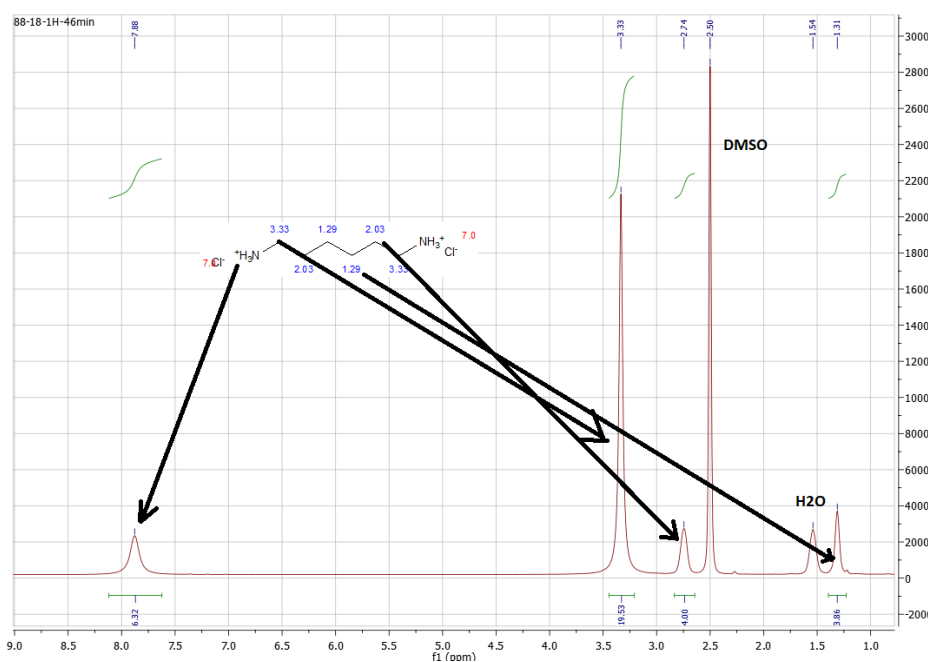
Σχήμα 6.10 Διάγραμμα NMR ^1H της αμίνης $\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2$.

Το διάγραμμα του Σχήματος 6.10 αποτυπώνει τις μετρήσεις ^1H της αμίνης $\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2$. Μπορούμε να παρατηρήσουμε μία κορυφή στα 3.23 ppm, η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη νερού μέσα στο DMSO. Επιπλέον οι κορυφές περί τα 9.05 και 2.7 ppm αποδίδονται στην ύπαρξη της αμίνης, όπως ακριβώς παρασκευάστηκε.



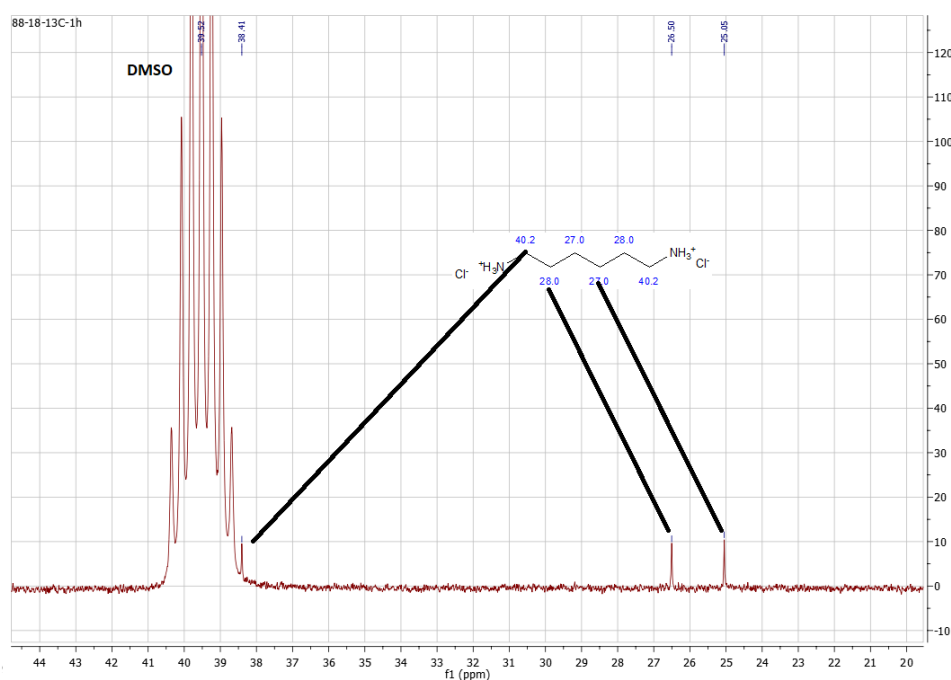
Σχήμα 6.11 Διάγραμμα NMR ^{13}C της αμίνης $\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2$.

Κατά τη μέτρηση ^{13}C , παρατηρούνται πιο εύκολα οι κορυφές. Η επταπλή κορυφή 40.07-38.97 ppm αποδίδεται στο DMSO, ενώ οι κορυφές στα 170 και 12.86 ppm στους δύο άνθρακες που υπάρχουν στην αμίνη $\text{CH}_3\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2$.



Σχήμα 6.12 Διάγραμμα NMR ^1H της αμίνης $\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3$.

Στο παραπάνω Σχήμα 6.12, δίνεται το διάγραμμα ^1H της αμίνης $\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3$. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ξανά μία κορυφή η οποία οφείλεται στην ύπαρξη του νερού στον διαλύτη στα 1.54 ppm. Η κορυφή στα 2.58 οφείλεται στον διαλύτη DMSO που χρησιμοποιήθηκε για το NMR. Η διπλή κορυφή στα 1.31 ppm καθώς και οι κορυφές στα 2.74, 3.33 και 7.88 ppm αποτελούν χαρακτηριστικό αποτύπωμα των έξι (6) CH_2 που αποτελούν την αμίνη.



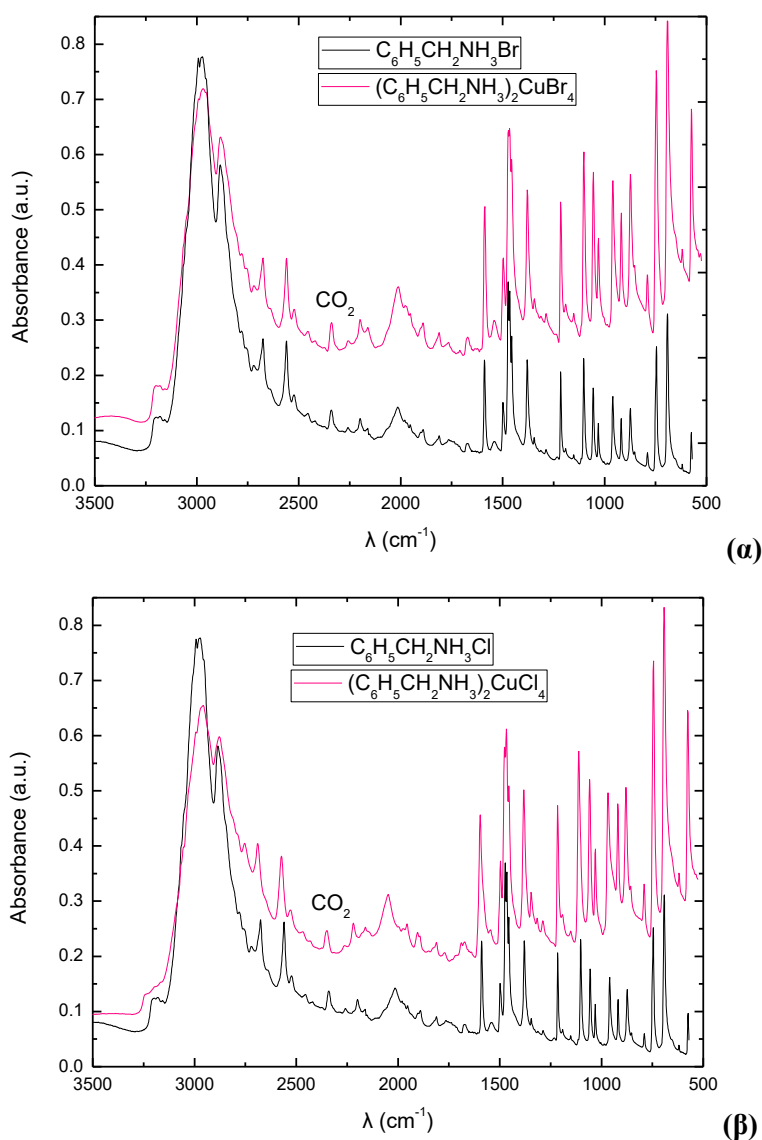
Σχήμα 6.13 Διάγραμμα NMR ^{13}C της αμίνης $\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3$.

Για το διάγραμμα ^{13}C της $\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3$ παρατηρούμε έντονη την επταπλή κορυφή του DMSO καθώς και διπλές κορυφές στα 38.41, 26.50, 25.05 ppm, οι οποίες αποδίδονται στα άτομα άνθρακα της αμίνης.

