

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ
ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ($Zn_{1-x}Al_xO$) ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΟΥ
ΣΤΕΑΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗΣ ΖΑΧΑΡΙΑΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2009

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Εναπόθεση λεπτών υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου
($Zn_{1-x}Al_xO$) και μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης στεαρικού οξέος.**

ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗΣ ΖΑΧΑΡΙΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΤΡΙΚΑΛΙΤΗΣ ΠΑΝΤΕΛΗΣ

ΣΥΝΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΤΣΑΡΑΚΗΣ ΝΙΚΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2009

**Deposition of zinc oxide thin films ($Zn_{1-x}Al_xO$) and photodegradation of stearic
acid**

GIANNAKOUDAKIS ZACHARIAS

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «Εναπόθεση λεπτών υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου ($Zn_{1-x}Al_xO$) και μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης στεαρικού οξέος» εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος» του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών του Τ.Ε.Ι. Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νίκο Κατσαράκη, Αναπληρωτή Καθηγητή του ΤΕΙ Κρήτης, για την ανάθεση του θέματος αυτής της εργασίας, τη συνεχή παρακολούθηση και την εξαιρετική συνεργασία μας κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Για τη βοήθεια όσον αφορά τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των δειγμάτων ευχαριστώ θερμά τον κύριο Κενανάκη Γιώργο, Χημικό μηχανικό και υποψήφιο διδάκτορα του Πανεπιστημίου Κρήτης και επιστημονικό συνεργάτη του ΙΤΕ για τη βοήθειά του σε κάθε στάδιο της παρούσας εργασίας.

**Αφιερώνεται στην
γυναίκα μου, Μαρία**

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης λεπτών υμενίων οξειδίου του ψευδάργυρου, $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x=0,1,3,5$ % κ.β.), που έχουν εναποτεθεί με τις τεχνικές κολλοειδούς-γέλης (sol-gel) και πυρόλυσης ψεκασμού με υπερήχους (Ultrasonic Spray Pyrolysis) ως προς τη διάσπαση στεαρικού οξέος.

Πρόκειται για καινοτόμους, οικονομικές, φιλικές προς το περιβάλλον τεχνικές για την παραγωγή λεπτών υμενίων και επικαλύψεων οξειδίων μετάλλων σε συνθήκες που μπορούν να εφαρμοστούν και σε βιομηχανικό επίπεδο, δίνοντας παράλληλα τη δυνατότητα εναπόθεσης σε επιφάνειες μεγάλης κλίμακας. Τα δείγματα $Zn_{1-x}Al_xO$ μελετώνται όσον αφορά τα δομικά τους χαρακτηριστικά, τη μορφολογία τους και τις οπτικές τους ιδιότητες, ενώ εξετάζεται η φωτοκαταλυτική τους δράση σε περιβάλλον τεχνητού φωτισμού UV-A (365nm). Δίνεται έμφαση στην επίδραση των παραμέτρων εναπόθεσης, όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος εναπόθεσης, η απόσταση υποστρώματος / ακροφύσιου, η φύση του πρρόδρομου διαλύματος και η παρουσία προσμίξεων Al σε διαφορετική % κ.β. σύσταση, στη φωτοκαταλυτική δράση των λεπτών υμενίων $Zn_{1-x}Al_xO$.

Λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες εναπόθεσης με τις δύο χημικές μεθόδους, τα υμένια $Zn_{1-x}Al_xO$ παρουσιάζουν διαφορετικό πάχος, κρυσταλλικότητα, μορφολογία και οπτικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να επιδεικνύουν διαφορετική φωτοκαταλυτική δράση ως προς την αποδόμηση του στεαρικού οξέος.

Συμπεραίνουμε ότι τα λεπτά υμένια $Zn_{1-x}Al_xO$ που εναποτέθηκαν με χημικές μεθόδους πάνω σε υποστρώματα γυαλιού σε ήπιες συνθήκες, δίνουν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα σχετικά με φωτοκαταλυτική αποδόμηση του στεαρικού οξέος κατά την έκθεσή τους σε τεχνητή UV-A ακτινοβολία, και κατά συνέπεια είναι ισχυροί υποψήφιοι για τη βιομηχανική τους εφαρμογή σε φωτοκαταλυτικά παράθυρα.

Λέξεις κλειδιά :

οξείδιο του ψευδαργύρου, λεπτά υμένια, φωτοκατάλυση, στεαρικό οξύ

Abstract

The objective of this dissertation is the study of the photocatalytic activity of zinc oxide thin films $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x=0, 1, 3, 5$ % w/w) deposited by the sol-gel and ultrasonic spray pyrolysis techniques with respect to the photodegradation of stearic acid.

These are innovative, inexpensive and environmental-friendly chemical techniques for the production of metal oxide thin films in an industrial scale, while providing at the same time the possibility of large-area depositions. The structural, morphological and optical properties of the $Zn_{1-x}Al_xO$ samples were investigated together with their photocatalytic activity under UV-A light (365nm) illumination. Moreover, the photocatalytic activity dependence on growth parameters such as deposition temperature and time, precursor solution, distance between nozzle and substrate and Al-doping concentration is thoroughly examined.

Depending on deposition parameters and technique applied, the $Zn_{1-x}Al_xO$ samples show different thickness, crystallinity, morphology and optical properties, and thus exhibit diverse photocatalytic activity concerning the photodegradation of stearic acid.

It is concluded that $Zn_{1-x}Al_xO$ thin films deposited via chemical routes onto glass substrates under mild conditions show quite encouraging results concerning the photocatalytic degradation of stearic acid under UV-A light exposure, and could be thus considered as strong candidates for application in photocatalytic windows.

Keywords:

Zinc oxide; thin films; photocatalysis; stearic acid

Δημοσιεύσεις - Παρουσιάσεις

Στα πλαίσια αυτής της μεταπτυχιακής διατριβής έγιναν ορισμένες παρουσιάσεις σε διεθνή συνέδρια που αναφέρονται παρακάτω:

- G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, E. Kymakis, Emm. Koudoumas and Nikos Katsarakis, *Optical, electrical and photoresponse studies of ZnO thin films grown by chemical routes*, presented in 2nd International Symposium on Transparent Conductive Oxides, Hersonissos, Crete, Greece, October 22 - 26, 2008.
- G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, Emm. Koudoumas and N. Katsarakis, *Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO thin films and nanostructures deposited by different chemical routes*, presented in ICCG7 - The 7th International Conference on Coatings on Glass and Plastics, Eindhoven - The Netherlands, June 15-19, 2008.
- G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, E. Koudoumas and N. Katsarakis, *Investigation of the Structural, Morphological and Photocatalytic Properties of ZnO Thin Films and Nanostructures Deposited by Different Chemical Routes*, presented in XXIII Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, NCSR Demokritos, Athens, September 23 - 26, 2007.
- G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, C. Savvakis and N. Katsarakis, *Photocatalytic degradation of stearic acid by ZnO thin films and nanostructures deposited by different chemical routes*, 2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes EAAOP2, Cyprus, September 9 - 11, 2009.

Συντομογραφίες :

KHY: κανονικό ηλεκτρόδιο του υδρογόνου

Π.Ο.Μ.Α: Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης

UV/A: Ultraviolet Rays, Υπεριώδης Ακτινοβολία

UV/A-VIS : Ultraviolet- Visible, Υπεριώδες- Ορατό

SC : Semiconductor ημιαγωγός

VB : Valence Band Ζώνη Σθένους

CB : Conduction Band Ζώνη Αγωγιμότητας

FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy Φασματοσκοπία Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμών Fourier

AFM : Atomic Force Microscopy Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων

XRD : X-Ray Diffraction Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων X

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1

1.0. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	2
1.1. ΤΟ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ.....	4
1.2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ.....	7
1.2.1. ΕΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ.....	9
1.2.2. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	10
1.2.3. ΠΛΕΟΝΕΚΤΙΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΩΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ.....	11
1.3. ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ – ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ.....	12
1.3.1. ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ TiO_2	14
1.3.2. ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ZnO	17
1.4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ZnO & TiO_2	19
1.5. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	25
1.6. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....	29
1.7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	29
1.8. ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

35

2.0. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	36
2.1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ZnO	37
2.1.1. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ.....	37
2.1.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ZnO	37
2.1.3. ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ZnO : ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS.....	39
2.1.4. ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ZnO : SOL GEL.....	42
2.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ.....	46
2.2.1. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ.....	46
2.2.2. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΔΥΝΑΜΗΣ.....	48
2.2.3. ΠΕΡΙΘΜΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ.....	52
2.2.4. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ – ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ.....	54
2.2.5. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ IR.....	56

2.3. Η ΕΝΩΣΗ ΤΟΥ ΣΤΕΑΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	59
2.4. ΕΛΕΓΧΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ.....	62
2.5. ΓΙΑΤΙ ΥΜΕΝΙΑ;.....	65
2.6. ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	67

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο – ΜΕΛΕΤΗ ΣΕΙΡΩΝ 1 έως 4

70

3.0. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	71
3.1. ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ΚΑΘΑΡΟΥ ZnO ΜΕ ΤΗ ΤΕΧΝΙΚΗ SOL GEL.....	71
3.1.1. ΔΟΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩ Χ.....	72
3.1.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ.....	76
3.1.3. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΔΥΝΑΜΗΣ.....	77
3.1.4. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ / ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ.....	80
3.1.5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ZnO 1 έως 6X ΓΙΑ $450^{\circ}C$ ΚΑΙ $600^{\circ}C$	84
3.2. ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ $Zn_{1-x}Al_xO$ ΜΕ ΤΗ ΤΕΧΝΙΚΗ SOL GEL.....	93
3.2.1. ΔΟΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩ Χ.....	94
3.2.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ.....	98
3.2.3. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΔΥΝΑΜΗΣ.....	102
3.2.4. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ / ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ.....	107
3.2.5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ZnO ΜΕ ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ Al 110	
3.3. ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ZnO ΜΕ ΤΗ ΤΕΧΝΙΚΗ ULTRASINIC SPRAY PYROLYSIS ΑΠΟ ΠΡΟΔΡΟΜΑ ΑΛΚΟΟΛΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	116
3.3.1. ΔΟΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩ Χ.....	117
3.3.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ.....	120
3.3.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ / ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ.....	124
3.3.4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ZnO ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΕΝΑΠΟΤΕΘΕΙ ΜΕ ΤΗ ΤΕΧΝΙΚΗ USP ΑΠΟ ΠΡΟΔΡΟΜΑ ΑΛΚΟΟΛΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	128
3.4. ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ZnO ΜΕ ΤΗ ΤΕΧΝΙΚΗ ULTRASINIC SPRAY PYROLYSIS ΑΠΟ ΠΡΟΔΡΟΜΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	132
3.4.1. ΔΟΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩ Χ.....	133
3.4.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ.....	135
3.4.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ / ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ.....	138

3.4.4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ZnO ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΕΝΑΠΟΤΕΘΕΙ ΜΕ ΤΗ ΤΕΧΝΙΚΗ USP ΑΠΟ ΠΡΟΔΡΟΜΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	141
3.5. ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	145

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

146

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1.0 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.) έχουν αναπτυχθεί ως επείγουσα τεχνολογία για την επεξεργασία επικίνδυνων οργανικών ενώσεων στα υγρά απόβλητα και τα υπόγεια νερά. Η ραγδαία ανάπτυξή τους, την τελευταία δεκαετία, οφείλεται αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές, τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία.

Οξείδωση (αντίστοιχα αναγωγή) καλείται οποιαδήποτε αντίδραση συνοδεύεται από αύξηση (αντίστοιχα ελάττωση) του αριθμού οξείδωσης των συστατικών ατόμων, ως αποτέλεσμα μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των συμμετεχόντων ειδών (ενώσεων – στοιχείων). Οξείδωση είναι η απομάκρυνση ηλεκτρονίων και αναγωγή η πρόσληψη. Οι δύο δράσεις τελούνται πάντοτε μαζί ασχέτως αν συνήθως αναφέρεται μόνο η μία (αντίδραση ενδιαφέροντος). Σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής συμμετέχουν τόσο οργανικές όσο και ανόργανες ενώσεις. Ένας τύπος οξείδωσης (ταχύτατης και ποσοτικής) είναι και η καύση (incineration). Η οξείδωση μπορεί να συμβαίνει είτε στην υγρή (υδατική ή οργανική) είτε στην αέρια φάση. Μπορεί να είναι ετερογενής (παρουσία τουλάχιστον δύο φάσεων) ή ομογενής, καταλυτική ή μη.

Σε αυτές τις μεθόδους συμπεριλαμβάνεται ο οζονισμός (O_3), η ακτινοβολία UV/A, η φωτοκατάλυση, η σονόλυση και οι συνδυασμοί όζοντος με ακτινοβολία UV/A ($O_3/UV/A$), όζον και υπεροξείδιο του υδρογόνου (O_3/H_2O_2), η ακτινοβολία UV/A με υπεροξείδιο του υδρογόνου ($UV/A/H_2O_2$), η ακτινοβολία UV/A με όζον και υπεροξείδιο του υδρογόνου ($UV/A/O_3/H_2O_2$), και τέλος το αντιδραστήριο Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) ανεξάρτητο ή σε συνδυασμούς με όζον και ακτινοβολία UV/A [24].

Η αποτελεσματικότητά τους στηρίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου ($OH\cdot$), οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Οι ρίζες υδροξυλίου ως ισχυρά οξειδωτικά μέσα αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου H (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2 και H_2O .

Αντιδραστήρια με υψηλό δυναμικό οξειδωσης, όπως το OH^\cdot , το O^- , το O_3 και το H_2O_2 , είναι τα πιο αποτελεσματικά οξειδωτικά στην οξείδωση οργανικών ενώσεων από τα οποία το πιο ισχυρό οξειδωτικό στην πράξη είναι οι ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot) ακολουθούμενες από το ατομικό οξυγόνο και το όζον. Οι ρίζες υδροξυλίου είναι γνωστό ότι παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στον καθαρισμό των υδατικών διαλυμάτων τα οποία είναι ρυπασμένα με οργανικούς ρύπους αφού έχουν υψηλή οξειδωτική δράση συγκρινόμενες με άλλα οξειδωτικά (δυναμικό οξειδοαναγωγής 2,8V). Επιτίθενται οι ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot) στα οργανικά μόρια με σταθερές ταχυτήτων που κυμαίνονται στα $10^6 - 10^9 M^{-1}\cdot s^{-1}$. Επίσης έχουν μικρή εκλεκτικότητα στα μόρια τα οποία οξειδώνουν και για ένα οξειδωτικό σε επεξεργασία υγρών αποβλήτων αυτή η ιδιότητα αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα. Οι πιο αποτελεσματικές προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι είναι αυτές που παράγουν την ελεύθερη ρίζα του υδροξυλίου (OH^\cdot).

Η πλήρης χημική καύση των ρύπων δεν είναι πάντα απαραίτητη. Καθοριστικής σημασίας είναι η μείωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, έτσι ώστε ο συνδυασμός της χημικής οξείδωσης με μία χαμηλού κόστους κλασική μέθοδο επεξεργασίας (π.χ. βιολογική επεξεργασία) να επιφέρει τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα με το χαμηλότερο δυνατό κόστος.

Οι προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.) βρίσκουν ιδιαίτερη εφαρμογή στις εξής περιπτώσεις :

- Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων μικρού όγκου και μεγάλης ρύπανσης, τα οποία κατόπιν πρόκειται να υποβληθούν σε βιολογική επεξεργασία
- Επεξεργασία υπογείων νερών τα οποία περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
- Επεξεργασία υγρών αποβλήτων που δεν είναι δυνατό να υποστούν βιολογική επεξεργασία διότι περιέχουν τοξικά συστατικά όπως το CN^-
- Τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων για περαιτέρω ελάττωση της τοξικότητάς τους
- Επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών [24,25]

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να παρουσιαστεί το γενικό πλαίσιο όπου τοποθετείται αυτή η μεταπτυχιακή διατριβή. Θα δοθούν στοιχεία από τις γενικές αρχές που διέπουν τις εργασίες της φωτοκατάλυσης πάντα σε σχέση με τον τρόπο που τη χρησιμοποιούμε με τη βοήθεια καταλυτικών μέσων όπως τα υμένια οξειδίου ψευδαργύρου (ZnO).

Αρχικά, δίνεται μια συνοπτική επισκόπηση της κατάστασης σήμερα, μια μικτή παράθεση ιστορικών στοιχείων που βρισκόμαστε σήμερα και τι θέλουμε να πετύχουμε και

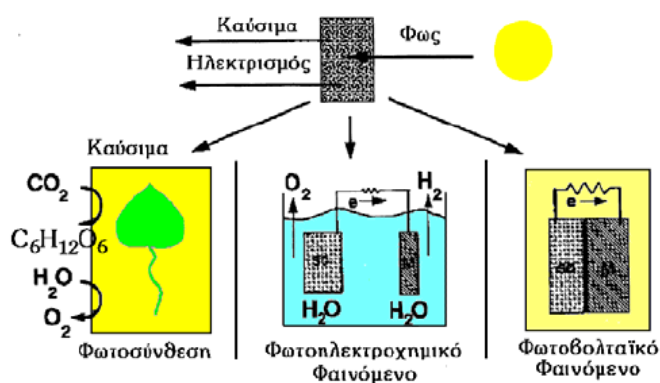
ακολουθεί μια ανάλυση για την αναγκαιότητα ύπαρξης και ανάπτυξης αυτών των μεθόδων προχωρημένης αντιρρύπανσης, όπως έχουν επικρατήσει να λέγονται.

Στη συνέχεια εξετάζονται το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο καθώς και η φωτοκαταλυτική οξείδωση και δίνεται το θεωρητικό - φυσικό υπόβαθρο των φαινομένων που ακολουθούν. Εξετάζονται επίσης τα ημιαγώγιμα υλικά μιας και το ZnO είναι ένα από αυτά και η καταλυτική δράση αυτού απαραίτητος σύνδεσμος για την κατανόηση της περιβαλλοντικής δράσης και εφαρμογής αυτής της σκέψης.

1.1 Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο

Ως φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο ορίζεται το φαινόμενο εκείνο όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοικτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διφασική περιοχή (κλειστό κύκλωμα).

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους τρεις βασικότερους τρόπους μετατροπής της φωτεινής -ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική (Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και χημική ενέργεια.

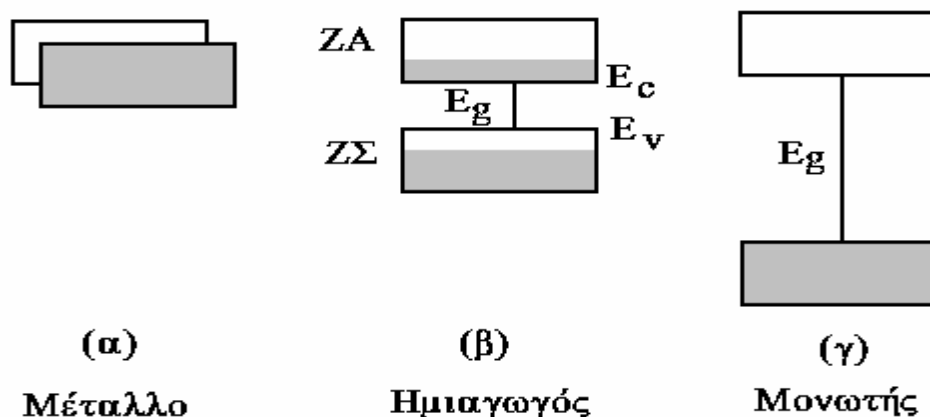
Λειτουργεί δε κατά τρόπο ανάλογο με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, στα οποία ο φωτισμός ενός ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου το οποίο βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, με ενέργεια φωτός μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα ($E_g < h\nu$), δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος τα ηλεκτρόνια (e^-) και τις οπές (h^+). Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά

αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια [42].

Ως γνωστόν, τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Δεν θα υπεισέλθουμε στη φυσική των ημιαγωγών, όμως είναι σκόπιμο να αναφερθούν ορισμένα στοιχεία βάσει των οποίων γίνεται ο διαχωρισμός των στερεών μεταξύ τους, λόγω του ότι η διαφορετικότητα τους αυτή αντικατοπτρίζεται και στις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές / φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητές τους.

Μακροσκοπικά η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή της αντίστασης από τη θερμοκρασία. Για τα μεν μέταλλα η ειδική αντίσταση (ρ), σε θερμοκρασία δωματίου, έχει τιμές της τάξεως των 10^{-6} Ohm \times cm, για δε τους μονωτές κυμαίνεται μεταξύ 10^{14} - 10^{22} Ohm \times cm. Στους ημιαγωγούς που αποτελούν μία ενδιάμεση κατάσταση η ρ βρίσκεται στην περιοχή 10^{-2} - 10^9 Ohm \times cm.

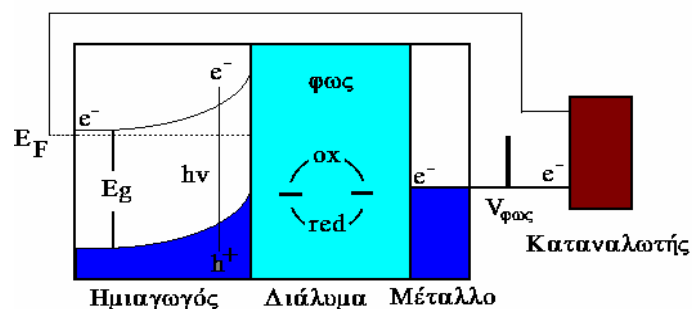
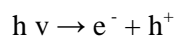
Μικροσκοπικά οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχιακών ή αλλιώς του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών, το οποίο περιγράφει τη συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν. Σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών, μεταξύ των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών στη ζώνη σθένους (VB) και των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών τροχιακών στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) ενός στερεού, παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη ή αλλιώς απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα (E_g). Όταν $E_g \ll kT$, ή αλλιώς όταν μεταξύ της ζώνης σθένους (VB) και της ζώνης αγωγιμότητας (CB) δημιουργείται ένα ενεργειακό συνεχές τότε το στερεό είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και κατατάσσεται στα μέταλλα (Εικόνα 2α). Για μεγαλύτερες τιμές του E_g (~ 1 eV) η ΖΣ είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος πλήρης από e^- , ενώ η ΖΑ κενή (Εικόνα 2β). Τα υλικά αυτά ανήκουν στην κατηγορία των ημιαγωγών. Τέλος σε ενώσεις με $E_g > 1.5$ eV η συγκέντρωση των e^- στη ΖΑ, λόγω θερμικής διέγερσης στη ΖΣ, είναι τόσο χαμηλή, ώστε πρακτικά τα στερεά αυτά είναι ηλεκτρικοί μονωτές (Εικόνα 2γ). Πρέπει να σημειωθεί ότι ενώ οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων διαφέρουν ριζικά από αυτές των ημιαγωγών, οι διαφορές μεταξύ των τελευταίων και των μονωτών είναι περισσότερο ποσοτικής και λιγότερο ποιοτικής φύσης. Το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα αποτελεί μία σημαντική παράμετρο, η οποία και καθορίζει τη συμπεριφορά των υλικών, σχετικά με τις φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητές τους.



Εικόνα 2: Διαχωρισμός των στερεών σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών.

Ένα επιπλέον σημαντικό χαρακτηριστικό για κάθε ημιαγωγό είναι και η ενέργεια ή επίπεδο Fermi (E_F), που αποτελεί το χαρακτηριστικό ενεργειακό «σύνορο» μεταξύ των ταινιών σθένους και αγωγιμότητας και δίνει την ενεργειακή κατάσταση των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο. Με ηλεκτροχημική ορολογία η ενέργεια Fermi αντιστοιχεί στο ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό. Ημιαγώγιμες ιδιότητες σε ένα στερεό μπορούν να επιτευχθούν και μέσω της παρουσίας προσμίξεων. Ανάλογα με το είδος των προσμίξεων, εάν ο ημιαγωγός έχει πλεονάζοντες φορείς αρνητικού φορτίου (e^-) ονομάζεται n-τύπου, ενώ αν έχει πλεονάζοντες φορείς θετικού φορτίου είναι p-τύπου.

Αποτέλεσμα της διαφορετικής ηλεκτρονικής δομής των μετάλλων και των ημιαγωγών είναι και η διαφορετική ηλεκτροχημική και κατ' επέκταση φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά τους. Η εμφάνιση του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου προϋποθέτει (α) την ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγώγιμων υλικών ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να τη μετατρέψουν σε φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος (e^-/h^+), καθώς και (β) την ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα (Εικόνα 3). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής ενός φωτοευαίσθητου ημιαγώγιμου υλικού με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Κατά το φωτισμό του συστήματος ημιαγωγός / ηλεκτρολύτης με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ταινίας σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($h\nu \geq E_g$), και μεταπηδούν στην ταινία αγωγιμότητας δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές στην ταινία σθένους:



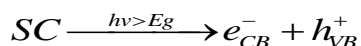
Εικόνα 3: Αρχή λειτουργίας ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου.

Τα φωτο-δημιουργούμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια όπου και αντιδρούν με το υπάρχον οξειδοαναγωγικό σύστημα. Τα φωτο-δημιουργούμενα αυτά σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια [1,2,10,11].

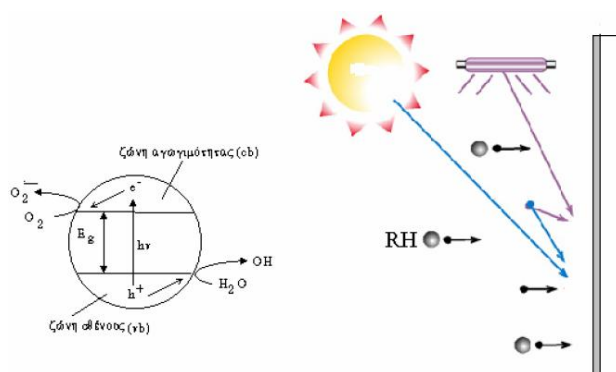
1.2 Φωτοκαταλυτική οξείδωση

Κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως (π.χ. του ZnO) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα, λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του ως μια μικρο-φωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος (Εικόνα 4). Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στο εσωτερικό κάθε κόκκου όπως και προηγουμένως ζεύγη ηλεκτρονίων (e^-) και οπών (h^+) τα οποία διαχωρίζονται και οδεύουν προς την επιφάνεια του κόκκου. Σε υδατικά διαλύματα οι φωτο-δημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου ($OH\cdot$). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών (2.8V ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, KHY), είναι δυνατή

η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση. Αρχικά αποσπών άτομα H δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες αποικοδομούνται στη συνέχεια οξειδωτικά, προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους (αλδεύδες, οξέα) που τελικά αποκαρβοξυλιώνονται προς CO₂ και διάφορα ανόργανα ιόντα (Cl⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ κ.α.). Η φωτοκαταλυτική δράση επομένως, υφίσταται με τη δημιουργία αυτών των ζευγών (ηλεκτρονίων-οπών) εφόσον η μεταφερόμενη από το ηλεκτρόνιο ενέργεια υπερβαίνει την ενέργεια χάσματος του ημιαγωγού μας.



SC: ημιαγωγός, E_g: ενεργειακό χάσμα, e_{CB}⁻: τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας, h_{VB}⁺ οι οπές στη ζώνη σθένους



Εικόνα 4: Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης σκόνης με μικρο-φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο, υπό την επίδραση του φωτός (φυσικού ή/και τεχνητού) δημιουργείται περίσσεια ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους.

