

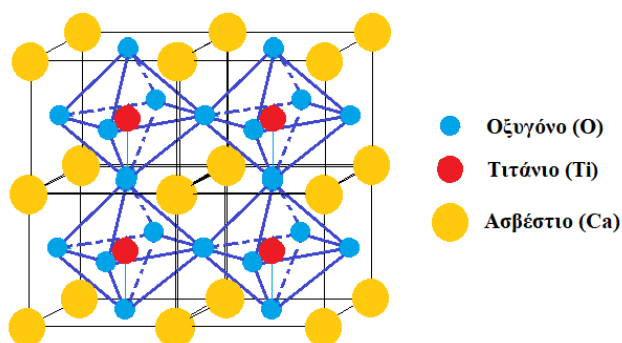
ΧΑΜΗΛΟΔΙΑΣΤΑΤΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΑΝΟΡΓΑΝΟΙ ΥΒΡΙΔΙΚΟΙ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ**Γ. Μούσδης^{1*}, Α. Ιωάννου¹, Β. Ψυχάρης², Κ. Ραπτοπούλου²**¹Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Αθήνα, Ελλάδα² Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Ε.ΚΕ.Φ.Ε Δημόκριτος, Αγ. Παρασκευή, Ελλάδα(*gmousdis@eie.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Παρόλο που οι οργανικοί-ανόργανοι περοβσκίτες ξεκίνησαν να μελετούνται από την δεκαετία του 1990, το ερευνητικό ενδιαφέρον για αυτούς αυξήθηκε κατακόρυφα την τελευταία δεκαετία, λόγω της χρήσης τους σε φωτοβολταϊκές διατάξεις όπου επιτεύχθηκαν αποδόσεις μέχρι 22.1%, συναγωνιζόμενες αυτές των αντίστοιχων διατάξεων του Si. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες, όπως υψηλή κινητικότητα φορέων αυξημένο συντελεστή απορρόφησης φωτός, δημιουργία σταθερών εξιτονίων, κ.λ.π. ενώ έχουν χαμηλό κόστος και απλή διαδικασία παραγωγής.

Αξιοποιώντας την ευελιξία της οργανικής χημείας μπορούμε να παρασκευάσουμε υλικά με το ημιαγωγίμο ανόργανο πλέγμα τους να σχηματίζει τριδιάστατη (3D), διδιάστατη (2D), μονοδιάστατη (1D) και μηδενικής διάστασης (0D) ή ακόμη και ενδιάμεσες π.χ. Q-2D. Οι ιδιότητες αυτών των υλικών είναι αντίστοιχες ή και καλύτερες των ανόργανων ημιαγωγίμων κβαντικών πηγαδιών, κβαντικών νημάτων, ή κβαντικών κουκίδων. Οι δυνατότητες χρήσης τους σε διάφορες εφαρμογές όπως φωτοανιχνευτές, LED, και άλλες οπτοηλεκτρονικές διατάξεις είναι τεράστιες.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο περοβσκίτης είναι ένα ορυκτό οξείδιο του ασβεστίου και του τιτανίου με χημικό τύπο CaTiO_3 . Έχει μια χαρακτηριστική δομή που αποτελείται από οκτάεδρα TiO_6 με το άτομο Ti στο κέντρο και τα έξι O στις άκρες. Τα οκτάεδρα αυτά ενώνονται μέσω των κοινών οξυγόνων στις άκρες σχηματίζοντας ένα τριδιάστατο πλέγμα (Σχ. 1).

**Σχήμα 1.** Σχηματική Δομή του CaTiO_3

Η ονομασία περοβσκίτης επεκτάθηκε για όλα τα μικτά οξείδια με τον γενικό τύπο ABO_3 που έχουν παρόμοια δομή (περοβσκιτική δομή). Στην ιδανική κατάσταση έχουμε κυβική δομή με τα κατιόντα A να καταλαμβάνουν τις άκρες του κύβου (0,0,0) τα κατιόντα B στο κέντρο του κύβου (1/2, 1/2, 1/2) και τα O στα κέντρα των πλευρών (1/2, 1/2, 0). Ανάλογα με το μέγεθος των A, B, μπορούμε να έχουμε παραμορφώσεις και να οδηγήσουν σε ορθορομβικές ή τετραγωνικές φάσεις.