6.5 Ανάλυση FTIR-ATR

Και για τις έξι (6) ενώσεις, τα φάσματα IR παρουσιάζουν ομοιότητες με τα αντίστοιχα αμμωνιακά άλατα όπως αναμενόταν. Υπάρχουν μικρές μετατοπίσεις κυρίως στις κορυφές που σχετίζονται με το δεσμό N-H, που οφείλονται στην ύπαρξη δευτερευόντων δεσμών και κυρίως δεσμών υδρογόνου. Καθώς ο δεσμός υδρογόνου γίνεται πιο ισχυρός στις ενώσεις του Cl, οι κορυφές εμφανίζονται μετατοπισμένες σε υψηλότερες συχνότητες, έναντι των ενώσεων του Br.

6.5.1 Φάσματα FTIR-ATR για τις ενώσεις $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuX}_4$



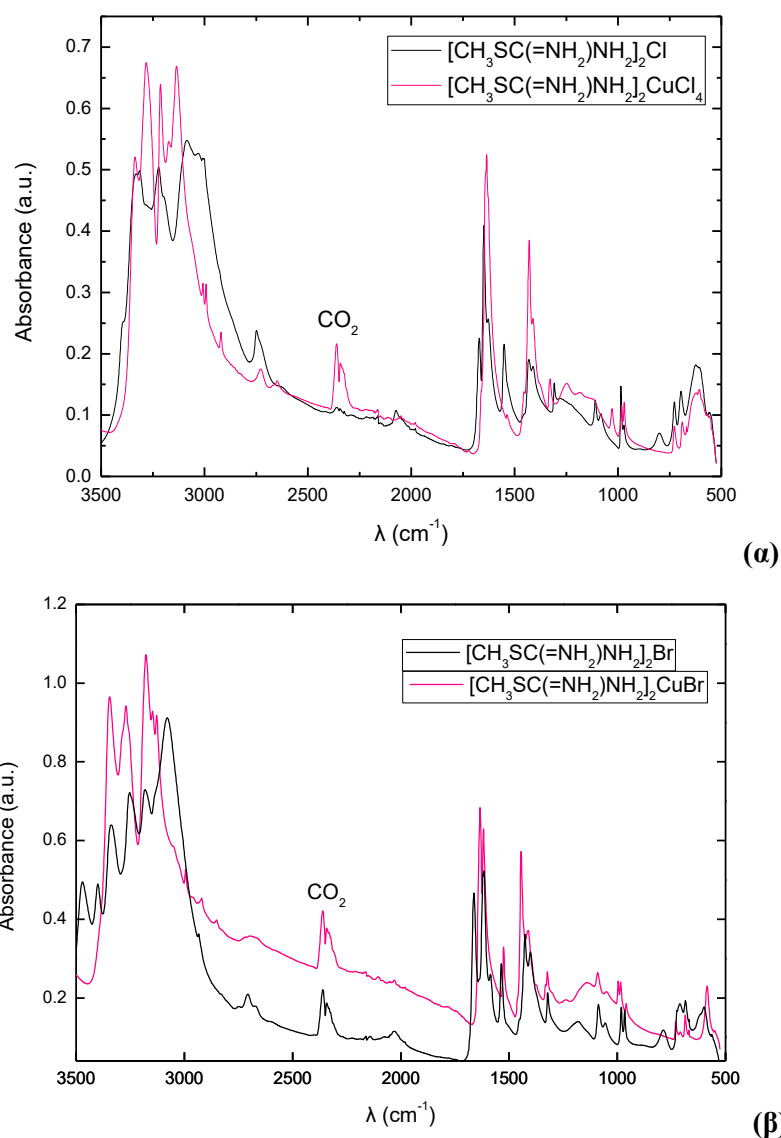
Σχήμα 6.14 Διαγράμματα FTIR για τις ενώσεις (α) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$ και (β) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$.

Δίνονται τα διαγράμματα FTIR (Σχήμα 6.14 α και 6.14 β) των $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ και $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuBr_4$ με την αντίστοιχη αμίνη τους. Συνεπώς οι κορυφές που μπορούμε να αποδώσουμε είναι:

- 1180-1360 nm πρωτοταγής αμίνη, λόγω C-N εκτατικών δονήσεων
- 2370-3380 nm $H_3^+N^-$, λόγω ασύμμετρων δονήσεων έκτασης (stretching vibrations).

6.5.2 Φάσματα FTIR-ATR για τις ενώσεις $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_2CuX_4$

Παρακάτω, δίνονται τα διαγράμματα FTIR-IR (Σχήμα 6.15 α και 6.15 β) των ενώσεων $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_2CuBr_4$ και $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_2CuCl_4$ με την εκάστοτε αμίνη, σε κοινό διάγραμμα προς σύγκριση.



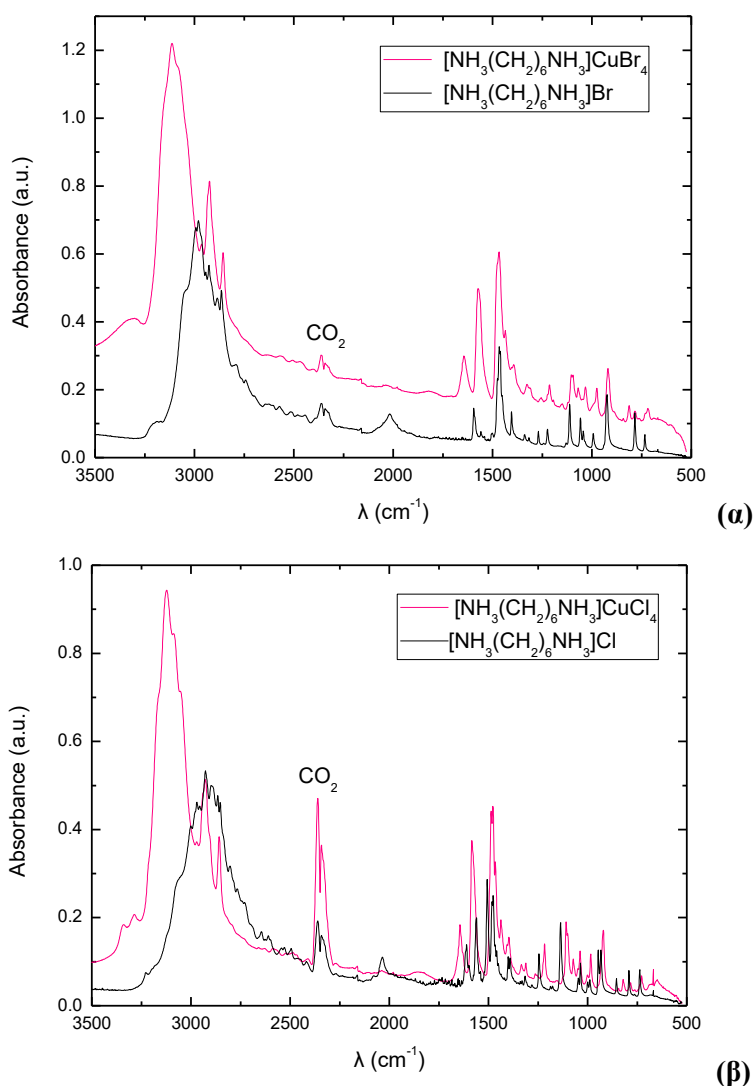
Σχήμα 6.15 Διαγράμματα FTIR για τις ενώσεις (α) $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_2CuCl_4$ και (β) $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_2CuBr_4$.

Πιο συγκεκριμένα:

- 700-900 nm CH_3 , λόγω των μεταλλικών ομάδων εξαιτίας των CH_2 δονήσεων τάσης (rocking vibrations)

- 950-1030 nm S-CH₃, λόγω C-H δονήσεων τάσης
- 1395-1474 nm >N-CH₃, λόγω C-H συμμετρικών δονήσεων παραμόρφωσης (deformation vibrations)
- 1410-1435 nm R-CH₂-S, λόγω CH₂ δονήσεων παραμόρφωσης
- 2280-3380 nm H₃⁺N-, λόγω ασύμμετρων δονήσεων έκτασης (stretching vibrations)
- 2920-2950 nm R-CH₂-S, λόγω CH₂ ασύμμετρων δονήσεων έκτασης.

6.5.3 Φάσματα FTIR-ATR για τις ενώσεις [NH₃(CH₂)₆NH₃]CuX₄



Σχήμα 6.16 Διαγράμματα FTIR για τις ενώσεις (α) [NH₃(CH₂)₆NH₃]CuBr₄ και (β) [NH₃(CH₂)₆NH₃]CuCl₄.

Δίνονται τα διαγράμματα FTIR (Σχήμα 6.16 α και 6.16β) των [NH₃(CH₂)₆NH₃]CuCl₄ και [NH₃(CH₂)₆NH₃]CuBr₄ με την αντίστοιχη αμίνη τους. Συνεπώς οι κορυφές που μπορούμε να αποδώσουμε είναι οι κάτωθι:

- 720-725 nm $-(\text{CH}_2)_n - n > 3$, λόγω των δονήσεων παραμόρφωσης του σκελετού C-C
- 950-1150 nm λόγω μονο-υποκατάστασης υδραζίδιο NH_2 δονήσεων παραμόρφωσης
- 1310-1370 nm N- CH_3
- 1440-1480 nm >CH_2 , λόγω δονήσεων κάμψης εντός πεδίου
- 1580-1650 nm RNH_2 , λόγω N-H δονήσεων παραμόρφωσης
- 2280-3380 nm H_3^+N^- , λόγω ασύμμετρων δονήσεων έκτασης (stretching vibrations).