Η προερχόμενη τεχνητή ακτινοβολία υπακούει στο νόμο:

$$H_c = \frac{P_{lamp}}{l^2}$$

Με P_{lamp} η ισχύς που εκπέμπεται από την πηγή σε Watt, H_c η μέση ισχύς ακτινοβολίας που δέχεται η επιφάνεια έκθεσης σε Watt/m² και l η απόσταση πηγής και επιφάνειας ακτινοβολήσης. Καθώς και στο νόμο απορρόφησης του Lambert-Beer:

$$\log \frac{P_0}{P} = \varepsilon * l * c$$

Με P_0 , P η ένταση της ακτινοβολίας πριν και μετά την απορρόφηση σε Watt, και ε , l , c , ο συντελεστής απορρόφησης σε $\text{mol}^{-1}\text{m}^{-1}$, το μήκος της διαδρομής-πάχος του δείγματος σε m, και η συγκέντρωση της ουσίας του διαλύματος, αντίστοιχα [12,13].

1.2.1 Έννοιες και βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης

Θα ήταν παράλειψη να μιλάμε για τη φωτοκατάλυση και να μην έχουμε δώσει ένα σαφή ορισμό της και μια μικρή εικόνα για το τι έχει γίνει από πλευράς έρευνας στον τομέα αυτό. Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη, φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη [19]. Έτσι όταν λέμε φωτοκατάλυση ουσιαστικά εννοούμε την παραγωγή οξειδωτικών μορίων με κυριότερο εκπρόσωπό τους τις ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot). παρουσία ενός στερεού (ετερογενούς) καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης.

Τα πειραματικά δεδομένα που υποστηρίζουν τη δράση των υδροξυλίων ως το κύριο μέσο οξείδωσης περιλαμβάνουν [20]:

1. Ανάλυση με ESR (Electron Spin Resonance – ηλεκτρονική μικροσκοπία με ηλεκτρονιογραφία συντονισμού με ιδιοπεριστροφή) και προσδιορισμών των OH^\cdot ως των πλέον κοινών ριζών.
2. Την αναγκαιότητα επιφανειακής φωτοκαταλυτικής υδροξυλίωσης για την αποδόμηση οργανικών μορίων.
3. Το σχηματισμό συγκεκριμένων ενδιάμεσων προϊόντων ως αποτέλεσμα υψηλών αντιδράσεων υδροξυλίωσης.

Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά τη διαδικασία αυτή. Αυτοί είναι invariably ημιαγωγοί. Ένας φωτοκαταλύτης πρέπει λοιπόν να διαθέτει κάποια βασικά χαρακτηριστικά τα οποία μπορούμε να συνοψίσουμε στο παρακάτω:

- ✓ Φωτοενεργός
- ✓ Να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί φως στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- ✓ Βιολογικά και χημικά αδρανής
- ✓ Φωτοσταθερός

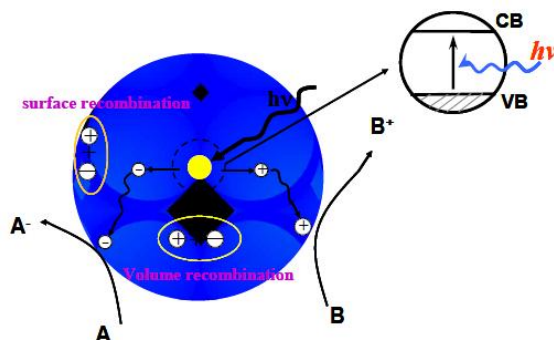
- ✓ Χαμηλού κόστους
- ✓ Μη τοξικός

Ο φωτοκαταλύτης βασίζεται τη δραστηριότητά του στο γεγονός ότι όταν φωτόνια ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος προσπίπτουν στην επιφάνειά του, τα ηλεκτρόνια ανέρχονται (προάγονται) από τη στοιβάδα σθένους και μεταφέρονται στη διεγερμένη στοιβάδα (conductance band). Αυτό δημιουργεί θετικά φορτισμένες οπές στη στοιβάδα σθένους που αντιδρά με το υδατικό μέσο παράγοντας ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot), που είναι τα πλέον οξειδωτικά μόρια [21].

1.2.2 Ετερογενής Φωτοκατάλυση

Η ετερογενής φωτοκαταλυτική επεξεργασία ρύπων, αποτελεί γενικά μια από τις εφαρμογές του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου το οποίο εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής ενός ημιαγωγού με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η αποτελεσματικότητά της στηρίζεται στη δημιουργία των ριζών υδροξυλίου οι οποίες αποτελούν ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο (μετά το φθόριο), με φιλική προς το περιβάλλον δράση [36,37].

Η ετερογενής φωτοκατάλυση, αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγωγικών κόνεων (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, οι οποίες μπορούν να επιφέρουν την πλήρη ή μερική οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών (Εικ 5). Είναι δηλαδή μια διεργασία που μιμείται την φύση [37].



Εικόνα 5: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης [35]

Η ανάπτυξή της, την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές, στην αδρανοποίηση τοξικών ρύπων στα υγρά απόβλητα αλλά και στον αέρα. Η ανάμιξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγωγό καταλύτη (π.χ. TiO_2 ή ZnO), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως,

επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο αντιρρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης. Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει σε σημαντικό βαθμό την αποδόμηση.

1.2.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η ανάπτυξη μηχανισμών απολυμαντικής δράσης, συνοπτικά θα λέγαμε ότι μπορούμε να τις χαρακτηρίσουμε είτε μηχανικές είτε βιοχημικές / βιολογικές. Οι μηχανικές μέθοδοι απολύμανσης στηρίζονται στην καθίζηση, τη διήθηση και την προσρόφιση. Είναι προφανές ότι οι μέθοδοι αυτές μεταφέρουν το πρόβλημα ρύπανσης από τη μια φάση στην άλλη, κάτι που αποφεύγει η μέθοδος της φωτοκατάλυσης.

Οι βιολογικές μέθοδοι χαρακτηρίζονται από μικρή απόδοση, ενώ παράλληλα από αναποτελεσματικότητα στην αντιμετώπιση τοξικών ουσιών που καθημερινά εμφανίζονται λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας. Η μέθοδος απολύμανσης μέσω του χλωρίου, μια χημική μέθοδος, αν και το κόστος της είναι ελάχιστο, μειονεκτεί στο γεγονός ότι δεν έχει μεγάλη δραστηριότητα, καθώς και λόγω τοξικότητας κάποιων παραπροϊόντων του χλωρίου.

Στην ανάπτυξη των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Απορρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.) συγκαταλέγουμε τη φωτόλυση (UV/A-B,C), την οζονόλυση (O_3 , υπεριώδης/υπεροξείδιο), τα αντιδραστήρια Fenton και Photon-Fenton, την ετερογενή φωτοκατάλυση (ZnO , TiO_2 -UV/A) κ.α., ενώ η λογική δράσης τους είναι η παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Στόχος είναι φυσικά να δοθεί λύση στους οργανικούς και τους ανόργανους ρυπαντές με τη χρήση αντιδραστηρίων φιλικών στο περιβάλλον. Η μη απαίτηση επιπρόσθετων κύκλων επεξεργασίας όπως αναφέραμε παραπάνω, και η αυτο-αναγέννηση του αντιδραστηρίου, ελαχιστοποιεί το κόστος καθιστώντας την μέθοδο απόλυτα ανακυκλωμένη.

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης της οποίας τα πλεονεκτήματα αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω:

- Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα που αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας

- Μικροί χρόνοι επεξεργασίας
- Δυνατότητα πλήρους αποικοδόμησης οργανικών υποστρωμάτων
- Καταλύτες υλικά χαμηλού κόστους, βιολογικά και χημικά αδρανείς
- Ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας
- Απολυμαντική δράση
- Εφαρμογή σε απόβλητα μικρών και μεγάλων συγκεντρώσεων ρυπαντικού φορτίου
- Δυνατότητα ανάκτησης του καταλύτη
- Δυνατότητα εφαρμογής στην υγρή και την αέρια φάση [30].

Το μειονέκτημα που παρουσιάζει η ετερογενής φωτοκατάλυση ως μέθοδος αντιρρύπανσης, όταν ο ημιαγωγός χρησιμοποιείται υπό μορφή κόνεως, είναι η ανάγκη απομάκρυνσής του μετά το πέρας της επεξεργασίας. Για το λόγο αυτό εντατικές είναι οι προσπάθειες διεθνώς για ανάπτυξη αντιδραστήρων, όπου ο καταλύτης χρησιμοποιείται υπό μορφή λεπτού υμενίου επάνω σε αδρανή υποστρώματα, ώστε να αποκοπεί το στάδιο της απομάκρυνσής του. Η χρησιμοποίηση όμως του καταλύτη υπό μορφή λεπτού υμενίου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης του συστήματος, λόγω σημαντικής μείωσης της ενεργούς επιφάνειάς του (m^2/g), καθώς και λόγω της απενεργοποίησης του μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Το γεγονός αυτό η επιστημονική κοινότητα προσπαθεί να το λύσει είτε με τη βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων, του υλικού που κατεξοχήν χρησιμοποιείται, είτε με τη συνδυαστική δράση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με κάποια άλλη μέθοδο [46].

1.3 Ημιαγώγιμα υλικά – καταλύτες

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική καταστροφή των ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Οι ημιαγώγιμες ουσίες που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, τόσο στον περιβαλλοντικό όσο και ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθες: TiO_2 , ZnO , $SrTiO_3$, WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS . Μελέτες που έγιναν με σκοπό την σύγκριση των διάφορων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) (ημιαγωγός n-τύπου) και συγκεκριμένα η μορφή anatase, ακολουθούμενο από το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Το TiO_2 παρουσιάζει εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς και τη

μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσης του [34]. Επιπλέον είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό. Αντιθέτως το ZnO , αν και σε πολλές περιπτώσεις υπερτερεί του TiO_2 , δεν μπορεί προς το παρόν να χρησιμοποιηθεί ευρέως, λόγω του προβλήματος της φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει, ειδικά σε χαμηλά pH. Ένα μεγάλο μειονέκτημα ωστόσο τόσο του TiO_2 όσο και του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα ($E_g = 3.2$ eV, πίνακας 1), εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίησή τους επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385nm και έτσι είναι δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (4%) το οποίο είναι στην περιοχή της UV/A ακτινοβολίας [43].

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)
Si	1.1	SiC	3.0
WSe ₂	1.2	TiO ₂ (ρουτίλιο)	3.02
GaAs	1.4	Fe ₂ O ₃	3.1
CdSe	1.7	TiO ₂ (ανατάσης)	3.23
α -Fe ₂ O ₃	2.2	ZnO	3.2
CdS	2.4	SrTiO ₃	3.4
V ₂ O ₅	2.7	SnO ₂	3.5
WO ₃	2.8	ZnS	3.7

Πίνακας 1: Ενεργειακά χάσματα ημιαγωγών χρησιμοποιούμενοι ως φωτοκαταλύτες [32].

Οι ημιαγωγοί απορροφούν φως κάτω από ένα κατώφλι μήκους κύματος λ_g , το οποίο αποτελεί και το άκρο ενός φάσματος απορρόφησης του ημιαγωγού. Αυτό συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με την εξίσωση:

$$\lambda_g (nm) = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g (eV)}$$

όπου, E_g το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού σε eV. Το φως κατά την έξοδό του από τον ημιαγωγό ακολουθεί τον εκθετικό νόμο:

$$I = I_0 \exp(-ad)$$

όπου d είναι το βάθος διείσδυσης του φωτός και “ a ” ο συντελεστής απορρόφησης για δεδομένο μήκος κύματος.

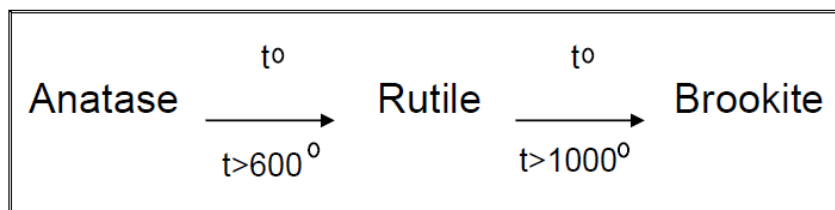
Παρά ταύτα και με αυτό το ποσοστό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή. Ημιαγωγοί όπως το CdS, CdSe, Si κ.α. με μικρότερο ενεργειακό χάσμα, ενώ παρουσιάζουν το πλεονέκτημα απορρόφησης μεγάλου μέρους του ορατού φάσματος, μειονεκτούν λόγω της εύκολης φωτοδιάβρωσης, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση επιπλέον

τοξικών προϊόντων (π.χ. Cd^{+2} , SeO_3) [8,9].

1.3.1 Οξείδιο του Τιτανίου (TiO_2)

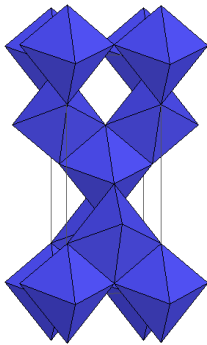
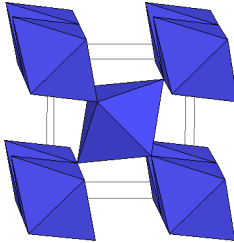
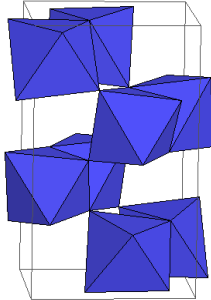
Το Τιτάνιο ως χημικό στοιχείο είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 22 και ατομικό βάρος 47,90. Έχει θερμοκρασία τήξης $1660\text{ }^\circ\text{C}$ και θερμοκρασία βρασμού $3287\text{ }^\circ\text{C}$. Το σύμβολό του είναι Ti και ανακαλύφθηκε το 1791 από τον Gregor. Το όνομα «τιτάνιο» του αποδόθηκε από το Γερμανό χημικό Klaproth το 1794 και προέρχεται από το ελληνικό μυθολογικό όνομα «Τιτάν». Βρίσκεται σε μορφή διάφορων ορυκτών στη φύση. Τα κυριότερα ορυκτά του τιτανίου είναι το ρουτίλιο, ο βρουκίτης (TiO_2 και για τα δύο ορυκτά), ο ιλμενίτης ($FeTiO_3$), ο περοβσκίτης ($CaTiO_3$), ο τιτανίτης $CaTiSiO_5$). Το χρώμα του είναι αργυρόλευκο και, όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα, καλύπτεται από στρώμα οξειδίου. Έχει χαρακτηριστική αντοχή στη διάβρωση και στα διάφορα χημικά αντιδραστήρια. Προσβάλλεται από το φθόριο και το υδροχλωρικό οξύ, από το θερμό θειώδες και το νιτρικό οξύ καθώς και από το βασιλικό ύδωρ (aqua regia).

Το ρουτίλιο είναι η πιο συνήθης και γνωστή μορφή του διοξειδίου του τιτανίου, ενώ το ανατάσιο η πιο σπάνια. Σε υψηλές θερμοκρασίες, στους $915\text{ }^\circ\text{C}$ περίπου, το ανατάσιο αρχίζει να μετατρέπεται αυτόματα σε ρουτίλιο όπως φαίνεται στη παρακάτω σχηματική αντίδραση.



Το ίδιο φαινόμενο εκδηλώνεται και στο βρουκίτη στους $750\text{ }^\circ\text{C}$. Οι κρύσταλλοι του ανατασίου μοιράζονται αρκετές ιδιότητες με αυτούς του ρουτιλίου, όπως τη στιλπνότητα (luster), τη σκληρότητα (hardness) και την πυκνότητα (density). Αν και έχουν διαφορετική κρυσταλλική δομή, έχουν την ίδια συμμετρία (τετραγωνική $4/m\ 2/m\ 2/m$). Στο ρουτίλιο, η δομή είναι βασισμένη σε οκτάεδρα TiO_2 τα οποία σχηματίζουν αλυσίδες έχοντας κοινές δύο (2) ακμές (edges). Στο ανατάσιο τα οκτάεδρα μοιράζονται τέσσερις (4) ακμές. Από την άλλη, ο βρουκίτης και το ρουτίλιο έχουν το ίδιο χρώμα και στιλπνότητα ενώ εμφανίζουν παρόμοια σκληρότητα και πυκνότητα. Η κρυσταλλική δομή τους είναι εντελώς διαφορετική [38,39].

Οι φυσικές ιδιότητες-σταθερές του TiO_2 (πίνακας 2) αποκαλύπτουν σε μεγάλο βαθμό το λόγο για τον οποίο το υλικό αυτό έχει κυριαρχήσει στη βιομηχανία χρωμάτων και καλλυντικών, στην ιατρική και σε άλλους τομείς.

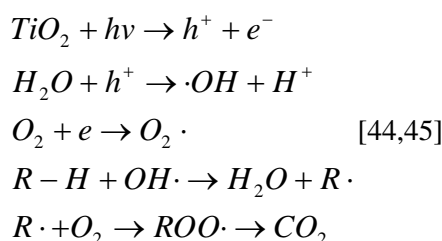
Πολυμορφισμός	Ανατάσιο	Ρουτίλιο	Βρουκίτης
Κρυσταλλικό σύστημα (Crystal System)	Τετραγωνικό (tet)	Τετραγωνικό (tet)	Ορθορομβικό (orth)
Κρυσταλλική δομή			
Μοριακό βάρος	79,890	79,890	79,890
Αριθμός σύνταξης (Coordination number)	4	2	8
Ομάδα σημείου (Point Group)	4/mmm	4/mmm	mmm
Ομάδα χώρου (Space Group)	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	Pbca
Όγκος (Vol) (gr/lit)	136,25	62,07	257,38
Μοριακός όγκος (Molar Vol)(mol/ lt)	20,156	18,693	19,377
Πυκνότητα (gr/cm ³)	3,895	4,2743	4,123
Σκληρότητα Mohs	5,5 - 6	6 - 6,5	5,5 - 6

Πίνακας 2: Οι τρεις πολυμορφισμοί του TiO_2 , η κρυσταλλική δομή τους και μερικές ιδιότητες τους.

Κατ' αρχήν, το TiO_2 έχει πολύ μεγάλο συντελεστή διάθλασης ($n=2,71$) και είναι χαμηλότερος μόνο από ένα υλικό, το διαμάντι. Η τιμή αυτή για το δείκτη διάθλασης συνεπάγεται ότι όταν το φως προσπίπτει πάνω του υφίσταται μεγάλη διάθλαση η οποία προκαλεί δευτερεύον κύμα τέτοιας συχνότητας ώστε να γίνεται αντιληπτό από το ανθρώπινο μάτι ως λευκό χρώμα. Η ζωντάνια στους πίνακες ζωγραφικής οφείλεται στη χρήση του υλικού αυτού το οποίο αντικατέστησε το μόλυβδο λόγω της μη τοξικότητάς του. Επίσης, οι κόκκοι του TiO_2 έχουν πολύ μικρό μέγεθος, το οποίο είναι περίπου από 200 έως 500nm. Στην μορφή της νανοπούδρας (nanopowder) το μέγεθός τους είναι ακόμα μικρότερο. Έτσι μπορεί εύκολα να περάσει από τους πόρους του δέρματος και να εισχωρήσει στο εσωτερικό του ή να απορροφηθεί από τον οργανισμό εάν γίνει εσωτερική χρήση. Στη συνέχεια, αποβάλλεται με την ίδια ευκολία. Αυτό σε συνδυασμό με τη μη τοξικότητα του εξηγεί γιατί μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μεταφέρει ουσίες σε συγκεκριμένα σημεία του σώματος και να συμβάλλει στην αποτελεσματική εφαρμογή μίας φαρμακευτικής αγωγής.

Η έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV/A, $\lambda < 380\text{nm}$) εμφανίζει καταλυτικές

ιδιότητες. Αυτή η ιδιότητα έχει ονομαστεί φωτοκατάλυση του TiO_2 και βρίσκει εφαρμογή στον καθαρισμό του νερού και του αέρα από οργανικές, παθογόνες και μη, ουσίες αλλά και στην προστασία του ίδιου του υλικού από τη διάβρωση. Όταν υπεριώδης ακτινοβολία προσπίπτει στο TiO_2 , ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους περνούν στη ζώνη αγωγιμότητας και συμβάλλουν στο σχηματισμό ισχυρών παραγόντων οξειδωσης (reactive oxide species - ROS), όπως υδροξύλιο, υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2 - οξυζενέ) και ελεύθερες ρίζες οξυγόνου ($O_2 \cdot$).



Αυτοί βοηθούν την ακτινοβολία να καταστρέψει τις ανεπιθύμητες ουσίες και να τις μετατρέψει σε νερό και CO_2 . Ταυτόχρονα το ίδιο το υλικό δεν καταναλώνεται και αυτοκαθαρίζεται (self-cleaning). Το TiO_2 μπορεί είτε απλά να προστεθεί στο μολυσμένο υλικό, αέριο ή υγρό, οπότε ένα μέρος του καταναλώνεται, είτε να είναι ενσωματωμένο στην επιφάνεια κάποιου φορέα σε μορφή πορώδους ταινίας (porous film). Το TiO_2 είναι ένα πολύ αδρανές υλικό. Δε διαλύεται στο νερό και χαρακτηρίζεται από μεγάλη αντοχή στη διάβρωση από οξέα.

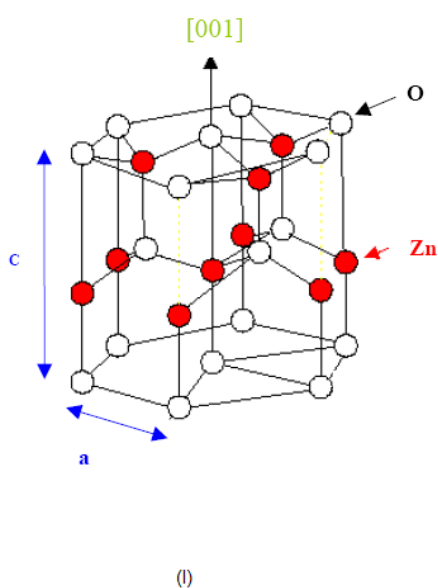
Αν και το οξείδιο αυτό δεν χρησιμοποιείται σε καμιά περίπτωση ως δομικό κεραμικό υλικό, έχουν γίνει μερικές μετρήσεις για να προσδιοριστούν οι επιδράσεις που έχουν στις αντοχές του η απότομη ψύξη και οι διάφορες χημικές καταπονήσεις.

Όπως απορρέει από την κρυσταλλική του δομή, το TiO_2 είναι ηλεκτρικός μονωτής. Μπορεί, όμως, να θεωρηθεί ως ένας ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό διάκενο (από 3 έως 3,5eV ανάλογα με τη κρυσταλλική δομή - high bandgap semiconductor). Έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά και έτσι εμφανίζει ενδιαφέρουσες διηλεκτρικές ιδιότητες. Ενδεικτικά αναφέρουμε μερικές χρήσεις του:

- ✚ στη βιομηχανία χρωμάτων
- ✚ στη φαρμακολογία
- ✚ φωτοκαταλυτική δράση
- ✚ στα φωτοβολταϊκά στοιχεία που διεγείρονται με χρωστική (dye-sensitized solar cells – DSSC)
- ✚ στη Μικροηλεκτρονική
- ✚ σε αισθητήρες υδρογόνου (titania nanotubes)

1.3.2 Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) λόγω του ενεργειακού χάσματος που έχει στα 3,37eV (365nm) βρίσκει εφαρμογές σε φωτοκαταλυτικές δραστηριότητες. Πρόκειται για έναν ημιαγωγό n-τύπου της ομάδας II-VI, με υψηλή ενέργεια διέγερσης (60mV) καθώς και σημαντικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Το ZnO είναι ένας ημιαγωγός ευρέως χάσματος με μια μη κεντρική συμμετρική δομή κρυστάλλου Βουρτσιίτη (Wurtzite) εξαγωνικού πλέγματος Bravais με πλεγματικές σταθερές $a=3.25\text{\AA}$ και $c=5.12\text{\AA}$ (εικόνα 6).



Ιδιότητα	Τιμή
Σταθερές πλέγματος στους 300K:	
a_0	0.32495 nm
c_0	0.52069 nm
c_0/a_0	1.602
Πυκνότητα	5.606 g/cm ³
Σταθερή φάση	Βουρτσιίτης
Σημείο τήξης	1975 °C
Θερμική αγωγιμότητα	0.6 Wcm ⁻¹ °C ⁻¹
Συντελεστής γραμμικής διαστολής (°C)	a_0 : 6.5×10^{-6} c_0 : 3.0×10^{-6}
Διηλεκτρική σταθερά	8.656
Δείκτης διάθλασης	2.008, 2.029
Ενεργειακό χάσμα	3.4 eV
Συγκέντρωση φορέων	$<10^{19}$ /cm ³
Δοσμική ενέργεια εξιτονίου	60 meV
Ανηγμένη μάζα ηλεκτρονίου	0.24
Κινητικότητα ηλεκτρονίων κατά Hall στους 300 K για αγωγιμότητα τύπου n	200 cm ² /V.s
Ανηγμένη μάζα οπής	0.59
Κινητικότητα οπών κατά Hall στους 300 K για αγωγιμότητα τύπου p	5-50 cm ² /V.s

Εικόνα 6: χαρακτηριστικές σταθερές του ZnO.

Οι εφαρμογές του είναι πολλές. Χρησιμοποιείται για την παρασκευή μπλε LEDs και διαφανών TFTs, βρίσκει εφαρμογές ως αισθητήρας αερίων και φωτοανιχνευτής, στη βιοϊατρική καθώς και στην επεξεργασία ελιών και αποβλήτων εργοστασίων παραγωγής και εμφιάλωσης κρασιών για την απομάκρυνση του protocatechuic acid. Στα λιπαντικά το ZnO συμβάλει στην ελαχιστοποίηση του φαινομένου της οξείδωσης και ταυτόχρονα στη βελτιστοποίηση άλλων ιδιοτήτων τους, στη βιομηχανία ελαστικών η χρήση του ZnO προσφέρει μεγαλύτερη αντοχή στην έκθεσή τους στην υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου, στη βιομηχανία των πλαστικών βελτιώνει κάποιες μηχανικές ιδιότητές τους καθώς επίσης οδηγεί στην αποδόμηση τυχόν οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στην επιφάνειά τους π.χ. του methylene blue.

Το ZnO ανάλογα με την τεχνική που θα επιλεγεί και τις συνθήκες κατά τη διαδικασία της σύνθεσής του εμφανίζεται και σε διάφορες νανοδομές (μορφές) όπως νανοδακτύλιοι

(nanorings), νανοτοιχώματα (nanowalls), νανογέφυρες (nanobridges), νανοκαρφιά (nanonails), νανοραβδιά (nanorods), νανοβελόνες (nanoneedles).