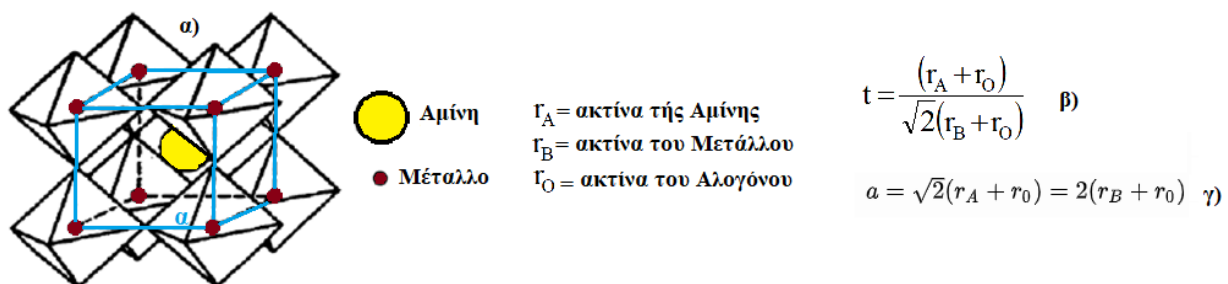
Η οικογένεια των περοβσκιτών είναι πολύ μεγάλη και περιλαμβάνει υλικά με πολύ

ενδιαφέρουσες ιδιότητες π.χ. διηλεκτρικά (CaTiO_3), πιεζοηλεκτρικά [$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$], ημιαγωγούς [$(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$], υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών [$(\text{Y}_{1/3}\text{Ba}_{2/3})\text{CuO}_{3-x}$], υλικά με μεγάλη μαγνητοαντίσταση (LaMnO_{3-x}) κ.λ.π.

Ήδη από το 1893 η ονομασία επεκτάθηκε σε παρόμοια συστήματα που βασίζονταν σε αλογόνα αντί του οξυγόνου π.χ. CsPbX_3 και έχουν παρόμοια δομή^[1]. Στο τέλος της δεκαετίας του 1970, παρασκευάστηκαν οι πρώτοι οργανικοί - ανόργανοι υβριδικοί αλογονούχοι περοβσκίτες που είχαν σαν κατιόν αμίνη και σαν μέταλλο Pb ^[2] ή Sn ^[3]. Επιπροσθέτως, αξιοποιώντας την ευελιξία της οργανικής χημείας παρασκευάστηκαν περοβσκίτες με διαφορετικές αμίνες που παρουσίαζαν χαμηλοδιάστατη δομή.

Τα υλικά αυτά συνδιάζουν τις ιδιότητες των ανόργανων ημιαγωγών με την ευελιξία και τις χαμηλής θερμοκρασίας παρασκευής και διαμόρφωσης της οργανικής χημείας. Έχουν ενδιαφέρουσες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες όπως, μεγάλη και ισοροπημένη κινητικότητα φορτίων^[4], μεγάλο μήκος διάχυσης φορτίων^[5], ρυθμιζόμενο ενεργειακό φάσμα^[6], μεγάλες κβαντικές αποδόσεις φθορισμού^[7] και μεγάλους συντελεστές απορρόφησης στην UV-vis περιοχή^[8]. Ένα ακόμα πλεονέκτημα τους είναι ότι μπορούν να κατασκευαστούν εύκολα με φθηνές πρώτες ύλες που υπάρχουν σε αφθονία στην φύση και απλές χημικές μεθόδους. Το 2009 χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά σαν συλλέκτες σε φωτοβολταϊκά συστήματα^[9] και μέσα σε λίγα χρόνια η απόδοσή τους από 3.8% έφτασε το 22.1%^[10] ανταγωνιζόμενη τα αντίστοιχα εμπορικά φωτοβολταϊκά με το πυρίτιο. Οι υψηλές κβαντικές αποδόσεις φθορισμού,^[7] σε συνδιασμό με την στενή ζώνη εκπομπής και την δυνατότητα εκπομπής σε οποιαδήποτε περιοχή του ορατού φάσματος μέσω σχεδιασμένης σύνθεσης^[8] τα καθιστούν ιδανικά για εφαρμογές σε διόδους εκπομπής (PLED)^[11]. Όμως οι υβριδικοί περοβσκίτες εκτός από τα φωτοβολταϊκά και τα PLED βρήκαν πληθώρα εφαρμογών όπως Φωτοανιχνευτές^[12], Lasers ημιαγωγών^[13], Τρανζίστορ πεδίου (field-effect transistors (FETs))^[14] κ.λ.π.

