



Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
στη Φυσική
Τμήμα Φυσικής
Σχολής Θετικών Επιστημών
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ (Μ.Δ.Ε)

Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη των δομικών, ηλεκτρονικών και μαγνητικών ιδιοτήτων δισδιάστατων φυλλόμορφων δισουλφιδίων του κασσιτέρου με προσθήκη ιόντων σιδήρου, $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$

Θεοδόσιος Σούλιος

Αριθμός Μητρώου : 868

Επιβλέπων Καθηγητής: Αλέξιος Π. Δούβαλης

Ιωάννινα

Οκτώβριος 2025

Ευχαριστίες

Μέσα στην αυστηρότητα μιας επιστημονικής εργασίας, η παράθεση των ευχαριστιών αποτελεί τη μοναδική στιγμή όπου ο λόγος αποδεσμεύεται από τους κανόνες και αφήνεται να κυλήσει ελεύθερα και αυθόρμητα από το μυαλό και την καρδιά του συγγραφέα. Έτσι, στις επόμενες γραμμές επιθυμώ να καταθέσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη προς τους ανθρώπους που με την παρουσία τους, τη στήριξη τους και τον λόγο τους στην καθημερινότητα μου, συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή Αλέξιο Π. Δούβαλη, Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, που με εμπιστευτήκε αναθέτοντας μου την εργασία αυτή. Ακόμη, η εξαιρετική καθοδήγηση του, η άμεση ανταπόκριση του σε απορίες ή προβληματισμούς μου, η μεθοδικότητα του καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας, καθώς και η αδιάκοπη παρουσία του σε κάθε στάδιο αυτής της πορείας, αποτέλεσαν το εφελτήριο στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Τον κ. Μανόλη Μάνο, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την εμπιστοσύνη του, που μου επέτρεψε να χρησιμοποιήσω το εργαστήριο του, καθώς και για τις ουσιαστικές και ενδιαφέρουσες συζητήσεις μαζί του. Η πολύτιμη συνεισφορά του συνέβαλε καθοριστικά στην πορεία της εργασίας μου.

Τον κ. Αναστάσιο Μάρκου, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τον οποίο ευχαριστώ από καρδιάς για την ανεκτίμητη συμβολή του στη διαμόρφωση του επιστημονικού, αλλά και του ανθρώπινου χαρακτήρα μου. Η καθοδήγηση του αποτέλεσε πηγή έμπνευσης και δύναμης, και με κάνουν να νιώθω τυχερό που ήμουν μεταπτυχιακός φοιτητή κοντά του.

Την κ. Χριστίνα Παπαχριστοδούλου, μέλος ΕΔΙΠ του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την ανεκτίμητη βοήθεια σχετικά με τις μετρήσεις της φασματοσκοπίας XRF, χάρη στην οποία προέκυψαν σημαντικά επιστημονικά συμπεράσματα. Η συμβολή της ήταν καθοριστική, και χωρίς τη στήριξη της η εργασία δεν θα είχε φτάσει στο ίδιο επίπεδο.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Αθανάσιο Μπουρλίνο, Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τις εξαιρετικές συζητήσεις που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια, οι οποίες υπήρξαν πηγή έμπνευσης, σκέψης και ουσιαστικής στήριξης στην πορεία της εργασίας μου.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τους συναδέλφους μου Παναγιώτη Ζιώγα και Βασιλική Καραγιάννη για την υπέροχη ατμόσφαιρα που υπήρχε στο εργαστήριο μας, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια τους από την πρώτη στιγμή της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Η κοινή μας καθημερινότητα υπήρξε γεμάτη όμορφες στιγμές που θα θυμάμαι για πάντα.

Χωρίς την απεριόριστη στήριξη των γονιών μου Σπύρου και Κωνσταντίνας, καθώς και της αδερφής μου Δέσποινας, τίποτα από όσα ονειρεύτηκα δεν θα είχε γίνει πραγματικότητα. Η αγάπη, η πίστη και η ενθάρρυνση τους υπήρξαν πάντα το φως που καθοδηγούσε τα βήματα μου στην πορεία της ζωής μου.

Τέλος, θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον παππού μου Θεοδόση Σούλιο, ο οποίος με τις ανεκτίμητες συμβουλές του, μου μετέδωσε την σημασία της μόρφωσης, και με δίδαξε ότι τίποτα στη ζωή δεν αποκτάται χωρίς σκληρή δουλειά, αφοσίωση και επιμονή. Μαζί με την γιαγιά μου Ελευθερία, υπήρξαν πάντα σταθεροί υποστηρικτές καθ' όλη την διάρκεια της μεταπτυχιακής μου πορείας.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	i
Abstract	ii
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή	1
1.1 Δισδιάστατα (2D) υλικά και εφαρμογές	1
1.1.1 Εφαρμογές 2D υλικών	3
1.1.2 TMDs (Transition Metal Dichalcogenides)	4
1.2 Χαρακτηριστικά και Σύνθεση Χαλκογονιδίων του Κασσιτέρου Sn_xZ_y	5
1.3 Κρυσταλλική δομή και Εφαρμογές του SnS_2	5
1.3.1 Εφαρμογές και οφέλη του SnS_2 σχετικά με το περιβάλλον:	7
1.3.2 Εφαρμογές του SnS_2 σχετικά με μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας:	7
1.4 Έρευνα για την μεταβολή και τη βελτιστοποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων του SnS_2 ..	8
Κεφάλαιο 2. Παρασκευή του $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ με διαφορετικές μεθόδους	11
2.1 Μέθοδος Αντίδρασης Στερεάς Κατάστασης με σφραγισμένες αμπούλες χαλαζία υπό κενό	12
2.2 Υδροθερμική Σύνθεση	13
2.3 Μέθοδος Αντίδρασης Στερεάς Κατάστασης υπό συνεχή ροή αερίου αργού (Ar)	17
Κεφάλαιο 3. Τεχνικές Χαρακτηρισμού Υλικών	19
3.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	19
3.2 Μαγνητικές μετρήσεις με Μαγνητόμετρο Δονούμενο Δείγματος (VSM)	22
3.3 Φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe	24
3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy SEM)	30
3.5 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (XRF)	32
Κεφάλαιο 4. Χαρακτηρισμός και Αποτελέσματα	34
4.1 XRD – Σύνθεση Στερεάς Κατάστασης σε σφραγισμένες αμπούλες χαλαζία υπό κενό	34
4.2 XRD – Υδροθερμική Σύνθεση	39
4.3 XRD - Σύνθεση Στερεάς Κατάστασης με ροή αερίου Ar	50
4.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (XRF)	61
4.5 Μαγνητικές μετρήσεις δειγμάτων μεθόδου Στερεάς Κατάστασης σε σφραγισμένες υπό κενό αμπούλες χαλαζία.	69
4.6 Μαγνητικές μετρήσεις δειγμάτων Υδροθερμικής μεθόδου	72
4.7 Μαγνητικές μετρήσεις δειγμάτων Στερεάς Κατάστασης υπό ροή αερίου Ar	84
4.8 Ανάλυση φασματοσκοπίας Mössbauer για τα δείγματα Σύνθεσης Στερεάς Κατάστασης σε σφραγισμένες αμπούλες χαλαζία υπό κενό.	95
4.9 Ανάλυση φασματοσκοπίας Mössbauer για τα δείγματα σύνθεσης Υδροθερμικής μεθόδου	98

4.10 Ανάλυση φασματοσκοπίας Mössbauer για τα δείγματα Σύνθεσης Στερεάς Κατάσταση υπό ροή αερίου Ar	107
4.11 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM	113
Κεφάλαιο 5. Συζήτηση αποτελεσμάτων	116
5.1 Εξωτερικά οπτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$	116
5.2 Χαρακτηριστικά της στοιχειομετρίας των δειγμάτων $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$	118
5.3 Μαγνητικές ιδιότητες $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$	120
Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα	125
Κεφάλαιο 7. Μελλοντική Εργασία	131
Βιβλιογραφία	132

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, επιχειρήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός της ένωσης $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ με στόχο την κατανόηση της επίδρασης της εν μέρει υποκατάστασης των ατόμων κασσιτέρου (Sn^{4+}) από ιόντα σιδήρου, όσο αφορά την δομή και τις ηλεκτρονιακές – μαγνητικές ιδιότητες του υλικού. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές συνθετικές προσεγγίσεις: α) η μέθοδος στερεάς κατάστασης σε σφραγισμένες αμπούλες χαλαζία υπό κενό, β) η υδροθερμική μέθοδος και γ) η μέθοδος στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar. Πιο συγκεκριμένα, από την τεχνική χαρακτηρισμού περίθλασης ακτίνων X (XRD) επιβεβαιώθηκε ότι οι πρώτες συνθετικές μέθοδοι παρήγαγαν τη φάση SnS_2 , ωστόσο χωρίς επιτυχή απαλλαγή από δευτερεύουσες φάσεις πρόσμιξης, όπως είναι για παράδειγμα οι FeS_2 , Fe_3S_4 , Fe_7S_8 , SnS και SnO_2 , οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες του υλικού. Ακόμη, οι συγκεκριμένες μέθοδοι εμφάνισαν και την ύπαρξη διάφορων δομών παρεμβολής (intercalated). Σε αντίθεση με την μέθοδο στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, με την οποία επετεύχθη η επιθυμητή φάση τύπου SnS_2 υπό κατάλληλες συνθήκες σύνθεσης, με πλήρης απαλλαγή από προσμίξεις σιδήρου και κασσιτέρου. Επιπλέον, μέσω της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF), έγινε διερεύνηση του μέγιστου ορίου διαλυτότητας των ιόντων σιδήρου, τόσο με χρήση αντιδραστηρίου Fe^{2+} , όσο και με Fe^{3+} , προκειμένου να μελετηθεί ο βαθμός ενσωμάτωσης του σιδήρου στο υλικό. Στην συνέχεια, οι μαγνητικές ιδιότητες διερευνήθηκαν μέσω της μαγνητομετρίας δονούμενου δείγματος (VSM). Αναλυτικότερα, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εισαγωγή ιόντων Fe οδηγεί σε μετάβαση από τον διαμαγνητικό χαρακτήρα του καθαρού SnS_2 σε παραμαγνητικό, ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε ότι η μαγνητική ροπή ανά ιόν σιδήρου δεν αυξάνεται μονότονα συναρτήσει της αύξησης της συγκέντρωσης ιόντων σιδήρου, αλλά παρουσιάζει μία κάμψη πάνω ένα ποσοστό συγκέντρωσης ιόντων Fe. Πιο συγκεκριμένα, μέσω της φασματοσκοπίας Mössbauer παρατηρήθηκε ότι σε υψηλότερες συγκεντρώσεις προκύπτουν πιο σύνθετες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων σιδήρου, οι οποίες είναι υπεύθυνες για αυτό το φαινόμενο. Τέλος, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) διαπιστώθηκε ότι η μορφολογία της ένωσης $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ εξαρτάται άμεσα από την μέθοδο σύνθεσης.

Abstract

In the framework of this study, the synthesis and characterization of the $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ compound were attempted, with the aim of investigating the effect of partial substitution of tin (Sn^{4+}) by iron ions on the structural, electronic and magnetic properties of the material. Three different synthesis approaches were employed : a) solid state reaction in sealed quartz ampoules under vacuum, b) hydrothermal synthesis and c) solid state reaction under a flowing Ar atmosphere. First of all, X-ray diffraction (XRD) analysis indicated that the first two methods yielded the structure of SnS_2 but were unable to fully suppress secondary impurity phases such as FeS_2 , Fe_3S_4 , Fe_7S_8 , SnS and SnO_2 , which can significantly influence the material's properties. Additionally, these approaches resulted in the formation of various intercalated structures. On the other hand, the method of solid state synthesis under a flowing Ar atmosphere produced the desired structure of SnS_2 with complete elimination of iron – tin based impurities. Moreover, X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy was further employed in order to determine the solubility limit of Fe ions, using both Fe^{2+} and Fe^{3+} precursors, with a view to evaluating the degree of iron incorporation into the material. Furthermore, the magnetic properties were investigated using vibrating sample magnetometry (VSM). The results revealed that the introduction of iron ions induces a magnetic transition from the diamagnetic to paramagnetic behavior. However, the magnetic moment per Fe ion does not increase according to the increasing iron concentration, but instead exhibits a downturn beyond a certain iron content. Especially, Mössbauer spectroscopy indicated that at higher Fe concentration, more complex magnetic interactions among the iron ions emerge, which are responsible for this phenomenon. Finally, the morphology of the $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ compound were revealed by scanning electron microscopy (SEM), and it was deduced that it depends on the synthesis method employed.

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

Η διαρκής πρόοδος στον τομέα της επιστήμης και της τεχνολογίας έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων επιστημονικών επιτευγμάτων σε πολλούς κλάδους. Ειδικότερα, στη σύγχρονη εποχή υλικά σε νανοκλίμακα και ατομικό επίπεδο αποτελούν συστηματικό αντικείμενο μελέτης, με σκοπό την δημιουργία νέων υλικών με βελτιωμένες επιδόσεις σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Πράγματι, η εξέλιξη της νανοτεχνολογίας είναι ραγδαία τον 21^ο αιώνα, συνεισφέροντας σε μεγάλο βαθμό σε τομείς όπως η ιατρική, τα προηγμένα υλικά, τα νανοηλεκτρονικά, η περιβλλοντική προστασία κ.α. Τα νανοϋλικά διακρίνονται με βάση τη διάστασή τους σε :

- i. 0D (μηδενικών διαστάσεων), όπως οι κβαντικές τελείες
- ii. 1D (μίας διάστασης), όπως οι νανοσωλήνες και τα νανοσύρματα
- iii. 2D (δύο διαστάσεων), όπως το γραφένιο, που αποτελείται από ένα μόνο επίπεδο ατόμων
- iv. 3D (τριών διαστάσεων), όπως οι νανοκώννοι και οι νανοσφαίρες

Οι ιδιότητες και η συμπεριφορά ενός υλικού εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος του. Όταν οι διαστάσεις μειώνονται παρατηρείται μια σημαντική διαφοροποίηση των ηλεκτρικών, χημικών, μηχανικών, μαγνητικών και οπτικών ιδιοτήτων του υλικού, που μπορεί να οδηγήσει σε αντίστοιχη βελτίωσή τους, ανάλογα με την επιθυμητή κατεύθυνση ^[1].

1.1 Δισδιάστατα (2D) υλικά και εφαρμογές

Η ανακάλυψη και απομόνωση των δισδιάστατων υλικών, σηματοδότησε ένα νέο κεφάλαιο στην επιστήμη των υλικών, καθώς έδειξε πως η ύλη μπορεί να παρουσιάζει ριζικά διαφορετικές ιδιότητες όταν περιορίζεται σε δύο διαστάσεις. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, τα 2D υλικά αποτελούν σημαντικό αντικείμενο μελέτης, λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Το ενδιαφέρον για αυτά τα υλικά πυροδότησε η ανάδειξη του γραφενίου το 2004 ως ένα νέο δυναμικό πλαίσιο έρευνας ηλεκτρονικών υλικών. Το γραφένιο αποτελεί μια σταθερή δομή εξαγωνικής συμμετρίας, όπου κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται ομοιοπολικά με υβριδισμό sp^2 , δημιουργώντας τρεις σ-δεσμούς με γειτονικούς άτομα άνθρακα. Παράλληλα, το τέταρτο ηλεκτρόνιο του άνθρακα βρίσκεται σε ένα π – τροχιακό, κάθετο στο επίπεδο. Αυτά τα π ηλεκτρόνια κινούνται ελεύθερα πάνω και κάτω από την επιφάνεια, προσδίδοντας στο γραφένιο υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Πιο συγκεκριμένα, η ηλεκτρονική δομή του, θυμίζει αυτή του δακτυλίου βενζολίου, όπου κάθε εξάγωνο αποτελείται από έξι π -τροχιακά, εκ των οποίων τρία είναι πλήρως κατειλημμένα ενώ τα άλλα τρία κενά. Τα τροχιακά αυτά, είναι υπεύθυνα για την δημιουργία μιας μικρής επικάλυψης μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα να επιτρέπεται η ροή ηλεκτρονίων ^[2]. Με άλλα λόγια, το γραφένιο ως ημιμέταλλο διακρίνεται για το

μηδενικό ενεργειακό χάσμα, την υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα του, την μεγάλη μηχανική αντοχή, καθώς επίσης και την μεγάλη ειδική επιφάνεια του. Η παρασκευή μονοστρώματος γραφενίου από το bulk γραφίτη αποτέλεσε το εφαλτήριο της επιστημονικής κοινότητας να στραφεί προς την μελέτη δισδιάστατων υλικών.

Καθώς η έρευνα στα 2D υλικά εξελίσσεται, ένα από τα πλέον ενδιαφέροντα και ταχέως αναπτυσσόμενα πεδία είναι η μελέτη των μαγνητικών τους χαρακτηριστικών, τα οποία άλλωστε διαφοροποιούνται ριζικά από τα αντίστοιχα μακροσκοπικά υλικά. Με την μείωση των διαστάσεων ενός υλικού από τρισδιάστατη σε δισδιάστατη μορφή, οι μαγνητικές διακυμάνσεις αυξάνονται με συνέπεια οι μαγνητικές ροπές να αλλάζουν κατεύθυνση αυθόρμητα, προκαλώντας την δυσκολία της διατήρησης μιας σταθερής μαγνητικής τάξης. Συγχρόνως, στα υπέρλεπτα μαγνητικά υλικά σε μορφή λεπτών υμενίων, το υπόστρωμα το οποίο υπάρχει ως υλικό βάσης, επηρεάζει σημαντικά τις μαγνητικές τους ιδιότητες, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η πλήρης και ακριβής μελέτη και αξιοποίηση των μαγνητικών χαρακτηριστικών τους ως απομονωμένες δομές ^[3]. Αντίθετα, τα υλικά van der Waals (vdW) αποτελούνται από στρώματα που συνδέονται με ασθενείς δυνάμεις, έτσι ώστε να διευκολύνεται η απομόνωση πολύ λεπτών μονοστρωμάτων. Αυτά τα μονοστρώματα αλληλοεπιδρούν ελάχιστα ή καθόλου με την επιφάνεια πάνω στην οποία τοποθετούνται. Έτσι, τα vdW υλικά αποτελούν τα ιδανικά υλικά προκειμένου να μελετηθούν οι μαγνητικές ιδιότητες σε δύο διαστάσεις, χωρίς να επηρεάζονται από το υλικό της βάσης.

Πράγματι, το 2017 υπήρξε σημαντική πρόοδος καθώς παρατηρήθηκε σιδηρομαγνητική τάξη ως προς το μονόστρωμα (monolayer) και διπλόστρωμα (bilayer) των 2D υλικών $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ και CrI_3 , με θερμοκρασία Curie (T_c) 28K και 45K αντίστοιχα. Ακόμη, λίγο καιρό αργότερα ακολούθησε η ανακάλυψη του μεταλλικού Fe_3GeTe_2 , το οποίο όχι μόνο εμφανίζει σιδηρομαγνητική συμπεριφορά, αλλά και επίσης η θερμοκρασία Curie φτάνει σε θερμοκρασία δωματίου μέσω μιας διαδικασίας ionic gating. Ακόμη, ο σιδηρομαγνητισμός έχει επιβεβαιωθεί σε μονοστρώματα μεταλλικών διχαλκογονιδίων όπως VSe_2 και MnSe_2 ^[4, 5].

Συγχρόνως, η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί στη μελέτη της ευρύτερης «οικογένειας» άλλων 2D υλικών με παρόμοιες ιδιότητες, όπως είναι για παράδειγμα οι ημιαγωγοί χαλκογονιδίων μετάλλων (SnS), και διχαλκογονιδίων μετάλλων (SnS_2), οι μονωτές όπως το νιτρίδιο του βορίου εξαγωνικής συμμετρίας (hBN), τα οξείδια μετάλλου (TiO_2), και τέλος διάφορα στοιχειακά δισδιάστατα υλικά (γερμανάνιο-μονόστρωμα Ge σε αντιστοιχία του γραφενίου).

1.1.1 Εφαρμογές 2D υλικών

Πράγματι, η εφαρμογή των συγκεκριμένων υλικών στην βιομηχανία είναι αρκετά ευρεία. Όσο αφορά τα δισδιάστατα ημιαγώγιμα υλικά διχαλκογονιδίων μεταβατικών μετάλλων μετάπτωσης (transition metal dichalcogenides - TMDs) όπως MoSe_2 , WSe_2 , WS_2 καθώς και οι αντίστοιχες ετεροδομές τους, συνεισφέρουν σε εξαιρετικό βαθμό στην εξέλιξη των κλάδων της ηλεκτρονικής και της οπτοηλεκτρονικής. Καταρχάς, ο περιορισμός κίνησης των ηλεκτρονίων στις δύο διαστάσεις έχει προωθήσει την ανάπτυξη νέων πρωτοποριακών συσκευών της σύγχρονης νανοηλεκτρονικής όπως τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistors), λόγω της υψηλής κινητικότητας των φορέων φορτίων. Παράλληλα, η λειτουργική απόδοση των FET, μπορεί να ενισχυθεί περαιτέρω μέσω της ενσωμάτωσης TMDs με πολυμερή βελτιώνοντας έτσι την μετακίνηση των φορέων φορτίου. Επιπροσθέτως, τα TMDs έχουν καθιερωθεί ως ιδιαίτερα ελκυστικά υλικά για την ανάπτυξη αισθητήρων αερίων βασισμένων σε FET. Οι συσκευές αυτές συμβάλλουν στην ανίχνευση διαφόρων αερίων όπως NO_x , NH_3 , H_2 , SO_2 και CO [6]. Λόγου χάριν, η ενσωμάτωση δισδιάστατων στρωμάτων μαύρου φωσφόρου (black phosphorus - BP) σε FET διατάξεις, είχε ως αποτέλεσμα την αποτελεσματική ανίχνευση διοξειδίου του αζώτου NO_2 σε ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων [1, 6].

Ακόμη, η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια καθώς και η ύπαρξη επιφανειακών ενεργών σημείων διευκολύνουν τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, με αποτέλεσμα να καθιστά τα 2D υλικά απαραίτητα στο πεδίο των αισθητήρων. Μάλιστα, αποτελούν ιδανικά υλικά για την ανίχνευση περιβαλλοντικών μορίων, όπως το H_2O_2 και τα ιόντα βαρέων μετάλλων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, αποτελούν οι 2D nanoflakes FeS που χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για την ανίχνευση ιόντων Hg^{+2} σε δείγματα νερού [7].

Συγχρόνως, τα 2D υλικά είναι πολύ αποτελεσματικά ως φωτοκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου και την αναγωγή διοξειδίου του άνθρακα με ορατό φως, χάρη στη λεπτή τους δομή που επιτρέπει την γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών, καθώς επίσης η μεγάλη επιφάνεια και η υψηλή αγωγιμότητα τους, βελτιώνουν την φωτοκαταλυτική τους απόδοση. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το $\text{g-C}_3\text{N}_4$ το οποίο σε συνδυασμό με δισδιάστατα κράματα μετάλλων όπως το RuNi , έχει μελετηθεί ως προς την εξαιρετική φωτοκαταλυτική συμπεριφορά [7].

Άλλωστε σε συνδυασμό και με την βελτιωμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα αυτών των υλικών έχει βελτιωθεί σημαντικά η απόδοση των υπερπυκνωτών και των μπαταριών, καθώς ενισχύεται η ηλεκτροχημική απόδοση και η σταθερότητα κατά τους κύκλους φόρτισης και εκφόρτωσης. Η μελέτη υλικών όπως MoS_2 και Co_2GeO ως άνοδος σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, επιδεικνύουν υψηλή χωρητικότητα και αντοχή ακόμα και σε απαιτητικές συνθήκες [1].

Επιπλέον, καθώς οι διαστάσεις των ηλεκτρονικών συσκευών μειώνονται, η μετάδοση και η καταγραφή πληροφορίας με βάση την κίνηση των φορτίων, προκαλεί τόσο μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας, όσο και παραγωγή θερμότητας. Επομένως, η επιστημονική κοινότητα στράφηκε προς τον κλάδο της σπιντρονικής (spintronics), προκειμένου η μετάδοση της πληροφορίας να βασίζεται όχι μόνο στο φορτίο των ηλεκτρονίων, αλλά και στο spin τους. Τα μαγνητικά δισδιάστατα υλικά λοιπόν, έχουν θεμελιώδη σημασία ως προς τις spintronics συσκευές, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τις μνήμες τύπου MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory), όπου η αποθήκευση πληροφορίας βασίζεται στον προσανατολισμό του spin, και όχι στο ηλεκτρικό φορτίο [3, 8, 9].

Ακόμη, τα δισδιάστατα υλικά έχουν αναδειχθεί ως ιδιαίτερα αποδοτικά στον τομέα του πιεζοηλεκτρισμού. Όταν ασκείται μηχανική πίεση πάνω τους, προκαλείται μετατόπιση των θετικών και αρνητικών ιοντικών φορτίων εντός του πλέγματος, συνεισφέροντας στην δημιουργία ηλεκτρικής τάσης. Παραδείγματος χάριν, έχει αποδειχθεί ότι υλικά που βασίζονται σε ετεροδομές, όπως ο συνδυασμός SnS_2/SnS παρουσιάζουν σημαντικά βελτιωμένη πιεζοηλεκτρική απόκριση, λόγω των αλλαγών της ηλεκτρονιακής δομής στη διεπιφάνεια μεταξύ των διαφορετικών δομών. Αυτή η διαμόρφωση προκαλεί ηλεκτρονικά φαινόμενα που ενισχύουν την μετατροπή μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Ως αποτέλεσμα, μπορούν να αναπτυχθούν εύκαμπτες συσκευές, οι οποίες να μπορούν να αξιοποιούν κινήσεις και δονήσεις από το περιβάλλον, όπως η κίνηση του σώματος για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Παράλληλα, αυτές οι δομές συνιστούν εξαιρετική βάση για την κατασκευή αυτοτροφοδοτούμενων αισθητήρων. Τέτοιοι αισθητήρες μπορούν να ενσωματωθούν σε φορητές συσκευές με στόχο την ακριβή καταγραφή βιολογικών σημάτων όπως οι καρδιακοί παλμοί, η αναπνοή και η μυϊκή δραστηριότητα [6].

1.1.2 TMDs (Transition Metal Dichalcogenides)

Τα TMDs υπερέχουν έναντι άλλων δισδιάστατων υλικών χάρη στη χημική και δομική τους ευελιξία. Αναλυτικότερα, έχουν χημικό τύπο MX_2 , όπου M είναι μεταβατικό μέταλλο (Mo ή W), και X χαλκογόνο (S, Se, Te). Πιο συγκεκριμένα, αποτελούνται από ένα επίπεδο μεταβατικού μετάλλου, το οποίο περιβάλλεται συμμετρικά από δύο επίπεδα ατόμων χαλκογόνου. Έτσι, τα τρία επίπεδα στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο, και συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω ασθενών δυνάμεων van der Waals. Σε αντίθεση με το γραφένιο, το οποίο είναι αγωγίμο αλλά δεν διαθέτει ενεργειακό χάσμα, τα TMDs μπορούν να είναι ημιαγώγιμα, μεταλλικά ή ακόμη και υπεραγώγιμα ανάλογα με την μέθοδο σύνθεσης και την κρυσταλλική τους δομή. Επιπλέον, η στρωματόδης δομή τους (layered structure) διευκολύνει την μηχανική αποκόλληση και τη δημιουργία ετεροδομών με άλλα 2D υλικά, προσφέροντας μοναδικές δυνατότητες για

τη μελέτη φαινομένων σε ατομική κλίμακα και την ανάπτυξη πολυλειτουργικών νανοδομών.

1.2 Χαρακτηριστικά και Σύνθεση Χαλκογονιδίων του Κασσιτέρου Sn_xZ_y

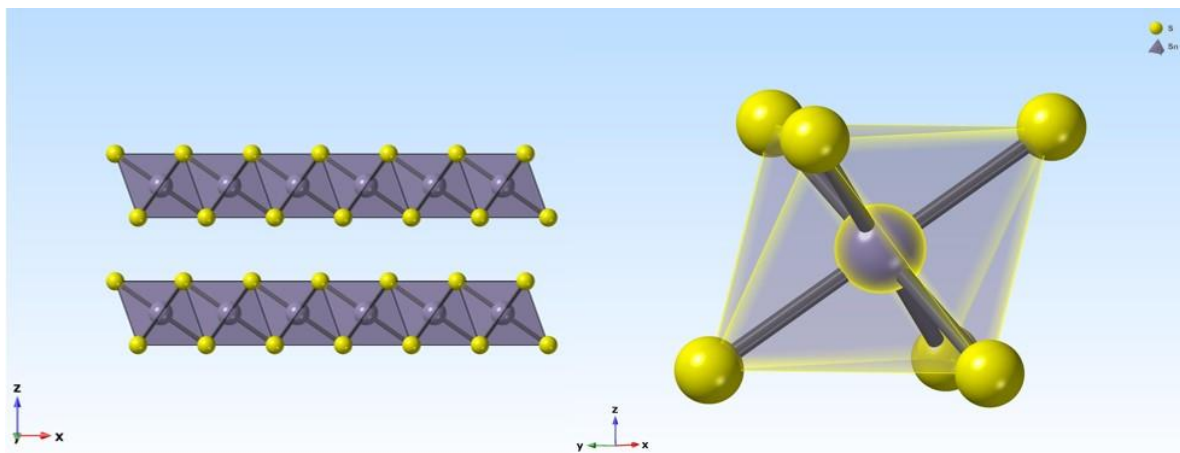
Τα χαλκογονίδια των μετάλλων της IV και VI ομάδας του περιοδικού πίνακα, και ειδικότερα τα χαλκογονίδια του κασσιτέρου, με χημικό τύπο Sn_xZ_y (όπου το Z συμβολίζει τα χαλκογόνα), έχουν κεντρίσει το ερευνητικό ενδιαφέρον. Αυτό συμβαίνει γιατί, αποτελούν άφθονα, οικονομικά και μη τοξικά στοιχεία, καθώς επίσης διακρίνονται για την χημική τους σταθερότητα. Αναλυτικότερα, ο κασσίτερος έχει δύο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις +2 και +4, ενώ τα χαλκογόνα λόγω της ηλεκτρονιακής τους δομής ns^2np^4 έχουν συνήθως οξειδωτική κατάσταση -2. Έτσι, η διαφοροποίηση της κρυσταλλικής δομής, ανάλογα με την σύσταση των ιόντων της ένωσης Sn_xS_y , παρέχει ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, η σύσταση της συγκεκριμένης ένωσης παίζει καθοριστικό ρόλο στο τύπο ημιαγωγού (n-type ή p-type).

Έπειτα, όσο αφορά την σύνθεση αυτών των ιδιαίτερων υλικών, παράγοντες όπως το μέγεθος, η καθαρότητα και η σύσταση των στοιχείων πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν. Πράγματι, οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι σύνθεσης κατηγοριοποιούνται με βάση δύο προσεγγίσεις, την top-down κατά την οποία το υλικό δημιουργείται από μεγαλύτερες σε μικρότερες δομές, καθώς επίσης και την bottom-up όπου το υλικό συντίθεται από την «αρχή» δηλαδή από άτομα ή μόρια. Αναλυτικότερα, όσο αφορά την top-down προσέγγιση, χημικές και φυσικές διαδικασίες προκαλούν την εξασθένιση των δυνάμεων Van der Waals που συνδέουν τα στρώματα, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό των φύλλων, έως και μέχρι ένα μονόστρωμα. Κύριες τεχνικές αυτής της προσέγγισης είναι η μηχανική και υγρή απολέπιση (exfoliation). Στη συνέχεια, σχετικά με την bottom-up προσέγγιση, η φιλοσοφία είναι να δημιουργηθεί το υλικό από το «μηδέν», έτσι ώστε η κρυσταλλική δομή του υλικού να εξαρτάται μόνο από την αυτό-οργάνωση των ατόμων ή μορίων. Αποτέλεσμα λοιπόν της bottom-up προσέγγισης είναι να αντιδρούν οι πρώτες ύλες υπό συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης μέσα σε ελεγχόμενο περιβάλλον, π.χ. αυτόκλειστα, συνιστώντας μια οικονομική τεχνική σύνθεσης όχι μόνο ως προς το κόστος, αλλά και ως προς τα υπολείμματα. Τέλος, οι πιο γνωστές τεχνικές bottom-up approach είναι η υδατο/αλατο – θερμική αντίδραση (hydro/salt-thermal reaction).

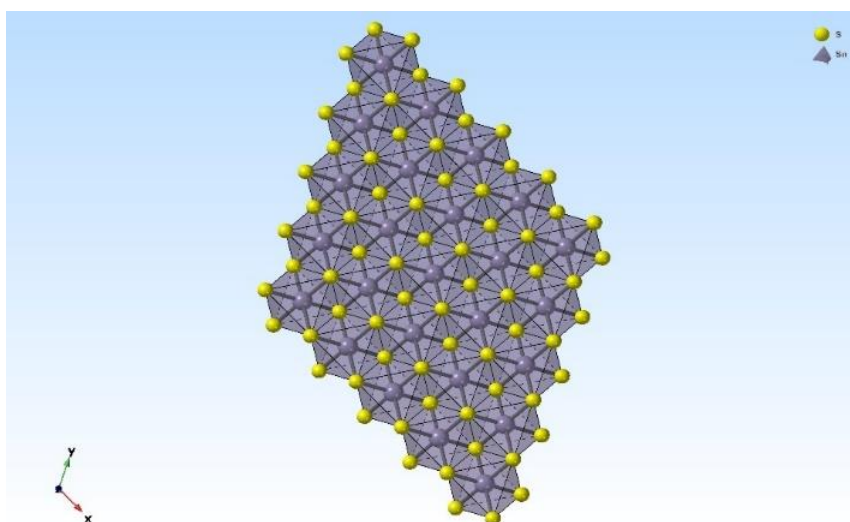
1.3 Κρυσταλλική δομή και Εφαρμογές του SnS_2

Το πιο δημοφιλές, όσον αφορά τις εφαρμογές του, υλικό της σειράς των ενώσεων Sn_xS_y είναι το δισουλφίδιο του κασσιτέρου SnS_2 , με πρότυπη κρυσταλλική δομή ιωδιούχου καδμίου (CdI_2) με πλεγματικές σταθερές $a=b=0.3648$ nm, $c=0.5899$ nm, και ομάδα

συμμετρίας χώρου (space group) P-3m1 (No.164). Πιο συγκεκριμένα, δομή του SnS_2 αποτελείται από ένα στρώμα ατόμων κασσιτέρου εξαγωνικής διάταξης, τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο στρώματα ατόμων θείου, με τέτοιο τρόπο ώστε κάθε άτομο κασσιτέρου να βρίσκεται σε οκταεδρική συμμετρία με 6 άτομα θείου ως πρώτους γείτονες. Τα επιμέρους στρώματα συνδέονται μεταξύ τους μέσω των ασθενών αλληλεπιδράσεων Van der Waals, ενώ τα άτομα θείου συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς.



Σχήμα 1.1 Κρυσταλλική δομή του SnS_2 . (Αριστερά) απεικονίζεται η εξαγωνική δομή από οπτική γωνία κάθετη στον άξονα z. Με κίτρινο χρώμα παριστάνονται τα άτομα θείου (S), ενώ με γκρι τα άτομα κασσιτέρου (Sn). (Δεξιά) απεικονίζονται οι οκταεδρικές θέσεις των ατόμων Sn με έξι άτομα S ως πρώτους γείτονες.



Σχήμα 1.2 Κρυσταλλική δομή του SnS_2 από οπτική γωνία κάθετη στον άξονα z.

Τα βασικά πλεονεκτήματα των στοιχείων που συνιστούν το SnS_2 , όπως για παράδειγμα το ότι είναι μη τοξικά, βρίσκονται σε αφθονία στη φύση, καθώς επίσης και το χαμηλό τους κόστος, σε συνδυασμό με τις εξαιρετικές ιδιότητες που έχει ως υλικό, δηλαδή τη μεγάλη επιφάνεια και την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων, αποτελούν σημαντικούς παράγοντες των πολλαπλών εφαρμογών του. Γενικότερα, το SnS_2 χρησιμοποιείται σε εφαρμογές σχετικά με την *απομάκρυνση ρύπων από το περιβάλλον, την μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας* μέσω ηλεκτροχημικών διεργασιών [10, 11].

1.3.1 Εφαρμογές και οφέλη του SnS₂ σχετικά με το περιβάλλον:

Αρχικά, έχει μελετηθεί ότι οι τρισδιάστατες δομές SnS₂ nanoflowers, συνεισφέρουν αποδοτικά σε διαδικασίες κατάλυσης και προσρόφησης ιόντων, λόγου χάριν στην αποικοδόμηση βαφών όπως Methyl Blue/Orange ^[12] στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων συμπεριλαμβανομένων των ιόντων Pb⁺² και Cd⁺², καθώς επίσης και στην αναγωγή τοξικού χρωμίου Cr(VI) σε Cr(III) υπό περιβαλλοντικές συνθήκες ^[10, 13]. Ακόμη, έρευνες έδειξαν πως σύνθετα νανοϋλικά SnS₂ – άνθρακα παρουσιάζουν αυξημένη αποδοτικότητα ως προς την αποδόμηση οργανικών ρύπων, καρκινογόνων ουσιών και διοξειδίου του άνθρακα CO₂, σε σχέση με το καθαρό SnS₂. Εκτός αυτού, τα σύνθετα αυτά υλικά SnS₂ – άνθρακα έχουν αποδειχθεί εξαιρετικά αποτελεσματικά σε εφαρμογές απομάκρυνσης τοξικών ενώσεων όπως το αρσενικό As(III) ^[10].

1.3.2 Εφαρμογές του SnS₂ σχετικά με μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας:

Επιπλέον, πολλές μελέτες έδειξαν ότι το SnS₂ λόγω της φυλλόμορφης δομής του καθώς και της μεγάλης ενεργειακής του χωρητικότητας (1136 mAhg⁻¹), αποτελεί ένα υποσχόμενο υλικό όσο αφορά την άνοδο των μπαταριών λιθίου. Παρόλο που κατά την διαδικασία φόρτισης και εκφόρτισης της μπαταρίας, παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή στον όγκο του SnS₂, με αποτέλεσμα την απώλεια χωρητικότητας και μείωσης της απόδοσης, έρευνες έδειξαν ότι η μετάβαση τόσο στη νανοκλίμακα, όσο και η σύνθεση με προσθήκη ατόμων άνθρακα συνέβαλαν αρκετά στην απόδοση και στην κυκλική σταθερότητα της μπαταρίας ^[10, 14, 15]. Συγχρόνως, δεδομένου ότι τα ορυκτά καύσιμα συνιστούν το μεγαλύτερο ποσοστό της ενεργειακής κατανάλωσης, καθιστά αναγκαία την ανάπτυξη βιώσιμων φιλικών ως προς το περιβάλλον μορφών ενέργειας. Το υδρογόνο έχει αναδειχθεί ως μια ιδιαίτερα αποδοτική εναλλακτική μορφή ενέργειας, με συνέπεια η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης να έχει ιδιαίτερη σημασία. Συνεπώς, αρκετές μελέτες έδειξαν ότι το SnS₂ παρουσιάζει υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα με γρήγορο ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων ^[10, 11]. Ακόμη έρευνες έδειξαν πως μια εξίσου σημαντική χρησιμότητα του SnS₂, σχετίζεται με τα φωτοβολταϊκά. Με άλλα λόγια, όταν είναι σε μορφή δισδιάστατων νανοφύλλων, χρησιμοποιείται ως στρώμα συλλογής και μεταφοράς ηλεκτρονίων που παράγονται όταν το φωτοβολταϊκό δέχεται την ακτινοβολία, με αποτέλεσμα πολύ καλές αποδόσεις χωρίς σημαντικές απώλειες ^[11].

1.4 Έρευνα για την μεταβολή και τη βελτιστοποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων του SnS₂

Το SnS₂ έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον για εφαρμογές στην ηλεκτρονική, την σπιντρονική, τη φωτοκατάλυση, και τους αισθητήρες. Ωστόσο, η μαγνητική του συμπεριφορά είναι περιορισμένη, καθώς εμφανίζει διαμαγνητισμό. Βέβαια η προσθήκη (doping) του SnS₂ με στοιχεία μετάπτωσης (Mn, Fe, Co) συνιστά μια μέθοδο τροποποίησης και βελτίωσης των δομικών, ηλεκτρονιακών και μαγνητικών ιδιοτήτων του υλικού. Γενικότερα, η προσθήκη σιδηρομαγνητικών στοιχείων σε δισδιάστατα TMDs χαρακτηρίζονται και ως DMS (2D diluted magnetic semiconductors). Η ύπαρξη μη συζευγμένων ηλεκτρονίων στα d-τροχιακά των στοιχείων μετάπτωσης ενισχύει τις μαγνητικές ιδιότητες του SnS₂.

Συγκεκριμένα, το καθαρό SnS₂ έχει σημαντικό ρόλο ως n-type ημιαγωγός στα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FETs), καθώς χρησιμοποιείται ως υλικό καναλιού, μεταφοράς ηλεκτρονίων, που τοποθετείται μεταξύ του της πηγής (source) και του απαγωγού (drain). Συγχρόνως, έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη ιόντων Fe στη δομή του SnS₂ βελτιώνει την απόδοση των τρανζίστορ Fe. Σύμφωνα με έρευνες, συγκριτικά με το καθαρό SnS₂, η δομή Fe-doped SnS₂ έχει παρουσίασε καλύτερη κινητικότητα των φορέων ηλεκτρονίων ($\mu = 8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), καθώς μειώθηκε η ειδική μάζα (m^*) των ηλεκτρονίων με συνέπεια να κινούνται πιο «ελεύθερα». Ακόμη, παρατηρήθηκε υψηλότερος λόγος on/off ($\sim 7.3 \cdot 10^6$), με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός των καταστάσεων «ανοικτής» και «κλειστής» λειτουργίας από την συσκευή να είναι πιο σαφής. Συγχρόνως, το Fe-doped SnS₂ αποτελεί ένα αρκετά υποσχόμενο υλικό όσο αφορά τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντίστοιχα και σε διατάξεις φωτοανιχνευτών [16].

Ειδικότερα, έρευνες έχουν δείξει ότι η προσθήκη μικρών ποσοστών ιόντων Fe με σκοπό την μερική αντικατάσταση ατόμων Sn, στο μονόστρωμα SnS₂ (έως 2.1%) μεταβάλλει τις μαγνητικές ιδιότητες του, καθώς προκαλεί σιδηρομαγνητική συμπεριφορά με θερμοκρασία Curie περίπου 31K [16]. Επεξηγηματικότερα, σύμφωνα με την συγκεκριμένη μελέτη η εμφάνιση της σιδηρομαγνητικής τάξης οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των ιόντων σιδήρου μέσα στα φύλλα (intralayer). Ωστόσο, η μέση μαγνητική ροπή ανά άτομο σιδήρου, βρέθηκε 0.020 μ_B και 0.021 μ_B για 2.1% και 1.5% ατομικό doping Fe αντίστοιχα. Όπως έχει προταθεί και από άλλους ερευνητές, η μείωση της μαγνητικής ροπής μετά από κάποια «κρίσιμη» τιμή συγκέντρωσης, οφείλεται στο φαινόμενο της αντισιδηρομαγνητικής σύζευξης (antiferromagnetic coupling) μεταξύ των ιόντων σιδήρου που βρίσκονται μέσα στα φύλλα, με τα αντίστοιχά τους ανάμεσα από τα γειτονικά φύλλα. Πιο αναλυτικά, το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των μαγνητικών ατόμων. Όταν

η απόσταση αυτή είναι μεγάλη, προτιμάται η αντισιδηρομαγνητική σύζευξη ενάντια στη σιδηρομαγνητική.

Ακόμη άλλες μελέτες έδειξαν, ακόμα ότι και σε υψηλότερα ποσοστά doping (7.5% και 10%), παρατηρείται συνδυασμός σιδηρομαγνητικής τάξης με παραμαγνητικής συνεισφορά σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες έως 5K ^[9]. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα, υποστηρίζεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης Fe οδηγεί σε μετατόπιση της κορυφής (100) προς μεγαλύτερες γωνίες, δηλαδή κάποια συρρίκνωση της κρυσταλλικής δομής, ενώ παράλληλα παρατηρείται μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Η παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος αποδίδεται πιθανώς στην αντικατάσταση των ιόντων Sn^{+4} από τα ιόντα Fe^{+3} , λόγω της μικρότερης ιοντικής ακτίνας των τελευταίων, χωρίς ωστόσο αυτό να αποδεικνύεται πειραματικά με κάποια άλλη μέθοδο. Τέλος, όσο αφορά την μαγνητική συμπεριφορά μετά την προσθήκη ιόντων Fe, προτείνεται ότι η μειονότητα των ιόντων αντικαθιστά άτομα Sn μέσα στα στρώματα SnS_2 , ενώ η πλειονότητα των ιόντων Fe ενσωματώνονται μεταξύ των στρωμάτων. Ως αποτέλεσμα, η σιδηρομαγνητική συμπεριφορά αποδίδεται κυρίως σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Fe εντός των στρωμάτων (intralayer Fe), ενώ η παραμαγνητική συνδέεται με τα ιόντα Fe που βρίσκονται ανάμεσα στα στρώματα (interlayer Fe).

Επιπλέον, έχει αναφερθεί σιδηρομαγνητική συμπεριφορά με ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου για συγκεντρώσεις Fe της τάξης του 15% ^[17]. Οι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η εμφάνιση σιδηρομαγνητισμού οφείλεται στο γεγονός ότι τα ιόντα Fe προκαλούν παραμόρφωση τόσο στο κρυσταλλικό πλέγμα, όσο και την δημιουργία ατελειών (defects). Έτσι, σύμφωνα με την βιβλιογραφία προτείνουν ότι η παραμόρφωση του πλέγματος καθώς και η εμφάνιση ατελειών, οδηγεί στην παγίδευση ηλεκτρονίων έτσι ώστε να αλληλοεπιδράσουν με γειτονικά μαγνητικά ιόντα Fe, προκειμένου να δημιουργηθούν μαγνητικά πολάρνια (magnetic polarons). Με άλλα λόγια, περιοχές όπου τα διανύσματα spin είναι προσανατολισμένα ομοιόμορφα, με συνέπεια η επικάλυψη πολλών περιοχών με παρόμοιο προσανατολισμό spin να οδηγεί σε εμφάνιση σιδηρομαγνητισμού σε μακροσκοπικό επίπεδο. Επίσης, αναφέρουν ότι ένας ακόμη λόγος εμφάνισης μαγνητικής συμπεριφοράς σε θερμοκρασία δωματίου, είναι το γεγονός ότι παρόλο που τα ιόντα Fe^{+3} , εμφανίζουν κυρίως αντισιδηρομαγνητική σύζευξη μεταξύ τους, η παραμόρφωση του πλέγματος προκαλεί άνιση κατανομή των ιόντων, με συνέπεια την εμφάνιση μιας συνολικής σιδηρομαγνητικής συμπεριφοράς ^[17]. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι η εμφάνισης σιδηρομαγνητικής τάξης σε θερμοκρασία δωματίου είναι αρκετά δύσκολη εξαιτίας των θερμικών διακυμάνσεων (thermal fluctuations), που προκαλούν τυχαίες αλλαγές στον προσανατολισμού των μαγνητικών ροπών, ειδικά όταν η συγκέντρωση ιόντων Fe είναι πολύ μικρή.

Αξιοσημείωτο είναι επίσης ότι, η σιδηρομαγνητική τάξη έχει παρατηρηθεί και σε καθαρό SnS_2 , γεγονός που αποδίδεται στην παρουσία κενών θέσεων (vacancies) και όχι απαραίτητα σε προσθήκη ιόντων Fe. Πιο αναλυτικά, η εμφάνιση κενών θέσεων και ατελειών σύμφωνα με την βιβλιογραφία, οδηγούν σε ημισυμπληρωμένα d τροχιακά των ατόμων Sn ^[18]. Η ηλεκτρονιακή αυτή διαμόρφωση ευνοεί το προσανατολισμό των spin σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, με αποτέλεσμα η συσσώρευση τέτοιων μαγνητικών περιοχών να ενισχύει τη συνολική σιδηρομαγνητική απόκριση του υλικού. Ωστόσο, η εμφάνιση μαγνητικής τάξης σε καθαρό SnS_2 σε θερμοκρασία δωματίου, θεωρείται εξαιρετικά απίθανη, αφού ως διαμαγνητικό υλικό αποτελείται από κλειστά τροχιακά μη μαγνητικών ιόντων, που δεν διαθέτουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Επιπλέον, η κρυσταλλική δομή είναι σταθερή και δεν ενθαρρύνει την αυθόρμητη δημιουργία ατελειών που θα μπορούσαν να προκαλέσουν την εμφάνιση σιδηρομαγνητισμού.

Εκτός από το Fe, σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει και η επίδραση άλλων στοιχείων μετάπτωσης που φέρουν μαγνητική ροπή (Co, Ni, Mn) στο SnS_2 , όπου μελέτες έδειξαν αντίστοιχη μεταβολή ως προς τη μαγνητική συμπεριφορά του υλικού ^[19–21].

Συνεπώς, η διερεύνηση της μαγνητικής συμπεριφοράς του SnS_2 κυρίως με προσθήκη ιόντων σιδήρου παραμένει ένα σύνθετο επιστημονικό ζήτημα. *Η παρούσα εργασία εστιάζει συστηματικά στη μελέτη του Fe-SnS_2 με σκοπό την μελέτη των δομικών, μαγνητικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του υλικού.*

Επομένως, η μελέτη της ενσωμάτωσης ιόντων Fe στην κρυσταλλική δομή του SnS_2 αποτελεί ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον επιστημονικό ζήτημα. Η εμφάνιση σιδηρομαγνητισμού σε τέτοια συστήματα είτε με προσμίξεις, είτε χωρίς, είναι αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί σε θερμοκρασία δωματίου λόγω της αναμενόμενης σχετικά χαμηλής κρίσιμης θερμοκρασίας σιδηρομαγνητικής ή σιδηριμαγνητικής μετάβασης (θερμοκρασία Curie T_c) της μαγνητικής φάσης όπως έχουν δείξει σχετικές μελέτες ^[16].

Συχνά, η πειραματικά παρατηρούμενη μαγνητική απόκριση σε συνθετικά δείγματα $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ σε θερμοκρασία δωματίου δεν οφείλεται σε εσωτερικές ιδιότητες της φάσης $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ αλλά μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία δευτερευουσών φάσεων που περιέχουν σίδηρο. Τέτοιες φάσεις, όπως οι Fe_3S_4 και Fe_7S_8 , είναι ισχυρά σιδηρομαγνητικές, με αποτέλεσμα η παρουσία τους, η οποία δεν είναι εύκολα ανιχνεύσιμη με όλες τις πειραματικές μεθόδους ακόμη και σε ελάχιστα ποσοστά στα δείγματα, να ερμηνεύεται λανθασμένα ως σιδηρομαγνητική ιδιότητα της κύριας φάσης $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$. *Για τον λόγο αυτό, η σύνθεση της δομής $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ απουσία τέτοιων impurities αποτέλεσε βασικό στόχο της παρούσας εργασίας, με σκοπό τη μελέτη της σχέσης μεταξύ των δομικών, ηλεκτρονιακών και μαγνητικών ιδιοτήτων της.*

Κεφάλαιο 2. Παρασκευή του $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ με διαφορετικές μεθόδους

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας, το υλικό $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ συντέθηκε μέσω τριών διαφορετικών προσεγγίσεων, με στόχο την συγκριτική αξιολόγηση της επίδρασης της εκάστοτε μεθόδου σύνθεσης ως προς τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν :

- i. Μέθοδος Αντίδρασης Στερεάς Κατάστασης σε σφραγισμένες αμπούλες χαλαζία (quartz SiO_2) υπό κενό.
- ii. Υδροθερμική σύνθεση με και χωρίς επιπλέον νερό (H_2O).
- iii. Μέθοδος Αντίδρασης Στερεάς Κατάστασης υπό συνεχή ροή αερίου αργού (Ar).

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία ^[22] και λόγω της χρήσης περίσσειας του αντιδραστήριου της πηγής του S θειουρία ($\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$), κατά τη διαδικασία της θερμικής ανόπτησης είναι πιθανό να προκύψει ο σχηματισμός παραπροϊόντων $\{(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6\}$, τα οποία τείνουν να εγκαθίστανται στην επιφάνεια του υλικού. Για τον περιορισμό αυτού του φαινομένου, καθώς και της διασφάλισης της καθαρότητας των δειγμάτων, εφαρμόστηκε η διαδικασία διαδοχικών εκπλύσεων : δύο φορές με απιονισμένο νερό, δύο φορές με μεθανόλη και μια φορά με ακετόνη.

Ακόμη, αξίζει να αναφερθεί ότι όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν εντός θαλάμου κενού, χρησιμοποιώντας μηχανική αντλία προκειμένου να αποφευχθούν καταστάσεις οξείδωσης και απορρόφησης ατμοσφαιρικής υγρασίας, οι οποίες θα επηρέαζαν τις μετρήσεις.



Σχήμα 1.3 Μηχανική αντλία και θάλαμοι κενού αποθήκευσης δειγμάτων, με σκοπό την αποφυγή επίδρασης περιβαλλοντικών παραγόντων.

2.1 Μέθοδος Αντίδρασης Στερεάς Κατάστασης με σφραγισμένες αμπούλες χαλαζία υπό κενό

Στην παρούσα εργασία αξιοποιήθηκε η συνθετική μέθοδος της αντίδρασης στερεάς κατάστασης (solid state reaction synthesis), με σκοπό την αξιολόγηση της συμπεριφοράς του συστήματος υπό διαφορετικές συνθετικές συνθήκες. Πράγματι, η μέθοδος της αντίδρασης στερεάς κατάστασης συνιστά μια πολύ σημαντική συνθετική τεχνική, κυρίως λόγω της ικανότητας να παράγει θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις. Περιλαμβάνει ανάμιξη στερεών στοιχείων – ενώσεων σε στοιχειομετρικές αναλογίες και τη θερμική επεξεργασία τους σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως εντός περιβάλλοντος κενού ή αδρανούς αερίου. Με άλλα λόγια, τα αντιδραστήρια αναμιγνύονται με τη χρήση γουδιού και γουδοχειριού έως την επίτευξη ομοιογενούς μίγματος. Το μίγμα συμπιέζεται σε μορφή δισκίου (pellet) σε ειδικό καλούπι (die) υπό πίεση 9 τόνων για λίγα λεπτά, και στη συνέχεια τοποθετείται σε κλειστή αμπούλα από χαλαζία (SiO_2), η οποία σφραγίζεται με φλόγα ασετιλίνης υπό κενό (10^{-3} Torr) και κατόπιν υποβάλλεται σε θερμική επεξεργασία-ανόπτηση. Η συγκεκριμένη μέθοδος, είναι χρήσιμη ως προς την σύνθεση υλικών όπως ημιαγωγών, μαγνητικών υλικών, κεραμικών ενώσεων και μεταλλικών σουλφιδίων, προσφέροντας σταθερότητα και ακρίβεια στην σύνθεση. Η μέθοδος αυτή απαιτεί όλα τα αντιδρώντα χημικά στοιχεία να βρίσκονται σε ακριβείς στοιχειομετρικές ποσότητες και να μην προκύπτουν θεωρητικά άλλα προϊόντα κατά την αντίδρασης εκτός από τα αναμενόμενα.



Σχήμα 2.2 Πειραματική διάταξη σύνθεσης στερεάς κατάστασης. Απεικονίζονται ο φούρνος θερμικής επεξεργασίας και η αμπούλα (tube) χαλαζία.

Με βάση τα παραπάνω, αρχικά συντέθηκαν δύο δείγματα με ατομικές ονομαστικές συγκεντρώσεις Fe 1.5% και 3.3%, αναφορικά με τον χημικό τύπου $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, με 5% περίσσεια S σύμφωνα με την στοιχειομετρική αναλογία $(\text{Fe}+\text{Sn}) : \text{S} = 1 : 2.1$, σε θερμοκρασίας ανόπτησης $600\text{ }^\circ\text{C}$, για χρόνο ανόπτησης 6 ημέρες. Εδώ, σε αντίθεση με την προηγούμενη μέθοδο, δεν χρησιμοποιήθηκαν άλατα ως αντιδραστήρια, αλλά

στοιχειακά αντιδραστήρια μεταλλικού Fe, μεταλλικού Sn και S, όπως απαιτεί η μέθοδος. Έτσι, υπό αυτές τις συνθήκες σύνθεσης η κύρια φάση που ανιχνεύτηκε ήταν η επιθυμητή δομή τύπου SnS_2 , με πλήρη απαλλαγή intercalated δομών, καθώς επίσης παρατηρήθηκε η δευτερεύουσα φάση του Fe, ο πυρίτης (FeS_2).

Στη συνέχεια, προκειμένου να επιτευχθεί η απαλλαγή της φάσης του πυρίτη, συντέθηκαν τέσσερα δείγματα με ατομικές ονομαστικές συγκεντρώσεις σε Fe, 0.3%, 1.5%, 16.5% και 33.0%, με αλλαγή τόσο παράγοντα της θερμοκρασίας ανόπτησης, όσο και του χρόνου. Με άλλα λόγια, τα δείγματα συντέθηκαν υπό θερμοκρασία 500°C για 1 ημέρα. Επίσης, ο λόγος (Fe+Sn) : S διατηρήθηκε σε αναλογία 1 : 2.1, δηλαδή το S προστέθηκε σε μικρή περίσσεια 5%. Και στα τέσσερα τελικά δείγματα η κύρια φάση που εντοπίστηκε ήταν το SnS_2 χωρίς intercalated κορυφές. Ωστόσο, παρατηρήθηκε η συστηματική εμφάνιση της δευτερεύουσας φάσης του πυρίτη (FeS_2), η οποία παρατηρήθηκε ότι αυξανόταν σε συνάρτηση με την αύξηση της ονομαστική περιεκτικότητας σε Fe.

Ύστερα, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον συνθέσεις με διαφορετική περιεκτικότητα θειουρίας, με στόχο την εξάλειψη της φάσης του πυρίτη. Ειδικότερα, στα πλαίσια αυτής της συνθετικής τακτικής, η περίσσεια θειουρίας αφορούσε μόνο το ποσοστό των ιόντων κασσιτέρου, σύμφωνα με τον στοιχειομετρικό λόγο ($\text{Sn} : \text{S} = 1 : 2.1$), για ονομαστικές συγκεντρώσεις 5% και 10% Fe. Όμως, τα αποτελέσματα έδειξαν εξίσου ότι η παρουσία του πυρίτη παρέμεινε, γεγονός που υποδεικνύει ότι η απλή τροποποίηση της αναλογίας $\text{Sn} : \text{S}$ δεν επαρκεί για τον έλεγχο και την εξάλειψη των δευτερευουσών φάσεων στη συγκεκριμένη συνθετική προσέγγισή. Περαιτέρω, με σκοπό την εξάλειψη του πυρίτη, πραγματοποιήθηκε ανάδευση των δύο νέων δειγμάτων σε υδροχλωρικό οξύ (HCl) για 1 ημέρα, ωστόσο χωρίς επιτυχία απαλλαγής από αυτή την δευτερεύουσα φάση πρόσμιξης.

Παρ' όλες αυτές τις τροποποιήσεις, η παρουσία της δευτερεύουσας φάσης του πυρίτη (FeS_2) παρέμεινε, γεγονός που υποδεικνύει ότι μεταβολές αυτές δεν επαρκούν για την αποτροπή του σχηματισμού της συγκεκριμένης δευτερεύουσας φάσης πρόσμιξης στο εν λόγω σύστημα.

2.2 Υδροθερμική Σύνθεση

Η υδροθερμική σύνθεση συνιστά μια αποδοτική και ευρέως γνωστή μέθοδο υγρής χημείας για την παρασκευή κρυσταλλικών υλικών. Ειδικότερα, η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ένα αυτόκλειστο δοχείο, επενδυμένο με Teflon, το οποίο περιέχει ομοιογενές διάλυμα πρόδρομων ενώσεων σε νερό ή άλλο διαλύτη. Η αντίδραση πραγματοποιείται υπό πίεση και σε αυξημένες θερμοκρασίες, συνήθως μεταξύ 80-250 °C. Μέσω της ρύθμισης παραμέτρων όπως η θερμοκρασία, η σύσταση του διαλύματος, η πίεση και ο χρόνος αντίδρασης, επιτυγχάνεται έλεγχος στη μορφολογία και την

κρυσταλλικότητα των προϊόντων. Η μέθοδος διακρίνεται για την απλότητα, την οικονομία και την υψηλή αποδοτικότητα της.

Η υδροθερμική σύνθεση των δειγμάτων της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.



Σχήμα 2.1 Βασικά μέρη υδροθερμικής σύνθεσης δειγμάτων. Φούρνος θερμικής επεξεργασίας της εταιρείας Hobersal (αριστερά). Αυτοκλείστα (autoclave) δοχεία αποθήκευσης δειγμάτων κατά την διαδικασία ανόπτησης υπό υψηλές πιέσεις (δεξιά) [<https://www.parrinst.com/products/sample-preparation/acid-digestion/applications/hydrothermal-synthesis/>]

Γενικότερα, σε όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω υδροθερμικής σύνθεσης παρατηρήθηκε η παρεμβολή (intercalation) ατόμων ή μορίων στον χώρο ανάμεσα από τα φύλλα της τελικής στρωματικής ένωσης $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, επηρεάζοντας την διάταξη της κρυσταλλικής δομής, υπό την έννοια ότι αυξανόταν η απόσταση μεταξύ των φύλλων. Συγχρόνως, η απαίτηση απαλλαγής από προσμίξεις δευτερευουσών φάσεων (impurities) στα δείγματα που αποτελεί κρίσιμο στάδιο στη σύνθεση του υλικού, καθώς ακόμα και σε ιχνοποσότητες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τις μαγνητικές ιδιότητες του, αποτελούσε κυρίαρχο κριτήριο στον δρόμο για την υλοποίηση των στόχων που τέθηκαν στην παρούσα εργασία.

Υιοθετώντας αυτήν τη φιλοσοφία σύνθεσης, στα πρώτα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω υδροθερμικής σύνθεσης, με ονομαστική (nominal) περιεκτικότητα σε ιόντα Fe της τάξης του 5% και 10%, έγινε προσθήκη διαλύτη νερού. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και θειουρία ($\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$) σε στοιχειομετρικές ποσότητες με σκοπό την σύνθεση των φάσεων $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{S}_2$ και $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{S}_2$ αντίστοιχα. Τα αντιδραστήρια διαλύθηκαν σε 1ml H_2O , και η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με θέρμανση του αυτοκλείστου στους 200 °C για 3 μέρες. Ωστόσο, η παρουσία δευτερευουσών φάσεων όπως SnO_2 οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη νερού ως διαλύτη πρέπει να μειωθεί.

Στο επόμενο βήμα οι ίδιες συγκεντρώσεις ιόντων Fe ($x_{\text{nominal}} = 5\%$ και $x_{\text{nominal}} = 10\%$) διατηρήθηκαν, αλλά το ποσό του διαλύτη μειώθηκε σε 1 μl H₂O υπό τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου. Σε αυτήν την περίπτωση, είχαμε εξίσου intercalation, ενώ ως δευτερεύουσα φάση εμφανίστηκε το SnS.

Έτσι, προκειμένου να ελεγχθεί η επιρροή του H₂O ως προς απαλλαγή προσμίξεων, αφαιρέθηκε πλήρως το νερό ως διαλύτης, διατηρώντας τις ίδιες συγκεντρώσεις σιδήρου, καθώς και στοιχειομετρική ποσότητα θειουρίας 2mmol σύμφωνα με την αναλογία {Fe+Sn : S→1 : 2} (1 S₂). Ωστόσο, πέρα από την intercalated δομή, παρέμεινε και η δευτερεύουσα φάση SnS. Στη συνέχεια, διατηρώντας εξίσου τις ίδιες ατομικές ονομαστικές συγκεντρώσεις Fe (5% και 10%), μεταβλήθηκε η ποσότητα της θειουρίας, η οποία μειώθηκε από την ονομαστική στοιχειομετρική ποσότητα των 2mmol {Fe+Sn : S→1 : 2} (1 S₂), σε 0.8mmol {Fe+Sn : S→1 : 0.8} (έλλειμμα 0.4 S₂). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προσδίδει το γεγονός ότι υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, παρατηρήθηκε αλλαγή στην intercalated δομή. Αναλυτικότερα, στο δείγμα με ονομαστική συγκέντρωση 5% Fe, εμφανίστηκε μια άλλου τύπου intercalated δομής. Συγχρόνως, στο δείγμα με ονομαστική συγκέντρωση 10% Fe, εμφανίστηκε συνδυασμός και των δύο τύπων intercalated δομών. Μάλιστα, σχετικά με τις προσμίξεις Sn δεν επετεύχθη η απαλλαγή της φάσης SnS.

Για τον λόγο αυτό, ακολουθήθηκε ένα δεύτερο συνθετικό «μονοπάτι», στο οποίο αφαιρέθηκε πλήρως το νερό ως διαλύτης και παράλληλα αυξήθηκε η ονομαστική συγκέντρωση Fe σε 12% και 15%, ενώ διατηρήθηκε η ποσότητα θειουρίας σε στοιχειομετρική αναλογία 2mmol {Fe+Sn : S→1 : 2} (1 S₂). Έτσι, στο δείγμα με 12% ονομαστικής συγκέντρωσης Fe, η φάση του SnS παρέμεινε ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε πάλι ο συνδυασμός των δύο intercalated δομών. Συγχρόνως, στο δείγμα του 15% παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της δευτερεύουσας φάσης SnS, καθώς επίσης ανιχνεύτηκε μόνο η intercalated δομή τύπου 1.

Με βάση αυτό το αποτέλεσμα, προχωρήσαμε σε μείωση της θερμοκρασίας ανόπτησης από 200 °C σε 180 °C σε δύο νέα δείγματα. Πιο αναλυτικά, και τα δύο αυτά δείγματα συντέθηκαν με ατομική ονομαστική συγκέντρωση Fe 12%, με κύρια διαφορά στην ποσότητα θειουρίας. Στο πρώτο διατηρήθηκε η ποσότητα θειουρίας σε στοιχειομετρική αναλογία 2mmol {Fe+Sn : S→1 : 2} (1 S₂), ενώ στο δεύτερο αυξήθηκε κατά 50% σε 3mmol σύμφωνα με την αναλογία {Fe+Sn : S→1 : 3} (περίσσεια 1.5 S₂). Ωστόσο, σε αυτές τις νέες συνθήκες παρατηρήθηκε η εμφάνιση μιας επιπλέον δευτερεύουσας φάσης σιδήρου, του γκριγκίτη (Fe₃S₄), γεγονός που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η μείωση της θερμοκρασίας δεν συνεισφέρει στην εξάλειψη των δευτερευουσών φάσεων προσμίξεων, με σκοπό την πλήρη καθαρότητα του υλικού. Ακόμη, και στα δύο δείγματα ανιχνεύτηκε η intercalated δομή τύπου 1.

Στο επόμενο στάδιο, συντέθηκαν δύο νέα δείγματα σε συνθήκες 200 °C, 3 μέρες: το πρώτο με ονομαστική συγκέντρωση 15% Fe και περίσσειας θειουρίας σύμφωνα με την αναλογία {Fe+Sn : S→1 : 3} (1.5 S₂). Ενώ όσο αφορά το δεύτερο, συντέθηκε με αυξημένη συγκέντρωση Fe 30%, με την διαφορά ότι η ποσότητα θειουρίας ήταν στοιχειομετρική αναλογία (1S₂). Σε κάθε περίπτωση, και στα δύο δείγματα παρατηρήθηκε η intercalated δομή τύπου 1, ενώ φάνηκε ότι και στα δείγματα αυτά απουσίαζαν δευτερεύουσες φάσεις Sn, ενώ από την άλλη μεριά, εξακολουθούσαν να εμφανίζονται δευτερεύουσες φάσεις Fe. Πιο συγκεκριμένα, στο δείγμα των 15% εμφανίστηκε πυρίτης (FeS₂), ενώ στο δείγμα των 30% εμφανίστηκε συνδυασμός πυρίτη (FeS₂) και γκριγκίτη Fe₃S₄.

Κατόπιν, διερευνήθηκε η επίδραση του χρόνου ανόπτησης σε συνδυασμό με την περίσσεια θειουρίας 3mmol σύμφωνα με την αναλογία {Fe+Sn : S→1 : 3} (1.5 S₂). Πιο συγκεκριμένα, συντέθηκαν συνολικά τρία δείγματα, σε θερμοκρασία ανόπτησης 200 °C, όπου τα δύο συντέθηκαν με ονομαστική συγκέντρωση 15% Fe για διάρκεια 1 και 2 ημερών, ενώ το τρίτο με 30% Fe για 3 μέρες. Και στα τρία δείγματα ανιχνεύτηκαν δευτερεύουσες φάσεις σιδήρου, καθώς επίσης και η intercalated δομή τύπου 1.