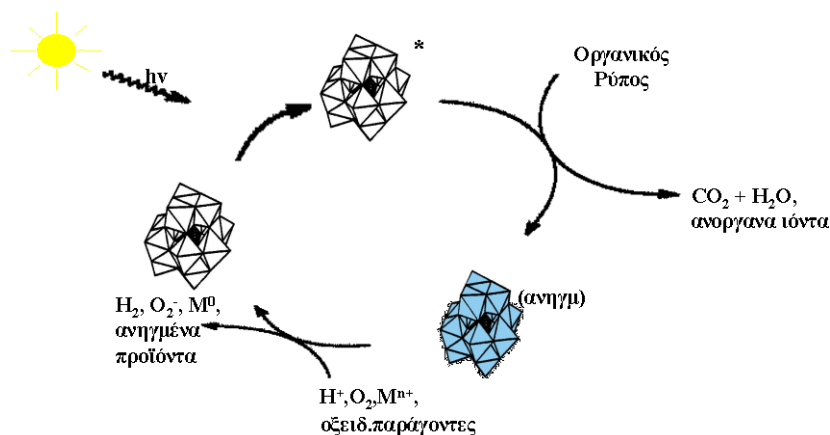
Λαμβάνοντας λοιπόν το TiO_2 P-25 Degussa ως σημείο αναφοράς αναγνωρίζουμε για το ZnO τα εξής πλεονεκτήματα:

- ✚ Υψηλή ενέργεια διέγερσης (60mV)
- ✚ Ενέργεια χάσματος σχετικά χαμηλή
- ✚ Δεν καταστρέφεται η δομή του κάτω από την έκθεσή του στην υπεριώδη ακτινοβολία
- ✚ Είναι αρκετά διαυγές στο ορατό φως
- ✚ Υπό την παρουσία κατάλληλων υποστρωμάτων επιτρέπει ομοιογένεια στην ανάπτυξη των κρυστάλλων [14-18]

Όπως ήδη αναφέρθηκε, ένα από τα πιο ενδιαφέροντα ερευνητικά πεδία στη φωτοκατάλυση είναι η χρήση ημιαγωγού σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα που να έχει τη δυνατότητα να απορροφά στο ορατό φως και να αποικοδομεί ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Η φωτοκαταλυτική ικανότητα ενός ημιαγωγού συνυπολογίζεται από διάφορες παραμέτρους όπως η σταθερότητα του ημιαγωγού, η απόδοσή του στη φωτοκαταλυτική διαδικασία, η εκλεκτικότητα στους ρύπους και η φασματική περιοχή φωτοδιέγερσής του. Το ZnO αποτελεί ένα φωτοχημικά σταθερό ημιαγωγό με μικρή εκλεκτικότητα (αποικοδόμηση πλήθους ενώσεων) και σημαντική φωτοκαταλυτική απόδοση. Όμως λόγω του μεγάλου ενεργειακού του χάσματος ($E_g \approx 3,37$ eV) είναι φωτοενεργός μόνο στη περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας που αποτελεί μικρό ποσοστό της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας. Για το λόγο αυτό βασικός στόχος των ερευνητών μέχρι και σήμερα είναι η ανακάλυψη φωτοκαταλυτικών συστημάτων που να απορροφούν στο ορατό.

Μέχρι τώρα έχουν καταγραφεί ερευνητικά αρκετές προσπάθειες χρήσης τέτοιων συστημάτων. Η σχετική έρευνα επικεντρώνεται σε δυο μηχανισμούς:

- (α) Άμεση τροποποίηση του ημιαγωγού. Μετατόπιση δηλαδή της φασματικής περιοχής που απορροφά το ZnO προς το ορατό με πρόσμιξη διαφόρων μετάλλων ή αμέταλλων μέσα στο πλέγμα του ZnO (πίνακας 7) [31].



Εικόνα 7: Φωτοκαταλυτικός κύκλος αποικοδόμησης οργανικών ρύπων με πολυοξομεταλλικές ενώσεις [31].

(β) Έμμεση τροποποίηση του ημιαγωγού μέσω φωτοευαισθητοποίησης με χρήση άλλων ημιαγωγών ή οργανικών ενώσεων που να απορροφούν στο ορατό. Κλασικό παράδειγμα τέτοιων φωτοκαταλυτικών συστημάτων είναι η χρήση οργανικών χρωστικών ως φωτοευαισθητοποιητές του TiO_2 ή επαφή δυο ημιαγωγών όπου ο άλλος ημιαγωγός πλην του TiO_2 να απορροφά στο ορατό [3-7].

1.4 Τεχνικές εναπόθεσης TiO_2 & ZnO

Στη συνέχεια, κρίνουμε σκόπιμο να παρουσιάσουμε ενδεικτικά κάποιες από τις πιο γνωστές σύγχρονες τεχνικές παρασκευής λεπτών υμενίων. Οι δύο μεγάλες κατηγορίες τεχνικών είναι αυτές της φυσικής απόθεσης ατμών και της χημικής απόθεσης ατμών. Η βασική τους διαφορά βρίσκεται στο γεγονός ότι στη μεν πρώτη κατηγορία το υλικό απόθεσης μεταφέρεται από το στόχο κατευθείαν στο υπόστρωμα ενώ στη δεύτερη, ατμοί από ένα υλικό αντιδρούν με αέρια που εισάγονται στο θάλαμο απόθεσης και έτσι η επιθυμητή ένωση απόθεσης δημιουργείται εντός του θαλάμου. Υπάρχουν βέβαια και μέθοδοι που δεν περιλαμβάνονται σ' αυτές τις δύο κατηγορίες, όπως είναι η μέθοδος sol gel και spin coating. Ειδικά για την παραγωγή λεπτών υμενίων ZnO & TiO_2 οι τεχνικές εναπόθεσης που έχουν κυρίως χρησιμοποιηθεί είναι οι ακόλουθες:

Μέθοδος φυσικής απόθεσης ατμών (Physical Vapor deposition)

Όπως, άλλωστε γίνεται αντιληπτό από το όνομα, στην τεχνική της φυσικής εναπόθεσης ατμών δεν συμβαίνει κάποια χημική αντίδραση μεταξύ πρόδρομου (precursor) υλικού και εναποτιθέμενου, αλλά απλά γίνεται αλλαγή στην φάση του τελευταίου. Στην φυσική εναπόθεση ατμών, εντάσσονται και οι τεχνικές του θρυμματισμού, της εξάχνωσης

υπό κενό και της εναπόθεσης με παλμικό Laser.

Η τεχνική που βασίζεται στην παλμική εναπόθεση με λέιζερ (PLD, pulsed laser deposition) επιτρέπει τον έλεγχο της περιεκτικότητας και την κατανομή εξωτερικών προσμίξεων σε ημιαγώγιμες νανοδομές λεπτών υμενίων. Η μέθοδος PLD χαρακτηρίζεται κυρίως από τη σχετική απλότητά της και από το ότι μπορεί να εφαρμοστεί για την εναπόθεση σχεδόν κάθε υλικού. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην εστίαση ενός ισχυρού παλμού λέιζερ πάνω σε ένα στόχο με αποτέλεσμα την εξαέρωση ενός μέρους της επιφάνειας του υλικού. Τα σωματίδια διατρέχουν μία απόσταση μερικών εκατοστών υπό συνθήκες υψηλού κενού και εναποτίθενται σε ένα θερμαινόμενο ή μη υπόστρωμα (πυρίτιο, γυαλί ή άλλο). Έτσι, με κάθε παλμό λέιζερ, το υμένιο σχηματίζεται με αλληπάλλληλα στρώματα υλικού. Μία ενδιαφέρουσα κατηγορία λεπτών υμενίων που παράγονται με την PLD είναι τα μεταλλικά οξείδια γιατί είναι διαφανή και έχουν μικρή ηλεκτρική αντίσταση, ιδιότητες χρήσιμες σε πολλές οπτο-ηλεκτρονικές εφαρμογές.

Ο θρυμματισμός (sputtering) (φυσική απόθεση ατμών PVD) είναι μία φυσική διαδικασία που περιλαμβάνει επιτάχυνση βαρέων ιόντων, συνήθως Ar^+ , μέσω ηλεκτρικού πεδίου, και στη συνέχεια βομβαρδισμό του στόχου, του προς εναπόθεση υλικού. Τα άτομα του στόχου, λόγω μεταφοράς ορμής, γίνονται πτητικά και μεταφέρονται σε μορφή ατμών στην επιφάνεια και στα επιθυμητά σημεία του υποστρώματος (Si) σχηματίζοντας λεπτά στρώματα (thin films). Οι τύποι των συστημάτων θρυμματισμού ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρικού ή και μαγνητικού πεδίου. Συνηθέστεροι τύποι είναι DC, RF και magnetron sputtering (προσθήκη μαγνητικού πεδίου) [33].

Η Pulsed laser deposition πρόκειται για μια από τις νεότερες τεχνικές απόθεσης λεπτών υμενίων. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας παλμικής δέσμης Laser υψηλής ενέργειας με την επιφάνεια ενός στόχου επιθυμητής σύνθεσης, εντός θαλάμου κενού. Συνοπτικά, ένα ισχυρό Laser τοποθετείται εκτός του θαλάμου κενού και με τη βοήθεια φακών εστιάζει στην επιφάνεια του στόχου. Τα περισσότερα μη μεταλλικά προς εξάτμιση υλικά εμφανίζουν ισχυρή απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή 200 - 400 nm. Lasers που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι των τύπων αερίου ArF , KrF και $XeCl$ με έξοδο της τάξης των 500 mJ ανά παλμό και συχνότητα λειτουργίας στην περιοχή των εκατοντάδων Hz. Η αποσπώμενη ύλη πάνω από τον στόχο αποτελείται από μια ποικιλία από ουδέτερα άτομα υψηλής ενέργειας, μόρια, ιόντα, ηλεκτρόνια, συσσωματώματα, σωματίδια μικρομετρικών διαστάσεων αλλά και ολόκληρα σταγονίδια ύλης. Η μέθοδος αυτή έχει εξαιρετική επιτυχία στην ανάπτυξη υμενίων υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας ανυπέρβλητης ποιότητας. Χρησιμοποιείται στην ανάπτυξη υψηλής ποιότητας κρυσταλλικών λεπτών υμενίων, καθώς και υμενίων με καθορισμένη και πολύπλοκη στοιχειομετρία [23].

Η εξάτμιση με δέσμη ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται οδηγώντας μια δέσμη ηλεκτρονίων, που παράγεται από διάπυρο νήμα βολφραμίου, στο στόχο. Ο στόχος βρίσκεται στην

επιφάνεια μιας υδρόψυκτης θήκης από επινικελωμένο χαλκό. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμική μετά την πρόσκρουση στην επιφάνεια του στόχου. Έτσι δημιουργείται τοπικά σε μια επιφάνεια διαμέτρου 1 – 2 mm μια μικρή λίμνη αναβράζοντος υλικού που εξατμίζεται. Οι ατμοί συμπυκνώνονται στο υπόστρωμα και σχηματίζεται το λεπτό υμένιο. Τα περισσότερα μέταλλα μπορούν να εξατμιστούν με τον τρόπο αυτό, ενώ σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η επιτυχής εξάτμιση ακόμα και πολύ δύστηκτων μετάλλων όπως το βολφράμιο. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ο σχετικά μικρός κώνος εκπομπής και η έντονη εξάρτηση του ρυθμού εξάτμισης από το ρεύμα της δέσμης ηλεκτρονίων [23].

Μέθοδος χημικής απόθεσης ατμών CVD (Chemical Vapor Deposition)

Η χημική απόθεση ατμών είναι η μέθοδος εκείνη κατά την οποία οι ατμοί από ένα υλικό υψηλής χημικής δραστηρότητας αντιδρούν με άλλα αέρια που εισάγονται στο θάλαμο ανάπτυξης υμενίων, σχηματίζοντας έτσι μόρια μιας ένωσης που επικάθονται στο υπόστρωμα και δημιουργούν σιγά – σιγά ένα λεπτό υμένιο. Διαφέρει έτσι από τη μέθοδο PVD όπου το υλικό του στόχου μεταφέρεται είτε μέσω ατμών είτε μέσω εξοστρακισμένων μορίων (sputtering) κατευθείαν στο υπόστρωμα. Επειδή οι CVD μέθοδοι δεν χρειάζονται απαραίτητα κενό ή μεγάλη ηλεκτρική ισχύ, είναι προγενέστερες των μεθόδων PVD. Περίπου έναν αιώνα πριν, οι μέθοδοι CVD χρησιμοποιούνταν στην επίστρωση βολφραμίου πάνω σε νήματα γραφίτη για να επιμηκύνουν έτσι τη ζωή λυχνιών. Στις μέρες μας CVD μέθοδοι υψηλών θερμοκρασιών παράγουν λεπτά υμένια στην τεχνολογία των ηλεκτρονικών, επιστρώσεις σε κοπτικά εργαλεία, ακόμα και σε εξαρτήματα των μηχανών των ρουκετών / πυραύλων και των πυρηνικών αντιδραστήρων. Ανάμεσα στις αιτίες που βοήθησαν στην ανάπτυξη των μεθόδων CVD είναι η ικανότητα παραγωγής μεγάλη ποικιλίας από υμένια και επιστρώσεις μετάλλων, ημιαγωγών καθώς και ανόργανων και οργανικών ενώσεων τόσο σε κρυσταλλική όσο και σε υαλώδη μορφή. Επίσης η δυνατότητα ελέγχου και μεταβολής της στοιχειομετρίας των υμενίων κατά βούληση. Άλλα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν το μικρό κόστος αγοράς και λειτουργίας των διατάξεων, η δυνατότητα τόσο αυτοματοποιημένου όσο και μη αυτοματοποιημένου χειρισμού, καθώς και η συμβατότητα με άλλες διαδικασίες παραγωγής στη βιομηχανία [23]. Ο απόλυτος έλεγχος της δομής του επιστρώματος είναι από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της μεθόδου, που όμως έρχεται να ισοσταθμιστεί με το μειονέκτημα του υψηλού κόστους της μεθόδου και τις υψηλές-ακατάλληλες, για θερμοευαίσθητα επιστρώματα, θερμοκρασίες στις οποίες συνθέτει.

Η τεχνική της Επιταξίας μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy, MBE) Η τεχνική αυτή είναι η πλέον εξελιγμένη τεχνική απόθεσης λεπτών υμενίων από την αέρια φάση. Πρόκειται για τεχνική εξάτμισης που γίνεται με πολύ αργό ρυθμό (περίπου 1 ατομικό

επίπεδο/min) σε υψηλό κενό (ultra high vacuum- UHV, 10⁻¹⁰ – 10⁻¹¹ Torr). Η λέξη επιταξία δείχνει ότι η ανάπτυξη γίνεται πάνω σε μονοκρυσταλλικό υπόστρωμα και το υμένιο έχει τις ίδιες πλεγματικές σταθερές με το υπόστρωμα. Ένα σύστημα MBE αποτελείται από σύνθετα συστήματα κενού και απαιτεί υψηλή καθαρότητα των συνθηκών λειτουργίας. Γύρω από το υπόστρωμα όπου θα αναπτυχθεί το υμένιο βρίσκονται οι πηγές (στόχοι) από το υλικό του ημιαγωγού και των προσμίξεων. Τα υλικά αυτά βρίσκονται είτε σε χωνευτήρια (κελιά) τύπου Knudsen για θερμική εξάτμιση είτε είναι τοποθετημένα πάνω στην υδρόψυκτη θήκη πυροβόλων ηλεκτρονίων. Η μέθοδος MBE χρησιμοποιεί στερεούς στόχους και έχει αποδειχτεί να είναι πολύ αποτελεσματική στην ανάπτυξη υμενίων πολλών ημιαγωγών III-V με συναπόθεση, όπως π.χ GaAs. Τα συστήματα MBE χρησιμοποιούνται από τα 1984 στη παραγωγή διόδων Laser GaAs και από το 1986 στη παρασκευή μονολιθικών ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και διπολικών τρανζίστορ ισχύος [23].

Η τεχνολογία εναπόθεσης λεπτών υμενίων δημιουργήθηκε από την ανάγκη για νέα, προηγμένα υλικά και συστήματα με νέες ιδιότητες και συμπεριφορές. Η ποιότητα γενικά των υμενίων εξαρτάται κυρίως από τους εξής παράγοντες:

1. Φυσική κατάσταση της επιφάνειας
2. Ελαχιστοποίηση της ενέργειας της επιφάνειας
3. Ενέργεια σύνδεσης ατόμου και υποστρώματος

Οι εφαρμογές των λεπτών υμενίων είναι πολλές. Στο κατασκευαστικό τομέα η Μεταλλουργία χρησιμοποιεί τις επιστρώσεις με υμένια σε διάφορα υλικά για να ρυθμίσει κάποιες ιδιότητες που έχουν βιομηχανικό ενδιαφέρον όπως την αντιμετώπιση της διάβρωσης. Η Μικροηλεκτρονική γνωρίζει τα τελευταία χρόνια τεράστια ανάπτυξη, εκμεταλλευόμενη τις ηλεκτρικές και ημιαγωγικές ιδιότητες των υμενίων. Η Οπτική είναι από τις πρώτες επιστήμες που εργάστηκε πάνω σε επιστρώσεις επιφανειών (ανακλαστικές και απορροφητικές επικαλύψεις) με πολύ καλά αποτελέσματα, τα οποία μάλιστα βρίσκουν πολλές εφαρμογές από το χώρο της Αστροφυσικής μέχρι και το χώρο της Διακόσμησης. Η βιο-συμβατότητα και οι αντι-μικροβιακές επικαλύψεις είναι δύο μόνο παραδείγματα της Βιοϊατρικής με μεγάλη κοινωνική προσφορά στο τομέα των μεταμοσχεύσεων. Τέλος σημαντική είναι η παρουσία στο τομέα συσκευασίας της Βιομηχανίας τροφίμων όπως επίσης και στην ανάπτυξη της απόδοσης Φωτοβολταϊκών συστημάτων.

Spray Pyrolysis

Με τη τεχνική του Spray Pyrolysis μπορούμε να πάρουμε σωματίδια έχοντας τον απόλυτο έλεγχο του μεγέθους τους και κατά συνέπεια υμένια υψηλής καθαρότητας. Η

παραγωγή αυτών των σωματιδίων γίνεται μέσω παλμών από γεννήτρια συχνοτήτων. Οι υπέρηχοι εστιάζουν στη διεπιφάνεια διαλύματος-αέρα και διαμέσου του μετατροπέα δημιουργείται ένας πίδακας, ανάλογος της έντασης και των φυσικών ιδιοτήτων του διαλύματος (ιξώδες, πυκνότητα κ.α.) με τον παράλληλο σχηματισμό όμως κοιλοτήτων στη διεπιφάνεια του υγρού αερίου του διαλύματος. Το μέγεθος των κόκκων εξαρτάται από τη συχνότητα των παλμών, όπως και η ομοιογένειά τους, που λόγω της χρησιμοποίησης διαλυμάτων μεταλλικών αλάτων, είναι από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου γιατί με αυτό το τρόπο έχουμε τον απόλυτο έλεγχο καθορισμού των διαστάσεων του κόκκου. Ο χρόνος παραμονής των μικροσταγονιδίων στην αιώρηση (δηλαδή από την στιγμή που θα παραχθεί έως ότου εναποθεθεί στο υπόστρωμα) διαφοροποιείται ανάλογα την ταχύτητα ροής του προωθητικού αερίου που χρησιμοποιείται, το είδος του προωθητικού αερίου (ξηρός αέρας ή κάποιο αδρανές αέριο) και φυσικά τη συγκέντρωση του διαλύματος. Τα σταγονίδια υπόκειται μια σειρά από ταχύτατα στάδια αλλαγών (φυσικών) λόγω των υψηλών θερμοκρασιών στο χώρο της εναπόθεσης όπως ξήρανση αφυδάτωση θερμική αποσύνθεση και τήξη. Λόγω του σύντομου χρόνου των αντιδράσεων η εναπόθεση σχεδόν ποτέ δεν είναι μερική. Σε αυτό συμβάλει και το γεγονός ότι ο αριθμός των βημάτων επεξεργασίας των σωματιδίων είναι πολύ μικρός σε σχέση με άλλες μεθόδους. Το γεγονός ότι μικρές αλλαγές στις λειτουργικές παραμέτρους της μεθόδου επιφέρουν διαφορετικά αποτελέσματα, καθιστά τη μέθοδο εξόχως σημαντική, αφού οι βιομηχανικές εφαρμογές απαιτούν πλήρη γνώση αυτών των παραμέτρων. Η χρήση προσμίξεων με μέταλλα (doping) αυξάνει την απόδοση των συστημάτων όμως η αύξηση της συγκέντρωσης θα αυξήσει το μέγεθος των σωματιδίων χωρίς αυτό να σημαίνει απαραίτητα και αντίστοιχη αύξηση της αποδοτικότητας τους σε φωτοκαταλυτικές δράσεις [22].

Τεχνική sol gel

Η διαδικασία sol – gel είναι μια υγρή- χημική τεχνική (chemical solution deposition) για τη δημιουργία υλικών ξεκινώντας από ένα χημικό διάλυμα το οποίο αντιδρά και παράγει κolloειδή. Τα κolloειδή είναι συστήματα τα οποία αποτελούνται από μια στερεή φάση (με μέγεθος που κυμαίνεται από 1 nm έως 1 μm) που είναι διαλυμένη σε ένα διαλύτη (ανάμιξη). Τα στερεά αυτά "κομμάτια" (sol), στη συνέχεια οργανώνονται ώστε να σχηματίσουν ένα ανόργανο δίκτυο, το οποίο περιέχει μια υγρή φάση (gel) (ζελατινοποίηση). Στο στάδιο της γήρανσης διαχωρίζονται οι φάσεις του στερεού και του υγρού, και οι πόροι μειώνονται σε διάσταση αφού ακόμα λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης. Κατόπιν, η διαδικασία ξήρανσης που λαμβάνει χώρα, χρησιμεύει στην απομάκρυνση της υγρής φάσης από το gel σχηματίζοντας έτσι ένα πορώδες υλικό. Μια επιπλέον διαδικασία πύρωσης μπορεί

να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για να ενισχυθούν οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού με την διαδικασία αφυδάτωση και συμπίκνωσής του στερεού.

Η διαδικασία των τεχνικών sol gel και spray pyrolysis αναλύεται με λεπτομέρεια σε επόμενο κεφάλαιο της διπλωματικής αυτής εργασίας, καθώς αποτελούν τις τεχνικές με τις οποίες παρασκευάστηκαν τα υμένια που χρησιμοποιήθηκαν, στη συνέχεια, για χαρακτηρισμό.

Πλεονεκτήματα των τεχνικών Sol-Gel και Ultrasonic Spray Pyrolysis.

Στην παράγραφο αυτή συνοπτικά θα αναφέρουμε τους λόγους που μας οδήγησαν στην επιλογή των συγκεκριμένων τεχνικών παραγωγής λεπτών υμενίων έναντι άλλων.

Οι τεχνικές αυτές παρουσιάζουν μια σημαντική περιβαλλοντική στάση. Είναι δηλαδή αρκετά φιλικές με το περιβάλλον. Δεν παράγουν χημικά ή τοξικά απόβλητα που θα μπορούσαν να προκαλέσουν περιβαλλοντικό πρόβλημα και στο δια ταύτα να είναι η χρησιμότητά τους δυσανάλογη της προσφοράς τους.

Η σύνθεσή τους είναι αρκετά πιο οικονομική σε σχέση με άλλες τεχνικές, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μικρές θερμοκρασίες και αυτό καθιστά ικανή την εναπόθεση των υμενίων σε μια μεγάλη ποικιλία από υποστρώματα, π.χ. γυαλί, πλαστικά, πολυεστερικά υλικά.

Στα πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα των τεχνικών αυτών είναι η δυνατότητα ελέγχου της σύστασης, του πάχους, της ομοιομορφίας και του ρυθμού εναπόθεσης. Αυτό μας επιτρέπει να έχουμε τον έλεγχο των παραμέτρων στην όλη διαδικασία και να μπορούμε να επεμβαίνουμε βελτιώνοντας τα αποτελέσματά μας. Έτσι θα μπορούμε να ελέγχουμε για παράδειγμα το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού κάνοντάς τον πιο ευέλικτο, ελέγχοντας τις προσμίξεις μετάλλου σε αυτόν. Επίσης, μπορούμε να έχουμε επιλογή (π.χ. νάνο- ή μικρο-) μοριακών δομών, δισδιάστατων ή και τρισδιάστατων ανάλογα με τις συνθήκες που έχουμε επιλέξει. Η μορφολογία των επιφανειών των δομών μας, μπορεί εκτός από τις ιδιότητες προσροφητικότητας που θέλουμε να έχει, να παρουσιάζει και στοιχεία υδροφιλικότητας ή υδροφοβικότητας. Η φωτοκαταλυτική λοιπόν δράση μπορεί να συνδυαστεί και με «έξυπνες» επιφάνειες π.χ. με self-cleaning εφαρμογές.

Η τεχνολογία σήμερα μας επιτρέπει, τις τεχνικές εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία να τις χρησιμοποιούμε για την κατασκευή πολυστρωματικών υλικών. Διπλές επιστρώσεις όπως για παράδειγμα SiO_2 / TiO_2 ή SiO_2 / ZnO , έχει βρεθεί όμως ότι δίνουν καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά. Αυτό έχει εξηγηθεί από το γεγονός ότι η ποσότητα OH^- μπορεί να αυξήσει την κινητικότητα του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών.

Τέλος, ένα πολύ σημαντικό στοιχείο των τεχνικών αυτών είναι ότι παρέχουν τη δυνατότητα για την εναπόθεση μεγάλης κλίμακας-διαστάσεων υμένια (μερικά εκατοστά) κάτι

που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα.

1.5 Ιστορική ανασκόπηση

Η φωτοχημική επεξεργασία με τη χρήση υδατοδιαλυτών χημικών ενώσεων για την παραγωγή οξειδωτικών μορίων ως τεχνολογία απολύμανσης συμβαδίζει χρονικά με αυτή της υπεριώδους ακτινοβολίας στα τέλη της δεκαετίας του 1970 (Watts *et al.*, 1995, [40]). Το κόστος όμως αυτής της μεθόδου ήταν σημαντικά υψηλό, παρόμοιο με αυτό της οζόνωσης ενώ η αποτελεσματικότητα της αμφισβητήθηκε.

Η χρήση φωτοκαταλυτών, όπως το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), για την επεξεργασία «δύσκολων» οργανικών μολυντών στο νερό στη δεκαετία του 1980, έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα με ταυτόχρονα μικρό (σχετικά) κόστος (Watts *et al.*, 1995 [40], Dillert *et al.*, 1998 [41]). Το γεγονός ότι για να λειτουργήσει μια τέτοια διαδικασία επεξεργασίας είναι αναγκαία η παρουσία μιας πηγής φωτός, που συχνά ήταν μονάδες UV/A (που ήδη χρησιμοποιούνταν για απολύμανση λυμάτων), γέννησε την ιδέα αξιοποίησης του φαινομένου αυτού στην τριτοβάθμια επεξεργασία. Το σκεπτικό μέσα από το συνδυασμό αυτό ήταν ουσιαστικά η αύξηση της απόδοσης της απολύμανσης που επιφέρει η υπεριώδης ακτινοβολία μέσα από την προσθετική δράση της φωτοκατάλυσης.

Έτσι στις αρχές της δεκαετίας του 1990, ανοίγει ένα καινούργιο κεφάλαιο στην επιστήμη της φωτοκατάλυσης καθώς γίνεται προσπάθεια μελέτης της δυνατότητας εφαρμογής της τεχνολογίας στην απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Δυστυχώς όμως οι δημοσιεύσεις σ' αυτό τον τομέα της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά περιορισμένες πολύ πιθανόν εξαιτίας της περιορισμένης επιτυχίας της μεθόδου.

Τα ερευνητικά αποτελέσματα, οι επιστημονικές αναφορές και οι δημοσιεύσεις ερευνητικών ομάδων αποδεικνύουν το έντονο ενδιαφέρον για ανάπτυξη και βελτίωση των φωτοκαταλυτικών μεθόδων. Στον πίνακα που ακολουθεί παραθέτουμε εν συντομία την πρόοδο που έγινε στην έρευνα για τους φωτοκαταλύτες TiO_2 από τα μέσα της δεκαετίας του '80 μέχρι το 2006 (πίνακας 3)

Εναπόθεση λεπτών υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου ($Zn_{1-x}Al_xO$) και μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης στεαρικού οξέος.