6.6 Ανάλυση ICP-MS

Η στοιχειομετρική αναλογία των εν λόγω ενώσεων βρέθηκε με βάση το ποσοστό του χαλκού σε κάθε ένωση. Αναλυτικά οι υπολογισμοί δίνονται στον Πίνακα 6.4.

Πίνακας 6.4 Θεωρητικά αναμενόμενα και πειραματικά υπολογισθέντα ποσοστά του χαλκού σε κάθε ένωση.

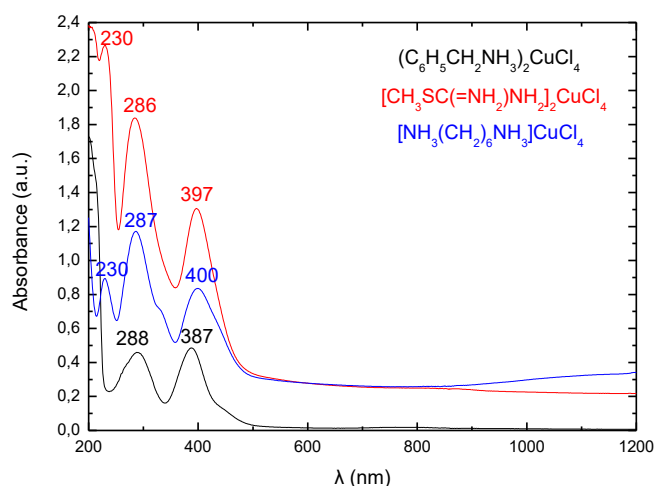
	Θεωρητικά	Πειραματικά
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$	10.60%	10.27%
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	15.07%	15.40%
$(\text{CH}_3\text{SC}=\text{NH}_2\text{NH}_2)_2\text{CuBr}_4$	11.20%	11.93%
$(\text{CH}_3\text{SC}=\text{NH}_2\text{NH}_2)_2\text{CuCl}_4$	16.31%	17.18%
$(\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$	19.64%	20.34%
$(\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3)\text{CuBr}_4$	12.67%	13.08%

Ενδεικτικά δίνονται οι μετρήσεις και η συλλογιστική πορεία για την ένωση $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$. Η ουσία έχει ενδεικτικό μοριακό τύπο $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_x\text{CuBr}_{2+x}$. Οι πιθανές αναλογίες αμίνης προς χαλκό-βρώμιο είναι είτε 1:1 [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{CuBr}_2$, MW=331.5] είτε 2:1 [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$, MW=559.5] είτε 3:1 [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\text{CuBr}_5$, MW=787.5]. Το ποσοστό του χαλκού, για κάθε πιθανή αναλογία, υπολογίζεται 19.17%, 10.60% και 8.07%, αντίστοιχα, ενώ για μεγαλύτερες αναλογίες το ποσοστό είναι ακόμα μικρότερο. Συνεπώς, η αναλογία που έρχεται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα είναι η 2:1, δηλαδή η ένωση $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$.

6.7 Ανάλυση UV-Vis

Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και ορατού (UV-Vis) καταγράφηκαν για όλες τις ουσίες με μορφή λεπτών υμενίων σε γυαλί με υπόστρωμα τιτανίας (Σχήματα 6.17 και 6.18).

6.7.1 Φάσματα UV-Vis για τις ενώσεις χλωρίου

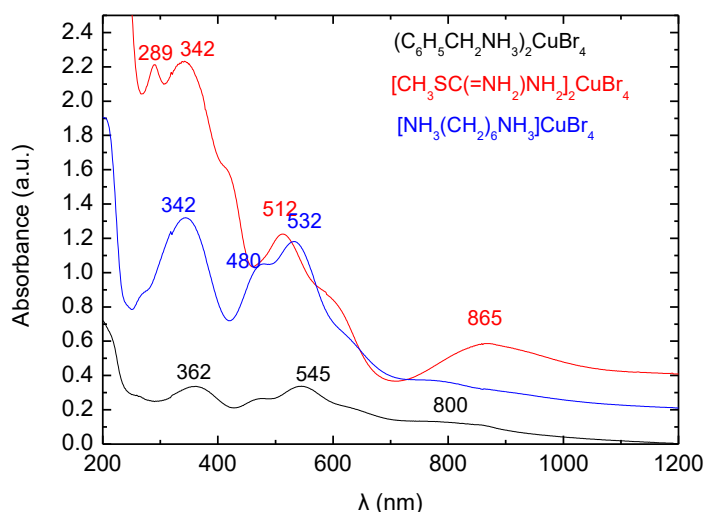


Σχήμα 6.17 Διάγραμμα UV-Vis για τις ενώσεις χαλκού-χλωρίου.

Για τις ενώσεις με Cl παρατηρούμε ομοιόμορφα φάσματα για όλες τις χρησιμοποιηθείσες αμίνες με ισχυρή απορρόφηση σε μήκη κύματος μικρότερα των 500nm. Στο φάσμα τους παρατηρούμε δύο χαρακτηριστικές κορυφές περί τα 400 και περί τα 287 nm. Το φάσμα είναι παρόμοιο με άλλες υβριδικές ενώσεις του Cu που περιέχουν $CuCl_4^{2-}$ ανιόντα (π.χ. $(C_5H_7N_2)_2CuCl_4 \cdot H_2O$) και $(C_{10}H_{21}NH_3)_2CuCl_4$). Περίπου στα 800nm παρατηρούμε μία ελαφριά κορυφή η οποία αποδίδεται στις d-d μεταβάσεις του χαλκού.

Σύμφωνα και με προηγούμενες μελέτες, οι κορυφές κοντά στα 400nm είναι χαρακτηριστικές κορυφές εξιτονίων τα οποία σχηματίζονται στο ανόργανο μέρος των ενώσεων (τετράεδρα $CuCl_4^{2-}$) ενώ οι κορυφές κοντά στα 287nm οφείλονται στο ενεργειακό χάσμα.

6.7.2 Φάσματα UV-Vis για τις ενώσεις βρωμίου



Σχήμα 6.18 Διάγραμμα UV-Vis για τις ενώσεις χαλκού-βρωμίου.

Ομοίως, για τις ενώσεις με Br παρατηρούμε ομοιόμορφα φάσματα για όλες τις χρησιμοποιηθείσες αμίνες με ισχυρή απορρόφηση σε μήκη κύματος μικρότερα των 600nm. Στο φάσμα τους, παρατηρούμε δύο χαρακτηριστικές κορυφές περί τα 480 και περί τα 300 nm, οι οποίες να οφείλονται ενδεχομένως στις μεταβάσεις ηλεκτρονίων από το βρώμιο στον

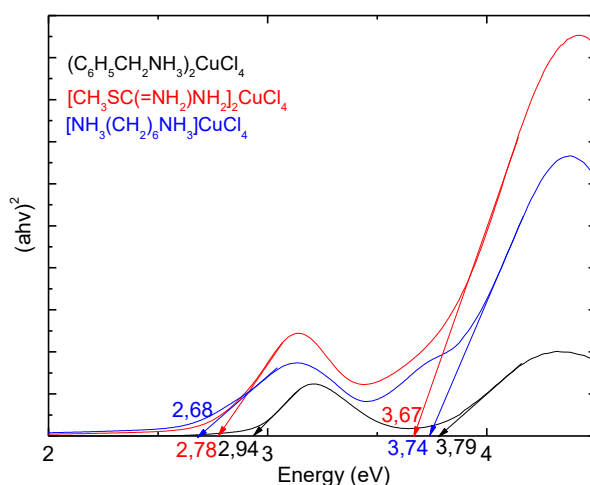
χαλκό (Ligand to metal charge transfer). Οι κορυφές κοντά στα 800nm είναι σαφώς πιο έντονες έναντι αυτών του χλωρίου και οι οποίες αποδίδονται στις *d-d* μεταβάσεις του χαλκού. Μία εξήγηση αυτού είναι πως εννοείται η παραμόρφωση Jahn-Teller και ενδεχομένως να εννοείται ο σχηματισμός οκταέδρων έναντι των υποτιθέμενων τετραέδρων των ενώσεων χαλκού-χλωρίου και συνεπώς να σχηματίζονται διαφορετικές γωνίες θ . Αύξηση της γωνίας θ υπόκειται και σε αύξηση του διαχωρισμού κρυσταλλικού πεδίου (crystal field) και συνεπώς υψηλότερη ενέργεια μετάβασης ^[60-69].

Κατά τη δημιουργία των ενώσεων Cu-Br, τα τροχιακά του βρωμίου διαχωρίζονται σε τρεις καταστάσεις. Ο τριπλός αυτός διαχωρισμός των τροχιακών αποτυπώνεται και στην ύπαρξη τριών κορυφών στα 600-400 nm και 400-200 nm, αντίστοιχα. Εν αντιθέσει, το χλώριο παρουσιάζει χαμηλότερη σύζευξη σπιν-τροχιακών και για αυτό δεν παρατηρούμε πάνω από μία κορυφές .