Σε αυτό το στάδιο, επανεξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας από 200 °C στους 180 °C. Διαπιστώθηκε ότι, στη σύνθεση δείγματος με 15% Fe, περίσσεια θειουρίας 3mmol σύμφωνα με την αναλογία {Fe+Sn : S→1 : 3} (1.5 S₂) και χρόνο ανόπτησης 1 μέρα, επιτεύχθηκε πλήρης εξάλειψη των δευτερευουσών φάσεων τόσο του Sn όσο και του Fe, ενώ παρατηρήθηκε μόνο η intercalated δομή τύπου 2. Παρ' όλα αυτά, η μέθοδος δεν παρουσίασε ικανοποιητική επαναληψιμότητα, καθώς κατά την διαδικασία της επανάληψης της σύνθεσης υπό τις ίδιες συνθήκες παρατηρήθηκαν αποκλίσεις από τα αρχικά αποτελέσματα υπό την έννοια της παρουσίας δευτερευουσών φάσεων πρόσμιξης στο τελικό δείγμα της επαναληπτικής σύνθεσης.

Συνεπώς, καθώς οι προηγούμενες συνθήκες δεν απέδωσαν επαναλήψιμα αποτελέσματα χωρίς δευτερεύουσες φάσεις, επιχειρήθηκε η αντικατάσταση του αντιδραστηρίου FeCl₃ 6H₂O με FeCl₂ 4H₂O. Η επιλογή αυτή βασίστηκε στο γεγονός ότι το FeCl₂ περιέχει Fe⁺² αντί για Fe⁺³, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει τη χημεία της αντίδρασης, τον βαθμό οξειδοαναγωγής του συστήματος και τη σταθερότητα των σχηματιζόμενων φάσεων. Στο πλαίσιο αυτό, παρασκευάστηκαν τρία νέα δείγματα. Οι παράμετροι σύνθεσης που ακολουθήθηκαν ήταν αυτές των δειγμάτων που συντέθηκαν με FeCl₃ 6H₂O, με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απαλλαγή από δευτερεύουσες φάσεις κυρίως Fe, και Sn.

- i. 15% Fe και περίσσεια θειουρίας 3mmol σύμφωνα με την αναλογία {Fe+Sn : S→1 : 3} (1.5 S₂) για 1 ημέρα στους 180 °C
- ii. 12% Fe με στοιχειομετρική ποσότητα θειουρίας σύμφωνα με την αναλογία {Fe+Sn : S→1 : 2} (1 S₂) υπό συνθήκες : 200 °C για 3 ημέρες

- iii. 10% Fe με στοιχειομετρική ποσότητα θειουρίας σύμφωνα με την αναλογία $\{\text{Fe}+\text{Sn} : \text{S} \rightarrow 1 : 2\}$ (1 S_2) υπό συνθήκες : 200°C για 3 ημέρες

Στα δύο πρώτα δείγματα παρατηρήθηκε αρχικά συνδυασμός intercalated δομών τύπου 1 και τύπου 2, καθώς επίσης και δευτερεύουσες φάσεις Sn και Fe. Αντιθέτως στο δείγμα με 10% Fe, αν και ανιχνεύτηκαν μόνο δευτερεύουσες φάσεις Sn, πχ SnO_2 , δεν παρατηρήθηκε το φαινόμενο intercalation, καθώς η κύρια φάση ήταν η δομή SnS_2 .

Έτσι, επαναλήφθηκε η ίδια σύνθεση, υπό τις ίδιες συνθήκες έτσι ώστε να αξιολογηθεί η επαναληψιμότητα της διαδικασίας, όπως συνέβη και με τη χρήση του αντιδραστηρίου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ωστόσο, η μέθοδος δεν παρουσίασε επαναληψιμότητα, καθώς δεν ανιχνεύτηκε η δευτερεύουσα φάση SnO_2 , ενώ συγχρόνως παρατηρήθηκε η εμφάνιση Fe_3S_4 .

2.3 Μέθοδος Αντίδρασης Στερεάς Κατάστασης υπό συνεχή ροή αερίου αργού (Ar)

Γι' αυτό το λόγο, η μέθοδος σύνθεσης της στερεάς κατάστασης, επανήλθε στο προσκήνιο, με τις απαραίτητες τροποποιήσεις ως προς την πειραματική διαδικασία της σύνθεσης. Πιο αναλυτικά, η ομογενοποίηση του δείγματος, καθώς και η παρασκευή pellets διατηρήθηκε, ενώ η σφράγιση αυτών σε αμπούλες χαλαζία υπό κενό αντικαταστάθηκε από την τοποθέτηση των pellets σε ειδικά προσαρμοσμένη διάταξη στον φούρνο θέρμανσης με συνεχόμενη ροή αερίου (Ar). Με αυτό τον τρόπο, όχι μόνο διασφαλίζεται εξίσου ένα αδρανές περιβάλλον κατά την θερμική επεξεργασία, περιορίζοντας έτσι ανεπιθύμητες αντιδράσεις με την ατμόσφαιρα, αλλά επίσης ευνοείται η απομάκρυνση πτητικών συστατικών που παράγονται κατά την διαδικασία της ανόπτησης, λόγου χάριν ενώσεις θείου και χλωρίου. Σε αυτή την πειραματική προσέγγιση, χρησιμοποιήθηκε εξίσου το άλας $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, και η θειουρία ($\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$) ως κύρια αντιδραστήρια, ενώ σε αντίθεση με πριν, χρησιμοποιήθηκε ως κύριο αντιδραστήριο το άλας $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Σχήμα 2.3 Πειραματική διάταξη σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου (Ar). Η διάταξη αποτελείται από αντλία αερίου Αργού, φούρνο θερμικής επεξεργασίας και σύστημα ελέγχου ροής αερίου.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε σύνθεση δείγματος με 5% ατομική ονομαστική περιεκτικότητα σε Fe υπό θερμοκρασία 280°C για διάρκεια 3 ωρών. Η θέρμανση πραγματοποιήθηκε ελεγχόμενα με μεταβολή της θερμοκρασίας από την θερμοκρασία δωματίου στους 280°C σε διάρκεια 1 ώρας, ενώ ακολούθησε ανόπτηση σε σταθερή θερμοκρασία 280 °C για 3 ώρες. Η ψύξη επίσης εφαρμόστηκε ελεγχόμενα, εντός 3 ωρών μέχρι την θερμοκρασία δωματίου. Υπό συνθήκες υψηλής ροής Ar (~8 φυσαλίδες/s), το τελικό προϊόν παρουσίασε ως κύρια φάση της δομής του τύπου SnS₂, με περιορισμένη παρουσία πρόσμιξης SnS ως δευτερεύουσα φάση.

Στη συνέχεια, μειώθηκε σημαντικά η ροή του αερίου σε ~ 2 φυσαλίδες/s υπό τις ίδιες συνθήκες θέρμανσης, γεγονός που οδήγησε σε περαιτέρω μείωση της φάσης πρόσμιξης SnS. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει πως η έντονη ροή συμβάλλει στην εμφάνιση πτητικών ενώσεων, με συνέπεια την δημιουργία ανεπιθύμητων φάσεων προσμίξεων. Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση του ρυθμού ψύξης, με αποτέλεσμα η αντικατάσταση της ελεγχόμενης ψύξης με φυσική (natural cooling), να προκαλέσει ως αποτέλεσμα σημαντική αύξηση της φάσης πρόσμιξης SnS, γεγονός που υπογραμμίζει την αναγκαιότητα ελεγχόμενου cooling για την σταθεροποίηση της επιθυμητής φάσης της δομής του τύπου SnS₂.

Ύστερα, το ποσοστό του Fe αυξήθηκε σε 7.5%, ωστόσο το SnS ως πρόσμιξη εξακολούθησε να εμφανίζεται. Έτσι, ακόμη μια τροποποίηση στις παραμέτρους της σύνθεσης αποτέλεσε η αύξηση της θειουρίας από την στοιχειομετρική ποσότητα 2 mmol σε 1.5 φορές περίσσεια, δηλαδή 3 mmol . Υπό τις ίδιες θερμικές συνθήκες, η νέα σύνθεση με 5% Fe ατομικά παρουσίασε ως αποκλειστική φάση το SnS₂, χωρίς ανιχνεύσιμες δευτερεύουσες φάσεις, επιβεβαιώνοντας τη θετική επίδραση της περίσσειας θειουρίας στη σταθεροποίηση της κύριας φάσης του τύπου SnS₂.

Ακολουθώντας αυτή τη συνθετική προσέγγιση, η ατομική ονομαστική περιεκτικότητα σε Fe αυξήθηκε σταδιακά σε 10%, 15%, 25%, 50%, 55% και τελικά έως και 58%, χωρίς την εμφάνιση δευτερευουσών φάσεων. Ωστόσο, η αύξηση της συγκέντρωσης σε Fe είχε ως αποτέλεσμα τη σταδιακή υποβάθμιση της κρυσταλλικότητας των προϊόντων, έχοντας ως κριτήρια το ύψος και το εύρος των κορυφών περίθλασης ακτινών X των δειγμάτων με ονομαστική συγκέντρωση 5% και 10%. Περαιτέρω αύξηση σε 63% και 75% ονομαστικής ατομικής συγκέντρωσης Fe οδήγησε στην εμφάνιση δευτερεύουσας φάσης πυρίτη (FeS₂). Ακόμη, με περαιτέρω αύξηση της περίσσειας θειουρίας (2 φορές) στα 4 mmol, η φάση του πυρίτη παρέμεινε, αποδεικνύοντας ότι το ονομαστικό όριο της πλήρους διαλυτότητας του Fe στη δομή του SnS₂ υπό αυτές τις συνθήκες φτάνει περίπου το 58%. Επιπλέον, η δοκιμή της αντικατάστασης του αντιδραστηρίου πηγής του σιδήρου από δισθενή Fe⁺² (FeCl₂ 4H₂O) σε τρισθενή Fe⁺³ (FeCl₃ 6H₂O) οδήγησε σε αντίστοιχα αποτελέσματα,

επιβεβαιώνοντας πως ο μηχανισμός ενσωμάτωσης του Fe δεν επηρεάζεται ουσιαστικά από την οξειδωτική κατάσταση των αρχικών αντιδρώντων.

Τέλος, η σύνθεση δειγμάτων με ονομαστικό ατομικό ποσοστό 25% Fe, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρια είτε Fe^{+2} , είτε Fe^{+3} , σε συνδυασμό με το αντιδραστήριο κασσιτέρου Sn^{+4} και όχι Sn^{+2} , οδήγησε στην εμφάνιση δειγμάτων με δομή intercalation, αποτέλεσμα το οποίο δεν είχε παρατηρηθεί σε καμία από τις προηγούμενες προσπάθειες σύνθεσης μέσω της μεθόδου στερεάς κατάστασης, υποδηλώνοντας διαφορετικό τρόπο ενσωμάτωσης του Fe στο πλέγμα του SnS_2 .

Κεφάλαιο 3. Τεχνικές Χαρακτηρισμού Υλικών

Για τον χαρακτηρισμό και την ολοκληρωμένη μελέτη των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκε συνδυασμός συμπληρωματικών πειραματικών τεχνικών. Η κρυσταλλική δομή των δειγμάτων διερευνήθηκε με την τεχνική περίθλασης ακτινών X (XRD) σκόνης, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με την ταυτοποίηση των φάσεων στα δείγματα που παρασκευάστηκαν, τον έλεγχο των προσμίξεων και τις μεταβολές που προκάλεσε η προσθήκη ιόντων Fe στη δομή του SnS_2 . Η χημική σύσταση των δειγμάτων όσον αφορά τον Fe και τον Sn προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X (X-Ray Fluorescence - XRF). Οι μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων προσδιορίστηκαν με την χρήση μαγνητόμετρου δονούμενου δείγματος (Vibrating Sample Magnetometer – VSM) σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπλέον σημαντικές πληροφορίες για τον χαρακτηρισμό των υλικών όσο αφορά τις δομικές, ηλεκτρονιακές και μαγνητικές ιδιότητες προκύπτουν από την φασματοσκοπία Mössbauer. Η μικροδομή και η μορφολογία των υλικών παρατηρήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM), παρέχοντας πληροφορίες για το μέγεθος, το σχήμα και την επιφανειακή υφή των σωματιδίων.

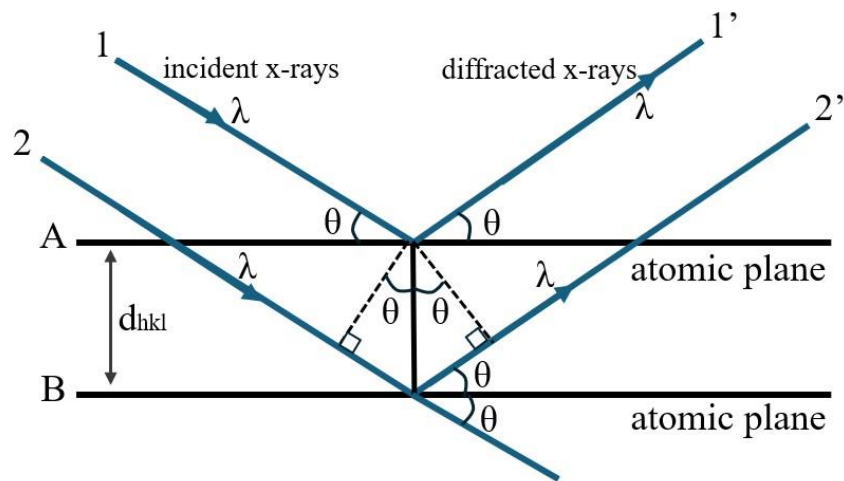
3.1 Περίθλαση ακτινών X (XRD)

Οι ακτίνες X αποτελούν ηλεκτρομαγνητικά κύματα με μήκη κύματος λ ίδιας τάξης μεγέθους (μερικών Å) σε σχέση με τις ενδοατομικές αποστάσεις των κρυσταλλικών υλικών (απόσταση d κρυσταλλικών επιπέδων), με αποτέλεσμα να αλληλοεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού. Γενικότερα η σκέδαση των ακτινών X από τα ατομικά ηλεκτρόνια μέσω διαδικασιών περίθλασης παρέχει πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλική δομή και το κρυσταλλικό μέγεθος του υλικού, την πιθανή παρουσία δευτερογενών φάσεων ή ατελειών, τις σταθερές του πλέγματος, καθώς επίσης και μεταβολές στην κρυσταλλική δομή κ.α.



Σχήμα 3.1.1 Γενική άποψη του συστήματος Περίθλασης Ακτινών – X, Εργαστηρίου Φυσικής Υλικών του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Η περίθλαση ακτινών X βασίζεται στην ελαστική σκέδαση της ακτινοβολίας από τα ηλεκτρόνια των ατόμων στα παράλληλα περιοδικά ατομικά επίπεδα ενός κρυστάλλου, όπου το μήκος κύματος λ διατηρείται και η σκεδαζόμενη δέσμη είναι σύμφωνη με την προσπίπτουσα. Γενικότερα, όταν μια δέσμη ακτινών X προσπίπτει σε ένα κρυσταλλικό υλικό, τότε ένα μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σκεδάζεται προς όλες τις διευθύνσεις. Αναλυτικότερα, η διαφορά φάσης (coherent scattering) των ελαστικά σκεδαζόμενων κυμάτων κατέχει κρίσιμο ρόλο, καθώς η ενισχυτική συμβολή τους (constructive interference) αυτών οδηγεί στην εμφάνιση κορυφών περίθλασης. Για να συμβεί όμως αυτό, απαιτείται οι αποστάσεις που διανύουν τα σκεδαζόμενα κύματα από τα παράλληλα ατομικά επίπεδα του κρυστάλλου να ισούνται με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκος κύματος της ακτινοβολίας, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg [23].



Σχήμα 3.1.2 Περίθλαση δέσμης ακτίνων X από παράλληλα ατομικά επίπεδα, τα οποία απέχουν απόσταση d.

$$n\lambda = 2d_{hkl} * \sin\theta \quad (1)$$

Επιπροσθέτως, η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X, επιτρέπει τον υπολογισμό πλεγματικών σταθερών μέσω εφαρμογής του νόμου Bragg, όπου n: τάξη περίθλασης, λ: μήκος κύματος, d_{hkl} : η κάθετη απόσταση των παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων και θ: γωνία περίθλασης. Παραδείγματος χάριν, στην περίπτωση του απλού κυβικού, η απόσταση d_{hkl} μεταξύ των επιπέδων σχετίζεται με την πλεγματική σταθερά a μέσω της εξίσωσης:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

Όπου h,k,l είναι οι δείκτες Miller των αντίστοιχων επιπέδων.

Στη συνέχεια, συνδυάζοντας την σχέση (2), με τον νόμο του Bragg (1), μπορούμε να υπολογίσουμε την πλεγματική σταθερά a και να διευκρινίσουμε τυχόν μεταβολές στη δομή λόγω προσμείξεων.

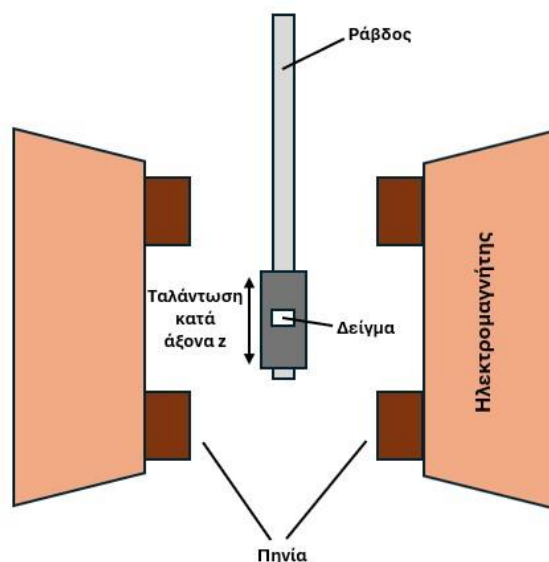
Σε ένα περιθλασίμετρο ακτίνων X η παραγωγή της ακτινοβολίας γίνεται από μια λυχνία, η οποία τροφοδοτείται από μια μονάδα υψηλής τάσης, από την οποία μια δέσμη ηλεκτρονίων προσκρούει σε στόχους μεταλλικών υλικών, όπως Cu, Co, Mo, Cr, Fe. Έτσι, προκύπτει ένα συνεχές φάσμα φωτονίων, γνωστό και ως «λευκή ακτινοβολία», και κάποιες χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής των ατομικών ηλεκτρονιακών μεταβάσεων, K_α , K_β κ.α.

Ειδικότερα, οι ακτίνες διαμορφώνονται καθώς διέρχονται πρώτα από ένα διάφραγμα με κατάλληλη σχισμή εστίασης (slit), και ύστερα κατευθύνονται προς το δείγμα. Μετά την σκέδαση της δέσμης από το δείγμα, η δέσμη διέρχεται και από άλλες σχισμές προκειμένου να εστιαστεί κατάλληλα η δέσμη στον ανιχνευτή ακτινοβολίας. Κατά την μέτρηση XRD, στο περιθλασίμετρο του σχήματος 3.1.1, το δείγμα διατηρείται σταθερό ενώ η λυχνία και ο ανιχνευτής κινούνται ταυτόχρονα σε γωνία θ, έτσι ώστε

να διατηρείται η ισότητα μεταξύ των γωνιών πρόσπτωσης και ανάκλασης η οποία είναι απαραίτητη σύμφωνα με την γεωμετρία Bragg-Brentano. Η περιστροφή του δείγματος σε άξονα κάθετο στο επίπεδο επίστρωσης προσδίδει την συνεισφορά όλων των διαθέσιμων κρυσταλλικών επιπέδων που πληρούν την συνθήκη περίθλασης με την κατάλληλη στατιστική τυχαιότητα, ενώ ο ανιχνευτής καταγράφει την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία παρέχοντας το τελικό διάγραμμα περίθλασης ^[23]. Συγχρόνως, η ταυτοποίηση της δομής γίνεται με μέσω της βάσης δεδομένων PDF- 4 International Center Diffraction Data, όπου είναι καταχωρημένες οι δομές όλων των γνωστών ενώσεων που έχουν μελετηθεί.

3.2 Μαγνητικές μετρήσεις με Μαγνητόμετρο Δονούμενο Δείγματος (VSM)

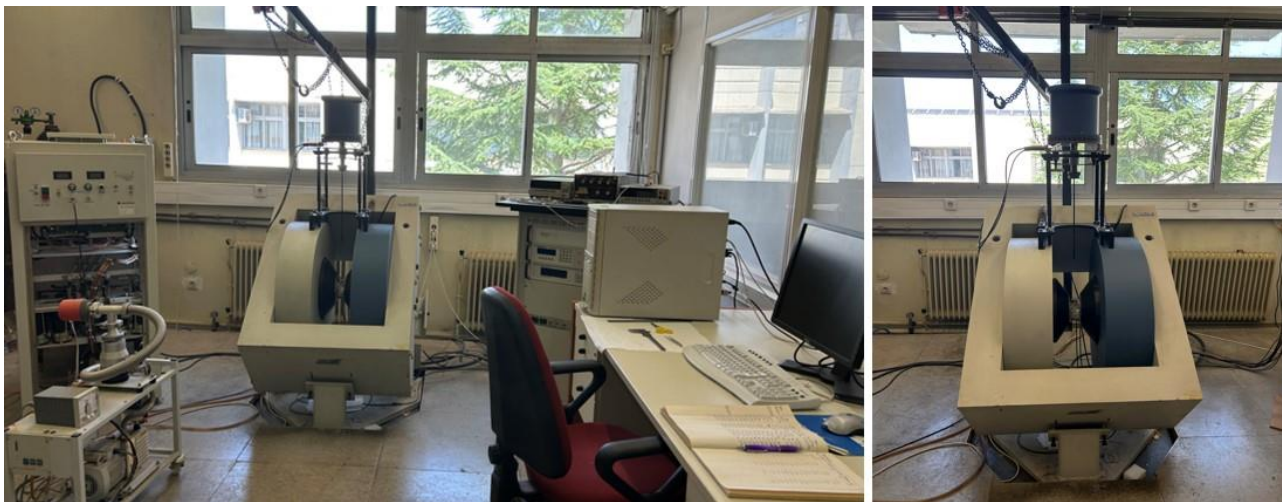
Το μαγνητόμετρο δονούμενο δείγματος (VSM), είναι όργανο που μετρά τις μαγνητικές ιδιότητες ενός υλικού και συγκεκριμένα την μαγνητική του ροπή, με βάση τον νόμο επαγωγής του Faraday, όπου γενικότερα ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο παράγει ένα ηλεκτρικό σήμα. Αναλυτικότερα, το δείγμα τοποθετείται μέσω ράβδου σε σταθερό ομογενές εξωτερικό μαγνητικό πεδίο H , το οποίο παράγεται από ζεύγος ηλεκτρομαγνητών, με σκοπό την καταγραφή του σήματος που προκύπτει από την περιοδική κίνηση του δείγματος στο μαγνητικό πεδίο. Το δείγμα το οποίο είναι τοποθετημένο στον υποδοχέα μιας ράβδου, δονείται σε διεύθυνση κάθετη στην διεύθυνση του πεδίου, με συνέπεια η περιοδική μεταβολή της μαγνητικής ροής που παράγει το δείγμα να προκαλεί επαγόμενο σήμα προς τα πηνία ανίχνευσης που είναι τοποθετημένα στα τοιχώματα των πόλων του πυρήνα των μαγνητών. Το σήμα αυτό είναι ανάλογο του μέτρου της μαγνητικής διπολικής ροπής του δείγματος. Έτσι, τα δεδομένα συλλέγονται μέσω κατάλληλης ηλεκτρονικής και υπολογιστικής μονάδας. Με αυτόν τον τρόπο, λαμβάνονται τιμές της συνολικής μαγνητικής ροπής (μ) του δείγματος. Μετρώντας τη μάζα του δείγματος μπορούμε να υπολογίσουμε την μαγνήτιση μάζας $M=\mu/H$ και παίρνοντας μετρήσεις της μαγνήτισης M συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (H) υπό σταθερή θερμοκρασία λαμβάνουμε τον ισόθερμο βρόχο υστέρησης του δείγματος ^[24].



Σχήμα 3.2.1 Σχηματική διάταξη Μαγνητόμετρου Δονούμενου Δείγματος (VSM).

Η καμπύλη υστέρησης που σχεδιάζεται μέσω VSM περιγράφει την μαγνητική συμπεριφορά του υλικού [25, 26]. Πιο συγκεκριμένα, στα *σιδηρομαγνητικά* υλικά, δηλαδή τα υλικά όπου οι μόνιμες μαγνητικές ροπές των ατόμων ή ιόντων τους ευθυγραμμίζονται αυθόρμητα και ομοπαράλληλα μεταξύ τους, η καμπύλη έχει χαρακτηριστικό «σιγμοειδές» βρόχο. Από την άλλη πλευρά, στα *παραμαγνητικά* υλικά, τα οποία διαθέτουν άτομα ή ιόντα με μόνιμες μαγνητικές ροπές, παρατηρείται συνολική μη μηδενική μαγνητική ροπή μ του δείγματος, αλλά αρκετά πιο ασθενή μαγνήτιση M , η οποία εξαφανίζεται με την απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, ενώ η απόκριση της M συναρτήσει του H υπό σταθερή θερμοκρασία είναι γραμμική, με θετική κλίση. Στα *διαμαγνητικά* υλικά, δηλαδή τα υλικά που δεν διαθέτουν άτομα ή ιόντα με μόνιμες μαγνητικές ροπές, με την εφαρμογή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, δημιουργείται μια επαγόμενη μαγνητική ροπή μ μικρού μέτρου και αντίθετης κατεύθυνσης σε σχέση με το πεδίο, ενώ η καμπύλη M συναρτήσει του H από σταθερή θερμοκρασία είναι επίσης γραμμική με αρνητική όμως κλίση.

Οι μαγνητικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μέσω του μαγνητόμετρου δονούμενου δείγματος VSM LAKESHORE 7300 του Δικτύου Εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας το οποίο βρίσκεται στο Εργαστήριο Φυσικής Υλικών του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (σχήμα 3.2.2).



Σχήμα 3.2.2 Πειραματική διάταξη Μαγνητόμετρου Δονούμενου Δείγματος του Εργαστηρίου Φυσικής Υλικών του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

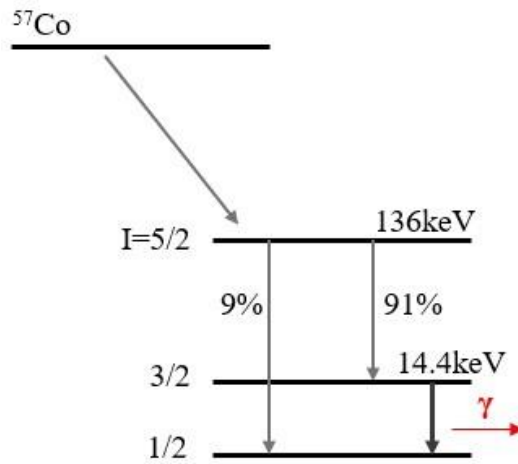
Η συγκεκριμένη πειραματική διάταξη αποτελείται από :

1. Μηχάνημα τροφοδοσίας ηλεκτρικού ρεύματος, Model 665 Bipolar.
2. Ηλεκτρομαγνήτης μέγιστης εντάσεως 2T, της εταιρείας Walker Model EM7-HV, με εξωτερικό κύκλωμα υδρόψυξης.
3. Ράβδος με υποδοχεία στερεών δειγμάτων.
4. Ηλεκτρονικός υπολογιστής για τον έλεγχο λειτουργίας του μαγνητομέτρου.

3.3 Φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe

Το φαινόμενο Mossbauer βασίζεται στην εκπομπή και απορρόφηση φωτονίων γ , από ατομικούς πυρήνες, χωρίς ανάκρουση λόγω της διατήρησης ενέργειας και της ορμής του συστήματος. Αυτό, προϋποθέτει δύο όμοιους πυρήνες, έναν που να εκπέμπει ακτινοβολία γ , καθώς αποδιεγείρεται από μια διεγερμένη κατάσταση (E_e) προς την βασική του στάθμη (E_g), και έναν που απορροφά την ακτινοβολία γ με ενέργεια την διαφορά $E_0 = E_e - E_g$, έτσι ώστε να μεταβεί από την βασική του κατάσταση E_g στη διεγερμένη E_e . Γενικότερα, αυτό είναι το φαινόμενο του ενεργειακού πυρηνικού συντονισμού εκπομπής και απορρόφησης χωρίς ανάκρουση.

Το φαινόμενο Mossbauer παρατηρείται σε συγκεκριμένα ισότοπα των στοιχείων του περιοδικού πίνακα και ένα από τα πιο σημαντικά είναι το ισότοπο ^{57}Fe . Συγκεκριμένα, στη φασματοσκοπία Mossbauer ^{57}Fe χρησιμοποιείται η ακτινοβολία γ των 14.4 keV, η οποία παράγεται από την ραδιενεργή μετάπτωση του πυρήνα ^{57}Co με χρόνος ημιζωής 270 ημέρες (σχήμα 3.3.1).

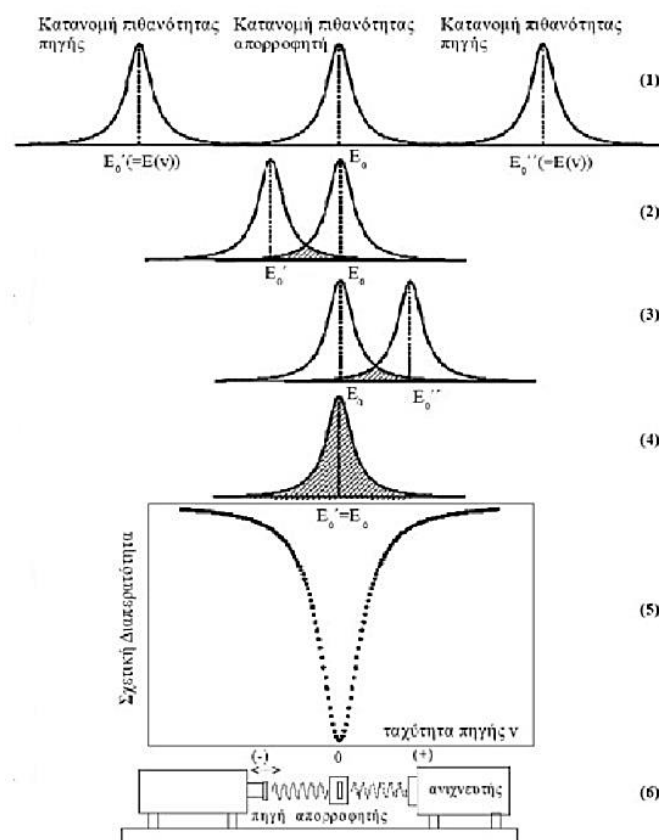


Σχήμα 3.3.1 Αποδιέγερση πυρήνα ^{57}Co και παραγωγή ακτινοβολίας γ 14.4 keV . [Ecourse-Mossbauer-Spectroscopy]

Ωστόσο, η εκπομπή και απορρόφηση τέτοιων φωτονίων γ είναι αναμενόμενο, λόγω των αρχών διατήρησης της ενέργειας και της ορμής, να συνοδεύονται από ανάκρουση του πυρήνα, με αποτέλεσμα στη γενική περίπτωση του ελεύθερου ατόμου η γραμμή εκπομπής να μετατοπιστεί από την ενεργειακή θέση E_0 προς μικρότερες ενέργειες κατά το ποσό E_R , όπου E_R είναι η ενέργεια ανάκρουσης του ατόμου, όπως αντίστοιχα συμβαίνει και για τη γραμμή απορρόφησης. Όταν όμως ο πυρήνας βρίσκεται μέσα στο ατομικό πλέγμα ενός στερεού υλικού, όπου τα άτομα διαθέτουν ισχυρούς δεσμούς με τα γειτονικά τους άτομα, η ενέργεια ανάκρουσης του ατόμου που εκπέμπει το φωτόνιο είναι αναγκασμένη να μεταφερθεί με τη μορφή ταλάντωσης στα γειτονικά του άτομα, ή αλλιώς να προκύψει παραγωγή ή απορρόφηση φωνονίων. Επειδή αυτή είναι μια διαδικασία κβαντικής φύσης, για συγκεκριμένα άτομα που διαθέτουν πυρήνες ^{57}Fe , υπάρχει πεπερασμένη πιθανότητα το άτομο που εκπέμπει ή απορροφά την ακτινοβολία να μην αλλάξει την δονητική του κατάσταση κατά την διαδικασία εκπομπής ή απορρόφησης, δηλαδή η διαδικασία αυτή να συμβεί με μηδενική παραγωγή ή απορρόφηση φωνονίου. Με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται η ενέργεια ανάκρουσης E_R και η ενέργεια του φωτονίου που εκπέμπεται ή απορροφάται είναι ίση με τη διαφορά των σταθμών E_0 . Για την διατήρηση της ορμής, η ανάκρουση με την διαδικασία μηδενικής παραγωγής ή απορρόφησης φωνονίου, λόγω της έλλειψης ταλάντωσης που διαθέτει, μπορεί να θεωρηθεί ότι αφορά και κατανέμεται σε ολόκληρο το στερεό, με αποτέλεσμα λόγω της μεγάλης συνολικής μάζας του σε σχέση με τη μάζα του ενός ατόμου να οδηγεί σε ταχύτητα ανάκρουσης με προσεγγιστικά μηδενική τιμή.

Τα παραπάνω αναφέρονται στην περίπτωση όμοιων ατόμων που διαθέτουν ίδιους πυρήνες σε κρυσταλλικά πλέγματα, οι οποίοι εκπέμπουν ή απορροφούν την ακτινοβολία γ με ενέργειες E_0 . Όταν όμως το άτομο του απορροφητή βρίσκεται σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον από αυτό της πηγής, οι πυρηνικές ενεργειακές καταστάσεις του ατόμου απορρόφησης είναι διαφορετικές από αυτές του ατόμου της

πηγής, λόγω των διαφορετικών υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων στις οποίες υπόκεινται οι πυρήνες του υλικού της πηγής και του απορροφητή σε σχέση με το εσωτερικό ατομικό ηλεκτρονιακό τους περιβάλλον και τους ατομικούς τους γείτονες. Συνεπώς, για να επιτευχθεί ο πυρηνικός συντονισμός και να επικαλυφθούν οι γραμμές εκπομπής και απορρόφησης, οι ενέργειες της πηγής χρειάζεται να διαμορφωθούν κατάλληλα και για το λόγο αυτό γίνεται χρήση του φαινομένου Doppler, μέσω της κίνησης της πηγής σε σχέση με τον απορροφητή. Ως αποτέλεσμα, η απορρόφηση που αντιστοιχεί σε επικάλυψη των γραμμών, μπορεί να συμβεί σε διαφορετικές ενέργειες από την τυπική E_0 , οι οποίες αντιστοιχούν σε διαφορετικές ταχύτητες κίνησης της πηγής. Το φάσμα Mössbauer σε γεωμετρία διέλευσης αποτελεί την καταγραφή των γεγονότων απορρόφησης της ακτινοβολίας της πηγής από τον απορροφητή συναρτήσει της ταχύτητας κίνησης της πηγής.



Σχήμα 3.3.2 Διαμόρφωση ενέργειας πηγής κατά Doppler, με σκοπό την επικάλυψη των ενεργειών εκπομπής-απορρόφησης, οι οποίες διαφοροποιούνται λόγω των υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων ^[27].

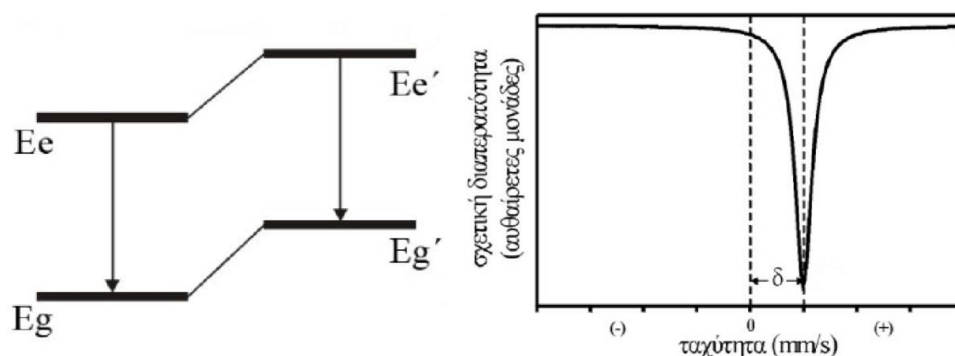
Οι μετρήσεις των φασμάτων Mössbauer, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φασματοσκοπίας Mössbauer του Εργαστηρίου Φυσικής των Υλικών, του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για την μέτρηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο Mössbauer σε γεωμετρία διέλευσης με πηγή $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ σε θερμοκρασία δωματίου 300K.

Υπέρλεπτες Αλληλεπιδράσεις

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί, ότι ιδιαίτερη σημασία της φασματοσκοπίας Mossbauer έχει ο προσδιορισμός των υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων, δηλαδή των αλληλεπιδράσεων που υφίστανται μεταξύ πυρήνα και του εσωτερικού ατομικού ηλεκτρονιακού του περιβάλλοντος, καθώς και του περιβάλλοντος των ατομικών γειτόνων του ατόμου μέσα στο στερεό. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές διακρίνονται σε ηλεκτρικές και μαγνητικές, και είναι υπεύθυνες για την απόκλιση της ενέργειας εκπομπής της πηγής, σε σχέση με την ενέργεια απορρόφησης του απορροφητή ^[28].

➤ Ισομερής μετατόπιση (Isomer Shift)

Αρχικά ξεκινώντας με τις ηλεκτρικές, η αλληλεπίδραση του πυρήνα με τα s-ατομικά ηλεκτρόνια προκαλεί συνολική μετατόπιση των ενεργειακών σταθμών, ή αλλιώς «ισομερής μετατόπιση» (Isomer Shift- IS). Επειδή ο πυρήνας του απορροφητή βρίσκεται συνήθως σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον από αυτό της πηγής, αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει μετατόπιση της γραμμής συντονισμού από την μηδενική ταχύτητα της πηγής. Με άλλα λόγια, από την τιμή της ισομερούς μετατόπισης, μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες σχετικά με το χημικό περιβάλλον του ατόμου του πυρήνα που απορροφά την ακτινοβολία, όπως για παράδειγμα το σθένος των ιόντων Fe στον απορροφητή.

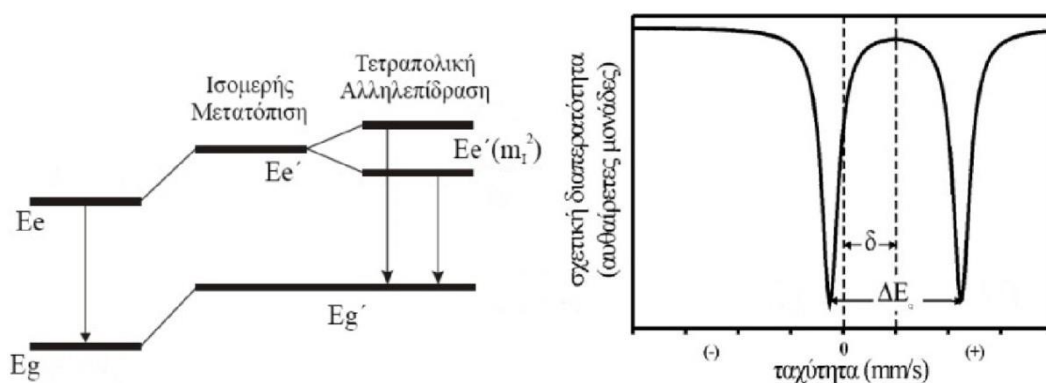


Σχήμα 3.3.3 Απεικόνιση ενεργειακών επιπέδων πηγής και απορροφητή με ισομερή μετατόπιση (αριστερά). Γραφική αναπαράσταση ισομερούς μετατόπισης «δ» σε φάσμα Mössbauer (δεξιά) ^[27].

➤ Τετραπολική Αλληλεπίδραση – Διάσπαση (QS)

Η τετραπολική αλληλεπίδραση προκύπτει από την αλληλεπίδραση της ηλεκτρικής τετραπολικής ροπής (Quadrupole Moment) του πυρήνα με την κλίση του ηλεκτρικού πεδίου (Electric Field Gradient - EFG) στην περιοχή του πυρήνα, η οποία δημιουργείται από τα ατομικά ηλεκτρόνια ή/και τα γειτονικά άτομα ή ιόντα στο στερεό. Η τετραπολική αυτή ροπή υφίσταται όταν ο πυρήνας έχει πυρηνικό σπιν I μεγαλύτερο του 1/2 ενώ είναι μηδενική για I=1/2 (I=1/2 για την E_g και I=3/2 για την E_e ^{57}Fe), ενώ η EFG έχει μη μηδενική τιμή όταν η κατανομή του εσωτερικού ατομικού ηλεκτρονιακού φορτίου καθώς και των φορτίων των ατομικών γειτόνων δεν έχει

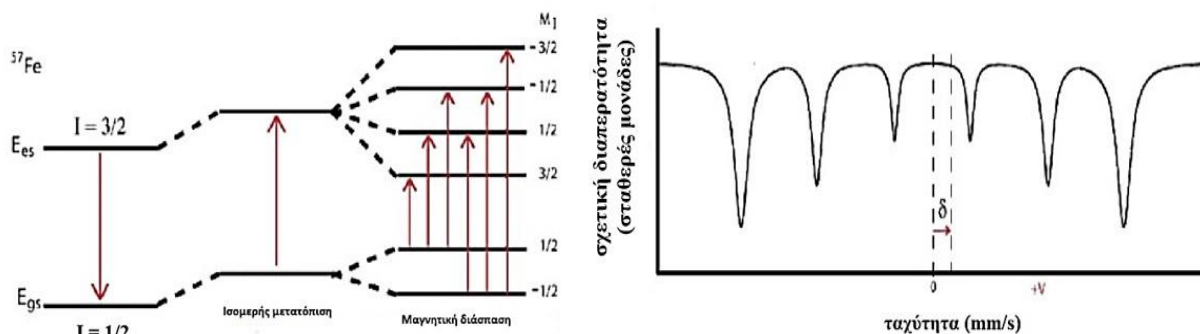
σφαιρική συμμετρία. Πράγματι, σε περιβάλλον του ατόμου ^{57}Fe στον απορροφητή με ασύμμετρη κατανομή εσωτερικού ατομικού ηλεκτρονιακού φορτίου ή/και ηλεκτρικού φορτίου ατομικών γειτόνων, προκύπτει μη μηδενική EFG και προκαλείται διάσπαση της εκφυλισμένης διεγερμένης ενεργειακής κατάστασης E_e για τον ^{57}Fe , με συνέπεια, απουσία μαγνητικής αλληλεπίδρασης, την δημιουργία δύο ξεχωριστών ενεργειακών γραμμών απορρόφησης, από την βασική εκφυλισμένη κατάσταση E_g στις δύο διεγερμένες $E_e^{m_I=\pm 1/2}$ και $E_e^{m_I=\pm 3/2}$. Η απόσταση των ταχυτήτων των κορυφών των γραμμών συντονισμού απορρόφησης αποτελεί την τετραπολική διάσπαση (Quadrupole Splitting – QS), η οποία παρέχει πολύτιμες πληροφορίες τόσο για το σθένος όσο και για την κρυσταλλική συμμετρία των ατόμων Fe στο δείγμα.



Σχήμα 3.3.4 Σχηματική αναπαράσταση επιπέδων τετραπολικού διαχωρισμού του απορροφητή για την βασική και διεγερμένη κατάσταση (αριστερά). Γραφική αναπαράσταση φάσματος Mössbauer με φάσματος Mössbauer με τετραπολική διάσπαση « ΔE » (δεξιά) [27].

➤ Μαγνητική Υπέρλεπτη Αλληλεπίδραση – Μαγνητικό Πεδίο B_{hf}

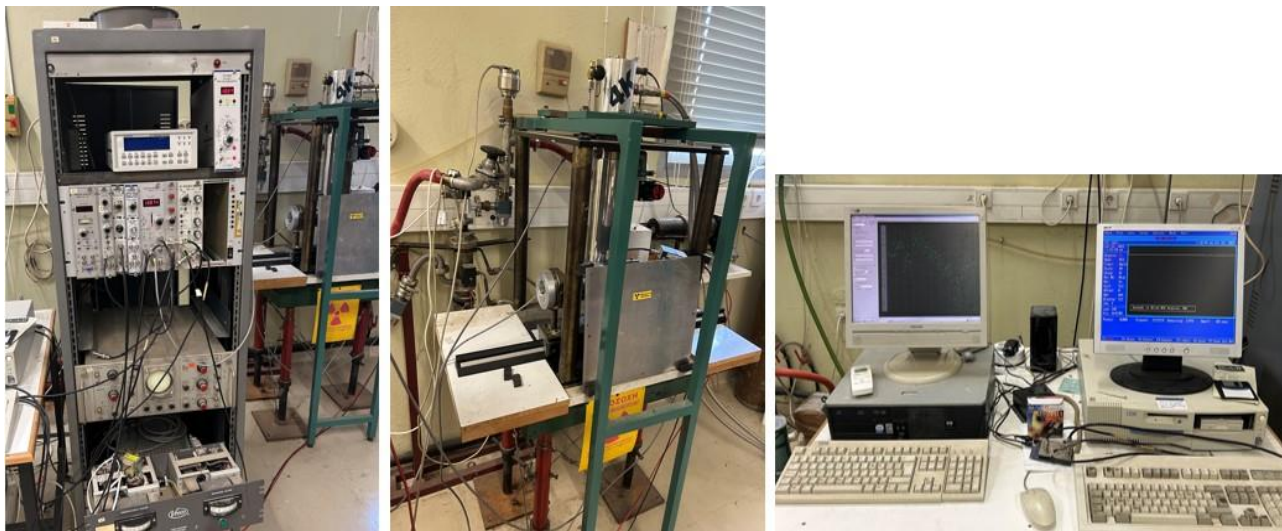
Η μαγνητική αλληλεπίδραση στο φαινόμενο Mossbauer αναφέρεται στον διαχωρισμό των πυρηνικών ενεργειακών καταστάσεων των ατόμων ^{57}Fe του απορροφητή λόγω παρουσίας εσωτερικού (στον πυρήνα ^{57}Fe) ή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, μέσω της λεγόμενης υπέρλεπτης μαγνητικής αλληλεπίδρασης. Αναλυτικότερα, η μαγνητική αλληλεπίδραση προκαλεί διαχωρισμό Zeeman των πυρηνικών καταστάσεων, ανάλογα με τον πυρηνικό μαγνητικό κβαντικό αριθμό m_I . Συγκεκριμένα, για τους πυρήνες του ^{57}Fe που διαθέτουν σπιν $I = 1/2$ στην βασική κατάσταση και σπιν $I = 3/2$ στην πρώτη διεγερμένη, η βασική διασπάται σε δύο καταστάσεις ενώ η διεγερμένη σε τέσσερις, με αποτέλεσμα την εμφάνιση έξι διακριτών γραμμών απορρόφησης, λόγω των κανόνων επιλογής του μαγνητικού κβαντικού αριθμού $\Delta m_I = 0, \pm 1$. Γενικότερα, η μαγνητική αλληλεπίδραση εκφράζει αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου στην περιοχή του πυρήνα με την μαγνητική ροπή του πυρήνα. Έτσι, η μαγνητική διάσπαση αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για την μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών.



Σχήμα 3.3.5 Αναπαράσταση μαγνητικού διαχωρισμού ενεργειακών επιπέδων του απορροφητή για την βασική και διεγερμένη κατάσταση (αριστερά). Γραφική αναπαράσταση φάσματος Mössbauer με μαγνητική διάσπαση [29].

Πειραματική Διάταξη Φασματοσκοπίας Mössbauer

Τώρα όσο αφορά την οργανολογία του φασματόμετρου Mossbauer, η ραδιενεργή πηγή ^{57}Co είναι τοποθετημένη πάνω σε ένα μηχανισμό που την μετακινεί περιοδικά με ελεγχόμενο τρόπο προς και από το δείγμα, προκειμένου να αλλάζει ελαφρώς την ενέργεια των φωτονίων γ (E_0) μέσω του φαινομένου Doppler. Τα φωτόνια αυτά περνούν μέσα από το δείγμα, με αποτέλεσμα η συντονισμένη απορρόφηση να υφίσταται μόνο όταν η ενέργεια αυτών, ταιριάζει με την ενεργειακή διαφορά των επιπέδων του πυρήνα ^{57}Fe στο δείγμα, οπότε εμφανίζονται οι κορυφές συντονισμού απορρόφησης. Οι ακτίνες γ που τελικά φτάνουν στον ανιχνευτή μετατρέπονται σε ηλεκτρικά σήματα. Αυτά περνούν από έναν προενισχυτή και στη συνέχεια από έναν ενισχυτή, όπου αυξάνουν το μέγεθος των ηλεκτρικών παλμών, καθώς επίσης τους δίνουν κατάλληλο σχήμα, έτσι ώστε ύστερα να περάσουν και από έναν αναλυτή (Single Channel Analyzer - SCA) που αποβάλλει τα σήματα των οποίων η ενέργεια δεν αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ πυρηνικών ενεργειακών επιπέδων του ισοτόπου E_0 . Τέλος, ο αναλυτής πολλών καναλιών (Multi Channel Analyzer - MCA) καταγράφει τα σήματα με συγχρονισμένο τρόπο σε κάθε περίοδο ταλάντωσης της πηγής και δημιουργεί το φάσμα Mössbauer, στο οποίο καταγράφεται η απορρόφηση της ακτινοβολίας σε σχέση με την σχετική ταχύτητα της πηγής [28].



Σχήμα 3.3.6 Σχηματική διάταξη Φασματοσκοπίου Mossbauer. Μονάδα ελέγχου και τροφοδοσίας του φασματόμετρου (αριστερά). Φασματόμετρο Mossbauer της εταιρείας ARS (κέντρο). Υπολογιστική μονάδα προγραμματισμού και αποθήκευση μέτρησης (δεξιά).

3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy SEM).

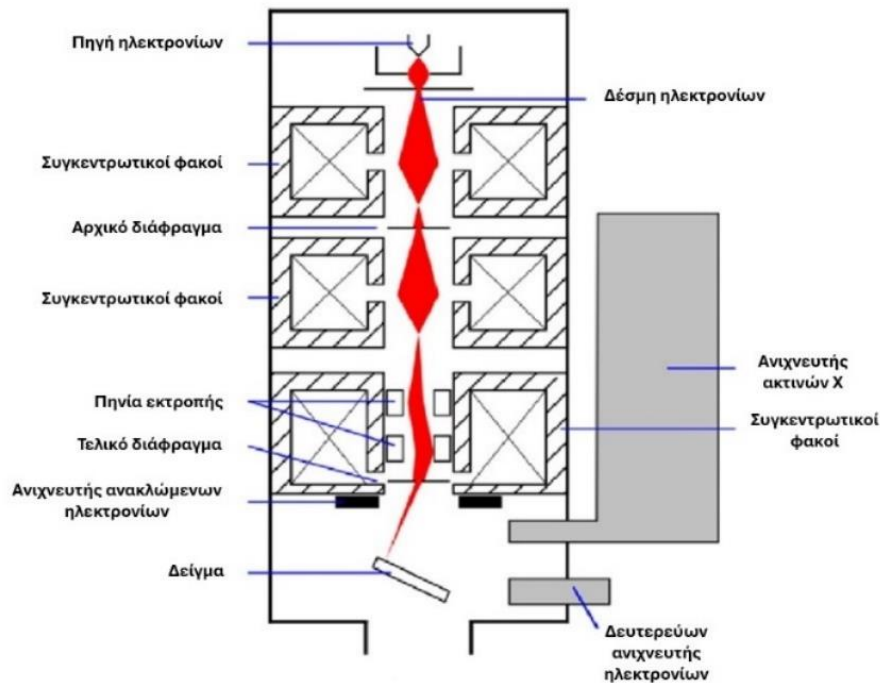
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) αποτελεί μια τεχνική απεικόνισης υψηλής ανάλυσης που βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας δέσμης επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων με την επιφάνεια ενός δείγματος. Συγχρόνως, η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων – X (EDS), που συχνά ενσωματώνεται στο SEM, επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση.

Στη τεχνική αυτή, μία δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται σε περιβάλλον κενού από θερμαινόμενο μεταλλικό νήμα. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσω εφαρμογής υψηλής τάσης και στη συνέχεια διαμορφώνονται και εστιάζονται με ηλεκτρομαγνητικούς φακούς ώστε να προσπέσουν με ακρίβεια στο δείγμα, το οποίο είναι τοποθετημένο σε κατάλληλο υποδοχέα υπό συνθήκες κενού. Έτσι, κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα, τα πιο σημαντικά σήματα που παράγονται είναι :

- i. Δευτερογενή Ηλεκτρόνια (Secondary Electrons)
- ii. Οπιστοσκεδαζόμενα Ηλεκτρόνια (Backscatter Electrons)
- iii. Χαρακτηριστικές ακτίνες X (Characteristic X-rays)

Ειδικότερα, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (i) εκπέμπονται από άτομα της επιφάνειας του δείγματος όταν προσπίπτει δέσμη ηλεκτρονίων και δίνουν εικόνες της μορφολογίας της επιφάνειας του δείγματος, ενώ τα οπιστοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (ii) προκύπτουν από ελαστικές σκεδάσεις της δέσμης με τα άτομα του δείγματος και η έντασή τους εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων που σκεδάζουν στο δείγμα, δίνοντας πληροφορίες για την χημική σύσταση του δείγματος ^[30].

Στο SEM, η εικόνα σχηματίζεται κυρίως μέσω την δευτερογενών ηλεκτρονίων. Το δείγμα επικαλύπτεται με ένα πολύ λεπτό στρώμα αγωγίμου μετάλλου, όπως χρώμιο ή παλλάδιο, μέσω της τεχνικής sputtering, προκειμένου να ενισχυθεί η εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να βελτιωθεί η ποιότητα και αντίθεση της εικόνας.



Σχήμα 3.4.1 Βασικά μέρη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης ^[31].

Έπειτα, η τεχνική EDS βασίζεται στις χαρακτηριστικές, για κάθε διαφορετικό στοιχείο, ακτίνες X (iii) κατά την πρόσκρουση της δέσμης ηλεκτρονίων στα άτομα του δείγματος. Κατά τη διαδικασία αυτή, όταν τα υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια της δέσμης προσπίπτουν στα άτομα του δείγματος απομακρύνεται ένα ατομικό ηλεκτρόνιο, από μία εσωτερική στοιβάδα προκαλώντας κενή θέση. Συνεπώς, ένα ατομικό ηλεκτρόνιο από πιο εξωτερικής στοιβάδας, μεταβαίνει στο κενό αυτό, εκπέμποντας φωτόνιο ακτίνων – X με χαρακτηριστική ενέργεια για κάθε στοιχείο. Η φασματοσκοπία EDS μετρά την χαρακτηριστική ενέργεια αυτή, και προσδιορίζει τα στοιχεία του δείγματος.

Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω της τεχνικής του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης πραγματοποιήθηκε με χρήση της διάταξης Phenom Pharos G2 Desktop FEG-SEM (Thermo Fisher Scientific) με ενσωματωμένο EDS ανιχνευτή (Q150T ES Plus automatic sputter coater, Quorum Technologies Ltd), του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.



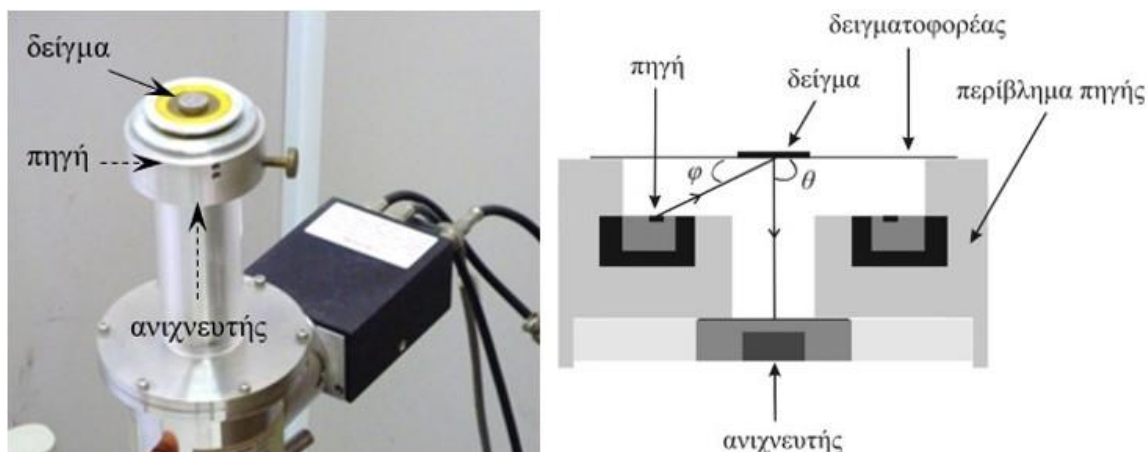
Σχήμα 3.4.2 Μονάδα sputtering δειγμάτων με Cr (αριστερά). Γενική άποψη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης SEM (δεξιά).

3.5 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών X (XRF)

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X (X-ray Fluorescence XRF) στηρίζεται στην εκπομπή χαρακτηριστικών ακτινών X, από τα ατομικά στοιχεία ενός δείγματος όταν αυτά διεγείρονται από πρωτογενείς ακτίνες X. Η ακτινοβολία της πηγής πρωτογενών ακτινών X προέρχεται είτε από μια ραδιενεργή πηγή είτε από λυχνία X και απομακρύνει ηλεκτρόνια από τις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων, δημιουργώντας κενά, όπως στην περίπτωση της EDS. Για να αποκατασταθεί η σταθερότητα του ατόμου, ηλεκτρόνια από εξωτερικές στοιβάδες αποδιεγείρονται προκειμένου να καλύψουν αυτά τα κενά, απελευθερώνοντας ενέργεια υπό τη μορφή χαρακτηριστικών φθοριζουσών ακτινών X. Η ενέργεια αυτών των ακτινών είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο, επιτρέποντας την ταυτοποίηση του. Η μέθοδος XRF επιτρέπει τόσο την ποιοτική ανάλυση, δηλαδή αναγνώριση στοιχείων, όσο και ποσοτική, δηλαδή προσδιορισμό συγκεντρώσεων των στοιχείων στο δείγμα [32].

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στη Μονάδα φασματομετρίας XRF του Δικτύου Εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας του Παν/μίου Ιωαννίνων. Στη διάταξη XRF της Μονάδας (σχήμα 3.5.1) η διέγερση των δειγμάτων επιτυγχάνεται μέσω δακτυλιοειδούς ραδιοϊσοτοπικής πηγής ^{241}Am (ενέργεια ακτίνων-X $\sim 60 \text{ keV}$), η οποία περιέχεται σε κυλινδρικό δοχείο αλουμινίου, με θωράκιση μολύβδου.

Για την ανίχνευση των εκπεμπόμενων από το δείγμα ακτίνων-X, χρησιμοποιείται ανιχνευτής Si(Li) (τύπος SL80175 της CANBERRA), με ενεργό επιφάνεια 80 mm^2 και διακριτική ικανότητα 171 eV στα 5.9 keV (κορυφή K_α του Mn). Η γεωμετρία ακτινοβολήσης-ανίχνευσης φαίνεται στο σχήμα 3.5.1. Η συλλογή των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό MAESTRO-32 της ORTEC, ενώ για τη φασματική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα WinQxas (v 1.3) της IAEA (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria).



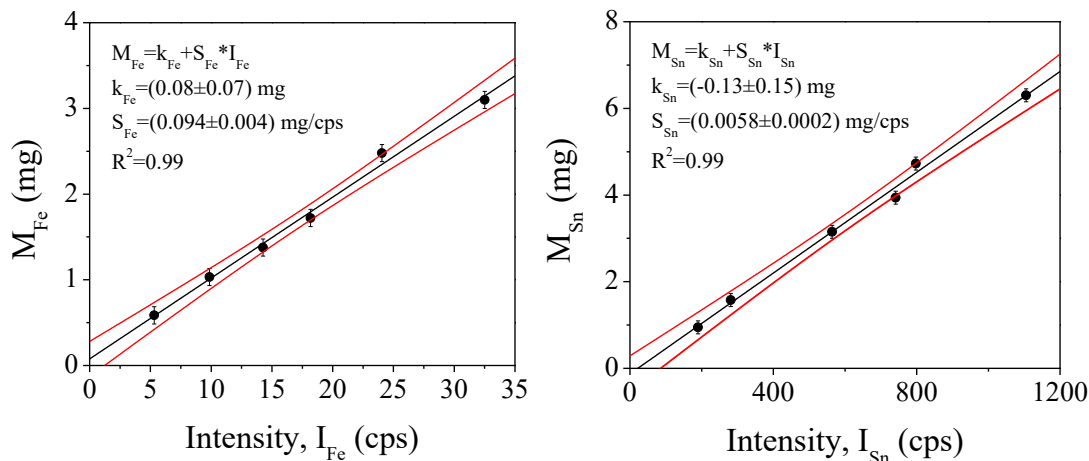
Σχήμα 3.5.1 Πειραματική διάταξη και βασικά μέρη Φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ.

Τα δείγματα μετρήθηκαν υπό μορφή δισκίων διαμέτρου 12 mm και συνολικής μάζας 100 mg, τα οποία παρασκευάστηκαν αναμιγνύοντας ποσότητα 10 mg κάθε δείγματος με μικροκρυσταλλική κυτταρίνη (Sigma-Aldrich) και συμπιέζοντας με υδραυλική πρέσα (Specac, UK).

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του σιδήρου και του κασσιτέρου χρησιμοποιήθηκαν για βαθμονόμηση πρότυπα δισκία FeCl_3 και SnO_2 , αντίστοιχα, τα οποία παρασκευάστηκαν κατά τρόπο ανάλογο με τα άγνωστα δείγματα, αναμιγνύοντας γνωστές ποσότητες των παραπάνω αντιδραστηρίων με μικροκρυσταλλική κυτταρίνη. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του σιδήρου και κασσιτέρου στα δείγματα, αναλύθηκαν οι κορυφές $\text{Fe K}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$ και $\text{Sn K}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$. Από την ανάλυση των κορυφών $\text{Fe K}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$ και $\text{Sn K}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$ στα φάσματα XRF των πρότυπων δειγμάτων, κατασκευάστηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης $M_{i,j} = f(I_{i,j})$ που δίνονται στο σχήμα 3.5.2 όπου $M_{i,j}$ η μάζα του στοιχείου i ($i = \text{Fe}$ ή Sn) στο πρότυπο δισκίο j και $I_{i,j}$ η ένταση της αντίστοιχης φασματικής κορυφής. Στα δεδομένα προσαρμόστηκε η γραμμική σχέση:

$$M_{i,j} = k_i + S_i \cdot I_{i,j} \quad (3)$$

και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι k_i και S_i για τον σίδηρο και τον κασσίτερο, με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων.



Σχήμα 3.5.2 Καμπύλες βαθμονόμησης $M_{i,j} = f(I_{i,j})$ για πρότυπα δείγματα FeCl_3 και SnO_2

Οι στοιχειακές συγκεντρώσεις, $C_{i,x}$ (%wt), υπολογίστηκαν σύμφωνα με την σχέση :

$$C_{i,x} = (k_i + S_i \cdot I_{i,x}) \cdot 100 / m_x \quad (4)$$

όπου k_i και S_i οι παράμετροι της σχέσης (3) για $i = \text{Fe, Sn}$, $I_{i,x}$ η ένταση των φασματικών κορυφών στο δείγμα x και m_x η μάζα του δείγματος.

Τα αντίστοιχα σφάλματα υπολογίστηκαν με διάδοση σφαλμάτων των επιμέρους ποσοτήτων που υπεισέρχονται στη σχέση (4).

Κεφάλαιο 4. Χαρακτηρισμός και Αποτελέσματα

4.1 XRD – Σύνθεση Στερεάς Κατάστασης σε σφραγισμένες αμπούλες χαλαζία υπό κενό

Η πειραματική προσέγγιση της παρούσας εργασίας, όσον αφορά τη παρασκευή δειγμάτων $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ ξεκίνησε σε πρώτο στάδιο με την εφαρμογή της σύνθεσης στερεάς κατάστασης (solid state reaction) σε σφραγισμένες με φλόγα ασετιλίνης αμπούλες χαλαζία υπό κενό. Στα πλαίσια αυτής της μέθοδου στερεάς κατάστασης, τα στοιχειομετρικά αντιδρώντα που ήταν στοιχειακός μεταλλικός κυβικός (bcc) α-σίδηρος (Fe), στοιχειακός μεταλλικός τετραγωνικός (bct) β-κασσίτερος (Sn) και στοιχειακό θείο (S), ομογενοποιούνται σχολαστικά σε γουδί, με σκοπό την δημιουργία ενός μείγματος. Στη συνέχεια, το μείγμα τοποθετείται σε αμπούλες χαλαζία (quartz SiO_2), οι οποίες σφραγίζονται υπό κενό $\sim 10^{-3}$ Torr, έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται σημαντικά η παρουσία οξυγόνου και υγρασίας. Συγχρόνως, όπως και στις υπόλοιπες συνθετικές μεθόδους, κάθε δείγμα μετά το πέρας της σύνθεσης, υποβλήθηκε σε διαδικασία έκπλυσης, με στόχο την απομάκρυνση υπολειμμάτων της σύνθεσης που αφορούν κυρίως την επιφάνεια των δειγμάτων. Ύστερα, η πρώτη τεχνική χαρακτηρισμού που εφαρμόστηκε ήταν η περίθλαση ακτίνων X, με σκοπό την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων στα προϊόντα, καθώς και την εκτίμηση της

κρυσταλλικότητας τους. Έτσι, καταγράφηκαν τα διαγράμματα XRD, και συγκρίθηκαν με πρότυπα δεδομένα κρυσταλλικών φάσεων από τη βάση PDF (Power Diffraction File) του ICDD (Internation Center of Diffraction Data). Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο σύνθεσης στερεάς κατάστασης σε σφραγισμένες αμπούλες χαλαζία υπό κενό, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1.1.

Πίνακας 4.1.1 Παράμετροι σύνθεσης και χαρακτηρισμός περίθλασης ακτινών X για τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό κενό.

Sample ID	Nominal Atomic % Fe	Annealing Temperature (°C)	Annealing Time	Molar Ratio of Sulfur (mmol)	Precursors Fe, Sn, S	Phases detected in XRD
TS_04.1	1.7	600	6d	(Fe+Sn):S → 1:2.1	Elemental	SnS ₂ , SS-inter1, FeS ₂
TS_04.2	3.3	600	6d	(Fe+Sn):S → 1:2.1	Elemental	SnS ₂ , SS-inter1, FeS ₂
TS_12.1	0.3	500	1d	(Fe+Sn):S → 1:2.1	Elemental	SnS ₂ , SS-inter1, FeS ₂
TS_12.2	1.7	500	1d	(Fe+Sn):S → 1:2.1	Elemental	SnS ₂ , SS-inter1, FeS ₂
TS_12.3	16.7	500	1d	(Fe+Sn):S → 1:2.1	Elemental	SnS ₂ , SS-inter1, SS-inter2, FeS ₂
TS_12.4	33.3	500	1d	(Fe+Sn):S → 1:2.1	Elemental	SnS ₂ , SS-inter1, SS-inter2, FeS ₂
TS_26.1	1.7	500	1d	Sn:S → 1:2.1	Elemental	SnS ₂ , SS-inter1, SnS, FeS ₂
TS_26.2	3.3	500	1d	Sn:S → 1:2.1	Elemental	SnS ₂ , SS-inter1, SnS, FeS ₂

Αρχικά, τα δείγματα TS_04.1 και TS_04.2 αποτέλεσαν τα πρώτα δείγματα, που συντέθηκαν μέσω της μεθόδου στερεάς κατάστασης με ονομαστική (nominal) συγκέντρωση σιδήρου $x_{\text{nominal}} = 1.7\%$ και 3.3% , αντίστοιχα ως προς τον χημικό τύπο $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$. Επίσης, όσο αφορά την θειουρία, χρησιμοποιήθηκε περίσσεια 5% σε σχέση με την στοιχειομετρική ποσότητα 2 mmol, δηλαδή (Fe+Sn) : S = 1 : 2.1. Η θερμοκρασία ανόπτησης ήταν στους 600 °C, για χρόνο 6 ημέρες.