1972	Φωτοευαισθητοποίηση ενός TiO_2 ηλεκτροδίου	Honda-Fujishima
1977	Ένα «βραχυκυκλωμένο» φωτοχημικό στοιχείο	Bard
1980	Διάσπαση H_2O σε TiO_2 με Pt	Sato-White
1980	Φωτοχημική και φωτοκαταλυτική αντίδραση για τη διάσπαση H_2O	Somorjai
1984	Δημιουργία πολύ ενεργών TiO_2 φωτοκαταλυτών σε SiO_2 πορώδες γυαλί	Anpo-Kabokawa
1986	Φαινόμενα κβαντικού μεγέθους σε TiO_2 νανοσωματίδια	Anpo-Kabokawa
1991	Ηλιακή κυψελίδα στοιχείο υγρού συστήματος με χρήση TiO_2 νανοσωματιδίων	Grätzel
1994	Σχεδιασμός πολύ ενεργών $Ti/zeolite$ φωτοκαταλυτών για την άμεση διάσπαση του NO σε N_2 και O_2	Anpo-Yamashita
1994	TiO_2 φωτοκαταλύτες ντοπαρισμένοι με ιόντα μετάλλου	Choi-Hoffmann
1995	Εφαρμογές σε περιβαλλοντικά θέματα	Hashimoto-Fujishima
1997	Φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 με H_2O σε TiO_2 φωτοκαταλύτες που ετοιμάστηκαν μέσα σε πλαίσιο φωτοκαταλυτών λεπτών υμενίων πυριτίας.	Anpo-Ikeue-etc.
1997	Μεγάλη υδροφιλική δράση λεπτών υμενίων TiO_2 .	Hashimoto-Fujishima

1998	TiO ₂ δεύτερης γενιάς που επιτρέπει απορρόφηση και χειρισμό σε ακτινοβολία ορατού φωτός (σύνθεση με μέθοδο ιοντικής εμφύτευσης μετάλλου)	Anpro-Yamashita
2001	Ντοπάρισμα TiO ₂ με ανιόντα N,C,S	Asahi
2002	Σταθερός φωτοκαταλύτης Sm ₂ Ti ₂ S ₂ O ₈ για οξειδωση και οξειδοαναγωγή νερού σε ακτινοβολία ορατού φωτός	Domen
2002	Ετοιμασία λεπτών υμενίων φωτοκαταλυτών ενεργών στο ορατό φως με μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή	Takeuchi-Anpro
2004	Ξεχωριστή παραγωγή H ₂ και O ₂ από H ₂ O με χρήση λεπτών υμενίων TiO ₂ φωτοευαίσθητων σε ηλιακή ακτινοβολία	Anpro-Matsuoka
2005	Δημιουργία περισσότερο αποτελεσματικών και φωτοευαίσθητων στο ορατό φως TiO ₂ -xNx φωτοκαταλυτικών λεπτών υμενίων	Kitano-Anpro
2006	Εφαρμογή λεπτών υμενίων φωτοκαταλυτών για μεγάλη σε έκταση διάσπαση H ₂ O, σε H ₂ και O ₂	Kitano-Anpro

Πίνακας 3: Συνοπτικό χρονικό της έρευνας φωτοκαταλυτικής δράσης TiO₂

Η χρήση της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας από τον άνθρωπο έχει βρει βιομηχανική εφαρμογή και νέα προϊόντα απολίπανσης και απορρύπανσης νερού αέρα και άλλων υλικών έρχονται στην αγορά. Ο στόχος για καλύτερη ποιότητα νερού και αέρα καθιστά επιτακτική την ανάγκη για περισσότερη έρευνα πάνω στις μεθόδους φωτοκατάλυσης και αυτό φαίνεται από τη πληθώρα δημοσιεύσεων τα τελευταία χρόνια.

Οι M. C. Yeber, J. Rodríguez *et al.* (2000) προσπαθούν και αποδομούν σε ποσοστό 85% απόβλητα αποχέτευσης λεύκανσης κυτταρίνης χρησιμοποιώντας TiO₂ και ZnO πάνω σε Raschig rings (pieces of tube, approximately equal in length and diameter). Τα απόβλητα ήταν εντελώς αποχρωματισμένα και η συνολική περιεκτικότητα σε φαινόλες μειώθηκε (κατά 85%) μετά από 120min επεξεργασίας και με τους δύο καταλύτες.

Οι L. Jing, Z. Xu *et al* (2001) μελέτησαν το μέγεθος των κόκκων ZnO και συνδύασαν τις παρατηρήσεις τους με την φωτοκαταλυτική ιδιότητα των υμενίων που κατασκεύαζαν ενώ λίγα χρόνια πριν το 1998 ο Wang *et al.* δημιούργησε με sputtering πάνω σε υποστρώματα γυαλιού υμένια TiO₂ τα οποία μελέτησε φωτοκαταλυτικά και μορφολογικά, με στόχο την απολύμανση νερών. Ο Vayssieres (2003) παρασκεύασε νανοράβδους ZnO κάθετα προσανατολισμένες στο υπόστρωμα με τη μέθοδο aqueous chemical growth (ACG) , ενώ την ίδια χρονιά οι Mills *et al.* προκειμένου να αποδομήσουν το στεαρικό οξύ κατάφεραν να εναποθέσουν ένα υμένιο πάχους 9nm από διοξείδιο του τιτανίου. Η φωτοκαταλυτική του

δράση διαπιστώθηκε μετά από φωτισμό με τεχνητό φως των 365nm. Η χρησιμοποίηση μαζί και του εμπορικού TiO_2 (P25) ως πρότυπο καταλύτη έδωσε σημαντικά αποτελέσματα. Τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του ρύπου (AR14), που χρησιμοποιείται συνήθως ως υφαντική χρωστική ουσία, προσπάθησαν να επιτύχουν οι N. Daneshvar *et al.* (2003) με τη χρήση ZnO . Κατέληξαν τελικά στο συμπέρασμα ότι το ZnO είναι μια κατάλληλη εναλλακτική λύση για το TiO_2 . Σε αυτή την μελέτη, διαπιστώθηκε ότι η απόδοση της αποδόμησης ήταν μικρή όταν πραγματοποιήθηκε ο φωτισμός ελλείψει ZnO καθώς ήταν επίσης αμελητέα ελλείψει του UV/A φωτός.

Οι Wang *et al.* (2005) γνωρίζοντας τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του ZnO προσπάθησαν να αυξήσουν την ενεργή επιφάνειά του μέσω του ελεγχόμενου τρόπου παρασκευής του από υδατικό διάλυμα $Zn(CH_3COO)_2$. Οι Banerjee *et al.* (2005) χρησιμοποίησαν δυο υποστρώματα, γυαλί και τερεφθαλικό πολυαιθλένιο και μελέτησαν υμένια ZnO τα οποία εναπόθεσαν με τη μέθοδο του θρυμματισμού (sputtering) σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ οι Asilturk *et al.* κατέδειξαν την αποδόμηση της Rhodamine B με τη βοήθεια υμενίων TiO_2 , που παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο, και υπεριάδους ακτινοβολίας. Οι Fukahori *et al.* (2005) έχουν καταφέρει να κάνουν paper-like composites, με οξειδία του ψευδαργύρου και χαλκό με σημαντικά αυξημένες καταλυτικές ιδιότητες, και εφαρμογές της αντίδρασης methanol steam reforming (MSR) για την παραγωγή αερίου Υδρογόνου στις κυψέλες καυσίμων [26]. Οι Wan *et al.* (2005) με τη μέθοδο της θερμικής εξάτμισης παρήγαγαν νανοδομές ZnO προσπαθώντας να μελετήσουν ιδιότητες που αυξάνουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση του καταλύτη έναντι του ρύπου του οργανικού μορίου της Rhodamine B. Μελετήθηκε η κινητική της αντίδρασης και συγκρίθηκε με πρότυπα αντιδραστήρια που κυκλοφορούν έτοιμα στο εμπόριο όπως το P25 TiO_2 και ZnO [27]. Τη σύγκριση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων, nanorods nc-Au/ ZnO , nanorods ZnO και ZnO films επιδίωξαν να μελετήσουν οι J.J. Wu *et al.* (2006). Οι nanorods ZnO και τα ZnO films είχαν εναποτεθεί σε υποστρώματα Si με τη μέθοδο chemical vapor deposition. Οι nanorods ZnO παρουσίασαν φωτοκαταλυτική δράση, δυο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από τα ZnO films, ενώ η χρήση doping με το μέταλλο του Au παρουσίαζε μια εξάρτηση-συνάρτηση από τη διάμετρο και τη πυκνότητα του nc-Au [28]. Οι Lee *et al.* (2006) μελέτησαν υδατικά διαλύματα TiO_2 τα οποία περιέχουν CdS. Το CdS/ TiO_2 nano-bulk composite (NBC) όπως αναφέρεται, αποτελεί ένα φωτοκαταλυτικό νανο-όγκο. Στη νέα διάταξη το ογκωδέστατο CdS παρουσιάζει υψηλή κρυσταλλικότητα και με τη ταυτόχρονα επικάλυψη με μόρια TiO_2 (nm), επιδεικνύουν ένα πρωτοφανή υψηλού ρυθμού παραγωγή υδρογόνου κάτω από την ακτινοβολία ορατού φωτός ($\lambda \geq 420$ nm) [29].

1.6 Αντικείμενο της διατριβής

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του στεαρικού οξέος με τη χρήση λεπτών υμενίων ZnO και φωτεινής πηγής UV-A ακτινοβολίας. Το στεαρικό οξύ επιλέχθηκε ως πρότυπος ρύπος γιατί χαρακτηρίζει μια μεγάλη κατηγορία ρύπων, τις πτητικές οργανικές ενώσεις, που επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα και επικάθονται στις εξωτερικές, αλλά και τις εσωτερικές, επιφάνειες των υαλοπινάκων, αποτελώντας έτσι ένα σημαντικό δείκτη για τη φωτοκαταλυτική δράση των υπό μελέτη υλικών.

Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης λεπτών υμενίων ZnO , τα οποία έχουν παρασκευαστεί με δύο διαφορετικές χημικές τεχνικές. Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόστηκαν οι τεχνικές κολλοειδούς-γέλης (sol-gel) και πυρόλυσης ψεκασμού με υπερήχους (ultrasonic spray pyrolysis) για την εναπόθεση τεσσάρων σειρών δειγμάτων ZnO , όπου εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων της εναπόθεσης, όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος εναπόθεσης, η απόσταση υποστρώματος / ακροφύσιου, η φύση του πρόδρομου διαλύματος και η παρουσία προσμίξεων Al σε διαφορετική % κ.β. σύσταση, στη φωτοκαταλυτική δράση των λεπτών υμενίων ZnO . Πραγματοποιήθηκε έλεγχος της κρυσταλλικής δομής, της μορφολογίας και του ενεργειακού χάσματος των λεπτών υμενίων ZnO , καθώς και συσχετισμός των φυσικών ιδιοτήτων τους με τη φωτοκαταλυτική τους δράση ως προς την αποδόμηση του στεαρικού οξέος.

Βασικός στόχος της μελέτης είναι αφενός η επίτευξη υψηλών ποσοστών αποδόμησης του στεαρικού οξέος με τη χρήση λεπτών υμενίων ZnO και αφετέρου η κατανόηση της επίδρασης των παραμέτρων εναπόθεσης στη φωτοκαταλυτική τους δράση.

1.7 Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η παρούσα εργασία αποτελεί ένα μικρό «κομμάτι του πάζλ», το φωτοκαταλυτικών διεργασιών που από πολλές ερευνητικές ομάδες γίνονται. Ο απώτερος σκοπός όλων είναι η βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής δράσης ορισμένων υλικών, όταν αυτά έρχονται σε άμεση επαφή με συχνότητες του ορατού φωτός. Η παράλληλη σκέψη με τις μελέτες αυτές είναι αν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των φωτοκαταλυτικών δράσεων, είναι ή όχι μηδαμινές, ή τουλάχιστο ελεγχόμενες, έτσι ώστε τα ωφέλει από την αδρανοποίηση ορισμένων ρύπων να θεωρούνται σημαντικά, και όχι αντισταθμιζόμενα από άλλα δευτερογενή προβλήματα που είναι πιθανό να παραχθούν. Φυσικά, όπως σε κάθε σύγχρονη μελέτη, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ο παράγοντας του κόστους τόσο σε επίπεδο εργαστηρίου όσο και σε επίπεδο ευρύτερης εφαρμογής

Τα βήματα που έγιναν μέχρι τώρα και αφορούσαν τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του ZnO (με ή χωρίς προσμείξεις) έφεραν αρκετά καλά αποτελέσματα και εφαρμογές. Με τη παρούσα εργασία η φωτοκαταλυτική δράση του ZnO απέναντι σ' ένα ρύπο όπως το stearic acid, χρησιμοποιώντας τις τεχνικές του Sol Gel και του Ultrasonic Spray Pyrolysis και γνωρίζοντας πολύ καλά τις παραμέτρους που υπεισέρχονται για την παρασκευή λεπτών υμενίων, αποδείχτηκε ότι αυξάνεται σημαντικά. Οι δυο τεχνικές αντιπαραβάλλονται και για πρώτη φορά, σε σχέση με τις συνθήκες σύνθεσης των διαλυμάτων και με τις συνθήκες εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν παράγεται συμπέρασμα για τα πλεονεκτήματα της κάθε μεθόδου. Η ένωση του στεαρικού οξέος έχει μέσα στο μόριό της δεσμούς του ατόμου του άνθρακα C με το H και το O που αντιπροσωπεύουν μια μεγάλη ομάδα από οργανικούς ρύπους. Η μελέτη της αποδόμησης μιας τέτοιας ένωσης θα μπορούσε να αποτελέσει σημαντικό εργαλείο και πηγή πληροφορίας για εφαρμογές άμεσα πραγματοποιήσιμες με κόστος που μπορεί να θεωρηθεί για τα δεδομένα των τεχνικών και του επιστημονικού χώρου αυτού, αρκετά προσιτό. Αποτελεί λοιπόν αναγκαιότητα μια τέτοια μελέτη να γίνει και μάλιστα να συνεχίσει και σε επόμενα στάδια απαντώντας και σε άλλα ερωτήματα ποιο σύνθετα, λαμβάνοντας και άλλους παράγοντες υπόψη που θα μπορούσαν να πάνε ένα βήμα παραπέρα την τεχνολογία των νανοδομών και των υμενίων στην υπηρεσία της φωτοκατάλυσης και γενικά στην προστασία του περιβάλλοντος.

1.8 Αναφορές

- [1] Memming, R., Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, Topics in Current Chemistry, (1988) 143, 79.
- [2] Pleskov, Y., Solar Energy Conversion, A Photoelectrochemical Approach, Springer Verlag (1990).
- [3] J.T. Chang, Y.F. Lai, J.L. He, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1640.
- [4] A. Kumbhar, G. Chumanov, J. Nanop. Resear. 7 (2005) 489.
- [5] K.M. Reddy, B. Baruwati, M. Jayalakshmi, M.M. Rao, S.V. Manorama, J. Solid State Chem. 178 (2005) 3352.
- [6] Y. Bessekhoud, N. Chaoui, M. Trzpit, N. Ghazzal, D. Robert, J.V. Weber, J. Photochem.Photobiol. A: Chem. 183 (2006) 218.
- [7] Q. Dai, J. Rabani, J. Photochem.Photobiol. A: Chem. 148 (2002)17.
- [8] C.B. Almquist, P. Biswas, J. Catal. 212 (2002) 145.
- [9] D. Bhatkhandle, V. Pangarkar, A. Beenackers, J. Chem. Technol. Biotechnol. 77 (2001) 102.
- [10] Πούλιος, Ι. Εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας μέσω φωτοηλεκτροχημικών διεργασιών, Τεχνικά Χρονικά, 13, 49 (1993).
- [11] Memming, R., Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, Topics in Current Chemistry,143, 79 (1988).
- [12] Αλμπάνης Α. Τ., Σακκάς Α. Β., Μείωση των τοξικών χημικών παραγώγων στο περιβάλλον: φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων με χρήση υδατικών αιωρημάτων TiO_2 και ηλιακού φωτός, Ερευνητικό Εργαστήριο Τεχνολογίας, Προστασίας Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.
- [13] Augugliaro V., et al., Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO_2 under solar irradiation, Chemosphere, Vol. 49, pp. 1223-1230 (2002).
- [14] J. Liqiang, X. Baifu, Y. Fulong, W. Baiqi, S. Keying, C. Weimin, F. Honggang, Applied CatalysisA: General 275 (2004) 49-54.
- [15] T. Deguchi, K. Imai, H. Matsui, M. Iwasaki, H. Tada, S. Ito, J. Materials Science 1573-4803 v. 36 (2001) 4723-4729.
- [16] P. Bonamali, S. Maheshawar, Materials Chemistry and Physics 76 (2002) 82-87.

- [17] D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, E. Koudoumas, E. Kymakis, N. Katsarakis, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8764–8767.
- [18] Internet: WebElements Periodic Table <http://www.webelements.com/>
- [19] Mills A. and Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 1-35.
- [20] Turchi, C.S. and Ollis, D.F. (1989). Mixed reactant photocatalysis: intermediates and mutual rate inhibition. *Journal of Catalysis*, 119, 483-496.
- [21] Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G and Beenackers, A.A.C.M. (2001). Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 102-116.
- [22] Wiik Kjell, Fossdal Anita, *Nanosized Oxide Powders-Spray Pyrolysis, Energy conversion and materials*, Norway, 2006.
- [23] Π. Πουλόπουλος, Σημειώσεις στο μάθημα Επιστήμη Επιφανειών – Λεπτά Υμένια, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα (2004).
- [24] Gregor K.H.: *Chemical Oxidation*, vol. 1-6, eds. W. Wesley Echenfelder, A. Bowers, J. Roth, 1994.
- [25] Legrini O., Oliveros E. and Braun A., *Photochemical processes for water treatment*, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 671.
- [26] S. Fukahori, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, Methanol steam reforming over paper-like composites of Cu/ZnO catalyst and ceramic fiber, *Applied Catalysis A: General*, Volume 300, Issue 2, p 155-161, 2006.
- [27] Q. Wan and T. H. Wang, J. C. Zhao, Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanotetrapods, *Appl. Phys. Lett.* 87, 083105, 2005.
- [28] J.J. Wu, C.H. Tseng, Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites, *Appl. Catalysis B: Environmental*, vol. 66, Issues 1-2, p. 51-57 2006.
- [29] J. S. Lee, W. Li, S. H. Oh and J. S. Jang, Fabrication of CdS/TiO₂ nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from aqueous H₂S solution under visible light *Chem. Phys. Lett.*, **425**, (2006) 278.
- [30] L. Zhang, J.C. Yu, *Catalysis Communications* 6 (2005) 684.
- [31] A. Hiskia, Polyoxometallate Photocatalysis. A simple way to decontaminate aquatic environment from both organic and inorganic pollutants, 3rd European Conference on pesticides and related organic micropollutants in the environment, Halkidiki Gr, 2004.

- [32] D. Bhatkhandle, V. Pangarkar, A. Beenackers, J. Chem. Technol. Biotechnol. 77 (2001) 102.
- [33] M. Kompitsas, A. Giannoudakos, Controlled doping of Al:ZnO films by two-laser, two-target PLD, NHRF, Athens, Photonik international, 2006.
- [34] K. Καγκαράκης, Ημιαγωγοί. Θεωρίες, Υλικά και Τεχνολογίες, Αθήνα, 1985.
- [35] Παπαδοπούλου Ειρ., Ανάπτυξη αυτό-καθοριζόμενων υφασμάτων ενεργών στο ορατό φως, Εργαστήριο Νανοσύνθετων & Νανολειτουργικών Υλικών, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Department of Product and Systems Design Engineering, Univ. Aegean, 2008.
- [36] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://dev.nsta.org/evwebs/1952/photocatalysis.htm>
- [37] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://web.auth.gr/photocatalysis/photocatal.html>
- [38] Son Geon Seog, Ko Seong Hyuk, Lee Kwi Young., A Study of the Aging of Photocatalysts, Seoul 2000 World Automotive Congress, v. 0, No 3, 2000.
- [39] Yang Min-Chi, Yang Tien-Syh, Wong Ming-Show, Nitrogen-Doped TiO_2 films as visible light Photocatalyst by vapor deposition, Thin Solid Films, 469-470, Elsevier B.V, 2004 1-5.
- [40] R. Watts, D. K. Wilkinson, I. R. Barkshire, M. Prutton, and A. Chambers., Magnetic profiles of compositionally tailored Permalloy-copper films: A theoretical and experimental comparison. Phys. Rev. B 52, 451 (1995).
- [41] Dilert, R., Siemon, U. and Bahnemann, D., Photocatalytic Disinfection of Municipal Wastewater. Chemical Engineering Technology, 21, 356-358, (1998).
- [42] Titanium-Oxide Photocatalyst, Three Bond Technical News, 62, 2004.
- [43] Kitano Masaaki, Matsuoka Masaya, Ueshima Michio, Anpo Masakazu, Recent developments in titanium oxide-based photo catalysts, Applied Catalysis A:General 325, 2007, 1-14.
- [44] Blanco J, Malato S. Solar Detoxification. UNESCO, World Solar Programme, Natural Sciences, 1996-2005.
- [45] Goswami D. Solar photochemical applications. In Goswami DY, Kreith F, Kreider J, editors. Principles of Solar Engineering, Taylor and Francis, pp. 447-481, 2000.

- [46] Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρύπανσης, Διαθέσιμο στο Διαδίκτυο: <http://web.auth.gr/oap/research.html#Fenton>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2.0 Εισαγωγή

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να παρουσιαστούν οι πειραματικές διαδικασίες αυτής της μεταπτυχιακής διατριβής. Το παρόν κεφάλαιο διαιρείται σε τέσσερα κύρια μέρη, τα οποία ασχολούνται με την προετοιμασία των υποστρωμάτων, την εναπόθεση των υμενίων ZnO, τις πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό τους, το ρύπο του στεαρικού οξέος και τη φωτοκαταλυτική του αποδόμηση με τη χρήση των λεπτών υμενίων ZnO στο θάλαμο προσομοίωσης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Παράλληλα, ο αναγνώστης παραπέμπεται σε βιβλία και δημοσιεύσεις για τη λήψη αναλυτικών πληροφοριών για τις τεχνικές προετοιμασίας και χαρακτηρισμού δειγμάτων.

Η πρώτη ενότητα παρουσιάζει την προετοιμασία των υποστρωμάτων και τη χημική εναπόθεση των υμενίων ZnO που θα χρησιμοποιηθούν και με τις δυο τεχνικές εναπόθεσης.

Η δεύτερη ενότητα περιγράφει τις τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιούνται σε αυτή την εργασία. Έτσι, για το δομικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-Ray Diffraction), η μορφολογία των δειγμάτων μελετήθηκε με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) και της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy- AFM), ενώ η μελέτη των οπτικών τους ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους (UV-VIS Spectrometry). Τέλος, ο έλεγχος της φωτοκαταλυτικής δράσης των λεπτών υμενίων ZnO για την αποδόμηση του στεαρικού οξέος έγινε με τη χρήση της φασματοσκοπίας FT-IR.

Η τρίτη ενότητα περιγράφει το ρύπο που χρησιμοποιήθηκε, το στεαρικό οξύ, και αναφέρονται οι λόγοι της επιλογής της συγκεκριμένης ένωσης.

Τέλος, στην τέταρτη ενότητα περιγράφεται ο τρόπος προσδιορισμού της φωτοκαταλυτικής δράσης των υμενίων ZnO για την αποδόμηση του στεαρικού οξέος, η διάταξη του θαλάμου προσομοίωσης / ακτινοβόλησης και η διαδικασία έκθεσης των δειγμάτων.

2.1 Παρασκευή υμενίων ZnO

2.1.1 Προετοιμασία υποστρωμάτων

Η προετοιμασία των υποστρωμάτων είναι μια διαδικασία που περιλαμβάνει τρία στάδια. Σε πρώτη φάση κάθε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 τοποθετείται σε μείγμα θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (Piranha solution) σε αναλογία 3-1 ($H_2SO_4/H_2O_2 = 3/1$) για 10 min και το μείγμα ανεβάζει θερμοκρασία 140 °C (λόγω της εξώθερμης αντίδρασης). Μετά από αυτό κάθε οργανικό προϊόν πάνω στα υποστρώματα έχει αποδομηθεί. Δεύτερο βήμα είναι το πολύ καλό και προσεκτικό ξέπλυμα των υποστρωμάτων σε υπερκάθαρο νερό (MilliQ water) που λαμβάνεται από ειδική συσκευή. Τέλος έχουμε την τοποθέτηση των υποστρωμάτων γυαλιού σε ροή βιομηχανικού αζώτου για την απομάκρυνση και των τελευταίων μικροσταγονιδίων που νερού που θα μπορούσαν να μας αλλοιώσουν το αποτέλεσμα. Με αυτό τον τρόπο λαμβάνονται υποστρώματα μεγάλης καθαρότητας με απώτερο στόχο την επίτευξη υμενίων υψηλής ποιότητας.

2.1.2 Παρασκευή πρόδρομων διαλυμάτων ZnO

Ultrasonic Spray Pyrolysis

❖ Πρόδρομο υδατικό διάλυμα οξικού ψευδαργύρου

Για τη χημική σύνθεση υδατικού διαλύματος οξειδίων του ψευδαργύρου, χρησιμοποιήθηκαν από σκεύασμα οξικού ψευδαργύρου ZnAc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) με μοριακό βάρος $MB=183,46$ και πυκνότητα $d=1,84\text{gr/ml}$, 9.173 gr ZnAc. Αυτά σταδιακά με ρυθμό περίπου 3 gr/min εισήχθησαν σε 100 ml καθαρού νερού με ταυτόχρονη ανάδευση. Το διάλυμα αναδεύτηκε για 15 min μετά την προσθήκη και της τελευταίας ποσότητας του οξικού ψευδαργύρου σε συνθήκες περιβάλλοντος (25 °C). Το διάλυμα που παρασκευάστηκε έχει τελική συγκέντρωση 0,5M.

❖ Πρόδρομο αλκοολικό διάλυμα οξικού ψευδαργύρου

Η χημική σύνθεση του αλκοολικού διαλύματος $ZnAc$ 0,1M έγινε με παρόμοια διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω. Η αναλογία κατ' όγκο του διαλύματος είναι 25% υπερκάθαρο νερό, 5% οξικό οξύ (100% καθαρότητας) και 70% μεθανόλη (καθαρότητας 99,9%). Παρασκευάσαμε 600ml διαλύματος συγκέντρωσης 0,1M $ZnAc$ παίρνοντας 11,0076 gr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ και τα προσθέσαμε σε 150 ml υπερκάθαρου νερού (pH=6,41, conductivity=15,36 $\mu S/cm$), μέσα σε ένα εργαστηριακό σκεύασμα όγκου (ποτήρι ζέσεως;) 1L. Ταυτόχρονα αναδεύουμε για μερικά λεπτά. Στη συνέχεια προσθέτουμε 30 ml οξικού οξέος (100%) και αναδεύουμε για 30 min. Μετά προσθέτουμε και τα 420 ml μεθανόλης (99,9%) που λαμβάνει ρόλο καταλύτη (pH=4,58, conductivity=1258 $\mu S/cm$) [5].

Μέθοδος sol-gel

➤ Παρασκευή πρόδρομου διαλύματος ZnO χωρίς προσμίξεις

Η παρασκευή των διαλυμάτων που θα χρησιμοποιήσουμε στην τεχνική sol-gel χρήζει μιας διαφορετικότητας η οποία όμως δεν αναιρεί τη γενικότερη λογική της παρούσας εργασίας.