6.8 Ανάλυση με τη σφαίρα ολοκλήρωσης

Καθώς οι ενώσεις σχηματίζουν κρυστάλλους, για τον υπολογισμό του ενεργειακού διακένου, έγινε εναπόθεση υμενίων σε γυαλί με υπόστρωμα τιτανίας. Με βάση τα δεδομένα ανάκλασης και διαπερατότητας και με κατάλληλους υπολογισμούς, μπορούμε να σχεδιάσουμε τα διαγράμματα Tauc plot (Σχήματα 6.19 και 6.20), προς υπολογισμό του ενεργειακού διακένου ^[59].

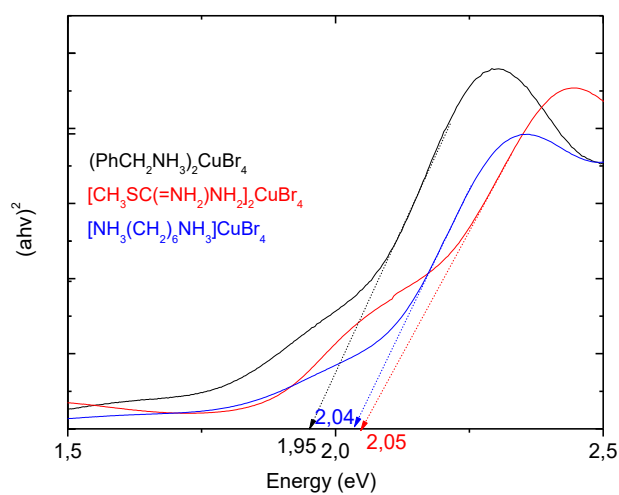
6.8.1 Tauc Plot για τις ενώσεις χλωρίου



Σχήμα 6.19 Tauc Plot για τις ενώσεις χαλκού – χλωρίου.

Με βάση τα Tauc Plots (Σχήμα 6.19), το ενεργειακό διάκενο των ενώσεων χαλκού-χλωρίου υπολογίζεται περίπου στα 3.70 eV (335 nm).

6.8.2 Tauc Plot για τις ενώσεις βρωμίου



Σχήμα 6.20 Tauc Plot για τις ενώσεις χαλκού – βρωμίου.

Το ενεργειακό διάκενο των ενώσεων χαλκού-βρωμίου υπολογίζεται περίπου στα 2.04 eV (600 nm) (Σχήμα 6.20).

7. Επισκόπηση - Συμπεράσματα

7.1 Γενική επισκόπηση

Στην παρούσα εργασία έγινε σύνθεση, μελέτη και χαρακτηρισμός υβριδικών ενώσεων του χαλκού με δομή παρόμοια αυτής των περοβσκιτών. Επιπλέον, όλες οι πρόδρομες ουσίες συντέθηκαν στο εργαστήριό μας. Παρασκευάστηκαν ενώσεις του χαλκού με διαφορετικές αμίνες, όπως φαινυλαμίνη ($C_6H_5CH_2NH_3X$), υλίδιο ($CH_3SC(=NH_2)NH_2X$) και εξανοδιαμίνη ($NH_3-(CH_2)_6-NH_3X_2$) αλλά και ενώσεις με διαφορετικά αλογόνα όπως χλώριο και βρώμιο. Συνοπτικά οι ενώσεις αυτές είναι οι: $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuBr_4$, $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$, $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_2CuBr_4$, $[CH_3SC(=NH_2)NH_2]_2CuCl_4$, $[NH_3(CH_2)_6NH_3]CuBr_4$, $[NH_3(CH_2)_6NH_3]CuCl_4$.

Για την σύνθεση των εν λόγω ενώσεων έγινε ανάμιξη σε κατάλληλη αναλογία της αμίνης με οξείδιο του χαλκού και ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το υδροχλώριο και το υδροβρώμιο. Δεν έγινε χρήση υδροϊωδίου καθώς ο δισθενής χαλκός ανάγεται σε μονοσθενή. Για τον χαρακτηρισμό των ενώσεων έγινε εναπόθεση λεπτών υμενίων αυτών σε γυαλιά με επικάλυψη από τιτανία.

Οι χαρακτηρισμοί είχαν ως κύριο ρόλο τον προσδιορισμό της μορφολογίας των κρυστάλλων καθώς και των οπτικών ιδιοτήτων τους. Για αυτό το λόγο οι μετρήσεις που έλαβαν χώρα όσον αφορά στον προσδιορισμό της δομής είναι η περίθλαση ακτίνων X, η φασματοσκοπία πυρηνικού συντονισμού, η φασματοσκοπία μάζας και επαγωγικού συζευγμένου πλάσματος και η φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Ως προς τις οπτικές ιδιότητες έγιναν μετρήσεις φασματοσκοπίας ορατού – υπεριώδους και με σφαίρα ολοκλήρωσης.

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν μπορούμε να εξαγάγουμε πολύ σημαντικά και ενδιαφέροντα συμπεράσματα.

7.2 Συμπεράσματα – Προοπτικές έρευνας

Το πρώτο συμπέρασμα που μπορούμε να εξαγάγουμε είναι ότι μπορούμε με απλή μεθοδο να συνθέσουμε υβριδικές ενώσεις χαλκού με δομή παρόμοια του περοβσκίτη και μάλιστα με πολύ χαμηλό κόστος.

Παρόλο που μέχρι τώρα έχει επιλυθεί μόνο μία δομή, αυτή που περιέχει το ιόν $CuCl_4$, υπό μορφή παραμορφωμένων τετραέδρων αναμένουμε ότι οι αντίστοιχες ενώσεις με βρώμιο θα σχηματίζουν ενωμένα οκτάεδρα. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη ακτίνα του βρωμίου έναντι του χλωρίου. Επίσης η χρήση αμινών με λιγότερα ετεροάτομα αναμένεται να βοηθήσει στη δημιουργία οκταέδρων.

Απαιτείται περαιτέρω μελέτη για να διερευνηθεί και να κατανοηθούν πλήρως οι σχέσεις μεταξύ μοριακού τύπου – δομής και φυσικών ιδιοτήτων έτσι ώστε να μπορούμε να σχεδιάζουμε νέα υλικά με επιθυμητές ιδιότητες.

8. Βιβλιογραφία

- [1] H. B. Gray, “Chemical Bonds: An Introduction to Atomic and Molecular Structure”, University Science Books, Mill Valley USA, 1994
- [2] J. Singh, «Οπτοηλεκτρονική», Εκδόσεις Τζιόλα, 2012
- [3] J. Wilson, J. Hawkes, “Optoelectronics: an introduction”, Third Edition, Prentice Hall, 1998
- [4] S. O. Kasap, “Αρχές ηλεκτρονικών υλικών και διατάξεων”, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2004
- [5] Ζ. Λοΐζος, «Γενική Χημεία, τεύχος 1: Γενικό μέρος», εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2013
- [6] Ζ. Λοΐζος, «Διαλέξεις Χημείας Ημιαγωγών», Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2014.
- [7] G. C. Papavassiliou, I. B. Koutselas, “Structural, Optical and Related Properties of Some Natural Three- and Lower-Dimensional Semiconductor Systems,” *Synth. Met.* 71, 1713 1995.
- [8] J. Zhang, X. Yang, H. Deng, K. Qiao, U. Farooq, M. Ishaq, F. Yi, H. Liu, J. Tang, H. Song, “Low-Dimensional Halide Perovskites and Their Advanced Optoelectronic Applications”, *Nano-Micro Lett.* 9:36, 2017
- [9] F. Chiarella, “Growth And Characterization Of Films Of Perovskite Based Organic-Inorganic Hybrid Materials For Electronics”, XVIIIth PhD. Course in “Technologie Innovative per Materiali, Sensori ed Imaging” Napoli, 2005
- [10] R. J. D. Tilley, “Perovskites Structure–Property Relationships”, John Wiley & Sons, Ltd 2016
- [11] W. S. Yang, B-W Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, S. Seok. “Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells.” *Science* 356 1376-1379, 2017
- [12] A. Rashid, B. M. Yusoff, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, “Recent progress in organohalide lead perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications”, *Coordination Chemistry Reviews* 373, 258–294, 2018
- [13] K. Hong, Q.t Van Le, S. Young Kim, H. Won Jang, “Low-dimensional halide perovskites: review and issues”, *J. Mater. Chem. C.*, 6, 2189-2209, 2018
- [14] P. P. Boix, S. Agarwala, T. M. Koh, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar “Perovskite Solar Cells: Beyond Methylammonium Lead Iodide”, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 898–907, 2015
- [15] A. K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, “Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects”, *Chem. Rev.*, 119, 3036–3103, 2019
- [16] H. Lin, C. Zhou, Y. Tian, T. Siegrist, B. Ma, “Low-Dimensional Organometal Halide Perovskites”, *ACS Energy Lett.*, 3, 54–62, 2018
- [17] D. B. Mitzi “Introduction: Perovskites”, *Chem. Rev.*, 119, 3033–3035, 2019
- [18] G. Giorgi, J. I. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, “Cation role in structural and electronic properties of 3D organic- inorganic halide perovskites: a DFT Analysis”, *J. Phys. Chem. C*, 118, 12176-12183, 2014
- [19] L. Liang, P. Gao, “Lead-Free Hybrid Perovskite Absorbers for Viable Application: Can We Eat the Cake and Have It too?”, *Adv. Sci.*, 5, 1700331, 2018
- [20] A. M. Elseman, A. E. Shalan, S. Sajid, M. M. Rashad, A. M. Hassan, M. Li, “Copper Substituted Lead Perovskites Materials Constructed with Different Halides for Working $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuX}_4$ Based Perovskite Solar Cells from Experimental and Theoretical View”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Just Accepted Manuscript, 2018