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΧΑΜΗΛΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ

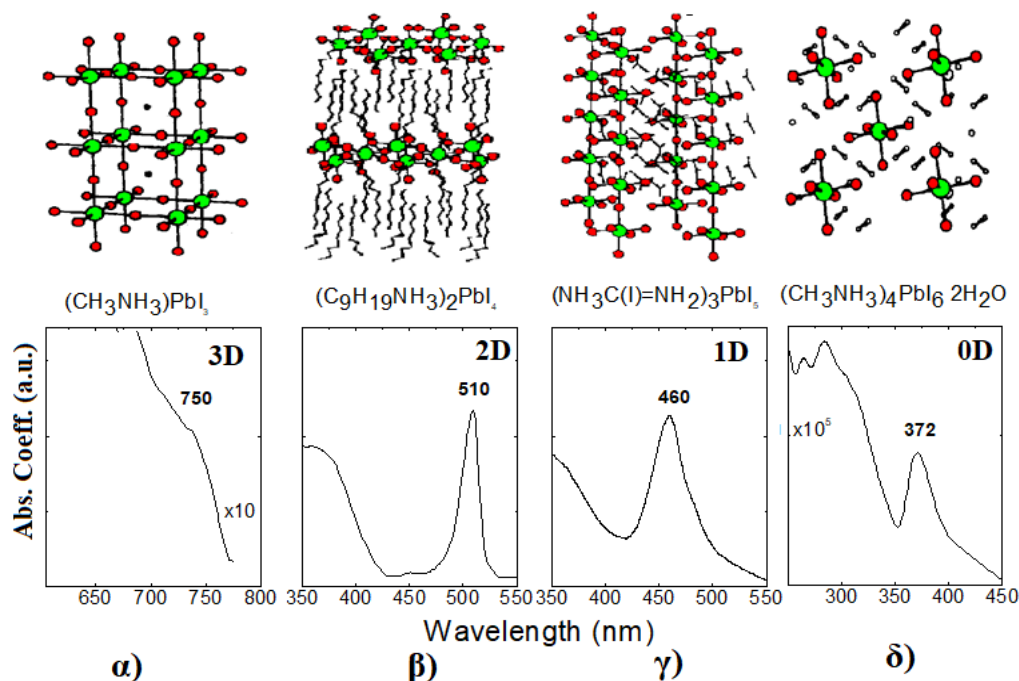


Σχήμα 2. α) Δομή τριδιάστατου περοβσκίτη β) Ο συντελεστής Goldschmidt και γ) η πλευρά της κυβικής κυψελίδας

Οι οργανικοί - ανόργανοι υβριδικοί περοβσκίτες έχουν τον γενικό τύπο A_xMx_y όπου Α αμίνη, Μ μέταλλο (Pb , Sn , Bi , Sb , κ.λ.π.) και Χ αλογόνο. Σημαντικό ρόλο στο κατά πόσο θα υπάρξει περοβσκιτική δομή παίζει ο συντελεστής Goldschmidt (Σχ. 2) που στην ιδανική περίπτωση πρέπει να ισούται με 1, σε διαφορετική περίπτωση έχουμε αποκλίσεις και όταν $t \gg 1$ τότε έχουμε διάσπαση της τριδιάστατης διάταξης και οδηγούμαστε σε χαμηλοδιάστατες δομές (Σχ.3β,γ,δ). Στην περίπτωση των υβριδικών περοβσκιτών μπορούμε να έχουμε τριδιάστατη δομή μόνο με μικρές αμίνες και συγκεκριμένα τις CH_3NH_3^+ και $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{NH}_2^+$. Αυξάνοντας το μέγεθος της αμίνης οδηγούμαστε από την τριδιάστατη δομή (Σχ. 3α) σε διδιάστατη δομή (Σχ. 3β) (οκτάεδρα που ενώνονται μέσω των περιφερειακών αλογόνων σχηματίζοντας διδιάστατα δίκτυα ημιαγωγίου ανόργανου μέρους^[15]). Επιλέγοντας τις κατάλληλες αμίνες μπορούμε να έχουμε αυξημένους