Για την παρασκευή του πρόδρομου διαλύματος χωρίς την πρόσμιξη του Al , προσθέτουμε Monoethanolamine (MEA) $H_2N-CH_2-CH_2-OH$ που έχει μοριακό βάρος $MB=61,08$ και πυκνότητα $d=1,012gr/ml$ σε methoxy ethanol. Σε ένα δοχείο ζέσεως των 100 ml φέρουμε 50 ml methoxyethanol, προσθέτουμε αργά 2,25 ml MEA και στη συνέχεια αναδεύουμε για 15 min. Το διάλυμα από λευκό χρώμα γίνεται διαυγές και στη συνέχεια όταν ολοκληρωθεί σε όλο τον όγκο του αυτή η μεταβολή χρώματος, προσθέτουμε 6,8798 gr $ZnAc$ και σε θερμοκρασία $60^\circ C$ συνεχίζουμε την ανάδευση για 60 min ακόμα μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Έτσι έχουμε ένα διάλυμα με τελική συγκέντρωση 0,75M [6,7,8].

➤ Παρασκευή πρόδρομου διαλύματος ZnO με προσμίξεις Al

Για την παρασκευή του διαλύματος x% Al -doped ZnO ($Al_xZn_{1-x}O$) όπου x: 1%, 3% και 5%, προσθέτουμε αρχικά τη MEA στη methoxyethanol. Σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml παίρνουμε 25 ml methoxyethanol (όγκος διαλύματος συγκέντρωσης 0,75M) και στη συνέχεια προσθέτουμε 1,125 ml από τη MEA. Το διάλυμα αναδεύεται για 15 περίπου λεπτά και στη συνέχεια προσθέτουμε το $ZnAc$ σε ένα προθερμασμένο θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα στους $60^\circ C$. Ανάλογα με το ποσοστό του Al που θέλουμε να υπάρχει στην ένωσή μας (1%, 3% ή 5%) προσθέτουμε και την κατάλληλη ποσότητα $ZnAc$ με τις αναλογίες που φαίνονται

στον παρακάτω πίνακα 1. Μετά την προσθήκη του ZnAc συνεχίζουμε την ανάδευση για 90 λεπτά ακόμα στη σταθερή θερμοκρασία των 60 °C. Χωρίς να μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία στην οποία επιτελείται η ανάδευση προσθέτουμε το ένυδρο νιτρικό αργίλιο $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (MB=375.14) [6,7,8]. Έτσι, για να παρασκευάσουμε ένα διάλυμα 0,75M $Al_xZn_{1-x}O$ με όγκο 25 ml, θα πρέπει να έχουμε συνολικά:

$$n=C*V=0,75*0,025=0,01875 \text{ mol}$$

	Αναλογίες %	Ποσότητες (gr)
$Al_{0,01}Zn_{0,99}O$	1% Al	$m = 0,01875*0,01*375,14=0,0703\text{gr}$
	99% ZnAc	$m = 0,01875*0,99*183,46=3,4055\text{gr}$
$Al_{0,03}Zn_{0,97}O$	3% Al	$m = 0,01875*0,03*375,14=0,21102\text{gr}$
	97% ZnAc	$m = 0,01875*0,97*183,46=3,3367\text{gr}$
$Al_{0,05}Zn_{0,95}O$	5% Al	$m = 0,01875*0,05*375,14=0,3518\text{gr}$
	95% ZnAc	$m = 0,01875*0,95*183,46=3,2673\text{gr}$

Πίνακας 1: Ποσότητες ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων

2.1.3 Τεχνική εναπόθεσης λεπτών υμενίων ZnO: Ultrasonic Spray Pyrolysis

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια του Ultra Sonic particle generator, Model 241 PG 2,4MHz 2004 SONAER (εικόνα 1)



Εικόνα 1: Ultra Sonic particle generator, Model 241 PG 2,4mHz 2004 SONA ER

θα δημιουργηθούν τα μικροσωματίδια που θα εναποτεθούν στο υπόστρωμά μας. Αρχικά

δημιουργήθηκε η ανάγκη να γνωρίζουμε κάποιες παραμέτρους του οργάνου που αφορούσαν στο πειραματικό μέρος της διατριβής. Έπρεπε να ξέρουμε τι ποσότητες διαλύματος μπορούσαμε να διακινήσουμε, την παροχή δηλαδή που λαμβάνουμε από το στόμιο. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι αυτή η παροχή ήταν συνάρτηση κάποιων παραγόντων, όπως της συγκέντρωσης του διαλύματος, της φύσης του πρόδρομου διαλύματος (αν δηλαδή το διάλυμα ήταν υδατικό ή αλκοολικό) και φυσικά της πίεσης του προωθητικού αερίου και της συχνότητας που πάλλεται η μεμβράνη παραγωγής σωματιδίων του οργάνου. Έτσι ενδεικτικά μπορούμε στον παρακάτω πίνακα 2 να παρατηρήσουμε κάποια δεδομένα που κατεγράφησαν.

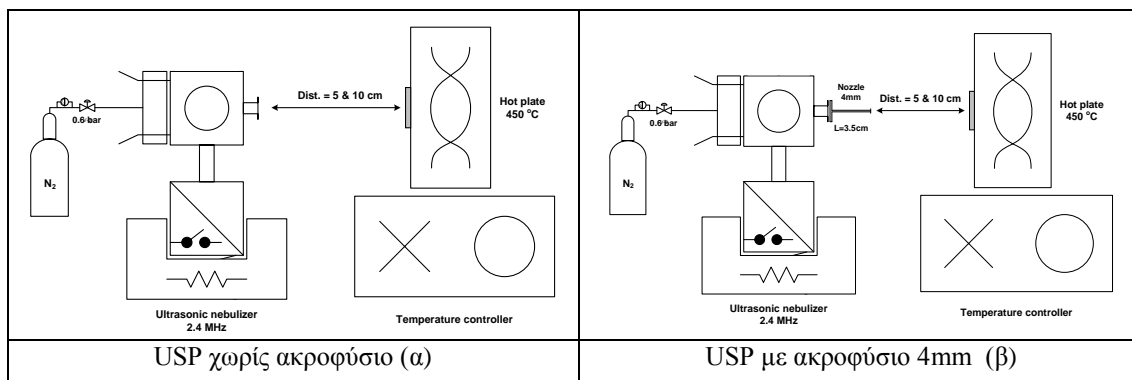
Τοποθετούμε το γυαλί μας απέναντι από το στόμιο του USP 241 PG στην επιθυμητή απόσταση (5 ή 10 cm) πάνω σε μία θερμαντική πλάκα, ρυθμίζοντας τη θερμοκρασία αυτής στους 450 °C. Αυτό έγινε αφού πρώτα αυξήσαμε την θερμοκρασία στους 480 °C και στη συνέχεια περιμέναμε να ψυχθεί στους 450 °C όπου και διατηρήθηκε περίπου σταθερή, με μια μικρή απόκλιση των 2-5 °C. Το προωθητικό μας αέριο ήταν βιομηχανικό άζωτο N_2 , το οποίο είχαμε ρυθμίσει σε πίεση 0,6 bar και το οποίο είχε προσαρμοστεί με ειδικά στόμια πάνω στο όργανο. Η ροή του προωθητικού αερίου είναι κάθετη στην ανοδική πορεία των μικροσταγονιδίων μετά την παραγωγή τους, από τη μεμβράνη, και κάθετη στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στο USP 241 PG είχαμε ενεργοποιήσει την επιλογή 100 % particle generation (max) με συχνότητα παλμών 2,4 MHz [4,5].

Solution	Air supply		Particle generation	Time (min)	Vol. (ml)	Flow (ml/h)
	% Fan	Gas cylinder (N_2) pressure				
MilliQ water	100 %	-	100 %	30 min	54.4 ml	109 ml/h
MilliQ water	50 %	-	100 %	30 min	35 ml	70 ml/h
MilliQ water	25%	-	100 %	30 min	24 ml	48 ml/h
MilliQ water	100 %	-	100 %	1 st 20 min	34.6 ml	104 ml/h
MilliQ water	100 %	-	100 %	2 nd 20 min	28 ml	84 ml/h
MilliQ water	100 %	-	100 %	1 st 20 min	30.2 ml	90.6 ml/h
MilliQ water	100 %	-	100 %	2 nd 20 min	29 ml	87 ml/h
MilliQ water	100 %	-	100 %	1 st 20	31 ml	93

					min		ml/h
Aqueous solution	0.01M	100 %	-	100 %	1 st 20 min	24 ml	72 ml/h
Aqueous solution	0.01M	100 %	-	100 %	2 nd 20 min	20 ml	60 ml/h
Aqueous solution	0.01M	100 %	-	100 %	1 st 20 min	23 ml	69 ml/h
Aqueous solution	0.01M	100 %	-	100 %	2 nd 20 min	22 ml	66 ml/h
70% methanol, 25% water, 5% acetic acid	0.1M	100 %	-	75 %	20 min	13 ml	39 ml/h
70% methanol, 25% water, 5% acetic acid	0.1M	100 %	-	100 %	20 min	17 ml	51 ml/h
Aqueous solution	0.5M	-	0.6 bar	100 %	20 min	7 ml	21 ml/h
MilliQ water 4mm nozzle		-	0.4 bar	100 %	20 min	2 ml	6 ml/h
MilliQ water 4mm nozzle		-	0.6 bar	100 %	1 st 20 min	9.4 ml	28.2 ml/h
MilliQ water 4mm nozzle		-	0.6 bar	100 %	2 nd 20 min	6 ml	18 ml/h
MilliQ water 4mm nozzle		-	0.6 bar	100 %	20 min	9.6 ml	28.8 ml/h

Πίνακας 2: τιμές παροχών USP, με: 100 % fan \rightarrow 2.0 cfm (~56.6 lt/min air) και 100 % particle generation \rightarrow $\nu = 2.4$ MHz

Πήραμε δείγματα με και χωρίς την ύπαρξη κάποιου ακροφυσίου. Όταν δεν είχαμε τοποθετήσει κάποιο ακροφύσιο (εικόνα 2α) η διάμετρος του στομίου του οργάνου ήταν 40mm, και απείχε 5 ή 10 cm από το γυαλί Corning. Ενώ, όταν είχαμε τοποθετήσει το ακροφύσιο αυτό είχε διάμετρο 4 mm και μήκος 3,5 cm, και βρισκόταν σε απόσταση από το υπόστρωμα πάλι 5 και 10 cm (εικόνα 2β). Οι χρόνοι εναπόθεσης ήταν διάρκειας 30, 60 και 120 λεπτά.



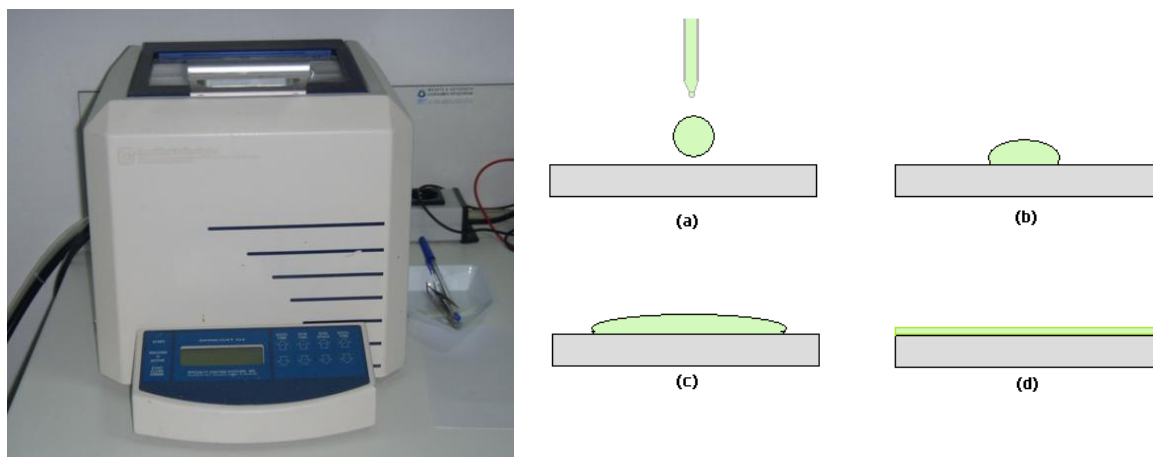
Εικόνα 2: Ultra Sonic particle generator.

Η διαδικασία εναπόθεσης λεπτών υμενίων πάνω σε υποστρώματα γυαλιού με τη συγκεκριμένη τεχνική προϋποθέτει όμως κάποια βασικά δεδομένα για την επιτυχή της έκβαση. Τα δεδομένα αυτά αφορούν κατά κύριο λόγο τη συγκέντρωση του διαλύματος και το διαλύτη που έχουμε επιλέξει, την απόσταση του ακροφύσιου από το θερμαινόμενο υπόστρωμα, και τη θερμοκρασία του υποστρώματος [14]. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκε μη λειτουργία της συσκευής αφού μετά από λίγο χρόνο και με τη θερμότητα που το όργανο εξέπεμπε δημιουργήθηκαν αιωρούμενα σωματίδια- συσσωματώματα, τα οποία έκλειναν το ακροφύσιο και παρεμπόδιζαν την εναπόθεση [4,5].

2.1.4 Τεχνική εναπόθεσης λεπτών υμενίων ZnO: sol-gel

Με τη βοήθεια πιπέτας δειγματοληψίας παίρνουμε ποσότητα 30μl ($3 \times 10 \mu\text{l}$) από το πρόδρομο διάλυμα ZnAc (ή ZnAc με $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), την οποία αφήνουμε να απλωθεί στην επιφάνεια των καθαρισμένων υποστρωμάτων. Ο περιστροφικός επιστρωτής (spin coater) χρησιμοποιείται για την επίστρωση του πρόδρομου διαλύματος κατάλληλου ιξώδους πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού ώστε να σχηματιστεί υμένιο επιθυμητού πάχους. Το στάδιο αυτό είναι σημαντικό για τη λήψη ομοιόμορφων υμενίων καθώς επίσης και την απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού του διαλύτη. Το υπόστρωμα συγκρατείται με υποπίεση, η οποία δημιουργείται με μηχανική αντλία κενού, πάνω σε αυτοπεριστρεφόμενη, με τη βοήθεια ηλεκτρικού κινητήρα, κεφαλή. Η διάταξη του περιστροφικού επιστρωτή (spin coater) ελέγχεται από ένα ταμπλό οργάνων. Ο περιστροφικός επιστρωτής που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία φαίνεται στην εικόνα 3. Όπως επίσης στην ίδια εικόνα παρουσιάζονται και τα τέσσερα στάδια πάνω στην αυτοπεριστρεφόμενη κεφαλή του Spin Coater κατά την εναπόθεση πάνω σε γυαλί Corning του πρόδρομου διαλύματος ZnO με την μέθοδο sol-gel [6,7].

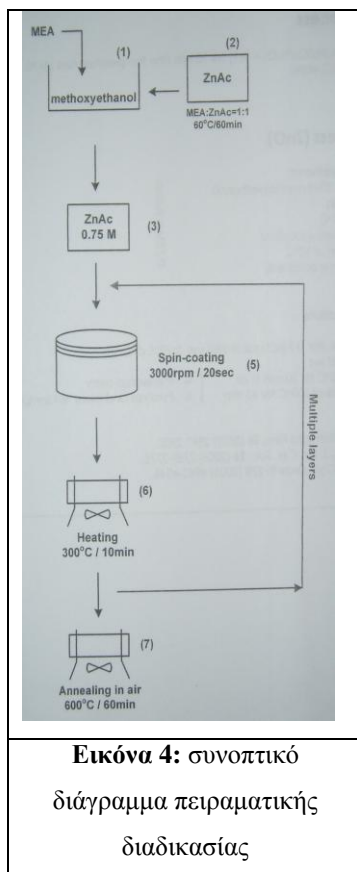
Πριν από κάθε επίστρωση, ρυθμίζονται οι εξής παράγοντες: α) ταχύτητα περιστροφής της κεφαλής β) χρόνος περιστροφής. Στη παρούσα εργασία οι στροφές έχουν



Εικόνα 3: Περιστροφικός επιστρωτής (SpinCoat G3, Specialty Coating Systems, INC)

a: πιπέτα-σταγόνα-υπόστρωμα, πριν την ρίψη, b: λίγο μετά την ρίψη, c: πριν την έναρξη της περιστροφής, d: μετά την περιστροφή

ρυθμίζεται στις 3000 rpm και ο χρόνος στα 20 sec. Με τη βοήθεια σταγονόμετρου μεταφέρεται στο υπόστρωμα ποσότητα διαλύματος, το οποίο απλώνεται κυκλικά και η διάμετρός του είναι συνήθως μικρότερη από τη συνολική διάμετρο του υποστρώματος. Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή, έτσι ώστε στο διάλυμα να μην υπάρχουν φυσαλίδες καθώς επίσης και σκόνη στο υπόστρωμα διότι επηρεάζουν την ποιότητα του υμενίου. Κατά την εκκίνηση της περιστροφής, εφαρμόζεται κενό που συγκρατεί το υπόστρωμα. Με τον τερματισμό της περιστροφής γίνεται και παύση της εφαρμογής κενού. Το επιστρωμένο υπόστρωμα απομακρύνεται και είναι έτοιμο για την εφαρμογή των επόμενων σταδίων της διαδικασίας.



Μετά το στάδιο της περιστροφής στον spin coater και την επιλογή του επιθυμητού πάχους του διαλύματος πάνω στο υπόστρωμα, το κάθε δείγμα τοποθετείται για 10 min σε προθερμασμένη στους 300 °C θερμοαντική πλάκα με στόχο να φύγουν τα περισσότερα οργανικά υπολείμματα.

Αν θέλουμε να πάρουμε δείγμα με περισσότερα στρώματα (layers) (3 ή 6×) τότε επαναλαμβάνουμε το παραπάνω στάδιο όπως φαίνεται και στην εικόνα 4. Μετά τη δεκάλεπτη θέρμανση του δείγματος στη θερμοαντική πλάκα στους 300 °C, επιστρέφουμε στον spin Coater και τοποθετούμε επιπλέον μια δεύτερη σταγόνα των 30ml πάνω στο γυαλί. Έτσι μπορούμε να πάρουμε πολλαπλά στρώματα.

Για να πάρουμε όμως τελικά κρυσταλλικά δείγματα ZnO , έπρεπε αυτά να υποστούν ανόπτηση σε κατάλληλη θερμοκρασία. Έτσι, μετά από την εναπόθεσή τους στον spin-coater και την αρχική τους θέρμανση στους 300 °C πάνω στη θερμοαντική πλάκα, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε σωληνοειδή κλίβανο για ανόπτηση σε θερμοκρασίες που

επελέγησαν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, και ήταν οι 450 °C και 600 °C. Ο κλίβανος είχε ρυθμιστεί να ανεβάζει τη θερμοκρασία με ρυθμό 5 °C/min και να φροντίζει για την κάθοδο της θερμοκρασίας με χαμηλότερο ρυθμό, 2 °C/min. Τα δείγματα έμειναν στη επιθυμητή θερμοκρασία (450 °C ή 600 °C) συνολικά για 60 min [6,7,8].

Το σύνολο των σειρών που πραγματοποιήθηκαν με τις παραπάνω τεχνικές είναι τέσσερεις, δύο για κάθε μέθοδο, οι οποίες φαίνονται συνοπτικά στους πίνακες 3 και 4. Οι δυο τεχνικές εκ' πρώτης όψεως δεν παρουσιάζουν κάποια κοινή συνιστώσα σύγκρισης, αυτό όμως αίρεται στη συνέχεια αφού δείγματα με ίδιο πάχος και ίδια θερμοκρασία εναπόθεσης μπορούν να συγκριθούν και να δώσουν χρήσιμα συμπεράσματα για την επιλογή της καλύτερης τεχνικής.

sol-gel	ΣΕΙΡΑ 1	ΔΕΙΓΜΑ 1	ΧΩΡΙΣ Al	ZnO (600°C)	1x
		ΔΕΙΓΜΑ 2			3x
		ΔΕΙΓΜΑ 3			6x
		ΔΕΙΓΜΑ 4		ZnO (450°C)	1x
		ΔΕΙΓΜΑ 5			3x
		ΔΕΙΓΜΑ 6			6x
	ΣΕΙΡΑ 2	ΔΕΙΓΜΑ 1	ΜΕ Al	1% Al	1x
		ΔΕΙΓΜΑ 2			3x
		ΔΕΙΓΜΑ 3			6x
		ΔΕΙΓΜΑ 4		3% Al	1x
		ΔΕΙΓΜΑ 5			3x
		ΔΕΙΓΜΑ 6			6x
		ΔΕΙΓΜΑ 7		5% Al	1x
		ΔΕΙΓΜΑ 8			3x
		ΔΕΙΓΜΑ 9			6x

Πίνακας 3: Εναπόθεση αλκοολικού διαλύματος ZnO σε γυαλί Corning 7059 με και χωρίς πρόσμιξη Al, σε διάφορες ποσοστιαίες αναλογίες προς το σχηματισμό τριών τύπων στρωμάτων.

USP	ΣΕΙΡΑ 3 (ΑΛΚΟΟΛΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ)	ΔΕΙΓΜΑ 1	5cm	30min	παρουσία ακροφυσίου	
		ΔΕΙΓΜΑ 2		60min		
		ΔΕΙΓΜΑ 3		120min		
		ΔΕΙΓΜΑ 4		10cm		30min
		ΔΕΙΓΜΑ 5				60min
		ΔΕΙΓΜΑ 6				120min
		ΔΕΙΓΜΑ 7	5cm	60min	Χωρίς ακροφύσιο	
	ΣΕΙΡΑ 4 (ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ)	ΔΕΙΓΜΑ 1	5cm	30min	παρουσία ακροφυσίου	
		ΔΕΙΓΜΑ 2		60min		
		ΔΕΙΓΜΑ 3		120min		
		ΔΕΙΓΜΑ 4		10cm		30min
		ΔΕΙΓΜΑ 5				60min
		ΔΕΙΓΜΑ 6				120min

Πίνακας 4: Εναπόθεση αλκοολικών και υδατικών διαλυμάτων ZnO σε γυαλί Corning 7059, υπό δύο διαφορετικές αποστάσεις 5cm και 10cm για χρόνους έκθεσης 30 min, 60 min και 120min

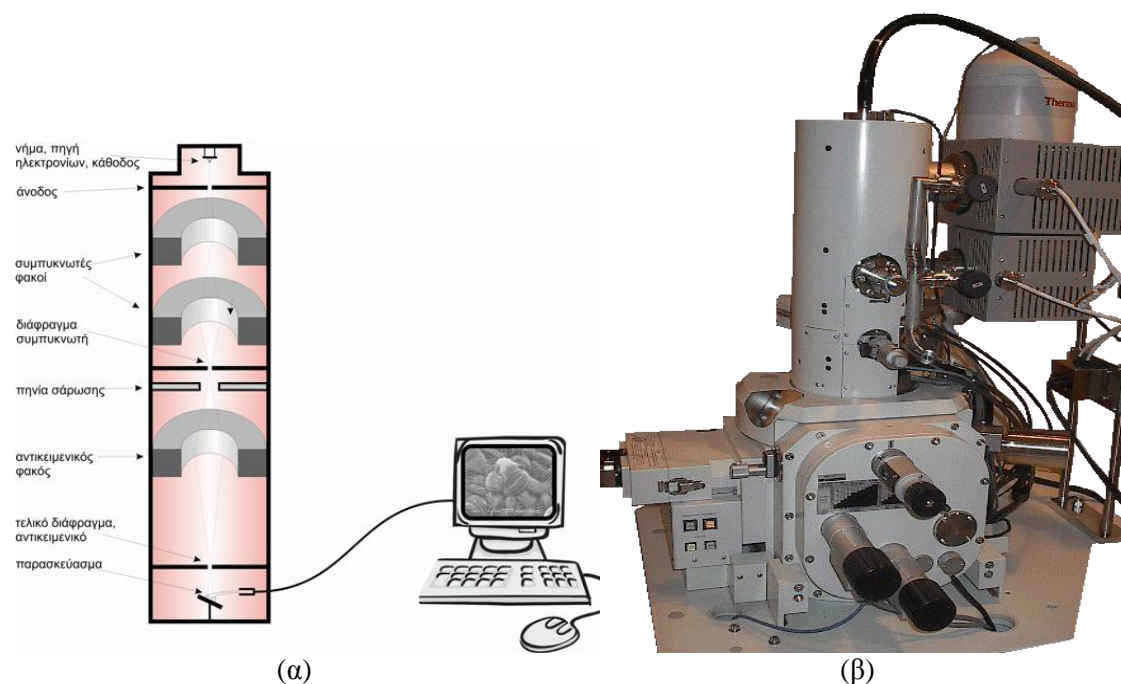
2.2 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

Ο χαρακτηρισμός των υμενίων, στο τελικό στάδιο, δηλαδή, μετά την ανόπτησή τους, επετεύχθη με μία σειρά αναλυτικών μεθόδων. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), μας έδωσε σημαντικές πληροφορίες για την μορφολογία της επιφάνειας του υμενίου, που έρχεται σε άμεση επαφή με τον ρύπο. Η περίθλαση ακτινών X (XRD) είναι η τεχνική εκείνη που μας χαρακτηρίζει αν ένα δείγμα είναι κρυσταλλικό ή όχι ή κρυσταλλικότερο ενός άλλου, παρέχοντας την δυνατότητα υπολογισμού του μεγέθους του κρυσταλλίτη. Η φασματοσκοπία απορρόφησης ορατού – υπεριώδους (UV-VIS) μας πληροφορεί για την συμπεριφορά του υμενίου στο ορατό και στο υπεριώδες (οπτικές ιδιότητες) και τέλος η φασματοσκοπία IR (FTIR) που ανιχνεύει την ποσοστιαία διάσπαση του στεαρικού οξέος. Έτσι, στην επόμενη ενότητα παρατίθενται οι βασικές αρχές λειτουργίας των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των υμενίων ZnO, με ή χωρίς προσμίξεις Al.

2.2.1. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια μεγάλης κινητικής ενέργειας, αντί για φως ή υπεριώδη ακτινοβολία που χρησιμοποιούν τα κοινά μικροσκόπια, για να «φωτίσει» το υπό μεγέθυνση αντικείμενο. Παρέχει εικόνες τριών διαστάσεων που παριστάνουν την εξωτερική επιφάνεια του αντικειμένου.

Στο SEM τα ηλεκτρόνια παράγονται σε θερμαινόμενο νήμα, που έχει διαστάσεις λεπτής ακίδας, επιταχύνονται με τη χρήση κατάλληλου πεδίου, δέχονται την επίδραση ενός ή περισσότερων μαγνητικών φακών και στη συνέχεια προσπίπτουν στο υπό μεγέθυνση αντικείμενο και προκαλούν την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων, που χρησιμοποιούνται για τη διαμόρφωση της εικόνας 5.



Εικόνα 5 α: Αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), **β:** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Φωτογραφία SEM JEOL (JSM-840) [15].