- [21] D. Cortecchia, H. A. Dewi, J. Yin, A. Bruno, S. Chen, T. Baikie, P. P. Boix, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, C. Soci, N. Mathews, “Lead-Free MA₂CuCl_xBr_{4-x} Hybrid Perovskites”, *Inorg. Chem.*, **55**, 1044–1052, 2016
- [22] T. Okubo, K. Himoto, K. Tanishima, S. Fukuda, Y. Noda, M. Nakayama, K. Sugimoto, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, “Crystal Structure and Band-Gap Engineering of a Semiconducting Coordination Polymer Consisting of Copper(I) Bromide and a Bridging Acceptor Ligand”, *Inorg. Chem.*, **57**, 2373–2376, 2018
- [23] J. A. Aramburu, P. García-Fernández, N. R. Mathiesen, J. M. Garcia-Lastra, M. Moreno, “Changing the Usual Interpretation of the Structure and Ground State of Cu²⁺-Layered Perovskites”, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 5071–5082, 2018
- [24] H. J. Snaith, “Present status and future prospects of perovskite photovoltaics”, *Nature Materials*, **17**, 372–376, 2018
- [25] S. Chatterjee, A. J. Pal, “Influence of metal substitution on hybrid halide perovskites: towards lead-free perovskite solar cells”, *Mater. Chem. A*, **6**, 2018
- [26] X. Y. Chin, D Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, C. Soci, *Nat. Commun.*, **6**, 7383, 3793, 2015
- [27] D. M. Fabian, J. W. Ziller, D. Solis-Ibarrab, S. Ardo “Demonstration of Photovoltaic Action and Enhanced Stability from a Quasi-Two- Dimensional Hybrid Organic–Inorganic Copper–Halide Material Incorporating Divalent Organic Groups”, *ACS Appl. Energy Mater.*, Just Accepted Manuscript, 2019
- [28] M. Roknuzzaman, C. Zhang, K. (Ken) Ostrikov, A. Du, H. Wang, L. Wang, T. Tesfamichael, “Electronic and optical properties of lead-free hybrid double perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications”, *nature scientific reports* **9**:718, 2019
- [29] N. Labhassetwar, G. Saravanan, S. K. Megarajan, N. Manwar, R. Khobragade, P. Doggali, F. Grasset, “Perovskite-type catalytic materials for environmental applications”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **16**, 036002 (13pp) 2015
- [30] J. Hwang, R. R. Rao, L. Giordano, Y. Katayama, Y. Yu, Y. Shao-Horn, “Perovskites in catalysis and electrocatalysis”, *Science* **358**, 751–756, 2017
- [31] S. A. Veldhuis, P. P. Boix, N. Yantara, M. Li, T. C. Sum, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, “Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes and Lasers”, *Adv. Mater.*, **28**, 6804–6834, 2016
- [32] A. Vassilakopoulou, D. Papadatos, I. Koutselas “Room Temperature Light emitting Diode Based on 2D Hybrid Organic – Inorganic Low Dimensional Perovskite Semiconductor” *Appl. Mater. Today*, **5**, 128-133, 2016
- [33] M. Petrovic, V. Chellappan, S. Ramakrishna, “Perovskites: Solar cells & engineering applications – materials and device developments”, *Solar Energy*, **122**, 678–699, 2015
- [34] Y. Wan-Jian, Y. Ji-Hui, J. Kang, Y. Yanb, W. Su-Huai, “Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review”, *Mater. Chem. A*, **3**, 8926, 2015
- [35] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, “Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality”, *Chem. Rev.*, **114**, 10292–10368, 2014
- [36] D. Skoog, F. Holler, S. Crouch “Αρχές ενόργανης ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη, 6^η έκδοση, 2007
- [37] T. Theophanides, “Introduction to Infrared Spectroscopy. Infrared Spectroscopy. Materials Science, Engineering and Technology.” T. Theophanides (Ed.), InTech, pp. 1-10, 2002
- [38] D. Lin-Vien et al. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, 1991.

- [39] G. Currell, *Analytical Instrumentation - Performance, Characteristics and Quality*. John Wiley & sons Ltd, England, 2007
- [40] D. Barcelo, "comprehensive analytical Chemistry, Advanced Mass Spectrometry for Food Safety and Quality", Elsevier, 2015
- [41] Κ. Μυλωνάκου Κουφουδάκη, Σ. Χαμηλάκης, Κ. Κόλλια «Παρασκευή και χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων υβριδικών (ανόργανων - οργανικών) ημιαγωγών- Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου μέσω φάσματος ανάκλασης», Εργαστηριακή άσκηση στο Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Ε.Μ.Π. 2018.
- [42] Μ. Κουή, "Μέθοδοι και Τεχνικές Ανάλυσης και Χαρακτηρισμού των Υλικών", ΕΜΠ, Αθήνα, 2005
- [43] G. A. Mousdis,*a V. Gionis,a G. C. Papavassiliou,a C. P. Raptopouloub and A. Terzisb "Preparation, structure and optical properties of $[\text{CH}_3\text{SC}(\text{NH}_2)\text{NH}_2]_3\text{PbI}_5$, $[\text{CH}_3\text{SC}(\text{NH}_2)\text{NH}_2]_4\text{Pb}_2\text{Br}_8$ and $[\text{CH}_3\text{SC}(\text{NH}_2)\text{NH}_2]_3\text{PbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{SC}(\text{NH}_2)\text{NH}_2\text{Cl}$ ", *J. Mater. Chem.*, 8(10), 2259–2262, 1998
- [44] C. P. Raptopoulou, A. Terzis, G. A. Mousdis, G. C. Papavassiliou. "Original Communications-Preparation, Structure and Optical Properties of $(\text{CH}_3\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3\text{SnI}_5$, $(\text{CH}_3\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{HSC}(\text{NH}_2)_2)_2\text{SnBr}_4$, $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3)_2\text{PbBr}_3$, and $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4\text{Pb}_3\text{I}_{10}$." *Zeitschrift fur Naturforschung B-Journal of Chemical Sciences* 57, 6 645-650, 2002
- [45] G. A. Mousdis, G. C. Papavassiliou, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, "Preparation, Structures and Optical Properties of $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]\text{BiX}_5$ (X=I, Cl) and $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]\text{SbX}_5$ (X=I, Br)", *Zeitschrift für Naturforschung B*, 53, 8, 927–932, 2014
- [46] G. A. Mousdis, G. C. Papavassiliou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, "Preparation and characterization of $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]\text{PbI}_4$ and similar compounds with a layered perovskite structure", *J. Mater. Chem.*, 10, 515-518, 2000
- [47] C. Xue-Ping, J. Ke-Jian, H. Jin-Hua, Z. Qian-Qian, S. Mei-Ju, Y. Lian-Ming, S. Yan-Lin, Z. Xue-Qin, "Cupric bromide hybrid perovskite heterojunction solar cells", *Synthetic Metals* 209, 247–250, 2016
- [48] A.Kessentini, M.Belhouchet, J.J.Suñol, Y.Abid, T.Mhiri, "Synthesis, structural, photoluminescence, vibrational and DFT investigation of the bis (4-aminopyridinium) tetrachloridocuprate (II) monohydrate", *J. Lumin.*, 149, 341–347, 2014
- [49] H. Abid, A. Samet, A. Mlayah, H. Boughzala, Y. Abid, "Temperature dependence of excitonic emission in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3 [\text{BiI}_6]$ organic-inorganic natural self assembled bimodal quantum dots", *Opt. Mat.* 73, 89-94, 2017
- [50] G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, G. Pagona, N. Karousis, M.-S.Vidali, «Room temperature enhanced blue-green, yellow-orange and red phosphorescence from some compounds of the type $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}(1\text{-naphthylmethylammonium})_2\text{Pb}_n(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_{3n+1}$ (with $n=1, 2$ and $0 \leq x \leq 1$) and related observations from similar compounds », *J. Lumin.*, 149, 287–291, 2014
- [51] G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, I. Koutselas, "Excitonic bands in the spectra of some organic-inorganic hybrid compounds based on metal halide units", *Monatsh. Chem.* 132, 113-119, 2001
- [52] A. Samet, H. Boughzala, H. Khemakhem, Y. Abid, "Synthesis, characterization and non-linear optical properties of Tetrakis(dimethylammonium) Bromide Hexabromobismuthate: $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+\}_4 \cdot \text{Br}^- \cdot [\text{BiBr}_6]^{3-}$ ", *J. Mol. Struct.* 984, 23-29, 2010
- [53] C. Hrizi, N. Chaari, Y. Abid, N. Chniba-Boudjada, S. Chaabouni," Structural characterization, vibrational and optical properties of a novel one-dimensional organic-inorganic hybrid based-iodobismuthate(III) material, $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_3]\text{BiI}_4$, *Polyhedron* 46, 41-46, 2012