δευτερογενείς δεσμούς και να διασπαστούν τα επίπεδα σε μονοδιάστατες διατάξεις (π.χ. $[\text{CH}_3\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\text{PbI}_5$)^[16] (Σχ. 3γ)). Αυξάνοντας δε την αναλογία αμινών μπορούμε να μειώσουμε την διαστασιμότητα σε μηδενική δημιουργώντας μεμονωμένα οκτάεδρα ή ομάδες αυτών π.χ. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[17] (Σχ. 3δ). Χρησιμοποιώντας μίγμα αμινών μπορούμε να παρασκευάσουμε και υλικά με ενδιάμεσες διαστάσεις, όπως διδιάστατες δομές που αποτελούνται από 2 ή περισσότερα στρώματα ανόργανου πλέγματος (π.χ. Q-2D $(\text{CH}_3\text{NH}_3)(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Pb}_2\text{I}_7$)^[18].

Με την μείωση της διαστασιμότητας 3D → 2D → 1D → 0D η τιμή ενεργειακού χάσματος (E_g) αυτών των συστημάτων αυξάνει. Κατα συνέπεια, οι κορυφές του φάσματος απορρόφησης που οφείλονται στις ενεργειακές καταστάσεις ελεύθερου εξιτονίου μετακινούνται σε μικρότερα μήκη κύματος (Σχ. 3).



Σχήμα 3. Οπτικό φάσμα και σχηματική διάταξη α) τριδιάστατου (3D), β) διδιάστατου (2D), γ) μονοδιάστατου (1D), και δ) μηδενικής διάστασης (0D) οργανικού – ανόργανου υβριδικού περοβσκίτη

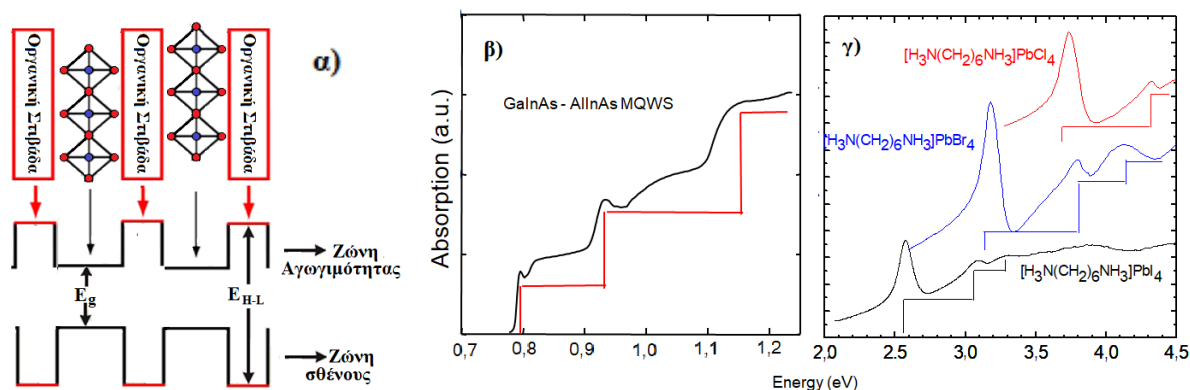
Στα χαμηλοδιάστατα υλικά η ενέργεια δέσμευσης των ελευθέρων εξιτονίων στο ανόργανο χαμηλοδιάστατο πλέγμα είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν του τριδιάστατου υλικού με αποτέλεσμα να εμφανίζονται στο ηλεκτρονικό φάσμα, στενές εξιτονικές ζώνες απορρόφησης και εκπομπής σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπροσθετως οι αμίνες μπορούν να παίζουν παθητικό ρόλο διαμόρφωσης της δομής ή να προσδίδουν επιπλέον ιδιότητες όπως μη γραμμικές ιδιότητες^[19], μαγνητικές^[20] ή μεταφοράς φορτίου.

ΔΙΔΙΑΣΤΑΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ

Στα διδιάστατα συστήματα, λόγω της μεγάλης διαφοράς στα ενεργειακά χάσματα των αμινών από τα αντιστοιχα του ανόργανου πλέγματος $[\text{PbX}_6]^{4-}$ μπορούν να θεωρηθούν σαν κβαντικά πηγάδια (Σχ4α). Παρουσιάζουν ανάλογες ή και καλύτερες ιδιότητες των αντιστοιχων ανόργανων που κατασκευάζονται με πολύπλοκες και ακριβές διατάξεις (Σχ 4 β,γ).

Λόγω της διαφοράς του ενεργειακού χάσματος και της διηλεκτρικής σταθεράς μεταξύ οργανικού και ανόργανου μέρους, τα εξιτόνια περιορίζονται στο ανόργανο πλέγμα έχοντας ιδιαίτερα μεγάλη ενέργεια δέσμευσης (367 meV^[21]) και ταλάντωσης. Εξ' αιτίας της σταθερότητας των εξιτονίων, παρατηρείται ισχυρή φωτοαγωγιμότητα με φάσμα παρόμοιο με αυτό της απορρόφησης. Επιπλέον, παρατηρείται έντονος φθορισμός που στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ορατός

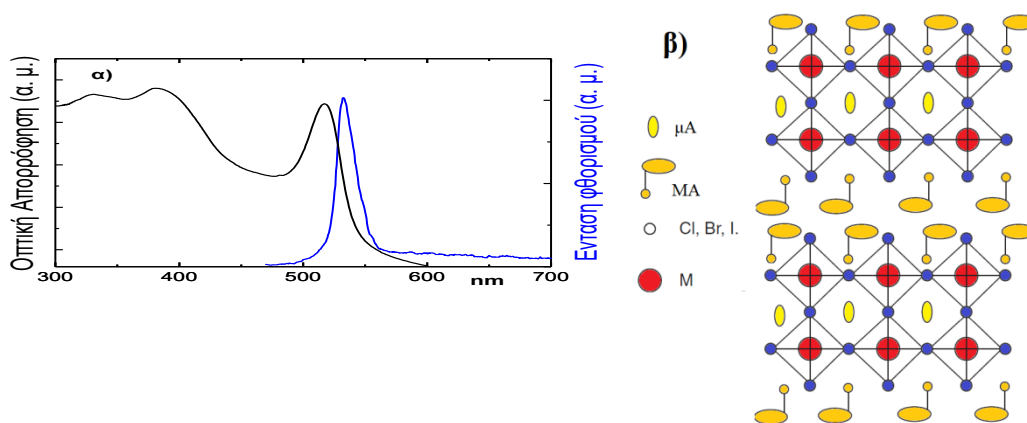
ακόμα και με γυμνό μάτι (Σχ. 5α). Χρησιμοποιώντας μίγμα αλογόνων, μπορούν να παρασκευάσουν υβριδικοί περοβσκίτες του τύπου $A_2MX_xY_{4-x}$ ($M = Pb, Sn, X, Y = Cl, Br, I$) που θα παρουσιάζουν εξιτονική απορρόφηση, εκπομπή ή και φωτοαγωγιμότητα σε οποιαδήποτε περιοχή του οπτικού φάσματος^[8].