Η διατομή της δέσμης ηλεκτρονίων είναι πάρα πολύ μικρή, όταν αυτή προσπίπτει στο αντικείμενο. Τα βασικά μέρη που αποτελούν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπως φαίνεται και στην εικόνα 5α, είναι τα εξής:

- Η «**κολόνα**» της δέσμης ηλεκτρονίων, όπου παράγεται και εστιάζεται η δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στο υπό μεγέθυνση αντικείμενο. Το θερμαινόμενο νήμα είναι συνήθως από εξαβοριούχο λανθάνιο (LaB_6). Στην «κολόνα» υπάρχουν ηλεκτρομαγνητικοί φακοί που εστιάζουν τη δέσμη πριν αυτή σαρώσει τελικά το δείγμα.
- Ο **θάλαμος** του δείγματος. Στην πόρτα του θαλάμου βρίσκεται η ειδική βάση πάνω στην οποία τοποθετείται το δείγμα. Υπάρχουν οι εξής δυνατότητες κίνησης του δείγματος: (α) μετακίνηση και στους τρεις άξονες συντεταγμένων (x, y, z), (β) επίπεδη περιστροφή κατά γωνία θ (μέχρι 360°) και (γ) κλίση μέχρι 90° . Ο έλεγχος των κινήσεων που πραγματοποιεί το δείγμα γίνεται από το εξωτερικό χειριστήριο.
- Το **σύστημα άντλησης**. Η λειτουργία της ηλεκτρονικής δέσμης εξαρτάται όχι μόνο από την ύπαρξη υψηλού κενού, αλλά και από το βαθμό του υψηλού κενού. Χαρακτηριστική τιμή λειτουργίας του SEM είναι : πίεση 10^{-4} - 10^{-6} torr. Η τιμή αυτή επιτυγχάνεται με τη χρήση μιας αντλίας turbo και μιας μηχανικής που υποστηρίζει την turbo.

- Το **εξωτερικό χειριστήριο**, το οποίο στα πιο εξελιγμένα μοντέλα SEM, έχει αντικατασταθεί από ειδικό software για τη ρύθμιση της λειτουργίας του οργάνου [15,16].

Το μικροσκόπιο είναι επίσης εφοδιασμένο με σύστημα ποσοτικής ανάλυσης (EDX) μιας περιορισμένης περιοχής του δείγματος. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα προσδιορισμού της στοιχειομετρίας αλλά και της ομοιογένειας των δειγμάτων. Το πεδίο εφαρμογών της μεθόδου εκτείνεται σε μεγάλο εύρος, από την βιοϊατρική έρευνα μέχρι τη μελέτη υλικών. Έτσι δίνεται η δυνατότητα για τη μελέτη και χαρακτηρισμό υλικών, τον έλεγχο και χαρακτηρισμό ενώσεων, τη μελέτη επιφανειών, ακόμα και τον καθορισμό της μικροδομής και ποιοτικής σύστασης των υμενίων.

Στην περίπτωση των υμενίων (και γενικά των μη αγωγίμων υλικών), πριν την παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης γίνεται επικάλυψη με αγωγίμο υλικό (Pt, Au) για την αποφυγή της φόρτισής τους. Η επικάλυψη γίνεται με εναπόθεση λεπτού στρώματος (μερικά nm) του αγωγίμου υλικού με ιονοβολή και φθορά του στόχου (sputtering). Η μέθοδος βασίζεται στην εξαναγκασμένη απόσπαση ατόμων από την επιφάνεια στερεού (στόχου) με μεταφορά ορμής κατά το βομβαρδισμό της με ιόντα ενέργειας στην περιοχή 10 eV-10 keV. Τα άτομα διαφεύγουν από την επιφάνεια προς την αέρια φάση με ενέργειες 10-40 eV και προσπίπτουν στο υπόστρωμα όπου και συμπυκνώνονται σχηματίζοντας λεπτά υμένια [16].

2.2.2. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy-AFM)

Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy-AFM) είναι μια κατηγορία μικροσκοπίας ακίδας (Scanning Probe Microscopy) κατά την οποία μια λεπτή ακίδα σαρώνει την υπό μελέτη επιφάνεια και καταγράφοντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ δείγματος και ακίδας, αντλούνται πληροφορίες για τη μορφολογία του δείγματος σε επίπεδο τάξης μεγέθους νανομέτρου (nm). Οι πιο γνωστές μέθοδοι μικροσκοπίας ατομικής δύναμης είναι: α) Μέθοδος ακίδας επαφής (Contact mode AFM) και β) Μέθοδος παλλόμενης ακίδας (Tapping mode AFM).

A) Μέθοδος ακίδας επαφής (Contact mode AFM)

Με τη μέθοδο επαφής ακίδας η επιφάνεια σαρώνεται με ακίδα προσαρμοσμένη στο άκρο ενός πολύ ευαίσθητου βραχίονα-ελατηρίου. Κατά την κίνηση της ακίδας πάνω στο δείγμα οι εναλλαγές στο επιφανειακό ανάγλυφο προκαλούν αλλαγές στην απόκλιση του βραχίονα και στη συνέχεια μεταφέρονται μέσω μιας ανακλώμενης δέσμης λέιζερ σε

δισδιάστατη συστοιχία φωτοδιόδων. Ένα κύκλωμα ανάδρασης κινεί κατακόρυφα το δείγμα μέσω πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου (scanner), με σκοπό να διατηρηθεί σταθερή η απόκλιση του βραχίονα σε κάθε σημείο (x,y) του δείγματος. Διατηρώντας σταθερή την απόκλιση του βραχίονα διατηρείται σταθερή και η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος. Αυτή η δύναμη υπολογίζεται από το νόμο του Hooke:

$$F = -kx$$

όπου F = δύναμη

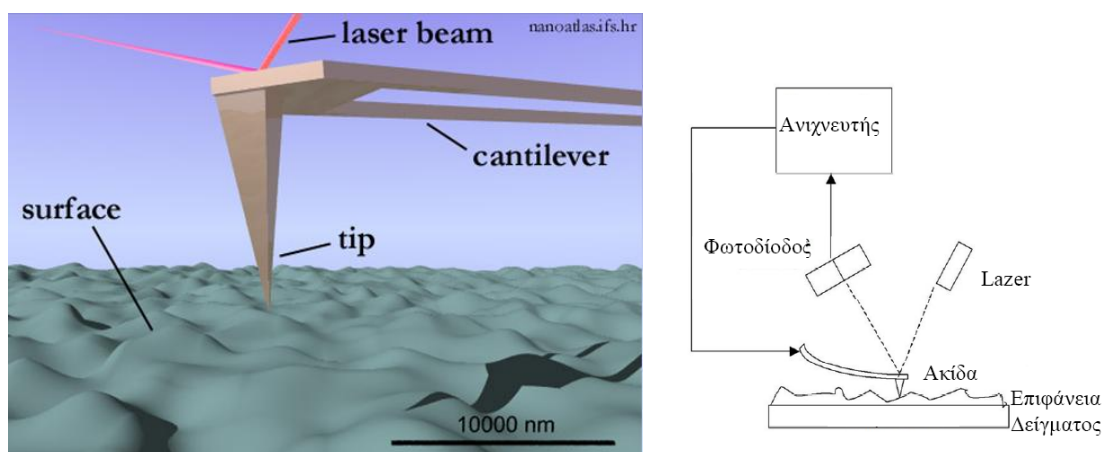
k = σταθερά ελατηρίου

x = απόκλιση βραχίονα-ελατηρίου

Η σταθερά του ελατηρίου κυμαίνεται από 0.01 έως 1.0 N/m, καταγράφοντας έτσι δυνάμεις της τάξης nN έως μ N σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Η κατακόρυφη μετατόπιση του δείγματος σε κάθε σημείο (x,y) αποθηκεύεται από ένα υπολογιστή και δημιουργεί ένα είδωλο της τοπογραφίας της επιφάνειας [9,10].

B) Μικροσκοπία παλλόμενης ακίδας (Tapping mode AFM)

Με τη μέθοδο παλλόμενης ακίδας η επιφάνεια σαρώνεται με μια ακίδα προσαρμοσμένη στο άκρο ενός βραχίονα-ελατηρίου, ο οποίος ταλαντώνεται κοντά στη συχνότητα συντονισμού του με πλάτος ταλάντωσης, από 20 nm έως 100 nm (εικόνα 6). Κατά τη σάρωση η ακίδα “αγγίζει” την επιφάνεια του δείγματος στο κατώτερο σημείο της ταλάντωσης προκαλώντας έτσι αλλαγή στο πλάτος της. Ένα κύκλωμα ανάδρασης διατηρεί σταθερό το πλάτος της ταλάντωσης, διατηρώντας σταθερό το RMS του σήματος της ταλάντωσης το οποίο μεταφέρεται μέσω μιας ανακλώμενης δέσμης λέιζερ από κάθε σημείο (x,y) του δείγματος σε δισδιάστατη συστοιχία φωτοδιόδων [9,10].



Εικόνα 6: Αρχή λειτουργίας Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεως.

Η κατακόρυφη κίνηση του δείγματος μέσω πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου (scanner) για τη διατήρηση του αρχικού πλάτους της ταλάντωσης για κάθε σημείο (x,y) του δείγματος

αποθηκεύεται σε υπολογιστή, διαμορφώνοντας έτσι το είδωλο της τοπογραφίας της επιφάνειας του δείγματος. Διατηρώντας σταθερό το αρχικό πλάτος της ταλάντωσης, διατηρείται σταθερή η αλληλεπίδραση μεταξύ ακίδας και δείγματος κατά τη διάρκεια της σάρωσης .

Για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (Digital Instruments- Nanoscope IIIA) με παλλόμενη ακίδα (tapping mode) και μετρήθηκε η RMS τραχύτητα, η οποία είναι η τυπική απόκλιση από την μέση τραχύτητα σε μια δεδομένη περιοχή. Με την Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης δεν απαιτείται ειδική επεξεργασία του δείγματος και αυτό είναι από τα θετικά της τεχνικής αφού δεν προκαλείται και καμία ζημιά σε αυτό. Έτσι παίρνουμε μια τρισδιάστατη εικόνα της επιφάνειας, χωρίς την απαίτηση κενού χρησιμοποιώντας μια πολύ μικρή περιοχή από το δείγμα της τάξης του μm .

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται συνοπτικά ομοιότητες και διαφορές ανάμεσα στις δυο προαναφερθείσες τεχνικές, στη στήλη 2 και 4 του παρακάτω πίνακα 5.

Ιδιότητες	AFM	TEM	SEM
Ανάλυση	Καλή(ατομική κλίμακα σε υψηλό κενό)	Καλή(μέχρι περίπου 5Å)	Μέτρια(20nm μέχρι \geq 100Å)
Βάθος πεδίου	Πολύ Μικρό	Μικρό(άρα ίσως η περιοχή που βλέπουμε δεν είναι χαρακτηριστική του υλικού)	Μεγάλο, ευχάριστη εικόνα
Ειδική επεξεργασία δείγματος	Όχι	Ναι(δείγμα πρέπει να είναι αρκετά λεπτό ώστε να το διαπερνά η δέσμη ηλεκτρονίων)	Ναι
Ζημιά στο δείγμα	Όχι	Πιθανή(για βιολογικά υλικά)	μικρή
Τρισδιάστατη εικόνα	Ναί	Όχι	Όχι, παρότι μοιάζει(χρειαζόμαστε 2 εικόνες από διαφορετικές γωνίες)
Απαίτηση κενού	Όχι	Ναί	Ναί (αλλά σημειώνουμε ότι υπάρχει παραλλαγή του SEM -SEM Περιβάλλοντος- που δεν απαιτεί κενό
Διαστάσεις δείγματος	επιφάνεια μικρή ~ (150 μ m \times 150 μ m), ύψος μερικά μ m	<1cm ³	Μεγάλο mmxmm και όχι απαραίτητα μικρού πάχους
Ταχύτητα	Μικρή(παραδοσιακά), ορισμένες παραλλαγές γρηγορότερες από SEM	Μεγάλη	Μεγάλη
Αντίθεση(κοντράστ)	χαμηλή	Εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες	
Εικόνα όλου του υλικού	Μόνο επιφάνεια	Ναί(αλλά για λεπτά υλικά)	Μόνο επιφάνεια

Πίνακας 5: Συνοπτικά οι ιδιότητες των τεχνικών χαρακτηρισμού AFM και SEM.

2.2.3.Περιθλασιμετρία ακτινών X (X Ray Diffractometry – XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X παρέχει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή ενός υλικού, καθώς η απόσταση δύο πλεγματικών επιπέδων σε ένα κρύσταλλο είναι της τάξης του μήκους κύματος της ακτινοβολίας ακτίνων X. Ακτινοβολώντας ένα κρύσταλλο με συγγραμική και μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X, δημιουργείται καταστρεπτική ή ενισχυτική συμβολή των σκεδαζόμενων από τα κρυσταλλικά επίπεδα ακτίνων X σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

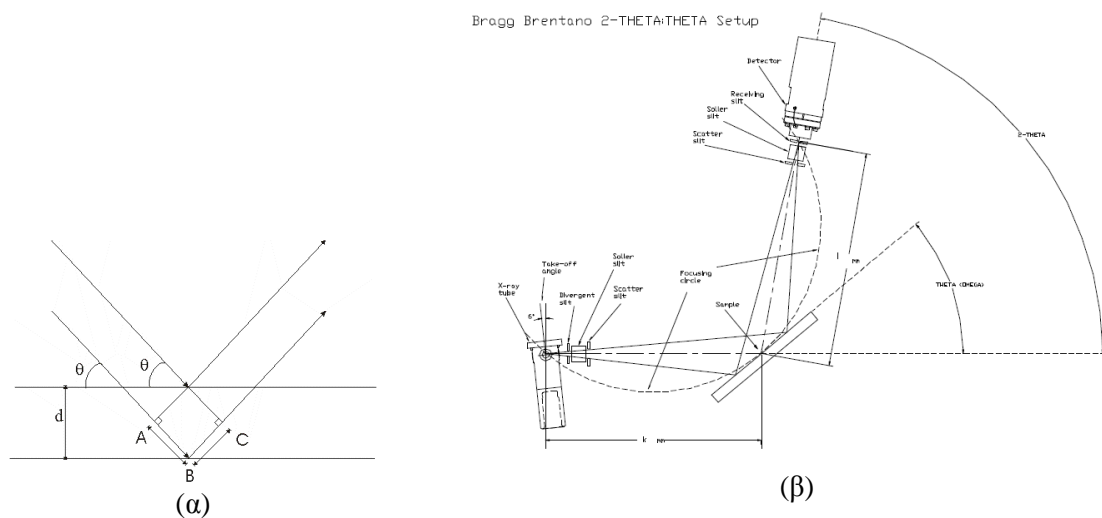
όπου, n = ακέραιος αριθμός

λ = το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X

d = η απόσταση δύο κρυσταλλικών επιπέδων (interlattice spacing) και

θ = η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X,

όπως φαίνεται στην εικόνα 7.



Εικόνα 7: Διάγραμμα που περιγράφει την εξίσωση Bragg.

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, ενισχυτική συμβολή από παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα συμβαίνει όταν η διαφορά δρόμου ABC (εικόνα 7α) των ακτίνων που συμβάλλουν είναι ίση με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος των ακτίνων. Για κάθε κρυσταλλικό υλικό η περιθλασιμετρία ακτίνων X δημιουργεί μια ομάδα δεδομένων που περιλαμβάνει τη γωνία περίθλασης (θ), την ένταση της περιθλώμενης δέσμης καθώς και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα περίθλασης, καθώς οι διαφορετικές οικογένειες κρυσταλλικών

επιπέδων με αποστάσεις μεταξύ τους d_1 , d_2 , d_3 κ.ο.κ. έχουν γωνίες περίθλασης αντίστοιχα θ_1 , θ_2 , θ_3 κ.ο.κ. (Μέθοδος θ - 2θ , εικόνα 7β). Η χρήση της περιθλασιμετρίας ακτινών X στην ανάλυση των υλικών προσδιορίζει:

- 1) Το είδος των κρυστάλλων, δίνοντας το διάγραμμα της έντασης της περίθλασης ως συνάρτηση των γωνιών και για τον υπολογισμό των πλεγματικών σταθερών.
- 2) Την ποιότητα των κρυστάλλων, καθώς αποκλίσεις από την ιδανική γωνία περίθλασης υποδεικνύουν την ύπαρξη διαταραχών στο κρυσταλλικό πλέγμα. Τέτοιες αποκλίσεις μπορεί να δημιουργούνται από εσωτερικές τάσεις ή αλλαγή στη στοιχειομετρία του υλικού.
- 3) Τον τρόπο ανάπτυξης των κρυστάλλων, ανάλογα με τον οποίο προκύπτει:
 - i) πολυκρυσταλλικό υλικό με τυχαίο προσανατολισμό ανάπτυξης των κρυσταλλικών κόκκων
 - ii) πολυκρυσταλλικό υλικό με προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης των κρυσταλλικών κόκκων [12]
 - iii) μονοκρυσταλλικό υλικό

Η διάκριση στα τρία παραπάνω είδη γίνεται με την πρόσπτωση των ακτινών X σε μικρό εύρος γωνιών γύρω από τη γωνία της επικρατέστερης κορυφής θ του φάσματος περίθλασης, τοποθετώντας τον ανιχνευτή σε σταθερή θέση 2θ . Αυτή η μέθοδος μέτρησης (rocking curve) αναλύει τη μωσαϊκότητα (mosaicity) του υλικού και από το εύρος της κορυφής $\Delta\theta$ (FWHM: Full Width at Half Maximum) [17] προσδιορίζεται το είδος της ανάπτυξης των κρυστάλλων του υλικού, με τιμές κατά προσέγγιση $\Delta\theta = 0.15^\circ$ για τα μονοκρυσταλλικά υλικά, $\Delta\theta \sim 5^\circ$ - 7° για τα προτιμητέας διεύθυνσης κρυσταλλικά υλικά και $\Delta\theta > 7^\circ$ για τα τυχαίου προσανατολισμού κρυσταλλικά υλικά.

- 4) Το μέγεθος των κρυστάλλων, από το εύρος της επικρατέστερης κορυφής του φάσματος ακτινών X στο μισό της έντασης της (FWHM), υπολογίζεται το μέγεθος των κρυστάλλων του υλικού σύμφωνα με την εξίσωση του Scherrer:

$$d_g = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

όπου, d_g = μέγεθος των κόκκων

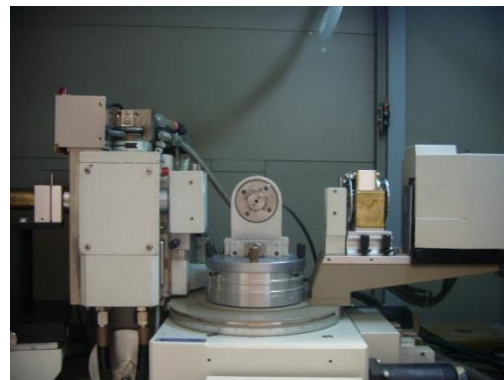
λ = το μήκος κύματος των ακτινών X

B = FWHM της επικρατέστερης κορυφής, σε rad και

θ_B = η γωνία εμφάνισης αυτής της κορυφής. [2]

Η χρήση των ακτινών X επιτρέπει το σαφέστατο προσδιορισμό της δομής του δείγματος, αφού το μήκος κύματος που χρησιμοποιείται είναι της τάξης μεγέθους των ατομικών διαστάσεων (\AA). Αυτό γίνεται με τη βοήθεια λογισμικού που αντιπαραβάλλει το

ηλεκτρονικό αποτύπωμα του υπό εξέταση κρυστάλλου με ένα κατάλογο από δεδομένα γνωστών κρυσταλλικών δομών [1].



Εικόνα 8: Περιθλασίμετρο ακτίνων X Rigaku (RINT 2000).

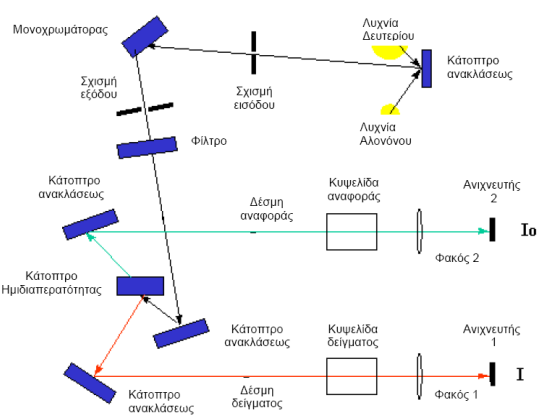
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα περιθλασίμετρο RIGAKU (εικόνα 8) με άνοδο χαλκού (30 kV/80 mA), το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία $CuK_{\alpha 1}$ μήκους κύματος 1.5405 Å. Η ανάλυση έγινε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο θ - 2θ με $30^\circ < 2\theta < 70^\circ$, $V=40$ kV, $I=178$ mA με ρυθμό scan $0,02^\circ/\text{sec}$.

2.2.4. Φασματοσκοπία ορατού- υπεριώδους (UV-VIS Spectrometry)

Με το φασματοφωτόμετρο λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης για δεδομένη περιοχή μήκους κύματος. Η περιοχή σάρωσης του συγκεκριμένου οργάνου είναι 190-1100 nm. Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από: α) Το κύριο όργανο το οποίο περιλαμβάνει την πηγή, το οπτικό σύστημα φακών και τον ανιχνευτή. β) Σύστημα ηλεκτρονικού υπολογιστή για τη ρύθμιση λειτουργίας και την επεξεργασία του σήματος του ανιχνευτή ως τη λήψη του τελικού φάσματος, όπως φαίνεται στην εικόνα 9.



(α)



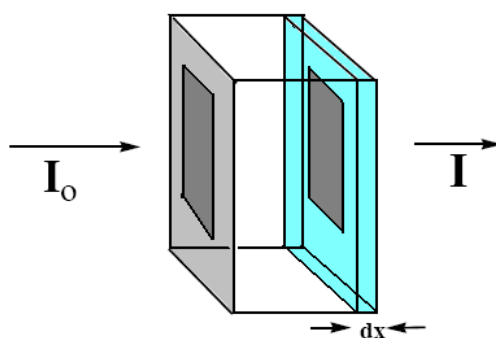
(β)

Εικόνα 9α: Φασματοφωτόμετρο UV-Vis. Μοντέλο IRPrestige-21, SHIMADZU. **β:** Σχηματική διάταξη της αρχής λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου απορρόφησης ορατού – υπεριώδους.

Συγκεκριμένα οι βασικές παράμετροι που ρυθμίζονται μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή, είναι το εύρος του φάσματος απορρόφησης, το βήμα του μήκους κύματος, η ταχύτητα σάρωσης, ο αυτόματος μηδενισμός του οργάνου πριν τη σάρωση και πλήθος άλλων ρυθμίσεων, που αφορούν εκτός από τη λήψη των φασμάτων και τον τρόπο παρουσίασης αυτών, επιτρέποντας τη μεταξύ τους σύγκριση.

Η βασική αρχή λειτουργίας στηρίζεται στο νόμο Lambert- Beer για την οπτική απορρόφηση ενός υλικού. Ο αριθμός των φωτονίων (dI) που απορροφούνται κατά τη διέλευσή τους σε δείγμα συγκεκριμένου πάχους είναι ανάλογος της έντασης του προσπίπτοντος φωτός I καθώς και της ενεργού διατομής (σ) και συγκέντρωσης του υλικού (m). Έτσι ολοκληρώνοντας την εξίσωση:

$$\frac{dI}{dx} = -I\sigma m$$



στην οποία λαμβάνεται ως αρχική συνθήκη ότι $I=I_0$ (όταν $x = 0$, δηλ. η μέγιστη ένταση του φωτός πριν την είσοδό του στο δείγμα) παίρνουμε ως αποτέλεσμα:

$$\ln \frac{I}{I_0} = \sigma m d$$

όπου d το πάχος της κυβελίδας που περιέχει το διάλυμα. Τελικά η ένταση του φωτός που διέρχεται από το δείγμα δίδεται από τον τύπο:

$$I = I_0 \exp(-\sigma m d)$$

Μία εναλλακτική μορφή του παραπάνω νόμου είναι:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c d = \text{οπτική πυκνότητα}$$

όπου ϵ είναι ο δεκαδικός μοριακός συντελεστής απορρόφησης (extinction coefficient) και c

η συγκέντρωση σε mole/lit. Η ιδιαιτερότητα στα πειράματα που έγιναν στα πλαίσια της εργασίας αυτής είναι ότι αντί κυψελίδων χρησιμοποιήθηκε ειδική βάση, στην οποία πάνω τοποθετούνταν το δείγμα κάθετα στη ροή της δέσμης, ενώ ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το κενό-αέρας. Οι πληροφορίες που παίρνουμε από τα φάσματα υπεριώδους-ορατού έχουν να κάνουν με τις οπτικές ιδιότητες του δείγματος-υμενίου και παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή του δομή .

Οι απορροφήσεις στην περιοχή του ορατού και υπεριώδους αντιστοιχούν στις διεγέρσεις και αποδιεγέρσεις των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας. Αυτό που ουσιαστικά μας ενδιαφέρει είναι η σύγκριση της έντασης του φωτός πριν και μετά τη διέλευσή του από το δείγμα, έτσι ώστε να γίνουν γνωστά τα μήκη κύματος για τα οποία γίνονται οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο UV-VIS mod. IR Prestige-21 της SHIMADZU (εικόνα 9α), ενώ οι μετρήσεις έγιναν από 190 – 1100 nm με σκοπό τον έλεγχο των οπτικών ιδιοτήτων (διαπερατότητα, ενεργειακό χάσμα) των δειγμάτων. Στο όργανο έγινε η διαδικασία του calibration ανά πέντε δείγματα μέσα από ειδικό πρόγραμμα, ενώ αφαιρέθηκε ο δειγματοφορέας για υγρά (κυψέλη) που υπήρχε στο σκοτεινό θάλαμο εισαγωγής δειγμάτων και τοποθετήθηκε ειδικός δειγματοφορέας για λεπτά υμένια. Έγινε ρύθμιση για «σάρωση» 20 φορές του κάθε δείγματος μέσα από το software και αποθήκευση των δεδομένων.

2.2.5. Φασματοσκοπία IR

Η περιοχή υπέρυθρου (IR) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος βρίσκεται μεταξύ της περιοχής ορατού ($\lambda = 750$ nm) και εκείνης των μικροκυμάτων (1 mm). Κατά σύμβαση, η περιοχή του υπέρυθρου συχνά διαιρείται σε τρία τμήματα:

- Εγγύς Υπέρυθρο (Near-Infrared) ($13300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)
- Μέσο Υπέρυθρο (Mid-Infrared) ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$)
- Άπω Υπέρυθρο (Far-Infrared) ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$).

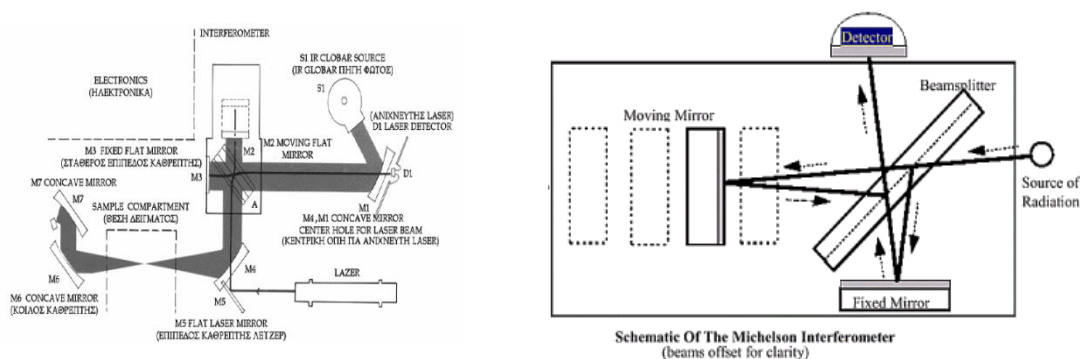
Στην περιοχή μέχρι των 400 cm^{-1} εμφανίζονται απορροφήσεις που οφείλονται σε διεγέρσεις δόνησης και παραμόρφωσης των δεσμών (και περιστροφής) ενός μορίου. Αυτές συνεισφέρουν στα φάσματα IR και Raman. Στην περιοχή του άπω υπέρυθρου και την περιοχή των μικροκυμάτων εμφανίζονται αμιγείς διεγέρσεις περιστροφής. Οι μοριακές διεγέρσεις περιγράφονται με βάση τη φυσική θεωρία του αρμονικού ταλαντωτή. Το σύστημα θεωρείται ότι αποτελείται από το σωματίο m συνδεδεμένο με δύο ελατήρια πακτωμένα στα δύο άκρα. Έτσι, όταν το σωματίο μετατοπισθεί από τη θέση ισορροπίας κατά x εκτελεί αρμονική ταλάντωση.

Τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου FT-IR ανήκουν στην κατηγορία των

φασματοφωτομέτρων, που δεν έχουν επιλογή μήκους κύματος (μονοχρωμάτορα) και χρησιμοποιούν το μετασχηματισμό Fourier για τη δημιουργία του φάσματος. Στο όργανο αυτό αντί του μονοχρωμάτορα, χρησιμοποιείται το σαρωτικό συμβολόμετρο του Michelson με το οποίο αναλύεται η υπέρυθη ακτινοβολία. Το κυριότερο τμήμα του φασματομέτρου FT-IR είναι το συμβολόμετρο Michelson (εικόνα 10).

Το συμβολόμετρο (Interferometer) αποτελείται από:

- ένα σταθερό κάτοπτρο
- ένα κινούμενο κάτοπτρο
- ένα διαχωριστή δέσμης [12]



Εικόνα 10: Φασματοφωτόμετρο FT-IR και διάταξη των πηγών ανιχνευτή και καθρεπτών.

Το συμβολόμετρο χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε δύο δέσμες και στη συνέχεια να τις ανασυνδυάζει κατόπιν εισαγωγής διαφοράς οπτικής διαδρομής. Ο διαχωρισμός της δέσμης επιτυγχάνεται μέσω του διαχωριστή δέσμης, ο οποίος εκπέμπει το 50% και ανακλά το άλλο 50% της ακτινοβολίας. Η άλλη δέσμη ανακλάται από ένα επίπεδο κάτοπτρο, το οποίο μετακινείται σε πολύ μικρή απόσταση (τυπικά μερικά mm) μακριά από το διαχωριστή δέσμης. Αν η ακτινοβολία από μια άπειρα λεπτή γραμμική πηγή φωτός προσπέσει στο διαχωριστή δέσμης, ένα μέρος της δέσμης (A), κατευθύνεται προς ένα σταθερό κάτοπτρο και το άλλο μέρος (B) προς ένα κινούμενο κάτοπτρο. Όταν οι δύο δέσμες συμβάλλουν, προκύπτει ένα συμβολόγραμμα καθώς μεταβάλλεται η Διαφορά Οπτικής Διαδρομής ή η επιβράδυνση δ . Αν η θέση του κινούμενου κατόπτρου είναι τέτοια ώστε η δέσμη (B) να διανύει ακριβώς την ίδια απόσταση με την δέσμη (A) πριν φθάσουν στον ανιχνευτή, οι δύο δέσμες θα είναι σε φάση και θα λάβει χώρα ενισχυτική συμβολή. Ενισχυτική συμβολή (constructive interference) λαμβάνει χώρα κάθε φορά που η επιβράδυνση δ είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας ή $\delta = n\lambda$. Συνεπώς, η ενέργεια που φθάνει στον ανιχνευτή ως συνάρτηση της επιβράδυνσης $I(\delta)$ θα είναι μέγιστη. Από την άλλη πλευρά, αν η θέση του κινούμενου κατόπτρου είναι τέτοια ώστε η οπτική διαδρομή της δέσμης (B) διαφέρει από εκείνη της δέσμης (A) κατά $(n+1/2)\lambda$, (όπου $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$), τότε οι δύο δέσμες είναι 180° εκτός φάσης και αποσβένουν η μια την άλλη

μέσω αποσβεστικής συμβολής (destructive interference). Στην περίπτωση αυτή, η ενέργεια που φθάνει στον ανιχνευτή είναι ελάχιστη.



Εικόνα 11: Αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας FT-IR.

Η φασματοσκοπία FT-IR βασίζει τη λειτουργικότητά της στην αρχή ότι σχεδόν όλα τα μόρια απορροφούν υπέρυθη ακτινοβολία. Μόνο τα μονοατομικά (He, Ne, Ar, κ.α.) και συμμετρικά διατομικά (H_2 , N_2 , O_2 , κ.α.) μόρια δεν απορροφούν υπέρυθη ακτινοβολία. Τα μόρια απορροφούν υπέρυθη ακτινοβολία μόνο σε εκείνες τις συχνότητες στις οποίες η υπέρυθη ακτινοβολία επηρεάζει τη διπολική ροπή του μορίου. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής επεξεργάζεται τα δεδομένα, δηλαδή τις εντάσεις των απορροφήσεων στα διάφορα μήκη κύματος και μετά την εκτέλεση των γνωστών μετασχηματισμών Fourier, μας δίνει το φάσμα υπέρυθρου (εικόνα 11). Για τη βελτιστοποίηση του φάσματος (ελαχιστοποίηση του «θορύβου») η σάρωση μετά από δική μας εντολή από το software γίνεται για 20 φορές οπότε μετά από λίγα δεύτερα έχουμε την τελική εικόνα του φάσματος. Το πρόγραμμα που συνοδεύει το φασματοσκόπιο FT-IR επιτρέπει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμούς πάνω σε αυτά και αποθήκευσης των δεδομένων αυτών. Η σύγκριση με άλλα φάσματα που έχουν ληφθεί από εμάς ή υπάρχουν σε μια βάση δεδομένων αρκετά μεγάλη, καθιστούν δυνατή την ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο σε μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος. Δίνεται δυνατότητα για μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων καθώς και για ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου IR Prestige – 21 SHIMADZU που παρουσιάζεται στην εικόνα 12. Στο όργανο παρέχονταν αέριο N_2 στο χώρο στο οποίο υπήρχε ο δειγματοφορέας οπότε αποφεύχθηκε σε μεγάλο βαθμό το μειονέκτημα που έχει να παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις από την υγρασία της ατμόσφαιρας και το CO_2 .



Εικόνα 12: Φασματοφωτόμετρο IR Prestige
– 21 SHIMADZU.

2.3 Η ένωση του στεαρικού οξέος

Το στεαρικό οξύ είναι ένα τυπικό παράδειγμα ενός λιπαρού οξέος, το οποίο αποτελείται ουσιαστικά από μεγάλες αλυσίδες υδρογονανθράκων που περιέχουν μια καρβοξυλομάδα στο ένα άκρο και μια μεθυλική ομάδα στην άλλη άκρη. Το μήκος της αλυσίδας μπορεί να ποικίλει (προπιονικού οξέος έως λιγνοκηρικό οξύ), αλλά η πλειοψηφία των λιπαρών οξέων που βρέθηκαν σε υδρογονωμένα φυτικά ή ζωικά έλαια είναι περίπου $C_{16}-C_{20}$ σε μήκος. Το στεαρικό οξύ είναι ένα κορεσμένο οξύ, εφόσον δεν υπάρχουν διπλοί δεσμοί μεταξύ των γειτονικών ατόμων άνθρακα, με μοριακό βάρος $284,49 \text{ g/mol}$ (εικόνα 14a). Το στεαρικό οξύ έχει σημείο τήξεως (melting point) στους $69,6^\circ\text{C}$, αισθητά λίγο πάνω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, που αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εναποτίθεται με την στερεά του μορφή σε υμένια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [3]. Αυτό σημαίνει ότι η αλυσίδα υδρογονανθράκων είναι ευέλικτη. Η επιλογή του στεαρικού οξέος δεν έγινε τυχαία. Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση αυτής της ένωσης παρουσιάζει ιδιαίτερο πρακτικό ενδιαφέρον δεδομένου ότι παρέχει ένα μοντέλο αποδόμησης τέτοιων οργανικών ρύπων που επικάθονται σε γυάλινες επιφάνειες και σε κλειστούς χώρους.

Η συγκέντρωση του ρύπου είναι $0,1\text{M}$ σε χλωροφόρμιο το οποίο, σε θερμοκρασία δωματίου, είναι πάρα πολύ πτητικό. Το διάλυμα δεν σχηματίζεται υπό κάποια θερμοκρασία γιατί αυτό θα εξάτιμιζε το χλωροφόρμιο. Η παρασκευή του είναι σχετικά απλή διαδικασία. Το σκεύασμα στεαρικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι από την Fluka (93661) purum: $\geq 97,0\%$ (GC) $C_{18}H_{36}O_2$ $M_r=284,49$. Σε εργαστηριακό δοχείο ζέσεως των 100ml παίρνουμε ποσότητα 50ml χλωροφορμίου, η οποία θα αποτελέσει και τον διαλύτη μας. Ζυγίζουμε $1,4225\text{gr}$ στεαρικού οξέος και με σταθερό περίπου ρυθμό τα προσθέτουμε στο χλωροφόρμιο, με ταυτόχρονη ανάδευση για μισή ώρα περίπου. Μετά την παρασκευή του διαλύματος του στεαρικού οξέος $0,1\text{M}$ μεταγγίζουμε το διάλυμα σε δοχείο του εργαστηρίου αντίστοιχου όγκου που έχει την δυνατότητα να κλείνει και να μην αφήνει το διάλυμα να

έρχεται σε επαφή με τον αέρα (για λόγους πτητικότητας του χλωροφορμίου).

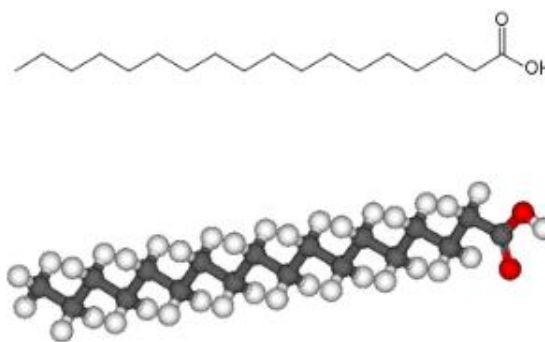
Για την διαδικασία της εναπόθεσης, παίρνουμε ποσότητα 30μl ($3 \times 10\mu\text{l}$) από τον ρύπο του στεαρικού οξέος και με τη βοήθεια ειδικού σταγονόμετρου (πιπέτας) αυτή επικαλύπτει το δείγμα μας, δηλαδή την επιφάνεια γυαλιού corning (1,5x1,5cm) στην οποία έχουμε εναποθέσει το ZnO. Στην συνέχεια, μέσω της συσκευής του spin coater, και για 30sec στις 2000rpm περιστρέφουμε το γυαλί corning το οποίο βρίσκεται σε παράλληλη θέση σε σχέση με το δάπεδο του εργαστηρίου (ώστε να είναι ομοιόμορφο και αντικειμενικό το κάθε δείγμα μας), απλώνουμε το ρύπο μας σε όλη την επιφάνεια του γυαλιού. Αμέσως μετά σε προθερμασμένο πυριαντήριο (εικόνα 13) στους 80 °C, αφήνουμε για 10min, κάθε δείγμα για να εξατμιστεί γρήγορα η ποσότητα της οργανικής ένωσης της φορμαλδεΐδης και να παραμείνει το στεαρικό οξύ, οπότε το δείγμα μας, στεγνό (χωρίς κάποια ίχνη υγρής μορφής) να οδηγηθεί στην προσομοίωση της έκθεσης της ακτινοβολίας των 365nm. Ο μοριακός του τύπος είναι $C_{18}H_{36}O_2$ και οι βασικότερες φυσικές του σταθερές δίνονται στην εικόνα 14β.



Εικόνα 13: Πυριαντήριο.

IUPAC name	Octadecanoic acid
Identifiers	
CAS number	57-11-4
PubChem	5281
SMILES	
Properties	
Molecular formula	$C_{18}H_{36}O_2$
Molar mass	284.48 g/mol
Density	0.847 g/cm ³ at 70 °C
Melting point	69.6 °C, 343 K, 157 °F
Boiling point	383 °C, 656 K, 721 °F

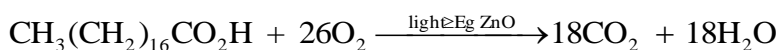
(α)



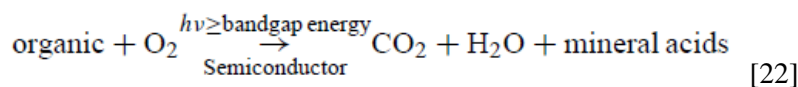
(β)

Εικόνα 14: α Χαρακτηριστικές φυσικές σταθερές του στεαρικού οξέος και συντακτική απεικόνιση του, β: στερεοχημικός τύπος στεαρικού οξέος

Το στεαρικό οξύ, το οποίο στην παρούσα εργασία έχει χρησιμοποιηθεί ως ο υπό εξέταση ρύπος, διασπάται με τη βοήθεια του TiO_2 ή του ZnO μετά τη διαδικασία ενεργοποίησης του καταλύτη με την έκθεσή του σε υπεριώδη ακτινοβολία ως εξής:

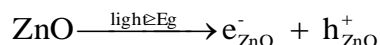


Η παραπάνω χημική εξίσωση είναι υποπερίπτωση μιας γενικότερης αντίδρασης η οποία είναι πολύ σημαντική, αφού μπορεί να ικανοποιήσει μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων όπως

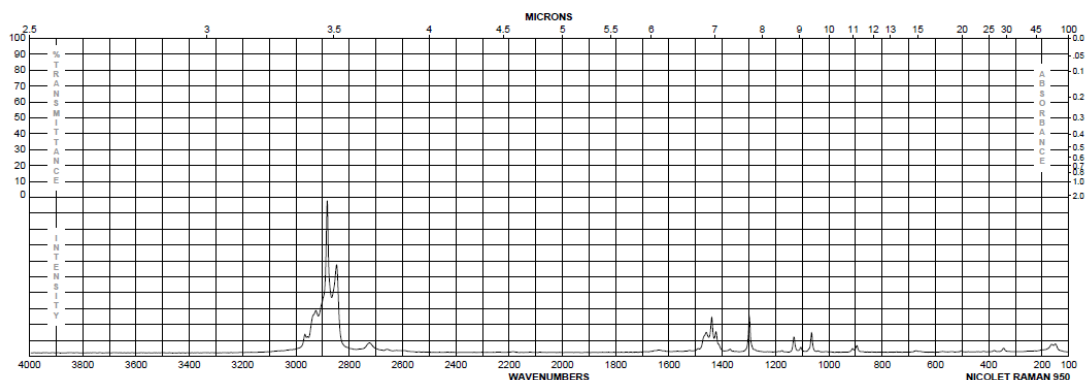


haloalkanes, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, χημικές ενώσεις σε ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα, βαφές και απορρυπαντικά.

Η φωτοκαταλυτική δράση του ZnO ενεργοποιείται μετά τη διαδικασία που λαμβάνει χώρα με την πρόσπτωση στην επιφάνειά του δέσμης υπεριώδους ακτινοβολίας η οποία αποτελεί βασική προϋπόθεση για την διέγερση ηλεκτρονίων και οπών:



Οι χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα υπερύθρου του στεαρικού οξέος πάνω σε γυαλί Corning 7059 φαίνονται και στη εικόνα 15.



Εικόνα 15: Φάσμα FT-IR Raman του στεαρικού οξέος της Fluka: purum, $\geq 97,0\%$ (GC) 93661, από 100 cm^{-1} έως 4000 cm^{-1} [18]

Όπως θα δούμε και παρακάτω στην ανάλυση και το χαρακτηρισμό των δειγμάτων θα μας απασχολήσει η περιοχή από 2400 cm^{-1} έως 3500 cm^{-1} στο FT-IR και ο λόγος είναι ότι σε αυτή τη περιοχή κυματηριθμών, έχουμε τις κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στους μοριακούς δεσμούς του ρύπου που είναι αντιπροσωπευτικοί για μια μεγάλη γκάμα ρύπων στη φύση [3]. Όλη αυτή η δουλειά γίνεται αφού έχουμε αντιστοιχίσει το εμβαδόν του διαγράμματος στο FT-IR με την επιφανειακή συγκέντρωση του στεαρικού οξέος, και καθώς το εμβαδόν μειώνεται αυτό σημαίνει και μείωση του επικείμενου ρύπου [20,21]. Παρακολουθούμε έτσι τις κορυφές που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 6 με τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές

ομάδες.

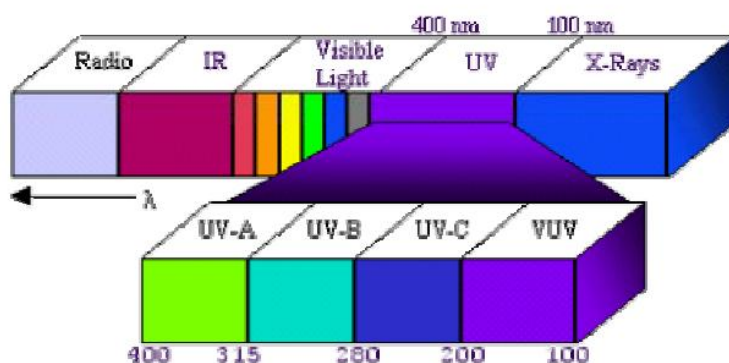
Κορυφές στο FT-IR (cm^{-1})	Δεσμοί άνθρακα υδρογόνου
2.957,5	Asymmetric in-plane C-H ($-CH_3$)
2.922,8	Asymmetric in-plane C-H ($-CH_2$)
2.853,4	Symmetric in-plane C-H ($-CH_2$)

Πίνακας 6: Οι κυματαριθμοί και οι αντίστοιχοι δεσμοί άνθρακα υδρογόνου [22]

Έτσι, καταφέροντας να διασπάσουμε το στεαρικό οξύ ξέρουμε και την συμπεριφορά σε αυτές τις συνθήκες και μιας μεγάλης ποικιλίας τέτοιων ουσιών [23,3].

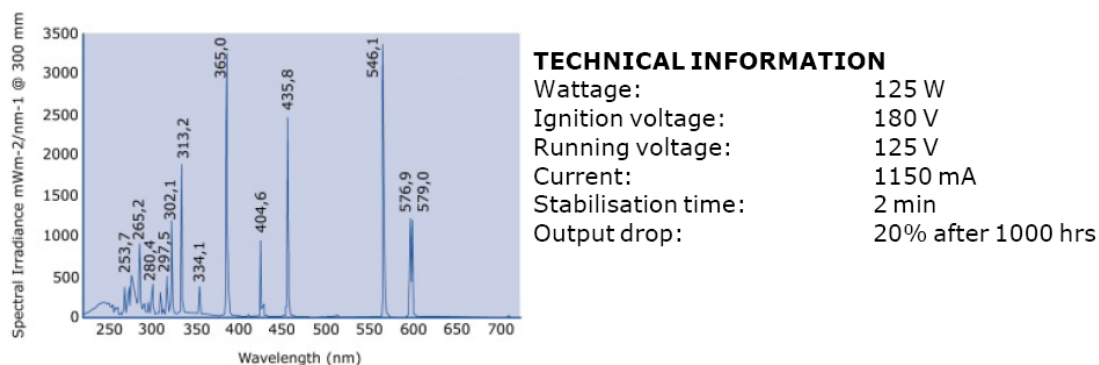
2.4 Έλεγχος φωτοκαταλυτικής δράσης

Στην περίπτωση των φωτοχημικών μεθόδων, η φωτεινή ενέργεια συμβάλλει καθοριστικά στην δημιουργία των $OH\cdot$, και η επιλογή της φωτεινής πηγής είναι καθοριστικής σημασίας. Ως πηγές φωτός, ανάλογα με τη μέθοδο που επιλέγεται, μπορούν να χρησιμοποιηθούν λαμπτήρες εκπομπής υπεριώδους και ορατού φωτός, καθώς και σε ορισμένες περιπτώσεις η φυσική ηλιακή ακτινοβολία, το φάσμα της οποίας φαίνεται στην εικόνα 16. Η τελευταία περίπτωση αποκτά ιδιαίτερη σημασία διότι μέσω αυτών των μεθόδων είναι δυνατή η ένταξη της ηλιακής ενέργειας (ανανεώσιμη πηγή) στη διαδικασία καθαρισμού και αποκατάστασης του περιβάλλοντος. Πολλές από τις φωτοχημικές μεθόδους στηρίζονται στη γνώση που αποκτήθηκε από την παρατήρηση των φωτοχημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στη φύση (νερό, αέρας) [13].



Εικόνα 16: Περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση της λάμπας HPK Mercury lamp 125 Watt, τα βασικά χαρακτηριστικά της οποίας φαίνονται στην εικόνα 17.

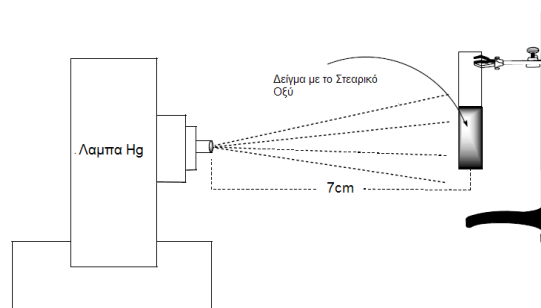


Εικόνα 17: Τεχνικά χαρακτηριστικά και ηλεκτρομαγνητικό φάσμα της λάμπας προσομοίωσης.

Η ένταση της ακτινοβολίας που έπεφτε πάνω στο εκάστοτε δείγμα μας υπολογίστηκε αφού πρώτα βρέθηκε σε διάφορες αποστάσεις από την πηγή η ένταση της λάμπας σε mW/cm^2 με τη βοήθεια του ραδιομέτρου UVM CP (εικόνα 18α). Από τον πίνακα τιμών της εικόνα 19 υπολογίστηκε ότι στα 7cm, που ήταν η απόσταση που τοποθετούσαμε τα δείγματά μας, η ένταση της ακτινοβολίας ήταν $17,49 mW/cm^2$.



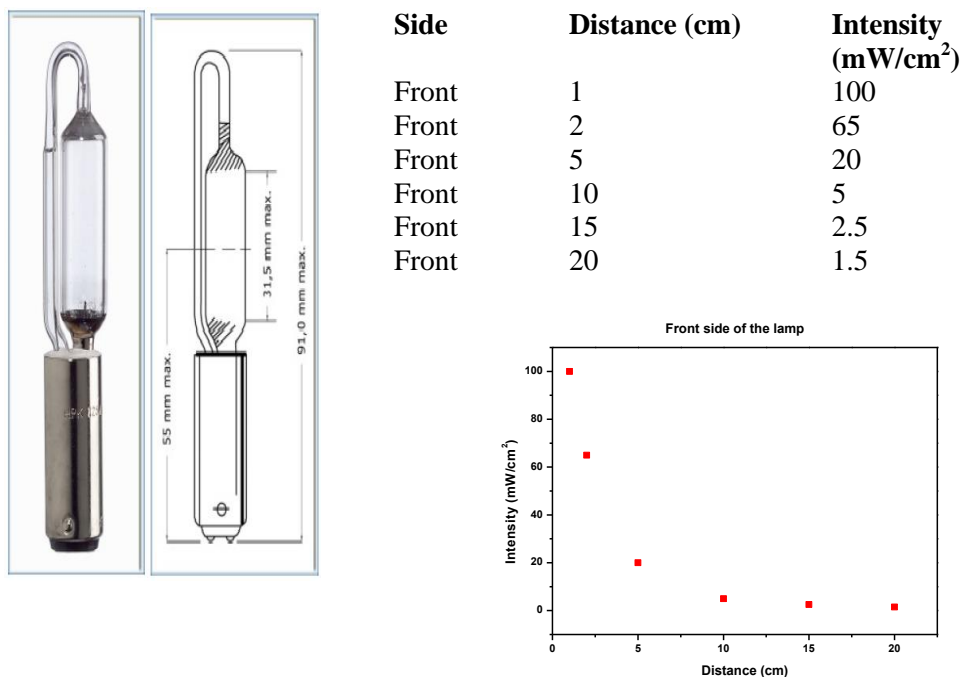
(α)



(β)

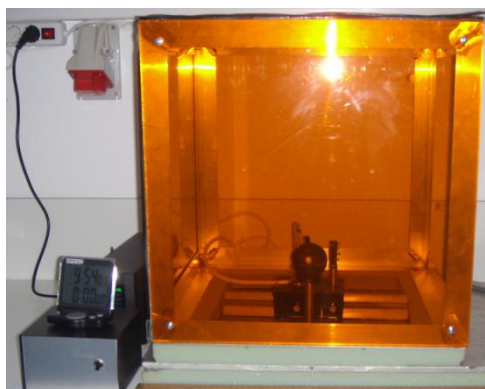
Εικόνα 18α: φορητός καταγραφέας έντασης σε mW/cm^2 **β:** διάγραμμα τοποθέτησης δείγματος – πηγής

Η συμμετρία της έντασης της ακτινοβολίας είναι κυλινδρική γύρω από τον άξονα της λάμπας με μια σχέση μειούμενης εκθετικά σε σχέση με την απόσταση. Η σχέση αυτή της εκθετικής μείωσης διακόπτεται στο σημείο που στη λάμπα, λόγω της κατασκευής της, διέρχεται ο καθοδικός σωλήνας και γι' αυτό δημιουργείται μια μικρή σκίαση η οποία όμως δεν επηρέασε τις μετρήσεις μας [11].



Εικόνα 19: Χαρακτηριστική καμπύλη έντασης της λάμπας HPK Mercury lamp (125 Watt) σε σχέση με την απόσταση.

Η λάμπα που χρησιμοποιήθηκε εκπέμπει στο υπεριώδες στα 365nm. Η χωροθέτηση του θαλάμου περιβαλλοντικής προσομοίωσης είναι απλή. Η λάμπα έχει τοποθετηθεί σε όρθια θέση, κάθετη στο επίπεδο του πάγκου εργασίας (εικόνα 20), με το μέσο αυτής να βρίσκεται ακριβώς απέναντι από το εκάστοτε δείγμα που θα τοποθετείται στον δειγματοφορέα. Η



(α)



(β)

Εικόνα 20α: Θάλαμος περιβαλλοντικής προσομοίωσης, **β:** βάση τοποθέτησης δειγμάτων

απόσταση λάμπας και δείγματος είναι στα 7cm και η ακτινοβολία προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος. Η HPK Mercury lamp αποτελείται από πηγή τροφοδοσίας 220 volt και κατάλληλο μετατροπέα τάσεις που είναι απόλυτα προσαρμοσμένος στις απαιτήσεις του

κατασκευαστή της λάμπας. Η διάταξη του δειγματοφορέα και της λάμπας UV έχει τοποθετηθεί σε ειδικά κατασκευασμένο κλωβό (εικόνα 20α), ο οποίος προστατεύει από την ακτινοβολία UV το προσωπικό του εργαστηρίου και των χώρο στον οποίο γίνεται το πείραμα. Προστατευτικά γυαλιά για τα μάτια και γάντια για τα χέρια, συνοδεύουν την διάταξη η οποία έχει τοποθετηθεί σε ειδικό χώρο μέσα στο εργαστήριο ώστε να απουσιάζει όσο το δυνατόν η ηλιακή ακτινοβολία.

