Uniwersytet Jagielloński

Wydział Chemii

UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Badanie wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na właściwości wybranych jodków i trójjodków.

Mgr Ewelina Wlaźlak

Promotor: prof. dr hab. Konrad Szaciłowski
Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH

Promotor pomocniczy: dr Joanna Kuncewicz
Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Kraków 2019

Dość pobieżnie dotąd scharakteryzowane hybrydowe organiczno-nieorganiczne półprzewodniki są interesującą grupą materiałów o potencjalnym zastosowaniu w elektronice, fotokatalizie, fotowoltaice, optoelektronice i pokrewnych dziedzinach badań. Siła oddziaływań obecnych w strukturze krystalicznej znajduje odzwierciedlenie w strukturze elektronowej, co można zaobserwować analizując dystrybucję gęstości stanów elektronowych poszczególnych materiałów. Silne oddziaływania (kowalencyjne i jonowe) w półprzewodnikach nieorganicznych pozwalają na tworzenie się ciągłych pasm w strukturze elektronowej. Po drugiej stronie stoją półprzewodniki czysto organiczne których, właściwości zależą w głównej mierze od słabych oddziaływań międzycząsteczkowych. Dużo słabsze oddziaływania van der Waalsa, wiązania wodorowe i oddziaływania typu π prowadzą do powstania wąskich pasm energetycznych. W przypadku półprzewodników hybrydowych oba przypadki są możliwe, a przewaga słabych lub silnych oddziaływań w strukturze krystalicznej determinuje właściwości materiału. Półprzewodniki hybrydowe reprezentowane są w niniejszej pracy przez tetrajodkowe kompleksy cyny z ligandami organicznymi ($[SnI_4\{(C_6H_5)_3PO\}_2]$, $[SnI_4\{(C_6H_5)_2SO\}_2]$ oraz $[SnI_4(C_5H_5NO)_2]$). Obecny w nich atom jodu charakteryzuje się dużym promieniem oraz polaryzowalnością, co sprzyja tworzeniu się słabszych wiązań i oddziaływań międzycząsteczkowych. W przypadku tych kompleksów główną rolę odgrywają oddziaływania wodorowe z atomami jodu łączące fragmenty organiczne i nieorganiczne sąsiadujących cząsteczek.

Im słabsze oddziaływania międzycząsteczkowe w strukturze krystalicznej tym dyskretniejsza struktura pasmowa i bardziej płaskie pasma w strukturze elektronowej. Jeśli oddziaływania te są odpowiednio słabe może dojść do powstania przypadku granicznego, w którym materiał może zostać sklasyfikowany jako izolator posiadający jednak jeszcze pewne cechy półprzewodnika. Przykładami tego typu materiałów są opisane w rozprawie organiczne sole trójjodkowe o dużych kationach organicznych. W ich strukturze krystalicznej brak silnych oddziaływań międzycząsteczkowych, a liniowo ułożone aniony I_3^- są otoczone przez kationy zawierające liczne podstawniki aromatyczne. Mimo niewielkiej siły oddziaływania pomiędzy anionami trójjodkowymi orbitale atomów jodu budują zarówno krawędzie pasm walencyjnych jak i przewodnictwa. Inne słabe oddziaływania obecne w strukturze to oddziaływania wodorowe CH···I (w większości przypadków odległości H···I są zbyt duże aby nazywać je wiązaniami). Mimo niewielkiej mobilności nośników ładunku materiały te wydajnie generują fotoprądy w zakresie promieniowania ultrafioletowego, ponieważ zachodzi wówczas wzbudzenie elektronów do wyższych pasm przewodnictwa, na które składają się orbitale atomów węgla.

Materiałem opierającym się głównie na silnych wiązaniach kowalencyjnych jest jodek ołowiu(II) – półprzewodnik szeroko opisany w literaturze. Głównym aspektem poruszanym w rozprawie jest tworzenie złącza Schottky'ego przez halogenki ołowiu(II) w kontakcie z powierzchnią niektórych metali. Stany powierzchniowe prowadzące do powstania bariery Schottky'ego mogą mieć swoje źródła w chemisorpcji cząsteczek półprzewodnika na powierzchni metalu, co może równocześnie powodować tzw. „pillow effect" przejawiający się redukcją pracy wyjścia metalu. Innym istotnym źródłem stanów powierzchniowych jest nakładanie się funkcji elektronowej metalu na stany obecne w przerwie energetycznej półprzewodnika wynikające ze skończonych rozmiarów kryształów. Niesymetryczne zapełnianie i opróżnianie stanów powierzchniowych obecnych na złączu PbI_2|Cu zostało wykorzystane do zbudowania memrystora – elementu, który w wyniku przepływu ładunku zmienia swój opór. W pracy oprócz analizy mechanizmu działania tego urządzenia pokazano podobieństwo zbudowanego memrystora do synapsy oraz zastosowanie memrystora do prostej analizy sygnału.