Από το διάγραμμα περίθλασης και των δύο υλικών που προέκυψαν (σχήμα 4.1.1), παρατηρήθηκε ως κύρια φάση η τυπική εξαγωνική δομή του SnS₂, σύμφωνα με την κάρτα PDF-00-023-0677. Συνεπώς, οι κορυφές περίθλασης της δομής SnS₂ που ανιχνεύτηκαν, αναφορικά με τα επίπεδα Miller, είναι :

Πίνακας 4.1.2 Ταυτοποίηση κύριων κορυφών της εξαγωνικής δομής SnS₂ (ομάδα συμμετρίας χώρου P-3m1, σύμβολο #) σύμφωνα με την κάρτα PDF-00-023-0677.

2θ	15.0°	28.2°	30.2°	32.1°	41.8°	46.1°	49.9°	52.4°	54.9°
Miller	(001)	(100)	(002)	(101)	(102)	(003)	(110)	(111)	(103)

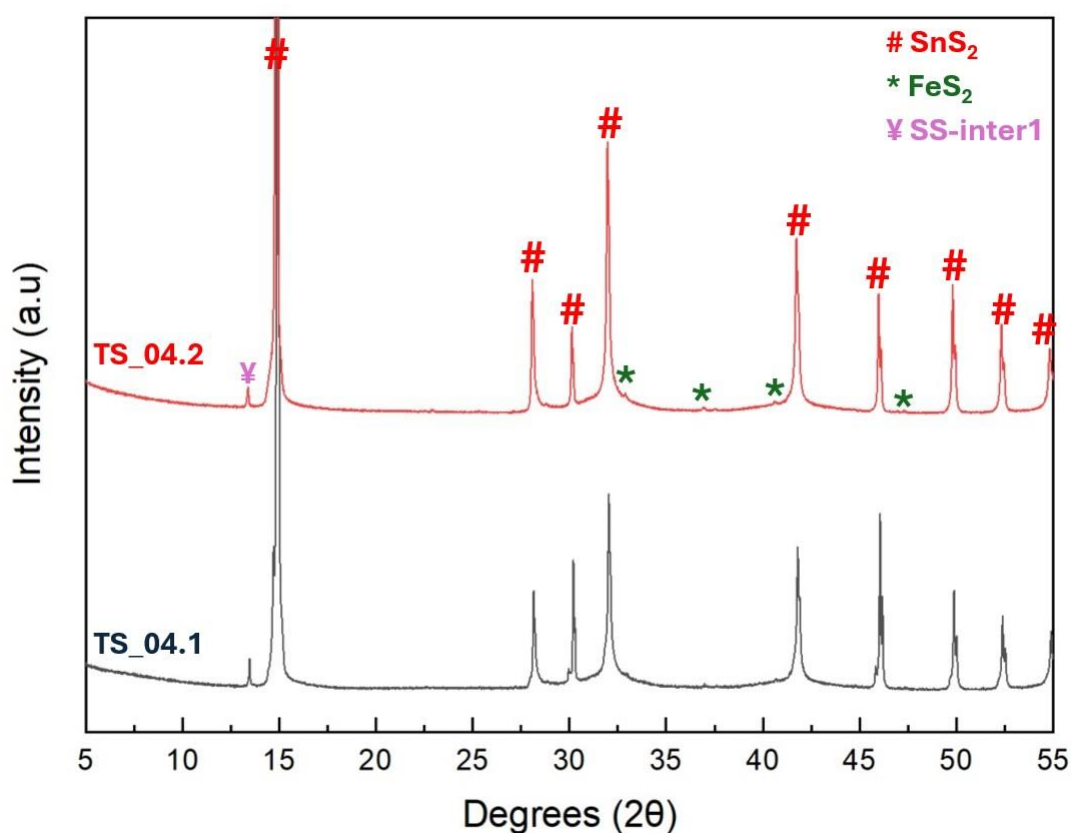
Ακόμη, παρατηρήθηκε η παρουσία της δευτερεύουσας φάσης πυρίτη (FeS₂). Συγκεκριμένα, η φάση αυτή τακτοποιήθηκε σύμφωνα με την κάρτα PDF-00-042-1340.

Έτσι, οι κορυφές της φάσης FeS₂ που ανιχνεύτηκαν, αναφορικά με τα επίπεδα Miller είναι :

Πίνακας 4.1.3 Ταυτοποίηση κύριων κορυφών της δομής FeS₂ (σύμβολο *) σύμφωνα με την κάρτα PDF-00-042-1340

2θ	33.1°	37.1°	40.7°	47.4°
Miller	(200)	(210)	(211)	(220)

Στα διαγράμματα XRD των δύο αυτών δειγμάτων παρατηρήθηκε επίσης η παρουσία μιας επιπλέον κορυφής περίθλασης (σύμβολο ¥), στις 13.7° 2θ. Η συνεισφορά της κορυφής αυτής αποδόθηκε στην παρουσία πρόσμιξης δευτερεύουσας φάσης, η οποία διαθέτει κρυσταλλική συμμετρία παρεμβολής (intercalated) SnS₂. Η κορυφή αυτή μπορεί να αποδοθεί σε φάση δομής παρεμβολής SnS₂ με μεγαλύτερη χαρακτηριστική απόσταση μεταξύ των στρωμάτων. Συγκεκριμένα από την γωνιακή θέση της κορυφής αυτής που αποδίδεται ότι αντιστοιχεί στην περίθλαση των ακτινών X από τα κρυσταλλικά επίπεδα με δείκτες Miller (001), το μέγεθος της πλεγματικής σταθεράς του άξονα c στη δομή αυτή εκτιμήθηκε να βρίσκεται στα ~ 6.5 Å. Συγκριτικά, το μέγεθος της πλεγματικής σταθεράς του άξονα c στην τυπική δομή SnS₂, από την γωνιακή θέση της αντίστοιχης κορυφής (001) στις ~ 15.0° 2θ, εκτιμήθηκε στα 5.9 Å.



Σχήμα 4.1.1 Διαγράμματα περίθλασης ακτινών X των δειγμάτων : α) TS_04.1 ($x_{\text{nominal}} = 1.7\%$, 600°C για 6 ημέρες, με περίσσεια θείου 5% σύμφωνα με την αναλογία (Fe+Sn):S = 1:2.1, β) TS_04.2 ($x_{\text{nominal}} = 3.3\%$, 600°C για 6 ημέρες, με περίσσεια θείου 5% σύμφωνα με την αναλογία (Fe+Sn):S = 1:2.1).

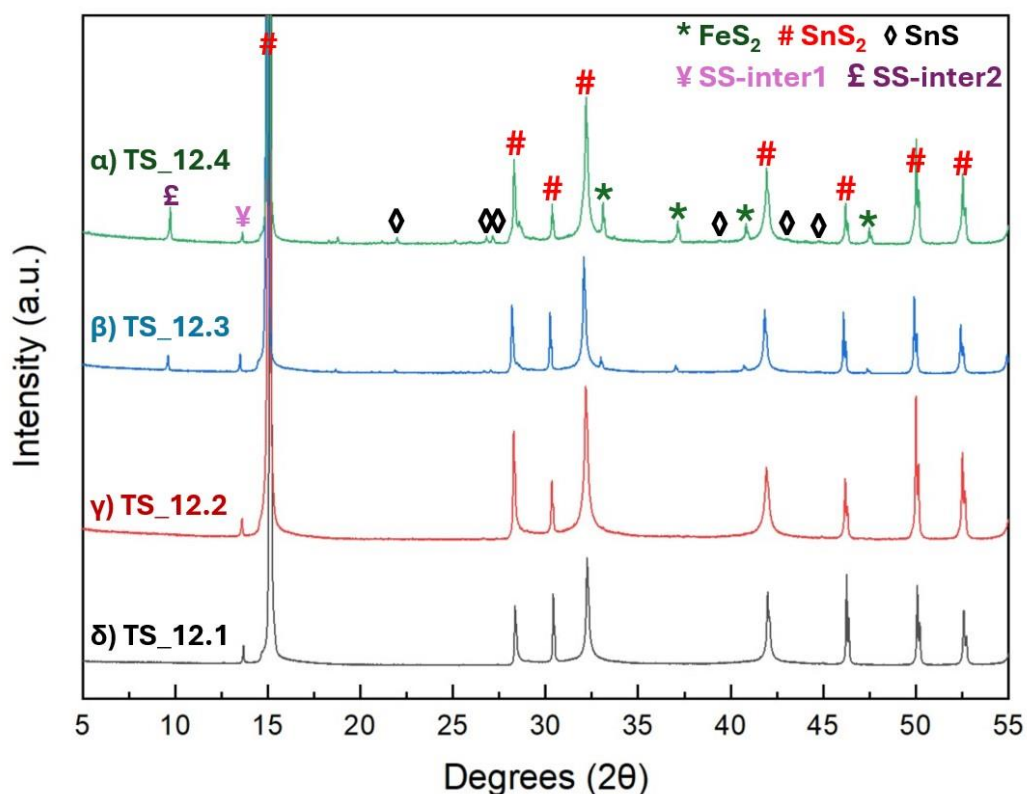
Σε δεύτερο βαθμό όσο αφορά την τακτική σύνθεσης στέρεας κατάστασης, συντέθηκαν τέσσερα δείγματα TS_12.1, TS_12.2, TS_12.3, TS_12.4, με ονομαστικό ποσοστό ιόντων σιδήρου $x_{\text{nominal}} = 0.3\%$, 1.7% , 16.7% και 33.3% αντίστοιχα, με βάση τον χημικό τύπο $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$. Η κύρια διαφοροποίηση με την πρώτη προσπάθεια αφορά στη θερμοκρασία, καθώς και στο χρόνο ανόπτησης. Αναλυτικότερα, στη συγκεκριμένη διαδικασία η θερμοκρασία ανόπτησης μειώθηκε από 600°C στους 500°C , καθώς επίσης μειώθηκε και ο χρόνος ανόπτησης από 6 ημέρες σε 1. Συγχρόνως, η περίσσεια θείου διατήρηθηκε σε 5% αύξηση σε σχέση με την στοιχειομετρική, σύμφωνα με την αναλογία $(\text{Fe}+\text{Sn}) : \text{S} = 1 : 2.1$

Από τα διαγράμματα περίθλασης των δειγμάτων που παρουσιάζονται στο σχήμα 4.1.2 φαίνεται ότι η κύρια φάση είναι η δομή του τύπου SnS_2 , όπως διαπιστώθηκε και στην πρώτη προσπάθεια. Παρόλα αυτά, ούτε με αυτήν την συνθετική προσέγγιση επετεύχθη η απαλλαγή από προσμίξεις πυρίτη. Μάλιστα, σε υψηλά ποσοστά προσθήκης ιόντων σιδήρου, εκτός του πυρίτη, παρατηρήθηκε η δευτερεύουσα φάσης κασσιτέρου, SnS , το οποίο όμως παραμένει σε μικρά ποσοστά. Οι κορυφές της συγκεκριμένης δομής SnS τακτοποιήθηκαν με βάση την κάρτα PDF-01-075-1803. Έτσι, με βάση τους δείκτες Miller, οι κύριες κορυφές της δομής SnS είναι :

Πίνακας 4.1.4 Ταυτοποίηση κύριων κορυφών της δομής SnS (σύμβολο $\diamond$) σύμφωνα με την κάρτα PDF-01-075-1803.

2 θ	21.9°	25.9°	27.4°	39.0°	44.6°	45.4°
Miller	(110)	(120)	(021)	(131)	(141)	(002)

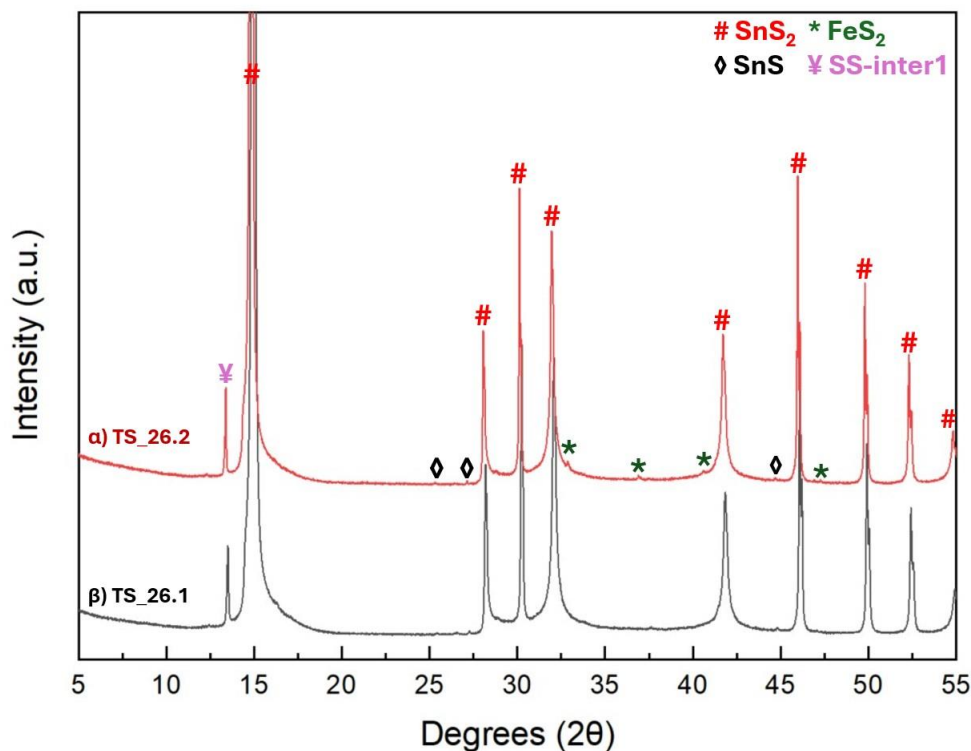
Στα διαγράμματα XRD των παρακάτω δειγμάτων παρατηρήθηκε επίσης η παρουσία και επιπλέον κορυφών περίθλασης, στις $\sim 13.7^\circ 2\theta$ και στις $9.7^\circ 2\theta$. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι δύο κορυφές αυτές μπορούν να αποδοθούν σε φάσεις δομών παρεμβολής SnS_2 με μεγαλύτερες χαρακτηριστικές αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων. Συγκεκριμένα από την γωνιακή θέση των κορυφών αυτών που αποδίδεται ότι αντιστοιχούν στην περίθλαση των ακτινών X από τα κρυσταλλικά επίπεδα με δείκτες Miller (001), το μέγεθος της πλεγματικής σταθεράς του άξονα c στις δομές αυτές εκτιμήθηκε να βρίσκεται στα $\sim 6.5 \text{ \AA}$ και $9.1 \text{ \AA}$, για τις κορυφές στις $\sim 13.7^\circ 2\theta$ και $9.7^\circ 2\theta$ αντίστοιχα.



Σχήμα 4.1.2 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων : α) TS_12.4 ($x_{\text{nominal}} = 33.3\%$, 500°C για 1 ημέρα, με περίσσεια θείου 5% σε σχέση με την στοιχειομετρική, σύμφωνα με την αναλογία $(\text{Fe}+\text{Sn}):S = 1:2.1$, β) TS_12.3 ($x_{\text{nominal}} = 16.7\%$, 500°C για 1 ημέρα, με με περίσσεια θείου 5% σε σχέση με την στοιχειομετρική, σύμφωνα με την αναλογία $(\text{Fe}+\text{Sn}):S = 1:2.1$), γ) TS_12.2 ($x_{\text{nominal}} = 1.7\%$, 500°C για 1 ημέρα, με στοιχειομετρική thiourea με περίσσεια θείου 5% σε σχέση με την στοιχειομετρική, σύμφωνα με την αναλογία $(\text{Fe}+\text{Sn}):S = 1:2.1$), δ) TS_12.1 ($x_{\text{nominal}} = 0.3\%$, 500°C για 1 ημέρα, με με περίσσεια θείου 5% σε σχέση με την στοιχειομετρική, σύμφωνα με την αναλογία $(\text{Fe}+\text{Sn}):S = 1:2.1$).

Στο πλαίσιο της παραπάνω συνθετικής στρατηγικής, εξετάστηκε η επίδραση της στοιχειομετρίας της περίσσειας θειουρίας ως προς τη φασική καθαρότητα και την απαλλαγή από ανεπιθύμητες προσμίξεις στα προϊόντα. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε η αλλαγή της αρχικής στοιχειομετρικής αναλογίας $(\text{Fe}+\text{Sn}):S = 1:2.1$ σε αναλογία $\text{Sn}:S = 1:2.1$.

Έτσι, συντέθηκαν δύο ακόμη δείγματα, το TS_26.1 και TS_26.2, με ποσοστά ιόντων σιδήρου $x_{\text{nominal}} = 1.7\%$ και 3.3% , με αναφορά τον χημικό τύπο $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$. Ωστόσο, ακόμα και με αυτή τη φιλοσοφία σύνθεσης, δεν κατέστη εφικτή η απαλλαγή κυρίως από προσμίξεις πυρίτη (FeS_2), ενώ παράλληλα όπως και πριν, σε υψηλότερα ποσοστά ιόντων σιδήρου, εμφανίστηκε μικρή παρουσία της φάσης SnS .



Σχήμα 4.1.3 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων α) TS_26.2 ($x_{\text{nominal}} = 3.3\%$, 500°C για 1 ημέρα, με στοιχειομετρική thiourea), : β) TS_26.1 ($x_{\text{nominal}} = 1.7\%$, 500°C για 1 ημέρα, με στοιχειομετρική thiourea),

Συμπερασματικά, με την μέθοδο της στερεάς κατάστασης υπό κενό μπορεί να μην επετεύχθη η απαλλαγή από δευτερεύουσες φάσεις σιδήρου, αφού παρατηρήθηκε η σχετική αύξηση του ποσοστού του πυρίτη (FeS_2) ανάλογα με την αύξηση της ονομαστικής συγκέντρωσης ιόντων σιδήρου. Ωστόσο, αποτελεί ένα πολύ σημαντικό βήμα το γεγονός ότι σχηματίστηκε η επιθυμητή κύρια εξαγωνική φάση τύπου SnS_2 , με πολύ καλή κρυσταλλικότητα.

4.2 XRD – Υδροθερμική Σύνθεση

Λαμβάνοντας υπόψιν το πρόβλημα της συστηματικής εμφάνισης της δευτερεύουσας φάσης πυρίτη (FeS_2), που παρατηρήθηκε κατά τη χρήση της σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό κενό, κρίθηκε αναγκαία η διερεύνηση μιας εναλλακτικής συνθετικής προσέγγισης. Αναλυτικότερα, την δεύτερη συνθετική μέθοδο αποτέλεσε η υδροθερμική προσέγγιση, η οποία περιλαμβάνει την χρήση αλάτων, τα οποία αντιδρούν σε θερμοκρασίες 180-200 °C σε υψηλές πιέσεις που δημιουργούνται μέσα σε αυτόκλειστα, για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Αξίζει να αναφερθεί ότι κατά την συγκεκριμένη συνθετική διαδικασία παρασκευάστηκαν δύο ομάδες δειγμάτων, ανάλογα με τα αντιδραστήρια (precursors) που χρησιμοποιήθηκαν, προκειμένου να διερευνηθεί η επιρροή τους. Η πρώτη αναφέρεται στο συνδυασμό αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ενώ η δεύτερη στο συνδυασμό $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Σε όλες τις περιπτώσεις το αντιδραστήριο πηγής θείου ήταν η θειουρία ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) σε διάφορες στοιχειομετρίες όπως εμφανίζονται στον πίνακα 4.2.1.

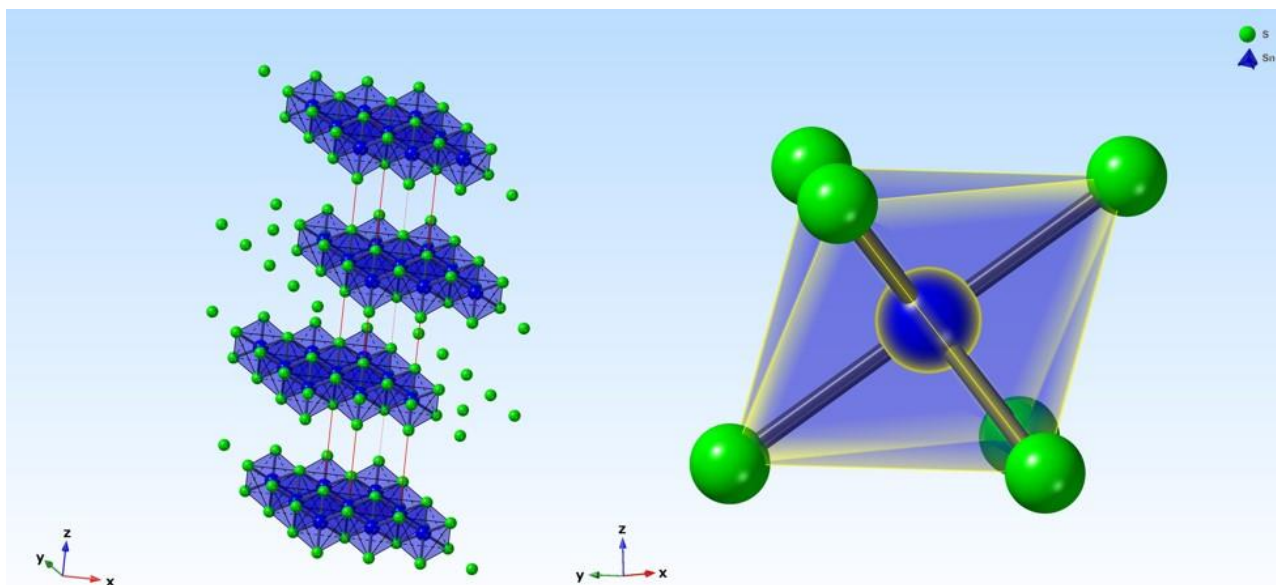
Πίνακας 4.2.1 Καταγραφή παραμέτρων σύνθεσης και αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω υδροθερμικής σύνθεσης. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι : $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ως πηγές Fe, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ως πηγή Sn και $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ως πηγή S.

Sample ID	Nominal Atomic % Fe	Annealing Temperature (°C)	Annealing Time	Molar Ratio of Thiourea $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (mmol)	Precursor Fe	Precursor Sn	H ₂ O	Phases detected in XRD
TS_7.1	5	200	3d	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	1ml	HT-Inter1, SnO_2
TS_8.1	10	200	3d	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	1ml	HT-Inter1, SnS_2 , SnO_2 , Fe_3S_4
TS_17.1	5	200	3d	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	1μl	HT-Inter1, SnS_2 , SnS
TS_17.2	10	200	3d	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	1μl	HT-Inter1, SnS_2 , SnS
TS_18.1	5	200	3d	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, SnS_2 , SnS
TS_18.2	10	200	3d	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, SnS , SnO_2
TS_23.1	5	200	3d	(Fe+Sn):S→1:0.8	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter2, SnS
TS_25.1	10	200	3d	(Fe+Sn):S→1:0.8	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, HT-Inter2, SnS
TS_24.1	12	200	3d	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, HT-Inter2, SnS
TS_24.2	15	200	3d	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, SnS
TS_32.1	12	180	3d	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, Fe_3S_4
TS_32.2	12	180	3d	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, Fe_3S_4
TS_36.1	15	200	3d	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, SnS_2 , FeS_2
TS_36.2	30	200	3d	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, SnS_2 , FeS_2 , Fe_3S_4
TS_40.1	15	200	1d	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, FeS_2 , Fe_3S_4
TS_40.2	15	200	2d	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, FeS_2 , Fe_3S_4
TS_50.1	30	200	3d	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, FeS_2 , Fe_3S_4
TS_51.1	15	180	1d	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter2
TS_51.1_repeat	15	180	1d	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, SnS , Fe_7S_8
TS_51.1_scale-up	15	180	1d	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, SnS , Fe_7S_8
TS_60.1	15	180	1d	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, HT-Inter2, SnS
TS_61.1	12	200	3d	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+2)	Sn(+2)	-	HT-Inter1, HT-Inter2, SnS_2 , Fe_3S_4
TS_61.2	10	200	3d	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+2)	Sn(+2)	-	SnS_2 , SnO_2
TS_61.2_repeat	10	200	3d	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+2)	Sn(+2)	-	SnS_2 , SnS , Fe_3S_4

Η περίθλαση ακτίνων X των δειγμάτων TS_8.1 και TS_7.1 κατέδειξε την παρουσία δευτερευουσών φάσεων υποδηλώνοντας την ύπαρξη προσμίξεων και δομικών διαφοροποιήσεων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει το γεγονός ότι και τα δύο δείγματα παρουσίασαν δομές παρεμβολής (intercalated) ατόμων ή ιόντων μεταξύ των στρωμάτων των οκταέδρων $(\text{Sn,Fe})\text{S}_6$. Συγκεκριμένα, στο δείγμα TS_8.1 φαίνεται ότι η κυρίαρχη κρυσταλλική φάση αφορά μια φάση παρεμβολής (HT-inter1), η οποία διαθέτει εξαγωνική συμμετρία, που αντιστοιχεί όμως στην ομάδα συμμετρίας χώρου (space group) R-3m, (No.167) και ακολουθεί την πρότυπη δομή των ενώσεων παρεμβολής του τύπου KMS-1^[33], σε σχέση με την εξαγωνική δομή του τυπικού SnS_2 που ανήκει στην ομάδα συμμετρίας χώρου P-3m1 (No.164) Το γεγονός αυτό, υποδηλώνει την πιθανή ενσωμάτωση διαφόρων μορίων ή ιόντων στο χώρο ανάμεσα από στρώματα (interlayer space).

Από την γωνιακή θέση των κορυφών (003) της φάσης του τύπου HT-inter1 στις 9.3° και 9.5° 2θ για τα δείγματα TS_7.1 και TS_8.1, υπολογίστηκε ότι η απόσταση μεταξύ των φύλλων για αυτή τη φάση είναι $9.5 \text{ \AA}$ και $9.4 \text{ \AA}$ αντίστοιχα. Επίσης, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.2.1 η στοίβαξη (stacking) των επιπέδων έχει μεταβληθεί από AA που

είχε η αρχική καθαρή δομή SnS_2 , σε ABCA καθώς η συγκεκριμένη intercalated δομή, αποτελείται από 4 στρώματα ατόμων Sn, S στη μοναδιαία κυψελίδα. Τέλος, οι οκταδερικές θέσεις των ατόμων Sn παρέμειναν αμετάβλητες.



Σχήμα 4.2.1 (Αριστερά) Κρυσταλλική δομή της intercalated φάσης ομάδας χώρου R-3m. (Δεξιά) Οκταδερικές θέσεις ατόμων Sn με 6 πρώτους γείτονες άτομα S.

Πίνακας 4.2.2 Κύριες κορυφές της πρώτης δομής παρεμβολής (intercalated) HT-Inter1 (σύμβολο C) τύπου KMS-1, εξαγωνικής συμμετρίας, με space group R-3m (No.167).

2θ	9.2°	18.1°	28.4°	28.9°	32.3°	35.5°	37.9°	42.4°	45.2°	50.1°	51.0°	53.8°
Miller	(003)	(006)	($\bar{1}11$)	($1\bar{1}2$)	($1\bar{1}5$)	($\bar{1}17$)	($1\bar{1}8$)	($\bar{1}110$)	?	?	($2\bar{1}3$)	($2\bar{1}6$)

Επίσης, και στα δύο δείγματα ανιχνεύτηκε η δευτερεύουσα φάση οξειδίου του κασσιτέρου SnO_2 , η οποία τακτοποιήθηκε σύμφωνα με την κάρτα JCPDS-00-001-0657 (πίνακας 4.2.4), ενώ στο δείγμα TS_8.1, με ατομική ονομαστική περιεκτικότητα $x_{\text{nominal}} = 10\%$ σε Fe, παρατηρήθηκε η χαρακτηριστική πρότυπη δομή του SnS_2 , καθώς επίσης και η δευτερεύουσα φάση σιδήρου γκριγκίτης Fe_3S_4 , που ταυτοποιήθηκε σύμφωνα με την κάρτα PDF-01-075-1803, με τις κύριες γωνιακές θέσεις των κορυφών της φάσης αυτής να παρατίθενται στον πίνακα 4.2.5.

Πίνακας 4.2.4 Ταυτοποίηση κύριων κορυφών της δομής SnO_2 (σύμβολο S) σύμφωνα με την κάρτα JCPDS-00-001-0657.

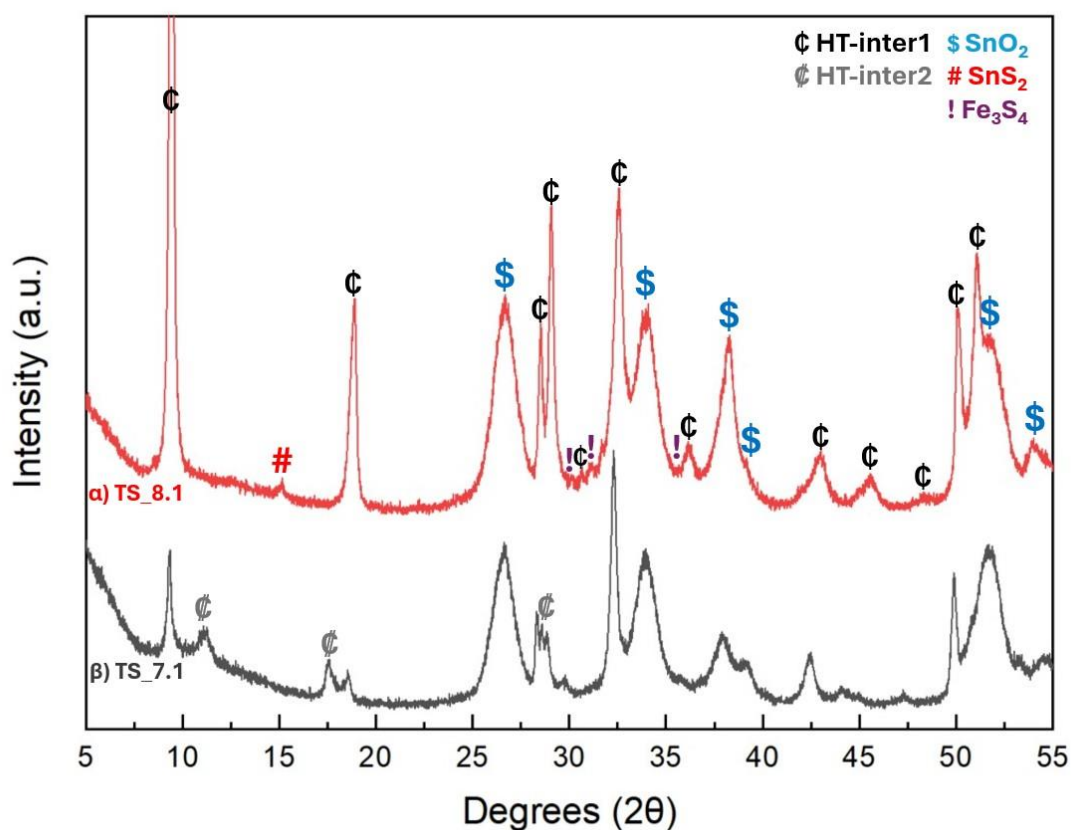
2θ	26.5°	34°	38°	52°	54.5°
Miller	(100)	(101)	(200)	(211)	(220)

Η παρουσία της φάσης SnO_2 αποδίδεται πιθανότατα στην μερική οξείδωση του Sn κατά την διαδικασία της σύνθεσης, ενδεχομένως ως συνέπεια της προσθήκης νερού (1μl) ως διαλύτη.

Πίνακας 4.2.5 Ταυτοποίηση κύριων κορυφών της δομής Fe₃S₄ (σύμβολο !) σύμφωνα με την κάρτα PDF-01-075-1803.

2θ	29.9°	31.3°	36.3°
Miller	(311)	(222)	(400)

Στο δείγμα TS_7.1 με ποσοστό $x_{\text{nominal}} = 5\%$ Fe υπό τις ίδιες συνθήκες σύνθεσης, απουσιάζει η πρότυπη φάση SnS₂, ενώ ανιχνεύεται στις γωνίες 2θ (11.0°, 17.5°, 28.5°) μια επιπλέον δομή παρεμβολής, διαφορετική από την HT-inter1, η οποία αναφέρεται εδώ, δεδομένου του διαφορετικού τύπου της, ως HT-inter2 (σύμβολο ₤), αλλά δεν έγινε δυνατό να αντιστοιχιστεί σε κάποια από τις γνωστές δομές παρεμβολής. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στο συγκεκριμένο δείγμα δεν παρατηρείται παρουσία δευτερευουσών φάσεων σιδήρου, όπως για παράδειγμα Fe₃S₄.

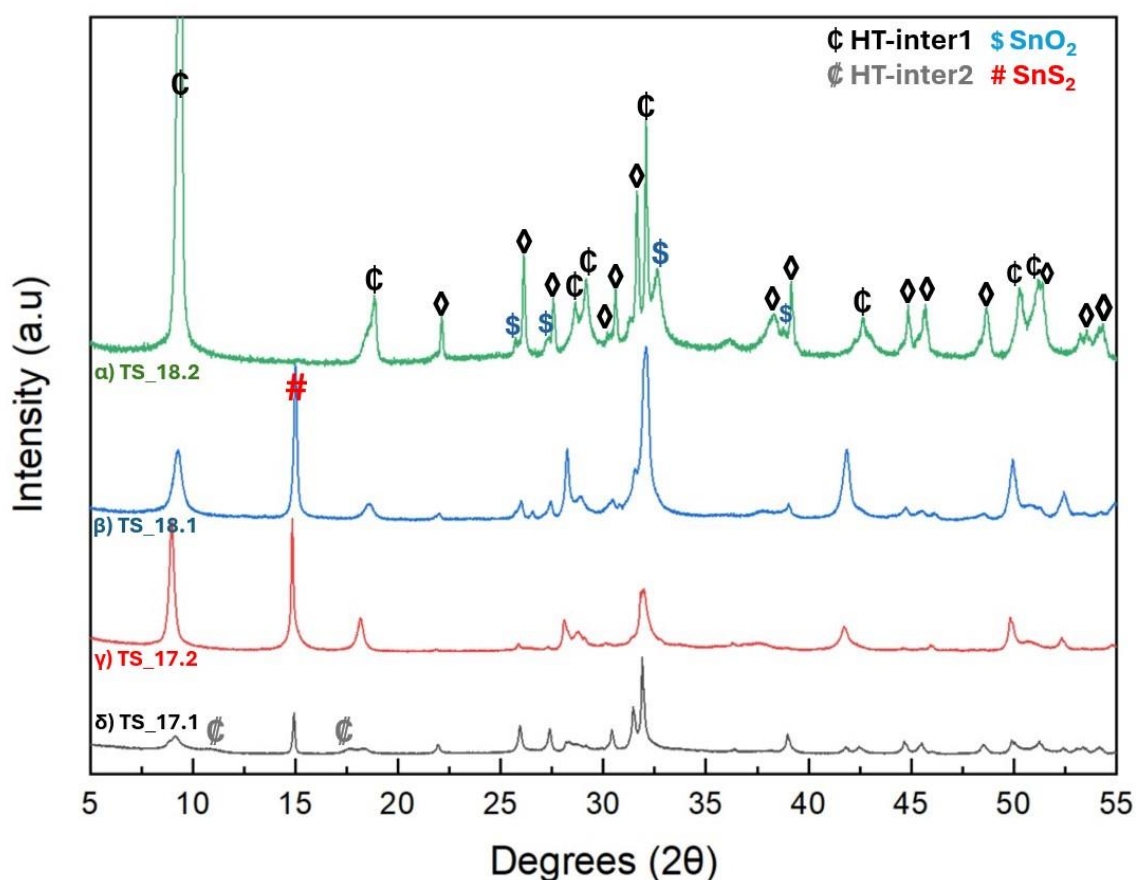


Σχήμα 4.2.2 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων : α) TS_8.1 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea και 1μL H₂O), και β) TS_7.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea και 1μL H₂O). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίου FeCl₃·6H₂O (Fe³⁺) και SnCl₂·2H₂O (Sn²⁺).

Στη συνέχεια, από την ανάλυση των δειγμάτων TS_17.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$ Fe), TS_17.2 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$ Fe), TS_18.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$ Fe) και TS_18.2 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$ Fe), παρατηρείται σημαντική μείωση έως και εξαφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών του SnO₂, σε σύγκριση με τα προηγούμενα αποτελέσματα. Πράγματι, η μείωση αυτή φαίνεται να σχετίζεται με τη σταδιακή ελάττωση της ποσότητας νερού που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης κατά τη σύνθεση. Συγκεκριμένα, στα δείγματα TS_17.1

και TS_17.2 χρησιμοποιήθηκε περιορισμένη ποσότητα νερού (1 ml), ενώ στα δείγματα TS_18.1 και TS_18.2 το νερό εξαλείφθηκε πλήρως.

Παράλληλα, παρά την πρόοδο σχετικά με την αποφυγή οξειδωτικών παραπροϊόντων, η κύρια φάση του SnS_2 ανιχνεύεται στα περισσότερα δείγματα, με εξαίρεση τα TS_18.2, ενώ η intercalated δομή τύπου 1, συνεχίζει να εμφανίζεται και στα τέσσερα δείγματα, υποδηλώνοντας ότι οι συνθήκες της σύνθεσης εξακολουθούν να ευνοούν τον σχηματισμό της. Ακόμη, η διαφοροποίηση των παραμέτρων συνέβαλε στην εμφάνιση προσμίξεων ενώσεων κασσιτέρου-θείου, όπως το SnS . Συνεπώς, μπορεί η απομάκρυνση του νερού να συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση της οξείδωσης των ατόμων Sn, αλλά η πλήρη φασική καθαρότητα δείχνει ότι δεν έχει ακόμη επιτευχθεί, γεγονός που καθιστά απαραίτητη τη διερεύνηση πρόσθετων παραμέτρων.



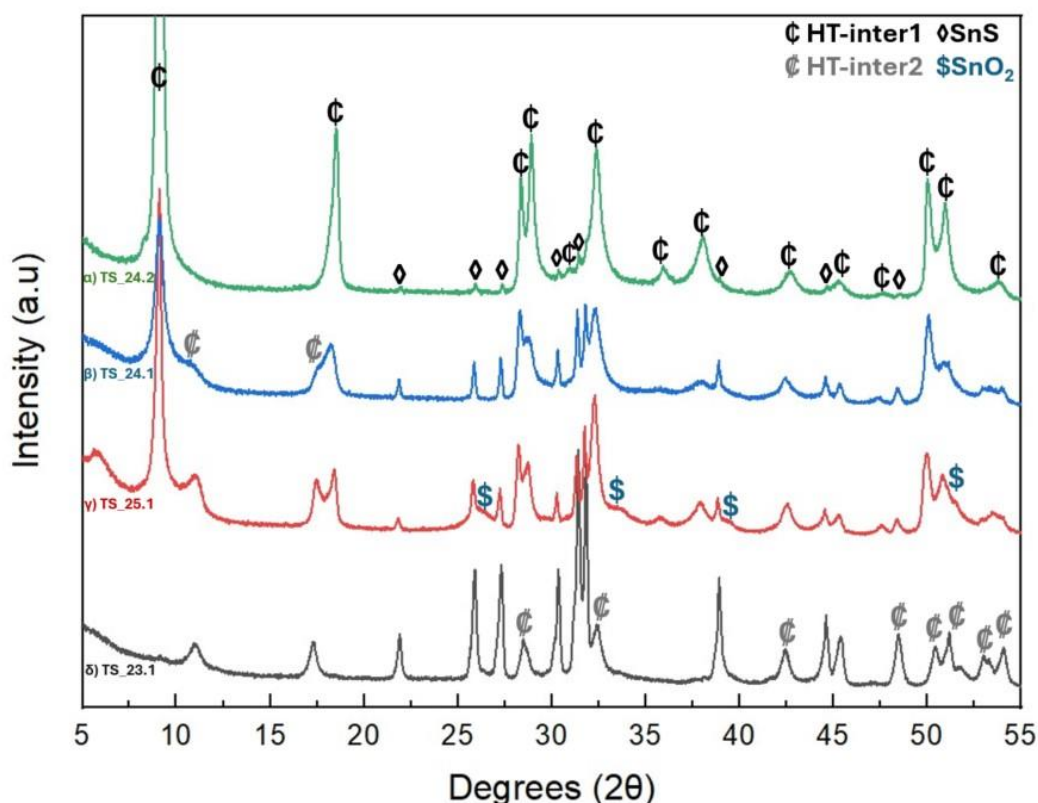
Σχήμα 4.2.3 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων : α) TS_18.2 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea και 1mL H_2O), β) TS_18.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea και 1mL H_2O), γ) TS_17.2 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea και 1mL H_2O), και δ) TS_17.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea και 1mL H_2O). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Σε επόμενο στάδιο, συνεχίστηκαν οι συνθέσεις χωρίς την χρήση νερού ως διαλύτη, με στόχο την περαιτέρω ελαχιστοποίηση της παρουσίας οξειδίων και άλλων δευτερευουσών φάσεων. Αναλυτικότερα, το δείγμα TS_25.1 περιείχε ονομαστικά 10% Fe και μειωμένη ποσότητα θειουρίας (0.8mmol), ενώ στα δείγματα TS_24.1 και TS_24.2 διατηρήθηκε στοιχειομετρική (2mmol) η ποσότητα της θειουρίας, αλλά με

αυξημένες ονομαστικές συγκεντρώσεις Fe, στα 12% και 15% αντίστοιχα, ενώ όσο αφορά τις συνθήκες ανόπτησης, παρέμειναν σταθερές (200°C για 3 ημέρες).

Παρά την πλήρη αποφυγή του νερού, δεν κατέστη δυνατή η απομάκρυνση των προσμίξεων σε καμία από αυτές τις περιπτώσεις. Ωστόσο, παρατηρήθηκε αισθητή βελτίωση στη κρυσταλλικότητα των προϊόντων, συγκριτικά με προηγούμενα δείγματα, με ποιοτικό μέτρο σύγκρισης την σχετική ένταση των κορυφών περίθλασης τα κύριας φάσης HT-inter1 του τύπου KMS-1. Συγχρόνως, και στα τρία δείγματα ανιχνεύτηκε η δευτερεύουσα φάση SnS, ενώ απουσίαζε πλήρως η κύρια φάση του τύπου SnS₂. Παρόλα αυτά, ενώ και τα τρία δείγματα παρουσίασαν εξίσου την intercalated δομή HT-inter1 του τύπου KMS-1, τα δείγματα TS_24.1 και TS_25.1 εμφανίζουν επιπλέον και χαρακτηριστικά της δομής τύπου HT-inter2, ενώ το δείγμα TS_23.1 εμφανίζει ως δομή παρεμβολής μόνο την HT-inter2.

Σε αυτό το σημείο, πρέπει να σημειωθεί το γεγονός ότι παρά την απουσία υδατικού περιβάλλοντος, στο δείγμα TS_25.1 παρατηρήθηκαν κορυφές αντιστοιχούσες σε SnO₂, γεγονός που ενδέχεται να υποδεικνύει πιθανότατα επιφανειακή οξείδωση κατά την επεξεργασία της σύνθεσης ή την διαδικασία πλύσης. Βέβαια, δεν παρατηρήθηκε κάτι σχετικά τις προσμίξεις σιδήρου.



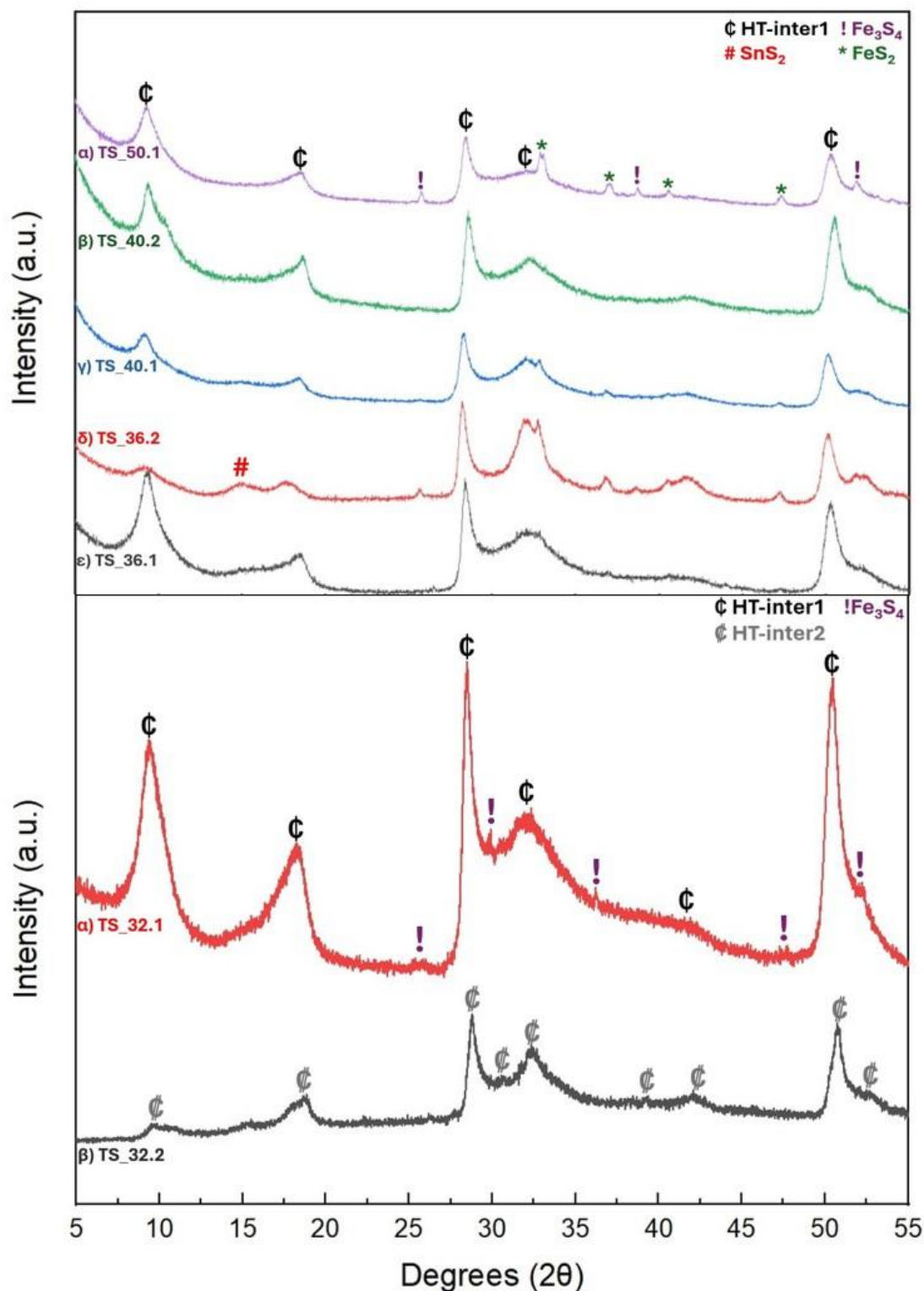
Σχήμα 4.2.4 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων : α) TS_24.2 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea), β) TS_24.1 ($x_{\text{nominal}} = 12\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea), γ) TS_25.1 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$, 200°C για 3 ημέρες, με μειωμένη κατά 60% thiourea), και δ) TS_23.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, 200°C για 3 ημέρες, με μειωμένη κατά 60% thiourea). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίου FeCl₃·6H₂O (Fe³⁺) και SnCl₂·2H₂O (Sn²⁺).

Έτσι, το παρόν στάδιο σηματοδότησε τη διασταύρωση δύο διαφορετικών συνθετικών προσεγγίσεων, με στόχο την κατανόηση της επίδρασης επιμέρους παραμέτρων ως προς την φασική καθαρότητα των υλικών.

Η πρώτη προσέγγιση βασίστηκε σταθερή περιεκτικότητα Fe (12%), με τροποποίηση της θερμοκρασίας ανόπτησης και της ποσότητας θειουρίας. Πιο συγκεκριμένα, στα δείγματα TS_32.1 και TS_32.2, χρησιμοποιήθηκαν στοιχειομετρική ποσότητα θειουρίας (2 mmol) και περίσσεια θειουρίας x1.5 (3 mmol) σε σχέση με την στοιχειομετρική αντίστοιχα, ενώ η θερμοκρασία ανόπτησης μειώθηκε από 200°C σε 180°C χωρίς μεταβολή στο χρόνο (3 ημέρες). Παρά τις αλλαγές αυτές, και τα δύο δείγματα εμφάνισαν εξίσου intercalated δομή τύπου KMS-1, καθώς και σημαντική αύξηση στη παρουσία δευτερεύουσας φάσης Fe₃S₄. Συνεπώς, η μείωση της θερμοκρασίας δεν συνέβαλε στη βελτίωση της φασικής καθαρότητας, ενώ φαίνεται να ενίσχυσε την εμφάνιση σιδηριμαγνητικών φάσεων σιδήρου.

Στη συνέχεια, ως προς την δεύτερη προσέγγιση διατηρήθηκε σταθερή η θερμοκρασία ανόπτησης στους 200°C, καθώς μεταβλήθηκε η συγκέντρωση τόσο του σιδήρου, όσο και της θειουρίας. Αναλυτικότερα, στο δείγμα TS_36.1 (15% Fe, περίσσεια 3mmol θειουρίας) και στο TS_36.2 (30% Fe, 2mmol θειουρίας), ανιχνεύθηκαν χαρακτηριστικές κορυφές Intercalated δομής τύπου KMS-1 και φάσεις πυρίτη (FeS₂). Επίσης, στο δείγμα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε σίδηρο, παρατηρήθηκε και η παρουσία της φάσης Fe₃S₄, καθώς επίσης και φάση του τύπου SnS₂.

Στο πλαίσιο αυτής της συνθετικής «φιλοσοφίας», ακολούθησε η Παρασκευή των δειγμάτων TS_40.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$ Fe) για 1 ημέρα ανόπτηση, TS_40.2 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$ Fe) για 2 ημέρες ανόπτηση, και TS_50.1 ($x_{\text{nominal}} = 30\%$ Fe, με περίσσεια θειουρίας 3mmol) για 3 ημέρες ανόπτηση. Και στα τρία δείγματα ανιχνεύτηκε Fe₃S₄, γεγονός που υποδηλώνει ότι η μεμονωμένη μείωση είτε της θερμοκρασίας, είτε του χρόνου ανόπτησης δεν συνεισφέρουν αποδοτικά προκειμένου να αποτραπεί ο σχηματισμός προσμείξεων. Αντιθέτως, οι παράγοντες φαίνεται να ενθαρρύνουν την σταθεροποίηση δευτερευουσών φάσεων σιδήρου.



Σχήμα 4.2.5 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των δειγμάτων. Στο πάνω σχήμα απεικονίζονται: α) TS_50.1 ($x_{\text{nominal}} = 30\%$, 200°C για 3 ημέρες, με αυξημένη κατά 50% thiourea), β) TS_40.2 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 200°C για 2 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea), γ) TS_40.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 200°C για 1 ημέρα, με στοιχειομετρική thiourea), δ) TS_36.2 ($x_{\text{nominal}} = 30\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea) και ε) TS_36.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 200°C για 3 ημέρες, με αυξημένη κατά 50% thiourea). Συγχρόνως, στο κάτω σχήμα απεικονίζονται: α) TS_32.1 ($x_{\text{nominal}} = 12\%$, 180°C για 3 ημέρες, με αυξημένη κατά 50% thiourea), β) TS_32.2 ($x_{\text{nominal}} = 12\%$, 180°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστήριου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

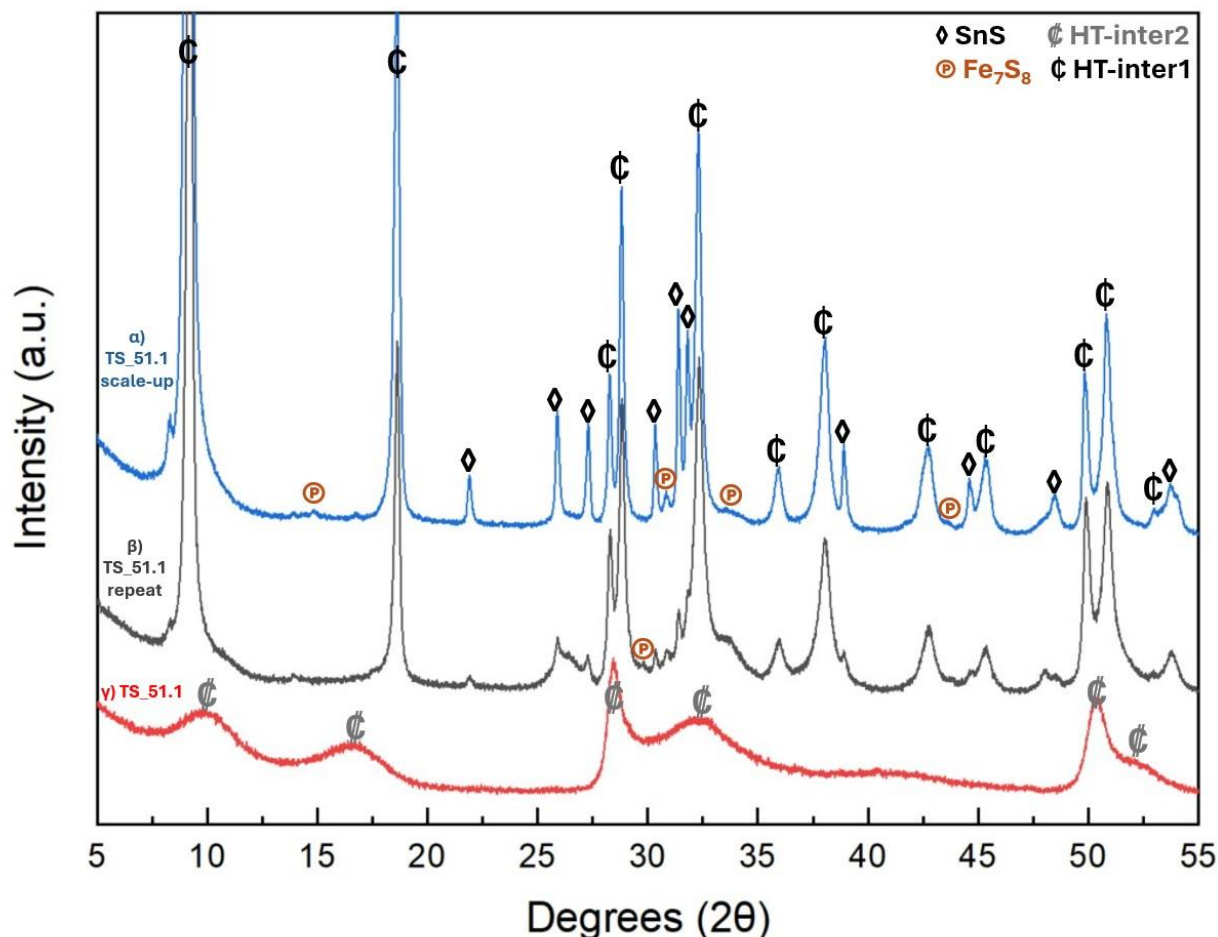
Ως τελική συνθετική στρατηγική, εξετάστηκε ο συνδυασμός της ταυτόχρονης μεταβολής των δύο κρίσιμων παραμέτρων, του χρόνου ανόπτησης και της θερμοκρασίας. Επομένως, παρασκευάστηκε το δείγμα TS_51.1, με περιεκτικότητα $x_{\text{nominal}} = 15\%$ σε Fe και περίσσεια θειουρίας (3mmol). Πράγματι, η ανόπτηση πραγματοποιήθηκε σε μειωμένη θερμοκρασία 180°C και διάρκεια 1 ημέρας.

Ως αποτέλεσμα της συνδυαστικής αυτής μεταβολής, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στην κρυσταλλικότητα του προϊόντος με κυρίαρχη παρουσία της φάσης HT-inter2. Από την άλλη πλευρά, επιτεύχθηκε πλήρης απαλλαγή από δευτερεύουσες φάσεις τόσο κασσιτέρου, όσο και σιδήρου, υποδηλώνοντας την βελτίωση σχετικά με την καθαρότητα του δείγματος. Αξιοσημείωτο είναι ότι, σε αντίθεση με όλα τα προηγούμενα δείγματα, στα οποία εντοπιζόταν σε σταθερή βάση η intercalated δομή τύπου HT-inter1, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις ταυτόχρονη παρουσία τύπου HT-inter1 και HT-inter2, στο συγκεκριμένο δείγμα ανιχνεύθηκε αποκλειστικά η intercalated δομή τύπου HT-inter2.

Ωστόσο, σε επαναληπτικές προσπάθειες σύνθεσης του δείγματος TS_51.1, παρασκευάστηκαν δύο νέα δείγματα υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες, το TS_51.1-scale-up με στόχο την παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας υλικού, και το TS_51.1-repeat προκειμένου να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα του δείγματος. Ειδικότερα, τα αποτελέσματα ανέδειξαν έλλειψη επαναληψιμότητας, καθώς στα νέα δείγματα παρατηρήθηκε ως κυρίαρχη πλέον η intercalated δομή τύπου HT-inter1 (KMS-1), αντί της αποκλειστικής παρουσίας τύπου HT-inter2 όπως στο αρχικό δείγμα. Επιπλέον, εντοπίστηκαν προσμίξεις φάσεων κασσιτέρου-θείου, όπως το SnS, καθώς επίσης και σιδήρου-θείου, όπως ο πυρροτίτης (Fe_7S_8). Οι κύριες κορυφές της συγκεκριμένης φάσης, παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα. Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον είχε το γεγονός ότι τα νέα δείγματα ήταν πολύ πιο κρυσταλλικά σε σχέση με το αρχικό.

Πίνακας 4.2.6 Ταυτοποίηση κύριων κορυφών της δομής του πυρροτίτη Fe_7S_8 (σύμβολο ®) σύμφωνα με την κάρτα PDF-01-074-7397.

2θ	15.5°	30.1°	31.4°	33.9°	43.9°
Miller	(002)	(-221)	(004)	(-223)	(-225)



Σχήμα 4.2.6 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων : α) TS_51.1-scale-up ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 180°C για 1 ημέρα, με αυξημένη κατά 50% thiourea), β) TS_51.1-repeat ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 180°C για 1 ημέρα, με αυξημένη κατά 50% thiourea), γ) TS_51.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 180°C για 1 ημέρα, με αυξημένη κατά 50% thiourea). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστήριου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Σε αυτό το στάδιο, στόχος ήταν να διερευνηθεί εάν η παρατηρούμενη έλλειψη επαναληψιμότητας οφείλεται στη φύση των αντιδραστηρίων ή στην συγκεκριμένη συνθετική μέθοδο. Γι' αυτό, πραγματοποιήθηκε σύνθεση καθαρού SnS_2 υπό τις ίδιες συνθήκες και με χρήση των ίδιων αντιδραστηρίων. Τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλή επαναληψιμότητα, γεγονός που αποδεικνύει ότι το πρόβλημα οφείλεται στο αντιδραστήριο του σιδήρου ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), το οποίο είναι ιδιαίτερα υγροσκοπικό, γεγονός που ενδέχεται να επηρεάζει την επαναληψιμότητα της σύνθεσης. Συνεπώς, με σκοπό να αντιμετωπιστεί το συγκεκριμένο πρόβλημα, το $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ αντικαταστάθηκε από $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, το οποίο είναι λιγότερο ευαίσθητο στην υγρασία και παρέχει σίδηρο στη δισθενή μορφή.

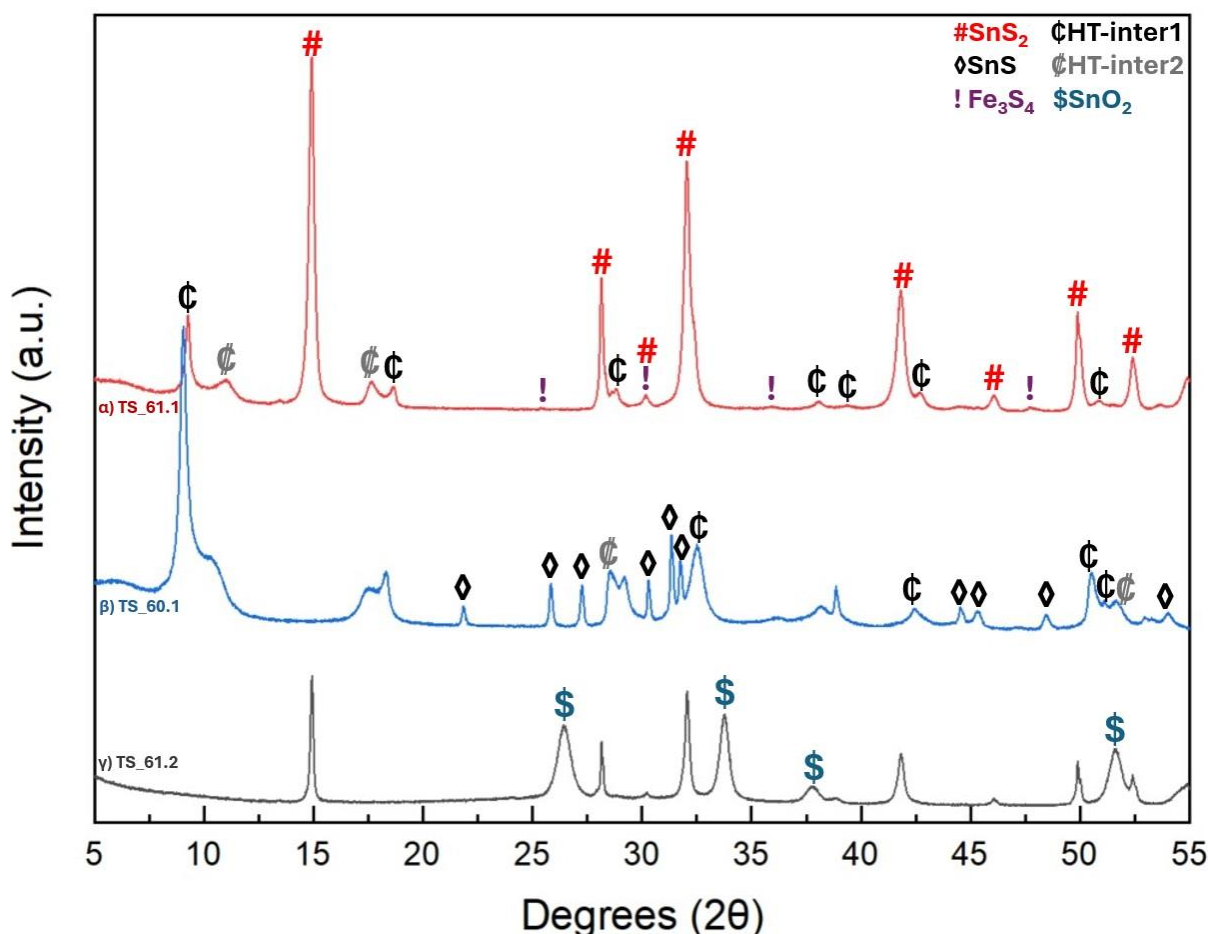
Πράγματι, με την αντικατάσταση του $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση τριών δειγμάτων, βασισμένων σε συνθετικές παραμέτρους που προηγουμένως είχαν οδηγήσει σε δείγματα υψηλής καθαρότητας με τρισθενή σίδηρο.

Αρχικά, με βάση τις παραμέτρους του δείγματος TS_51.1, παρασκευάστηκε το δείγμα TS_60.1 με ονομαστική περιεκτικότητα 15% σε σίδηρο, περίσσεια θειουρίας (3mmol),

σε θερμοκρασία 180°C και για χρόνο ανόπτησης 1 ημέρα. Στο δείγμα αυτό ανιχνεύτηκαν και οι δύο δομές παρεμβολής (τύπου 1 και τύπου 2), καθώς και η δευτερεύουσα φάση SnS.

Υστερα, συντέθηκε το δείγμα TS_61.1 σε παρόμοιες συνθήκες με του δείγματος TS_24.1, δηλαδή ονομαστική περιεκτικότητα 12% σε σίδηρο, στοιχειομετρική θειουρία (2 mmol), σε θερμοκρασία 200°C για 3 ημέρες. Το συγκεκριμένο δείγμα παρουσίασε εξίσου τις δυο intercalated δομές τύπου 1 και τύπου 2, ενώ ανιχνεύτηκε και η παρουσία της φάσης του τύπου SnS₂. Επιπλέον, ανιχνεύτηκε και η δευτερεύουσα σιδηρομαγνητική φάση σιδήρου-θείου του γκριγκίτη Fe₃S₄ σε πολύ μικρό ποσοστό.

Τέλος, παρασκευάστηκε ακόμη ένα δείγμα, το TS_61.2, υπό τις ίδιες συνθήκες με το TS_61.1, με διαφορά στο ονομαστικό ποσοστό σιδήρου (10%). Ωστόσο, προς έκπληξη σε σχέση με τα προηγούμενα αποτελέσματα, δεν ανιχνεύτηκαν intercalated δομές, αλλά το δείγμα εμφάνισε την δομή τύπου SnS₂ ως κύρια φάση, καθώς επίσης και πρόσμιξη SnO₂.



Σχήμα 4.2.7 Διαγράμματα περίθλασης ακτινών X των δειγμάτων : α) TS_61.1 ($x_{\text{nominal}} = 12\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea), β) TS_60.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 180°C για 1 ημέρα, με αυξημένη κατά 50% thiourea), και γ) TS_61.2 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίου FeCl₂·4H₂O (Fe²⁺) και SnCl₂·2H₂O (Sn²⁺).

Επομένως, παρά τις επιμέρους προσπάθειες βελτιστοποίησης στις συνθήκες σύνθεσης και τη δοκιμή διαφορετικών αντιδραστηρίων, δεν κατέστη δυνατή η πλήρης απομάκρυνση των δευτερευουσών φάσεων (impurities) από τα δείγματα, ενώ και οι έλεγχοι επαναληψιμότητας παρουσίασαν σημαντικές αποκλίσεις. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η υδροθερμική μέθοδος, τουλάχιστον στο παρόν εύρος συνθηκών, δεν προσφέρει επαρκή αξιοπιστία για την αναπαραγωγή καθαρών και σταθερών φάσεων, γεγονός που περιορίζει τη χρησιμότητα της για την παραγωγή υλικών συγκεκριμένης φασικής σύστασης.

Βέβαια, μελέτες στη βιβλιογραφία αναφέρουν την σύνθεση της ένωσης $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ χωρίς την παρουσία intercalated δομών ή άλλων προσμίξεων, όπως SnS ή Fe_3S_4 . Πράγματι, μελέτες όπως ^[34] υποδεικνύουν ότι η εφαρμογή της υδροθερμικής μεθόδου, υπό κατάλληλα ελεγχόμενες συνθήκες, μπορεί να αποδώσει υλικά υψηλής κρυσταλλικότητας και φασικής καθαρότητας, με καλή επαναληψιμότητα. Συνεπώς, οι αποκλίσεις που παρατηρούνται στη συγκεκριμένη μελέτη πιθανότατα δεν οφείλονται στη συγκεκριμένη μέθοδο, αλλά σε επιμέρους παραμέτρους, λόγου χάριν η φύση των αντιδραστηρίων και ειδικότερα των αλάτων του σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν, εξαιτίας της απορρόφησης νερού λόγω της υγροσκοπικότητας τους.

4.3 XRD - Σύνθεση Στερεάς Κατάστασης με ροή αερίου Ar

Στα πλαίσια αυτής της συνθετικής προσέγγισης στερεάς κατάστασης, ακολουθήθηκε μια διαφορετική στρατηγική. Αναλυτικότερα, τα στοιχειακά υλικά της πρώτης προσπάθειας σύνθεσης με αντιδράσεις στερεάς κατάστασης αντικαταστάθηκαν από άλατα σιδήρου και κασσιτέρου αντίστοιχα, όπως γινόταν και στην υδροθερμική σύνθεση. Ακόμη, μια σημαντική διαφοροποίηση αποτέλεσε το γεγονός ότι η αντίδραση δεν πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον κενού. Αντιθέτως, μετά την ανάμιξη των αντιδραστηρίων στο γουδί, οι pellets τοποθετούνταν σε ειδικό καψάκι αλουμίνιας και εφαρμοζόταν συνεχής ροή αδρανούς αερίου αργού (Ar) διαμέσου ειδικού σωλήνα χαλαζία μέσα στο φούρνο, με στόχο τη δημιουργία ενός ελεγχόμενου περιβάλλοντος, απαλλαγμένου από οξυγόνο και υδρατμούς, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν φαινόμενα που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε δευτερεύουσες φάσεις. Τα δείγματα που συντέθηκαν με τη μέθοδο αυτή παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1.1

Πίνακας 4.1.1 Καταγραφή παραμέτρων σύνθεσης και χαρακτηρισμός περίθλασης ακτινών X για τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου αργού (Ar). Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι : $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ως πηγές Fe, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ως πηγή Sn και $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ως πηγή S.