Σχήμα 4 α) Σχηματική διάταξη ενεργειακού χάσματος διδιάστατου περοβσκίτη β) Φασμα απορρόφησης του ανόργανου διδιάστατου υλικού GaInAs-AlInAs γ) των υβριδικών περοβσκιτών $[H_3N(CH_2)_6NH_3]PbX_4$ ($X = I, Br, Cl$)

Χρησιμοποιώντας μίγμα αμινών συνθέτουμε ενώσεις του τύπου $(\mu A)_{v-1}(MA)_2M_vX_{3v+1}$ (μA = μικρή αμίνη, MA = μεγάλη αμίνη, $M = Pb, Sn, X = Cl, Br, I$) όπου το διδιάστατο ανόργανο στρώμα έχει v -φορές πάχος και ιδιότητες ανάμεσα στο διδιάστατο και τριδιάστατο (Q-2D) (Σχ 5β).

Όταν χρησιμοποιηθεί αμίνη με ενεργειακό χάσμα παρόμοιο ή μεγαλύτερο από αυτό του ανόργανου μέρους, τότε παρατηρείται αλληλεπίδραση των Frenkel εξιτονίων του οργανικού μέρους με τα Wannier εξιτόνια του ανόργανου. Αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι ο φθορισμός να προέρχεται από τα Frenkel εξιτόνια της αμίνης και εξαφάνιση του φθορισμού των Wannier εξιτονίων του ανόργανου μέρους^[22].

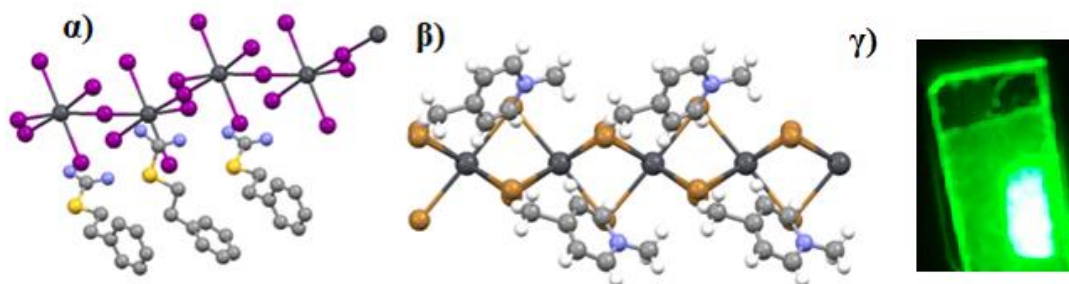


Σχήμα 5. α) Φάσμα απορρόφησης και φθορισμού διδιάστατου υβριδικού περοβσκίτη με τις χαρακτηριστικές εξιτονικές ζώνες β) Σχηματική παράσταση Q-2D περοβσκίτη με $n=2$

ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ

Οι μονοδιάστατοι υβριδικοί περοβσκίτες αποτελούνται από οκτάεδρα που μπορούν να ενώνονται είτε μέσω κορυφών με γενικό τύπο A_3MX_5 σχηματίζοντας ευθείες (Σχ 3γ) ή ζιγκ-ζαγκ αλυσίδες (Σχ. 6α) είτε μέσω πλευρών με γενικό τύπο AMX_3 (Σχ. 6β) (A = μονοσθενής αμίνη, $M = Pb, Sn, X$ = αλογόνο). Δεδομένου του 1D χαρακτήρα τους σε σύγκριση με τα 2D παρατηρείται πολύ πιο εύκολη αυτοπαγίδευση (self trapping) των εξιτονίων λόγω της αλληλεπίδρασης με τα φωνόνια^[23]. Αποτέλεσμα αυτού είναι να παρατηρούνται φαρδιές ζώνες φθορισμού με μεγάλες

μετατοπίσεις Stokes ($\sim 1\text{eV}$)^[24], γεγονός που τα καθιστά ιδανικά για την κατασκευή υλικών εκπομπής λευκού φωτός. Τα μονοδιάστατα συστήματα Pb, Sn έχουν μελετηθεί λιγότερο από όλα εξαιτίας της συνθετικής δυσκολίας που παρουσιάζουν.