- [54] T. Kawai, S. Shimanuki, "Optical Studies of (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ Single Crystals", *Phys. Status Solidi B* 177, K43-K45, 1993
- [55] W. Zhang, K. Tao, C. Ji, Z. Sun, S. Han, J. Zhang, Z. Wu, J. Luo, "(C₆H₁₃N)₂BiI₅: A One-Dimensional Lead-Free Perovskite-Derivative Photoconductive Light Absorber", *Inorg. Chem.*, 57, 4239-4243, 2018
- [56] H. Dammak, S. Triki, A. Mlayah, Y. Abid, H. Feki, "Structural, vibrational and optical properties of a new self-assembled organic-inorganic nanowire crystal (C₆H₁₄N)₂[BiBr₅]. A Density Functional Theory approach", *J. Lumin.* 166, 180-186, 2015
- [57] G. C. Anyfantis, A. Ioannou, H. Barkaoui, Y. Abid, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, G. A. Mousdis, "Hybrid halobismuthates as Prospective Light-Harvesting Materials: Synthesis, Crystal, Optical Properties and Electronic Structure", TO BE PUBLISHED
- [58] G. C. Anyfantis, N.-M. Ganotopoulos, A. Savvidou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, G. A. Mousdis, "Synthesis and characterization of new organic-inorganic hybrid compounds based on Sb, with a perovskite like structure", *Polyhedron* 151, 299-305, 2018
- [59] J. Tauc. *Mater. Res. Bull.* 3(1) (1968) 37-46
- [60] Ł. Czekanski, S. K. Hoffmann, P. Barczynski, A. Gałowska, A. Zalewska, J. Goslar, M. Ratajczak-Sitarz, A. Katrusiak. *In. Chem.* 2 (2017) 11120-11130
- [61] D. Gui, L. Ji, A. Muhammad, W. Li, W. Cai, Y. Li, X. Li, X. Wu, P. Lu "Jahn-Teller Effect on Framework Flexibility of Hybrid Organic-Inorganic Perovskites." *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (4), 751-755, 2018
- [62] 5.2: Crystal field theory, Chemistry LibreTexts, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Inorganic_Chemistry_\(Wikibook\)/Chapter_05%3A_Coordination_Chemistry_and_Crystal_Field_Theory/5.02%3A_Crystal_field_theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Inorganic_Chemistry_(Wikibook)/Chapter_05%3A_Coordination_Chemistry_and_Crystal_Field_Theory/5.02%3A_Crystal_field_theory)
- [63] 5.3: Spectrochemical series, Chemistry LibreTexts, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Inorganic_Chemistry_\(Wikibook\)/Chapter_05%3A_Coordination_Chemistry_and_Crystal_Field_Theory/5.03%3A_Spectrochemical_series#title](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Inorganic_Chemistry_(Wikibook)/Chapter_05%3A_Coordination_Chemistry_and_Crystal_Field_Theory/5.03%3A_Spectrochemical_series#title)
- [64] 5.4: π -bonding between metals and ligands, Chemistry LibreTexts, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Inorganic_Chemistry_\(Wikibook\)/Chapter_05%3A_Coordination_Chemistry_and_Crystal_Field_Theory/5.04%3A_%5C\(%5Cpi%5C\)-bonding_between_metals_and_ligands](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Inorganic_Chemistry_(Wikibook)/Chapter_05%3A_Coordination_Chemistry_and_Crystal_Field_Theory/5.04%3A_%5C(%5Cpi%5C)-bonding_between_metals_and_ligands)
- [65] 5.7: Jahn-Teller effect, Chemistry LibreTexts, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Inorganic_Chemistry_\(Wikibook\)/Chapter_05%3A_Coordination_Chemistry_and_Crystal_Field_Theory/5.07%3A_Jahn-Teller_effect](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Inorganic_Chemistry_(Wikibook)/Chapter_05%3A_Coordination_Chemistry_and_Crystal_Field_Theory/5.07%3A_Jahn-Teller_effect)
- [66] Jahn-Teller Distortions, Chemistry LibreTexts, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Inorganic_Chemistry\)/Coordination_Chemistry/Structure_and_Nomenclature_of_Coordination_Compounds/Coordination_Numbers_and_Geometry/Jahn-Teller_Distortions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Inorganic_Chemistry)/Coordination_Chemistry/Structure_and_Nomenclature_of_Coordination_Compounds/Coordination_Numbers_and_Geometry/Jahn-Teller_Distortions)
- [67] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, E. Ravera, Chapter 7 - Transition metal ions: shift and relaxation", *Applications to Metallobiomolecules and Models* 2017, Pages 175-253
- [68] The Department of Chemistry, University of the West Indies, Mona Campus, Kingston 7, Jamaica. Created and maintained by Prof. Robert J. Lancashire, Created November 2000. Links checked and/or last modified 10th September 2014. URL <http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/JahnTeller.html>

[69] M. M. Salah , M. Abouelatta, A. Shaker, K. M. Hassan, A. Saeed, “A Comprehensive Simulation Study of Hybrid Halide Perovskite Solar Cell with Copper Oxide as HTM”, *Semicond. Sci. Technol.* in press, 2019

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Μέρος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ανακοινώθηκε (προφορική παρουσίαση) στο 12^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, με τίτλο: «Υβριδικές οργανικές-ανόργανες ενώσεις του χαλκού με δομές παρόμοιες των περοβσκιτών». Το Συνέδριο πραγματοποιήθηκε στο Ευγενίδειο Ίδρυμα στην Αθήνα από 29/05/2019 έως 31/05/2019. Η εργασία περιελήφθη στα πρακτικά του συνεδρίου με κωδικό MN0026 και παρουσιάζεται παρακάτω.

**ΥΒΡΙΔΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ–ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ
ΜΕ ΔΟΜΕΣ ΠΑΡΟΜΟΙΕΣ ΤΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ**

**A. Ιωάννου^{1,2*}, Γ. Μούσδης^{2*}, Κ. Κόλλια¹, Κ. Μυλωνάκου-Κουφουδάκη¹, Β. Ψυχάρης³,
Κ. Ραπτοπούλου³**

¹Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Πολυτ/πολη Ζωγράφου, Ελλάδα

²Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Αθήνα, Ελλάδα

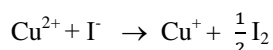
³Ε.ΚΕ.Φ.Ε Δημόκριτος, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Αγ. Παρασκευή, Ελλάδα
(*aiouannou@eie.gr, gmousdis@eie.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η σύνθεση και μελέτη υβριδικών ενώσεων του χαλκού με δομή παρόμοια με αυτή των υβριδικών περοβσκίτων του μολύβδου. Ο γενικός τύπος των παρασκευασθέντων υλικών είναι A_xCuX_y (όπου A: αμίνη και X: Br ή Cl). Μελετήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες των υλικών αυτών και κυρίως η επίδραση των αμινών και των αλογόνων τόσο στο φάσμα απορρόφησης όσο και στο ενεργειακό χάσμα. Η έρευνα είναι πρωτότυπη και στόχος της παρασκευής και της μελέτης αυτών των υλικών είναι η δυνατότητά τους να αντικαταστήσουν τους υβριδικούς περοβσκίτες του μολύβδου που παρουσιάζουν μειονεκτήματα ως προς την σταθερότητα και την τοξικότητα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι οργανικοί–ανόργανοι υβριδικοί περοβσκίτες αποτελούν μια σημαντική κατηγορία υλικών που συνδυάζουν χρήσιμες ιδιότητες τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων υλικών, εντός ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Την τελευταία δεκαετία το ερευνητικό ενδιαφέρον για τους οργανικούς–ανόργανους περοβσκίτες και ιδιαίτερα αυτών του Pb, αυξήθηκε κατακόρυφα, καθώς αποτελούν υλικά με εξαιρετικές ιδιότητες, όπως υψηλή κινητικότητα φορέων, εξαιρετική απορρόφηση φωτός και δημιουργία σταθερών εξιτονίων, ενώ έχουν χαμηλό κόστος και απλή διαδικασία παραγωγής. Αυτές οι ιδιότητες των υλικών αξιοποιήθηκαν σε φωτοβολταϊκές διατάξεις, αυξάνοντας τις αποδόσεις μέχρι 22.1%^[1], καθώς και σε μικρότερο βαθμό σε άλλες εφαρμογές, όπως φωτοδιατάξεις, τρανζίστορς κ.λ.π.^[2] Τελευταία, λόγω της τοξικότητας και της αστάθειας στην υγρασία και στην ακτινοβολία των μολυβδικών περοβσκίτων, γίνονται έρευνες για την αντικατάστασή του με παρόμοιες υβριδικές ενώσεις. Το δισθενές κατιόν του χαλκού (Cu^{2+}) θεωρείται πιθανός αντικαταστάτης του Pb^{2+} λόγω της σταθερότητάς του και του υψηλού συντελεστή απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. Υπάρχουν όμως και σημαντικά μειονεκτήματα. Σύμφωνα με τον παράγοντα ανοχής Goldschmidt^[3], ο περοβσκίτης με βάση Cu μπορεί να σχηματίσει μόνο 2D δομές λόγω της μικρότερης ακτίνας του κατιόντος Cu^{2+} . Επιπλέον, λόγω της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μεταξύ Cu^{2+} και I^- , δεν μπορεί να σχηματιστεί περοβσκίτης ιωδιούχου δισθενούς χαλκού καθώς πραγματοποιείται η αντίδραση:



Η ένωση $(CH_3NH_3)_2CuCl_2Br_2$ με 2D δομή έχει χρησιμοποιηθεί σε φωτοβολταϊκές διατάξεις αντί του $CH_3NH_3PbI_3$ με επιτυχία αλλά με μικρή μέχρι στιγμής απόδοση^[4]. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα πρώτα αποτελέσματα της σύνθεσης και των οπτικών ιδιοτήτων υβριδικών ενώσεων του χαλκού με δομή που μοιάζει με αυτή των υβριδικών περοβσκίτων, με στόχο την αντικατάστασή του μολύβδου σε φωτοβολταϊκές και άλλες εφαρμογές.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σύνθεση ενώσεων χαλκού

$(C_6H_5CH_2NH_3)_xCuBr_{2+x}$: 79.5 mg CuO (1 mmol) και 0.376 g $C_6H_5CH_2NH_3Br$ (2 mmol) διαλύθηκαν σε 5 mL διαλύματος HBr (48 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε υπό αναρροή για 1 h. Στη συνέχεια, αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο όπου σχηματίστηκαν κοκκινόμαυροι κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 h για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HBr (σημείο τήξεως: 195 °C).

$(C_6H_5CH_2NH_3)_xCuCl_{2+x}$: 79.5 mg CuO (1 mmol) και 0.287 g $C_6H_5CH_2NH_3Cl$ (2 mmol) διαλύθηκαν σε 8 mL διαλύματος HCl (37 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε υπό αναρροή για 1 h. Στη συνέχεια, αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο όπου σχηματίστηκαν

κίτρινοι κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 h για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HCl (σημείο τήξεως: 240 °C).

[CH₃SC(=NH₂)NH₂]_xCuBr_{2+2x}: 79.5 mg CuO (1 mmol) και 0.376 g C₆H₅CH₂NH₃Br (2 mmol) διαλύθηκαν σε 5 mL διαλύματος HBr (48 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε υπό αναρροή για 1 h. Ακολούθως, αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο όπου σχηματίστηκαν μαύροι κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 h για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HBr. (σημείο τήξεως: 195 °C).

[CH₃SC(=NH₂)NH₂]_xCuCl_{2+2x}: 79.5 mg CuO (1 mmol) και 0.342 g [CH₃SC(=NH₂)NH₂]Cl (2 mmol) διαλύθηκαν σε 10 ml διαλύματος HCl (37 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε υπό αναρροή για 1 h. Στη συνέχεια, αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 48 h έτσι ώστε να εξατμιστεί. Λήφθηκαν στερεά και διαλύθηκαν σε ακετονιτρίλιο (CH₃CN), θερμάνθηκαν υπό ανάδευση μέχρι αλλαγή χρώματος και τέλος σφραγίστηκαν και αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 h για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HCl (σημείο τήξεως: 105 °C).

[NH₃-(CH₂)₆-NH₃]_xCuBr_{2+2x}: 79.5 mg CuO (1 mmol) και 0.284 g NH₃-(CH₂)₆-NH₃Br₂ (1 mmol) διαλύθηκαν σε 5 mL διαλύματος HBr (48 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε υπό αναρροή για 1 h. Στη συνέχεια, αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο όπου σχηματίστηκαν κοκκινόμαυροι κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 h για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HBr (σημείο τήξεως: 205 °C).

[NH₃-(CH₂)₆-NH₃]_xCuCl_{2+2x}: 79.5 mg CuO (1 mmol) και 0.195 g NH₃-(CH₂)₆-NH₃Cl₂ (1 mmol) διαλύθηκαν σε 5 mL διαλύματος HCl (37 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε υπό αναρροή για 1 h. Ακολούθως, αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο όπου σχηματίστηκαν κίτρινοι κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 h για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HCl (σημείο τήξεως: 247 °C).

Η παρουσία της αμίνης στο τελικό προϊόν επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), φασματοσκοπία υπερύθρου με σχηματισμό Fourier (FTIR) και φασματοσκοπία μάζας, ενώ η παρουσία Cu και αλογόνου με φασματοσκοπία μάζας. Αναμένονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό του μοριακού τύπου καθώς και αυτά της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης για την εξακρίβωση της δομής.

Κατασκευή λεπτών υμενίων

Για να χαρακτηριστούν τα δείγματα με ορισμένες τεχνικές φασματοσκοπίας, απαραίτητη είναι η εναπόθεση λεπτών υμενίων των κρυστάλλων επάνω σε γυαλί. Τα λεπτά υμένια παρασκευάστηκαν επάνω σε γυάλινες πλάκες διαστάσεων 2.5cm×2.5cm. Οι πλάκες καθαρίστηκαν ως ακολούθως: Τοποθετήθηκαν σε χρωμοθευικό οξύ για 24 h και στην συνέχεια, αφού ξεπλύθηκαν με αποσταγμένο νερό, φυλάχτηκαν σε δοχείο με προπανόλη.

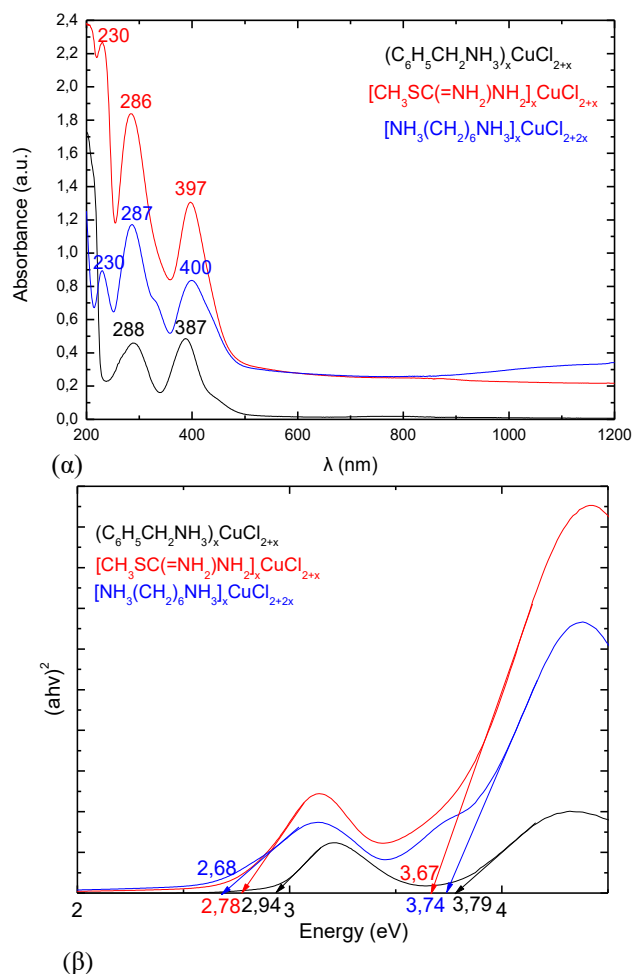
Χρησιμοποιήθηκε ως τεχνική εναπόθεσης η spin coating. Τα λεπτά υμένια που παρασκευάστηκαν δεν ήταν ομοιόμορφα λόγω της υδροφοβίας του γυαλιού. Για αυτό το λόγο, με τη βοήθεια της τεχνικής sol-gel επικαλύφθηκαν με ένα λεπτό στρώμα TiO₂ χρησιμοποιώντας το ακόλουθο διάλυμα: Σε 30 mL ισοπροπανόλης προσθέτουμε 0.14 mL πυκνό νιτρικό οξύ και 0.18 mL H₂O. Το διάλυμα αναδεύεται καλά και στη συνέχεια προστίθενται αργά, υπό ανάδευση, 3 mL τετραϊσοπροποξυτιτάνιο.

Το διάλυμα σφραγίζεται και αναδεύεται για 1 h. Έπειτα, τοποθετούνται στη συσκευή «spin coater» και υπό ατμόσφαιρα αζώτου φυγοκεντρώνται στις 3000 c/min για 30 s και στις 500 c/min για 10 s. Κατόπιν, τοποθετούνται σε θερμαινόμενη πλάκα στους 300 °C για 30 min και τέλος σε φούρνο στους 500 °C για 1 h.

Για την παρασκευή διαλυμάτων των ουσιών, διαλύονται 80 mg σε 1 mL ακετονιτρίλιο ή αιθανόλη. Τα λεπτά υμένια των ενώσεων χαλκού δημιουργούνται με τη μέθοδο της επικάλυψης. Καλύπτεται η επιφάνεια του γυαλιού με το διάλυμα και το δείγμα υπόκειται σε φυγοκέντρηση στις 1000 c/min με επιτάχυνση 540 c/min και υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Τέλος, τα δείγματα τοποθετούνται σε θερμαινόμενη πλάκα στους 80 °C για 5 min. Για ορισμένα δείγματα χρειάζεται με μία δεύτερη επικάλυψη με τις ίδιες συνθήκες.

ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

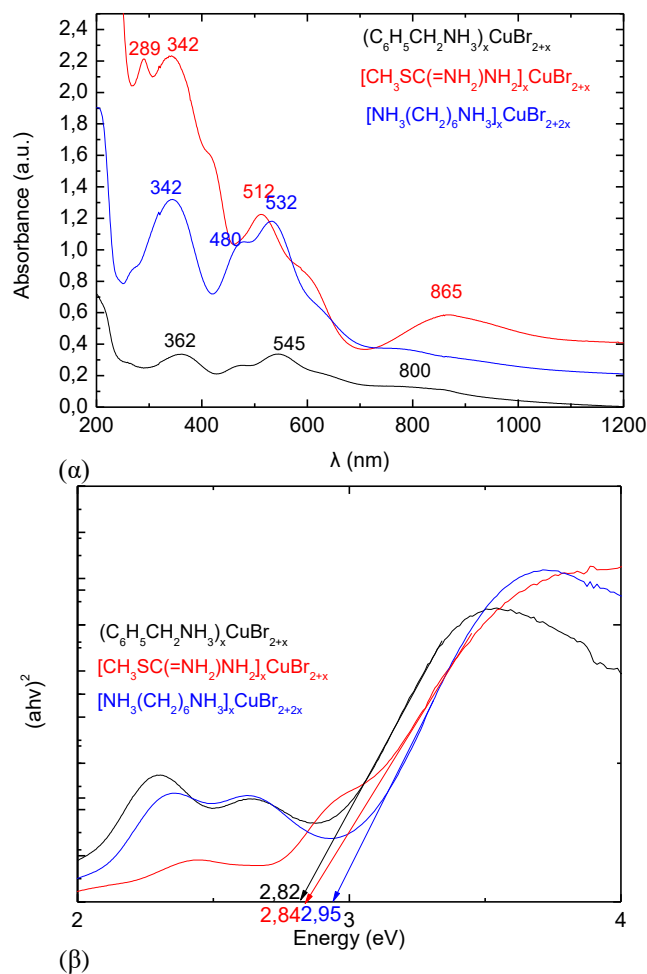
Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και ορατού (UV-Vis) καταγράφηκαν για όλες τις ουσίες με μορφή λεπτών υμενίων σε γυαλί με υπόστρωμα τιτανίας.



Σχήμα 1. Διαγράμματα (a) UV-Vis και (b) Tauc Plots, των ενώσεων χαλκού – χλωρίου.

Για τις ενώσεις με Cl παρατηρεί κανείς ομοιόμορφα φάσματα για όλες τις χρησιμοποιηθείσες αμίνες, με ισχυρή απορρόφηση σε μήκη κύματος μικρότερα των 500nm. Στο φάσμα τους φαίνονται δύο (2) χαρακτηριστικές κορυφές περί τα 400 και περί τα 287 nm. Το φάσμα είναι παρόμοιο με άλλες υβριδικές ενώσεις του Cu που περιέχουν $CuCl_4^{2-}$ ανιόντα (π.χ. $(C_5H_7N_2)_2CuCl_4 \cdot H_2O$)^[5] και $(C_{10}H_{21}NH_3)_2CuCl_4$)^[6]. Στα 800nm περίπου υπάρχει μία ελαφριά κορυφή η οποία αποδίδεται στις d-d μεταβάσεις του χαλκού^[4].

Σύμφωνα και με προηγούμενες μελέτες^[5], οι κορυφές κοντά στα 400nm είναι χαρακτηριστικές κορυφές εξιτονίων τα οποία σχηματίζονται στο ανόργανο μέρος των ενώσεων (τετράεδρα $CuCl_4^{2-}$) ενώ οι κορυφές κοντά στα 287nm οφείλονται στο ενεργειακό χάσμα. Με βάση τα Tauc Plots^[7], το ενεργειακό διάκενο των ενώσεων χαλκού-χλωρίου υπολογίζεται περίπου στα 3.70 eV (335 nm). Μία βασική πληροφορία που εξάγεται είναι πως η αμίνη δεν επηρεάζει σημαντικά το ενεργειακό διάκενο των παραγόμενων ενώσεων.



Σχήμα 2. Διαγράμματα (a) UV-Vis και (b) Tauc Plots, των ενώσεων χαλκού – βρωμίου.

Ομοίως, για τις ενώσεις με Br παρατηρούνται ομοιόμορφα φάσματα για όλες τις χρησιμοποιηθείσες αμίνες με ισχυρή απορρόφηση σε μήκη κύματος μικρότερα των 600nm. Στο φάσμα τους, διακρίνονται δύο χαρακτηριστικές κορυφές περί τα 480 και περί τα 300 nm, οι οποίες οφείλονται ενδεχομένως στις μεταβάσεις ηλεκτρονίων από το βρώμιο στον χαλκό (Ligand to metal charge transfer) ^[8]. Οι κορυφές κοντά στα 800nm είναι σαφώς πιο έντονες έναντι αυτών του χλωρίου και αποδίδονται στις d-d μεταβάσεις του χαλκού ^[7-9]. Μία εξήγηση αυτού είναι πως ευνοείται η παραμόρφωση Jahn-Teller ^[9-11] και ενδεχομένως να ευνοείται ο σχηματισμός οκταέδρων έναντι των υποτιθέμενων τετραέδρων των ενώσεων χαλκού-χλωρίου και συνεπώς να σχηματίζονται διαφορετικές γωνίες θ . Αύξηση της γωνίας θ υπόκειται και σε αύξηση του διαχωρισμού κρυσταλλικού πεδίου (crystal field) και συνεπώς υψηλότερη ενέργεια μετάβασης ^[10,11].

Το ενεργειακό διάκενο των ενώσεων χαλκού-βρωμίου υπολογίζεται στα 2.8 eV (442 nm) όπου για ακόμη μία φορά διαπιστώνεται πως η αμίνη δεν διαδραματίζει καταλυτικό παράγοντα στην τιμή του ^[10].

Κατά τη δημιουργία των ενώσεων Cu-Br, τα τροχιακά του βρωμίου διαχωρίζονται σε τρεις καταστάσεις. Ο τριπλός αυτός διαχωρισμός των τροχιακών αποτυπώνεται και στην ύπαρξη τριών κορυφών στα 600-400 nm και 400-200 nm, αντίστοιχα. Εν αντιθέσει, το χλώριο παρουσιάζει χαμηλότερη σύζευξη σπιν-τροχιακών και για αυτό το λόγο δεν παρατηρούνται πάνω από μία κορυφές ^[10,11].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα πρώτα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι παρασκευασθείσες ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις αντί των υβριδικών περοβσκιτών του Pb. Ιδιαίτερα οι ενώσεις με Br που παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση σε μεγάλο μέρος του οπτικού φάσματος έχουν τη δυνατότητα να

χρησιμοποιηθούν σε φωτοβολταϊκές διατάξεις.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα χρηματοδοτήθηκε από το πρόγραμμα του ERANET-MED-ENERG-11-132 “HYDROSOL”, μέσω της Ελληνικής Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας (MIST3ΕΡΑ-00029), της Πράξης Επιχορήγησης Ελληνικών φορέων που συμμετείχαν επιτυχώς σε Κοινές Προκηρύξεις Υποβολής Προτάσεων των Ευρωπαϊκών Δικτύων ERA NETS» και κωδικό Τ3ΕΡΑ-00029 χρηματοδοτούμενο από το εκτελεστικό πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» (NSRF 2014-2020) και συγχρηματοδοτούμενο από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Κεφάλαιο Ανάπτυξης Ευρωπαϊκής Περιφέρειας).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] W. S. Yang, B-W Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, S. Seok. *Science* 356 (2017) 1376-1379.
- [2] W. Zhang, G. E. Eperon, H. J. Snaith, *Nat. En.* 1 (2016).
- [3] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* 21 (1926) 477-485.
- [4] D. Cortecchia, H. A. Dewi, J. Yin, A. Bruno, S. Chen, T. Baikie, P. P. Boix, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, C. Soci and N. Mathews. *In. Chem.* 55 (2016) 1044-1052.
- [5] A. Kessentini, M. Belhouchet, J. J. Suñol, Y. Abid, T. Mhiri. *J. Lumin.* 149 (2014) 341-347.
- [6] W. Wang, X. Chen, S. Efrima *Chem. Mater.* 11 (1999) 1883.
- [7] J. Tauc. *Mater. Res. Bull.* 3(1) (1968) 37-46.
- [8] Ł. Czekanski, S. K. Hoffmann, P. Barczynski, A. Ga, sowska, A. Zalewska, J. Goslar, M. Ratajczak-Sitarz, A. Katrusiak. *In. Chem.* 2 (2017) 11120-11130.
- [9] D. Gui, L. Ji, A. Muhammad, W. Li, W. Cai, Y. Li, X. Li, X. Wu, P. Lu. *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (4) (2018) 751-755.
- [10] R. J. D. Tilley, “Perovskites Structure property-Relationships”, Wiley (2016).
- [11] R. Valiente, F. Rodriguez. *J. Phys. Condens. Matter* 10 (1998) 9525-9354.