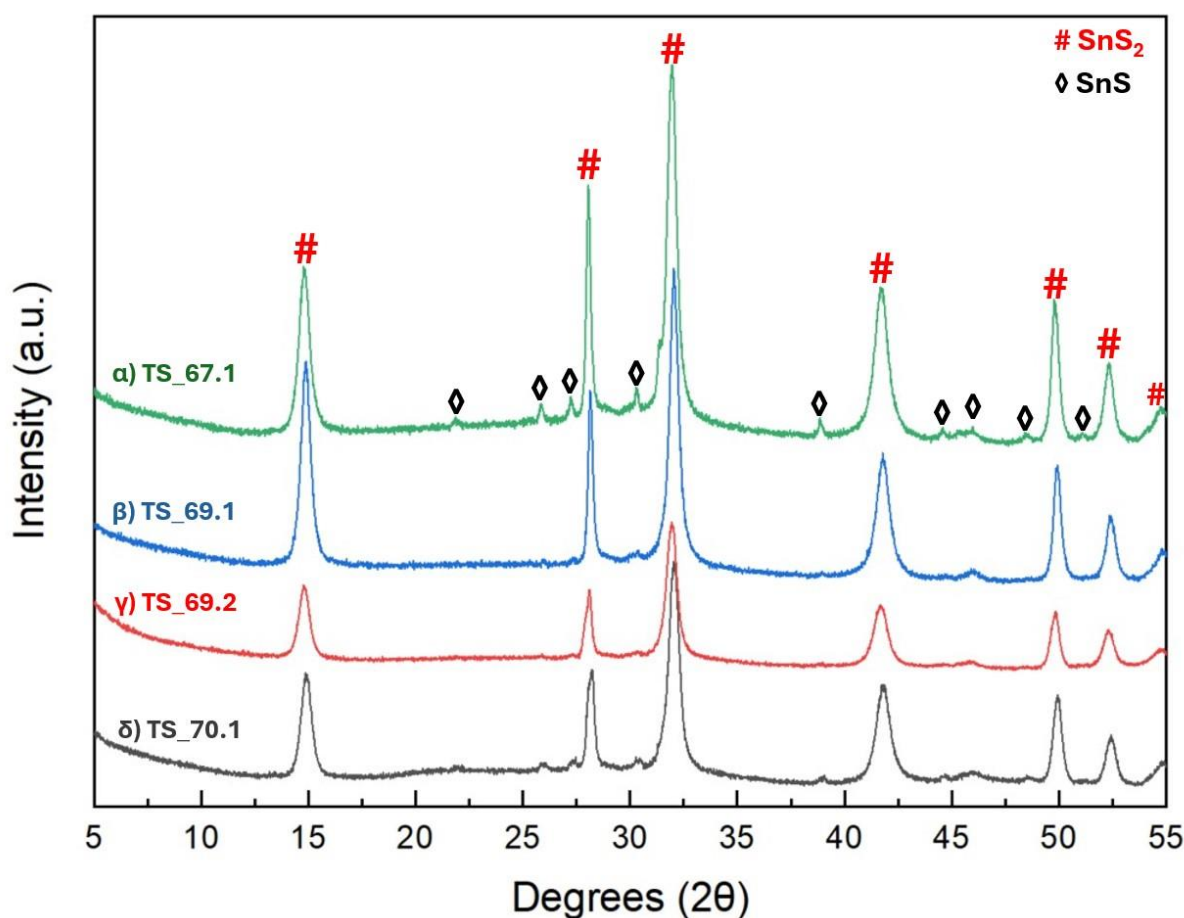
Sample ID	Nominal Atomic % Fe	Annealing Temperature (°C)	Annealing Time	Molar Ratio of Thiourea $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (mmol)	Precursor Fe	Precursor Sn	Ar-flux	Phases detected in XRD
TS_67.1	5.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+2)	Sn(+2)	High	SnS_2, SnS
TS_69.1	5.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	SnS_2, SnS
TS_69.2	7.5	280	3h	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	SnS_2, SnS
TS_70.1	5.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+2)	Sn(+2)	Low-Natural Cooling	SnS_2, SnS
TS_71.1	5.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	SnS_2
TS_73.1	10.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	SnS_2
TS_72.1	15.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	SnS_2
TS_72.2	25.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	SnS_2
TS_75.1	50.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	SnS_2
TS_75.2	75.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	$\text{SnS}_2, \text{FeS}_2$
TS_76.1	63.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	$\text{SnS}_2, \text{FeS}_2$
TS_77.1	55.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	SnS_2
TS_78.2	58.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	SnS_2
TS_78.1	75.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:4	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	$\text{SnS}_2, \text{FeS}_2$
TS_81.1	5.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	Low	SnS_2
TS_82.1	15.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	Low	SnS_2
TS_80.1	25.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	Low	SnS_2
TS_83.1	50.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	Low	SnS_2
TS_84.1	25.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+4)	Low	$\text{SnS}_2, \text{HT-Inter1}$
TS_84.2	25.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+4)	Low	$\text{SnS}_2, \text{HT-Inter1}$
TS_85.1	0.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	-	Sn(+2)	Low	SnS_2
TS_85.2	0.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	-	Sn(+4)	Low	HT-Inter1

Αρχικά συντέθηκε το δείγμα TS_67.1 με ονομαστική περιεκτικότητα 5% σε σίδηρο, με αναφορά τον χημικό τύπο $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_2$, χρησιμοποιώντας στοιχειομετρική αναλογία θειουρίας (Fe+Sn):S→1:2, ενώ συγχρόνως ως αντιδραστήρια επιλέχθηκαν τα $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Η θερμική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε στους 280°C για 3 ώρες, υπό συνθήκες υψηλής ροής Ar (8 φουσαλίδες/s), ακολουθούμενη από αργή (3 ώρες) ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου. Έτσι, με βάση το διάγραμμα ακτινών X, παρατηρήθηκε ότι η κύρια φάση του δείγματος ήταν η τύπου SnS_2 . Ωστόσο, παρατηρήθηκε επίσης σημαντική ποσότητα της δευτερεύουσας φάσης SnS.

Για τον λόγο αυτόν, ως επόμενο βήμα πραγματοποιήθηκε η σύνθεση δύο νέων δειγμάτων, TS_69.1 και TS_69.2, με ονομαστικές περιεκτικότητες σιδήρου 5% και 7.5%, αντίστοιχα, υπό τις ίδιες συνθήκες αλλά με σημαντικά μειωμένη ροή αδρανούς αερίου Ar (2 φουσαλίδες/s), προκειμένου να εξεταστεί κατά πόσο η ροή συμβάλει στην ανάπτυξη προσμίξεων. Τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης έδειξαν σημαντική

μείωση της φάσης SnS, και στα δύο υλικά, χωρίς όμως να επιτευχθεί η πλήρης απαλλαγή της.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επιρροή του ρυθμού ψύξης του υλικού, ως προς την εμφάνιση ανεπιθύμητων φάσεων. Έτσι, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του δείγματος TS_70.1, υπό τις ίδιες συνθήκες με προηγουμένως, με τη διαφορά ότι η διαδικασία ψύξης επιτεύχθηκε με φυσικό ρυθμό (natural cooling) από τους 280°C σε θερμοκρασία δωματίου. Πράγματι, από το διάγραμμα φάσης του XRD, διαπιστώθηκε η αύξηση της δευτερεύουσας φάσης SnS, σε σχέση με τα δείγματα TS_69.1 και TS_69.2, με συνέπεια να γίνει αντιληπτό ότι ο ρυθμός ψύξης κατέχει σημαντικό ρόλο όσο αφορά την καθαρότητα του τελικού δείγματος.

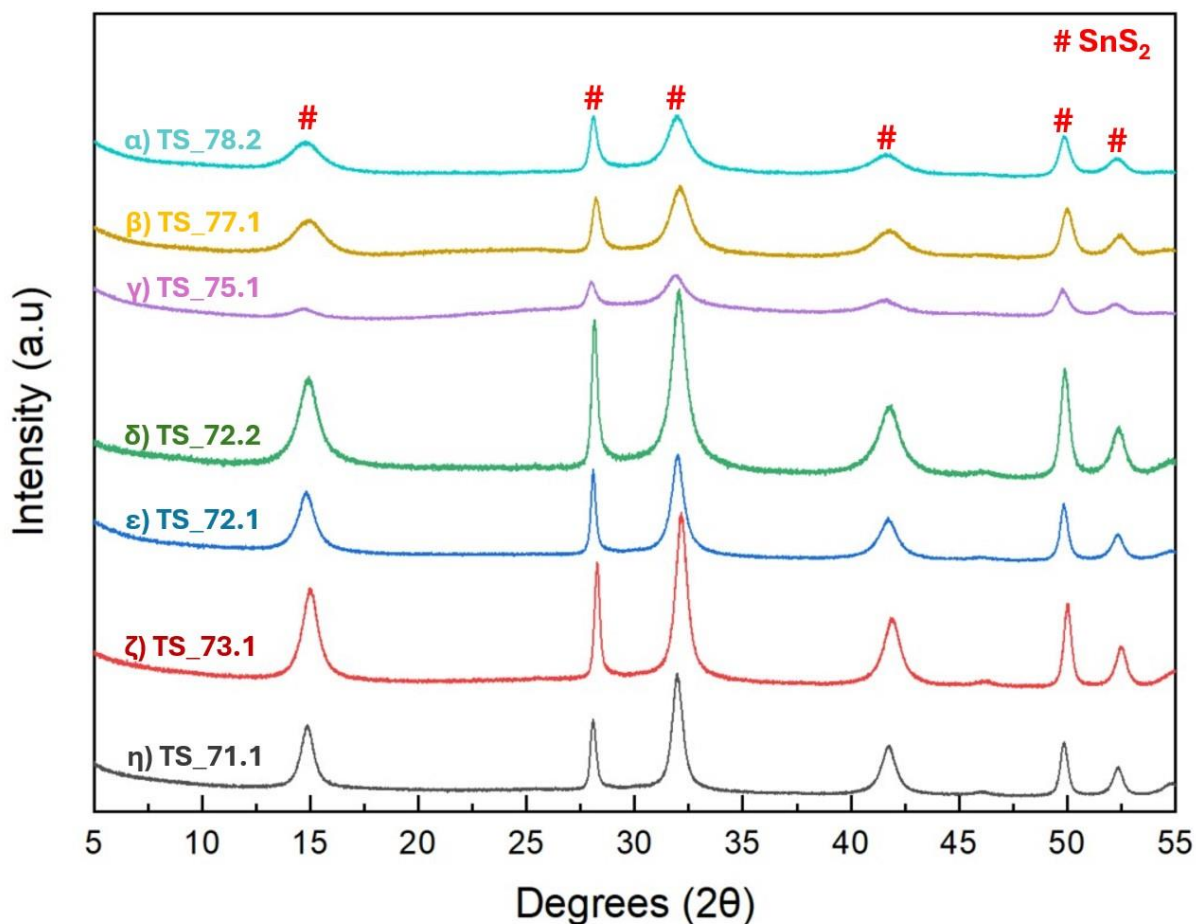


Σχήμα 4.3.1 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων : α) TS_67.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, 280°C για 3 ώρες, με στοιχειομετρική thiourea και πολύ υψηλή ροή Ar), β) TS_69.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, 280°C για 3 ώρες, με στοιχειομετρική thiourea και χαμηλή ροή Ar), γ) TS_69.2 ($x_{\text{nominal}} = 7.5\%$, 280°C για 3 ώρες, με στοιχειομετρική thiourea και χαμηλή ροή Ar) και δ) TS_70.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, 280°C για 3 ώρες, με στοιχειομετρική thiourea και χαμηλή ροή Ar με natural cooling). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Λαμβάνοντας υπόψιν, ότι τόσο η ροή του αδρανούς αερίου Ar, όσο και ο ρυθμός ψύξης του δείγματος κατέχουν κρίσιμο ρόλο στη διαμόρφωση της φασικής καθαρότητας, δοκιμάστηκε επιπλέον ένας τρίτος παράγοντας τροποποίησης. Με άλλα λόγια, επιλέχθηκε περίσσεια θειουρίας $\{(\text{Fe}+\text{Sn}):S \rightarrow 1:3\}$, δηλαδή αύξηση κατά 50% σε σχέση με την στοιχειομετρική αναλογία $\{(\text{Fe}+\text{Sn}):S \rightarrow 1:2\}$.

Υπό αυτές τις νέες συνθήκες, δηλαδή ροή Ar (2 φουσαλίδες/s), θέρμανση στους 280 °C για 3 ώρες και ψύξη με ρυθμό ~ 85 °C/ ώρα με 50% περίσσεια θειουρίας, συντέθηκαν τέσσερα νέα δείγματα. Το TS_71.1, TS_73.1, TS_72.1 και το TS_72.2, με ονομαστικές περιεκτικότητες σε σίδηρο 5%, 10%, 15% και 25% αντίστοιχα, σύμφωνα με τον χημικό τύπου $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$. Πράγματι, από το διάγραμμα περίθλασης ακτινών X (σχήμα 4.3.2), φαίνεται ξεκάθαρα ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν πλέον μονοφασικό χαρακτήρα, με κύρια φάση την επιθυμητή τύπου SnS_2 και πλήρη απουσία δευτερευουσών φάσεων πρόσμιξης κασσιτέρου ή σιδήρου, όπως SnS , SnO_2 και Fe_xS_y . Η εξέλιξη αυτή αποδεικνύει ότι η χρήση περίσσειας θειουρίας, σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες παραμέτρους λειτουργεί καθοριστικά στον έλεγχο της φασικής καθαρότητας του τελικού προϊόντος.

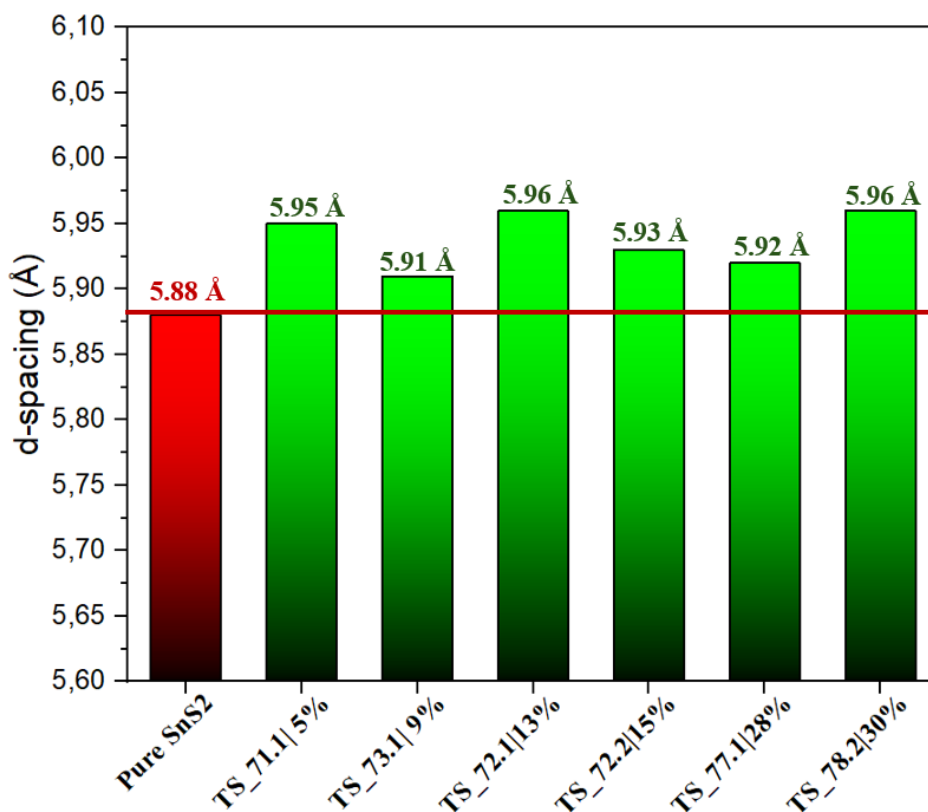
Μάλιστα, ως επόμενος στόχος τέθηκε η διερεύνηση του μέγιστου ποσοστού σιδήρου που μπορεί να ενσωματωθεί εντός της κρυσταλλικής δομής του τύπου SnS_2 , χωρίς την εμφάνιση προσμίξεων. Αναλυτικότερα, επιχειρήθηκε ο προσδιορισμός του ανώτατου ονομαστικού ορίου διαλυτότητας του Fe ως προς την ένωση $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$. Έτσι, παρασκευάστηκαν τρία ακόμη δείγματα, το TS_75.1, TS_77.1, TS_78.2, με ονομαστική συγκέντρωση σιδήρου 50%, 55% και 58% αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε αυτά τα δείγματα ο σίδηρος δύναται θεωρητικά να ενσωματωθεί εντός της δομής χωρίς την εμφάνιση δευτερευουσών φάσεων, διατηρώντας έτσι τη μονοφασική φύση του υλικού. Ωστόσο, είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου στα τελευταία αυτά δείγματα συνοδεύεται από μείωση της κρυσταλλικότητας τους, έχοντας ως κριτήριο για την διαπίστωση αυτή την ένταση και το πλάτος των κορυφών περίθλασης που μειώνονται και αυξάνονται αντίστοιχα για τα τελευταία δείγματα σε σχέση με τα πρώτα. Με άλλα λόγια, η περεταίρω ενσωμάτωση του σιδήρου φαίνεται ότι διαταράσσει κατά κάποιο τρόπο τη δομή του πλέγματος, πιθανότατα εξαιτίας της διαφοράς της ιοντικής ακτίνας, καθώς επίσης και της ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των ιόντων σιδήρου, που αναμένεται να διαθέτουν σθένη Fe^{2+} , Fe^{3+} ή Fe^{4+} και κασσιτέρου, που αναμένεται να έχει σθένος Sn^{4+} .



Σχήμα 4.3.2 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων : α) TS_78.2 ($x_{\text{nominal}} = 58\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), β) TS_77.1 ($x_{\text{nominal}} = 55\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), γ) TS_75.1 ($x_{\text{nominal}} = 50\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), δ) TS_72.2 ($x_{\text{nominal}} = 25\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), ε) TS_72.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), ζ) TS_73.1 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), και η) TS_71.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Συγχρόνως, από τον υπολογισμό του d-spacing με βάση την κορυφή (001), η οποία παρατηρείται στο καθαρό SnS_2 για γωνία $2\theta \approx 15^{\circ}$ έγινε μια πρώτη εκτίμηση της πλεγματικής σταθεράς c. Αναλυτικότερα, από τον νόμο του Bragg (1) υπολογίστηκε η απόσταση d μεταξύ των επιπέδων Miller (00l), η οποία ισούται με την απόσταση μεταξύ των στρωμάτων της δομής SnS_2 του άξονα c. Από τα αποτελέσματα του πίνακα 4.3.2.1, παρατηρείται ότι η κορυφή (001) μετατοπίζεται σε μικρότερες γωνίες, καθώς επίσης όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3.2.1, το μέγεθος της σταθεράς c τείνει να αυξάνεται για την δομή Fe-doped SnS_2 σχέση με το καθαρό δείγμα SnS_2 , ανεξάρτητα από την πειραματικά μετρούμενη συγκέντρωση x_{XRF} . Αυτό συμβαίνει διότι, η αντικατάσταση των ιόντων Sn^{4+} ιοντικής ακτίνας $0.69 \text{ \AA}$, γίνεται αρχικά με ιόντα δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας της τάξης του $0.78 \text{ \AA}$. Επίσης, αναφορικά με την βιβλιογραφία, ακόμη ένας λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό το φαινόμενο, είναι το γεγονός ότι η αντικατάσταση των ιόντων Sn^{4+} με ιόντα

διαφορετικού σθένους και ηλεκτραρνητικότητας, έχουν ως συνέπεια την «εξασθένηση» των δεσμών van der Waals^[35]. Συνεπώς, η προσθήκη ιόντων σιδήρου αυξάνει το μέγεθος του άξονα c.



Σχήμα 4.3.2.1 Υπολογισμός απόστασης επιπέδων Miller (d-spacing), από την κορυφή (001) για γωνία $2\theta = 15^\circ$. Είναι φανερό ότι η προσθήκη ιόντων σιδήρου προκαλεί αύξηση της πλεγματικής σταθεράς c.

Πίνακας 4.3.2.1 Αποτελέσματα υπολογισμού πλεγματικής σταθεράς c από την κορυφή στις (001).

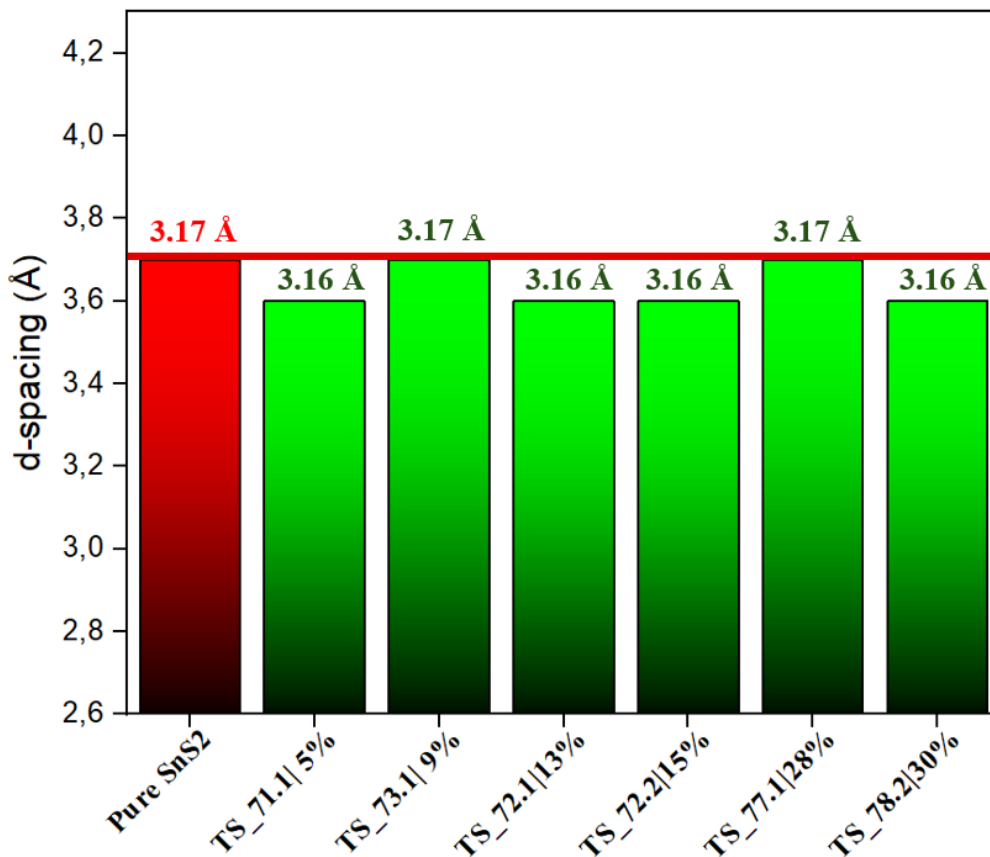
Sample ID	X _{XRF}	Degree (2θ)	c constant (Å)	σ _c (Å)
TS_71.1	5%	14.87°	5.95	0.04
TS_73.1	9%	14.98°	5.91	0.04
TS_72.1	13%	14.83°	5.96	0.04
TS_72.2	15%	14.93°	5.93	0.04
TS_77.1	28%	14.95°	5.92	0.04
TS_78.2	30%	14.83°	5.96	0.04

Ακολουθώς, από την κορυφή (100) η οποία παρατηρείται για την καθαρή δομή του SnS₂ σε γωνία $2\theta \approx 28.2^\circ$, παρέχονται πληροφορίες για την πλεγματική σταθερά a, η οποία ισούται με την πλεγματική σταθερά b, σύμφωνα με την πρότυπη εξαγωνική

κρυσταλλική δομή του CdI_2 . Έτσι, με τον ίδιο τρόπο και αξιοποιώντας τον νόμο του Bragg μπορεί να εκτιμηθεί η απόσταση d μεταξύ των επιπέδων Miller ($h00$). Ωστόσο, η απόσταση αυτή δεν ισούται με την πλεγματική σταθερά a , όπως συνέβη αντίστοιχα με την πλεγματική σταθερά c για την κορυφή (001). Συγκεκριμένα, προκειμένου να υπολογιστεί η πλεγματική σταθερά a , από το απόσταση d , πρέπει να γίνει χρήση της εξίσωσης (4).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} * \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{4}{3a^2} \quad (4)$$

Με αυτόν τον τρόπο, και αντικαθιστώντας τους δείκτες Miller της κορυφής (100), παρατηρείται ότι η πλεγματική σταθερά a για τα δείγματα της δομής $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη, αναφορικά με την πλεγματική σταθερά a της καθαρής δομής SnS_2 ($3.65 \text{ \AA}$).



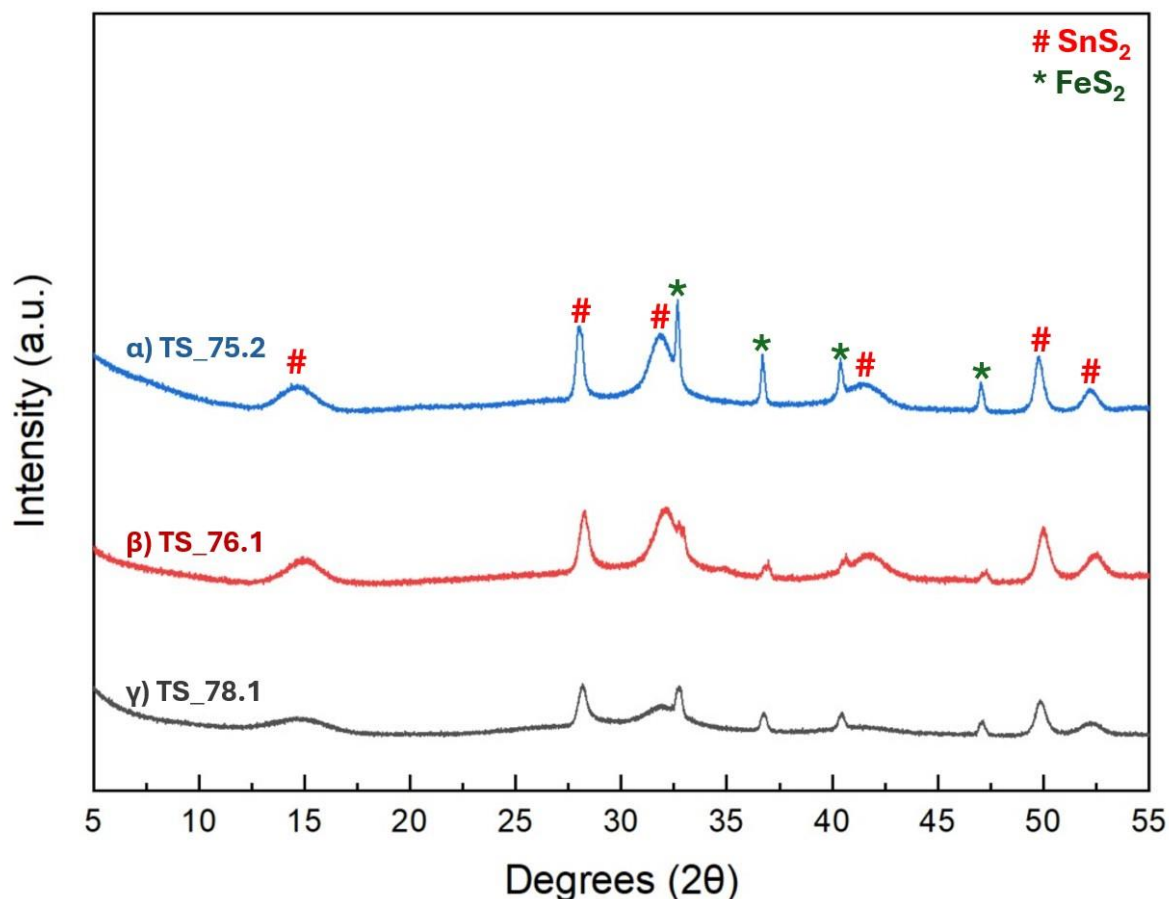
Σχήμα 4.3.2.2 Μεταβολή d-spacing της κορυφής (100) για τα δείγματα της ένωσης $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ σε σχέση με την δομή του καθαρού SnS_2 .

Πίνακας 4.3.2.2 Υπολογισμός α) d-spacing της κορυφής (100) και β) πλεγματικής σταθεράς a για τα δείγματα της ένωσης $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$

Sample ID	x_{XRF}	Degree (2 θ)	d-spacing (Å)	a constant (Å)	σ_a (Å)
TS_71.1	5%	28.10	3.16	3.66	0.01
TS_73.1	9%	28.20	3.17	3.65	0.01
TS_72.1	13%	28.10	3.16	3.66	0.01
TS_72.2	15%	28.10	3.16	3.66	0.01
TS_77.1	28%	28.20	3.17	3.65	0.01
TS_78.2	30%	28.10	3.16	3.66	0.01

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν επιπλέον τα δείγματα TS_75.2 και TS_76.1, με ονομαστικές συγκεντρώσεις σιδήρου 75% και 63% αντίστοιχα, προκειμένου να διερευνηθεί το μέγιστο ποσοστό προσθήκης ιόντων σιδήρου στη δομή του SnS_2 , χωρίς εμφάνιση προσμίξεων διατηρώντας την ίδια περίσσεια θειουρίας $\{(\text{Fe}+\text{Sn}):\text{S} \rightarrow 1:3\}$.

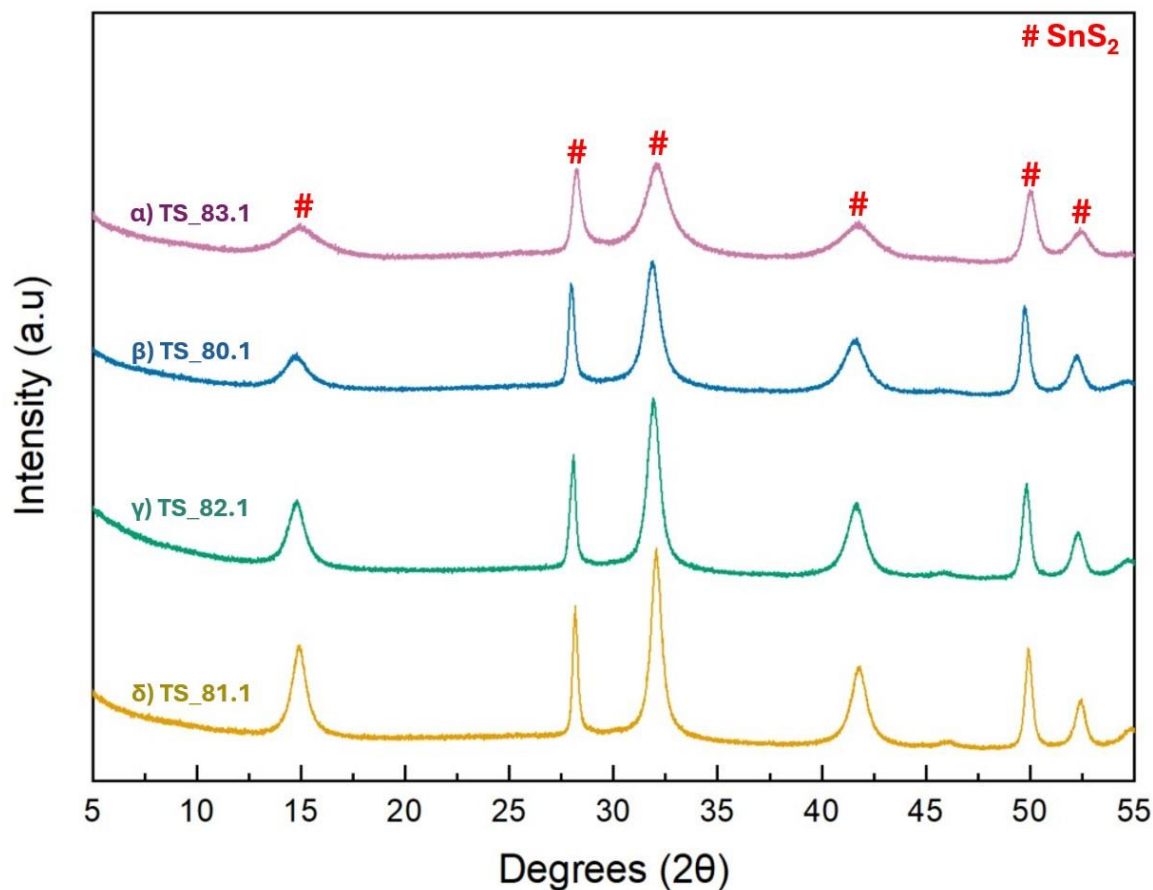
Τα αποτελέσματα XRD (σχήμα 4.3.3) δείχνουν ότι η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε σίδηρο οδηγεί σε εμφάνιση της πρόσμιξης του πυρίτη (FeS_2). Επιπλέον, εξετάστηκε η περίπτωση αύξησης της περισσειας θειουρίας σε αναλογία $\{(\text{Fe}+\text{Sn}):\text{S} \rightarrow 1:4\}$, για 75% ονομαστική περιεκτικότητα σε σίδηρο, (δείγμα TS_78.1), χωρίς ωστόσο να επιτευχθεί η απαλλαγή από τον πυρίτη. Επομένως, το συγκεκριμένο αποτέλεσμα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το μέγιστο ονομαστικό ποσοστό x_{nominal} ιόντων σιδήρου στη δομή $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, χρησιμοποιώντας την συγκεκριμένη μέθοδο και χωρίς εμφάνιση προσμίξεων είναι $x_{\text{nominal}} = 58\%$.



Σχήμα 4.3.3 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων : α) TS_75.2 ($x_{\text{nominal}} = 75\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), β) TS_76.1 ($x_{\text{nominal}} = 63\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), και γ) TS_78.1 ($x_{\text{nominal}} = 75\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 100% thiourea και χαμηλή ροή Ar). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Ως επόμενο βήμα της μελέτης, εξετάστηκε η επίδραση του σθένους του σιδήρου στη συνθετική διαδικασία και στα χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων. Πιο συγκεκριμένα, αντικαταστάθηκε το αντιδραστήριο $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ με το $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, με αποτέλεσμα να παρασκευαστούν τέσσερα νέα δείγματα με βάση τις ίδιες ονομαστικές συγκεντρώσεις σιδήρου. Με άλλα λόγια, συντέθηκαν τα δείγματα TS_81.1, TS_82.1, TS_80.1 και TS_83.1, τα οποία αναφέρονται σε ποσοστά x_{nominal} 5%, 15%, 25% και 50% αντίστοιχα αναφορικά με τον χημικό τύπου $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$.

Τα αποτελέσματα από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X, έδειξαν ότι δεν παρατηρήθηκαν νέες φάσεις σε σχέση με την χρήση Fe^{2+} , ενώ ομοίως η κρυσταλλικότητα του υλικού υποβαθμίζεται ανάλογα με την αύξηση της περιεκτικότητας σε σίδηρο. Συνεπώς, η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει στα πλαίσια της σύνθεσης στερεάς κατάστασης με ροή Ar, ότι καθοριστικό ρόλο ως προς την εμφάνιση προσμίξεων, καθώς επίσης και ως προς την κρυσταλλικότητα του υλικού κατέχει η συνολική ονομαστική περιεκτικότητα σε ιόντα σιδήρου, και όχι η οξειδωτική του κατάσταση.

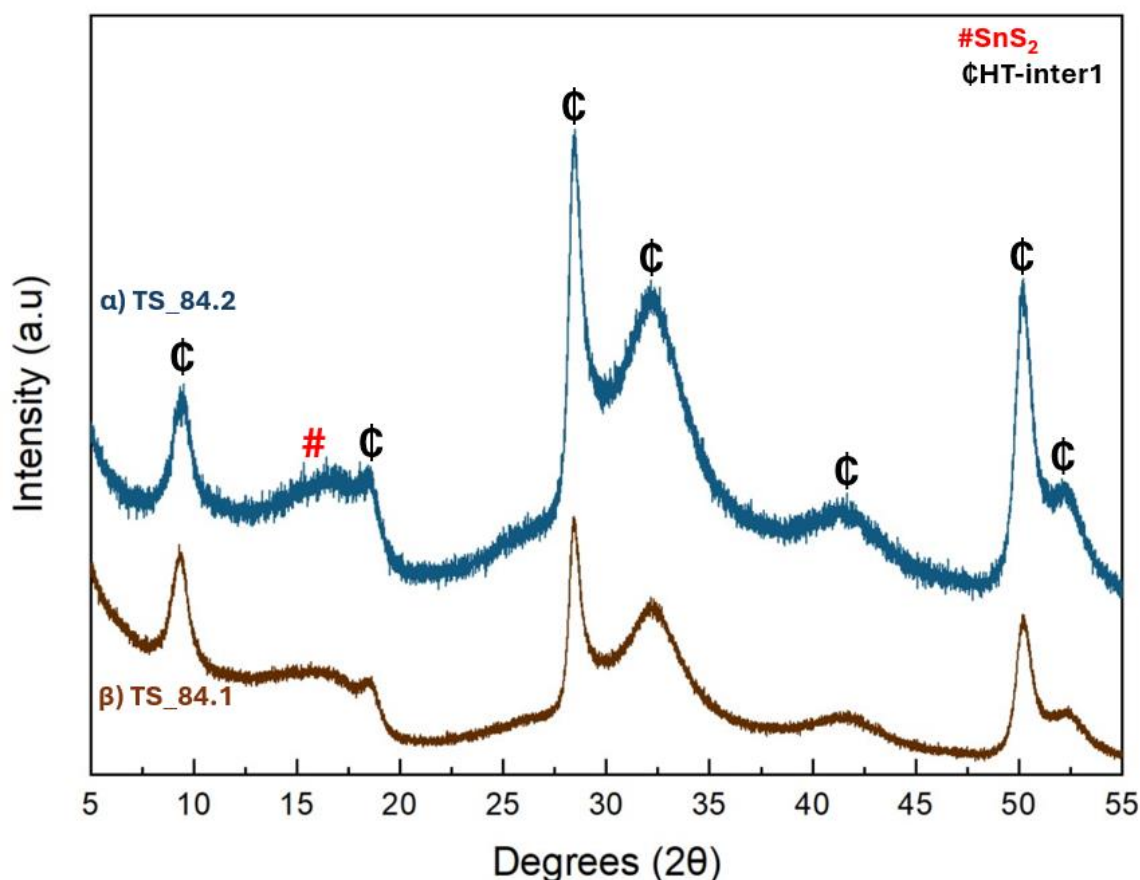


Σχήμα 4.3.4 Διαγράμματα περίθλασης ακτινών X των δειγμάτων : α) TS_83.1 ($x_{\text{nominal}} = 50\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), β) TS_80.1 ($x_{\text{nominal}} = 25\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), γ) TS_82.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), και δ) TS_81.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Παράλληλα, λαμβάνοντας υπόψιν ότι επιτεύχθη η επιθυμητή φάση τύπου SnS_2 χωρίς την παρουσία προσμίξεων, καθώς επίσης και ότι προσδιορίστηκε το κρίσιμο όριο ενσωμάτωσης ιόντων σιδήρου εντός του πλέγματος, επιχειρήθηκε η σύνθεση δύο νέων δειγμάτων με περιεκτικότητα 25% σε σίδηρο, τόσο με τρισθενή (Fe^{3+}), όσο και με δισθενή (Fe^{2+}). Σε αυτή τη σύνθεση, χρησιμοποιήθηκε νέο διαφορετικό αντιδραστήριο κασσιτέρου Sn^{4+} , συγκεκριμένα $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του σθένους του κασσιτέρου στη δομή και στη σταθερότητα της τελικής φάσης. Αναλυτικότερα, το δείγμα TS_84.1 και TS_84.2 αναφέρονται σε $x_{\text{nominal}} 25\% \text{Fe}^{3+}$ και $25\% \text{Fe}^{2+}$ αντίστοιχα, χωρίς μεταβολή σε άλλες παραμέτρους σύνθεσης.

Τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων συνθέσεων παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς αποκλίνουν από τις προηγούμενες παρατηρήσεις. Με άλλα λόγια, τόσο στη σύνθεση με αντιδραστήριο Fe^{3+} όσο και σε εκείνη με αντιδραστήριο Fe^{2+} , σε συνδυασμό με αντιδραστήριο Sn^{4+} , παρατηρήθηκε αρχικά σημαντική υποβάθμιση της κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, πέραν της κύριας φάσης SnS_2 , παρατηρήθηκε η παρουσία χαρακτηριστικών κορυφών που αποδίδονται σε intercalated δομή, τύπου

KMS-1. Αυτή η παρατήρηση υποδηλώνει πιθανή ενσωμάτωση ιόντων ή μορίων εντός των στρωμάτων του SnS_2 , όπως για αντίστοιχα συνέβη στην υδροθερμική σύνθεση.

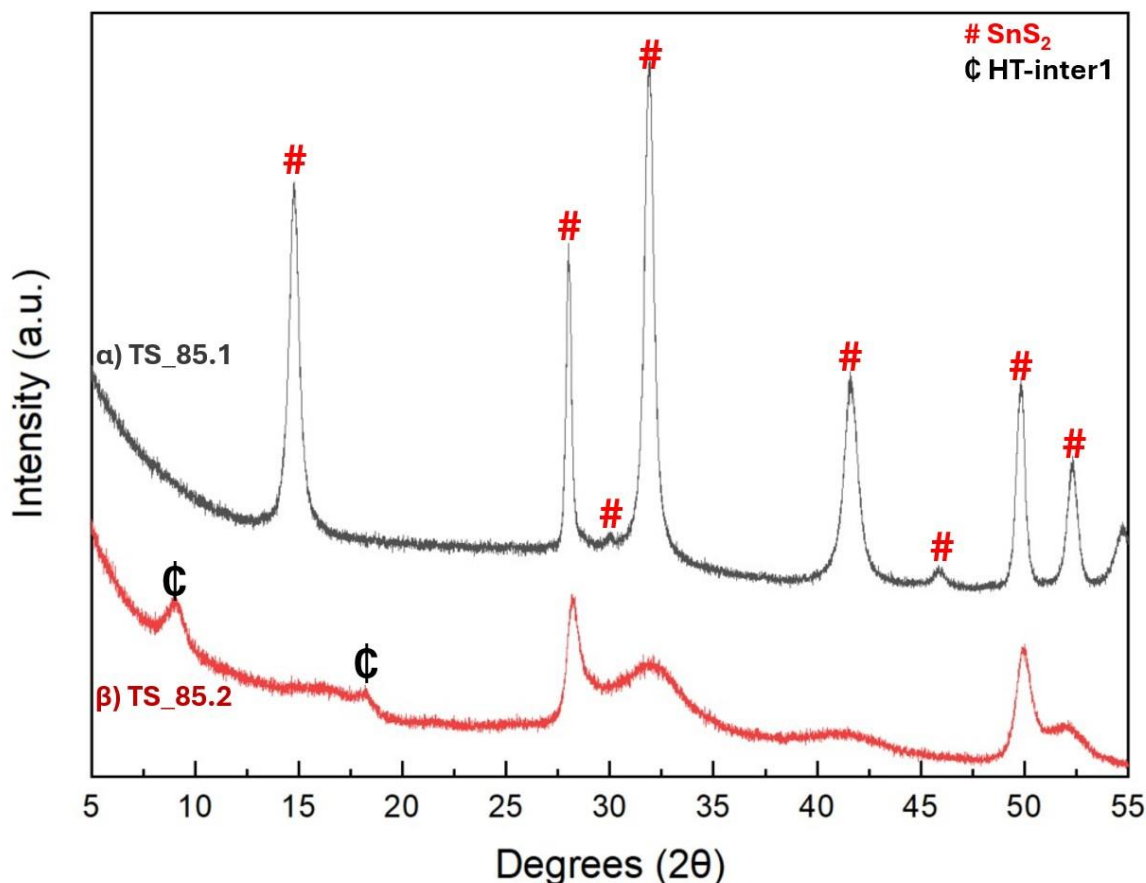


Σχήμα 4.3.5 Διαγράμματα περίθλασης ακτινών X των δειγμάτων : α) TS_84.2 ($x_{\text{nominal}} = 25\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar) με χρήση Fe^{+2} και Sn^{+4} ως αντιδραστήρια, και β) TS_84.1 ($x_{\text{nominal}} = 25\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar) με χρήση Fe^{+3} και Sn^{+4} ως αντιδραστήρια.

Προκειμένου να διερευνηθεί η αιτία εμφάνισης της intercalated δομής στις συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν με χρήση τετρασθενούς κασσιτέρου (Sn^{4+}) στην μέθοδο σύνθεσης στερεάς κατάστασης με ροή Ar, επιχειρήθηκε η σύνθεση της καθαρής δομής SnS_2 , χωρίς προσθήκη ιόντων σιδήρου, με χρήση των δύο αντιδραστηρίων κασσιτέρου με διαφορετικό σθένος του μεταλλικού στοιχείου, δηλαδή $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Αναλυτικότερα, παρασκευάστηκαν δύο δείγματα, το ένα με χρήση αντιδραστηρίου Sn^{2+} (TS_85.1), και το άλλο με χρήση αντιδραστηρίου Sn^{4+} (TS_85.2), διατηρώντας σταθερές όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους (θερμοκρασία θέρμανσης, χρόνο ανόπτησης, ρυθμό ροή Ar, ρυθμό ψύξης και περίσσεια θειουρίας).

Η ανάλυση του διαγράμματος περίθλασης (σχήμα 4.3.6) έδειξε ότι το δείγμα TS_85.1 (χρήση Sn^{2+}) ταυτοποιήθηκε με την καθαρή φάση SnS_2 , αναφορικά με τη βάση δεδομένων PDF-00-023-0677. Αντιθέτως, το δείγμα TS_85.2 (χρήση Sn^{4+}) παρουσίασε εξίσου δομή SnS_2 με σαφώς υποβαθμισμένη κρυσταλλικότητα, ενώ συγχρόνως εμφάνισε χαρακτηριστικά intercalated δομής τύπου KMS-1.

Συμπερασματικά λοιπόν, με βάση αυτά τα αποτελέσματα το σθένος του κασσιτέρου και η φύση του αντίστοιχου αντιδραστηρίου διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στον μηχανισμό σχηματισμού φάσεων, επηρεάζοντας σημαντικά την δομική οργάνωση του υλικού, με συνέπεια να υπάρχουν διαφοροποιήσεις ως προς την κρυσταλλικότητα, καθώς και την εμφάνιση παράπλευρων φάσεων.



Σχήμα 4.3.6 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων σύνθεσης καθαρού SnS_2 : α) TS_85.1 (280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar) με χρήση $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{+2}) ως αντιδραστήριο, β) TS_85.2 (280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar) με χρήση $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{+4}) ως αντιδραστήριο.

4.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών X (XRF)

Το παρόν εδάφιο αφορά τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών X, η οποία παρέχει κρίσιμες πληροφορίες σχετικά με τα ποσοστά συγκέντρωσης του σιδήρου και του κασσιτέρου στο υλικό, και την σχέση των ποσοστών που προκύπτουν από την εφαρμογή της μεθόδου αυτής με την ονομαστική τιμή που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διαδικασία σύνθεσης, με βάση τον χημικό τύπο $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_2$.

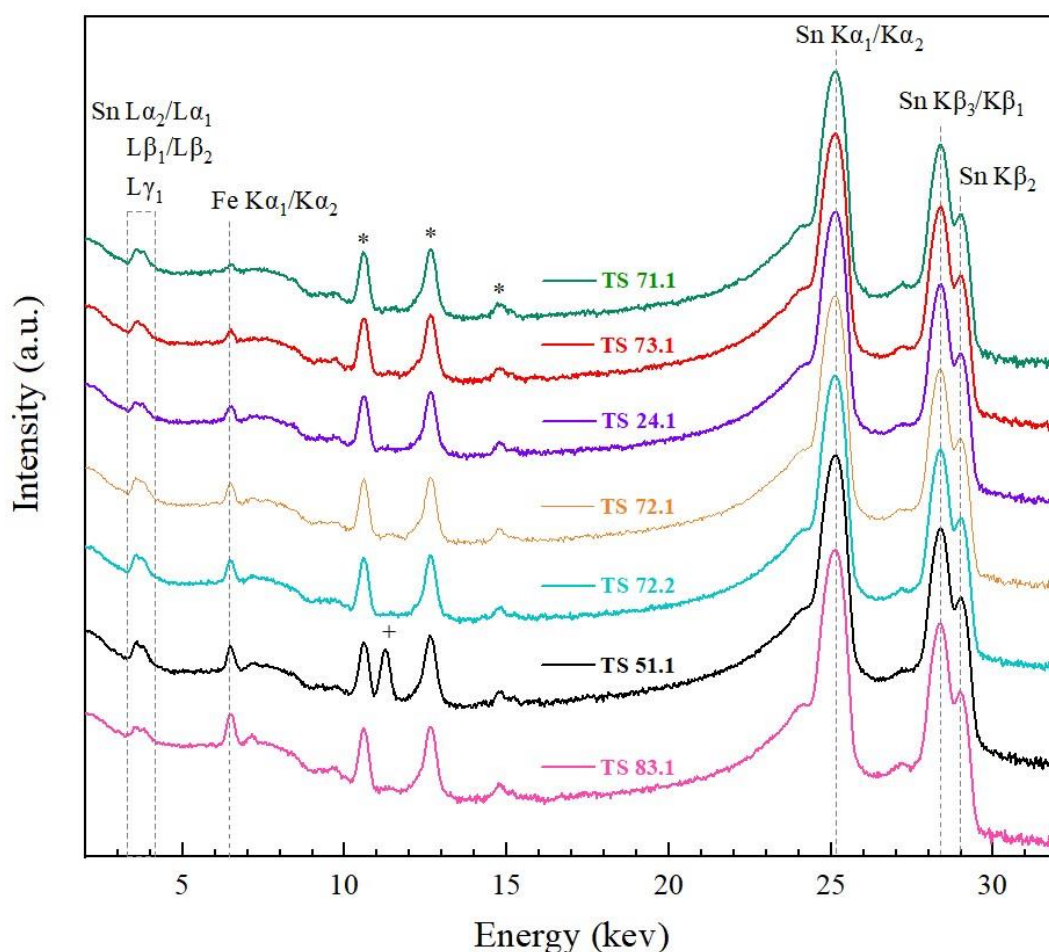
Ειδικότερα, στο σχήμα 4.4.1 παρουσιάζονται ενδεικτικά ορισμένα από τα φάσματα που καταγράφηκαν κατά τη μέτρηση, καθώς επίσης στον 4.4.1 απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές ενέργειες των ακτινών X για όλα τα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν. Οι κορυφές του μόλυβδου που παρατηρούνται σε όλα τα φάσματα προέρχονται από το υλικό θωράκισης της πηγής ^{241}Am . Στο δείγμα TS_51.1 ανιχνεύθηκε σελήνιο που

πιθανότατα οφείλεται σε κατάλοιπο του αυτοκλείστου από προηγούμενη αντίδραση πριν από τη διαδικασία υδροθερμικής σύνθεσης του συγκεκριμένου δείγματος.

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του σιδήρου και κασσιτέρου στα δείγματα, αναλύθηκαν οι κορυφές $K\alpha_1/K\alpha_2$ Fe και Sn. Οι στοιχειακές συγκεντρώσεις, $C_{i,x}$ (%wt), υπολογίστηκαν ως :

$$C_{i,x} = (k_i + S_i * I_{i,x}) * 100/m_x$$

όπου k_i και S_i οι παράμετροι της σχέσης ($M=k+S*I$) για $i=Fe, Sn$, $I_{i,x}$ η ένταση των φασματικών κορυφών στο δείγμα $Sn_{1-x}Fe_xS_2$ με x στοιχειομετρία Fe και m_x η μάζα του δείγματος.



Σχήμα 4.4.1 Ενδεικτικά φάσματα XRF και ταυτοποίηση των κορυφών σιδήρου και κασσιτέρου. Με * σημειώνονται οι κορυφές του μολύβδου που προέρχονται από το υλικό θωράκισης της πηγής ^{241}Am . Με + σημειώνεται η κορυφή $K\alpha_1/K\alpha_2$ του σεληνίου που ανιχνεύθηκε στο δείγμα TS_51.1, το οποίο πιθανότατα οφείλεται σε μη επαρκή καθαρισμού αυτόκλειστου.

Πίνακας 4.4.1 Οι ενέργειες ακτινών X των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν στα φάσματα XRF.

Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Γραμμή	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Γραμμή	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Γραμμή
26 Fe	6.404	K α_1	50 Sn	25.271	K α_1	82 Pb	10.450	L α_2
	6.391	K α_2		25.044	K α_2		10.552	L α_1
	7.058	K $\beta_{1,3}$		28.444	K β_3		12.614	L β_1
				28.486	K β_1		12.623	L β_2
34 Se	11.222	K α_1		29.109	K β_2		14.764	L γ_1
	11.181	K α_2		3.435	L α_2			
	12.490	K β_3		3.444	L α_1			
	12.496	K β_1		3.663	L β_1			
	12.652	K β_2		3.905	L β_2			
				4.131	L γ_1			

Τα αποτελέσματα για ορισμένα από τα πιο αντιπροσωπευτικά δείγματα που συντέθηκαν μέσω υδροθερμικής επεξεργασίας παρατίθενται στον πίνακα 4.4.2. Από τις τιμές του πίνακα αυτού διαπιστώνεται ότι για χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντων σιδήρου, όπως στα δείγματα TS_25.1 και TS_24.1 με ονομαστικές (nominal) τιμές x_{nominal} 10% και 12% αντίστοιχα, αυτές συμφωνούν πλήρως με τα πειραματικά αποτελέσματα της φασματοσκοπίας XRF. Ωστόσο, παρατηρήθηκε απόκλιση μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών κυρίως στα δείγματα με ονομαστική συγκέντρωση σιδήρου $x_{\text{nominal}} = 15\%$. Πιο αναλυτικά, για το δείγμα TS_24.2 η απόκλιση υπολογισμένη ως ο λόγος $\text{ratio} = x_{\text{XRF}}/x_{\text{nominal}}$ ανήλθε στο 70%, ενώ για τα δείγματα TS_51.1 και TS_51.1_scale-up η απόκλιση κυμάνθηκε γύρω στο 80%.

Τα παραπάνω αποτελέσματα, αποτελούν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα παρατήρηση, καθώς φαίνεται ότι πέρα από το ποσοστό του 12%, τα ιόντα σιδήρου δεν ενσωματώνονται στη δομή του $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ με αναλογία αντίστοιχη προς τις ονομαστικές συγκεντρώσεις. Ένα τέτοιο φαινόμενο ενδέχεται να επηρεάζει δραστικά τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού, καθώς η περιεκτικότητα σε σίδηρο έχει καθοριστικό ρόλο στις τελικές μαγνητικές ιδιότητες του υλικού.

Πίνακας 4.4.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας XRF για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω υδροθερμικής σύνθεσης. Καταγράφονται οι ονομαστικές (X_{nominal}) και οι πειραματικές (X_{XRF}) συγκεντρώσεις, καθώς και ο λόγος τους $X_{\text{XRF}} / X_{\text{nominal}}$ (ratio).

Sample ID	X_{nominal}	X_{XRF}	σ_{XRF}	ratio _{XRF:nominal}	σ_{ratio}
TS_25.1	0.10	0.10	0.03	1.0	0.3
TS_24.1	0.12	0.12	0.02	1.0	0.2
TS_24.2	0.15	0.10	0.02	0.7	0.2
TS_51.1	0.15	0.12	0.02	0.8	0.1
TS_51.1 scale-up	0.15	0.11	0.02	0.8	0.1

Συνεχίζοντας, για τα δείγματα που συντέθηκαν με τη μέθοδο της στερεάς κατάστασης με ροή αερίου αργού, με ονομαστικές συγκεντρώσεις σιδήρου από 5% έως 58%, και με χρήση αντιδραστηρίων δισθενούς κασσιτέρου και σιδήρου, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.4.3.

Παρατηρείται ότι, για τις ονομαστικές συγκεντρώσεις σιδήρου 5% και 10%, δεν καταγράφεται ουσιαστική απόκλιση μεταξύ ονομαστικών τιμών και των πειραματικών τιμών XRF. Αντιθέτως, για το ποσοστό 15% εμφανίζεται απόκλιση ($\text{ratio} = X_{\text{XRF}}/X_{\text{nominal}}$) της τάξης του 84%. Η κατάσταση διαφοροποιείται περεταίρω για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Αναλυτικότερα, στο δείγμα TS_72.2 με ονομαστική συγκέντρωση σε σίδηρο $x_{\text{nominal}} = 25\%$, η φασματοσκοπία XRF κατέδειξε ποσοστό $15 \pm 2\%$, το οποίο αντιστοιχεί σε απόκλιση $\text{ratio} = X_{\text{XRF}}/X_{\text{nominal}}$ περίπου 58%. Αντίστοιχα, στο δείγμα TS_75.1 με ονομαστική τιμή $x_{\text{nominal}} = 50\%$, τα πειραματικά αποτελέσματα XRF έδειξαν συγκέντρωση περίπου $x_{\text{XRF}} = 25\%$, δηλαδή απόκλιση $\text{ratio} = X_{\text{XRF}}/X_{\text{nominal}}$ της τάξης του 50%. Τέλος, για τα δείγματα TS_77.1 και TS_78.2, τα οποία αντιστοιχούν σε ονομαστικές συγκεντρώσεις x_{nominal} 55% και 58%, παρατηρήθηκε εξίσου απόκλιση της τάξης του 50%, καθώς οι πειραματικές τιμές συγκεντρώσεων βρέθηκαν ίσες με $x_{\text{XRF}} = 28\%$ και $x_{\text{XRF}} = 30\%$ αντίστοιχα.

Έτσι, από το σημείο όπου η συγκέντρωση του σιδήρου υπερβαίνει τη συγκέντρωση $x_{\text{XRF}} = 15\%$, παρατηρείται ότι το σύστημα δεν καταφέρνει να ενσωματώσει πλήρως τα ιόντα σιδήρου στο κρυσταλλικό πλέγμα του $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, δεδομένης της απουσίας άλλων φάσεων πρόσμιξης στα δείγματα που θα μπορούσαν να φιλοξενήσουν τα ιόντα Fe. Πράγματι, το γεγονός αυτό δείχνει την ύπαρξη ενός κορεσμού στην ικανότητα ενσωμάτωσης ιόντων σιδήρου στην φάση $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$. Εξάλλου, τα διαγράμματα, XRD, δείχνουν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης σιδήρου, έχει ως συνέπεια την υποβάθμιση

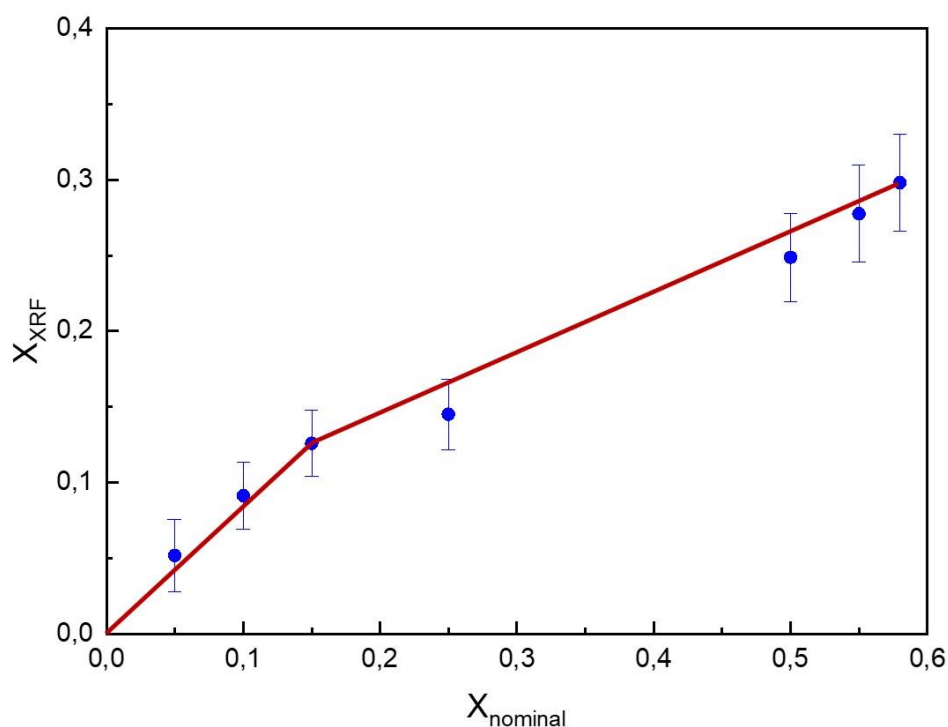
της κρυσταλλικότητας της φάσης $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, γεγονός που υποδηλώνει ότι η δομή επηρεάζεται σημαντικά στα μεγάλα ποσοστά προσθήκης ιόντων σιδήρου.

Υπερβαίνοντας τη μέγιστη ονομαστική συγκέντρωση $x_{\text{nominal}}=58\%$ των ιόντων σιδήρου του δείγματος TS_78.2 ($\text{Fe}_{0.58}\text{Sn}_{0.62}\text{S}_2$), για το οποίο τα πειραματικά αποτελέσματα της φασματοσκοπίας XRF καταγράφουν τιμή x_{XRF} περίπου 30%, ($\text{Fe}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{S}_2$), παρατηρείται η δημιουργία δευτερευουσών φάσεων σιδήρου πρόσμιξης πυρίτη (FeS_2).

Πίνακας 4.4.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας XRF για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, για την σειρά δειγμάτων με Fe^{2+} ως αντιδραστήριο. Καταγράφονται οι ονομαστικές (X_{NOMINAL}) και οι πειραματικές (X_{XRF}) συγκεντρώσεις, καθώς και ο λόγος τους $X_{\text{XRF}} / X_{\text{NOMINAL}}$ (ratio).

Sample ID	x_{nominal}	X_{XRF}	σ_{XRF}	ratio $_{\text{XRF:nominal}}$	σ_{ratio}
TS_71.1	0.05	0.05	0.02	1.0	0.5
TS_73.1	0.10	0.09	0.02	0.9	0.2
TS_72.1	0.15	0.13	0.02	0.8	0.2
TS_72.2	0.25	0.15	0.02	0.6	0.1
TS_75.1	0.50	0.25	0.03	0.5	0.1
TS_77.1	0.55	0.28	0.03	0.5	0.1
TS_78.2	0.58	0.30	0.03	0.5	0.1

Στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 4.4.2) αποτυπώνονται χαρακτηριστικά οι τιμές των πειραματικών συγκεντρώσεων σιδήρου που προέκυψαν από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας x_{XRF} σε σχέση με τις ονομαστικές τιμές x_{nominal} για τα δείγματα της σύνθεσης με τη μέθοδο της στερεάς κατάστασης με ροή αερίου αργού και χρήση αντιδραστήριου δισθενούς σιδήρου. Πράγματι, σε σύγκριση με τη γραμμική αντιστοίχιση με κλίση $\lambda = 1$ των δύο μεγεθών για τιμές x_{nominal} έως περίπου 15%, διακρίνεται σαφώς η τάση του συστήματος να μην ενσωματώνει αποτελεσματικά τα ιόντα σιδήρου για ποσοστά άνω του 15%, όπου οι μετρήσεις XRF υπολείπονται των ονομαστικών τιμών, ακολουθώντας μικρότερη κλίση $\lambda \approx 0.36$ σε γραμμική προσέγγιση.



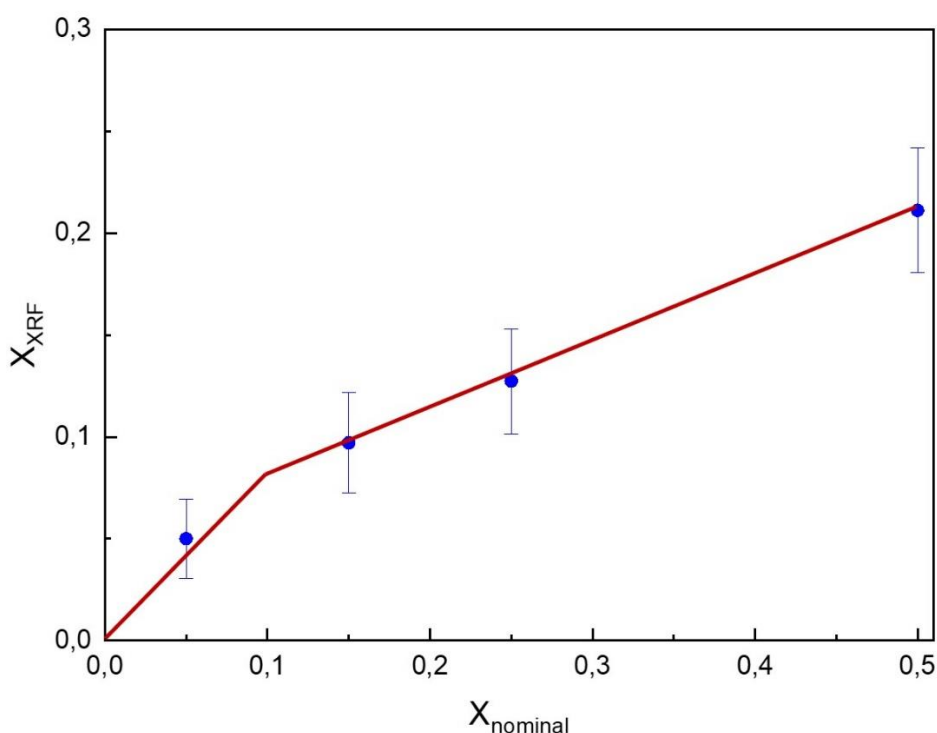
Σχήμα 4.4.2 Γραφική αναπαράσταση της πειραματικά μετρούμενης συγκέντρωσης ιόντων σιδήρου (X_{XRF}) συναρτήσει της ονομαστικής ($X_{nominal}$) της σύνθεσης στερεάς κατάστασης με ροή Ar, για την σειρά δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε Fe^{2+} ως αντιδραστήριο. Τα ευθύγραμμα τμήματα αποτελούν οπτικό οδηγό χωρίς να ακολουθούν κάποια μαθηματική σχέση. Παρατηρείται ότι μετά το 15% τα πειραματικά δεδομένα αρχίζουν να αποκλίνουν σε μεγαλύτερο βαθμό από τα ονομαστικά.

Ύστερα, προκειμένου να διερευνηθεί αν η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στη σειρά δειγμάτων στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar με χρήση αντιδραστηρίου με τρισθενή σίδηρο, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δείγματα με ονομαστική συγκέντρωση $x_{nominal}$ ιόντων σιδήρου από 5% έως και 50%. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα XRF που παρουσιάζονται στον πίνακα 4.4.4 και στο σχήμα 4.4.3 διακρίνεται η ίδια τάση του συστήματος που παρατηρήθηκε τόσο στα δείγματα που συντέθηκαν με αντιδραστήριο Fe^{2+} , όσο και στα δείγματα που συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου σύνθεσης, δηλαδή να υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ ονομαστικών και πειραματικών τιμών XRF για τα χαμηλά ποσοστά ιόντων σιδήρου μέχρι περίπου 10%, ενώ από την ονομαστική συγκέντρωση $\sim 10\%$ και πάνω παρατηρείται σημαντική απόκλιση σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα XRF. Επομένως, όπως και πριν, αυτό υποδηλώνει περιορισμό στην ενσωμάτωση του σιδήρου στο πλέγμα πέρα από ένα όριο.

Πίνακας 4.4.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας XRF για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, για την σειρά δειγμάτων με Fe^{3+} ως αντιδραστήριο. Καταγράφονται οι ονομαστικές (X_{nominal}), οι πειραματικές (X_{XRF}) συγκεντρώσεις ιόντων σιδήρου, και ο λόγος τους (ratio).

Sample ID	X_{nominal}	X_{XRF}	σ_{XRF}	ratio _{XRF:nominal}	σ_{ratio}
TS_81.1	0.05	0.05	0.02	1.0	0.4
TS_82.1	0.15	0.10	0.02	0.7	0.2
TS_80.1	0.25	0.13	0.03	0.5	0.1
TS_83.1	0.50	0.21	0.03	0.4	0.1

Πιο συγκεκριμένα, στο δείγμα TS_81.1 ($\text{Fe}_{0.05}\text{Sn}_{0.95}\text{S}_2$), τα πειραματικά αποτελέσματα της φασματοσκοπίας XRF έδειξαν πλήρη ταύτιση (0.05 ± 0.02), αποδεικνύοντας σε συνδυασμό με το διάγραμμα ακτινών X ότι ο σίδηρος ενσωματώθηκε πλήρως στη δομή του SnS_2 , χωρίς την δημιουργία ανεπιθύμητων φάσεων. Αντίθετα, τα δείγματα TS_82.1 με ονομαστική συγκέντρωση σιδήρου 15%, TS_80.1 με 25% και TS_83.1 με 50% παρουσίασαν πειραματικές τιμές 10%, 13% και 21% αντίστοιχα, αποδεικνύοντας τον περιορισμό ενσωμάτωσης των ιόντων σιδήρου στο πλέγμα για συγκεντρώσεις $\geq 10\%$.