Σχήμα 6 Κρυσταλλική δομή α) του $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\text{PbI}_5$ και του β) $\text{CH}_3(\text{C}_5\text{NH}_4)\text{CH}_3\text{PbBr}_3$. γ) φθορίζων πλακίδιο επικαλυμένο με νανοκρυστάλλους $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ σε πολυμερική μήτρα

ΜΗΔΕΝΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ

Οι μηδενικής διαστάσεως υβριδικοί περοβσκίτες έχουν μοριακό τύπο A_4MX_6 (A = μονοσθενής αμίνη, M = Pb, Sn, X = αλογόνο) και η δομή τους αποτελείται από μεμονομένα οκτάεδρα (Σχ 3δ) είτε από συσσωματώματα 2 ή περισσότερων οκταέδρων. Σε αντίθεση με τους άλλους υβριδικούς περοβσκίτες, οι οπτικές ιδιότητες οφείλονται στις μεταπηδήσεις μεταξύ των ηλεκτρονιακών σταθμών των ιόντων Pb^{2+} και ο φθορισμός τους από την αποδιέγερση των εξιτονίων τύπου Frenkel των ιόντων Pb^{2+} ,^[25]. Τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν ισχυρή αυτοπαγίδευση των εξιτονίων^[26] και αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου φωνονίου λόγω του ισχυρού κβαντικού περιορισμού. Η ύπαρξη κρυσταλλικών ατελειών παίζει πολύ σπουδαίο ρόλο σε αυτά τα συστήματα καθώς μπορούν να δώσουν ισχυρό φθορισμό.

Με διασπορά διαλύματος 3D, 2D και q-2D υβριδικών περοβσκιτών σε άπολο διαλύτη (π.χ. εξάνιο) προκαλείται άμεση κρυστάλλωση δίνοντας νανοκρύσταλλους μεγέθους ορισμένων nm. Τα υλικά αυτά έχουν πολύ ισχυρό φθορισμό και αν εγκλωβιστούν μέσα σε πολυμερικές μήτρες παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα (Σχ 6γ).

ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ ΜΕ ΑΛΛΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Εκτός από τους υβριδικούς περοβσκίτες με Pb, Sn υπάρχουν και χαμηλοδιάστατα υβριδικά συστήματα που βασίζονται σε διαφορετικά μέταλλα π.χ. Sb^[27], Bi^[28], Cu^[29], Ni, Mn^[30]. Η μελέτη αυτών έχει ενταθεί τελευταία με στόχο να αντικαταστήσουν τον Pb, λόγω της τοξικότητας του και της αστάθειας του.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε αντίθεση με τους 3D υβριδικούς περοβσκίτες που έχουν μελετηθεί επισταμένα λόγω των εφαρμογών τους σε φωτοβολταϊκές διατάξεις, ελάχιστη έρευνα έχει γίνει για τα 2D και κυρίως για τα 1D και 0D ανάλογα. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από εξιτόνια με μεγάλη ενέργεια δέσμευσης, παρουσιάζοντας έξοχες οπτικοηλεκτρικές ιδιότητες. Ενδείκνυνται σαν υλικά για βασικές μελέτες αλλά και για εφαρμογές. Η παρασκευή και μελέτη υβριδικών υλικών με δομή παρόμοια με τους περοβσκίτες που να βασίζεται σε άλλα μέταλλα μπορεί να δώσει υλικά με ενισχυμένες ή και νέες ενδιαφέρουσες ιδιότητες.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα χρηματοδοτήθηκε από το πρόγραμμα του ERANET-MED-ENERG-11-132 "HYDROSOL", μέσω της Ελληνικής Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας (MIST3EPA-00029), της Πράξης Επιχορήγησης Ελληνικών φορέων που συμμετείχαν επιτυχώς σε Κοινές Προκηρύξεις Υποβολής