Opisany w pracy memrystor bazujący na złączu PbI_2|Cu został wbudowany w układ rezerwuarowy – podtyp sieci neuronowej. Pozwoliło to na wykonanie prostych obliczeń, tj. na klasyfikację sygnałów ze względu na ich amplitudę. Innym zjawiskiem zaobserwowanym w tym układzie jest metaplastyczność. Efekt ten przejawia się jako zmiana podstawowych właściwości urządzenia ze względu na jego historię (tj. dłuższą ekspozycję na dodatni potencjał i związany z nim przepływ ładunku) i jest możliwy dzięki tworzeniu się dodatkowych oddziaływań pomiędzy metalem a półprzewodnikiem, które zmieniają opór takiego złącza. Źródłem tych nowych oddziaływań może być utlenianie atomów miedzi, które następnie mogą utworzyć wiązanie z obecnymi na powierzchni PbI_2 atomami jodu. Działanie całego układu sprowadza się więc do oddziaływań powierzchni halogenku ołowiu(II) z powierzchnią metalu.

W skład rozprawy wchodzi pięć publikacji poświęconych różnym aspektom fizykochemii półprzewodników oraz przetwarzaniu informacji. Trzy z tych publikacji koncentrują się na oddziaływaniach występujących w strukturach krystalicznych związków lub na granicy półprzewodnik/metal. Poddawane analizie związki różnią się znacząco składem i budową: 1) organiczne sole trójjodkowe oprócz anionu I_3^- zawierają duże kationy organiczne zawierające trzy lub sześć pierścieni aromatycznych; 2) jodkowe kompleksy cyny(IV) mają budowę molekularną a atom jodu jest związany jednym wiązaniem kowalencyjnym z atomem cyny; 3) jodek ołowiu(II) ma budowę warstwową, w której atom jodu ma rolę mostka łączącego sąsiednie atomy ołowiu. Odmienność przedstawionych

struktur pozwala na prześledzenie różnorodnych oddziaływań – od silnych wiązań kowalencyjnych, jonowych przez słabsze π-π, wodorowe lub halogenowe, na oddziaływaniach van der Waalsa kończąc. Artykuły opisujące właściwości kompleksów SnI_4 oraz soli trójjodkowych skupiają się na wpływie oddziaływania poszczególnych fragmentów struktury krystalicznej na strukturę elektronową, przewodnictwo, przerwę energetyczna, mobilność i koncentrację nośników ładunku, typ domieszkowania oraz potencjały krawędzi pasm. W publikacjach tych wykazane jest, że słabsze oddziaływania obecne w strukturze w dużych ilościach potrafią mieć dominujący wpływ na strukturę elektronową związku. Wyciągnięte wnioski poparte są między innymi pomiarami spektroktroskopowymi oraz obliczeniami teoretycznymi. W tych dwóch publikacjach zaprezentowano cztery nowe związki: $[(C_6H_5CH_2)_3NO]_2H^+I_3^-$, $(C_6H_5CH_2)_3NH^+I_3^- \cdot C_6H_5CH_3$, $[SnI_4\{(C_6H_5)_2SO\}_2]$ i $[SnI_4(C_5H_5NO)_2]$ o nieopisanych wcześniej strukturach krystalicznych. Z kolei publikacja skupiająca się na urządzeniu zbudowanym na bazie PbI_2 opisuje oddziaływania tego materiału z powierzchnią różnych metali (Au, Pt, Cu, Ag i Al) oraz wyjaśnia wpływ tego oddziaływania na barierę Schottky'ego, odpowiedzialną za działanie tego urządzenia. Rozprawę uzupełniają dwie prace przeglądowe, które dopełniają dwa nurty podjęte w pracy: pierwszy dotyczący analizy właściwości konkretnej grupy półprzewodników (chalkohalogenków) oraz drugi związany z budowaniem urządzeń na podstawie materiałów półprzewodnikowych i wykorzystaniem ich w bardziej skomplikowanych układach. W pierwszym przeglądzie nakreślono jak w obrębie jednej grupy związków – chalkohalogenków o stechiometrii MQX (gdzie: M = As, Sb, lub Bi; B = Se, S lub O; X = F, Cl, Br lub I) – zmiany polegające na wymianie atomu fluorowca lub stosunku atomów w cząsteczce wpływa na strukturę związku. W pracy tej zebrano informacje o strukturach różniących się między sobą jedynie atomem M, Q lub X, a także opisano cechy wspólne tych struktur i ich główne różnice. Dla części opisanych struktur możliwe okazało się też powiązanie tych niewielkich zmian strukturalnych ze zmianami w strukturze elektronowej. Drugi przegląd przedstawia między innymi obecny stan wiedzy na temat fotomemrystorów i układów wykazujących właściwości fotomemrystywne, ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmu ich działania. W przeglądzie tym poruszono również tematykę obliczeń rezerwuarowych, zasady działania rezerwuarów, a także ich możliwe zastosowanie.