Σχήμα 4.4.3 Γραφική αναπαράσταση της πειραματικά μετρούμενης συγκέντρωσης ιόντων σιδήρου (X_{XRF}) συναρτήσει της ονομαστικής (X_{nominal}) της σύνθεσης στερεάς κατάστασης με ροή Ar, για την σειρά δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε Fe^{3+} ως αντιδραστήριο. Τα ευθύγραμμα τμήματα αποτελούν οπτικό οδηγό χωρίς να ακολουθούν κάποια μαθηματική σχέση. Παρατηρείται ότι μετά το 10% τα πειραματικά αποκλίνουν σε μεγαλύτερο βαθμό από τα ονομαστικά δεδομένα.

Τέλος, όσο αφορά τα δείγματα TS_84.1 και TS_84.2, τα οποία συντέθηκαν με αντιδράσεις στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar με βάση ονομαστική συγκέντρωση σιδήρου 25% χρησιμοποιώντας συνδυασμούς αντιδραστήριου δισθενούς κασσιτέρου ($\text{SnCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και δισθενούς ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) αλλά και τρισθενούς ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) σιδήρου αντίστοιχα για σύγκριση, εμφάνισαν παρόμοια συμπεριφορά με τα προηγούμενα. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα TS_84.1, το οποίο συντέθηκε με χρήση τρισθενούς σιδήρου, παρουσίασε απόκλιση ($\text{ratio} = x_{\text{XRF}}/x_{\text{nominal}}$) 70% μεταξύ ονομαστικών και πειραματικών αποτελεσμάτων XRF, ενώ το δείγμα TS_84.2 που συντέθηκε με χρήση δισθενούς σιδήρου, εμφάνισε ακόμη μεγαλύτερη απόκλιση, της τάξης του 60%.

Λαμβάνοντας υπόψιν και τα προηγούμενα αποτελέσματα, όπου η σειρά συνθέσεων με τρισθενή σίδηρο εμφάνισε γενικότερα μεγαλύτερες αποκλίσεις μεταξύ ονομαστικής και πειραματικά μετρούμενης συγκέντρωσης, προκύπτει ότι ο τρισθενής σίδηρος ενσωματώνεται δυσκολότερα στο κρυσταλλικό πλέγμα σε σύγκριση με τον δισθενή.

Πίνακας 4.4.5 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας XRF για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, για την σειρά δειγμάτων TS_84.1 ($x_{\text{NOMINAL}}=25\%$ με Fe^{3+} και Sn^{4+} ως αντιδραστήριο), και TS_84.2 ($x_{\text{NOMINAL}}=25\%$ με Fe^{2+} και Sn^{4+} ως αντιδραστήριο). Καταγράφονται οι ονομαστικές (X_{NOMINAL}), οι πειραματικές (X_{XRF}) συγκεντρώσεις ιόντων σιδήρου, και ο λόγος τους (ratio).

Sample ID	Precursor Fe	x_{nominal}	x_{XRF}	σ_{XRF}	$\text{ratio}_{\text{XRF:nominal}}$	σ_{ratio}
TS_84.1	Fe (+3)	0.25	0.19	0.04	0.7	0.2
TS_84.2	Fe (+2)	0.25	0.15	0.03	0.6	0.1

4.5 Μαγνητικές μετρήσεις δειγμάτων μεθόδου Στερεάς Κατάστασης σε σφραγισμένες υπό κενό αμπούλες χαλαζία.

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται συνολικά τα δεδομένα της μαγνητομετρίας δονούμενου δείγματος (VSM), για όλα τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω της μεθόδου στερεάς κατάστασης σε σφραγισμένες υπό κενό αμπούλες χαλαζία, ενώ για κάθε δείγμα παρατίθενται και οι πληροφορίες της σύνθεσης του.

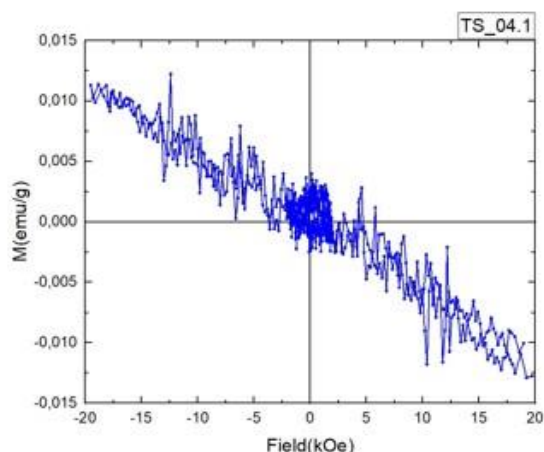
Πίνακας 4.5.1 Καταγραφή όλων των συνθετικών παραμέτρων σε συνδυασμό με τα μαγνητικά αποτελέσματα μέσω μαγνητόμετρου δονούμενου δείγματος, για όλα τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω μεθόδου στερεάς κατάστασης υπό κενό.

Sample ID	Nominal Atomic % Fe	Annealing Temperature (°C)	Annealing Time	Molar Ratio of S (mmol)	Precursor Fe, Sn, S	Magnetic Properties from VSM
TS_04.1	1.7	600	6d	(Fe+Sn):S = 1:2,1	Elemental	Diamagnetic
TS_04.2	3.3	600	6d	(Fe+Sn):S = 1:2,1	Elemental	Diamagnetic
TS_12.1	0.3	500	1d	(Fe+Sn):S = 1:2,1	Elemental	Diamagnetic
TS_12.2	1.7	500	1d	(Fe+Sn):S = 1:2,1	Elemental	Diamagnetic-Paramagnetic
TS_12.3	16.7	500	1d	(Fe+Sn):S = 1:2,1	Elemental	Paramagnetic
TS_12.4	33.3	500	1d	(Fe+Sn):S = 1:2,1	Elemental	Paramagnetic
TS_26.1	1.7	500	1d	Sn:S = 1:2,1	Elemental	Diamagnetic
TS_26.2	3.3	500	1d	Sn:S = 1:2,1	Elemental	Diamagnetic-Paramagnetic

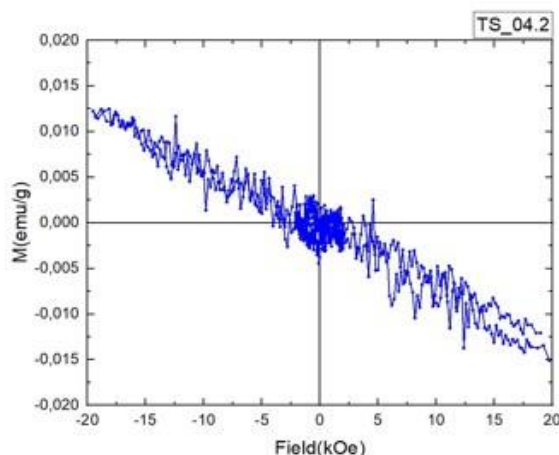
Ξεκινώντας με τα δείγματα TS_04.1 και TS_04.2, τα οποία αποτέλεσαν την πρώτη προσπάθεια σύνθεσης της ένωσης $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_2$ μέσω της μεθόδου στερεάς κατάστασης σε σφραγισμένες υπό κενό αμπούλες χαλαζία, παρατηρήθηκε γραμμική εξάρτηση της μαγνήτισης συναρτήσει του επιβαλλόμενου πεδίου με αρνητική κλίση, υποδηλώνοντας έτσι τον διαμαγνητικό χαρακτήρα του υλικού. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται πιθανώς στη καθολική μη ενσωμάτωση του σιδήρου στο κρυσταλλικό πλέγμα SnS_2 , κάτι που επιβεβαιώνεται και από τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων X (XRD), τα οποία ανέδειξαν την παρουσία δευτερεύουσας φάσης πρόσμιξης πυρίτη (FeS_2). Όπως είναι γνωστό από την βιβλιογραφία, η φάση αυτή είναι διαμαγνητική, γεγονός που εξηγεί την συνολική μαγνητική συμπεριφορά των δειγμάτων.

Παράλληλα, στο σχήμα 4.5.1 απεικονίζονται και οι μαγνητικές μετρήσεις των δειγμάτων TS_26.1 και TS_26.2, τα οποία συντέθηκαν με την ίδια μέθοδο και περίσσεια ποσότητας θειουρίας, σύμφωνα με την αναλογία $\{\text{Sn}:\text{S} \rightarrow 1:2,1\}$, ή με άλλα λόγια 5% περίσσεια θειουρίας σε σχέση με την αρχική. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το δείγμα TS_26.1 (1.7% Fe) παρουσίασε καθαρά διαμαγνητική συμπεριφορά, ενώ στο δείγμα TS_26.2 που περιείχε μεγαλύτερη συγκέντρωση σιδήρου (3.3% Fe), φαίνεται μια συμπεριφορά σχετικής ισορροπίας μεταξύ

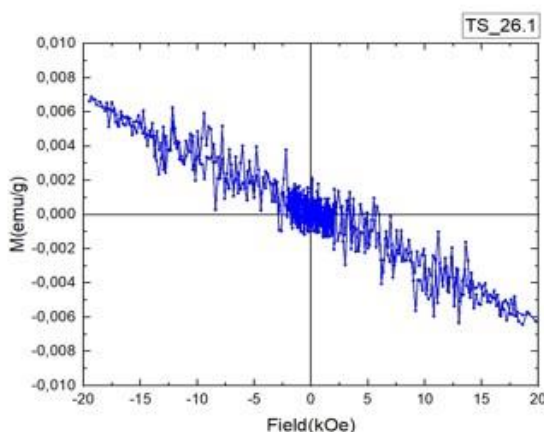
διαμαγνητικής και παραμαγνητικής συμπεριφοράς, υποδεικνύοντας ότι παρόλο που η δευτερεύουσα φάση του πυρίτη ενισχύει τον διαμαγνητικό χαρακτήρα του υλικού, ένα μέρος των ιόντων Fe έχουν ενσωματωθεί στη δομή του SnS_2 .



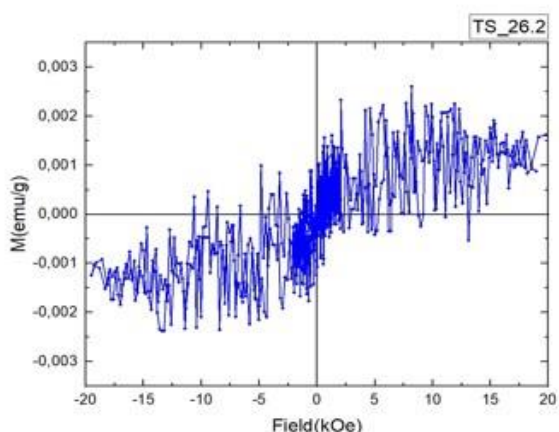
α) Μέτρηση VSM του TS_04.1 σε 300K



β) Μέτρηση VSM του TS_04.2 σε 300K



γ) Μέτρηση VSM του TS_26.1 σε 300K

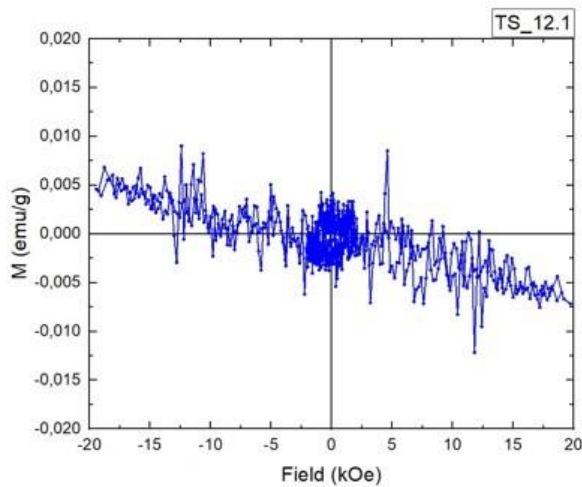


δ) Μέτρηση VSM του TS_26.2 σε 300K

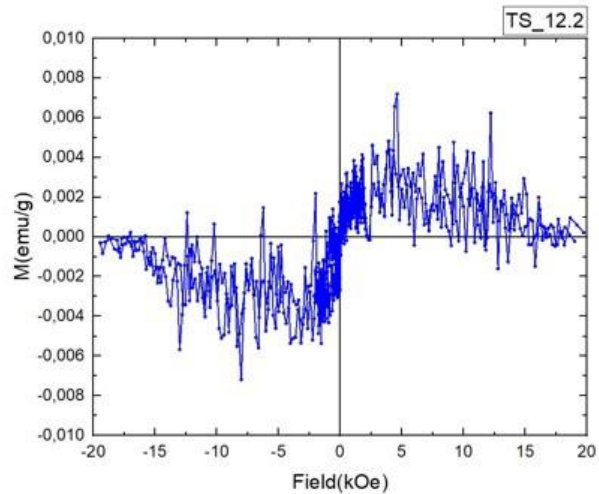
Σχήμα 4.5.1 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου των δειγμάτων : α) TS_04.1 ($x_{\text{nominal}} = 1.7\%$, 600°C για 6 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea), β) TS_04.2 ($x_{\text{nominal}} = 3.3\%$, 600°C για 6 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea), γ) TS_26.1 ($x_{\text{nominal}} = 1.7\%$, 500°C για 1 ημέρα, με στοιχειομετρική thiourea), και δ) TS_26.2 ($x_{\text{nominal}} = 3.3\%$, 500°C για 1 ημέρα, με στοιχειομετρική thiourea).

Στη συνέχεια, οι μαγνητικές μετρήσεις για την σειρά των δειγμάτων TS_12.1, TS_12.2, TS_12.3 και TS_12.4, τα οποία περιείχαν διαδοχικά αυξανόμενες συγκεντρώσεις ιόντων σιδήρου, από 0.3%, 1.7%, 16.7% και 33.3% αντίστοιχα, έδειξαν με σαφήνεια τη σταδιακή μετάβαση της μαγνητικής συμπεριφοράς των δειγμάτων, από καθαρά διαμαγνητική σε καθαρά παραμαγνητική, με μια ενδιάμεση συμπεριφορά για το δείγμα TS_12.2 (1.7% Fe), όπου η παραμαγνητική συνεισφορά σε μικρές τιμές H, υπερσκελίζεται από την κυρίαρχη συνεισφορά σε μεγάλες τιμές H. Ειδικά, στο ποσοστό 1.7% σιδήρου αναφορικά με την χημική ένωση $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ φαίνεται ότι είναι το όριο κατά το οποίο οι δύο συνεισφορές συνυπάρχουν και ανταγωνίζονται, παρουσιάζοντας συγκρίσιμη τάξη μεγέθους. Τα αναλυτικά αποτελέσματα της μέγιστης μαγνήτισης φαίνονται στον πίνακα 4.5.2.

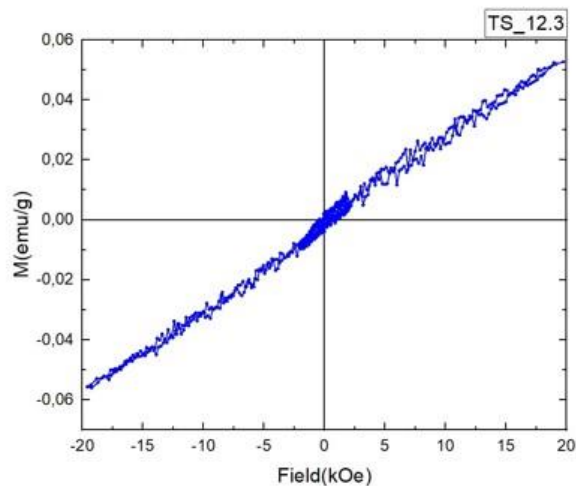
Άλλωστε, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από την περίθλαση ακτινών Χ, με την αύξηση των ιόντων σιδήρου, ένα μέρος σιδήρου ενσωματώνεται στο πλέγμα, ενώ ένα άλλο μέρος συμμετέχει στην δημιουργία πυριτή.



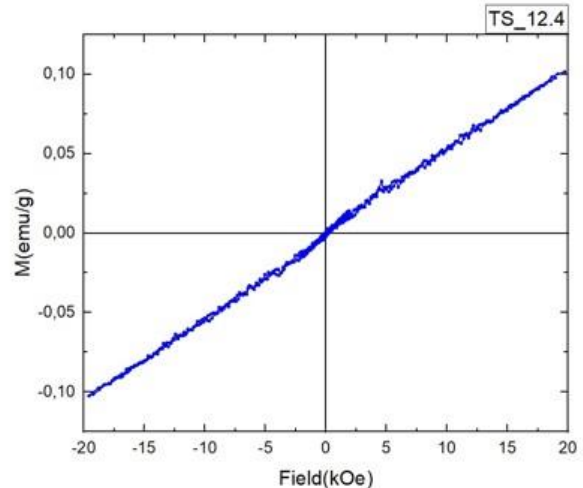
α) Μέτρηση VSM του TS_12.1 σε 300K



β) Μέτρηση VSM του TS_12.2 σε 300K



γ) Μέτρηση VSM του TS_12.3 σε 300K



δ) Μέτρηση VSM του TS_12.4 σε 300K

Σχήμα 4.5.2 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου των δειγμάτων : α) TS_12.1 ($x_{\text{nominal}} = 0.3\%$, 500°C για 1 ημέρα, με στοιχειομετρική thiourea), β) TS_12.2 ($x_{\text{nominal}} = 1.7\%$, 500°C για 1 ημέρα, με στοιχειομετρική thiourea), γ) TS_12.3 ($x_{\text{nominal}} = 16.7\%$, 500°C για 1 ημέρα, με στοιχειομετρική thiourea), και δ) TS_12.4 ($x_{\text{nominal}} = 33.3\%$, 500°C για 1 ημέρα, με στοιχειομετρική thiourea).

Πίνακας 4.5.2 Μαγνητικές μετρήσεις των δειγμάτων σύνθεσης στερεάς κατάστασης σε σφραγισμένες υπό κενό αμπούλες χαλαζία.

Sample ID	x_{nominal}	$M_{\text{max}+}$ (emu/g)	$M_{\text{max}-}$ (emu/g)	H_{c+} (kOe)	H_{c-} (kOe)	M_{R+} (emu/g)	M_{R-} (emu/g)
TS_04.1	0.017	0.012	-0.012	0.000	0.000	0.000	0.000
TS_04.2	0.033	0.012	-0.012	0.000	0.000	0.000	0.000
TS_12.1	0.003	0.007	-0.007	0.000	0.000	0.000	0.000
TS_12.2	0.017	0.005	-0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
TS_12.3	0.167	0.052	-0.052	0.000	0.000	0.000	0.000
TS_12.4	0.333	0.102	-0.102	0.000	0.000	0.000	0.000
TS_26.1	0.017	0.007	-0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
TS_26.2	0.033	0.002	-0.002	0.000	0.000	0.000	0.000

4.6 Μαγνητικές μετρήσεις δειγμάτων Υδροθερμικής μεθόδου

Στο εδάφιο αυτό, παρουσιάζονται οι μετρήσεις μαγνήτισης που πραγματοποιήθηκαν σαν συνάρτηση ενός εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου. Πιο συγκεκριμένα, οι μετρήσεις αυτές έγιναν με χρήση μαγνητόμετρου δονούμενου δείγματος (VSM) σε θερμοκρασία δωματίου (300K), με εύρος τιμών μαγνητικού πεδίου -20kOe έως 20kOe.

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται συνολικά τα δεδομένα της μαγνητομετρίας δονούμενου δείγματος (VSM), για όλα τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, ενώ για κάθε δείγμα παρατίθενται και οι πληροφορίες της σύνθεσης του.

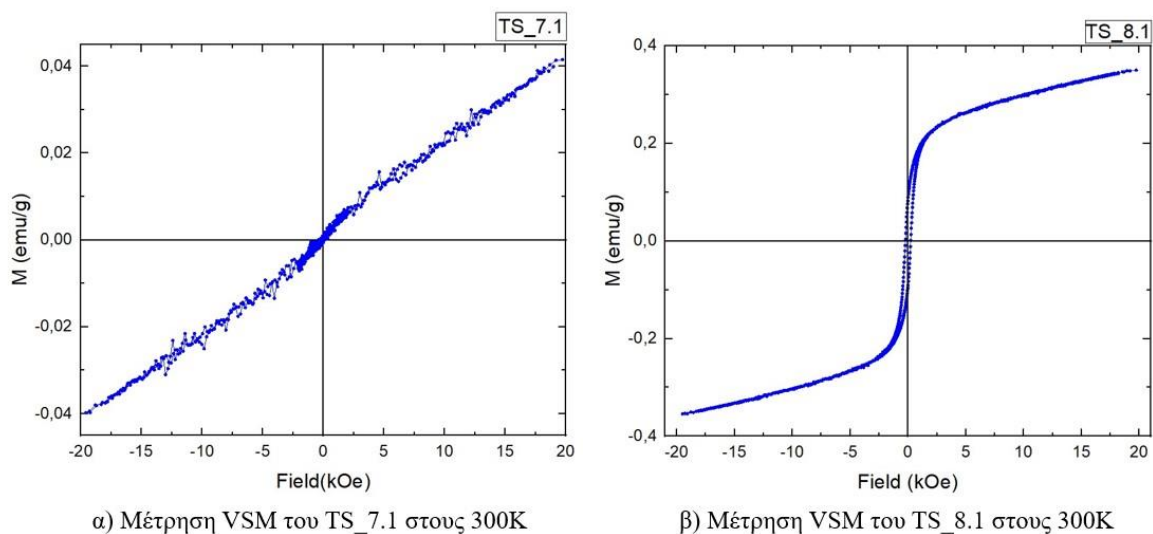
Πίνακας 4.6.1 Καταγραφή όλων των συνθετικών παραμέτρων σε συνδυασμό με τα μαγνητικά αποτελέσματα μέσω μαγνητόμετρου δονούμενου δείγματος, για όλα τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω υδροθερμικής προσέγγισης.

Sample ID	Nominal Atomic % Fe	XRF Atomic % Fe	Annealing Temperature (°C)	Annealing Time	Molar Ratio of Thiourea $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (mmol)	Precursor Fe	Precursor Sn	H ₂ O	Magnetic Properties from VSM
TS_7.1	5.0	-	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	1ml	Paramagnetic
TS_8.1	10.0	-	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	1ml	Ferromagnetic
TS_17.1	5.0	-	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	1μl	Paramagnetic
TS_17.2	10.0	-	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	1μl	Paramagnetic
TS_18.1	5.0	-	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Paramagnetic
TS_18.2	10.0	-	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Paramagnetic
TS_23.1	5.0	-	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:0.8	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Paramagnetic
TS_25.1	10.0	9.8	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:0.8	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Paramagnetic
TS_24.1	12.0	11.8	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Paramagnetic
TS_24.2	15.0	9.9	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Paramagnetic
TS_32.1	12.0	-	180	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Ferromagnetic
TS_32.2	12.0	-	180	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Ferromagnetic
TS_36.1	15.0	-	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Paramagnetic
TS_36.2	30.0	-	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:2	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Ferromagnetic
TS_40.1	15.0	-	200	1d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Ferromagnetic
TS_40.2	15.0	-	200	2d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Ferromagnetic
TS_50.1	30.0	-	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Ferromagnetic
TS_51.1	15.0	12.1	180	1d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Paramagnetic
TS_51.1_repeat	15.0	-	180	1d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Ferromagnetic
TS_51.1_scale-up	15.0	11.3	180	1d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	-	Ferromagnetic
TS_60.1	15.0	-	180	1d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	-	Paramagnetic
TS_61.1	12.0	-	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:2	Fe(+2)	Sn(+2)	-	Paramagnetic
TS_61.2	10.0	-	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:2	Fe(+2)	Sn(+2)	-	Paramagnetic
TS_61.2_repeat	10.0	-	200	3d	(Fe+Sn):S $\rightarrow$ 1:2	Fe(+2)	Sn(+2)	-	Ferromagnetic

Ειδικότερα, το δείγμα TS_7.1 παρουσίασε παραμαγνητική συμπεριφορά, υποδεικνύοντας την απουσία σιδηρομαγνητικών ή σιδηριμαγνητικών δευτερευουσών φάσεων. Το αποτέλεσμα αυτό βέβαια δεν διασφαλίζει την απουσία δευτερευουσών φάσεων σιδήρου που διαθέτουν διαμαγνητικά χαρακτηριστικά όπως ο πυρίτης (FeS_2). Αντίθετα, στο δείγμα TS_8.1 τα αποτελέσματα των καμπυλών έδειξαν υπέρθεση παραμαγνητικών και σιδηρομαγνητικών χαρακτηριστικών χωρίς την εμφάνιση κορεσμού της μαγνήτισης στα υψηλά μαγνητικά πεδία. Ειδικότερα, η καμπύλη μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου παρουσιάζει μικρή υστέρηση με χαμηλό συνεκτικό πεδίο ~ 200 Oe. Τα πειραματικά αποτελέσματα της μαγνητομετρίας VSM, απεικονίζονται στο πίνακα 4.6.1.

Η παρουσία σιδηρομαγνητικής σήματος αποδίδεται κυρίως στην ύπαρξη προσμίξεων δευτερευουσών φάσεων σιδήρου, όπως είναι για παράδειγμα η σιδηρομαγνητική φάση του γκριγκίτη (Fe_3S_4), που εντοπίστηκε μέσω του διαγράμματος XRD. Το εύρημα αυτό

επιβεβαιώνει την υψηλή ευαισθησία της μεθόδου του VSM, στη διάκριση ακόμη και μικρών ποσοτήτων μαγνητικών προσμίξεων, οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού.



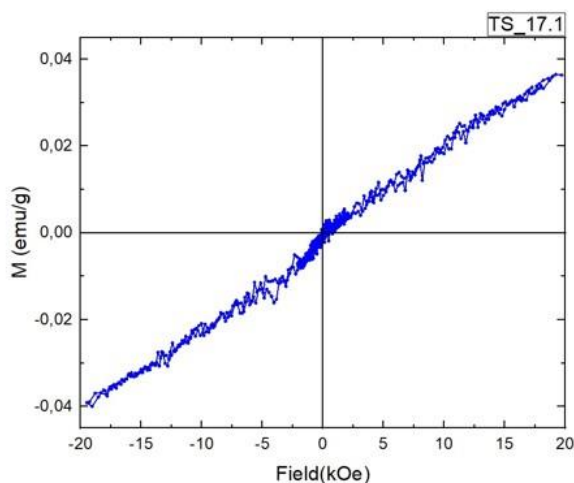
Σχήμα 4.6.1 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου των δειγμάτων : α) TS_7.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea και $1\mu\text{L H}_2\text{O}$), και β) TS_8.1 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea και $1\mu\text{L H}_2\text{O}$). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Πίνακας 4.6.2 Καταγραφή μαγνητικών μετρήσεων των δειγμάτων TS_7.1 και TS_8.1.

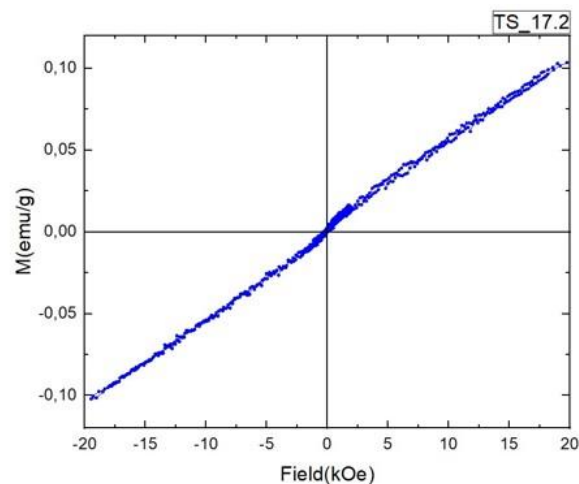
Sample ID	x_{nominal}	$M_{\text{max+}}$ (emu/g)	$M_{\text{max-}}$ (emu/g)	H_{c+} (kOe)	H_{c-} (kOe)	M_{R+} (emu/g)	M_{R-} (emu/g)
TS_7.1	0.05	0.04	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_8.1	0.10	0.35	-0.35	0.20	-0.20	0.08	-0.08

Επιπλέον, οι μαγνητικές μετρήσεις των δειγμάτων TS_17.1, TS_17.2, TS_18.1 και TS_18.2, έδειξαν παραμαγνητική συνεισφορά, χωρίς την παρουσία υστέρησης. Η παρατήρηση αυτή, συνάδει πλήρως με τα αντίστοιχα διαγράμματα XRD, καθώς δεν εντοπίστηκαν σιδηρομαγνητικές δευτερεύουσες φάσεις σιδήρου.

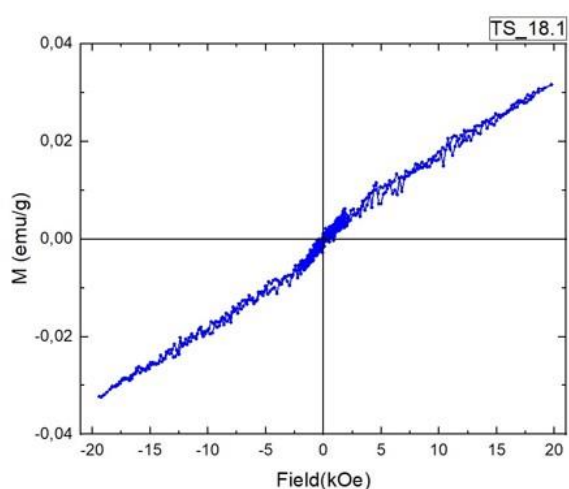
Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι σημαντική διαφοροποίηση εντοπίζεται στη μέγιστη μαγνήτιση, η οποία είναι σχεδόν διπλάσια στα δείγματα με 10% ονομαστικής συγκέντρωσης ιόντων σιδήρου (TS_17.2 και TS_18.2), συγκριτικά με εκείνα που περιέχουν ονομαστική συγκέντρωση 5% (TS_17.1 και TS_18.1). Αναλυτικότερα, η μέγιστη μαγνήτιση είναι 0.10 (emu/g) για το δείγμα TS_17.2, και 0.08 (emu/g) για το δείγμα TS_18.2, ενώ όσο αφορά τα δείγματα TS_17.1 και TS_18.1, μειώνεται στη τάξη των 0.04 (emu/g) και 0.03 (emu/g) αντίστοιχα.



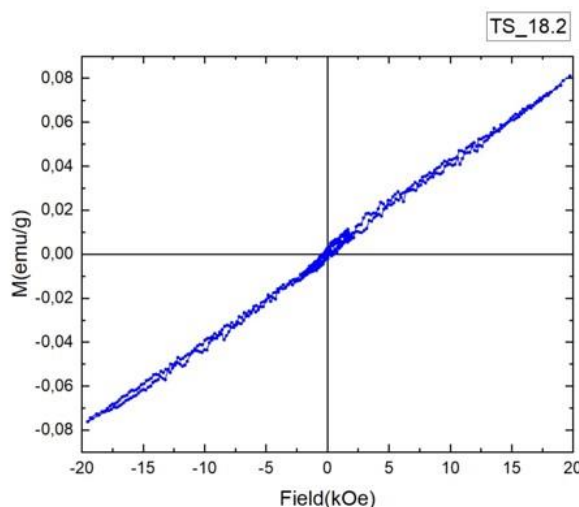
α) Μέτρηση VSM του TS_17.1 σε 300K



β) Μέτρηση VSM του TS_17.2 σε 300K



γ) Μέτρηση VSM του TS_18.1 σε 300K



δ) Μέτρηση VSM του TS_18.2 σε 300K

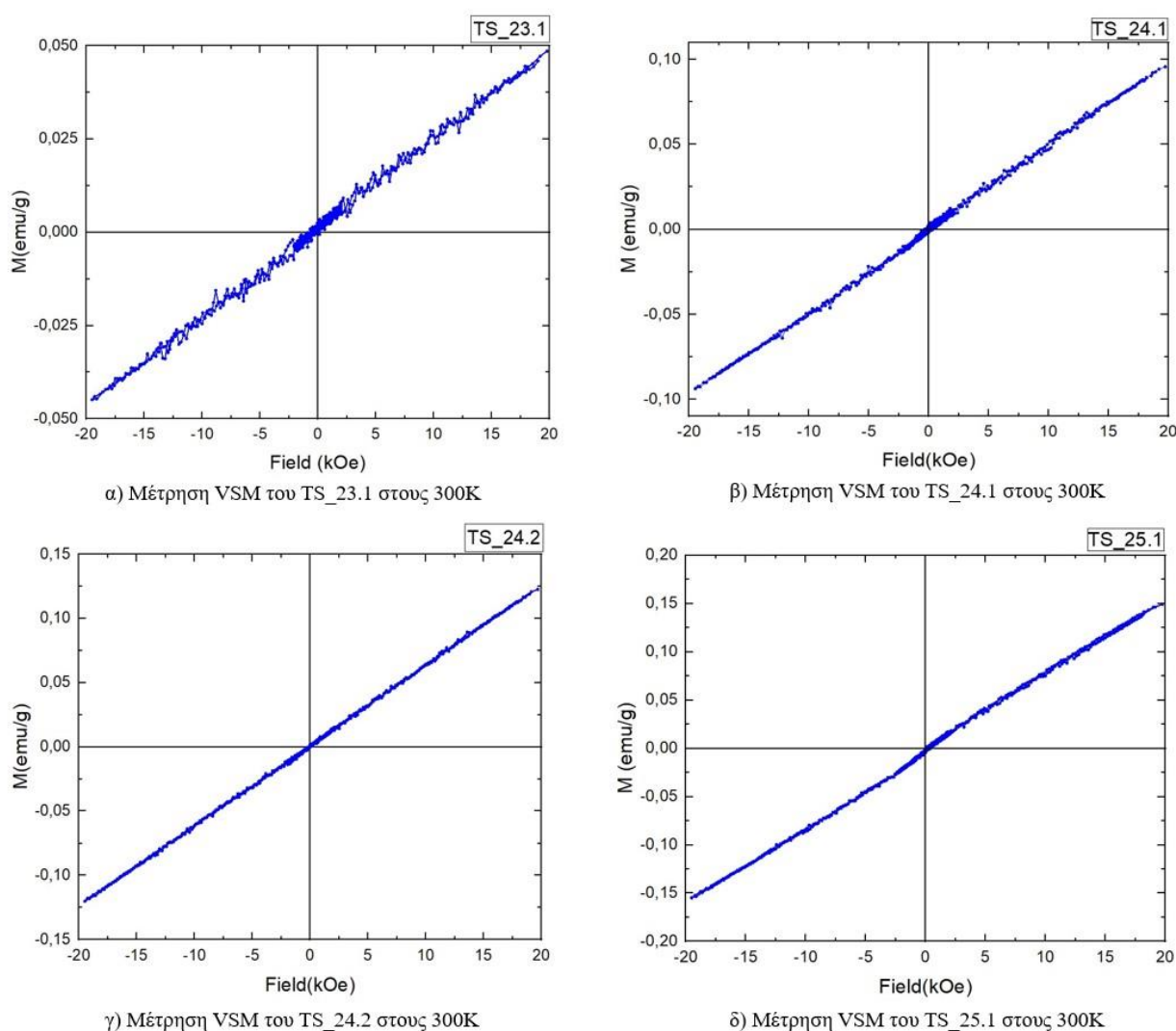
Σχήμα 4.6.2 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου των δειγμάτων : α) TS_17.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική θιουρεα και 1mL H_2O), β) TS_17.2 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική θιουρεα και 1mL H_2O), γ) TS_18.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική θιουρεα και 1mL H_2O), και δ) TS_18.2 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική θιουρεα και 1mL H_2O). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Πίνακας 4.6.3 Καταγραφή μαγνητικών μετρήσεων των δειγμάτων TS_17.1, TS_17.2, TS_18.1 και TS_18.2.

Sample ID	x_{nominal}	$M_{\text{max+}}$ (emu/g)	$M_{\text{max-}}$ (emu/g)	H_{c+} (kOe)	H_{c-} (kOe)	M_{R+} (emu/g)	M_{R-} (emu/g)
TS_17.1	0.05	0.04	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_17.2	0.10	0.10	-0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_18.1	0.05	0.03	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_18.2	0.10	0.08	-0.08	0.00	0.00	0.00	0.00

Στη συνέχεια, οι μαγνητικές μετρήσεις μέσω χρήσης VSM σε θερμοκρασία δωματίου για τα δείγματα TS_23.1, TS_24.1, TS_24.2 και TS_25.1 έδειξαν παραμαγνητικό χαρακτήρα για όλα, γεγονός που συνάδει απόλυτα με τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X, όπου διαπιστώθηκε η απουσία δευτερευουσών φάσεων πρόσμιξης σιδήρου.

Ειδικότερα, το δείγμα TS_23.1 εμφάνισε τη μικρότερη τιμή μέγιστης μαγνήτισης, καθώς παρασκευάστηκε με βάση το χαμηλότερο ποσοστό σιδήρου (5%) ως προς τον χημικό τύπο $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$. Αντιθέτως, τα δείγματα TS_24.1 (12%), TS_24.2 (15%) και TS_25.1 (10%) παρουσίασαν υψηλότερες τιμές, με το δείγμα TS_25.1 παρόλο που είχε το μικρότερο ποσοστό σιδήρου, να εμφανίζει την μέγιστη μαγνητική απόκριση, όπως καταγράφεται στον πίνακα 4.6.4.



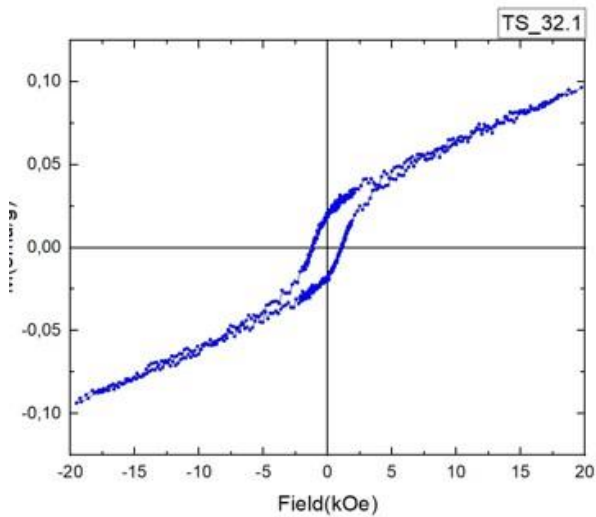
Σχήμα 4.6.3 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου των δειγμάτων : α) TS_23.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, 200°C για 3 ημέρες, με μειωμένη κατά 60% thiourea), β) TS_24.1 ($x_{\text{nominal}} = 12\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea), γ) TS_24.2 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea), και δ) TS_25.1 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$, 200°C για 3 ημέρες, με μειωμένη κατά 60% thiourea). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Πίνακας 4.6.4 Καταγραφή μαγνητικών μετρήσεων των δειγμάτων TS_23.1, TS_24.1, TS_24.2 και TS_25.1.

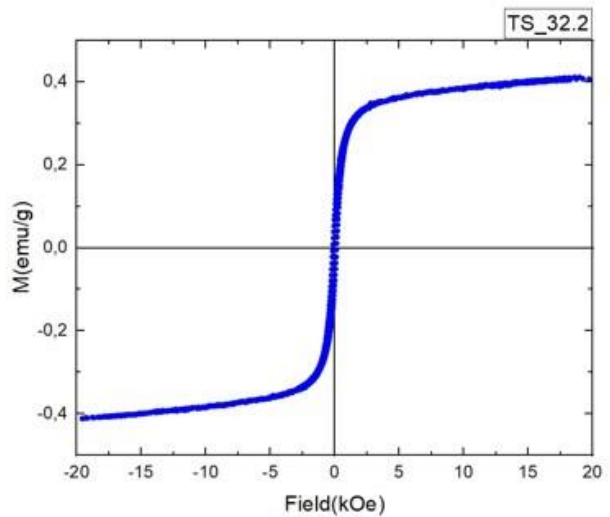
Sample ID	x_{nominal}	x_{XRF}	σ_{XRF}	$M_{\text{max+}}$ (emu/g)	$M_{\text{max-}}$ (emu/g)	$H_{\text{c+}}$ (kOe)	$H_{\text{c-}}$ (kOe)	$M_{\text{R+}}$ (emu/g)	$M_{\text{R-}}$ (emu/g)
TS_23.1	0.05	-	-	0.05	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_24.1	0.12	0.12	0.02	0.09	-0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_24.2	0.15	0.10	0.02	0.12	-0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_25.1	0.10	0.10	0.03	0.15	-0.15	0.00	0.00	0.00	0.00

Στη συνέχεια, στο σχήμα 4.6.4 απεικονίζονται οι μαγνητικές μετρήσεις των δειγμάτων TS_32.1 και TS_32.2, τα οποία περιείχαν 12% Fe, με στοιχειομετρική θειουρία και περίσσεια θειουρίας $\{(\text{Fe}+\text{Sn}):S \rightarrow 1:3\text{mmol}\}$, αντίστοιχα, έπειτα από θερμική κατεργασία στους 180°C για τρεις μέρες. Ωστόσο, η μεταβολή της θερμοκρασίας στους 180°C, είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση της δευτερεύουσας φάσης σιδήρου γκριγκίτη (Fe_3S_4), αφού η μαγνήτιση συναρτήσει του επιβαλλόμενου πεδίου εμφάνισε υστέρηση για το δείγμα TS_32.2. Ενώ για το δείγμα TS_32.1 τα αποτελέσματα έδειξαν υπέρθεση παραμαγνητικών και σιδηρομαγνητικών χαρακτηριστικών χωρίς εμφάνιση κορεσμού της μαγνήτισης σε υψηλά πεδία. Πράγματι, από τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X, παρατηρήθηκαν κορυφές της συγκεκριμένης φάσης με χαμηλή ένταση. Αυτό συμβαίνει γιατί, δεδομένου ότι η σιδηρομαγνητική τάξη ενός υλικού είναι σημαντικά ισχυρότερη από τον παραμαγνητισμό ή τον διαμαγνητισμό, ακόμη και η ελάχιστη παρουσία τέτοιων φάσεων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη συνολική μαγνήτιση του δείγματος.

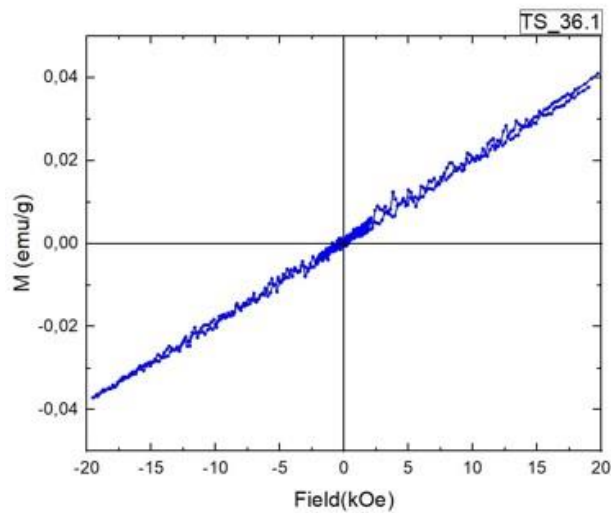
Παράλληλα, στο σχήμα 4.6.4 απεικονίζεται εξίσου τα δείγματα της σειράς TS_36.1 και TS_36.2. Συγκεκριμένα, η θερμική επεξεργασία και των δύο δειγμάτων έγινε στους 200°C, με κύρια διαφορά στο ποσοστό προσθήκης ιόντων σιδήρου και θειουρίας. Αναλυτικότερα, το δείγμα TS_36.1 είχε ονομαστική τιμή συγκέντρωσης σιδήρου 15% σύμφωνα πάντα με τον χημικό τύπο $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, με περίσσεια θειουρίας $\{(\text{Fe}+\text{Sn}):S \rightarrow 1:3\text{mmol}\}$, και εμφάνισε παραμαγνητική συνεισφορά. Αντιθέτως, το δείγμα TS_36.2 περιείχει ονομαστική τιμή συγκέντρωσης σιδήρου 30% με στοιχειομετρική θειουρία, ενώ οι μαγνητικές μετρήσεις έδειξαν υστέρηση. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τις παρατηρήσεις από τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X, αφού στην περίπτωση του δείγματος TS_36.2 είχε παρατηρηθεί η παρουσία γκριγκίτη (Fe_3S_4), ενώ στη περίπτωση του TS_36.1 είχε παρατηρηθεί η διαμαγνητική φάση του πυρίτη (FeS_2), η διαμαγνητική συνεισφορά της οποίας είναι δύσκολο να διαχωριστεί από την κυρίαρχη παραμαγνητική συνεισφορά του δείγματος.



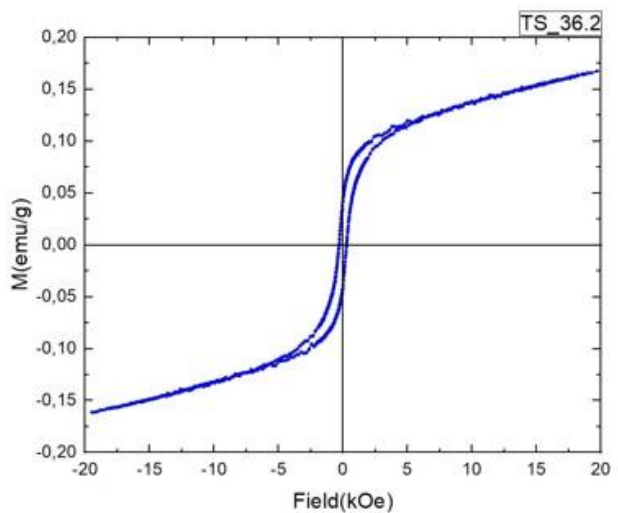
α) Μέτρηση VSM δείγματος TS_32.1 στους 300K



β) Μέτρηση VSM δείγματος TS_32.2 στους 300K



γ) Μέτρηση VSM δείγματος TS_36.1 στους 300K



δ) Μέτρηση VSM δείγματος TS_36.2 στους 300K

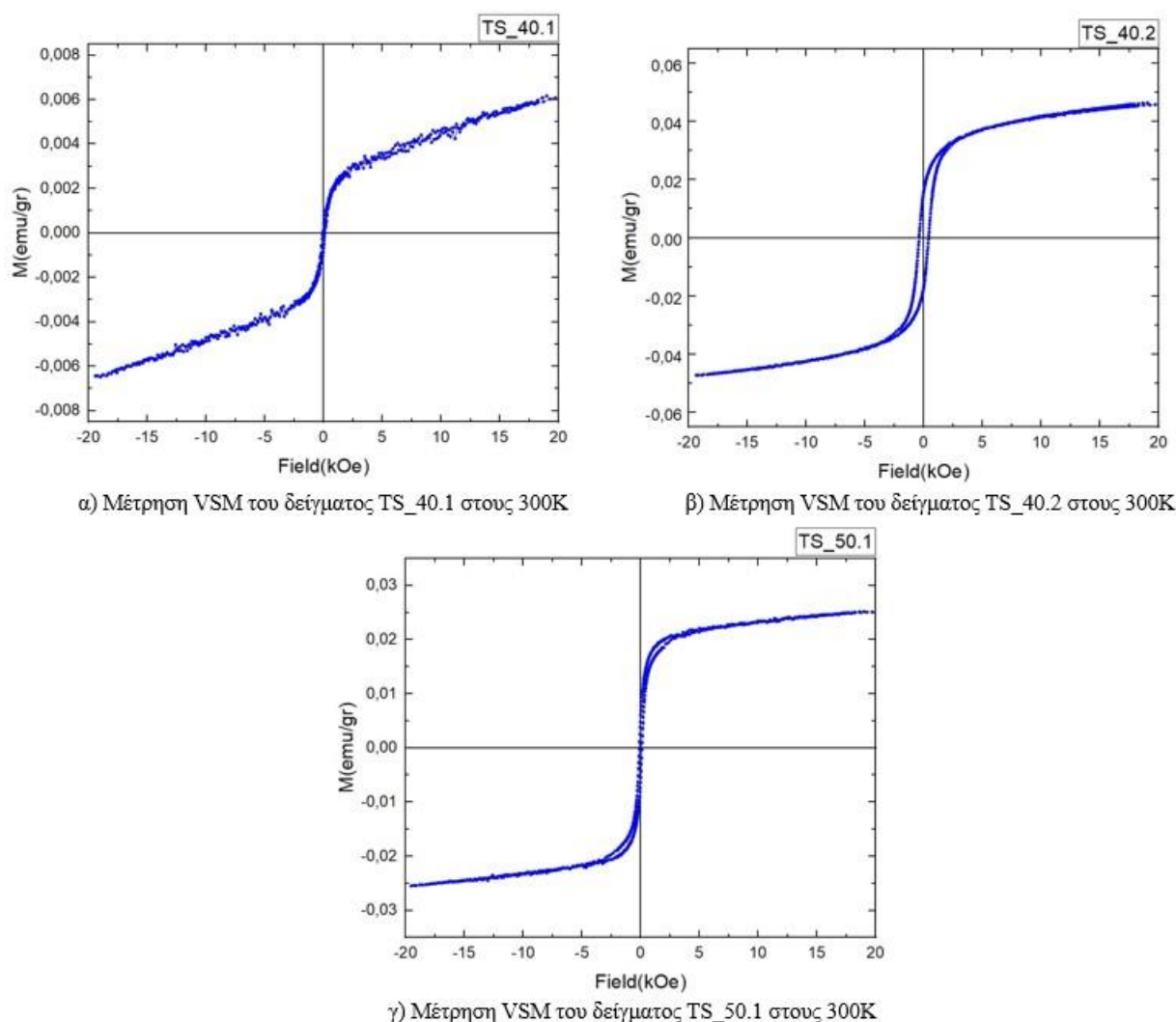
Σχήμα 4.6.4 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου των δειγμάτων : α) TS_32.1 ($x_{\text{nominal}} = 12\%$, 180°C για 3 ημέρες, με αυξημένη κατά 50% thiourea), β) TS_32.2 ($x_{\text{nominal}} = 12\%$, 180°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea), γ) TS_36.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 200°C για 3 ημέρες, με αυξημένη κατά 50% thiourea) και δ) TS_36.2 ($x_{\text{nominal}} = 30\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Πίνακας 4.6.5 Καταγραφή μαγνητικών μετρήσεων των δειγμάτων TS_32.1, TS_32.2, TS_36.1 και TS_36.2.

Sample ID	x_{nominal}	$M_{\text{max+}}$ (emu/g)	$M_{\text{max-}}$ (emu/g)	$H_{\text{c+}}$ (kOe)	$H_{\text{c-}}$ (kOe)	$M_{\text{R+}}$ (emu/g)	$M_{\text{R-}}$ (emu/g)
TS_32.1	0.12	0.10	-0.10	1.10	-1.10	0.02	-0.02
TS_32.2	0.12	0.40	-0.40	0.10	-0.10	0.09	-0.09
TS_36.1	0.15	0.04	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_36.2	0.30	0.16	-0.16	0.28	-0.31	0.04	-0.04

Στη συνέχεια, όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο της σύνθεσης, με στόχο την πλήρη απαλλαγή από δευτερεύουσες φάσεις σιδήρου, παρασκευάστηκαν τα δείγματα TS_40.1 και TS_40.2, με ποσοστό σιδήρου 15% και χωρίς περίσσεια θειουρίας, με τη διαφορά ότι ο χρόνος ανόπτισης ήταν μια και δύο μέρες, αντίστοιχα. Ωστόσο, η παρουσία γκριγκίτη επιβεβαιώθηκε τόσο από τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X, όσο και από τις μαγνητικές μετρήσεις (σχήμα 4.6.5)

Επιπλέον, στο σχήμα 4.6.5 παρουσιάζονται και οι μαγνητικές μετρήσεις του δείγματος TS_50.1, για το οποίο ακολουθήθηκαν οι ίδιες συνθήκες σύνθεσης με το δείγμα TS_36.2, με διαφορά στην αύξηση της συγκέντρωσης θειουρίας από (Fe+Sn):S→1:2 για το TS_36.2 σε (Fe+Sn):S→1:3 για το TS_50.1. Ωστόσο, αυτή η μεταβολή δεν ωφέλησε σχετικά με την απαλλαγή της φάσης του γκριγκίτη (Fe_3S_4).

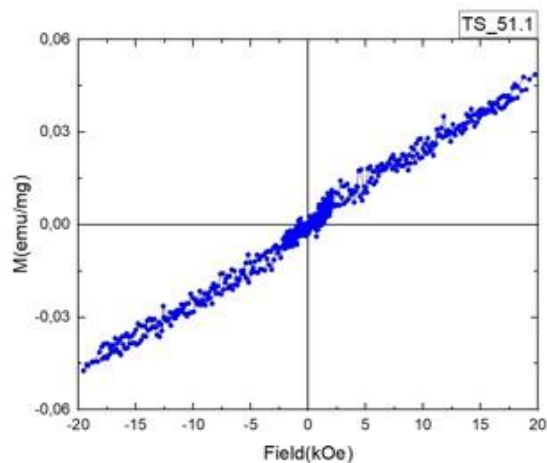


Σχήμα 4.6.5 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου των δειγμάτων : α) TS_40.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 200°C για 1 ημέρα, με στοιχειομετρική thiourea), β) TS_40.2 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 200°C για 2 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea), και γ) TS_50.1 ($x_{\text{nominal}} = 30\%$, 200°C για 3 ημέρες, με αυξημένη κατά 50% thiourea). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστήριου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

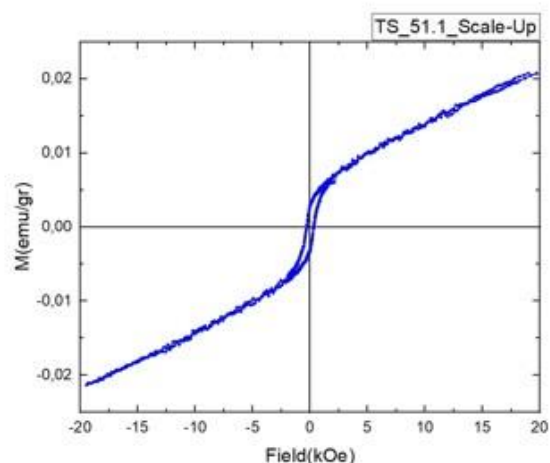
Πίνακας 4.6.6 Καταγραφή μαγνητικών μετρήσεων των δειγμάτων TS_40.1, TS_40.2, και TS_50.1.

Sample ID	x_{nominal}	$M_{\text{max+}}$ (emu/g)	$M_{\text{max-}}$ (emu/g)	$H_{\text{c+}}$ (kOe)	$H_{\text{c-}}$ (kOe)	$M_{\text{R+}}$ (emu/g)	$M_{\text{R-}}$ (emu/g)
TS_40.1	0.15	0.01	-0.01	0.10	-0.05	2×10^{-4}	-7×10^{-4}
TS_40.2	0.15	0.05	-0.05	0.40	-0.40	0.02	-0.02
TS_50.1	0.30	0.03	-0.03	0.10	-0.11	0.01	0.01

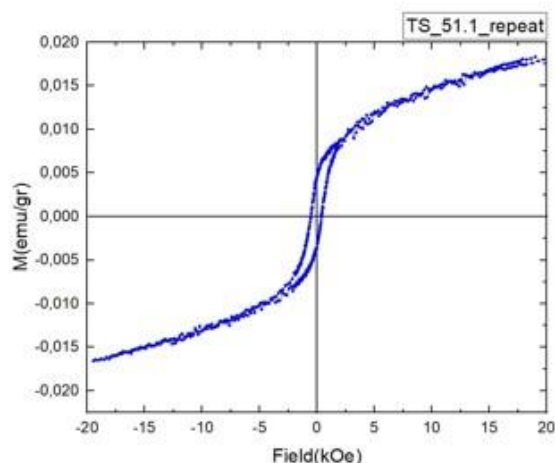
Αναφορικά με τη σειρά των δειγμάτων TS_51.1, η ανεπαρκής επαναληψιμότητα μεταξύ του αρχικού δειγματού και των επαναλήψεων του επιβεβαιώθηκε και από τις μαγνητικές μετρήσεις. Με άλλα λόγια, ενώ το αρχικό TS_51.1 παρουσίασε σαφώς παραμαγνητική συμπεριφορά, ενώ τα επαναληπτικά δείγματα (TS_51.1_repeat και TS_51.1_scale-up) εμφάνισαν υπέρθεση παραμαγνητικών και σιδηρομαγνητικών χαρακτηριστικών χωρίς εμφάνιση κορεσμού της μαγνήτισης σε υψηλά πεδία. Αυτό επιβεβαιώνει την παρουσία δευτερεύουσας φάσης γκριγκίτη (Fe_3S_4), που ανιχνεύτηκε με την χρήση του XRD. Τα αποτελέσματα της μαγνητομετρίας VSM, φαίνονται στον πίνακα 4.6.7.



α) Μέτρηση VSM του TS_51.1



β) Μέτρηση VSM του TS_51.1_Scale-Up



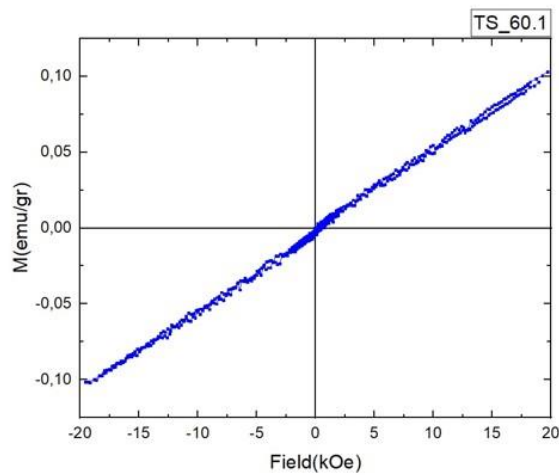
γ) Μέτρηση VSM του TS_51.1_repeat

Σχήμα 4.6.6 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου των δειγμάτων : α) TS_51.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 180°C για 1 ημέρα, με αυξημένη κατά 50% thiourea), β) TS_51.1-scale-up ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 180°C για 1 ημέρα, με αυξημένη κατά 50% thiourea), και γ) TS_51.1-repeat ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 180°C για 1 ημέρα, με αυξημένη κατά 50% thiourea). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

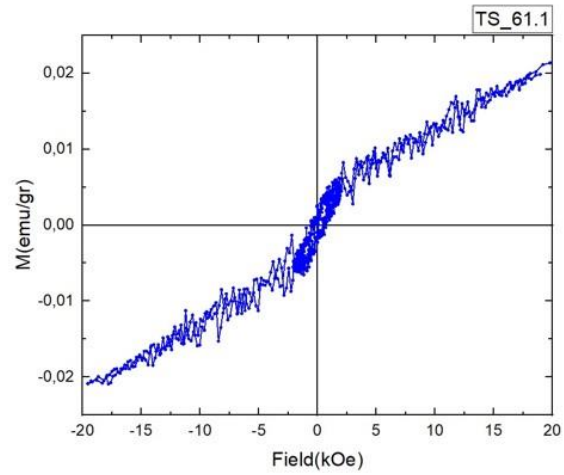
Πίνακας 4.6.7 Καταγραφή μαγνητικών μετρήσεων των δειγμάτων TS_51.1, TS_51.1-repeat, και TS_51.1-scale-up.

Sample ID	x_{nominal}	x_{XRF}	σ_{XRF}	$M_{\text{max}+}$ (emu/g)	$M_{\text{max}-}$ (emu/g)	$H_{\text{c}+}$ (kOe)	$H_{\text{c}-}$ (kOe)	$M_{\text{R}+}$ (emu/g)	$M_{\text{R}-}$ (emu/g)
TS_51.1	0.15	0.12	0.02	0.05	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_51.1_repeat	0.15	-	-	0.02	-0.02	0.40	-0.51	5×10^{-3}	4×10^{-3}
TS_51.1_scale-up	0.15	0.11	0.02	0.02	-0.02	0.32	-0.30	3×10^{-3}	3×10^{-3}

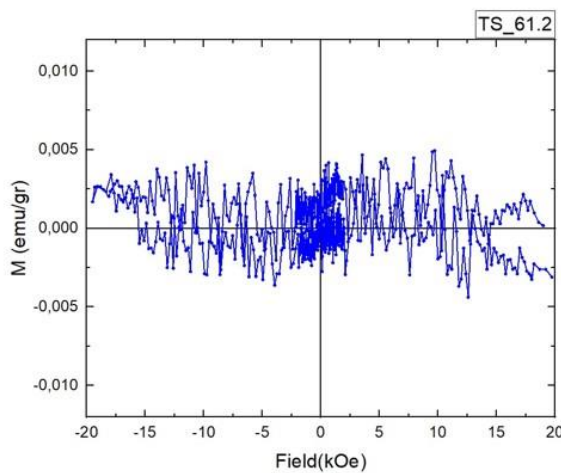
Στη συνέχεια, εξετάστηκαν τα δείγματα TS_60.1, TS_61.1, TS_61.2 και TS_61.2_repeat, με ονομαστικές συγκεντρώσεις Fe 15%, 12%, 10% και 10% αντίστοιχα, τα οποία συντέθηκαν με χρήση δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}), προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της αλλαγής του αντιδραστηρίου ως προς τις δομικές και μαγνητικές ιδιότητες. Τα δείγματα TS_60.1 και TS_61.1 παρουσίασαν παραμαγνητική συμπεριφορά, με το TS_61.1 να διαθέτει όμως μια αλλαγή στην κλίση της γραμμικής σχέσης M vs H σε μικρές τιμές H . Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα περίθλασης ακτινών X , τα οποία έδειξαν απαλλαγή από δευτερεύουσες σιδηρομαγνητικές φάσεις. Αντιθέτως, το δείγμα TS_61.2 εμφάνισε μια ιδιαίτερη κατάσταση πολύ μικρών και σχεδόν σταθερών τιμών M που υποδεικνύει μια λεπτή ισορροπία μεταξύ διαμαγνητικής και παραμαγνητικής συνεισφοράς. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με το γεγονός ότι ο σίδηρος πιθανότατα να μην ενσωματώθηκε πλήρως στο πλέγμα του SnS_2 , με αποτέλεσμα η παραμαγνητική συνεισφορά των ιόντων Fe να εξισορροπείται σχεδόν πλήρως από την διαμαγνητική συνεισφορά της μήτρας της κύριας φάσης SnS_2 . Εκτός από αυτό, από το διάγραμμα περίθλασης ακτινών X , φαίνεται ότι και η παρουσία της διαμαγνητικής φάσης SnO_2 έπαιξε καθοριστικό ρόλο σχετικά με την εξασθένιση της παραμαγνητικής συμπεριφοράς του υλικού. Ωστόσο, επιβεβαιώθηκε εξίσου η ανεπαρκής επαναληψιμότητα της συγκεκριμένης μεθόδου σύνθεσης για το συγκεκριμένο δείγμα TS_61.2, καθώς κατά τη μέτρηση του δείγματος TS_61.2_repeat, δεν παρατηρήθηκε η γραμμική εξάρτηση της μαγνήτισης από το επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, αλλά αντιθέτως παρατηρήθηκε υπέρθεση παραμαγνητικών και σιδηρομαγνητικών χαρακτηριστικών, τα οποία οφείλονται στην εμφάνιση της δευτερεύουσας μαγνητικής φάσης πυροτίτη (Fe_7S_8).



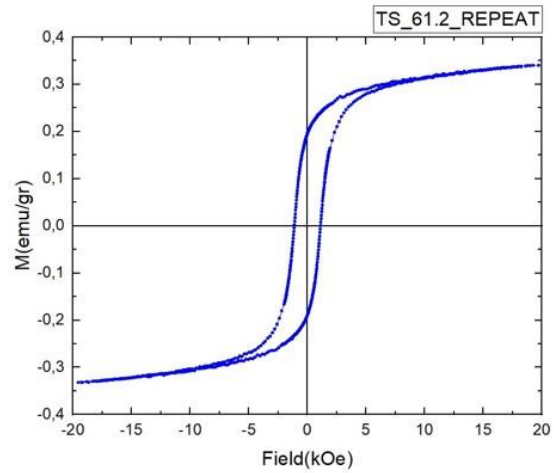
α) Μέτρηση VSM για το δείγμα TS_60.1 στους 300K



β) Μέτρηση VSM για το δείγμα TS_61.1 στους 300K



γ) Μέτρηση VSM για το δείγμα TS_61.2 στους 300K



δ) Μέτρηση VSM για το δείγμα TS_61.2_repeat στους 300K

Σχήμα 4.6.7 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου των δειγμάτων : α) TS_60.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, 180°C για 1 ημέρα, με αυξημένη κατά 50% thiourea), β) TS_61.1 ($x_{\text{nominal}} = 12\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea), γ) TS_61.2 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea), και δ) TS_61.2-repeat ($x_{\text{nominal}} = 10\%$, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίου $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Πίνακας 4.6.8 Καταγραφή μαγνητικών μετρήσεων των δειγμάτων TS_60.1, TS_61.1, TS_61.2, και TS_61.2_repeat.

Sample ID	x_{nominal}	$M_{\text{max}+}$ (emu/g)	$M_{\text{max}-}$ (emu/g)	$H_{\text{c}+}$ (kOe)	$H_{\text{c}-}$ (kOe)	$M_{\text{R}+}$ (emu/g)	$M_{\text{R}-}$ (emu/g)
TS_60.1	0.15	0.10	-0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_61.1	0.12	0.02	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_61.2	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_61.2_repeat	0.10	0.34	-0.34	1.11	-1.11	0.20	-0.20

4.7 Μαγνητικές μετρήσεις δειγμάτων Στερεάς Κατάστασης υπό ροή αερίου Ar.

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται συνολικά τα δεδομένα της μαγνητομετρίας δονούμενου δείγματος (VSM), για όλα τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω της μεθόδου στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, ενώ για κάθε δείγμα παρατίθενται και οι πληροφορίες της σύνθεσης του.

Πίνακας 4.7.1 Καταγραφή όλων των συνθετικών παραμέτρων σε συνδυασμό με τα μαγνητικά αποτελέσματα μέσω μαγνητόμετρου δονούμενου δείγματος, για όλα τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω μεθόδου στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Αργού (Ar).

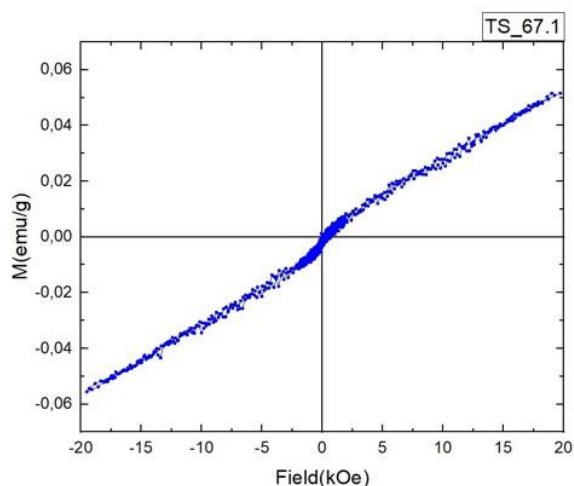
Sample ID	Nominal Atomic % Fe	XRF Atomic % Fe	Annealing Temperature (°C)	Annealing Time	Molar Ratio of Thiourea $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (mmol)	Precursor Fe	Precursor Sn	Ar-flux	Magnetic Properties from VSM
TS_67.1	5.0	-	280	3h	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+2)	Sn(+2)	High	Paramagnetic
TS_69.1	5.0	-	280	3h	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_69.2	7.5	-	280	3h	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_70.1	5.0	-	280	3h	(Fe+Sn):S→1:2	Fe(+2)	Sn(+2)	Low-Natural Cooling	Paramagnetic
TS_71.1	5.0	5.2	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_73.1	10.0	9.1	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_72.1	15.0	12.6	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_72.2	25.0	14.5	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_75.1	50.0	24.9	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_75.2	75.0	-	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_76.1	63.0	-	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_77.1	55.0	27.8	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_78.2	58.0	29.8	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_78.1	75.0	-	280	3h	(Fe+Sn):S→1:4	Fe(+2)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_81.1	5.0	5.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_82.1	15.0	9.7	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_80.1	25.0	12.7	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_83.1	50.0	21.1	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_84.1	25.0	18.5	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+3)	Sn(+4)	Low	Paramagnetic
TS_84.2	25.0	15.3	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	Fe(+2)	Sn(+4)	Low	Paramagnetic
TS_85.1	0.0	0.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	-	Sn(+2)	Low	Paramagnetic
TS_85.2	0.0	0.0	280	3h	(Fe+Sn):S→1:3	-	Sn(+4)	Low	Paramagnetic

Στη συνέχεια, αναφορικά με τις συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν με ροή Ar, τα αποτελέσματα από τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X, έδειξαν ότι για ονομαστική τιμή συγκέντρωσης σιδήρου 5%, χωρίς περίσσεια θειουρίας, σε θερμοκρασία ανόπτησης 280°C για χρόνο 3 ώρες, υπήρχε μεν εμφάνιση κύριας φάσης του SnS_2 , χωρίς απαλλαγή δε από την δευτερεύουσα φάση SnS . Συγχρόνως, ο γρήγορος ρυθμός ψύξης (cooling), όσο και η μεγάλη ροή του αερίου, φαίνεται να είχαν συνεισφορά στην ανάπτυξη αυτής της ανεπιθύμητης φάσης του κασσιτέρου (SnS).