Προτάσεων των Ευρωπαϊκών Δικτύων ERA NETS» και κωδικό Τ3ΕΡΑ-00029 χρηματοδοτούμενο από το εκτελεστικό πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» (NSRF 2014-2020) και συγχρηματοδοτούμενο από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Κεφάλαιο Ανάπτυξης Ευρωπαϊκής Περιφέρειας).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. K. Møller. *Nature* 182 (1958) 1436.
- [2] D. Z. Weber. *Naturforsch.* 33b (1978) 1443–1445.
- [3] D. Z. Weber. *Naturforsch.* 33b (1978) 862–865.
- [4] C. C., Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis. *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9019–9038 .
- [5] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, J.P.M. Alcocer, T. Leijtens, M. L. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith. *Science* 342 (2013) 341–344 .
- [6] G. C. Papavassiliou, M. S. Vidali, G. Pagona, G. A. Mousdis, N. Karousis, I. Koutselas. *J. Phys. Chem. of Sol* 79 (2015) 1–6.
- [7] G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, G. Pagona, N. Karousis, M. S. Vidali. *J. Lumin.* 149 (2014) 287-291.
- [8] G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, I. B. Koutselas, G. J. Papaioannou. *Int. J. Modern Physics B* 15 (2001) 3727 .
- [9] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T.J. Miyasaka. *Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050–6051.
- [10] W. S. Yang, B.-W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, S. I. Seok. *Science* 356 (2017) 1376–1379.
- [11] X. Y. Chin, D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, C. Soci. *Nat. Commun.* 6 (2015) 7383.
- [12] M. I. Saidaminov, V. Adinolfi, R. Comin, A. L. Abdelhady, W. Peng, I. Dursun, M. Yuan, S. Hoogland, E. H. Sargent, O. M. Bakr. *Nat. Commun.* 6 (2015) 8724.
- [13] G. Xing, N. Mathews, S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Graetzel, S. Mhaisalkar, T. Sum. *Nat. Mater.* 13 (2014) 476–480.
- [14] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos. *Science* 286 (1999) 945
- [15] T. Goto, H. Makino, T. Yao, C. H. Chia, T. Makino, Y. Segawa, G. A. Mousdis, G. C. Papavassiliou. *Phys. Rev. B* 73 (2006) 115-206.
- [16] C. P. Raptopoulou, A. Terzis, G. A. Mousdis, G. C. Papavassiliou. *Z. Naturforsch.* 57b (2002) 645.
- [17] B. R. Vincent, K. N. Robertson, T. S. Cameron, O. Kno. *Can. J. Chem.* 65 (1987) 1042-1046.
- [18] G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis. *Z. Naturforsch.* 55b (2000) 536.
- [19] G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, I. B. Koutselas. *Z. Naturforsch.* 56b (2001) 213-214.
- [20] F. Le-Qing, W. Ji-Huai, H. Yun-Fang. *J. Sol. St. Chem.* 180(12) (2007) 3479-3484.
- [21] K. Tanaka, T. Takahashi, T. Kondo, T. Umebayashi, K. Asai, K. Ema, K. Phys. *Rev. B* 71 (2005) 045312.
- [22] G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, I. B. Koutselas. *Adv. Mater. Opt. Electr. Matte.* 9 (1999) 265.
- [23] X. Wu, M. T. Trinh, D. Niesner, H. Zhu, Z. Norman, J. S. Owen, O. Yaffe, B. J. Kudisch, X.-Y. Zhu. *J. Am. Chem. Soc.* 137(2015) 2089–2096.
- [24] H. Tanino, W. W. Ruhle, K. Takahashi. *Phys. Rev. B* 38 (1988) 12716–12719.
- [25] S. Seth, A. Samanta. *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 176–183.
- [26] Z. Xiao, W. Meng, J. Wang, D. B. Mitzi, Y. Yan. *Mater. Horiz.* 4 (2017) 206–216.
- [27] G. A. Mousdis, N. M. Ganotopoulos, H. Barkaoui, Y. Abid, V. Psycharis, A. Savvidou, C. P. Raptopoulou. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2017) 3401-3408 .
- [28] C. Hrizi, N. Chaari, Y. Abid, N. Chniba-Boudjada, S. Chaabouni. *Polyhedron* 46(1) (2012) 41-46.
- [29] D. Cortecchia, H. A. Dewi, J. Yin, J. Bruno, S. Chen, T. Baikie, P. P. Boix, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, C. Soci, N. Mathews. *Inorg. Chem.* 55(3) (2016) 1044-1052.
- [30] J.J. Foster, N.S. Gill. *J. Chem. Soc. A* (1968) 2625-2629.