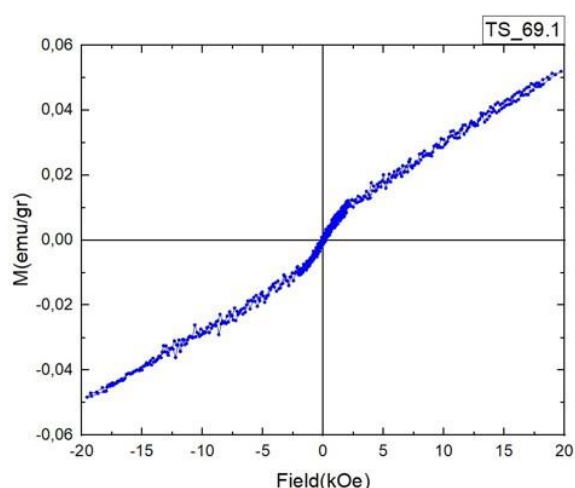
Πιο αναλυτικά, στο σχήμα 4.7.1 φαίνονται οι μαγνητικές μετρήσεις των δειγματος TS_67.1, με 5% ονομαστική τιμή συγκέντρωσης σιδήρου, στοιχειομετρική συγκέντρωση θειουρίας, υπό υψηλή ροή αερίου Ar (~8 φουσαλίδες/s) και αργού ρυθμού

ψύξης, των δειγμάτων TS_69.1 και TS_69.2, με ίδιες παραμέτρους σύνθεσης υπό μικρότερη ροή αερίου Ar (~2 φυσαλίδες/s) για τις ονομαστικές συγκεντρώσεις 5% και 7.5% αντίστοιχα, καθώς και του δείγματος TS_70.1 με 5% ονομαστική συγκέντρωση σιδήρου, υπό τις ίδιες συνθήκες σύνθεσης με μικρή ροή αερίου Ar (~2 φυσαλίδες/s), αλλά με γρήγορο ρυθμό ψύξης.

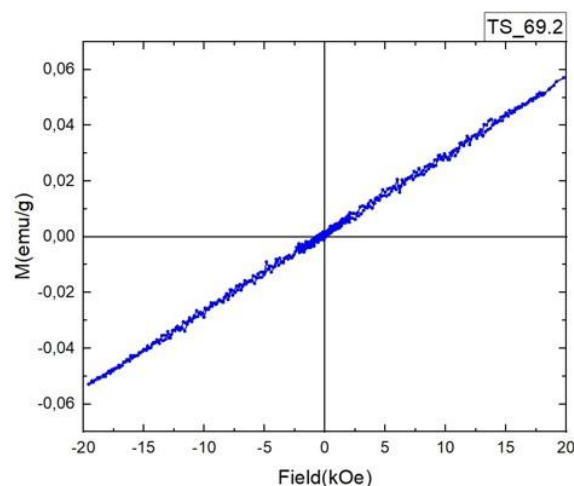
Λαμβάνοντας υπόψιν, ότι οι δευτερεύουσες φάσεις κασσιτέρου – θείου όπως η SnS δεν διαθέτουν ιόντα με μόνιμες μαγνητικές ροπές, αλλά διαθέτουν διαμαγνητικά χαρακτηριστικά με μικρή συνεισφορά. Τα αποτελέσματα να μην επηρεάζουν τον συνολικό κυρίαρχο μαγνητικό χαρακτήρα του υλικού σε μεγάλο βαθμό, σε αντίθεση με τις σιδηρομαγνητικές ή σιδηριμαγνητικές φάσεις του σιδήρου. Συνεπώς, αν και αυτά τα τέσσερα δείγματα παρουσιάζουν κυρίαρχη παραμαγνητική συνεισφορά, η αλλαγή κλίσης της γραμμικής καμπύλης M vs H για μικρές στα δείγματα TS_67.1 και TS_69.1, υποδεικνύει την πιθανή παρουσία μιας πολύ μικρής συνεισφοράς από κάποια φάση πρόσμιξης σιδηρομαγνητικού ή σιδηριμαγνητικού χαρακτήρα, η οποία βρισκόταν σε τόσο μικρό ποσοστό που δεν ήταν ανιχνεύσιμη στα αντίστοιχα διαγράμματα XRD.



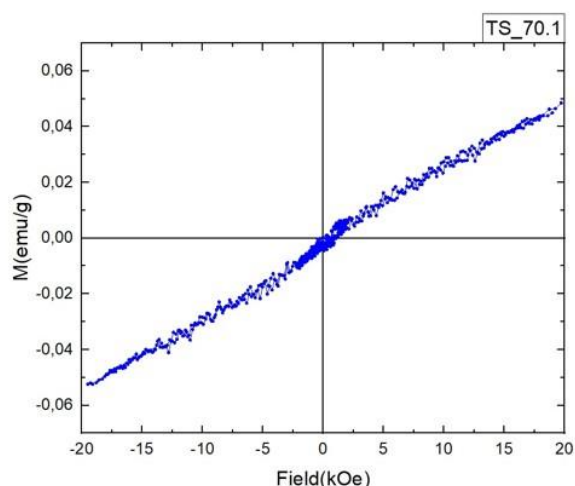
α) Μέτρηση VSM του δείγματος TS_67.1 στους 300K



β) Μέτρηση VSM του δείγματος TS_69.1 στους 300K



γ) Μέτρηση VSM του δείγματος TS_69.2 στους 300K



δ) Μέτρηση VSM του δείγματος TS_70.1 στους 300K

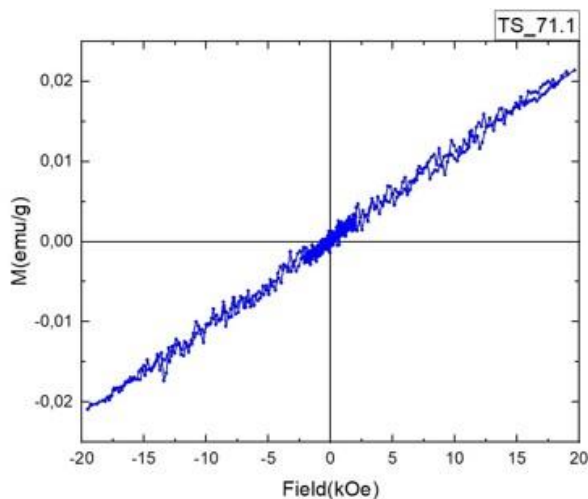
Σχήμα 4.7.1 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου των δειγμάτων : α) TS_67.1 ($x_{\text{nominal}}=5\%$, 280°C για 3 ώρες, με στοιχειομετρική θιουρεα και πολύ υψηλή ροή Ar), β) TS_69.1 ($x_{\text{nominal}}=5\%$, 280°C για 3 ώρες, με στοιχειομετρική θιουρεα και χαμηλή ροή Ar), γ) TS_69.2 ($x_{\text{nominal}}=7.5\%$, 280°C για 3 ώρες, με στοιχειομετρική θιουρεα και χαμηλή ροή Ar) και δ) TS_70.1 ($x_{\text{nominal}}=5\%$, 280°C για 3 ώρες, με στοιχειομετρική θιουρεα και χαμηλή ροή Ar με natural cooling). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Πίνακας 4.7.2 Καταγραφή μαγνητικών μετρήσεων των δειγμάτων TS_67.1, TS_69.1, TS_69.2, και TS_70.1.

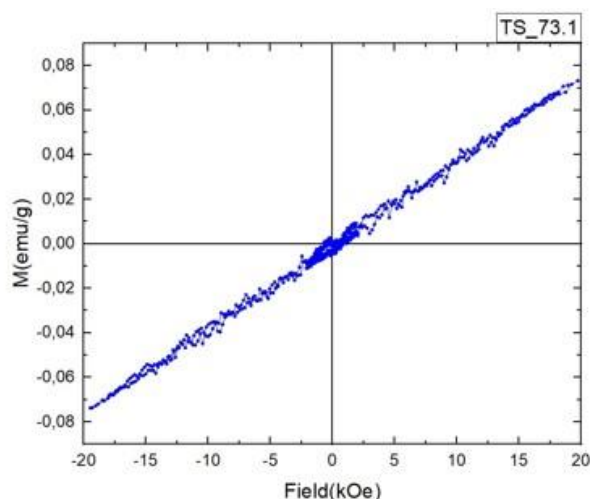
Sample ID	x_{nominal}	$M_{\text{max}+}$ (emu/g)	$M_{\text{max}-}$ (emu/g)	$H_{\text{c}+}$ (kOe)	$H_{\text{c}-}$ (kOe)	$M_{\text{R}+}$ (emu/g)	$M_{\text{R}-}$ (emu/g)
TS_67.1	0.050	0.05	-0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_69.1	0.050	0.05	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_69.2	0.075	0.06	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_70.1	0.050	0.05	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.00

Τα επόμενα δείγματα αφορούν τις ονομαστικές τιμές συγκέντρωσης σιδήρου από 5% έως και 58% σύμφωνα πάντα με τον χημικό τύπο $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_2$, και περίσσεια θειουρίας σύμφωνα με την αναλογία $\{(\text{Fe}+\text{Sn}):\text{S} \rightarrow 1:3\}$, δηλαδή 50% αύξηση σε σχέση με την στοιχειομετρική, με θέρμανση σε θερμοκρασία 280°C για χρόνο ανόπτησης 3 ώρες και ροή αερίου Ar 2 φυσαλίδες/s. Σύμφωνα με το διάγραμμα περίθλασης ακτινών X στα δείγματα αυτά προέκυψε ως κύρια φάση το SnS_2 χωρίς παρουσία προσμίξεων, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται σχηματισμός δευτερευουσών φάσεων σιδήρου ή κασσιτέρου, ενώ συγχρόνως ούτε και intercalated δομές στις συγκεκριμένες συνθήκες σύνθεσης. Κατά συνέπεια, οι μαγνητικές μετρήσεις των δειγμάτων με VSM αποτυπώνουν με ακρίβεια τη συνεισφορά των ιόντων σιδήρου ως προς τον μαγνητικό χαρακτήρα του υλικού, παρέχοντας πληροφορίες για την ενσωμάτωση τους στο πλέγμα αλλά και τις μαγνητικές τους αλληλεπιδράσεις.

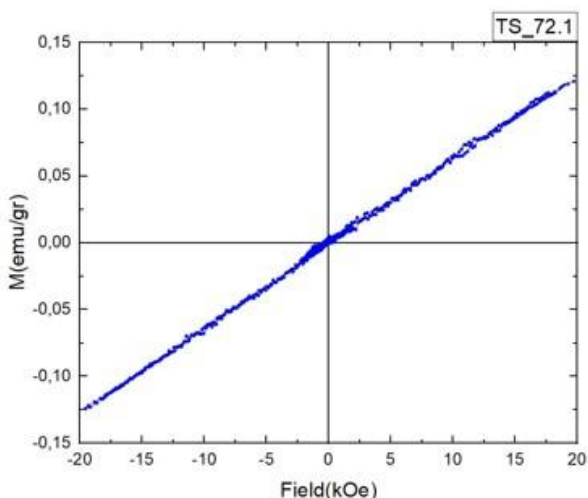
Έτσι, στο σχήμα 4.7.2 φαίνεται ξεκάθαρα ο παραμαγνητικός χαρακτήρας των δειγμάτων TS_71.1, TS_73.1, TS_72.1 και TS_72.2 για ονομαστικές τιμές συγκέντρωσης ιόντων σιδήρου στην δομή $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ 5%, 10%, 15%, 25% αντίστοιχα. Στον πίνακα 4.7.3, καταγράφονται οι ονομαστικές συγκεντρώσεις σιδήρου καθώς και οι, πειραματικά υπολογισμένες από τη φασματοσκοπία XRF, καθώς επίσης και τιμές της μέγιστης μαγνήτισης.



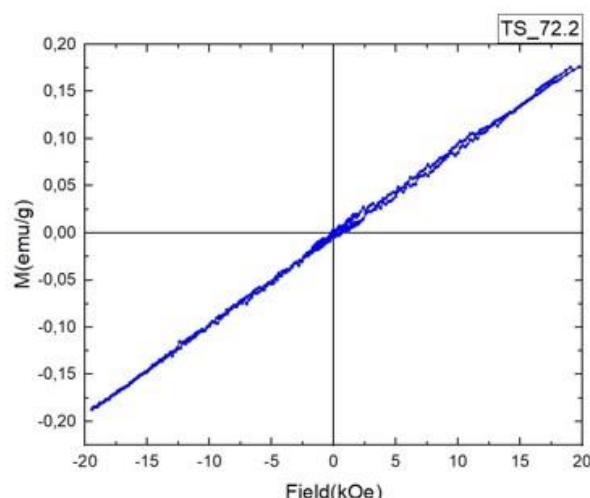
α) Μέτρηση VSM του δείγματος TS_71.1 στους 300K



β) Μέτρηση VSM του δείγματος TS_73.1 στους 300K



γ) Μέτρηση VSM του δείγματος TS_72.1 στους 300K



δ) Μέτρηση VSM του δείγματος TS_72.2 στους 300K

Σχήμα 4.7.2 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου των δειγμάτων : α) TS_71.1 ($x_{\text{nominal}}=5.0\%$, $x_{\text{XRF}}=5.2\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50%thiourea και χαμηλή ροή Ar), β) TS_73.1 ($x_{\text{nominal}}=10\%$, $x_{\text{XRF}}=9.1\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50%thiourea και χαμηλή ροή Ar), γ) TS_72.1 ($x_{\text{nominal}}=15\%$, $x_{\text{XRF}}=12.6\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50%thiourea και χαμηλή ροή Ar), και δ) TS_72.2 ($x_{\text{nominal}}=25\%$, $x_{\text{XRF}}=14.5\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50%thiourea και χαμηλή ροή Ar). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

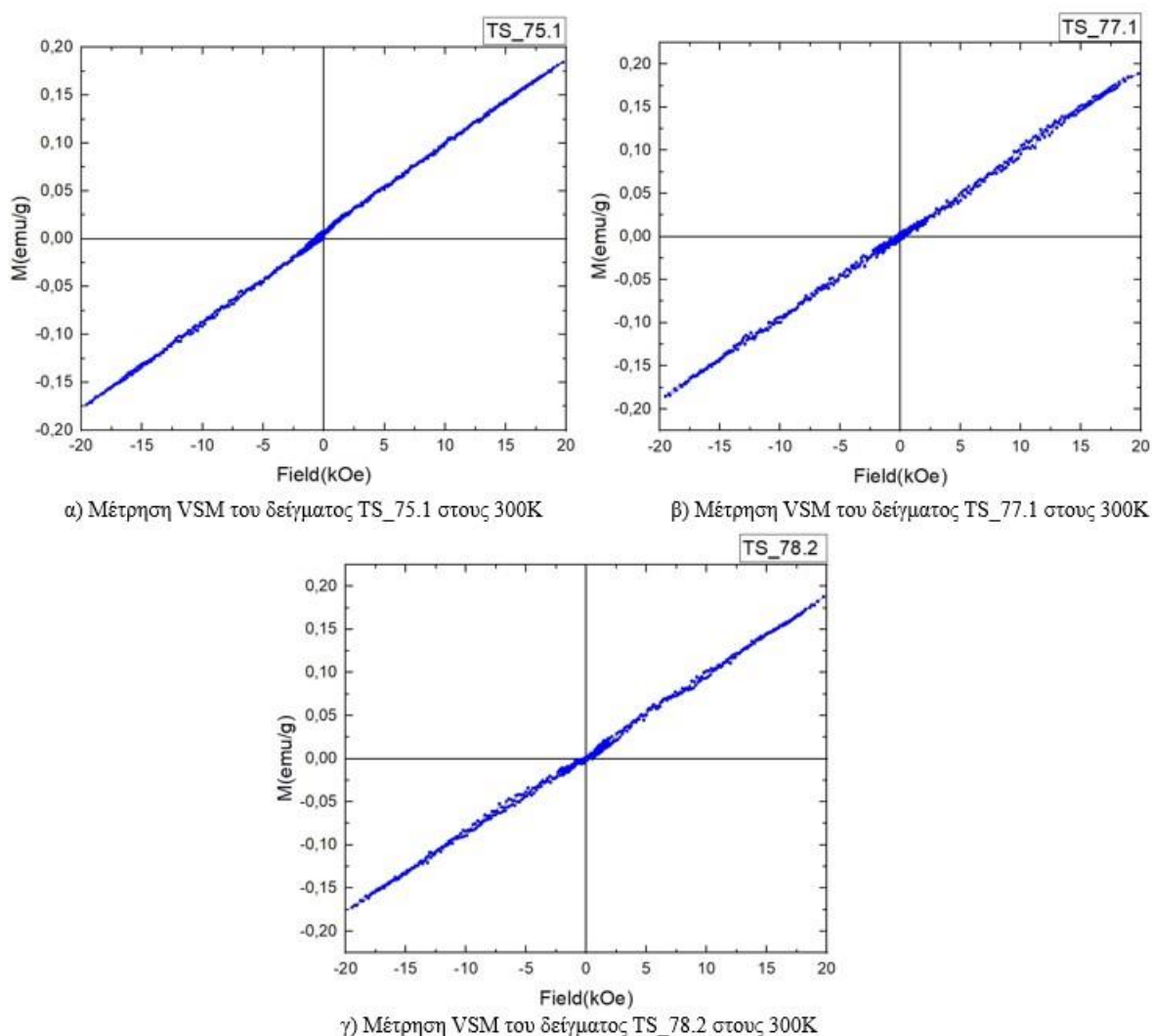
Πίνακας 4.7.3 Καταγραφή μαγνητικών μετρήσεων των δειγμάτων TS_71.1, TS_73.1, TS_72.1, και TS_72.2.

Sample ID	x_{nominal}	x_{XRF}	σ_{XRF}	$M_{\text{max+}}$ (emu/g)	$M_{\text{max-}}$ (emu/g)	$H_{\text{c+}}$ (kOe)	$H_{\text{c-}}$ (kOe)	$M_{\text{R+}}$ (emu/g)	$M_{\text{R-}}$ (emu/g)
TS_71.1	0.05	0.05	0.02	0.02	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_73.1	0.10	0.09	0.02	0.07	-0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_72.1	0.15	0.13	0.02	0.12	-0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_72.2	0.25	0.15	0.02	0.18	-0.18	0.00	0.00	0.00	0.00

Επίσης, αναφορικά με τα δείγματα TS_75.1, TS_77.1 και TS_78.2, τα οποία αντιστοιχούν σε ονομαστικές συγκεντρώσεις σιδήρου 50%, 55% και 58% αντίστοιχα, οι μαγνητικές μετρήσεις κατέδειξαν παραμαγνητικό χαρακτήρα. Ωστόσο, από τα

δεδομένα του πίνακα 4.7.4 διαπιστώνεται ότι η τιμή της μέγιστης μαγνήτισης, μεταβάλλεται ελάχιστα για ποσοστά σιδήρου μεγαλύτερα της ονομαστικής συγκέντρωσης του 25% του δείγματος TS_72.2.

Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι, παρά τις υψηλές ονομαστικές συγκεντρώσεις σιδήρου κατά τη διαδικασία της σύνθεσης, τα ιόντα σιδήρου δεν φαίνεται να ενσωματώνονται ανάλογα στο πλέγμα ως τυπικά ανεξάρτητα παραμαγνητικά μη-αλληλοεπιδρώντα ιόντα. Αντιθέτως, φαίνεται να υπάρχει ένα κρίσιμο όριο ενσωμάτωσης, το οποίο καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα τη μελέτη του τρόπου με τον οποίο τα ιόντα σιδήρου αλληλοεπιδρούν τόσο με τα άμεσα πρώτα γειτονικά άτομα θείου, όσο και με τους δεύτερους κατιονικούς τους γείτονες, είτε αυτοί είναι ιόντα κασσιτέρου, είτε άλλα ιόντα σιδήρου. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι σημαντικές και αναδεικνύουν τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζονται οι μαγνητικές ιδιότητες του υλικού.

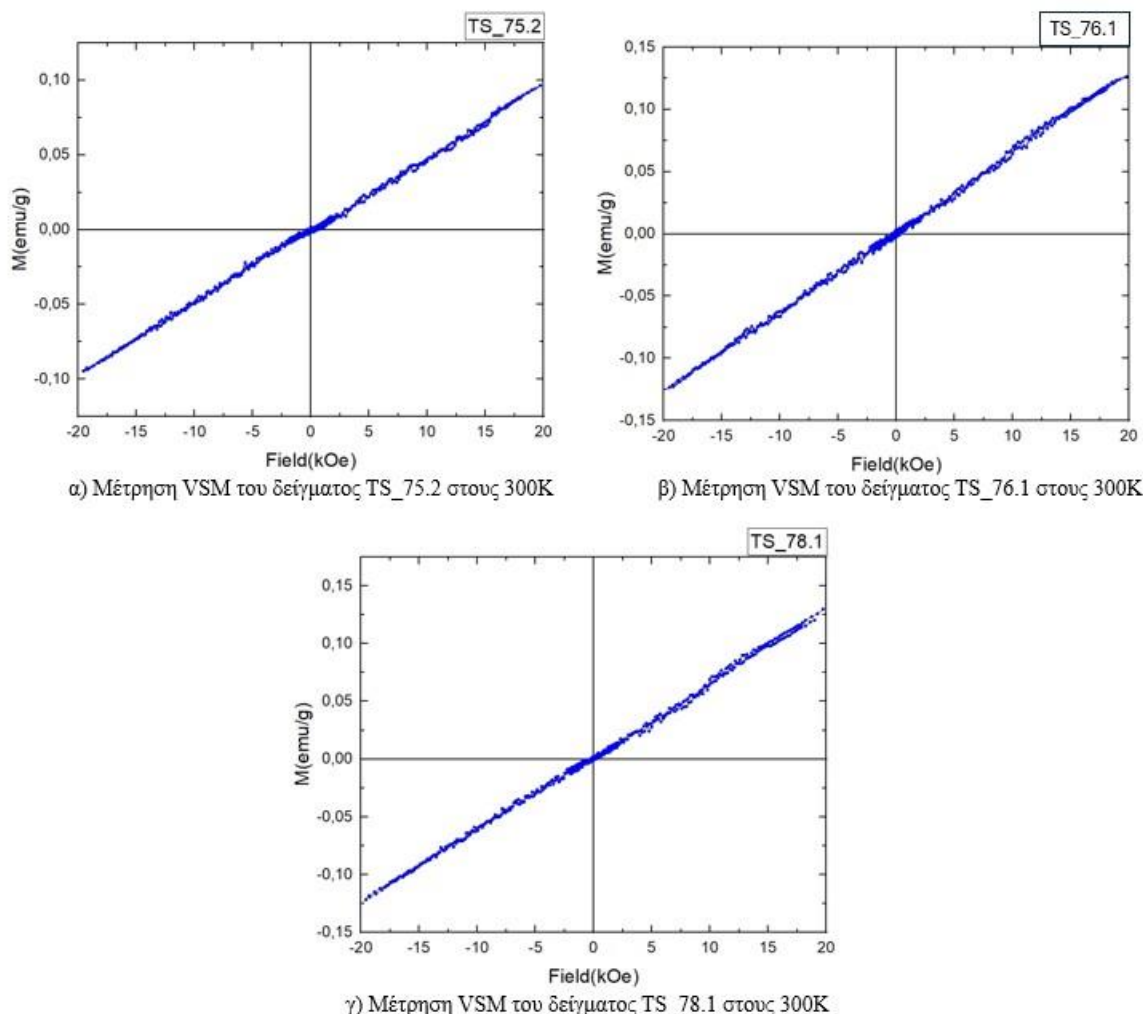


Σχήμα 4.7.3 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου δειγμάτων : α) TS_75.1 ($x_{\text{nominal}} = 50\%$, $x_{\text{XRF}} = 24.9\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), β) TS_77.1 ($x_{\text{nominal}} = 55\%$, $x_{\text{XRF}} = 27.8\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), και γ) TS_78.2 ($x_{\text{nominal}} = 58\%$, $x_{\text{XRF}} = 29.8\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar).). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Πίνακας 4.7.4 Καταγραφή μαγνητικών μετρήσεων των δειγμάτων TS_75.1, TS_77.1, και TS_78.2.

Sample ID	x_{nominal}	x_{XRF}	σ_{XRF}	$M_{\text{max}+}$ (emu/g)	$M_{\text{max}-}$ (emu/g)	H_{c+} (kOe)	H_{c-} (kOe)	M_{R+} (emu/g)	M_{R-} (emu/g)
TS_75.1	0.50	0.25	0.03	0.18	-0.18	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_77.1	0.55	0.28	0.03	0.19	-0.19	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_78.2	0.58	0.30	0.03	0.19	-0.19	0.00	0.00	0.00	0.00

Ακολούθως, όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο παρασκευής των δειγμάτων, έγινε η δοκιμή σύνθεσης δειγμάτων με μεγαλύτερη ονομαστική συγκέντρωση σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, στο σχήμα 4.7.4 καταγράφονται οι μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων TS_75.2 και TS_76.1 τα οποία συντέθηκαν με ονομαστική συγκέντρωση 75% και 63% σε σίδηρο αντίστοιχα, με ίδια αναλογία περίσσειας θειουρίας $\{(Fe+Sn):S \rightarrow 1:3\}$. Επιπλέον, καταγράφονται και οι μετρήσεις του δείγματος TS_78.1, το οποίο συντέθηκε με ονομαστική συγκέντρωση σιδήρου 75%, με την διαφορά ότι η αναλογία περίσσειας θειουρίας ήταν $\{(Fe+Sn):S \rightarrow 1:4\}$. Διαπιστώνεται επομένως, ότι με την προσθήκη ιόντων σιδήρου πέρα από το όριο ονομαστικής συγκέντρωσης ~58%, μέχρι το οποίο υπάρχει μονοφασικότητα της εξαγωνικής δομής $Sn_{1-x}Fe_xS_2$ ισοδομικής με την δομή του καθαρού SnS_2 , ευνοείται η δημιουργία πυρίτη. Πράγματι, όπως προαναφέρθηκε, η συγκεκριμένη φάση σιδήρου-θείου εμφανίζει διαμαγνητικό χαρακτήρα.



Σχήμα 4.7.4 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου δειγμάτων : α) TS_75.2 ($x_{\text{nominal}} = 75\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), β) TS_76.1 ($x_{\text{nominal}} = 63\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), και γ) TS_78.1 ($x_{\text{nominal}} = 75\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 100% thiourea και χαμηλή ροή Ar). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Πίνακας 4.7.5 Καταγραφή μαγνητικών μετρήσεων των δειγμάτων TS_75.2, TS_63.1, και TS_78.1.

Sample ID	x_{nominal}	$M_{\text{max+}}$ (emu/g)	$M_{\text{max-}}$ (emu/g)	$H_{\text{c+}}$ (kOe)	$H_{\text{c-}}$ (kOe)	$M_{\text{R+}}$ (emu/g)	$M_{\text{R-}}$ (emu/g)
TS_75.2	0.75	0.09	-0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_76.1	0.63	0.12	-0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_78.1	0.75	0.13	-0.13	0.00	0.00	0.00	0.00

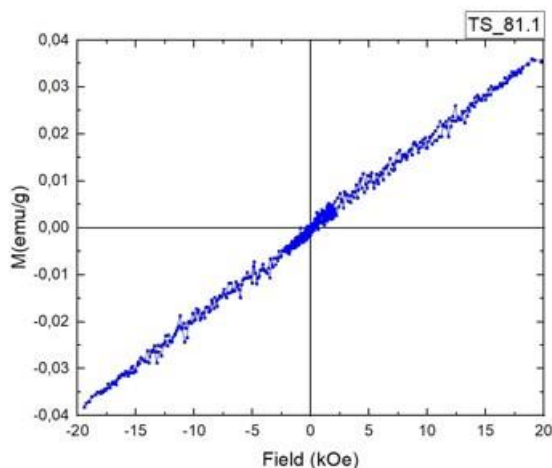
Σε αυτό το σημείο και εφόσον επιτεύχθηκε η σύνθεση των επιθυμητών φάσεων $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ σε ένα εύρος συγκεντρώσεων σιδήρου χωρίς την παρουσία προσμίξεων, επιχειρήθηκε η διερεύνηση της επίδρασης διαφορετικών αντιδραστηρίων στα τελικά δείγματα. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε αρχικά να χρησιμοποιηθεί ο συνδυασμός $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (αντί για $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, κρατώντας τα ποσοστά x_{nominal} σε εύρος έως 50%. Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων TS_81.1,

TS_82.1, TS_80.1 και TS_83.1, τα οποία αντιστοιχούν σε ονομαστικές συγκεντρώσεις ιόντων σιδήρου 5%, 15%, 25% και 50% που προέκυψαν, δεν παρουσιάστηκε κάποια διαφορά σχετικά με τις δομικές ιδιότητες των υλικών, ούτε μεταξύ τους ούτε με τα αντίστοιχα δείγματα που συντέθηκαν $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

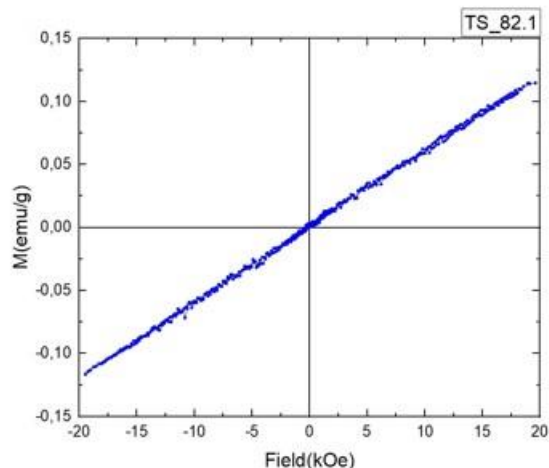
Στο σχήμα 4.7.5 παρουσιάζονται οι μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων TS_81.1, TS_82.1, TS_80.1, TS_83.1, τα οποία αντιστοιχούν σε ονομαστικές συγκεντρώσεις ιόντων σιδήρου 5%, 15%, 25% και 50%, αντίστοιχα, αναφορικά πάντα με τον χημικό τύπο $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_2$. Αναλυτικότερα, στον πίνακα 4.7.6 καταγράφονται οι τιμές ονομαστικών συγκεντρώσεων σιδήρου, τα πειραματικά αποτελέσματα τις φασματοσκοπίας XRF, καθώς και οι τιμές μέγιστης μαγνήτισης για την συγκεκριμένη σειρά δειγμάτων.

Επομένως, όσο αφορά τις μαγνητικές μετρήσεις των δειγμάτων με χρήση αντιδραστηρίου τρισθενούς σιδήρου, όλα τα δείγματα είχαν εξίσου παραμαγνητική συνεισφορά, όπως και αυτά με χρήση αντιδραστηρίου τρισθενούς σιδήρου. Άλλωστε, και στην περίπτωση της χρήσης αντιδραστηρίου τρισθενούς σιδήρου, ο ρυθμός αύξησης της μέγιστης μαγνήτισης συναρτήσει της συγκέντρωσης σιδήρου δεν είναι γραμμικός.

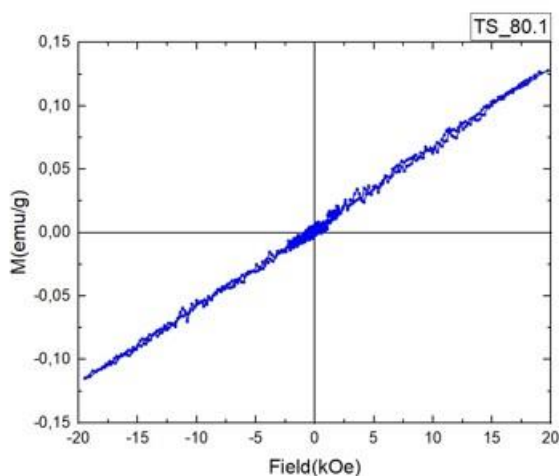
Αυτό σημαίνει ότι πιθανότατα υπάρχει και σε αυτή τη σειρά των δειγμάτων, ομοίως με τα δείγματα που συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίου τρισθενούς σιδήρου, ένα κρίσιμο όριο συγκέντρωσης ιόντων σιδήρου που μπορούν να ενσωματωθούν στο πλέγμα, πέρα από το οποίο δημιουργούνται δευτερεύουσες φάσεις πρόσμιξης, ανεξαρτήτως τις ονομαστικές τιμές συγκέντρωσης της ένωσης $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$. Ακόμη, όπως προαναφέρθηκε και προηγουμένως, η εμφάνιση κορεσμού στη τιμή της μέγιστης μαγνήτισης που παρατηρείται στα δείγματα με διαφορετικές ονομαστικές συγκεντρώσεις x_{nominal} , κεντρίζει το ενδιαφέρον σχετικά με το είδος των αλληλεπιδράσεων που μπορεί να υφίστανται μεταξύ των ιόντων σιδήρου.



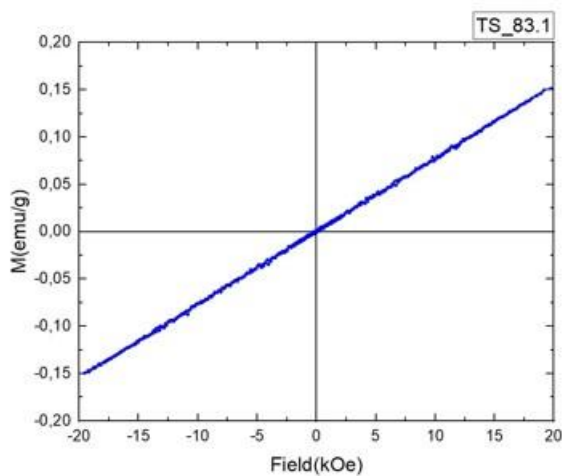
α) Μέτρηση VSM του δείγματος TS_81.1 στους 300K



β) Μέτρηση VSM του δείγματος TS_82.1 στους 300K



γ) Μέτρηση VSM του δείγματος TS_80.1 στους 300K



δ) Μέτρηση VSM του δείγματος TS_83.1 στους 300K

Σχήμα 4.7.5 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου δειγμάτων : α) TS_81.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, $x_{\text{XRF}} = 5\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), β) TS_82.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, $x_{\text{XRF}} = 9.7\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), γ) TS_80.1 ($x_{\text{nominal}} = 25\%$, $x_{\text{XRF}} = 12.7\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar), και δ) TS_83.1 ($x_{\text{nominal}} = 50\%$, $x_{\text{XRF}} = 21.1\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar). Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με χρήση αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

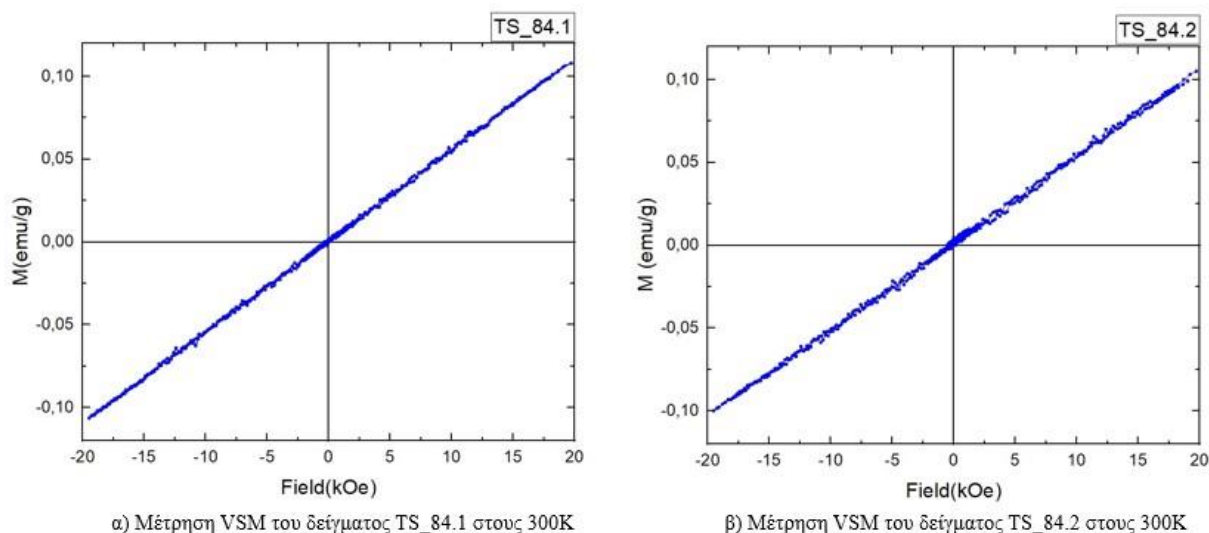
Πίνακας 4.7.6 Καταγραφή μαγνητικών μετρήσεων των δειγμάτων TS_81.1, TS_82.1, TS_80.1 και TS_83.1.

Sample ID	x_{nominal}	x_{XRF}	σ_{XRF}	$M_{\text{max+}}$ (emu/g)	$M_{\text{max-}}$ (emu/g)	$H_{\text{c+}}$ (kOe)	$H_{\text{c-}}$ (kOe)	$M_{\text{R+}}$ (emu/g)	$M_{\text{R-}}$ (emu/g)
TS_81.1	0.05	0.05	0.02	0.04	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_82.1	0.15	0.10	0.02	0.11	-0.11	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_80.1	0.25	0.13	0.03	0.13	-0.13	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_83.1	0.50	0.21	0.03	0.15	-0.15	0.00	0.00	0.00	0.00

Στο πλαίσιο της διερεύνησης της επίδρασης διαφορετικών αντιδραστηρίων στα τελικά δείγματα με την συγκεκριμένη μέθοδο σύνθεσης αντιδράσεων στερεάς κατάστασης με ροή αδρανούς αερίου Ar, παρασκευάστηκε και μια σειρά δειγμάτων με αντιδραστήριο

Sn^{+4} , δηλαδή $\text{SnCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Αναλυτικότερα, τα δείγματα TS_84.1 και TS_84.2, τα οποία αντιστοιχούν σε ονομαστικές συγκεντρώσεις σιδήρου 25% και χρήση αντιδραστηρίων Fe^{+3} και Fe^{+2} , αντίστοιχα. Από την ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών X των δειγμάτων αυτών προέκυψε, για πρώτη φορά σε διαδικασία σύνθεσης στερεάς κατάστασης, η παρουσία δομής τύπου intercalated.

Αναφορικά με τις μαγνητικές μετρήσεις, και τα δύο αυτά δείγματα παρουσίασαν παραμαγνητικό χαρακτήρα, με την τιμή της μέγιστης μαγνήτισης να κυμαίνεται κοντά στη τιμή 0.10 emu/g.



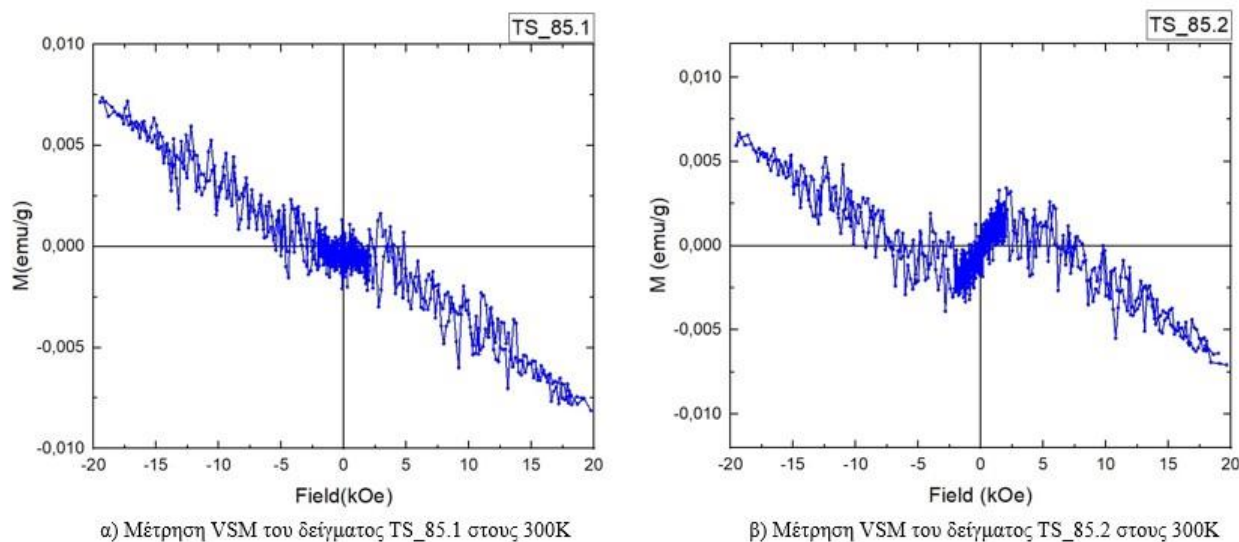
Σχήμα 4.7.6 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου δειγμάτων : α) TS_84.1 ($x_{\text{nominal}} = 25\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar) με χρήση Fe^{+3} και Sn^{+4} ως αντιδραστήρια, και β) TS_84.2 ($x_{\text{nominal}} = 25\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar) με χρήση Fe^{+2} και Sn^{+4} ως αντιδραστήρια.

Πίνακας 4.7.7 Καταγραφή μαγνητικών μετρήσεων των δειγμάτων TS_84.1, και TS_84.2

Sample ID	Precursor Fe	x_{nominal}	x_{XRF}	σ_{XRF}	$M_{\text{max}+}$ (emu/g)	$M_{\text{max}-}$ (emu/g)	H_{c+} (kOe)	H_{c-} (kOe)	M_{R+} (emu/g)	M_{R-} (emu/g)
TS_84.1	Fe (+3)	0.25	0.19	0.04	0.10	-0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
TS_84.2	Fe (+2)	0.25	0.15	0.03	0.10	-0.10	0.00	0.00	0.00	0.00

Τέλος, στο σχήμα 4.7.7 απεικονίζονται οι μαγνητικές μετρήσεις των δειγμάτων TS_85.1 και TS_85.2 που αντιστοιχούν στην καθαρή φάση SnS_2 χωρίς προσθήκη ιόντων Fe. Συγκεκριμένα, το πρώτο αντιστοιχεί σε σύνθεση της δομής SnS_2 με χρήση αντιδραστηρίου Sn^{2+} , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ενώ το δεύτερο με χρήση αντιδραστηρίου Sn^{4+} , $\text{SnCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Και τα δύο δείγματα εμφάνισαν διαμαγνητικό χαρακτήρα σε υψηλά μαγνητικά πεδία. Ωστόσο, στη περίπτωση του TS_85.2 παρατηρήθηκε παραμαγνητική συνεισφορά στα χαμηλά πεδία, γεγονός που υποδηλώνει πιθανή διαφοροποίηση στη δομή και στις τοπικές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις σε σχέση με το TS_85.1.

Η εμφάνιση αυτής της συμπεριφοράς μπορεί να αποδοθεί πιθανότατα στην ύπαρξη κενών θέσεων κασσιτέρου στο πλέγμα, οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά την ηλεκτρονιακή δομή και συνεπώς τον μαγνητικό χαρακτήρα του υλικού.



Σχήμα 4.7.7 Μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου δειγμάτων καθαρού SnS_2 : α) TS_85.1 (280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar) με χρήση $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{+2}) ως αντιδραστήριο, και β) TS_85.2 (280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar) με χρήση $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{+4}) ως αντιδραστήριο.

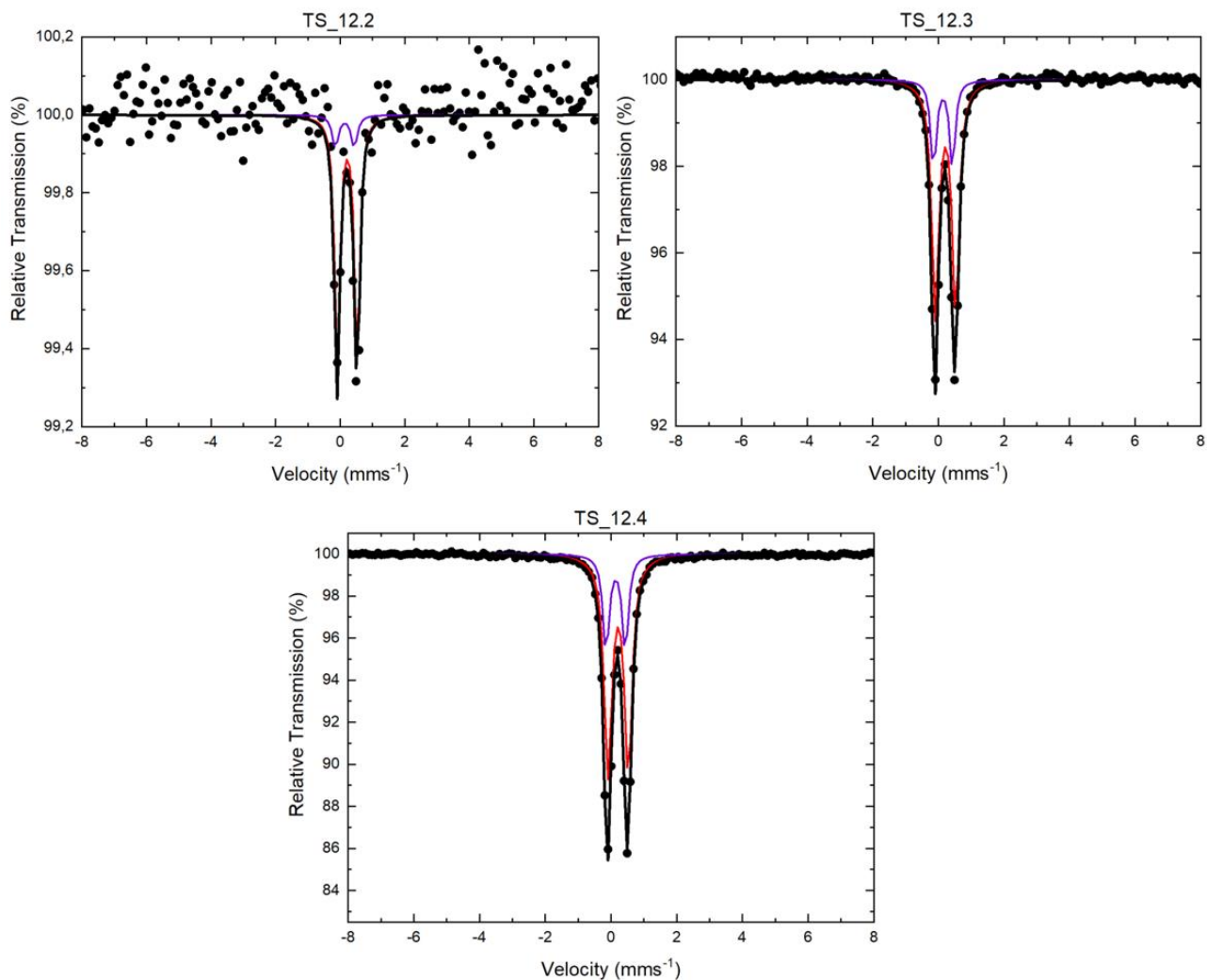
4.8 Ανάλυση φασματοσκοπίας Mössbauer για τα δείγματα Σύνθεσης Στερεάς Κατάστασης σε σφραγισμένες αμπούλες χαλαζία υπό κενό.

Στην συγκεκριμένη ενότητα, παρουσιάζονται οι μετρήσεις των δειγμάτων που πραγματοποιήθηκαν με φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe . Η τεχνική της φασματοσκοπίας Mössbauer αξιοποιήθηκε προκειμένου να διερευνηθεί το σθένος, το χημικό περιβάλλον και οι αλληλεπιδράσεις των ιόντων σιδήρου της δομής $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, καθώς επίσης να μελετηθούν γενικότερα οι μαγνητικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν. Έτσι, η ανάλυση της φασματοσκοπίας Mössbauer έγινε σε ορισμένα αντιπροσωπευτικά δείγματα από όλες τις μεθόδους σύνθεσης, τα οποία περιείχαν τα μικρότερα ποσοστά ή πλήρη απουσία δευτερευουσών φάσεων. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του κώδικα προσαρμογής φασμάτων Mössbauer IMGS ^[36]. Γενικότερα, στη φασματοσκοπία Mössbauer, η ισομερής μετατόπιση εκφράζεται με αναφορά ως προς το κέντρο του φάσματος του μεταλλικού σιδήρου $\alpha\text{-Fe}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, στην πειραματική διάταξη της παρούσας εργασίας, στην πηγή τα άτομα ^{57}Co περιβάλλονται από άτομα Rh, με συνεπεία οι τιμές της ισομερούς μετατόπισης να προκύπτουν στην ανάλυση των φασμάτων και να εκφράζονται αντίστοιχα ως προς τη μήτρα αυτή του Rh. Έτσι, προκειμένου να εκφραστούν οι τιμές της ισομερούς μετατόπισης ως προς την

αντίστοιχη μήτρα α -Fe, στους παρακάτω πίνακες στην ισομερή μετατόπιση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης προστέθηκε ο όρος +0.106 mm/s.

Αρχικά, αναλύθηκαν τα φάσματα των δειγμάτων σύνθεσης της μεθόδου στερεάς κατάστασης σε σφραγισμένες αμπούλες χαλαζία υπό κενό, τα οποία εμφάνισαν δευτερεύουσα φάση FeS_2 . Αναλυτικότερα, αναλύθηκαν τα φάσματα των δειγμάτων : TS_12.2 ($x_{\text{nominal}} = 1.7\%$), TS_12.3 ($x_{\text{nominal}} = 16.7\%$) και TS_12.4 ($x_{\text{nominal}} = 33.3\%$), τα οποία συντέθηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες στους 600 °C για 6 ημέρες, με περίσσεια 5% σε θείο {Fe+Sn : S =1:2.1}, χρησιμοποιώντας στοιχειακά αντιδραστήρια. Συγχρόνως, από τα διαγράμματα XRD της συγκεκριμένης σειράς δειγμάτων, παρατηρήθηκε τόσο η κύρια φάση SnS_2 , όσο και η δευτερεύουσα φάση του πυρίτη FeS_2 .

Πράγματι, από την ανάλυση των φασμάτων Mössbauer των τριών δειγμάτων παρατηρήθηκαν δύο παραμαγνητικές συνιστώσες $\text{Fe}^{2+}_{\text{FeS}_2}$ και $\text{SS}_{\text{Fe}3.5+}$, οι οποίες συμβολίζονται στο σχήμα 4.8.1 με κόκκινο και μωβ χρώμα αντίστοιχα. Οι παράμετροι της $\text{Fe}^{2+}_{\text{FeS}_2}$ αντιστοιχούν στα ιόντα Fe^{2+} της φάσης του πυρίτη (FeS_2), με ισομερή μετατόπιση $\delta \approx 0.33$ mm/s και τετραπολική διάσπαση $QS \approx 0.62$ mm/s ^[37]. Το σθένος του σιδήρου στη φάση είναι Fe^{2+} καθώς λόγω του ισχυρού κρυσταλλικού πεδίου των δισουλφιδίων (S_2^{2-}), ο σίδηρος βρίσκεται σε κατάσταση χαμηλού σπιν (low spin - LS, $S=0$), με συνέπεια η ισομερής μετατόπιση του σθένους Fe^{2+} να είναι αρκετά μικρότερη, σε σχέση με την κατάσταση υψηλού σπιν (high spin - HS, $S=2$). Η δεύτερη μικρότερης έντασης συνιστώσα $\text{SS}_{\text{Fe}3.5+}$ χαρακτηρίζεται από τιμή ισομερούς μετατόπισης η οποία βρίσκεται σε μια ενδιάμεση περιοχή που αναμένεται για ιόντα Fe^{3+} και Fe^{4+} , οπότε της αποδόθηκε ο όρος ενδιάμεσου σθένους $\text{Fe}^{3.5+}$.



Σχήμα 4.8.1 Φάσματα Mössbauer για τα δείγματα TS_12.2, TS_12.3 και TS_12.4, τα οποία συντέθηκαν με ποσοστά $x_{\text{nominal}} = 1.7\%$, 16.7% και 33.0% αντίστοιχα. Σε όλα τα φάσματα παρατηρήθηκαν δύο συνιστώσες. Μια δύο γραμμών απορρόφησης (διπλέτα, SS_Fe2+), που απεικονίζεται με κόκκινο χρώμα, και αντιστοιχεί σε ιόντα Fe^{2+} (LS) της διαμαγνητικής φάσης του πυρίτη FeS_2 , και μια δύο γραμμών απορρόφησης (διπλέτα, SS_Fe3.5+) που αντιστοιχεί σε ιόντα $\text{Fe}^{3.5+}$ (HS).

Πίνακας 4.8.1 Παράμετροι Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσαρμογή των φασμάτων του δείγματος TS_12.2.

Components	I.S. (mm/s)	HWHM (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Area (%)	Valence
Fe2+_FeS2	0.32	0.10	0.62	86	2+ (LS)
SS_Fe3.5+	0.25	0.12	0.59	14	3.5+ (HS)

Πίνακας 4.8.2 Παράμετροι Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσαρμογή των φασμάτων του δείγματος TS_12.3.

Components	I.S. (mm/s)	HWHM (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Area (%)	Valence
Fe2+_FeS2	0.33	0.13	0.62	77	2+ (LS)
SS_Fe3.5+	0.25	0.11	0.57	23	3.5+ (HS)

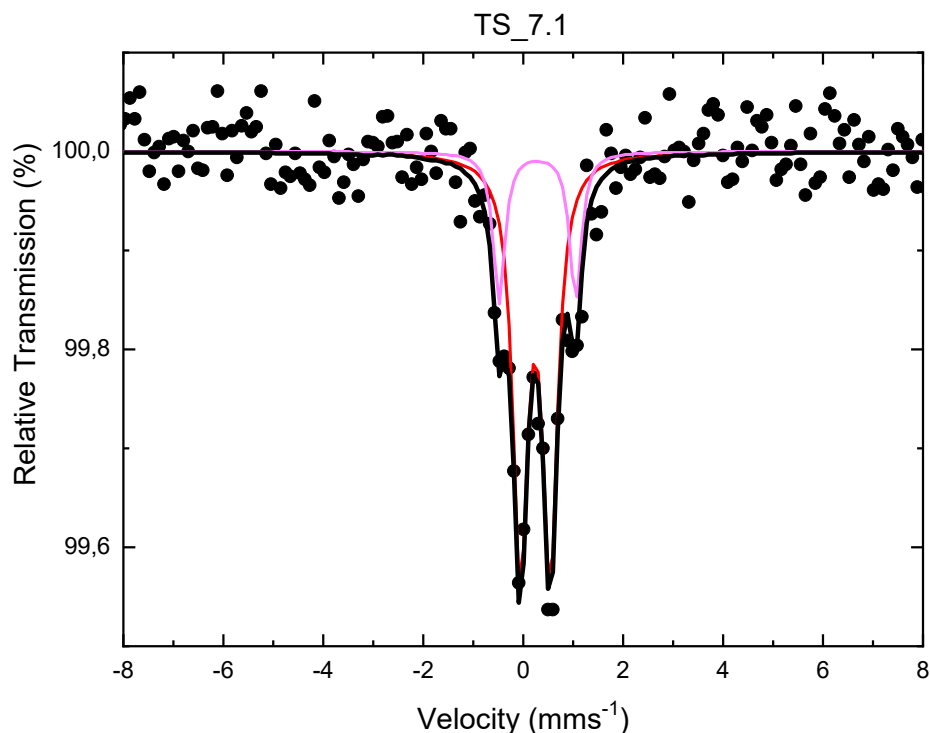
Πίνακας 4.8.3 Παράμετροι Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσαρμογή των φασμάτων του δείγματος TS_12.4.

Components	I.S. (mm/s)	HWHM (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Area (%)	Valence
Fe2+_FeS2	0.33	0.14	0.62	73	2+ (LS)
SS_Fe3.5+	0.25	0.12	0.58	27	3.5+ (HS)

4.9 Ανάλυση φασματοσκοπίας Mössbauer για τα δείγματα σύνθεσης Υδροθερμικής μεθόδου

Ακολουθώς, όσο αφορά τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω υδροθερμικής μεθόδου, η μέτρηση και η ανάλυση με φασματοσκοπία Mössbauer, έγινε για τα δείγματα TS_7.1, TS_8.1, TS_24.1, TS_24.2, TS_25.1 και TS_51.1.

Στο 4.9.1 παρουσιάζεται το φάσμα Mössbauer του δείγματος TS_7.1, το οποίο συντέθηκε με ονομαστική συγκέντρωση $x_{\text{nominal}} = 0.05$ σε 1 ml νερού, σε θερμοκρασία ανόπτησης 200 °C για 3 ημέρες και στοιχειομετρικής ποσότητας θειουρίας {Fe+Sn:S = 1:2}, με χρήση αντιδραστηρίου τρισθενούς σιδήρου FeCl₃ 6H₂O. Συγχρόνως, από το διάγραμμα περίθλασης XRD φάνηκε ότι η κύρια φάση του δείγματος είναι η intercalated HT-Inter1, καθώς επίσης ανιχνεύτηκε η δευτερεύουσα φάση SnO₂. Από την ανάλυση του φάσματος απορρόφησης Mössbauer, παρατηρήθηκε η ύπαρξη δύο παραμαγνητικών συνιστωσών της HT_Fe3+_1 (κόκκινο χρώμα), καθώς και της HT_Fe3+_2 (ροζ χρώμα) που αντιστοιχούν σε ιόντα τρισθενή σιδήρου Fe³⁺ υψηλού σπιν (S=5/2). Οι παράμετροι Mössbauer των συνιστωσών αυτών παρατίθενται στον πίνακα 4.9.1.



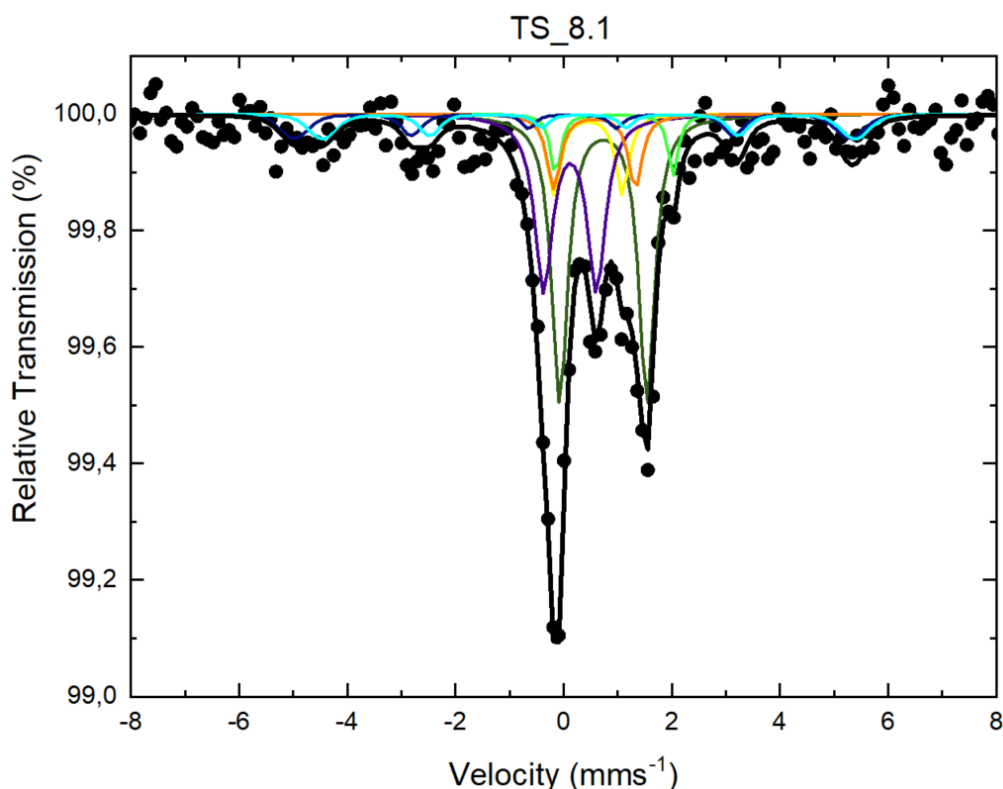
Σχήμα 4.9.1 Φάσμα Mössbauer του δείγματος TS_7.1, το οποίο συντέθηκε με την υδροθερμική μέθοδο, με ονομαστική συγκέντρωση $x_{\text{nominal}} = 0.05$, με στοιχειομετρική ποσότητα θειουρίας (2mmol) και προσθήκη 1ml νερού, σε θερμοκρασία ανόπτησης 200 °C για 3 ημέρες, με αντιδραστήριο $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Η ανάλυση του φάσματος γίνεται με δύο παραμαγνητικές συνιστώσες, την HT_Fe3+_1 (κόκκινο) και HT_Fe3+_2 (ροζ), οι οποίες αντιστοιχούν σε ιόντα τρισθενή σιδήρου υψηλού σπιν.

Πίνακας 4.9.1 Παράμετροι Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσαρμογή του φάσματος του δείγματος TS_7.1.

Components	I.S. (mm/s)	HWHM (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Area (%)	Valence
HT_Fe3+_1	0.35	0.17	0.60	77	3+ (HS)
HT_Fe3+_2	0.39	0.14	1.53	23	3+ (HS)

Έπειτα, αναλύθηκε το φάσμα απορρόφησης του δείγματος TS_8.1 το οποίο συντέθηκε με ονομαστική συγκέντρωση $x_{\text{nominal}} = 0.10$ σε 1ml νερού, σε θερμοκρασία ανόπτησης 200 °C για 3 ημέρες και στοιχειομετρικής ποσότητας θειουρίας $\{\text{Fe}+\text{Sn}:\text{S} = 1:2\}$, με χρήση αντιδραστηρίου τρισθενούς σιδήρου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Σε σχέση με το δείγμα TS_7.1, από το διάγραμμα XRD του συγκεκριμένου δείγματος παρατηρήθηκε η intercalated φάση HT-Inter1, όπως επίσης και οι δευτερεύουσες φάσεις SnS_2 , SnO_2 , καθώς και η σιδηρομαγνητική φάση Fe_3S_4 . Έτσι, η ανάλυση του φάσματος Mössbauer πραγματοποιήθηκε με επτά συνιστώσες, πέντε εκ των οποίων αντιστοιχούν σε παραμαγνητική συνεισφορά, ενώ οι άλλες δύο αντιστοιχούν σε μαγνητική συνεισφορά. Ειδικότερα, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.9.2, δύο από τις πέντε παραμαγνητικές συνιστώσες, η HT_Fe2+_1 και η HT_Fe2+_2 αντιστοιχούν σε ιόντα δισθενή Fe^{2+} σιδήρου υψηλού σπιν ($S=2$) και σχεδιάζονται με λαδί και πράσινο χρώμα αντίστοιχα. Επίσης, ακόμη δύο παραμαγνητικές συνιστώσες, η HT_Fe2.5+_1 και η

HT_Fe2.5+_2 αντιστοιχούν σε ιόντα ενδιάμεσου σθένους $\text{Fe}^{2.5+}$, και σχεδιάζονται με πορτοκαλί και κίτρινο χρώμα, αντίστοιχα. Τέλος, με μωβ χρώμα σχεδιάζεται η παραμαγνητική συνιστώσα HT_Fe3.5+_1 που αντιστοιχεί σε ιόντα ενδιάμεσου σθένους σιδήρου $\text{Fe}^{3.5+}$. Από την άλλη πλευρά, οι δύο μαγνητικές συνιστώσες HT_Magnetic_1 και HT_Magnetic_2, σχεδιάζονται με μπλε και γαλάζιο χρώμα, και αντιστοιχούν στην σιδηρομαγνητική φάση Fe_3S_4 , η οποία ανιχνεύτηκε άλλωστε και από το διάγραμμα περίθλασης XRD.

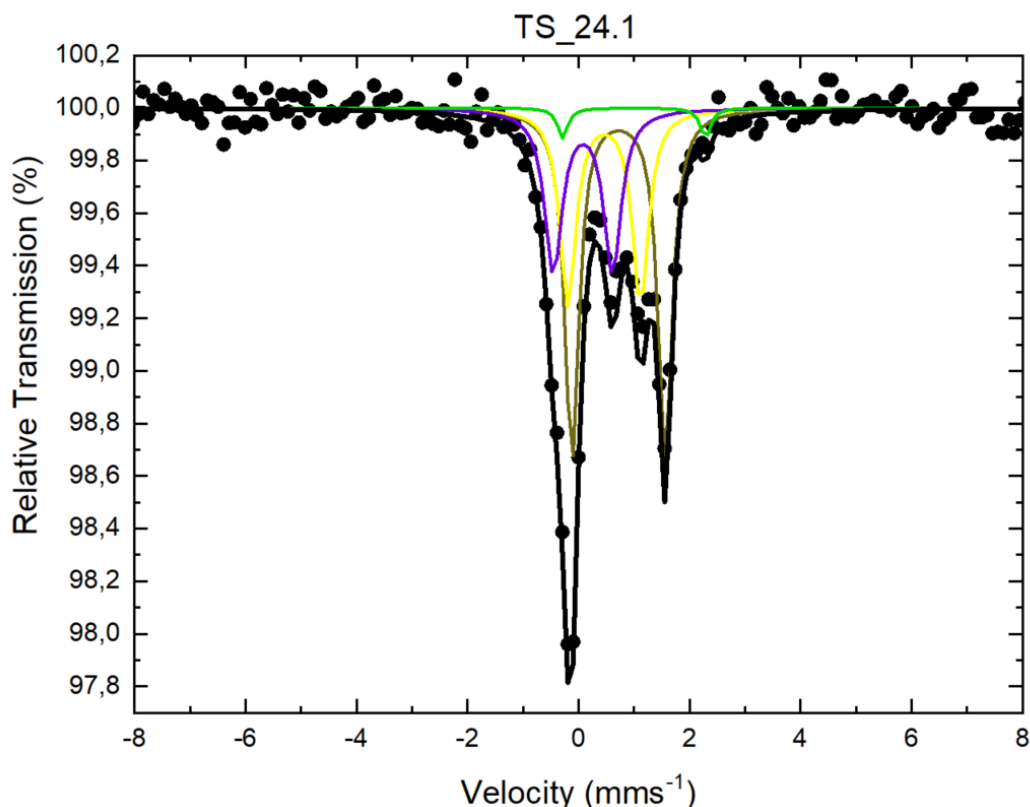


Σχήμα 4.9.2 Φάσμα Mössbauer του δείγματος TS_8.1, το οποίο συντέθηκε με την υδροθερμική μέθοδο, με ονομαστική συγκέντρωση $x_{\text{nominal}} = 0.10$, με στοιχειομετρική ποσότητα θειουρίας (2 mmol) και προσθήκη 1ml νερού, σε θερμοκρασία απόπτωσης 200 °C για 3 ημέρες, με αντιδραστήριο $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Η ανάλυση του φάσματος γίνεται με πέντε παραμαγνητικές και δύο μαγνητικές συνιστώσες. Όσο αφορά τις παραμαγνητικές συνιστώσες, με λαδί χρώμα σχεδιάζεται η HT_Fe2+_1, με πράσινο η HT_Fe2+_2, με πορτοκαλί η HT_Fe2.5+_1, με κίτρινο η HT_Fe2.5+_2 και μωβ χρώμα η HT_Fe3.5+_1. Επίσης, σχετικά με τις μαγνητικές συνιστώσες, με μπλε χρώμα σχεδιάζεται η HT_Magnetic_1, ενώ με γαλάζιο χρώμα σχεδιάζεται HT_Magnetic_2.

Πίνακας 4.9.2 Παράμετροι Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσαρμογή του φάσματος του δείγματος TS_8.1.

Components	I.S. (mm/s)	HWHM (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Area (%)	Bhf (kOe)	Valence
HT_Fe2+_1	0.84	0.17	1.61	36	0	2+ (HS)
HT_Fe2+_2	1.04	0.11	2.17	5	0	2+ (HS)
HT_Fe2.5+_1	0.68	0.15	1.50	8	0	2.5+ (HS)
HT_Fe2.5+_2	0.55	0.15	1.26	8	0	2.5+ (HS)
HT_Fe3.5+_1	0.22	0.20	0.98	25	0	3.5+ (HS)
HT_Magnetic_1	0.26	0.14	-0.01	9	319.27	3+ (HS)
HT_Magnetic_2	0.52	0.15	0.09	9	305.98	2.5+ (HS)

Στη συνέχεια, έγινε η ανάλυση του φάσματος Mössbauer του δείγματος TS_24.1, το οποίο συντέθηκε με την υδροθερμική μέθοδο, με ονομαστική συγκέντρωση σιδήρου $x_{\text{nominal}} = 0.12$, και πειραματικά μετρούμενη μέσω XRF $x_{\text{XRF}} = 0.12$. Το συγκεκριμένο δείγμα συντέθηκε σε θερμοκρασία ανόπτησης 200 °C για χρόνο 3 ημέρες, με στοιχειομετρική ποσότητα θειουρίας, σύμφωνα με την αναλογία {Fe+Sn:S = 1:2}, με χρήση τρισθενούς σιδήρου ως αντιδραστήριο. Επίσης, από το διάγραμμα περίθλασης παρατηρήθηκαν οι intercalated φάσεις HT-inter1, HT-inter2 καθώς και η δευτερεύουσα φάση SnS. Στο σχήμα 4.9.3 απεικονίζεται η ανάλυση του φάσματος Mössbauer σε θερμοκρασία δωματίου. Πιο αναλυτικά, για το δείγμα TS_24.1 παρατηρήθηκαν τέσσερις παραμαγνητικές συνιστώσες, όπου οι δύο αντιστοιχούν στις HT_Fe2+_1 και HT_Fe2+_2, οι οποίες όπως αναφέρθηκε προηγουμένως αντιστοιχούν σε δισθενή ιόντα σιδήρου Fe^{2+} , και σχεδιάζονται στο σχήμα 4.9.3 με λαδί και πράσινο χρώμα αντίστοιχα. Επίσης, η τρίτη από τις τέσσερις παραμαγνητικές συνιστώσες του φάσματος απορρόφησης αντιστοιχεί στην HT_Fe2.5+_2, η οποία αναφέρεται σε ιόντα ενδιάμεσου σθένους $\text{Fe}^{2.5+}$ και σχεδιάζεται με κίτρινο χρώμα, ενώ η τέταρτη παραμαγνητική συνιστώσα αντιστοιχεί στην HT_Fe3.5+_1, η οποία αναφέρεται σε ιόντα ενδιάμεσου σθένους $\text{Fe}^{3.5+}$ σιδήρου και σχεδιάζεται με μωβ χρώμα. Τέλος, στον πίνακα 4.9.3 παρατίθενται αναλυτικά όλες οι παράμετροι Mössbauer της ανάλυσης του φάσματος.



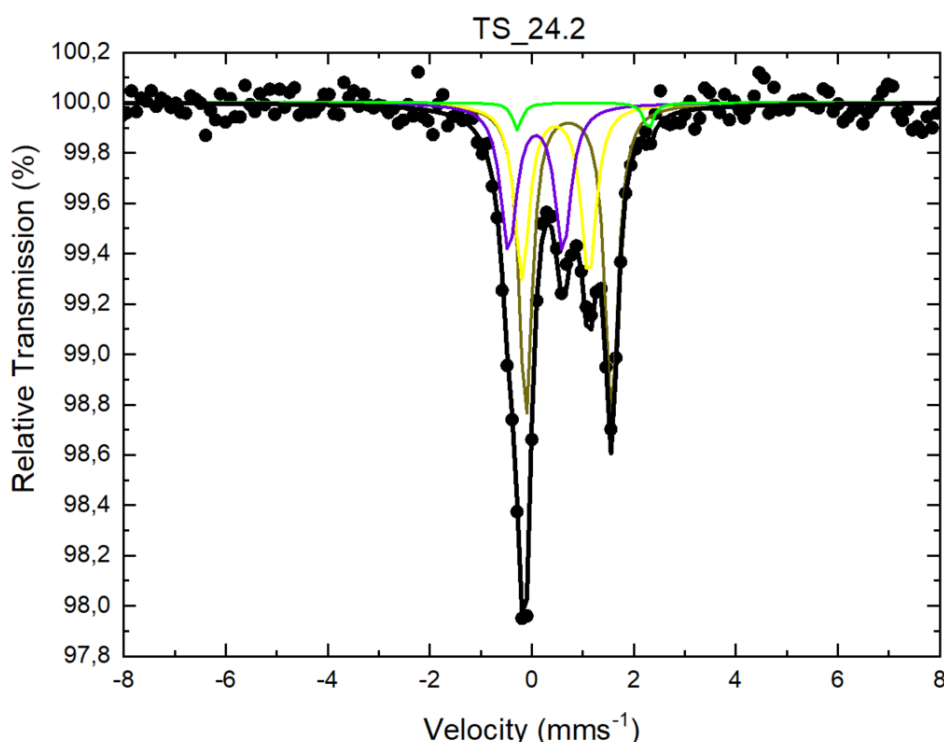
Σχήμα 4.9.3 Φάσμα Mössbauer του δείγματος TS_24.1, το οποίο συντέθηκε με την υδροθερμική μέθοδο, με ονομαστική συγκέντρωση $x_{\text{nominal}} = 0.12$, και πειραματικά μετρούμενη $x_{\text{XRD}} = 0.12$, με στοιχειομετρική ποσότητα θειουρίας (2mmol), σε θερμοκρασία ανόπτησης 200 °C για 3 ημέρες, με αντιδραστήριο $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Η ανάλυση του φάσματος γίνεται με τέσσερις παραμαγνητικές. Συγκεκριμένα, με λαδί χρώμα σχεδιάζεται η HT_Fe2+_1 , με πράσινο η HT_Fe2+_2 , με κίτρινο η HT_Fe2.5+_2 , και με μωβ η HT_Fe3.5+_1 .

Πίνακας 4.9.3 Παράμετροι φάσματος Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσαρμογή του φάσματος για το δείγμα TS_24.1.

Components	I.S. (mm/s)	HWHM (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Area (%)	Valence
HT_Fe2+_1	0.83	0.15	1.68	44	2+ (HS)
HT_Fe2+_2	1.10	0.11	2.56	3	2+ (HS)
HT_Fe2.5+_2	0.56	0.18	1.31	28	2.5+ (HS)
HT_Fe3.5+_1	0.18	0.19	1.07	25	3.5+ (HS)

Το επόμενο δείγμα από την σειρά σύνθεσης της υδροθερμικής μεθόδου που μετρήθηκε με φασματοσκοπία Mössbauer ήταν το TS_24.2. Η ονομαστική συγκέντρωση ιόντων σιδήρου στο συγκεκριμένο δείγμα ήταν $x_{\text{nominal}} = 0.15$, ενώ η πειραματικά μετρούμενη μέσω φασματοσκοπίας XRF βρέθηκε $x_{\text{XRF}} = 0.10$. Επίσης, το δείγμα TS_24.2 συντέθηκε υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες με το δείγμα TS_24.1, δηλαδή σε θερμοκρασία ανόπτησης 200°C, για 3 ημέρες με στοιχειομετρική ποσότητα θειουρίας (2mmol), με χρήση τρισθενούς σιδήρου ως αντιδραστήριο. Συγχρόνως, από το διάγραμμα του XRD, παρατηρήθηκε η intercalated φάση HT-Inter1, καθώς επίσης και

η δευτερεύουσα φάση SnS, σε αντίθεση με το δείγμα TS_24.1 που εμφάνισε επιπλέον την intercalated φάση HT-Inter2. Από το φάσμα Mössbauer δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές σε σχέση με το δείγμα TS_24.1, καθώς και σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκαν τέσσερις παραμαγνητικές συνιστώσες, όπου οι δύο είναι η HT_Fe2+_1 και η HT_Fe2+_2, οι οποίες αντιστοιχούν δισθενή ιόντα σιδήρου Fe^{2+} και σχεδιάζονται στο σχήμα 4.9.4 με λαδί και πράσινο χρώμα αντίστοιχα. Ομοίως, οι άλλες δύο συνιστώσες είναι η HT_Fe2.5+_2 (κίτρινο χρώμα) και η HT_Fe3.5_1 (μωβ χρώμα), οι οποίες αντιστοιχούν σε ιόντα ενδιάμεσων σθενών $\text{Fe}^{2.5+}$ και Fe^{3+} αντίστοιχα. Στον πίνακα 4.9.4 παρατίθενται αναλυτικά όλες οι παράμετροι Mössbauer του φάσματος για το δείγμα TS_24.2.

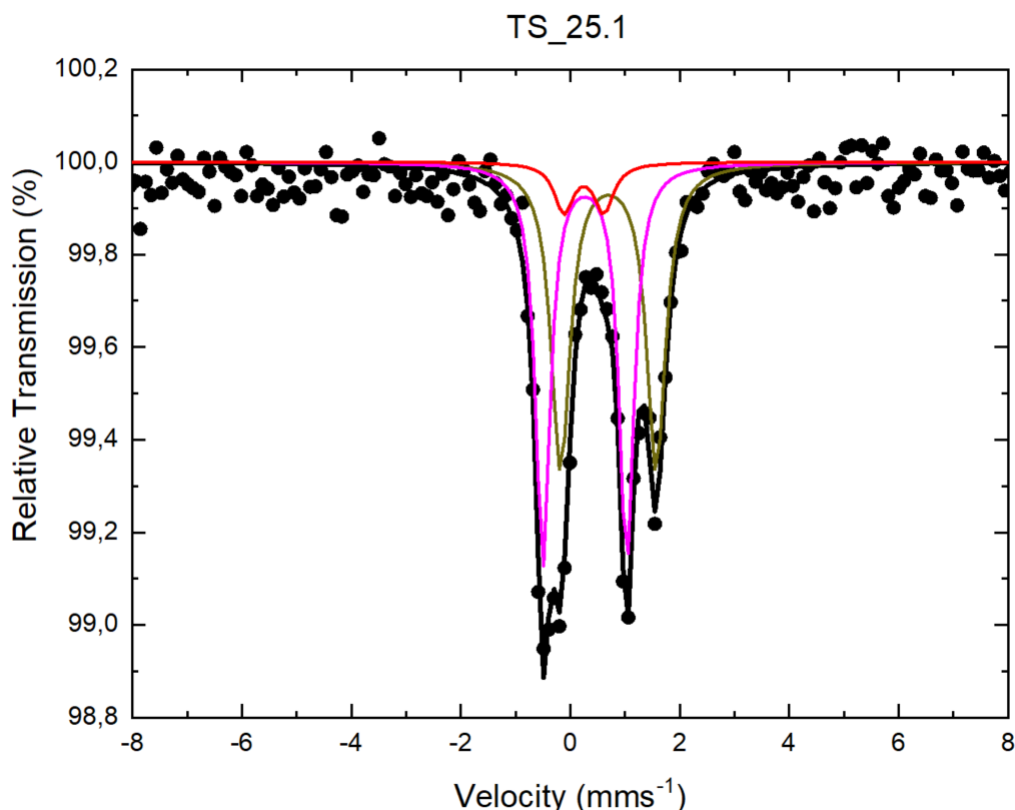


Σχήμα 4.9.4 Φάσμα Mössbauer του δείγματος TS_24.2, το οποίο συντέθηκε με την υδροθερμική μέθοδο, με ονομαστική συγκέντρωση $x_{\text{nominal}} = 0.15$, και πειραματικά μετρούμενη $x_{\text{XRD}} = 0.10$, με στοιχειομετρική ποσότητα θειουρίας (2mmol), σε θερμοκρασία ανόπτησης 200 °C για 3 ημέρες, με αντιδραστήριο $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Η ανάλυση του φάσματος γίνεται με τέσσερις παραμαγνητικές. Συγκεκριμένα, με λαδί χρώμα σχεδιάζεται η HT_Fe2+_1, με πράσινο η HT_Fe2+_2, με κίτρινο η HT_Fe2.5+_2, και με μωβ η HT_Fe3.5+_1.

Πίνακας 4.9.4 Παράμετροι Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσαρμογή του φάσματος για το δείγμα TS_24.2.

Components	I.S. (mm/s)	HWHM (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Area (%)	Valence
HT_Fe2+_1	0.83	0.15	1.68	44	2+ (HS)
HT_Fe2+_2	1.11	0.11	2.57	3	2+ (HS)
HT_Fe2.5+_2	0.57	0.18	1.31	28	2.5+ (HS)
HT_Fe3.5+_1	0.18	0.19	1.06	25	3.5+ (HS)

Στη συνέχεια, το επόμενο φάσμα Mössbauer που αναλύθηκε από την σειρά δειγμάτων σύνθεσης με υδροθερμική μέθοδο ήταν το TS_25.1. Η ονομαστική συγκέντρωση ιόντων σιδήρου καθώς επίσης και η πειραματικά μετρούμενη μέσω φασματοσκοπίας XRF ήταν 0.10. Ακόμη, το συγκεκριμένο δείγμα συντέθηκε σε θερμοκρασία 200°C για 3 ημέρες με έλλειμμα θειουρίας της τάξης του 60%, σύμφωνα με την αναλογία {Fe+Sn:S = 1:0.8}, με χρήση τρισθενούς σιδήρου ως αντιδραστήριο. Επιπλέον, από το διάγραμμα XRD παρατηρήθηκαν οι intercalated φάσεις HT_Inter1 και HT_Inter2, καθώς και η δευτερεύουσα φάση SnS. Επομένως, από την ανάλυση του φάσματος Mössbauer παρατηρήθηκαν τρεις παραμαγνητικές συνιστώσες, μια εκ των οποίων είναι η HT_Fe2+_1 που αντιστοιχεί σε ιόντα δισθενούς σιδήρου Fe²⁺ και σχεδιάζεται με λαδί χρώμα στο σχήμα 4.9.5, ενώ οι άλλες δύο είναι η HT_Fe3+_1 και η HT_Fe3+_2, οι οποίες αντιστοιχούν σε ιόντα τρισθενούς σιδήρου Fe³⁺ και σχεδιάζονται με κόκκινο και ροζ χρώμα αντίστοιχα. Στον πίνακα 4.9.5 παρατίθενται οι παράμετροι Mössbauer της ανάλυσης του φάσματος του δείγματος TS_25.1.



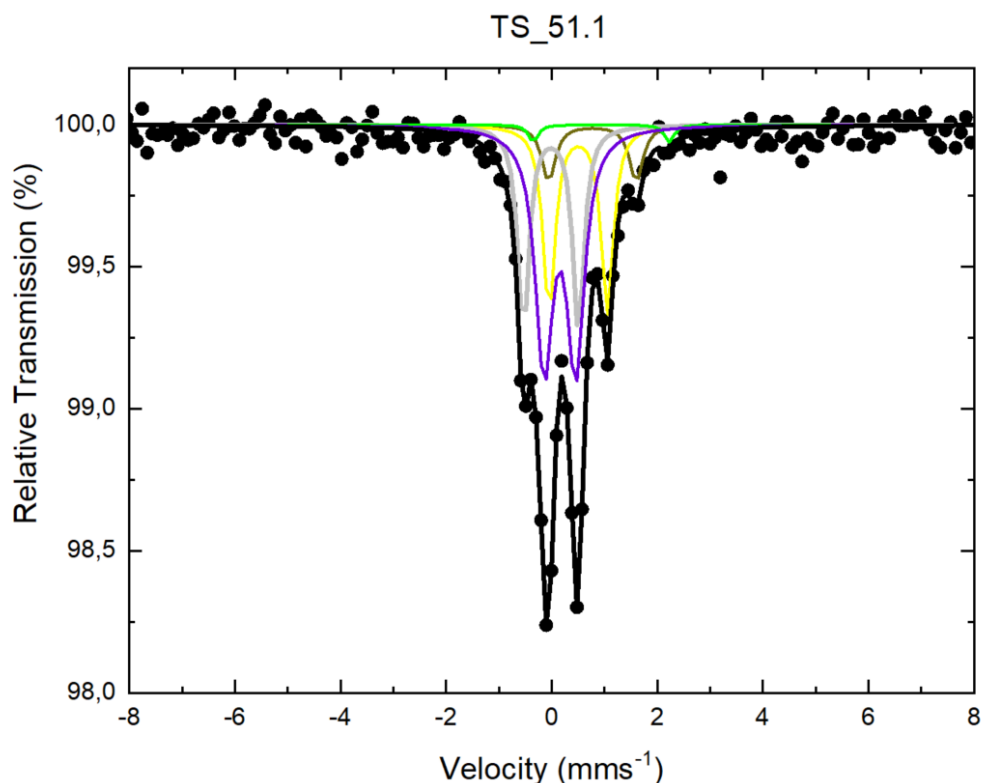
Σχήμα 4.9.5 Φάσμα Mössbauer του δείγματος TS_25.1, το οποίο συντέθηκε με την υδροθερμική μέθοδο, με ονομαστική συγκέντρωση $x_{\text{nominal}} = 0.10$, και πειραματικά μετρούμενη $x_{\text{XRD}} = 0.10$, με έλλειμμα θειουρίας κατά 60% σε σχέση με την στοιχειομετρική, σε θερμοκρασία ανόπτησης 200 °C για 3 ημέρες, με αντιδραστήριο $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Η ανάλυση του φάσματος γίνεται με τρεις παραμαγνητικές. Συγκεκριμένα, με λαδί χρώμα σχεδιάζεται η HT_Fe^{2+}_1 , με κόκκινο η HT_Fe^{3+}_1 , και με ρόζ η HT_Fe^{3+}_2 .

Πίνακας 4.9.5 Παράμετροι Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσαρμογή του φάσματος απορρόφησης για το δείγμα TS_25.1.

Components	I.S. (mm/s)	HWHM (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Area (%)	Valence
HT_Fe2+_1	0.80	0.21	1.75	46	2+ (HS)
HT_Fe3+_1	0.35	0.21	0.73	7	3+ (HS)
HT_Fe3+_2	0.37	0.16	1.53	47	3+ (HS)

Τέλος, το δείγμα TS_51.1 ήταν το τελευταίο δείγμα της σειράς δειγμάτων σύνθεσης μέσω υδροθερμικής μεθόδου, που μετρήθηκε με την φασματοσκοπία Mössbauer. Το δείγμα TS_51.1 συντέθηκε με ονομαστική συγκέντρωση ιόντων σιδήρου $x_{\text{nominal}} = 0.15$, ενώ η πειραματικά μετρούμενη μέσω φασματοσκοπίας XRF βρέθηκε ίση $x_{\text{XRF}} = 0.12$. Ακόμη, όσο αφορά τις συνθήκες σύνθεσης του δείγματος, αυτές ήταν 180°C για 1 ημέρα με περίσσεια θειουρίας 50% σε σχέση με την στοιχειομετρική, σύμφωνα με την αναλογία $\{\text{Fe}+\text{Sn}:\text{S} = 1:3\}$, με χρήση αντιδραστηρίου τρισθενούς σιδήρου. Παράλληλα, από το διάγραμμα XRD παρατηρήθηκε μόνο η intercalated φάση HT-

Inter2. Στο φάσμα Mössbauer του δείγματος TS_51.1 διακρίνονται πέντε παραμαγνητικές συνιστώσες. Οι δύο πρώτες αποδίδονται στην HT_Fe2+_1 (λαδί) και στην HT_Fe2+_2 (πράσινο), ενώ η τρίτη συνιστώσα αντιστοιχεί στην HT_Fe2.5+_2 (κίτρινη). Η τέταρτη συνιστώσα αντιστοιχεί στην HT_Fe3.5+_1 (μωβ), ενώ η πέμπτη αποδίδεται στην HT_Fe4+_1 (γκρί), της οποίας οι παράμετροι είναι χαρακτηριστικές της παρουσίας ιόντων τετρασθενούς σιδήρου Fe⁴⁺. Στον πίνακα 4.9.6 παρατίθενται όλες οι παράμετροι Mössbauer του φάσματος για το δείγμα TS_51.1.



Σχήμα 4.9.6 Φάσμα Mössbauer του δείγματος TS_51.1 ($x_{\text{nominal}} = 0.15$, $x_{\text{XRF}} = 0.12$) με συνθήκες σύνθεσης 180°C για 1 ημέρα, με περίσσεια θειουρίας κατά 60% σε σχέση με την στοιχειομετρική, με αντιδραστήριο FeCl₃ 6H₂O. Η ανάλυση του φάσματος έγινε με πέντε παραμαγνητικές συνιστώσες, τις HT_Fe2+_1 (λαδί) και HT_Fe2+_2 (πράσινο) οι οποίες αντιστοιχούν σε ιόντα δισθενούς σιδήρου, την HT_Fe2.5+_2 (κίτρινο) που αντιστοιχεί σε ιόντα ενδιάμεσου σθένους 2.5+, την HT_Fe3.5+_1 (μωβ) που αντιστοιχούν σε ιόντα σιδήρου ενδιάμεσου σθένους 3.5+ και την HT_Fe4+_1 (γκρί) που αντιστοιχεί σε ιόντα τετρασθενούς σιδήρου.

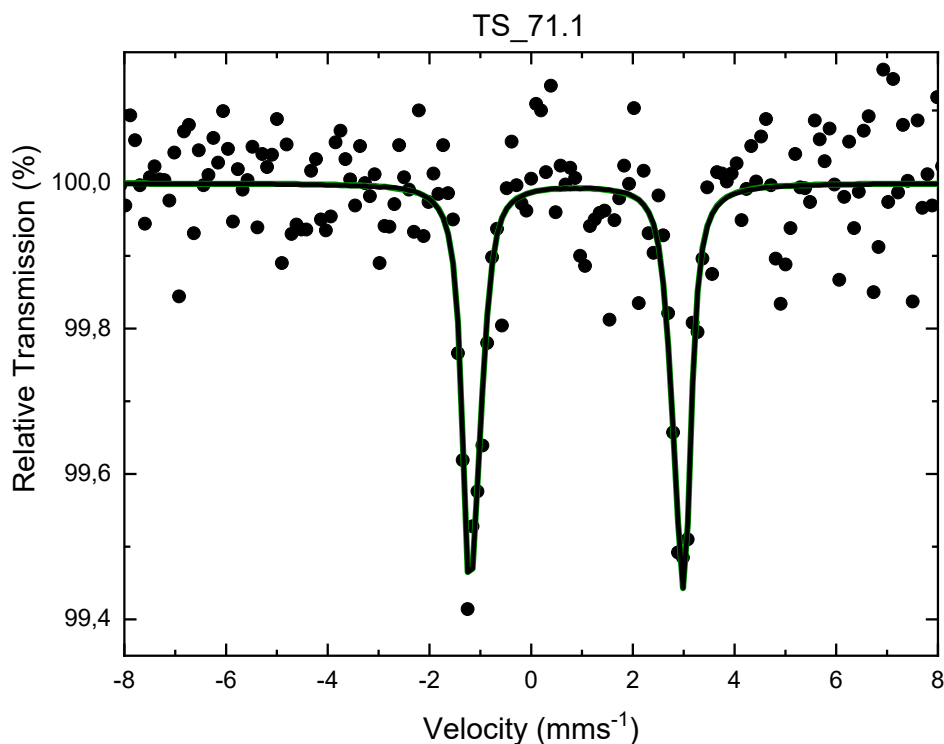
Πίνακας 4.9.6 Παράμετροι Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσαρμογή του φάσματος για το δείγμα TS_51.1.

Components	I.S. (mm/s)	HWHM (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Area (%)	Valence
HT_Fe2+_1	0.88	0.15	1.66	8	2+ (HS)
HT_Fe2+_2	1.05	0.11	2.57	2	2+ (HS)
HT_Fe2.5+_2	0.61	0.14	1.10	23	2.5+ (HS)
HT_Fe3.5+_1	0.26	0.20	0.60	43	3.5+ (HS)
HT_Fe4+_1	0.09	0.13	1.05	24	4+ (HS)

4.10 Ανάλυση φασματοσκοπίας Mössbauer για τα δείγματα Σύνθεσης Στερεάς Κατάσταση υπό ροή αερίου Ar

Σε αυτή την παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar. Αρχικά, μελετήθηκε το δείγμα TS_71.1 το οποίο συντέθηκε με ονομαστική συγκέντρωση σιδήρου $x_{\text{nominal}} = 0.05$, καθώς επίσης η πειραματικά μετρούμενη συγκέντρωση μέσω XRF βρέθηκε ίση με $x_{\text{XRF}} = 0.05$. Η θερμοκρασία ανόπτησης του δείγματος ήταν στους 280°C για 3 ώρες, με περίσσεια θειουρίας 50% σε σχέση με την στοιχειομετρική, σύμφωνα με την αναλογία {Fe+Sn:S = 1:3}. Ακόμη, για την σύνθεση του συγκεκριμένου δείγματος χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήριο Fe^{2+} , ενώ από το διάγραμμα XRD, παρατηρήθηκε ως κύρια φάση, η δομή τύπου SnS_2 .

Για το φάσμα απορρόφησης (σχήμα 4.10.1) του δείγματος TS_71.1, η ανάλυση έγινε με μια παραμαγνητική συνιστώσα, την SS_Ar_Fe2+_1 η οποία σχεδιάζεται με πράσινο χρώμα, με παραμέτρους που αντιστοιχούν σε ιόντα δισθενή σιδήρου Fe^{2+} υψηλού σπιν ($S=2$). Ειδικότερα, από τον πίνακα 4.10.1 στον οποίο παρατίθενται αναλυτικά όλοι οι παράμετροι Mössbauer του φάσματος, παρατηρείται ότι ο τετραπολικός διαχωρισμός (QS) της συνιστώσας αυτής, είναι αρκετά μεγάλος, της τάξης του $\text{QS} = 4.20 \text{ mm/s}$, γεγονός που υποδεικνύει τον πολύ υψηλό ιοντικό χαρακτήρα, καθώς και την υψηλή ασυμμετρία στην κατανομή φορτίου πρώτων γειτόνων ιόντων S^{2-} για αυτά τα ιόντα Fe^{2+} .



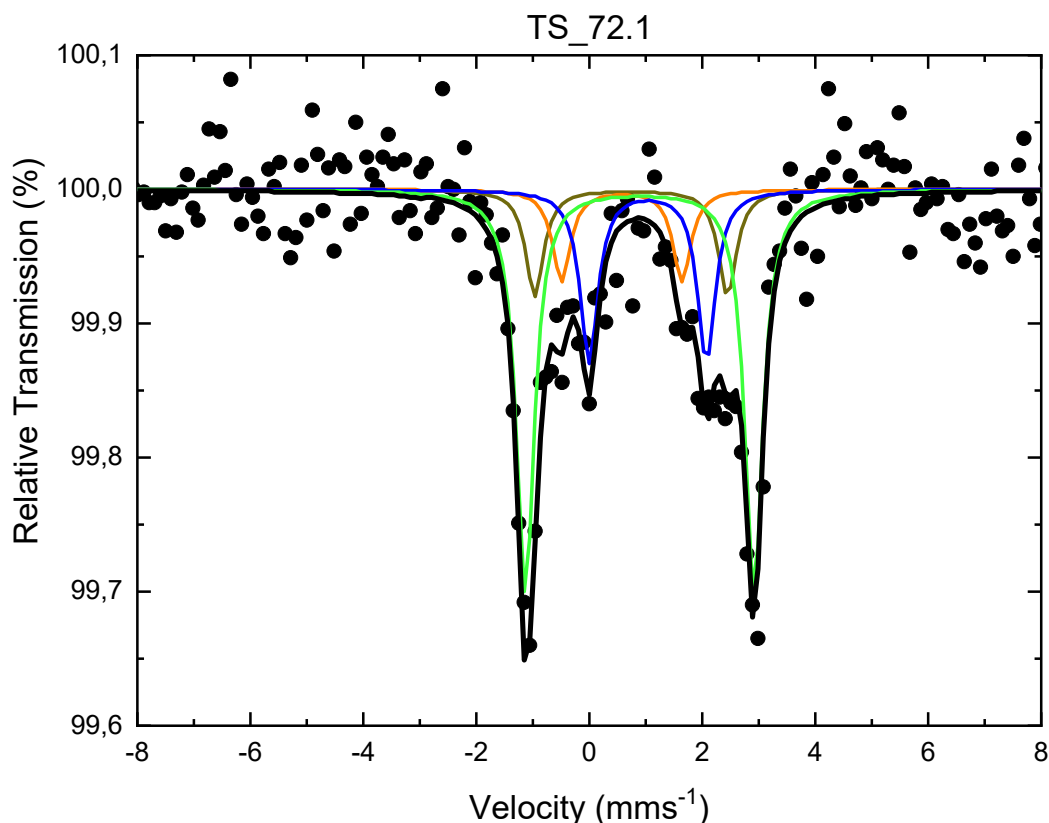
Σχήμα 4.10.1 Φάσμα Mössbauer δείγματος TS_71.1 ($x_{\text{XRF}} = 0.05$). Με πράσινο χρώμα σχεδιάζεται η συνιστώσα SS_Ar_Fe2+_1 που αντιστοιχεί σε ιόντα δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} με υψηλό ιοντικό χαρακτήρα.

Πίνακας 4.10.1 Παράμετροι Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσαρμογή του φάσματος για το δείγμα TS_71.1 ($x_{\text{XRF}} = 0.05$).

Components	I.S. (mm/s)	HWHM (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Area (%)	Valence
SS_Ar_Fe2+_1	1.00	0.14	4.20	100	2+ (HS)

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η μελέτη του φάσματος Mössbauer για το δείγμα TS_72.1, το οποίο συντέθηκε εξίσου με την μέθοδο στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, με ονομαστική συγκέντρωση $x_{\text{nominal}} = 0.15$ και πειραματική συγκέντρωση $x_{\text{XRF}} = 0.13$. Οι συνθήκες σύνθεσης παρέμειναν οι ίδιες, με ανόπτηση σε θερμοκρασία 280°C για 3 ώρες, και περίσσεια θειουρίας 50% σε σχέση με την στοιχειομετρική, σύμφωνα με την αναλογία $\{\text{Fe}+\text{Sn}:\text{S} = 1:3\}$. Επίσης, όπως και προηγουμένως η σύνθεση έγινε με χρήση αντιδραστηρίου $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ακολούθως, από την ανάλυση του φάσματος για το συγκεκριμένο δείγμα, παρατηρήθηκε αλλαγή σε σχέση με το δείγμα TS_71.1 ($x_{\text{XRF}} = 0.05$). Συγκεκριμένα, η ανάλυση αυτού του φάσματος Mössbauer έγινε με τέσσερις παραμαγνητικές συνιστώσες, εκ των οποίων οι τρεις αντιστοιχούν σε περιβάλλοντα ιόντων δισθενούς σιδήρου, ενώ η τέταρτη συνιστώσα αντιστοιχεί σε περιβάλλον ιόντων σιδήρου ενδιάμεσου σθένους $2.5+$. Στο σχήμα 4.10.2 σχεδιάζεται με πράσινο χρώμα η SS_Ar_Fe2+_1, με λαδί χρώμα η SS_Ar_Fe2+_2, με μπλε χρώμα η SS_Ar_Fe2+_3, ενώ με πορτοκαλί χρώμα σχεδιάζεται η συνιστώσα SS_Ar_Fe2.5+_1. Αναλυτικότερα, όπως φαίνεται και στον πίνακα 4.10.2, όπου παρατίθενται όλες οι παράμετροι Mössbauer των συνιστωσών, παρατηρείται ότι οι

τιμές των τετραπολικών διαχωρισμών για τις συνιστώσες SS_Ar_Fe2+_1 και SS_Ar_Fe2+_2 είναι αρκετά υψηλές, γεγονός που υποδεικνύει τον υψηλό ιοντικό χαρακτήρα και την υψηλή ασυμμετρία στην κατανομή φορτίου για τα ιόντα Fe^{2+} .



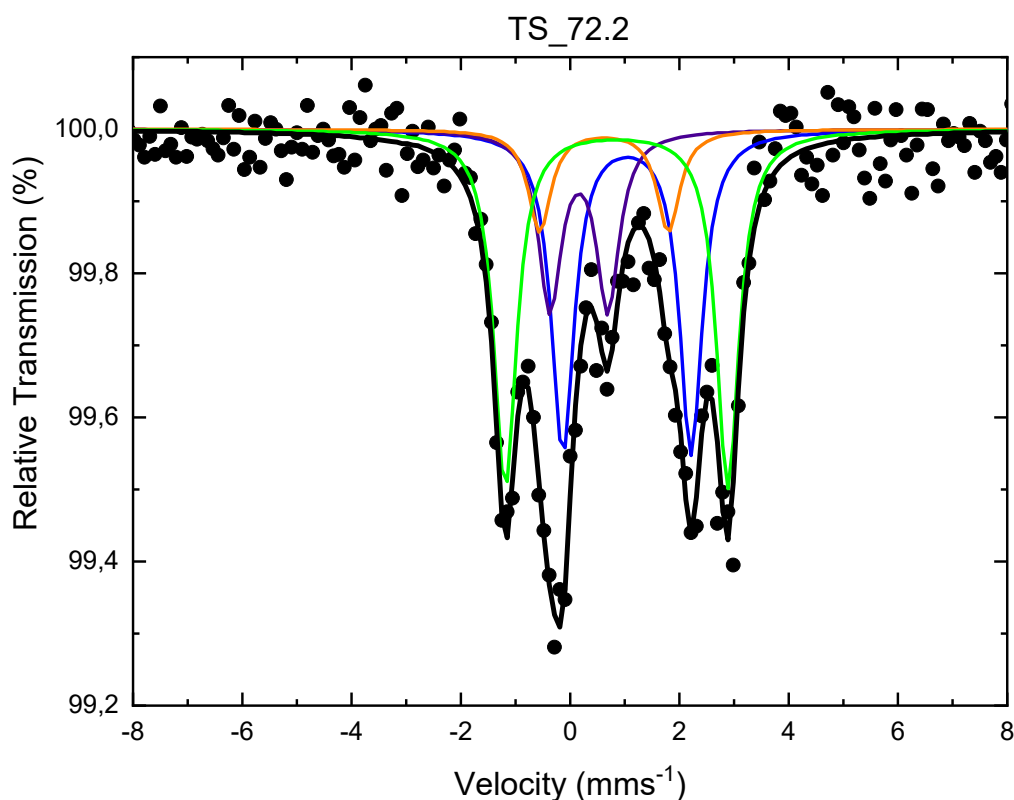
Σχήμα 4.10.2 Φάσμα Mössbauer του δείγματος TS_72.1 ($x_{\text{XRF}} = 0.13$). Η ανάλυση του φάσματος γίνεται με τέσσερις παραμαγνητικές συνιστώσες, τρεις εκ των οποίων αντιστοιχούν σε ιόντα δισθενούς σθένους Fe^{2+} , και μια που αντιστοιχεί σε ιόντα με ενδιάμεσο σθένος $\text{Fe}^{2.5+}$. Έτσι, με πράσινο χρώμα σχεδιάζεται η SS_Ar_Fe2+_1, με λαδί χρώμα η SS_Ar_Fe2+_2, με μπλέ χρώμα η SS_Ar_Fe2+_3 και με πορτοκαλί χρώμα η SS_Ar_Fe2.5+_1.

Πίνακας 4.10.2 Παράμετροι φάσματος απορρόφησης για το δείγμα TS_72.1

Components	I.S. (mm/s)	HWHM (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Area (%)	Valence
SS_Ar_Fe2+_1	1.00	0.19	4.05	52	2+ (HS)
SS_Ar_Fe2+_2	0.85	0.19	3.41	14	2+ (HS)
SS_Ar_Fe2+_3	1.14	0.19	2.08	22	2+ (HS)
SS_Ar_Fe2.5+_1	0.68	0.19	2.13	12	2.5+ (HS)

Έπειτα, το επόμενο δείγμα της σειράς σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, που μελετήθηκε με την φασματοσκοπία Mössbauer ήταν το TS_72.2. Το συγκεκριμένο δείγμα συντέθηκε με ονομαστική συγκέντρωση $x_{\text{nominal}} = 0.25$, ενώ η πειραματικά μετρούμενη συγκέντρωση μέσω φασματοσκοπίας XRF βρέθηκε $x_{\text{XRF}} = 0.15$. Η ανόπτηση έγινε σε θερμοκρασία 280°C για 3 ώρες, με περίσσεια θειουρίας

50% σε σχέση με την στοιχειομετρική, σε συμφωνία με την αναλογία $\{\text{Fe}+\text{Sn}:\text{S} = 1:3\}$. με χρήση αντιδραστηρίου $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Συγχρόνως, όπως και στα προηγούμενα δείγματα παρατηρήθηκε ως μοναδική φάση η δομή τύπου SnS_2 . Όπως και στο δείγμα TS_72.1 ($x_{\text{XRF}} = 0.13$), η ανάλυση του φάσματος απορρόφησης έγινε με την χρήση τεσσάρων παραμαγνητικών συνιστωσών. Ωστόσο, οι μεταβολές που παρατηρήθηκαν στις παραμέτρους αυτών των συνιστωσών υποδηλώνουν κάποιες διαφοροποιήσεις στο χημικό περιβάλλον των ιόντων σιδήρου. Ειδικότερα, η SS_Ar_Fe2+_1 (πράσινο χρώμα) η οποία χαρακτηρίζεται από τον ιδιαίτερα υψηλό τετραπολικό διαχωρισμό της ($QS = 4.07\text{mm/s}$) διατηρήθηκε, όπως και οι SS_Ar_Fe2+_3 (μπλε χρώμα) και SS_Ar_Fe2.5+_1 (πορτοκαλί χρώμα). Επιπλέον, από την ανάλυση του φάσματος, βρέθηκε ότι η τέταρτη συνιστώσα SS_Ar_Fe3.5+_1 (μωβ χρώμα) αντιστοιχεί σε ιόντα ενδιάμεσου σθένους σιδήρου $\text{Fe}^{3.5+}$. Επομένως, φαίνεται ότι η αύξηση του ποσοστού των ιόντων σιδήρου κατά την σύνθεση στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar προκαλεί μεταβολές στις ηλεκτρονιακές τους ιδιότητες, καθώς μεταβάλλεται το χημικό περιβάλλον των ιόντων αυτών.



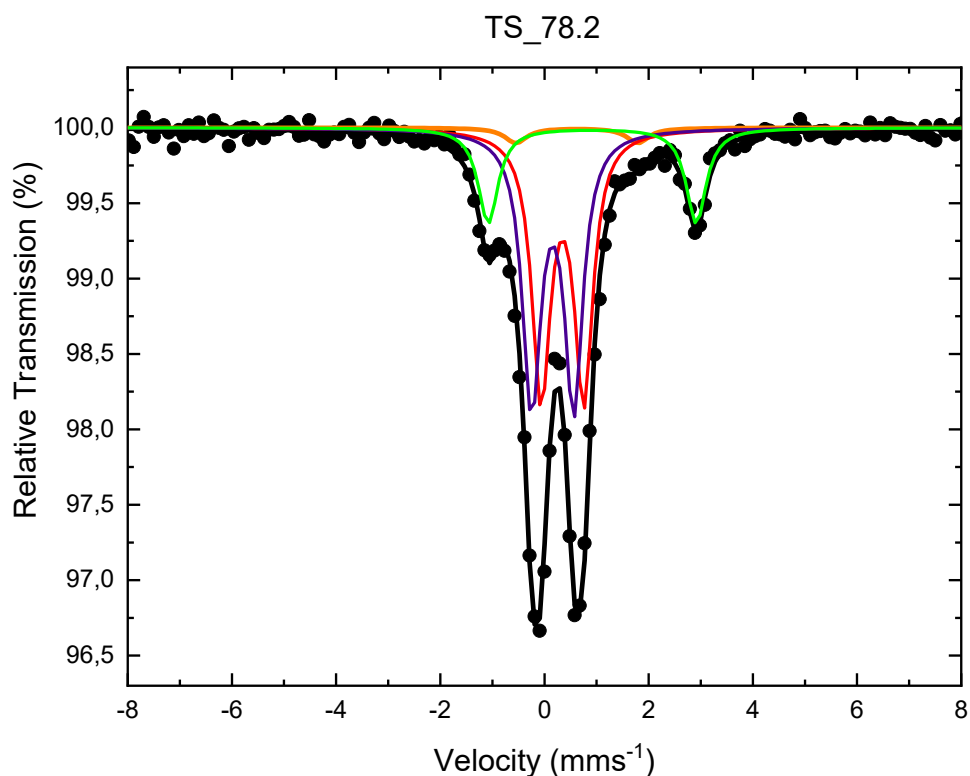
Σχήμα 4.10.3 Φάσμα Mössbauer του δείγματος TS_72.2 ($x_{\text{XRF}} = 0.15$). Η ανάλυση του φάσματος έγινε με χρήση τεσσάρων παραμαγνητικών συνιστωσών. Με πράσινο χρώμα σχεδιάζεται η SS_Ar_Fe2+_1, με μπλε η SS_Ar_Fe2+_3 που αντιστοιχούν σε ιόντα Fe^{2+} , με πορτοκαλί χρώμα συμβολίζεται η SS_Ar_Fe2.5+_1 που αντιστοιχεί σε ιόντα με ενδιάμεσο σθένος $\text{Fe}^{2.5+}$ και με μωβ χρώμα συμβολίζεται η SS_Ar_Fe3.5+_1 που αντιστοιχεί σε ιόντα ενδιάμεσου σθένους $\text{Fe}^{3.5+}$.

Πίνακας 4.10.3 Παράμετροι Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσαρμογή του φάσματος για το δείγμα TS_72.2 ($x_{\text{XRF}} = 0.15$).

Components	I.S. (mm/s)	HWHM (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Area (%)	Valence
SS_Ar_Fe2+_1	0.95	0.25	4.07	37	2+ (HS)
SS_Ar_Fe2+_3	1.15	0.25	2.35	34	2+ (HS)
SS_Ar_Fe2.5+_1	0.73	0.25	2.36	11	2.5+ (HS)
SS_Ar_Fe3.5+_1	0.27	0.25	1.06	18	3.5+ (HS)

Το τελευταίο δείγμα της σειράς σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar που μετρήθηκε με την φασματοσκοπία Mössbauer ήταν το TS_78.2. Η ονομαστική συγκέντρωση ιόντων σιδήρου του δείγματος ήταν $x_{\text{nominal}} = 0.58$, ενώ η φασματοσκοπία XRF έδειξε ότι η πειραματική συγκέντρωση ισούται $x_{\text{XRF}} = 0.30$. Όσο αφορά τις συνθήκες σύνθεσης, παρέμειναν ίδιες, καθώς η ανόπτηση έγινε σε θερμοκρασία 280°C για 3 ώρες, με περίσσεια θειουρίας 50% σε σχέση με την στοιχειομετρική, σε συμφωνία με την αναλογία {Fe+Sn:S = 1:3}. Όπως και προηγουμένως, η σύνθεση έγινε με χρήση αντιδραστηρίου Fe^{2+} .

Η ανάλυση του φάσματος Mössbauer (σχήμα 4.10.4) έγινε με τέσσερις παραμαγνητικές συνιστώσες, ενώ παρατηρήθηκαν μικρές αλλαγές στις παραμέτρους τους σε σχέση με τα προηγούμενα φάσματα Mössbauer των δειγμάτων με μικρότερο ποσοστό ιόντων αλλά και εμφάνιση μιας νέας συνιστώσας. Αναλυτικότερα, η SS_Ar_Fe2+_1 (πράσινο χρώμα), η SS_Ar_Fe2.5+_1 (πορτοκαλί χρώμα) και η SS_Ar_Fe3.5+_1 (μωβ χρώμα) διατηρήθηκαν σε σύγκριση με τα προηγούμενα δείγματα, υποδεικνύοντας ότι τα αντίστοιχα ιόντα σιδήρου παρέμειναν στο ίδιο χημικό περιβάλλον. Εμφανίζεται όμως επιπλέον η συνιστώσα SS_Ar_Fe3+_1 (κόκκινο χρώμα) που αντιστοιχεί σε ιόντα τρισθενούς σιδήρου Fe^{3+} , γεγονός που υποδηλώνει την διαφοροποίηση στο χημικό και ηλεκτρονιακό περιβάλλον των ιόντων σιδήρου ως συνάρτηση της περεταίρω αύξησης της συγκέντρωσης τους στο υλικό.



Σχήμα 4.10.4 Φάσμα Mössbauer του δείγματος TS_78.2 ($x_{\text{XRF}} = 0.30$). Η ανάλυση του φάσματος έγινε με χρήση τεσσάρων παραμαγνητικών συνιστωσών. Ειδικότερα, με πράσινο χρώμα σχεδιάζεται η SS_Ar_Fe2+_1 που αντιστοιχεί σε ιόντα Fe^{2+} , με πορτοκαλί χρώμα η συνιστώσα SS_Ar_Fe2.5+_1 που αντιστοιχεί σε ιόντα με ενδιάμεσο σθένος $\text{Fe}^{2.5+}$, με μωβ χρώμα η συνιστώσα SS_Ar_Fe3+_1 που αντιστοιχεί σε ιόντα ενδιάμεσου σθένους $\text{Fe}^{3.5+}$, ενώ η συνιστώσα SS_Ar_Fe3+_1 σχεδιάζεται με κόκκινο χρώμα και αντιστοιχεί σε ιόντα Fe^{3+} .

Πίνακας 4.10.4 Παράμετροι Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσαρμογή του φάσματος για το δείγμα TS_78.2 ($x_{\text{XRF}} = 0.30$).

Components	I.S. (mm/s)	HWHM (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Area (%)	Valence
SS_Ar_Fe2+_1	1.02	0.23	3.99	16	2+ (HS)
SS_Ar_Fe2.5+_1	0.73	0.25	2.34	3	2.5+ (HS)
SS_Ar_Fe3+_1	0.45	0.21	0.82	40	3+ (HS)
SS_Ar_Fe3.5+_1	0.26	0.21	0.81	41	3.5+ (HS)

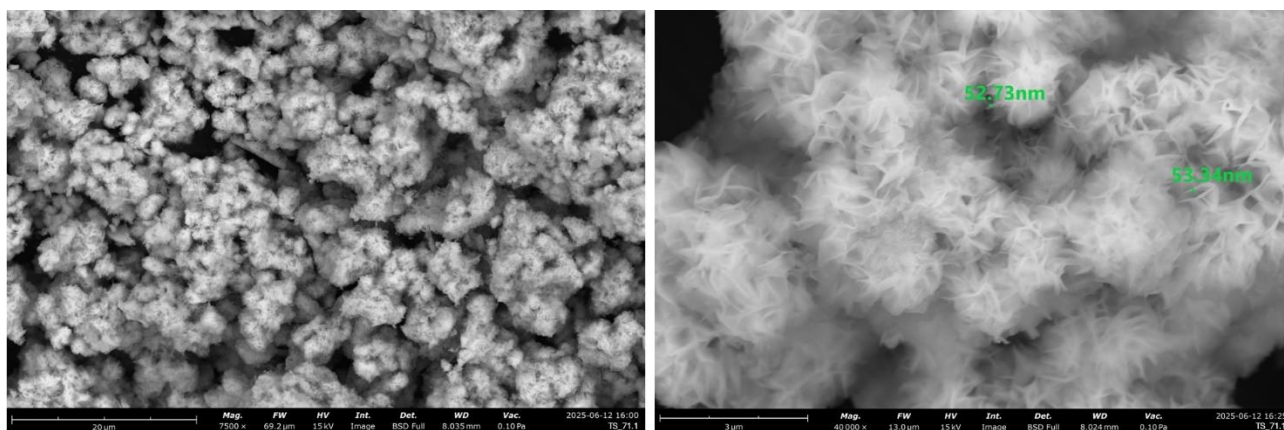
4.11 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM

Για την διερεύνηση της μορφολογίας των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) σε ορισμένα αντιπροσωπευτικά δείγματα. Η τεχνική αυτή επιλέχθηκε διότι επιτρέπει την άμεση παρατήρηση των επιφανειακών χαρακτηριστικών του υλικού, καθώς επίσης παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία και τις διαστάσεις των κρυστάλλων του με ανάλυση που μπορεί να φτάσει σε ειδικές περιπτώσεις έως και μερικά nm ή κλάσματα του nm.

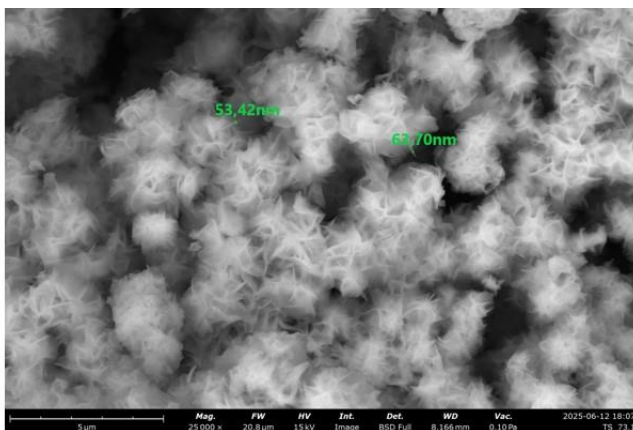
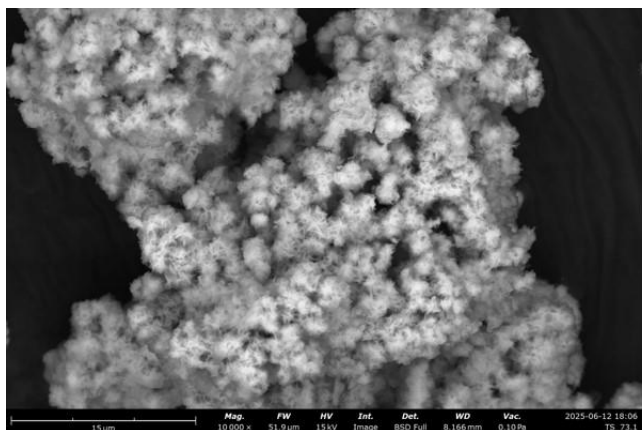
Η ανάλυση στα δείγματα της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε με ευκρίνεια της τάξης των 300nm, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις έγινε με ευκρίνεια 3μm, καθώς λόγω των ορίων ανάλυσης δεν ήταν δυνατή η εξέταση σε μικρότερες κλίμακες. Επιπλέον, η στοιχειακή σύσταση των δειγμάτων ελέγχθηκε μέσω της ενσωματωμένης φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς ακτινών X (EDS), όπου επιβεβαιώθηκε η παρουσία μόνο των αναμενόμενων στοιχείων, χωρίς επιπρόσθετες προσμίξεις.

Ειδικότερα, όσο αφορά την υδροθερμική σύνθεση αναλύθηκαν τα δείγματα TS_24.1 και TS_51.1, καθώς επίσης και τα δείγματα TS_71.1, TS_72.1 TS_72.2 και TS_73.1, τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο στερεάς κατάστασης με ροή Ar. Γενικότερα, σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε η αναμενόμενη φυλλοειδής μορφολογία, σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές [9].

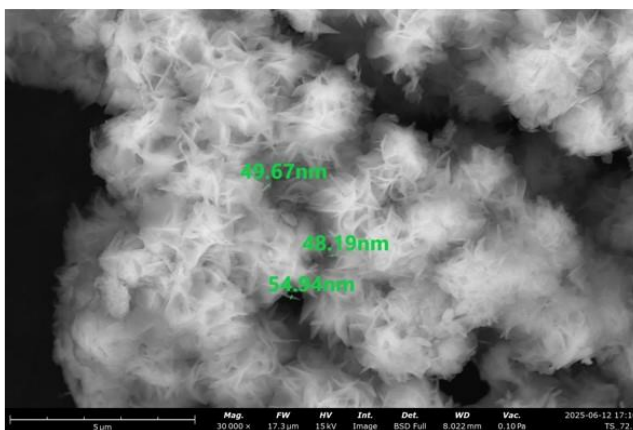
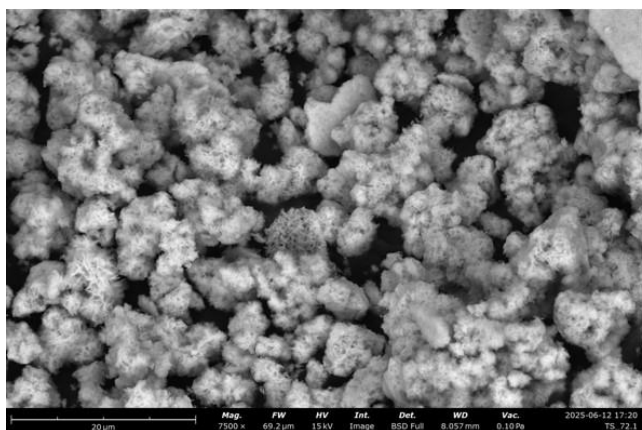
Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα TS_71.1 (σχήμα 4.11.1) παρουσίασε δομή τύπου nanoflower, στην οποία τα φύλλα, αποτελούμενα από έναν αριθμό στρωμάτων $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, στοιβάζονται το ένα σε σχέση με το άλλο σε διαμορφώσεις που παραπέμπουν σε μορφή πετάλων λουλουδιών, με μέσο πάχος (thickness) περίπου 51 nm. Αντίστοιχα, οι εικόνες SEM για τα δείγματα TS_73.1, TS_72.1 και TS_72.2 που παρουσιάζονται στα σχήματα 4.11.2, 4.11.3 και 4.11.4 αντίστοιχα, δείχνουν ότι και τα δείγματα αυτά εμφάνισαν παρόμοια μορφολογικά χαρακτηριστικά, όπου το μέσω πάχος των φύλλων βρέθηκε προσεγγιστικά 52 nm, 55 nm και 80 nm, αντίστοιχα.



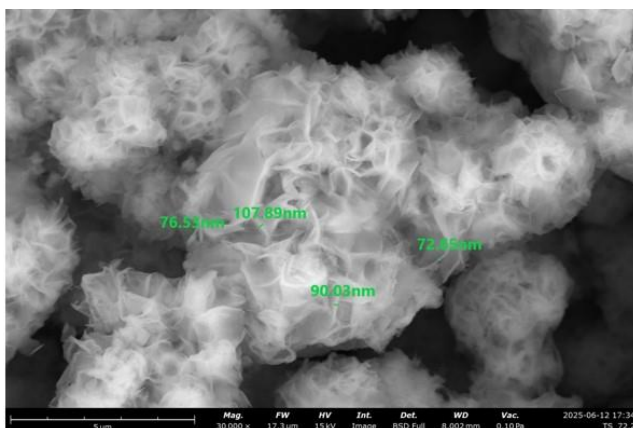
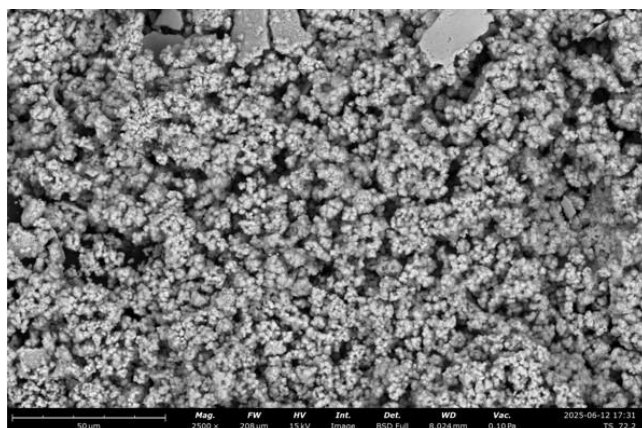
Σχήμα 4.11.1 Εικόνες SEM για το δείγμα σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, TS_71.1 ($x_{\text{nominal}} = 5\%$, $x_{\text{XRF}} = 5\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar). Η σύνθεση έγινε με χρήση αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).



Σχήμα 4.11.2 Εικόνες SEM για το δείγμα σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, TS_73.1 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$, $x_{\text{XRF}} = 9\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar). Η σύνθεση έγινε με χρήση αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).



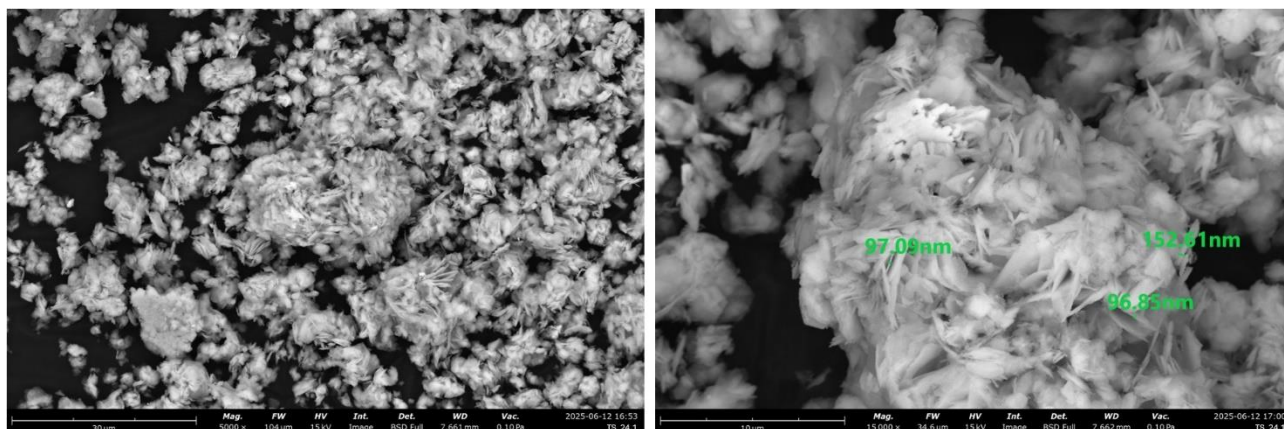
Σχήμα 4.11.3 Εικόνες SEM για το δείγμα σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, TS_72.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, $x_{\text{XRF}} = 13\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar). Η σύνθεση έγινε με χρήση αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).



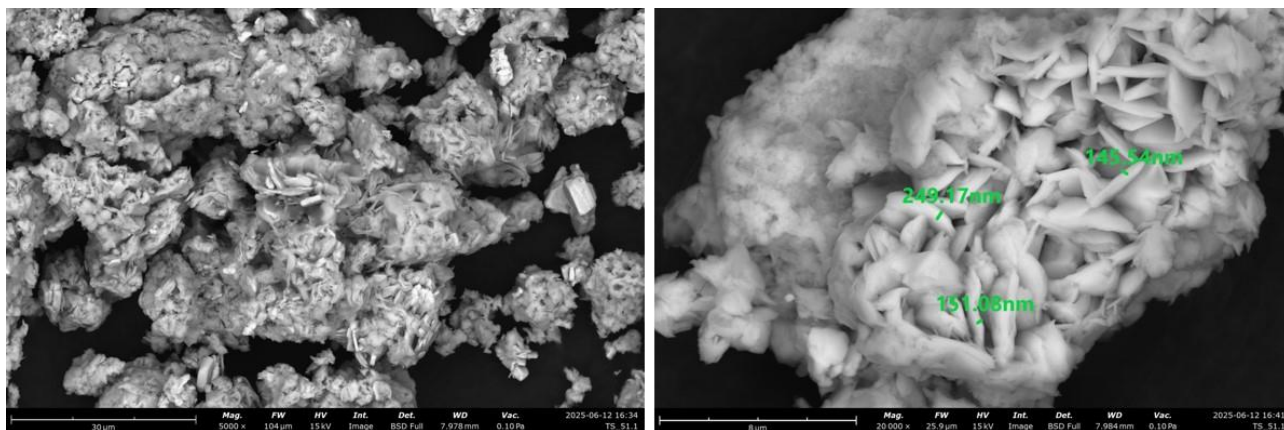
Σχήμα 4.11.4 Εικόνες SEM για το δείγμα σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, TS_72.2 ($x_{\text{nominal}} = 25\%$, $x_{\text{XRF}} = 15\%$, 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar). Η σύνθεση έγινε με χρήση αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Το δείγμα TS_51.1 (σχήμα 4.11.6) με συγκέντρωση x_{nominal} 15% και x_{XRF} 12% παρουσίασε επίσης φυλλόμορφη δομή, με την διαφορά ότι αποτελούνταν κυρίως από nanoflakes, δηλαδή τα φύλλα $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ στοιβάζονται το ένα σε σχέση με το άλλο σε διαμορφώσεις που παραπέμπουν σε φλούδες κατανεμημένες με τυχαίο προσανατολισμό. Το μέσο πάχος των φύλλων στο δείγμα αυτό βρέθηκε μεγαλύτερο σε σχέση με τα δείγματα που παρουσιάζουν δομή nanoflowers, δηλαδή περίπου στα 222 nm, αφού τα φύλλα είχαν την τάση να στοιβάζονται και να δημιουργούν μεγαλύτερα στρώματα. Παρόμοια μορφολογία με το δείγμα TS_51.1 παρατηρήθηκε και στο δείγμα TS_24.1 (σχήμα 4.11.5) με συγκέντρωση x_{nominal} 12% και x_{XRF} 12%, όπου το μέσο πάχος των φύλλων βρέθηκε περίπου 114 nm.

Το γενικό συμπέρασμα που προκύπτει από τις αναλύσεις των εικόνων SEM ότι τα δείγματα που συντέθηκαν με την μέθοδο στερεάς κατάστασης με ροή αερίου Ar φαίνεται να διαθέτουν φύλλα με μικρότερο πάχος σε σχέση με τα δείγματα της υδροθερμικής σύνθεσης, γεγονός που φαίνεται επηρεάζει και την σχετική κατανομή τους στο χώρο, νανολουλούδια σε σχέση με νανοφλούδες, μιας και τα λεπτότερα φύλλα έχουν την ικανότητα να διαμορφώνουν πιο εκλεπτυσμένες δομές σε σχέση με τα πιο χοντρά φύλλα. Η διαπίστωση αυτή αντικατοπτρίζει επίσης και την εσωτερική κρυσταλλική δομή των στρωμάτων των φύλλων σε κάθε κατηγορία δειγμάτων. Συγκεκριμένα, από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD γίνεται σαφές ότι στα δείγματα της υδροθερμικής σύνθεσης η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων στο εσωτερικό των φύλλων είναι αρκετά μεγαλύτερη από την αντίστοιχα απόσταση για τα δείγματα της σύνθεσης στερεάς κατάστασης, ενώ διαφοροποιείται και η γενική κρυσταλλική δομή όσον αφορά την επιστοίβαση των φύλλων. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι τα δείγματα της υδροθερμικής σύνθεσης διαθέτουν κρυσταλλική δομή παρεμβολής ιόντων ή μορίων (intercalated) μεταξύ των στρωμάτων, ενώ τα δείγματα σύνθεσης στερεάς κατάστασης ακολουθούν την τυπική δομή της φάσης SnS_2 .



Σχήμα 4.11.5 Εικόνες SEM για το δείγμα υδροθερμικής σύνθεσης TS_24.1 (x_{nominal} = 12%, x_{XRF} = 12%, 200°C για 3 ημέρες, με στοιχειομετρική thiourea). Η σύνθεση έγινε με χρήση αντιδραστηρίου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

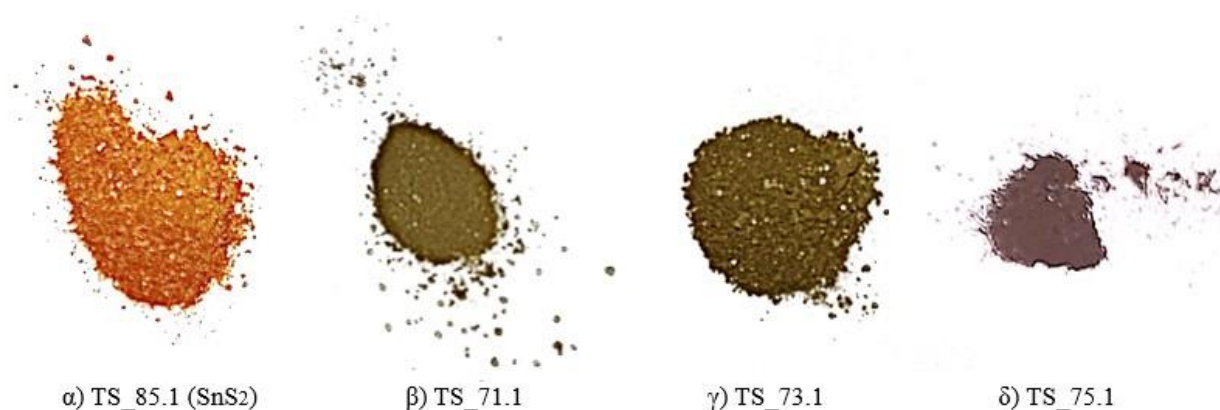


Σχήμα 4.11.6 Εικόνες SEM για το δείγμα υδροθερμικής σύνθεσης TS_51.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, $x_{\text{XRF}} = 12\%$, 180°C για 1 ημέρα, με αυξημένη κατά 50% thiourea). Η σύνθεση έγινε με χρήση αντιδραστηρίου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

Κεφάλαιο 5. Συζήτηση αποτελεσμάτων

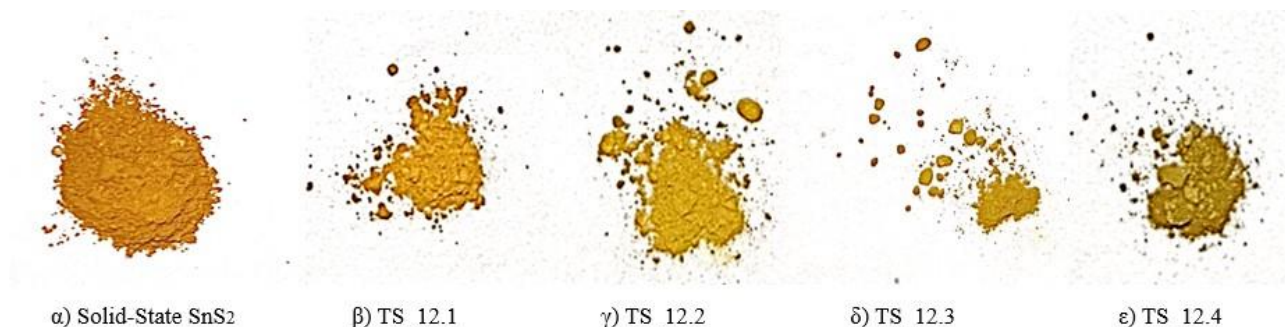
5.1 Εξωτερικά οπτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$

Μια πρώτη σημαντική παρατήρηση κατά ως αποτέλεσμα της σύνθεσης των ενώσεων $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ ήταν η μεταβολή των εξωτερικών οπτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων. Όσο αφορά το χρώμα των δειγμάτων, το καθαρό SnS_2 που συντέθηκε με τη μέθοδο της στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar εμφάνισε κίτρινη - πορτοκαλί απόχρωση. Παρατηρήθηκε ότι, με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ιόντα Fe, το χρώμα των δειγμάτων μεταβλήθηκε σταδιακά προς σκούρο πράσινο. Πράγματι, το εύρημα αυτό συμφωνεί πλήρως με την σχετική βιβλιογραφία ^[22], με βάση την οποία η αλλαγή χρώματος αντικατοπτρίζει την επίδραση των ιόντων Fe στις οπτικές ιδιότητες του SnS_2 .



Σχήμα 5.1.1 Μεταβολή χρώματος κατά την διαδικασία προσθήκης ιόντων σιδήρου ως προς την σύνθεση στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar. α) TS_85.1 {καθαρό SnS_2 }, β) TS_71.1 { $x_{\text{nominal}} = 5\%$, $x_{\text{XRF}} = 5\%$ }, γ) TS_73.1 { $x_{\text{nominal}} = 10\%$, $x_{\text{XRF}} = 9\%$ }, και δ) TS_75.1 { $x_{\text{nominal}} = 50\%$, $x_{\text{XRF}} = 25\%$ }. Όλα τα δείγματα συντέθηκαν υπό συνθήκες : 280°C για 3 ώρες, με αύξηση κατά 50% thiourea και χαμηλή ροή Ar, με χρήση αντιδραστηρίων $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

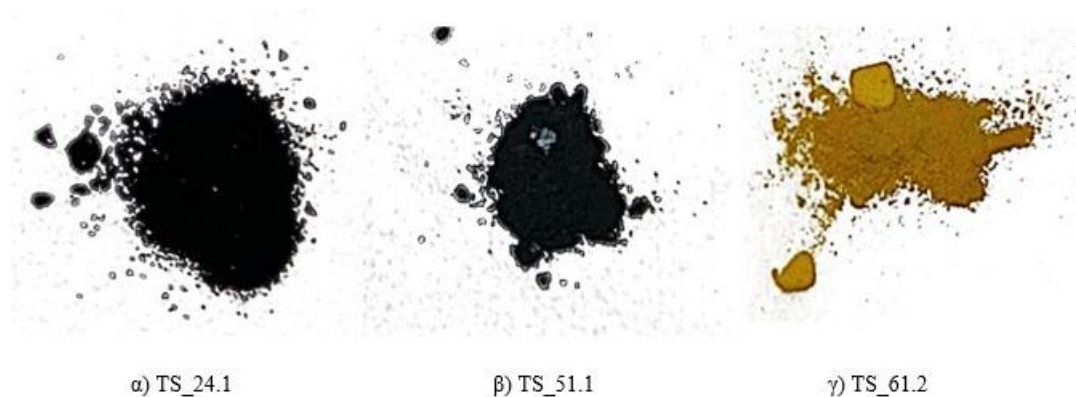
Παράλληλα, στη σύνθεση στερεάς κατάστασης υπό περιβάλλον κενού, κατά την οποία δεν ήταν εφικτή η απαλλαγή της δευτερεύουσας φάσης σιδήρου, του πυρίτη (FeS_2), τα δείγματα παρουσίασαν χρυσοπράσινη απόχρωση, ενδεικτική του συγκεκριμένου χρώματος αυτής της φάσης. Επιπλέον, το καθαρό SnS_2 παρουσίασε παρόμοια χαρακτηριστικά σε σχέση με τη σύνθεση υπό ροή αερίου Ar, με την διαφορά ότι ήταν εμφανώς πιο κιτρινωπό. Συνεπώς, είναι σαφές ότι η εμφάνιση πυρίτη οδηγεί σε μεταβολή του χρώματος σε κιτρινοπράσινο.



Σχήμα 5.1.2 Μεταβολή χρώματος κατά την διαδικασία προσθήκης ιόντων σιδήρου ως προς την σύνθεση στερεάς κατάστασης υπό κενό. α) Solid-State SnS_2 {καθαρό SnS_2 }, β) TS_12.1 { $x_{\text{nominal}} = 0.3\%$ }, γ) TS_12.2 { $x_{\text{nominal}} = 1.7\%$ }, δ) TS_12.3 { $x_{\text{nominal}} = 16.7\%$ }, και ε) TS_12.4 { $x_{\text{nominal}} = 33.3\%$ }. Όλα τα δείγματα συντέθηκαν υπό συνθήκες 500°C για 1 ημέρα, με ελάχιστη περίσσεια thiourea 5% {(Fe+Sn):S = 1:2.1}.

Όλα τα δείγματα που συντέθηκαν με υδροθερμική μέθοδο εμφανίζουν μαύρο χρώμα, χωρίς να παρατηρείται κάποια διαφοροποίηση ή αλλαγή απόχρωσης. Ωστόσο, μοναδική εξαίρεση αποτέλεσε το δείγμα TS_61.2, το οποίο συγχρόνως δεν παρουσίασε δομή intercalated. Το συγκεκριμένο δείγμα εμφάνισε απόχρωση ανοιχτού πράσινου. Έτσι, συμπεραίνεται ότι η παρεμβολή μορίων ανάμεσα στα στρώματα της δομής, είναι πιθανότατα η κύρια αιτία εμφάνισης του συγκεκριμένου μαύρου χρώματος των δειγμάτων της υδροθερμικής σύνθεσης. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να συνδέεται με την αλλαγή στις ηλεκτρονικές ιδιότητες και συγκεκριμένα στο μέγεθος του ενεργειακού χάσματος (E_g) των ημιαγώγιμων αυτών υλικών, μιας και μικρές αλλαγές στο E_g μπορεί να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στο χρώμα τους ^[38].

Παράλληλα, αξίζει να αναφερθεί ότι τα δείγματα της υδροθερμικής σύνθεσης, παρουσίασαν το μεγαλύτερο εύρος δευτερευουσών φάσεων (Fe_3S_4 , Fe_7S_8 , FeS_2 , SnO_2 , SnS). Ωστόσο, λόγω της εμφάνισης του μαύρου χρώματος που παραπέμπεται στην φύση της δομής παρεμβολής, δεν ήταν εφικτή η μελέτη της επίδρασης των συγκεκριμένων προσμίξεων στο χρώμα των δειγμάτων.



Σχήμα 5.1.3 Μεταβολή χρώματος κατά την διαδικασία προσθήκης ιόντων σιδήρου ως προς την υδροθερμική σύνθεση. α) TS_24.1 ($x_{\text{nominal}} = 12\%$, $x_{\text{XRF}} = 12\%$), β) TS_51.1 ($x_{\text{nominal}} = 15\%$, $x_{\text{XRF}} = 12\%$), και γ) TS_61.2 ($x_{\text{nominal}} = 10\%$, x_{XRF} : δεν μετρήθηκε). Η σύνθεση για τα δείγματα TS_24.1 και TS_51.1 έγινε με χρήση αντιδραστηρίου $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}), ενώ για το δείγμα TS_61.2 με χρήση αντιδραστηρίου $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn^{2+}).

5.2 Χαρακτηριστικά της στοιχειομετρίας των δειγμάτων $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$

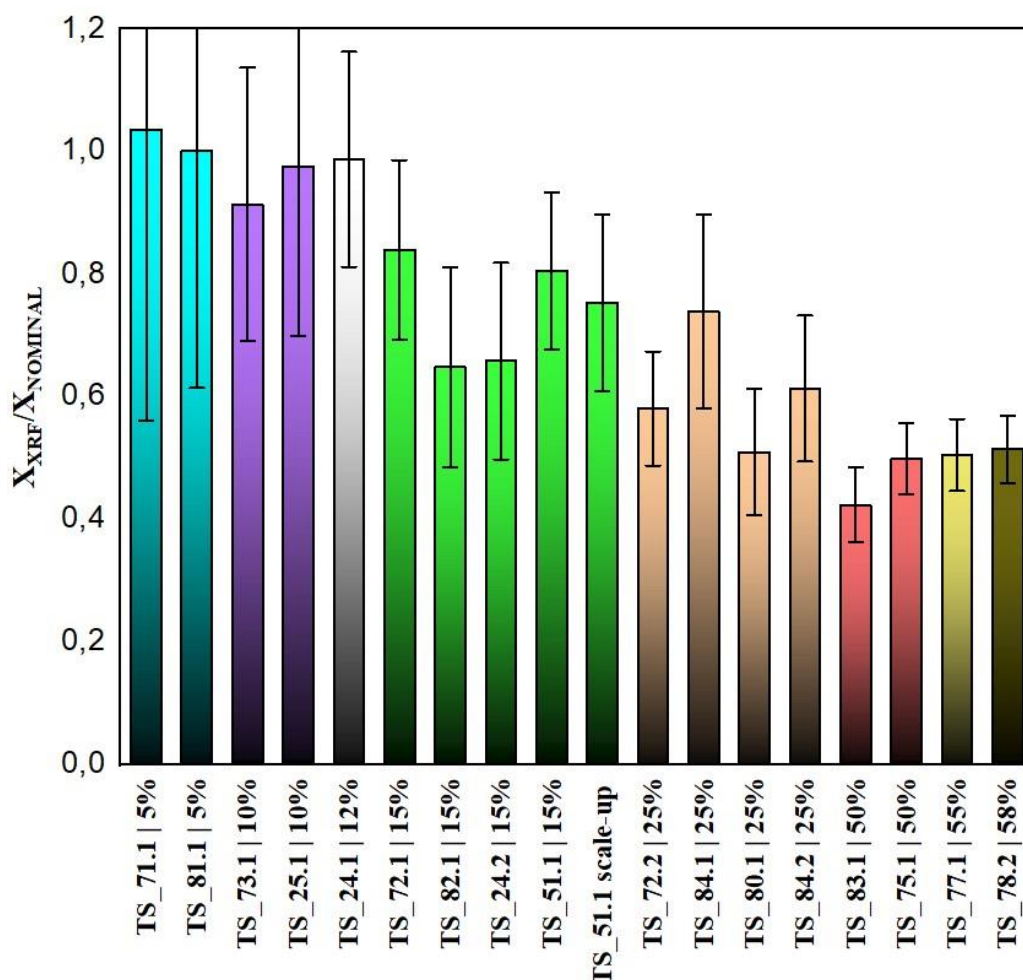
Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται αναλυτικά όλες οι ονομαστικές (nominal) συγκεντρώσεις σιδήρου, καθώς και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές συγκεντρώσεων όπως υπολογίστηκαν μέσω της φασματοσκοπίας XRF, ταξινομημένες κατά αύξουσα σειρά τιμών. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, τόσο στη σειρά σύνθεσης με την μέθοδο στερεάς κατάστασης με ροή αερίου Ar, και με χρήση αντιδραστηρίου με δισθενή σίδηρο, όσο και σε εκείνη με τρισθενή σίδηρο, παρατηρείται σημείο κορεσμού της συγκέντρωσης υπό την έννοια της σταθεροποίησης του ποσοστού ενσωμάτωσης των ιόντων σιδήρου στο κρυσταλλικό πλέγμα $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$.

Πίνακας 5.2.1 Καταγραφή ονομαστικής και πειραματικής συγκέντρωσης ιόντων Fe, όπως προέκυψε από την μέθοδο XRF, με αναφορά στις παραμέτρους σύνθεσης των δειγμάτων.

Synthetic Method	Sample ID	Precursor Fe	Precursor Sn	x_{nominal}	x_{XRF}	σ_{XRF}	$\text{ratio}_{\text{XRF:nominal}}$	σ_{ratio}
Hydrothermal	TS_25.1	Fe (+3)	Sn (+2)	0.10	0.10	0.03	1.0	0.3
Hydrothermal	TS_24.1	Fe (+3)	Sn (+2)	0.12	0.12	0.02	1.0	0.2
Hydrothermal	TS_24.2	Fe (+3)	Sn (+2)	0.15	0.10	0.02	0.7	0.2
Hydrothermal	TS_51.1	Fe (+3)	Sn (+2)	0.15	0.12	0.02	0.8	0.1
Hydrothermal	TS_51.1 scale-up	Fe (+3)	Sn (+2)	0.15	0.11	0.02	0.8	0.1
Solid-State-Ar	TS_71.1	Fe (+2)	Sn (+2)	0.05	0.05	0.02	1.0	0.5
Solid-State-Ar	TS_73.1	Fe (+2)	Sn (+2)	0.10	0.09	0.02	0.9	0.2
Solid-State-Ar	TS_72.1	Fe (+2)	Sn (+2)	0.15	0.13	0.02	0.8	0.2
Solid-State-Ar	TS_72.2	Fe (+2)	Sn (+2)	0.25	0.15	0.02	0.6	0.1
Solid-State-Ar	TS_84.2	Fe (+2)	Sn (+4)	0.25	0.15	0.03	0.6	0.1
Solid-State-Ar	TS_75.1	Fe (+2)	Sn (+2)	0.50	0.25	0.03	0.5	0.1
Solid-State-Ar	TS_77.1	Fe (+2)	Sn (+2)	0.55	0.28	0.03	0.5	0.1
Solid-State-Ar	TS_78.2	Fe (+2)	Sn (+2)	0.58	0.30	0.03	0.5	0.1
Solid-State-Ar	TS_81.1	Fe (+3)	Sn (+2)	0.05	0.05	0.02	1.0	0.4
Solid-State-Ar	TS_82.1	Fe (+3)	Sn (+2)	0.05	0.05	0.02	1.0	0.4
Solid-State-Ar	TS_80.1	Fe (+3)	Sn (+2)	0.15	0.10	0.02	0.7	0.2
Solid-State-Ar	TS_83.1	Fe (+3)	Sn (+2)	0.25	0.13	0.03	0.5	0.1
Solid-State-Ar	TS_84.1	Fe (+3)	Sn (+4)	0.25	0.19	0.04	0.7	0.2

Πράγματι, από τα δεδομένα του σχήματος 5.2.1 παρατηρείται ότι ο λόγος της θεωρητικής συγκέντρωσης προς την πειραματική παραμένει σταθερός στην μονάδα για όλα τα δείγματα που συντέθηκαν μέχρι $x_{\text{XRF}} \approx 12\%$. Ωστόσο, πέρα από το συγκεκριμένο όριο, ο λόγος των συγκεντρώσεων ακολουθεί φθίνουσα πορεία, με συνέπεια το μέγιστο πειραματικά διαπιστωμένο ποσοστό σιδήρου που ενσωματώνεται στην δομή του $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ να είναι περίπου 30%.

Συνεπώς, το φαινόμενο αυτό φαίνεται να είναι ανεξάρτητο από το είδος των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο περιορισμός στην ενσωμάτωση του σιδήρου οφείλεται στη φύση του κρυσταλλικού πλέγματος και όχι τόσο στο είδος των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν.



Σχήμα 5.2.1 Λόγος πειραματικής συγκέντρωσης ιόντων Fe ως προς ονομαστικής, για όλα τα δείγματα που μετρήθηκαν με φασματοσκοπία XRF.

5.3 Μαγνητικές ιδιότητες $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$

Το γενικό χαρακτηριστικό που διασυνδέει τις μαγνητικές ιδιότητες που εμφανίζουν τα υλικά που μελετήθηκαν, είναι το ότι όλα τα υψηλής ποιότητας δείγματα που παρασκευάστηκαν στην εργασία αυτή, τα οποία ήταν απαλλαγμένα από δευτερεύουσες φάσεις προσμίξεων, παρουσιάζουν παραμαγνητικές ιδιότητες σε θερμοκρασία δωματίου.

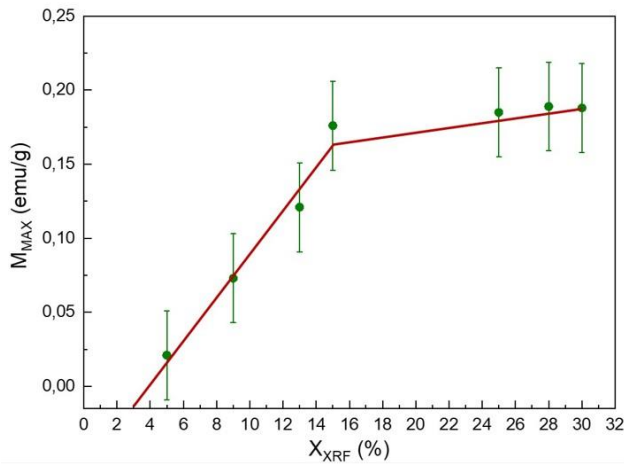
Ωστόσο, η μελέτη των μαγνητικών παραμέτρων έδειξε ότι η μέγιστη μαγνήτιση $M_{\max}$, υπολογισμένη σε πεδίο $H_{\max} = 20\text{kOe}$, των δειγμάτων που συντέθηκαν με την μέθοδο της στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar και χρήση τόσο του αντιδραστηρίου Fe^{2+} , όσο και του Fe^{3+} δεν φαίνεται να αυξάνεται σαν συνάρτηση της πειραματικά διαπιστωμένη συγκέντρωση των ιόντων σιδήρου που μετρήθηκε XRF αναλογικά σε όλο το εύρος των τιμών x_{XRF} .

Όσο αφορά τα δείγματα που συντέθηκαν με την μέθοδο στερεάς κατάστασης υπό ροή Ar με χρήση αντιδραστηρίου Fe^{2+} , όπως φαίνεται από το σχήμα 5.3.1α, μέχρι την τιμή $x_{XRF} \approx 0.15$ η μέγιστη μαγνήτισης αυξάνεται σχεδόν γραμμικά, ενώ πάνω από την τιμή αυτή η $M_{\max}$ η αύξηση φαίνεται να μειώνεται δραστικά και να φτάνει σε κορεσμό από

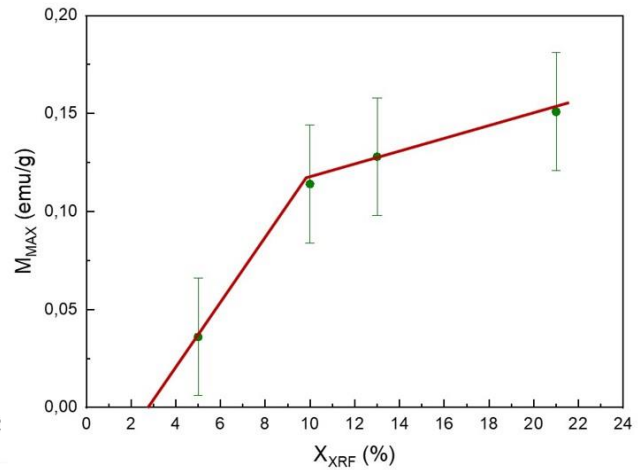
την τιμή των ~ 0.19 emu/g. Στον πίνακα 5.3.1 απεικονίζονται αναλυτικά όλες οι τιμές μέγιστης μαγνήτισης για τα δείγματα της σύνθεσης στερεάς κατάστασης με ροή αερίου αργού. Σχετικά με τη σειρά δειγμάτων που συντέθηκαν με χρήση Fe^{3+} παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά (σχήμα 5.3.1β), δηλαδή μια γραμμική αύξηση της M_{max} μέχρι την τιμή $x_{\text{XRF}} \approx 0.10$ ακολουθούμενη από σταθεροποίηση στα ~ 0.15 emu/g για μεγαλύτερες τιμές x_{XRF} έως 0.30. Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι ανεξαρτήτως της φύσης του αντιδραστηρίου, σε συγκεντρώσεις υψηλότερες ενός ορίου συγκέντρωσης ιόντων Fe μεταξύ 11 και 15% παρατηρείται το φαινόμενο του κορεσμού της M_{max} .

Πίνακας 5.3.1 Παράθεση των ονομαστικών και πειραματικών συγκεντρώσεων των ιόντων Fe, καθώς και των τιμών της μέγιστης μαγνήτισης στα 20kOe σε θερμοκρασία δωματίου, των δειγμάτων που συντέθηκαν με την μέθοδο στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar.

Sample ID	Precursor Fe	x_{nominal}	x_{XRF}	$M_{\text{MAX+}}$ (emu/g)
TS_71.1	Fe (+2)	0.05	0.05	0.02
TS_73.1	Fe (+2)	0.10	0.09	0.07
TS_72.1	Fe (+2)	0.15	0.13	0.12
TS_72.2	Fe (+2)	0.25	0.15	0.18
TS_75.1	Fe (+2)	0.50	0.25	0.18
TS_77.1	Fe (+2)	0.55	0.28	0.19
TS_78.2	Fe (+2)	0.58	0.30	0.19
TS_81.1	Fe (+3)	0.05	0.05	0.03
TS_82.1	Fe (+3)	0.15	0.10	0.11
TS_80.1	Fe (+3)	0.25	0.13	0.13
TS_83.1	Fe (+3)	0.50	0.21	0.15



α) Σειρά δειγμάτων solid-state Ar-gas με αντιδραστήριο Fe(+2)



β) Σειρά δειγμάτων solid-state Ar-gas με αντιδραστήριο Fe(+3)

Σχήμα 5.3.1 α) Γραφική παράσταση μέγιστης μαγνήτισης σε πεδίο $H=20\text{kOe}$ και θερμοκρασία δωματίου συναρτήσει της πειραματικής συγκέντρωσης (X_{XRF}) σιδήρου Fe για τα δείγματα που συντέθηκαν με την μέθοδο στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, με χρήση αντιδραστηρίου Fe +2. β) Γραφική παράσταση μέγιστης μαγνήτισης σε πεδίο $H=20\text{ kOe}$ και θερμοκρασία δωματίου συναρτήσει της πειραματικής συγκέντρωσης σιδήρου Fe για τα δείγματα που συντέθηκαν με την μέθοδο στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, με χρήση αντιδραστηρίου Fe +3. Τα ευθύγραμμα τμήματα είναι απλοί οπτικού οδηγοί.

Από την άλλη πλευρά, αυτό που έχει μεγαλύτερη φυσική σημασία ως παράγοντας για την κατανόηση των μαγνητικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων των φάσεων που συντέθηκαν στην εργασία αυτή είναι η μέση μαγνητική ροπή ανά ιόν σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές M_{max} και H_{max} , για τον υπολογισμό της επιδεκτικότητας μάζας χ_g του κάθε δείγματος, και από αυτή την ποσότητα υπολογίστηκε η μέση αναμενόμενη ενεργός μαγνητική ροπή ανά άτομο Fe με βάση την στοιχειομετρία X_{XRF} και τον νόμο Curie όπως δίνεται στην Εξίσωση 5 [25]. Με τον όρο N συμβολίζεται ο αριθμός των παραμαγνητικών ιόντων ανά μονάδα όγκου, με τον όρο μ_0 η μαγνητική διαπερατότητα του κενού, με τον όρο k η σταθερά Boltzmann, και με τον όρο μ_{eff} μέση αναμενόμενη ενεργός μαγνητική ροπή ανά ιόν Fe.

$$C = \frac{N * \mu_0 * \mu_{\text{eff}}^2}{3k} \quad (5)$$

Αναλυτικότερα, η διαδικασία που ακολουθήθηκε, προκειμένου να βρεθεί η μέση μαγνητική ροπή ανά ιόν σιδήρου είναι η εξής. Αρχικά, από τις μαγνητικές μετρήσεις του VSM, υπολογίστηκε η μαγνητική επιδεκτικότητα μάζας (Εξίσωση 6), ως ο λόγος της μέγιστης μαγνήτισης ως προς το επαγόμενο μαγνητικό πεδίο.

$$\chi = \frac{M_{\text{max}}}{H} \quad (6)$$

Ύστερα, από την σχέση της Εξίσωσης 7, υπολογίστηκε η σταθερά Curie ως το γινόμενο της μαγνητικής επιδεκτικότητας με την θερμοκρασία περιβάλλοντος (300K).

$$C = \chi * T \quad (7)$$

Συγχρόνως, από το ποσοστό x_{XRF} προσθήκης ιόντων Fe αναφορικά με τον χημικό τύπο της ένωσης $Sn_{1-x}Fe_xS_2$, υπολογίστηκε το μοριακό βάρος (Εξίσωση 8) για κάθε δείγμα.

$$Mr = x * M_{Fe} + (1 - x) * M_{Sn} + 2 * M_S \quad (8)$$

Ως επόμενο βήμα, με βάση το γεγονός ότι η συνολική μαγνητική ροπή που επάγεται στην ένωση σχετίζεται μόνο με τα ιόντα Fe, χρησιμοποιήθηκε η σχέση της Εξίσωσης 9, προκειμένου να εκφραστεί η σταθερά Curie ως προς το x_{XRF} που μετρήθηκε πειραματικά.

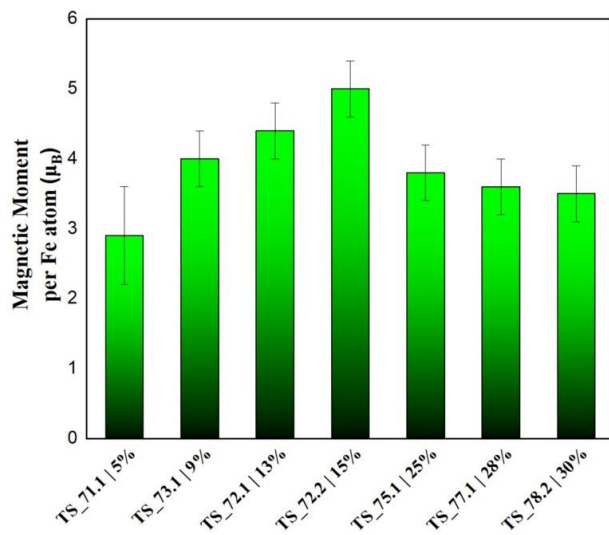
$$C_{Fe} = \frac{C * Mr}{x_{XRF}} \quad (9)$$

Ακολούθως, ως τελευταίο βήμα ήταν η αντικατάσταση των αποτελεσμάτων στον νόμο Curie (Εξίσωση 5). Έτσι, η μέση αναμενόμενη μαγνητική ροπή ανά ιόν σιδήρου (Εξίσωση 10), εκφράζεται ως προς την μονάδα μέτρησης μαγνητόνης Bohr (μ_B).

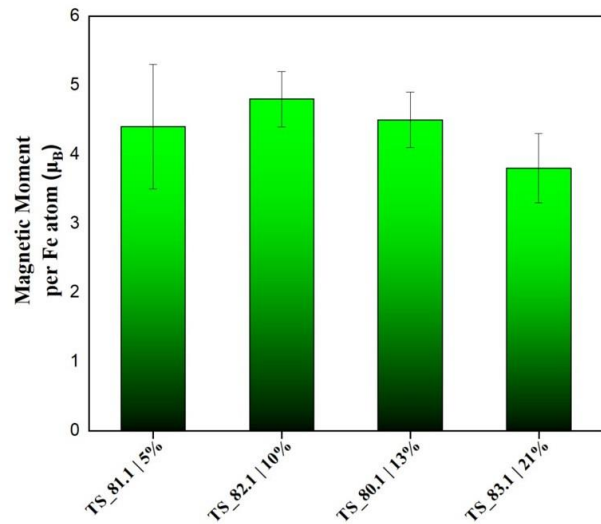
$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3 * k * C_{Fe}}{N}} \quad (10)$$

Πίνακας 5.3.2 Παράθεση των υπολογισμών της μέσης αναμενόμενης ενεργού μαγνητικής ροπής ανά ιόν Fe για τα επιλεγμένα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar.

Sample ID	Precursor Fe	x_{XRF}	$\mu_{eff} (\mu_B)$	$\sigma_{\mu_{eff}} (\mu_B)$
TS_71.1	Fe (+2)	0.05	3.0	0.7
TS_73.1	Fe (+2)	0.09	4.0	0.4
TS_72.1	Fe (+2)	0.13	4.4	0.4
TS_72.2	Fe (+2)	0.15	5.0	0.4
TS_75.1	Fe (+2)	0.25	3.8	0.4
TS_77.1	Fe (+2)	0.28	3.6	0.4
TS_78.2	Fe (+2)	0.30	3.5	0.4
TS_81.1	Fe (+3)	0.05	4.4	0.9
TS_82.1	Fe (+3)	0.10	4.8	0.4
TS_80.1	Fe (+3)	0.13	4.5	0.4
TS_83.1	Fe (+3)	0.21	3.8	0.5



α) Σειρά δειγμάτων solid state Ar με αντιδραστήριο Fe(+2)



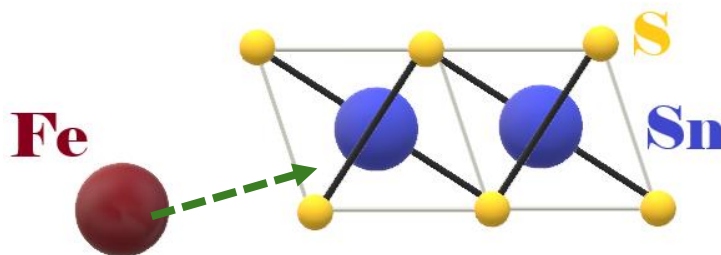
β) Σειρά δειγμάτων solid state Ar με αντιδραστήριο Fe(+3)

Σχήμα 5.3.2 Μαγνητική ροπή ανά άτομο Fe ανάλογα με την πειραματική συγκέντρωση x_{XRF} των δειγμάτων.

Από το σχήμα 5.3.2 διαπιστώνεται ότι η μαγνητική ροπή των δειγμάτων που συντέθηκαν με δισθενή σίδηρο Fe^{2+} παρουσιάζει μείωση μετά από την συγκέντρωση $x_{\text{XRF}} = 15\%$, ενώ στα δείγματα που συντέθηκαν με τρισθενή σίδηρο Fe^{3+} η αντίστοιχη μείωση παρατηρείται ήδη από συγκεντρώσεις της τάξεως του $x_{\text{XRF}} = 10\%$. Δεδομένου ότι η ενίσχυση των μαγνητικών ιδιοτήτων των δειγμάτων αποδίδεται πρωτίστως στην εισαγωγή ιόντων σιδήρου και όχι σε άλλους εσωτερικούς μηχανισμούς, όπως είναι για παράδειγμα η δημιουργία κενών θέσεων θείου ή κασσιτέρου ^[39, 40], προκύπτει ότι η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης μεταβάλλει τη φύση των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Η μεταβολή αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της μέσης μαγνητικής ροπής ανά άτομο σιδήρου, υποδεικνύοντας πιθανή ενίσχυση της αντισιδηρομαγνητικής σύζευξης των ιόντων σιδήρου Fe όταν αυτά βρεθούν σε γειτονικές θέσεις μέσα στη δομή του $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$.

Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα

Στη παρούσα εργασία επιχειρήθηκε η σύνθεση της φάσης $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, με στόχο τη συστηματική μελέτη της επίδρασης της προσθήκης ιόντων σιδήρου στη δομή του υλικού αυτού, προκειμένου να επιτευχθεί η μερική αντικατάσταση των ιόντων Sn^{4+} . Η μελέτη επικεντρώθηκε στις τροποποιήσεις που επέρχονται τόσο στα δομικά χαρακτηριστικά όσο και στις ηλεκτρονιακές καταστάσεις των ιόντων και τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, έτσι ώστε να αποσαφηνιστεί ο ρόλος του σιδήρου στη σταθερότητα και στις ιδιότητες των ενώσεων.



Σχήμα 6.1 Αναπαράσταση της δομής ενός μέρους του στρώματος SnS_2 και του ατόμου αντικατάστασης Fe.

Πρωταρχικό στόχο αποτέλεσε η επίτευξη της μονοφασικότητας της δομής του τύπου SnS_2 κατά την προσθήκη σε αυτή των ιόντων σιδήρου. Για τον σκοπό αυτό, η πρώτη μέθοδος σύνθεσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μέθοδος στερεάς κατάστασης σε σφραγισμένες αμπούλες υπό κενό (10^{-3} Torr), με τη χρήση καθαρών στοιχειακών υλικών Fe, Sn και S. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε ένα εύρος ονομαστικών συγκεντρώσεων σιδήρου (x_{nominal}) από 0.3% έως και 33.3%, υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου ανόπτησης, καθώς και στοιχειομετρικής αναλογίας των αντιδραστηρίων. Από τα διαγράμματα XRD ανιχνεύτηκε η κυρίαρχη παρουσία της φάσης SnS_2 , αλλά και η παρουσία δευτερεύουσας φάσης πυρίτη FeS_2 , η οποία μάλιστα παρουσίαζε αυξητική τάση συναρτήσει της αύξησης της ονομαστικής συγκέντρωσης σιδήρου. Επιπλέον, παρατηρήθηκε η παρουσία δευτερευουσών φάσεων πρόσμιξης SS-Inter1 και SS-Inter2 για γωνία $2\theta = 13.7^\circ$ και 9.7° , με κρυσταλλικές δομές παρεμβολής (intercalated) SnS_2 , οι οποίες διακρίνονται για την μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ των στρωμάτων των οκταέδρων SnS_6 στην δομή, ~ 6.5 Å και ~ 9.1 Å σε σύγκριση με την τυπική απόσταση ~ 5.9 Å στο καθαρό SnS_2 . Το γεγονός αυτό προτείνεται ότι οφείλεται στην ενσωμάτωση ιόντων ή μορίων στο χώρο ανάμεσα από τα στρώματα (ενδοστρωματικός χώρος – interlayer space). Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer, τα οποία δείχνουν ότι εκτός της τυπικής συνιστώσας της φάσης πρόσμιξης FeS_2 παρατηρείται ακόμη μια παραμαγνητική συνιστώσα που αντιστοιχεί σε ιόντα ενδιάμεσου σθένους $\text{Fe}^{3.5+}$, αλλά και το γεγονός ότι η φάση παρεμβολής SS-Inter2 εμφανίζεται για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ιόντων σιδήρου, μπορούμε να προτείνουμε την εισχώρηση κάποιων μορίων, πιθανώς νερού (H_2O) στον ενδοστρωματικό χώρο, υπό τη μορφή

εναπομένουσας υγρασίας κατά την διαδικασία της σύνθεσης, ή ιόντων $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{4+}$ που μπορεί να βρίσκονται είτε στον ενδοστρωματικό χώρο, είτε μέσα στα στρώματα SnS_6 έχοντας αντικαταστήσει ιόντα Sn^{4+} , και μεταξύ των οποίων υφίστανται απεντοπισμός ηλεκτρονικού φορτίου.

Ως δεύτερη μέθοδος σύνθεσης εφαρμόστηκε η υδροθερμική μέθοδος, στην οποία χρησιμοποιήθηκαν άλατα σιδήρου ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), κασσιτέρου ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και θειουρίας ($\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$) διαλυμένα σε νερό και πραγματοποιήθηκε ανόπτηση σε αυτόκλειστα υπό υψηλές συνθήκες πίεσης. Κατά την συγκεκριμένη συνθετική μέθοδο, παρατηρήθηκαν δυο νέες φάσεις παρεμβολής, οι HT-Inter1 και HT-Inter2. Η πρώτη ταυτοποιήθηκε ως δομή εξαγωνικής συμμετρίας με ομάδα χώρου $R\text{-}\bar{3}m$, ενώ η δεύτερη δεν κατέστη δυνατόν να ταυτοποιηθεί κρυσταλλογραφικά από τις θέσεις των κορυφών περίθλασης στο διάγραμμα XRD. Όσο αφορά τα πιθανά μόρια παρεμβολής που μπορεί να βρίσκονται στον ενδοστρωματικό χώρο μεταξύ των φύλλων, ο οποίος έχει διάσταση της τάξης των $9.5\text{\AA}$ για την φάση HT-Inter1, από τη φύση της υδροθερμικής σύνθεσης και την στοιχειομετρία των αντιδραστηρίων, προτείνεται να είναι είτε μόρια νερού (H_2O) ή/και μόρια χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl), ή/και μόρια θειουρίας $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$. Ομοίως, και σε αυτή τη συνθετική μέθοδο, έγιναν αρκετές προσπάθειες μεταβολής των παραμέτρων σύνθεσης, όπως είναι για παράδειγμα η αφαίρεση του νερού ως διαλύτη και οι τροποποιήσεις ως προς την θερμοκρασία και το χρόνο ανόπτησης, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή φάση τύπου SnS_2 με προσθήκη ιόντων σιδήρου απαλλαγμένη από προσμίξεις δευτερευουσών φάσεων. Ωστόσο, δεν κατέστη δυνατή η πλήρης απαλλαγή από δευτερεύουσες φάσεις προσμίξεων, όπως είναι για παράδειγμα οι σιδηρομαγνητικές φάσεις Fe_3S_4 και Fe_7S_8 καθώς και οι διαμαγνητικές φάσεις SnO_2 και SnS . Παράλληλα, η συγκεκριμένη μέθοδος παρουσίασε πρόβλημα επαναληψιμότητας, καθώς τα δείγματα με πανομοιότυπες συνθήκες σύνθεσης εμφάνιζαν διαφορετικά χαρακτηριστικά. Ειδικότερα, οι παραπάνω παρατηρήσεις προτείνεται ότι μπορεί να οφείλονται στο γεγονός ότι κατά την διαδικασία της ανόπτησης τα άλατα αντιδρούν υπό υψηλές πιέσεις σε αυτόκλειστα δοχεία, με αποτέλεσμα τα υπολείμματα των ενώσεων που παράγονται κατά την διαδικασία της σύνθεσης να μην απομακρύνονται και να επηρεάζουν το τελικό υλικό.

Έτσι, ως τρίτη συνθετική μέθοδος εφαρμόστηκε η σύνθεση στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar , χρησιμοποιώντας άλατα σιδήρου ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), κασσιτέρου ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) και θειουρίας ($\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$). Κατά την συγκεκριμένη μέθοδο, παρατηρήθηκε ότι για συνθήκες 280°C για 3 ώρες, με περίσσεια θειουρίας κατά 50% σε σχέση με την στοιχειομετρική ποσότητα, σύμφωνα με την αναλογία $\{\text{Fe}+\text{Sn}:\text{S} = 1:3\}$, υπό χαμηλή ροή αερίου Ar (~ 2 φουσαλίδες/s) και με αργό – ελεγχόμενο ρυθμό ψύξης (3 ώρες), ευνοείται η δημιουργία της δομής τύπου

SnS_2 με προσθήκη ιόντων σιδήρου, με πλήρη απαλλαγή από δευτερεύουσες φάσεις. Επίσης, από την φασματοσκοπία XRF επιβεβαιώνεται η ενσωμάτωση των ιόντων σιδήρου στο υλικό για συγκέντρωση έως $x_{\text{XRF}} = 0.30$, που αποτελεί το όριο διαλυτότητας των ιόντων σιδήρου στη δομή, καθώς πέραν αυτού του ορίου ευνοείται η δημιουργία της δευτερεύουσας φάσης πρόσμιξης FeS_2 . Ακόμη, διαπιστώθηκε ότι μετά από μια τιμή συγκέντρωσης ιόντων x_{XRF} , ο λόγος $x_{\text{XRF}}/x_{\text{nominal}}$ ακολουθεί φθίνουσα πορεία, γεγονός που υποδηλώνει ότι πέρα αυτού του κρίσιμου ορίου η ενσωμάτωση των ιόντων σιδήρου στη δομή παρεμποδίζεται πιθανότητα λόγω κρυσταλλοχημικών περιορισμών. Συγκεκριμένα, η κρίσιμη συγκέντρωση ιόντων Fe από την οποία παρατηρείται το φαινόμενο αυτό σχετικά με τα δείγματα που συντέθηκαν με αντιδραστήριο Fe^{2+} είναι περίπου $x_{\text{XRF}} \approx 0.15$, ενώ για τα δείγματα που συντέθηκαν με αντιδραστήριο Fe^{3+} το φαινόμενο παρατηρείται για συγκέντρωση περίπου $x_{\text{XRF}} \approx 0.10$.

Όσο αφορά τις μαγνητικές ιδιότητες της ένωσης $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, η απαλλαγή από δευτερεύουσες φάσεις πρόσμιξης σιδήρου και κασσιτέρου, με κυριότερη τη φάση σιδηρομαγνητικής τάξης Fe_3S_4 , ήταν σημαντική, καθώς ακόμη και η παρουσία μικρού ποσοστού, το οποίο δεν διακρίνεται με σαφήνεια στα διαγράμματα XRD, έχει καθοριστικό ρόλο στα μαγνητικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Έτσι λοιπόν, στα δείγματα της σειράς σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, τα οποία εμφάνισαν την χαρακτηριστική φάση τύπου SnS_2 με προσθήκη ιόντων σιδήρου, και τα οποία ήταν απαλλαγμένα από δευτερεύουσες φάσεις πρόσμιξης, παρατηρήθηκε ότι επικρατεί ο παραμαγνητικός χαρακτήρας, γεγονός που υποδεικνύει ότι η εν μέρη ενσωμάτωση των ιόντων σιδήρου ως αντικαταστάτες των ιόντων κασσιτέρου ενδοστρωματικά στην στρωματική δομή του SnS_2 είναι υπεύθυνη για την μετάβαση από τη διαμαγνητική συμπεριφορά, η οποία χαρακτηρίζει το καθαρό SnS_2 , στην παραμαγνητική συμπεριφορά. Ακόμη, από την μελέτη της ενεργούς μέσης αναμενόμενης μαγνητικής ροπής ανά ιόν σιδήρου βάση του νόμου Curie για τα δείγματα αυτής της σειράς, παρατηρήθηκε ότι η μαγνητική ροπή αυξανόταν έως μια συγκεκριμένη συγκέντρωση, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εμφάνιζε σταδιακή μείωση. Αναλυτικότερα, για την σειρά δειγμάτων που συντέθηκε με χρήση αντιδραστήριου Fe^{2+} , η κρίσιμη συγκέντρωση πέρα από την οποία η μαγνητική ροπή ανά ιόν σιδήρου ακολουθούσε φθίνουσα πορεία ήταν περίπου $x_{\text{XRF}} \approx 0.15$, ενώ για την σειρά δειγμάτων που συντέθηκε με χρήση αντιδραστήριου Fe^{3+} ήταν περίπου στο $x_{\text{XRF}} \approx 0.10$.

Συγχρόνως, από την ανάλυση των φασμάτων Mössbauer στα δείγματα της σειράς σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, με χρήση αντιδραστήριου $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, παρατηρήθηκε ότι για χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντων σιδήρου ($x_{\text{XRF}} = 0.05$), υπάρχει μια κυρίαρχη παραμαγνητική συνιστώσα που αντιστοιχεί σε ιόντα σιδήρου Fe^{2+} , η οποία διακρίνεται για τον μεγάλο τετραπολικό διαχωρισμό ($QS \approx 4.20 \text{ mm/s}$).

Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα παραμαγνητικά ιόντα Fe^{2+} βρίσκονται απομονωμένα σε παραμορφωμένες (distorted) οκταεδρικές θέσεις, λόγω της ασυμμετρίας των φορτίων S^{2-} γύρω από αυτά τα άτομα. Ωστόσο, από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η μέση μαγνητική ροπή ανά ιόν σιδήρου ξεκινάει (για $x_{\text{XRF}} = 0.05$) από $3.0 \pm 0.7 \mu_B$ και όχι από $4.0 \mu_B$ όπως αναμενόταν για ιόν Fe^{2+} HS ($S=2$). Αυτό πιθανώς να συμβαίνει γιατί μπορεί να υφίσταται μια αντισιδηρομαγνητική σύζευξη μεταξύ των μαγνητικών ροπών αυτών των ιόντων Fe^{2+} και των μαγνητικών ροπών των πρώτων κοντινών γειτόνων τους, δηλαδή των ανιόντων θείου S^{2-} , οι οποίες προκύπτουν όπως επισημαίνεται στη βιβλιογραφία συνολικά $\sim -0.14 \mu_B$ για κάθε οκτάεδρο^[16], με αποτέλεσμα να παρατηρείται μια μικρή μείωση της μαγνητικής ροπής ανά ιόν Fe^{2+} .

Στη συνέχεια, με την αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων σιδήρου σε $x_{\text{XRF}} = 0.13$, παρατηρήθηκαν περισσότερες παραμαγνητικές συνιστώσες που αντιστοιχούν σε περιβάλλοντα δισθενών σιδήρων Fe^{2+} , ομοίως με μεγάλους τετραπολικούς διαχωρισμούς, ενώ ανιχνεύτηκε και μια συνιστώσα ενδιάμεσου σθένους $\text{Fe}^{2.5+}$. Αυτό σημαίνει ότι το μεγαλύτερο μέρος των ιόντων εξακολουθεί να βρίσκεται σε κατάσταση Fe^{2+} HS, ενώ ένα μικρότερο ποσοστό ιόντων σιδήρου αρχίζει να καταλαμβάνει γειτονικές ως προς τα πρώτα οκταεδρικές θέσεις έχοντας ονομαστικό σθένος Fe^{3+} . Ως αποτέλεσμα αυτού του συνδυασμού, δημιουργείται μια κατάσταση ενδιάμεσου σθένους $\text{Fe}^{2.5+}$, η οποία οφείλεται στο γεγονός ότι ένα ζεύγος γειτονικών ιόντων δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου είναι τοποθετημένο σε ταυτόσημης συμμετρίας γειτονικές κατιονικές θέσεις, και ανταλλάζουν ένα ηλεκτρόνιο με πολύ γρήγορο ρυθμό, έτσι ώστε να παρατηρείται η μέση τιμή των δύο σθενών ($2.5 = \langle 2.0+3.0 \rangle$). Όταν η ο ρυθμός με τον οποίο το ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από την μια θέση στην άλλη είναι μεγαλύτερος από 10^8 sec^{-1} , είναι αδύνατη η ανίχνευση των επιμέρους «στατικών» σθενών ($2+$ και $3+$) μέσω της φασματοσκοπίας Mössbauer, με συνέπεια να το σθένος του καθενός από τα δύο αυτά ιόντα να παρουσιάζεται ως $2.5+$.

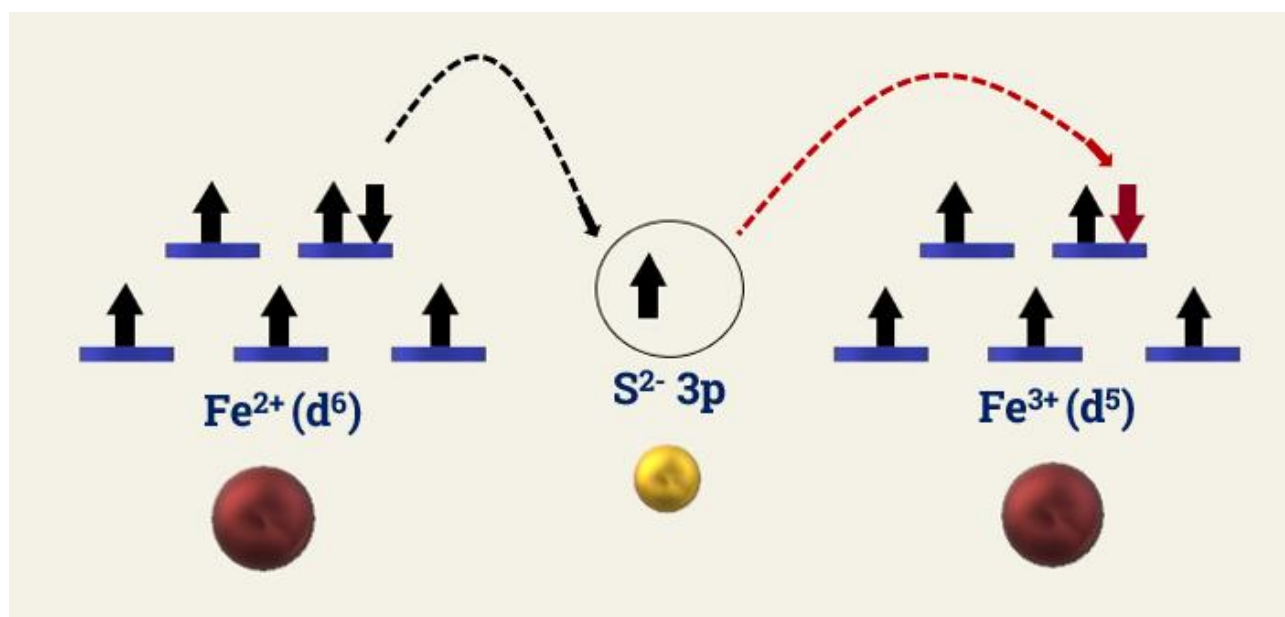
Έπειτα, κατά την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Fe σε ποσοστό $x_{\text{XRF}} = 0.15$, παρατηρήθηκε η διατήρηση των καταστάσεων ιόντων Fe^{2+} , κυρίως των συνιστωσών με τον μεγάλο τετραπολικό διαχωρισμό, καθώς και των καταστάσεων $\text{Fe}^{2.5+}$. Εδώ παρουσιάζεται και η εμφάνιση καταστάσεων ενδιάμεσου σθένους $\text{Fe}^{3.5+}$, όπου η ανταλλαγή ηλεκτρονίου μεταξύ γειτονικών ιόντων σιδήρου αφορά ιόντα Fe^{3+} και Fe^{4+} σε αναλογία με τα ιόντα ενδιάμεσου σθένους $\text{Fe}^{2.5+}$. Ακολούθως, η ανάλυση του φάσματος απορρόφησης για συγκέντρωση $x_{\text{XRF}} = 0.30$ έδειξε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των ιόντων σιδήρου βρίσκεται πλέον σε καταστάσεις $\text{Fe}^{3.5+}$ και Fe^{3+} , ένα μικρότερο ποσοστό σε κατάσταση Fe^{2+} , ενώ ένα πολύ μικρό ποσοστό βρίσκεται σε κατάσταση $\text{Fe}^{2.5+}$.

Κατά την ενσωμάτωση ιόντων σιδήρου στο πλέγμα του SnS_2 , παρατηρείται ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις η αντικατάσταση των Sn^{4+} (ιοντικής ακτίνας 0.69 Å) γίνεται από ιόντα Fe^{2+} HS και όχι από ιόντα Fe^{3+} HS, παρά το γεγονός ότι η ιοντική ακτίνα των ιόντων Fe^{2+} (0.78 Å) είναι μεγαλύτερη από αυτή των ιόντων Fe^{3+} (0.64 Å) [41]. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο παράγοντες. Αρχικά, στο έλλειμμα φορτίου που προκύπτει από την παρουσία κατιόντων χαμηλότερου σθένους. Συγκεκριμένα, προκειμένου να αντισταθμιστεί το έλλειμμα αυτό, είναι πιθανό να δημιουργούνται κενές θέσεις θείου (S^{2-} vacancies) στην κρυσταλλική δομή, με συνέπεια την εξασθένιση των δεσμών και την δημιουργία ατελειών. Επιπλέον, η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των ιόντων κασσιτέρου (Sn^{4+}) και σιδήρου (Fe^{2+} και Fe^{3+}) επηρεάζει τη φύση των δεσμών με τα άτομα θείου. Ειδικότερα, τα ιόντα Fe παρουσιάζουν χαμηλότερη ηλεκτραρνητικότητα σε σχέση με το Sn^{4+} [42]. Συνεπώς, οι δεσμοί Fe-S είναι ασθενέστεροι και πιο «χαλαροί» σε σύγκριση με τους δεσμούς Sn-S. Ως αποτέλεσμα λοιπόν, η ενσωμάτωση των ιόντων Fe^{2+} είναι πιο ευνοϊκή.

Από την ανάλυση των φασμάτων Mössbauer για την σειρά δειγμάτων σύνθεσης στερεάς κατάστασης υπό ροή αερίου Ar, με χρήση $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, φαίνεται ότι η με την αύξηση της συγκέντρωσης σιδήρου, λαμβάνει χώρα η οξείδωση των ιόντων Fe^{2+} σε Fe^{3+} και κατόπιν σε Fe^{4+} . Αυτό οφείλεται πιθανότατα στην εξισορρόπηση του φορτίου, καθώς πολλές θέσεις Sn^{4+} έχουν αντικατασταθεί από ιόντα Fe^{2+} υποβαθμίζοντας την σταθερότητα της δομής, με αποτέλεσμα το αρχικό έλλειμμα φορτίου κατιόντων να αντισταθμίζεται μέσω της διαδικασίας οξείδωσης των ιόντων αυτών καθώς αυξάνεται ο αριθμός τους στη δομή $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ [43, 44].

Με την αύξηση της συγκέντρωσης, τα ιόντα σιδήρου «έρχονται» πιο κοντά, δηλαδή αυξάνεται η πιθανότητα να βρεθούν σε άμεσες γειτονικές κατιονικές οκταεδρικές θέσεις, με συνέπεια να αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους, αλλά κυρίως μέσω ενδιάμεσων ανιόντων S^{2-} με αλληλεπιδράσεις υπερανταλλαγής (superexchange) ή/και διπλής ανταλλαγής (double exchange) [25]. Ειδικότερα, το είδος της αλληλεπίδρασης εξαρτάται από το σθένος των ιόντων και τη γωνία κατιόν – ανιόν – κατιόν και επηρεάζει την συνολική μαγνητική ροπή ανά ιόν στην παραμαγνητική κατάσταση. Με άλλα λόγια, η αλληλεπίδραση μεταξύ υψηλού σπιν ιόντων Fe^{2+} - Fe^{2+} μπορεί να έχει σιδηρομαγνητικό χαρακτήρα, όπως επίσης και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ Fe^{3+} - Fe^{2+} και Fe^{3+} - Fe^{4+} , καθώς κατά την ανταλλαγή του ηλεκτρονίου στα πλαίσια της διπλής ανταλλαγής [25] τα σπιν των γειτονικών ιόντων τείνουν να προσανατολιστούν ομοπαράλληλα (Σχήμα 6.1). Από την άλλη μεριά, η αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων HS Fe^{3+} - Fe^{3+} έχει κυρίαρχο αντισιδηρομαγνητικό χαρακτήρα, διότι τα 3d τροχιακά των ιόντων Fe^{3+} είναι ημισυμπληρωμένα με 5 ηλεκτρόνια και σύμφωνα με τους κανόνες τους Hund απαγορεύεται σε ένα τροχιακό να υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια με το ίδιο σπιν, όποτε οι αλληλεπιδράσεις υπερανταλλαγής μέσω των ανιόντων S^{2-} οδηγούν

σε αντιπαράλληλη σύζευξη των μαγνητικών ροπών των γειτονικών ιόντων. Ακόμη, όταν υπάρχουν πολλαπλοί τύποι υπερανταλλαγής, συνήθως υπερισχύει η αντισιδηρομαγνητική σύζευξη, καθώς αυτή προκύπτει αποκλειστικά από την απαγορευτική αρχή Pauli, ανεξάρτητα από την ενέργεια εσωτερικής ανταλλαγής των ηλεκτρονίων στο ίδιο άτομο [45, 46]. Συνεπώς, αυτή η συμπεριφορά του συστήματος υποδηλώνει ότι η σταδιακή οξείδωση των ιόντων Fe^{2+} σε Fe^{3+} είναι υπεύθυνη για την μείωση της μέσης μαγνητικής ροπής ανά ιόν Fe που παρατηρείται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες της $x_{\text{XRF}} = 0.15$.



Σχήμα 6.1 Αλληλεπιδράσεις διπλής ανταλλαγής (double exchange) των ιόντων Fe^{2+} - Fe^{3+} , μέσω ενδιάμεσων ανιόντων S^{2-} .

Τέλος, οι εικόνες SEM παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω στερεάς κατάστασης υπό ροή Ar εμφάνισαν δομή τύπου nanoflower, στην οποία τα στρώματα $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ στοιβάζονται το ένα σε σχέση με το άλλο σε διαμορφώσεις που παραπέμπουν σε πέταλα λουλουδιού. Το πάχος των φύλλων βρέθηκε περίπου ~ 51 nm για συγκέντρωση ιόντων $x_{\text{XRF}} = 0.05$, και περίπου ~ 80 nm για μεγαλύτερη συγκέντρωση $x_{\text{XRF}} = 0.15$. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η αντικατάσταση των ατόμων κασσιτέρου Sn^{4+} , από τα ιόντα σιδήρου Fe^{2+} και Fe^{3+} , επηρεάζει σημαντικά την διαμόρφωση της δομής, λόγω της διαφοράς στο φορτίο, στην ιοντική ακτίνα και στην ηλεκτραρνητικότητα. Ακόμη, όσο αφορά τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω υδροθερμικής μεθόδου παρουσίασαν επίσης φυλλόμορφη δομή, με τη διαφορά ότι αποτελούνταν κυρίως από nanoflakes. Σε αυτή τη περίπτωση τα φύλλα $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο σε διαμορφώσεις που παραπέμπουν σε φλούδες κατανεμημένες με τυχαίο προσανατολισμό, σε αντίθεση με την πιο τακτική στοίβαξη που παρατηρήθηκε στα δείγματα με ροή Ar.

Κεφάλαιο 7. Μελλοντική Εργασία

Στα πλαίσια μελλοντικής εργασίας, είναι απαραίτητο να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στα μαγνητικά χαρακτηριστικά της ένωσης $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$. Με άλλο λόγια, αυτή η προσπάθεια περιλαμβάνει μετρήσεις μαγνήτισης-θερμοκρασίας με μαγνητόμετρο VSM ή SQUID σε χαμηλές θερμοκρασίες, για την καταγραφή των καμπυλών ZFC (zero field cooling) και FC (field cooling), καθώς και φασματοσκοπίας Mössbauer σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία συνιστά κρίσιμο παράγοντα, αφού οι θερμικές διακυμάνσεις (thermal fluctuations) των ατόμων ή/και των μορίων τείνουν να αποπροσανατολίζουν τις μαγνητικές ροπές των ατόμων σε υψηλές θερμοκρασίες. Ως αποτέλεσμα, οι μαγνητικές ροπές είναι πιο σταθερές σε χαμηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μεταβολή στον μαγνητικό χαρακτήρα του υλικού. Από τις μετρήσεις αυτές αναμένεται να προσδιοριστούν και οι κρίσιμες θερμοκρασίες μετάβασης από την παραμαγνητική στην μαγνητικά διατεταγμένη κατάσταση των φάσεων $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$. Επιπλέον, από της μαγνητικές μετρήσεις μέσω VSM ή SQUID σε χαμηλές θερμοκρασίες, θα διερευνηθεί και η σχέση της μέγιστης μαγνήτισης $M_{\max}$ συναρτήσει του εξωτερικά μεταβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου H , με σκοπό να βρεθεί η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται υστέρηση. Από το βρόχο υστέρησης, εξάγονται βασικές πληροφορίες σχετικά με την μαγνήτιση κόρου (M_S), την παραμένουσα μαγνήτιση (M_R) και το συνεκτικό πεδίο (H_C).

Ακόμη, από της μετρήσεις Mössbauer σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρέχονται πληροφορίες σχετικά με τις μαγνητικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες των υλικών. Πιο αναλυτικά, σε χαμηλές θερμοκρασίες και ειδικότερα σε θερμοκρασία χαμηλότερη της κρίσιμης θερμοκρασίας μετάβασης Curie ή Neel (T_C ή T_N), όπου η μαγνητική συμπεριφορά του υλικού έχει μεταβεί από παραμαγνητική σε σιδηρομαγνητική, σιδηριμαγνητική ή αντισιδηρομαγνητική, αναμένεται η εμφάνιση του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου B_{hf} , που αντιστοιχεί στο μαγνητικό πεδίο που «αισθάνεται» το άτομο Fe, λόγω των ασύζευκτων ηλεκτρονίων γύρω του.

Πληροφορίες για τον μαγνητικό χαρακτήρα των δειγμάτων παρέχουν και οι μετρήσεις με το μαγνητόμετρο SQUID. Κατά την διαδικασία του zero-field cooling, το δείγμα αρχικά ψύχεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (ZFC), και στην συνέχεια θερμαίνεται υπό την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, με σκοπό να καταγραφεί η επιρροή της μαγνητικής ροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στη συνέχεια, κατά την διαδικασία του field-cooling (FC) το δείγμα ψύχεται και θερμαίνεται υπό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, έτσι ώστε να παρατηρηθεί η διαφορά μεταξύ ZFC και FC. Επομένως, από τις καμπύλες αυτές, εξάγονται συμπεράσματα για την θερμοκρασία μετάβασης Curie ή Neel.

Βιβλιογραφία

- [1] Shanmugam, V.; Mensah, R. A.; Babu, K.; Gawusu, S.; Chanda, A.; Tu, Y.; Neisiany, R. E.; Försth, M.; Sas, G.; Das, O. A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of 2D Materials. *Part. Part. Syst. Charact.*, **2022**, 39 (6), 2200031. <https://doi.org/10.1002/ppsc.202200031>.
- [2] Mbayachi, V. B.; Ndayiragije, E.; Sammani, T.; Taj, S.; Mbuta, E. R.; Khan, A. U. Graphene Synthesis, Characterization and Its Applications: A Review. *Results Chem.*, **2021**, 3, 100163. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>.
- [3] Li, H.; Ruan, S.; Zeng, Y. Intrinsic Van Der Waals Magnetic Materials from Bulk to the 2D Limit: New Frontiers of Spintronics. *Adv. Mater.*, **2019**, 31 (27), 1900065. <https://doi.org/10.1002/adma.201900065>.
- [4] Zhang, S.; Xu, R.; Luo, N.; Zou, X. Two-Dimensional Magnetic Materials: Structures, Properties and External Controls. *Nanoscale*, **2021**, 13 (3), 1398–1424. <https://doi.org/10.1039/D0NR06813F>.
- [5] Elahi, E.; Dastgeer, G.; Nazir, G.; Nisar, S.; Bashir, M.; Akhter Qureshi, H.; Kim, D.; Aziz, J.; Aslam, M.; Hussain, K.; et al. A Review on Two-Dimensional (2D) Magnetic Materials and Their Potential Applications in Spintronics and Spin-Caloritronic. *Comput. Mater. Sci.*, **2022**, 213, 111670. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111670>.
- [6] Kumbhakar, P.; Jayan, J. S.; Sreedevi Madhavikutty, A.; Sreeram, P. R.; Saritha, A.; Ito, T.; Tiwary, C. S. Prospective Applications of Two-Dimensional Materials beyond Laboratory Frontiers: A Review. *iScience*, **2023**, 26 (5), 106671. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.106671>.
- [7] Papavasileiou, A. V.; Menelaou, M.; Sarkar, K. J.; Sofer, Z.; Polavarapu, L.; Mourdikoudis, S. Ferromagnetic Elements in Two-Dimensional Materials: 2D Magnets and Beyond. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34 (2), 2309046. <https://doi.org/10.1002/adfm.202309046>.
- [8] Lather, R.; Jeevanandam, P. Novel Thermal Decomposition Method for the Synthesis of Iron-doped SnS₂ Nanoparticles and Studies on Their Peroxidase-like Activity. *ChemNanoMat*, **2022**, 8 (6), e202200036. <https://doi.org/10.1002/cnma.202200036>.
- [9] Huang, X.; Chen, J.; Xu, F. Structural and Magnetic Properties of Fe-Doped SnS₂ Nanopowders Synthesized by Solid-State Reaction Method. *Chem. Phys. Lett.*, **2020**, 739, 137042. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.137042>.
- [10] Diko, C. S.; Abitonze, M.; Liu, Y.; Zhu, Y.; Yang, Y. Synthesis and Applications of Dimensional SnS₂ and SnS₂/Carbon Nanomaterials. *Nanomaterials*, **2022**, 12 (24), 4497. <https://doi.org/10.3390/nano12244497>.
- [11] Shinde, P.; Rout, C. S. Advances in Synthesis, Properties and Emerging Applications of Tin Sulfides and Its Heterostructures. *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5 (2), 516–556. <https://doi.org/10.1039/D0QM00470G>.
- [12] Zhang, G.; Du, X.; Wang, Y.; Wang, H.; Wang, W.; Fu, Z. Controllable Synthesis of SnS₂ Nanostructures with High Adsorption and Photocatalytic Activities. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2017**, 64, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.010>.

- [13] Srinivas, B.; Pandit, M. A.; Muralidharan, K. Importance of Clean Surfaces on the Catalyst: SnS₂ Nanorings for Environmental Remediation. *ACS Omega*, **2019**, 4 (12), 14970–14980. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01766>.
- [14] Du, Y.; Yin, Z.; Rui, X.; Zeng, Z.; Wu, X.-J.; Liu, J.; Zhu, Y.; Zhu, J.; Huang, X.; Yan, Q.; et al. A Facile, Relative Green, and Inexpensive Synthetic Approach toward Large-Scale Production of SnS₂ Nanoplates for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale*, **2013**, 5 (4), 1456. <https://doi.org/10.1039/c2nr33458e>.
- [15] Kim, T.-J.; Kim, C.; Son, D.; Choi, M.; Park, B. Novel SnS₂-Nanosheet Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources*, **2007**, 167 (2), 529–535. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.040>.
- [16] Li, B.; Xing, T.; Zhong, M.; Huang, L.; Lei, N.; Zhang, J.; Li, J.; Wei, Z. A Two-Dimensional Fe-Doped SnS₂ Magnetic Semiconductor. *Nat. Commun.*, **2017**, 8 (1), 1958. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02077-z>.
- [17] Srivind, J.; Balamurugan, S.; Usharani, K.; Prabha, D.; Suganya, M.; Nagarethinam, V. S.; Balu, A. R. Visible Light Irradiated Photocatalytic and Magnetic Properties of Fe-Doped SnS₂ Nanopowders. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2018**, 29 (11), 9016–9024. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8926-2>.
- [18] Gao, D.; Xue, Q.; Mao, X.; Xue, M.; Shi, S.; Xue, D. Porous Tin Disulfide Nanosheets with Room Temperature Ferromagnetic Nature. *CrystEngComm*, **2014**, 16 (34), 7876. <https://doi.org/10.1039/C4CE00764F>.
- [19] Bouzid, H.; Rodan, S.; Singh, K.; Jin, Y.; Jiang, J.; Yoon, D.; Song, H. Y.; Lee, Y. H. Enhanced Magnetic Moment with Cobalt Dopant in SnS₂ Semiconductor. *APL Mater.*, **2021**, 9 (5), 051106. <https://doi.org/10.1063/5.0048885>.
- [20] Bouzid, H.; Sahoo, R.; Yun, S. J.; Singh, K.; Jin, Y.; Jiang, J.; Yoon, D.; Song, H. Y.; Kim, G.; Choi, W.; et al. Multiple Magnetic Phases in Van Der Waals Mn-Doped SnS₂ Semiconductor. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31 (29), 2102560. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102560>.
- [21] Pavithra, N.; Robert, M. C.; Arulmozhi, M. Ni-Doped SnS₂: An Investigation into Its Optical, Magnetic, and Electronic Structures. *Appl. Phys. A*, **2024**, 130 (1), 46. <https://doi.org/10.1007/s00339-023-07201-z>.
- [22] Alqarni, A. S.; Yassin, O. A. Structural and Optical Properties of Fe-Doped SnS₂ Nanoflakes Prepared by Molten Salt Solid State Reaction. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2016**, 42, 390–396. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.11.009>.
- [23] Περίθλαση Ακτίνων Χ Από Πολυκρυσταλλικά Υλικά Θεωρία Και Πείραμα Εργαστήρια Νεότερης Φυσικής “Αλέξιος Δούβαλης.”
- [24] Magnetism-Magnetic Materials-Measurements VSM ΠΜΣ ‘ Φυσικής’ Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων “Πειραματική Φυσική”, Αλέξιος Δούβαλης.
- [25] Coey, J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials*, 1st ed.; Cambridge University Press, 2001. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000>.
- [26] Cullity, B. D.; Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed.; IEEE/Wiley: Hoboken, N.J, 2009.
- [27] Φασματοσκοπία Mössbauer ΠΜΣ Φυσικής Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Αλέξιος Δούβαλης.

- [28] Gütllich, P.; Bill, E.; Trautwein, A. X. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-88428-6>.
- [29] LibreTexts Chemistry. Mössbauer Spectroscopy.
- [30] *Handbook of Materials Characterization*; Sharma, S. K., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2>.
- [31] Wikipedia. Scanning Electron Microscope.
- [32] Brouwer, P. *Theory of XEF: Getting Acquainted with the Principles*; PANalytical BV: Almelo, 2003.
- [33] Manos, M. J.; Kanatzidis, M. G. Highly Efficient and Rapid Cs^+ Uptake by the Layered Metal Sulfide $\text{K}_{2x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ (KMS-1). *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131* (18), 6599–6607. <https://doi.org/10.1021/ja900977p>.
- [34] Pavithra, N.; Robert, M. C. Structure, Electron Density Distribution Using Maximum Entropy Method, Optical and Magnetic Characteristics of Fe Doped SnS_2 . *Cryst. Res. Technol.*, **2024**, *59* (5), 2300145. <https://doi.org/10.1002/crat.202300145>.
- [35] Alqarni, A. S.; Yassin, O. A. Structural and Optical Properties of Fe-Doped SnS 2 Nanoflakes Prepared by Molten Salt Solid State Reaction. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2016**, *42*, 390–396. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.11.009>.
- [36] Douvalis, A. P.; Polymeros, A.; Bakas, T. IMMSG09: $A^{57}\text{Fe}$ - ^{119}Sn Mössbauer Spectra Computer Fitting Program with Novel Interactive User Interface. *J. Phys. Conf. Ser.*, **2010**, *217*, 012014. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/217/1/012014>.
- [37] Garg, V. K.; Liu, Y. S.; Puri, S. P. Mössbauer Electric Field Gradient Study in FeS_2 (Pyrite). *J. Appl. Phys.*, **1974**, *45* (1), 70–72. <https://doi.org/10.1063/1.1663020>.
- [38] White, M. A. *Physical Properties of Materials*, 3rd ed.; CRC Press: Third edition. | Boca Raton : Taylor & Francis, CRC Press, 2019., 2018. <https://doi.org/10.1201/9780429468261>.
- [39] Wang, N.; Wu, P.; Sun, L.; Zhou, W. Ferromagnetic Spin-Order in Mg-Doped SnS_2 Nanoflowers Prepared by Hydrothermal Method. *J. Phys. Chem. Solids*, **2016**, *92*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.01.011>.
- [40] Srivind, J.; Balamurugan, S.; Usharani, K.; Prabha, D.; Suganya, M.; Nagarethinam, V. S.; Balu, A. R. Visible Light Irradiated Photocatalytic and Magnetic Properties of Fe-Doped SnS_2 Nanopowders. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2018**, *29* (11), 9016–9024. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8926-2>.
- [41] Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [42] Atkins, P.; Paula, J. D.; Keeler, J. *Atkins' Physical Chemistry*, 12th ed.; Oxford University Press, 2022. <https://doi.org/10.1093/hesc/9780198847816.001.0001>.
- [43] Saikia, D.; Raland, Rd.; Borah, J. P. Influence of Fe Doping on the Structural, Optical and Magnetic Properties of ZnS Diluted Magnetic Semiconductor. *Phys.*

- E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, **2016**, 83, 56–63.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.04.016>.
- [44] Poornaprakash, B.; Amaranatha Reddy, D.; Murali, G.; Vijayalakshmi, R. P.; Reddy, B. K. Defect Induced Paramagnetism in Lightly Doped ZnS:Fe Nanoparticles. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, **2015**, 73, 63–68.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.05.017>.
- [45] Weihe, H.; Güdel, H. U. Quantitative Interpretation of the Goodenough–Kanamori Rules: A Critical Analysis. *Inorg. Chem.*, **1997**, 36 (17), 3632–3639. <https://doi.org/10.1021/ic961502+>.
- [46] Wikipedia. Superexchange.