2.5 Γιατί υμένια;

Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός στην αρχή του 1990, η στροφή που έγινε μέσα στα ερευνητικά εργαστήρια πάνω στην μορφή-γεωμετρία που θα πρέπει να έχει ο καταλυτικός μετατροπέας. Η φωτοκαταλυτική διεργασία πάντοτε ήταν υπό μελέτη, και ο στόχος δεν ήταν άλλος από την αύξηση της απόδοσής της. Η χρησιμοποίηση σκονών ZnO , TiO_2 , αλλά και άλλων καταλυτών, δεν μπορούσε πλέον να προσφέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα κυρίως στην αέρια και υγρή μορφή την ρύπανσης. Η πυκνότητα της ενέργειας ενεργοποίησης του καταλύτη-ημιαγωγού καθώς επίσης και μικρή ποσότητα υπεριώδους φωτός που χρησιμοποιείται, ήταν ουσιαστικά οι κύριοι λόγοι που ανάγκασαν την επιστημονική κοινότητα να στοχεύει πλέον σε εναπόθεση σε επιφάνειες για την προσρόφηση του ρύπου. Με αυτό τον τρόπο εκμεταλλευόμαστε δυσδιάστατα των φωτοκαταλύτη μας και όχι τρισδιάστατα κάτι που αρχικά φαίνεται να αντιβαίνει με τη γενικότερη λογική. Όμως η χρήση σκονών αν και φαινομενικά θα μπορούσαν να έχουν καλύτερες αποδόσεις αυτό δε συμβαίνει και ο λόγος είναι ότι η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία δεν μπορεί να διεισδύσει σε εσωτερικότερες περιοχές του καταλύτη ώστε να επιτευχθεί η ενεργοποίηση και οι καταλύτες μένουν ανενεργοί. Δηλαδή οι απόλυτες ποσότητες των ουσιών που υπάρχουν σε ένα σύνηθες περιβάλλον, λόγω της αδυναμίας του υπεριώδους φωτός να προκαλέσει ενεργοποίηση, είναι μικρότερες. Όταν λέμε απόλυτες ποσότητες ουσιών εννοούμε, τη ποσοστιαία επιφάνεια επαφής με το ρύπο. Αυτό μεταφράζεται στα υμένια με το λόγο εμβαδού προς τον όγκο του κόκκου, τον οποίο λόγο θέλουμε να το μεγιστοποιούμε.

Η ανάγκη λοιπόν για την χρήση υμενίων φωτοκατάλυσης ήταν επιβεβλημένη αφού σε αυτά μόνο μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε μεγαλύτερο ποσοστό ποσότητα φωτοκαταλύτη. Όμως δεν πρέπει να ξεχνάμε και το πρακτικό-εφαρμόσιμο μέρος της ιστορίας. Η τεχνολογία υμενίων είναι πολύ πιο εύκολα εφαρμόσιμη σε επίπεδο βιομηχανικό. Στο κτηριακό και κατασκευαστικό τομέα, σε στρατιωτικές εφαρμογές (ανίχνευση και καταστροφή χημικών ουσιών) και σε πολλές άλλες περιπτώσεις συνδυασμού δυο ή τριών τεχνολογιών μαζί τα τελευταία χρόνια υπόσχονται να κάνουν την εμφάνιση τους δίνοντας

σημαντική βοήθεια στην βελτίωση των περιβαλλοντικών συνθηκών στις οποίες ζει ο άνθρωπος [19].

2.6 Αναφορές

- [1] H. Bahadur, et al., "Preparation and characterization of ZnO thin films of silicon substrate using sol-gel process", Physics of Semiconductor Devices (IWPSD-2003), Ed. K.N. Bhat and A. DasGupta, Narosa Publishing House, New Delhi, Vol. 12, pp. 298-300 (2003).
- [2] Jin-Hong Lee, Byung-Ok Park. "Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment", Materials Science and Engineering B Vol. 106 (2004) 242–245.
- [3] A. Mills, Soo-Keun Lee, A. Lepre, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, "Spectral and photocatalytic characteristics of TiO₂ CVD films on quartz", Photochem. Photobiol. Sci., 2002, 1, 865–868.
- [4] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, "Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon", J. Cryst. Growth 247 (2003) 497-504.
- [5]

- A. I. Martinez, D. R Acosta, A. A. Lopez, "Effect of deposition methods on the properties of photocatalytic TiO_2 thin films prepared by spray pyrolysis and magnetron sputtering", *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004), 2335-2344.
- [6] Qiu *et al*, "Fabrication of TiO_2 nanotube film by well-aligned ZnO nanorod array film and sol-gel process", *Thin Solid Films* 515 (2007) 2897-2902.
- [7] Zhao *et al*, "Nucleation and growth of ZnO nanorods on the ZnO-coated seed surface by solution chemical method", *J. Eur. Cer. Soc. Vol. 26* (2006) 2769-2775.
- [8] Li *et al*, "Zinc oxide films prepared by sol-gel method", *J. Cryst. Growth* 275 (2005) e943-e946.
- [9] K. Katsumata *et al*, "Photoinduced surface roughness variation in polycrystalline TiO_2 thin films", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 180 (2006) 75.
- [10] P. Falaras, A.P. Xagas. "Roughness and fractality of nanostructured TiO_2 films prepared via sol-gel technique", *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 3855-3860.
- [11] B Rohe, W S Veeman, M Tausch. "Synthesis and photocatalytic activity of silane-coated and UV-modified nanoscale zinc oxide", *Nanotechnology* 17, (2006) 277-282.
- [12] M. Ivanda, S. Musić, S. Popović, A. Tonejc, M. Gotić. "XRD, Raman and FT-IR spectroscopic observations of nanosized TiO_2 synthesized by the sol/gel method based on esterification reaction", *J. Mol. Struct.* 480-481, 645-649 (1999).
- [13] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: www.peakpureair.com/tio2-photocatalytic.htm
- [14] H. Wang, C. Xie, D. Zeng. "Controlled growth of ZnO by adding H_2O ", *J. Crystal*

Growth 277 (2005) 372–377.

- [15] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: www.phy.cam.ac.uk/research/emsuite/EMLinks.html
- [16] "Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM and AFM, RF Egerton Springer", New York, 2005.
- [17] W.D. Callister Jr. "Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών", 5η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα (2004), Θεσσαλονίκη.
- [18] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.sigmaaldrich.com/>
- [19] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima. "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects", Japanese Journal of Applied Physics Vol. 44, No. 12, 2005, pp. 8269–8285
- [20] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, and A. Heller, "Photooxidative Self-cleaning Transparent Titanium Dioxide Films on Glass", J. Mater. Res. , 10, 2842-2848 (1995).
- [21] Y. Paz, A. Heller. "Photo-Oxidatively Self-Cleaning Transparent Titanium Dioxide Films on Soda Lime Glass: The Deleterious Effect of Sodium Contamination and its Prevention", J. Mater. Res. 12, 2759 (1997).
- [22] N. Sakai, A. Fujishama, T. Watanabe, K. Hashimoto. "Quantitative Evaluation of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of TiO₂ Thin Film Surfaces by the Reciprocal of Contact Angle", J. Phys. Chem. B, 2003, 107 (4), pp 1028–1035.
- [23] A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I. P. Parkin, S.A. O'Neill, "Characterisation of the photocatalyst Pilkington ActivTM: a reference film photocatalyst? ", J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 160 (2003) 213–224.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

3.0 Εισαγωγή

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να παρουσιαστούν και να αναλυθούν τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μεταπτυχιακής διατριβής.

Δημιουργούνται έτσι τέσσερα υποκεφάλαια που αντιστοιχούν στις τέσσερις σειρές δειγμάτων που εναποτέθηκαν κατά τη διάρκεια αυτή της διατριβής, στα οποία παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τις τεχνικές χαρακτηρισμού που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα.

Έτσι, αρχικά παρατίθενται και σχολιάζονται τα δομικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων όπως εξάγονται από μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD). Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και τη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), από τις οποίες εξάγουμε συμπεράσματα όσον αφορά τη μορφολογία των δειγμάτων και τη μεταβολή της σε σχέση με τους παραμέτρους εναπόθεσης (π.χ. πάχος, θερμοκρασία). Οι οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων μελετώνται με τη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού. Έπειτα, επιχειρείται η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης των υμενίων ZnO ως προς την αποδόμηση του στεαρικού οξέος, με τη χρήση της τεχνικής της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).

Η παρούσα ενότητα ολοκληρώνεται με τα σχόλια και τα συμπεράσματα πάνω στα αποτελέσματα του κεφαλαίου.

3.1 Επιστρώσεις καθαρού ZnO με την τεχνική sol-gel (σειρά 1)

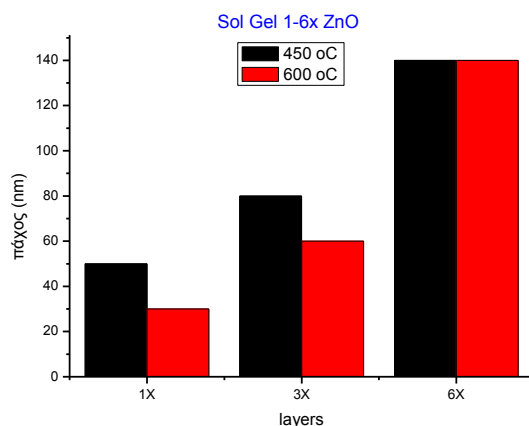
Η πρώτη σειρά που κατασκευάστηκε είναι υμένια ZnO με την τεχνική sol-gel, πάνω σε γυαλί Corning 7059, για τις δυο διαφορετικές θερμοκρασίες των 600 °C και 450 °C. Για αυτές τις θερμοκρασίες επελέγησαν να γίνουν τρία στρώματα 1, 3 και 6X. Στον παρακάτω πίνακα 1 φαίνονται όλα τα δείγματα της σειράς αυτής, διαχωριζόμενα ανάλογα με τη θερμοκρασία ανόπτησής τους και το πάχος τους.

ΣΕΙΡΑ 1					
ZnO (600°C)		Πάχος υμενίου (nm)	ZnO (450°C)		Πάχος υμενίου (nm)
ΔΕΙΓΜΑ 1	1X	30	ΔΕΙΓΜΑ 4	1X	50
ΔΕΙΓΜΑ 2	3X	60	ΔΕΙΓΜΑ 5	3X	80
ΔΕΙΓΜΑ 3	6X	140	ΔΕΙΓΜΑ 6	6X	140

Πίνακας 1: Δείγματα της σειράς 1 (pure ZnO).

Στον παραπάνω πίνακα 1 παρουσιάζονται και τα πάχη των δειγμάτων όπως αυτά

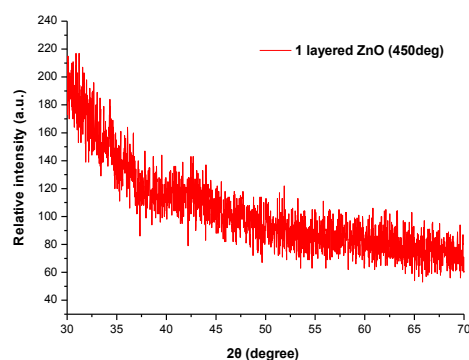
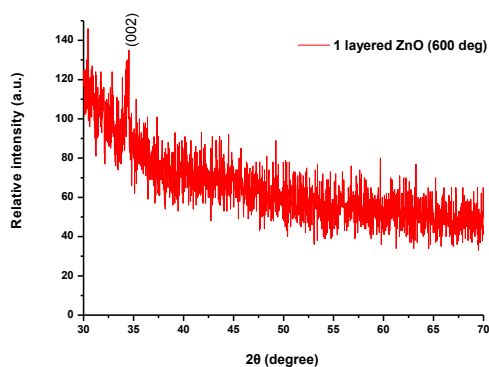
υπολογίστηκαν από το προφιλόμετρο Alpha-step 100 της Tencor. Στην εικόνα 1 παρουσιάζεται επίσης ένα διάγραμμα του πάχους των υμενίων σε σχέση με τον αριθμό των στρωμάτων και τη θερμοκρασία.

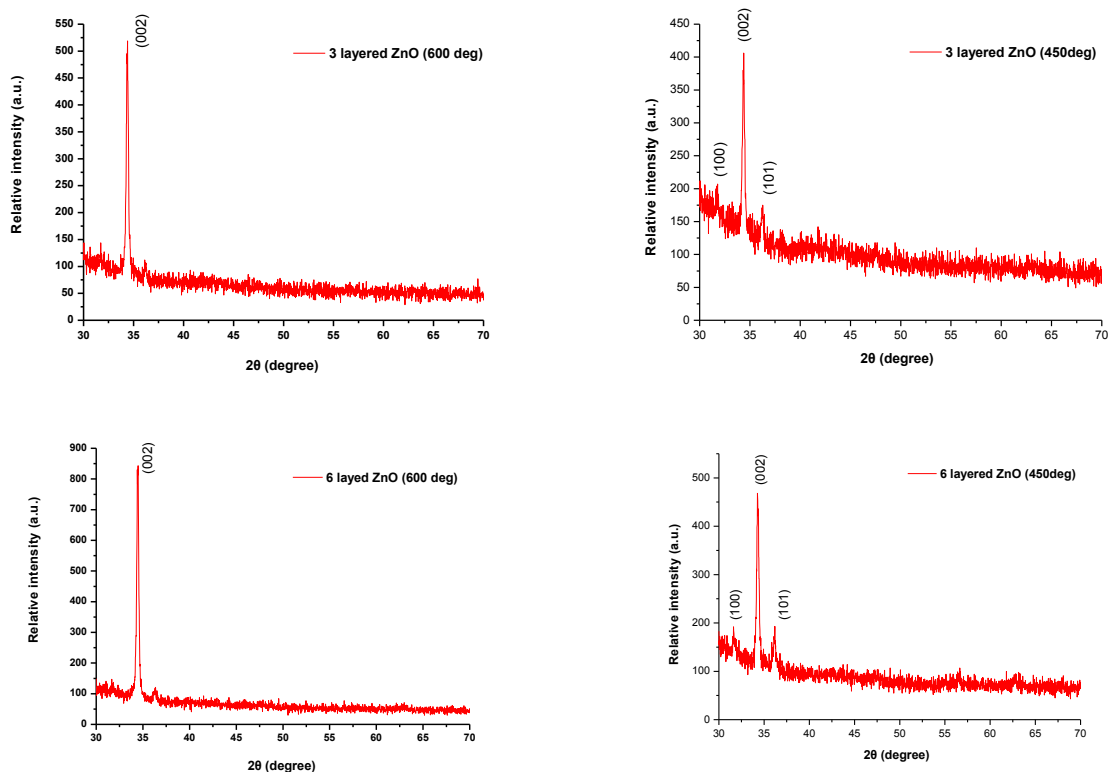


Εικόνα 1: Πάχος δειγμάτων σειράς 1 για τους 450° και 600°C.

3.1.1 Δομικός Χαρακτηρισμός Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X (XRD)

Στην εικόνα 2 παρατίθενται οι μη κανονικοποιημένες μορφές των γραφημάτων XRD για τα δείγματα 1, 3 και 6X, και για τις δυο θερμοκρασίες των 450° και 600°C. Για σταθερή θερμοκρασία ανόπτησης, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων αυξάνεται και η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων. Όπως παρατηρούμε από τα διαγράμματα, για δείγματα που έχουν τον ίδιο αριθμό στρωμάτων αλλά διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης, καλύτερα από πλευράς κρυσταλλικότητας είναι τα δείγματα των 600°C μιας και έχουν υψηλότερες και πιο λεπτές κορυφές. Και στις δυο θερμοκρασίες όμως δεν παρατηρούμε κρυσταλλικότητα για τα δείγματα ZnO που αποτελούνται από ένα στρώμα (1X).





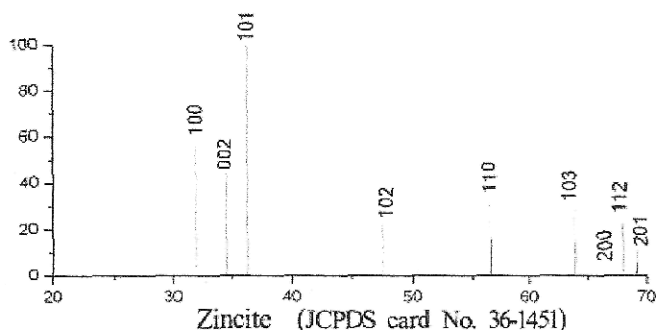
Εικόνα 2: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X υμενίων ZnO, σε υπόστρωμα corning 7059, για τα δείγματα 1-6X της σειράς 1.

Στην εικόνα 2β οι κορυφές φέρουν την ένδειξη των κρυσταλλογραφικών επιπέδων, (100), (002) και (101) επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό κρυσταλλικού ZnO για κάθε ένα από τα υπόλοιπα τέσσερα δείγματα. Για το ZnO υπάρχει ο πίνακας 2α, κατά JCPDS 36-1451, στον οποίο αναφέρονται οι γωνίες 2θ που παίρνουμε από την περιθλασιμετρία ακτίνων X, και οι χαρακτηριστικές κορυφές στις οποίες αντιστοιχούν.

ZnO JCPDS card No. 36-1451

(hkl) plane	2θ (std)	Int. std.	2θ (obs.)	Int. obs.
(100)	31.770	57	32.21	63.55
(002)	34.422	44	34.81	48.05
(101)	36.253	100	36.37	100
(102)	47.539	23	47.93	22.67
(110)	56.603	32	56.97	31.42
(103)	62.864	29	63.25	22.52
(200)	66.380	4	66.77	5.59
(112)	67.963	23	68.33	19.08
(201)	69.100	11	69.47	9.03
(004)	72.562	2	73.11	1.14
(202)	76.955	4	77.53	3.15

(α)



(β)

Πίνακας 2α: Πίνακας αντιστοίχισης κρυσταλλικών επιπέδων με γωνίες 2θ , **β:** διάγραμμα κορυφών ZnO κατά JCPDS card file No. 36-1451.

Τα γραφήματα XRD που φαίνονται παραπάνω μπορούν να δώσουν μια πρώτη εικόνα για την κρυσταλλικότητα των υμενίων που έχουν εναποτεθεί. Όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση και όσο πιο αιχμηρές είναι οι κορυφές τόσο καλύτερη είναι η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων και τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των κρυσταλλιτών [1,2].

Έτσι για ένα στρώμα δεν παρατηρούμε κρυσταλλικότητα στα δείγματα είτε μιλάμε για τη θερμοκρασία των 450° είτε των 600°C. Η κορυφή που φαίνεται να υπερέχει είναι η (002) στις 34,42°, η οποία είναι χαρακτηριστική των κάθετων στο υπόστρωμα κρυσταλλιτών. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το πολυκρυσταλλικό ZnO (σε μορφή σκόνης) παρουσιάζει κορυφές, μεταξύ των άλλων, στις 34.422° που αντιστοιχεί στην περιθλάση από τα (002) κρυσταλλογραφικά επίπεδα της εξαγωνικής φάσης του βουρτσίτη και στις 36.253° και 31.770° που αφορούν στις περιθλάσεις των (101) και (100) κρυσταλλογραφικών επιπέδων, αντίστοιχα [4].

Το δείγμα 3X στους 450°C έχει μια κορυφή (002) που φτάνει σε ένταση περίπου τις 400a.u. ενώ το αντίστοιχο στους 600°C τις 518a.u. Τα δείγματα 6X παρουσιάζουν αντίστοιχα για την κορυφή (002) 450a.u. στους 450°C και 840a.u. στους 600°C γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η κρυσταλλικότητα στους 600°C σε πολλαπλά στρώματα ZnO αυξάνεται σημαντικά. Η μη σημαντική διαφορά ανάμεσα στα δείγματα 5 και 6 επαληθεύεται και από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης στο επόμενο εδάφιο. Ωστόσο μπορούμε να υπολογίσουμε το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη, προκειμένου να έχουμε μια σαφέστερη εικόνα. Αυτό γίνεται μέσω των διαγραμμάτων XRD υπολογίζοντας το Full width at half maximum FWHM για την κορυφή (002). Η μεγαλύτερη τιμή της παραμέτρου FWHM υποδηλώνει μια περισσότερο ευρεία κατανομή των προσανατολισμών των κρυσταλλιτών. Αναλογικά με την κλιμάκωση της έντασης της κύριας κορυφής στα δείγματα της πρώτης σειράς παρουσιάζεται και η τιμή της παραμέτρου FWHM, ενώ αντιστρόφως ανάλογο είναι το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Το FWHM της επικρατέστερης κορυφής του διαγράμματος των ακτινών X, υπολογίζεται με διαδικασία fitting μέσω λογισμικού, τα αποτελέσματα της οποίας αποτυπώνονται στον πίνακα 3. Στη συνέχεια, ο υπολογισμός της διαμέτρου των κρυστάλλων των δειγμάτων, δίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης του Scherer [3]:

$$D = \frac{0,9 * \lambda}{B * \cos \Theta_B}$$

Όπου: D το μέγεθος του κρυσταλλίτη

λ το μήκος κύματος των ακτινών X εδώ $\lambda=0,154\text{nm}$

B το FWHM της επικρατέστερης κορυφής

Θ_B η γωνία εμφάνισης αυτής της κορυφής

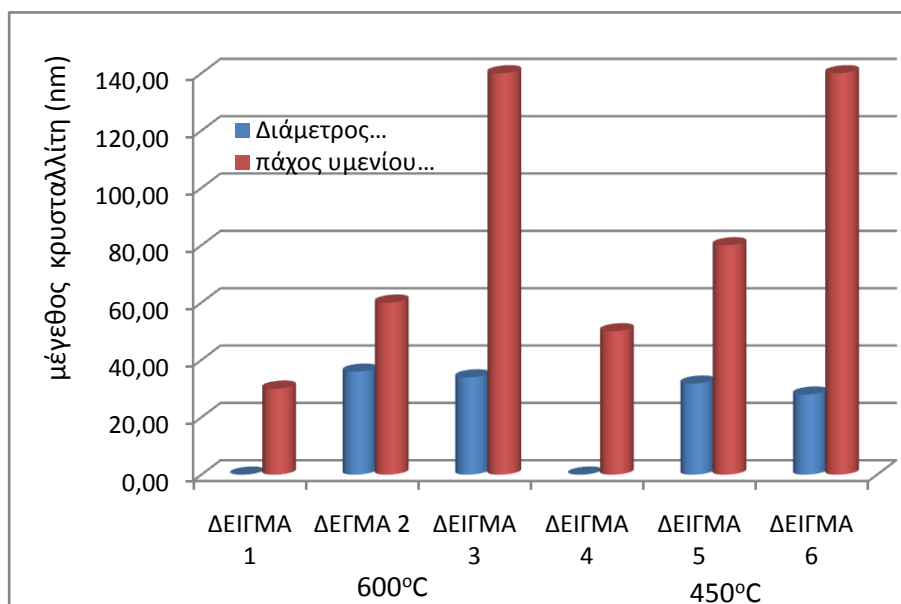
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3 όπου φαίνεται και το δείγμα με το

μικρότερο FWHM που ουσιαστικά υποδηλώνει την καλύτερη κρυσταλλικότητα.

ΣΕΙΡΑ 1			
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	$\Theta_B = \Theta_{max}/2$	B=FWHM	D (nm)
1X 600 °C: ΔΕΙΓΜΑ 1	-	-	Μη κρυσταλλικό
3X 600 °C: ΔΕΙΓΜΑ 2	17,18985	0,23145	35,93
6X 600 °C: ΔΕΙΓΜΑ 3	17,22455	0,24515	33,93
1X 450 °C: ΔΕΙΓΜΑ 4	-	-	Μη κρυσταλλικό
3X 450 °C: ΔΕΙΓΜΑ 5	17,18220	0,26191	31,75
6X 450 °C: ΔΕΙΓΜΑ 6	17,15110	0,29747	27,95

Πίνακας 3: αποτελέσματα υπολογισμού της διαμέτρου του κρυσταλλίτη.

Στο διάγραμμα της εικόνας 3 έχουν παρασταθεί η διάμετρος του κρυσταλλίτη και το πάχος των υμενίων για τα έξι δείγματα της σειράς 1. Όπως φάνηκε και πιο πάνω από τη μελέτη των αποτελεσμάτων του XRD, την καλύτερη κρυσταλλικότητα έχει το δείγμα 2, δηλαδή το 3X ZnO στους 600°C και αυτό γιατί παρουσιάζει το μικρότερο Full Width at Half Maximum.

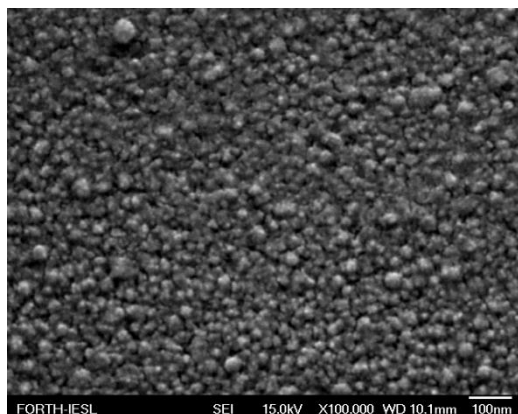


Εικόνα 3: Διάγραμμα απεικόνισης μεγέθους του κρυσταλλίτη για τα δείγματα ZnO στους 450° και 600°C για 1-6X

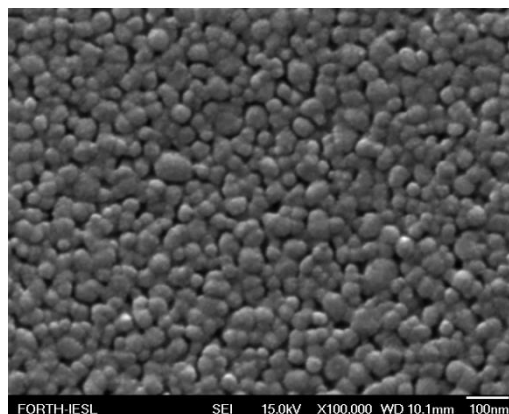
Η μεταβολή του μεγέθους του κρυσταλλίτη και η αντίστοιχη μεταβολή στο πάχος του υμενίου ακολουθεί μια αντίστροφη πορεία. Ενώ δηλαδή με την αύξηση των στρωμάτων αυξάνεται το πάχος των υμενίων ZnO για σταθερή θερμοκρασία, παρατηρείται μια μικρή ελάττωση στο μέγεθος του κρυσταλλίτη. Αυτό παρατηρείται και στις δυο υπό μελέτη θερμοκρασίες.

3.1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM)

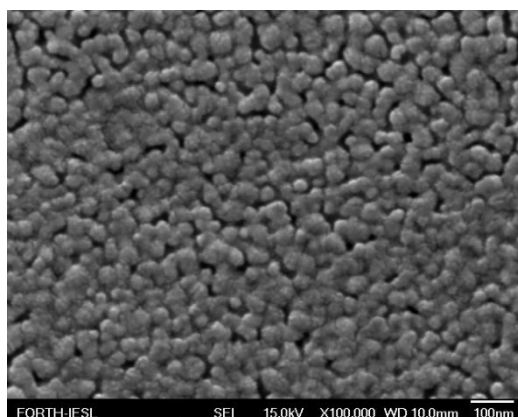
Στις παρακάτω φωτογραφίες της εικόνας 4 φαίνονται δεδομένα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM, για τα δείγματα ZnO 1, 3 και 6X στους 450°C και 600 °C. Η μεγέθυνση που έχει επιτευχθεί και στις τρεις περιπτώσεις είναι X100.000 και X40000 αντίστοιχα.



(α)



(β)

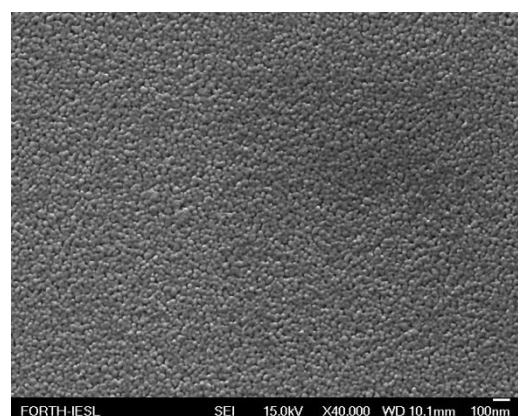


(γ)

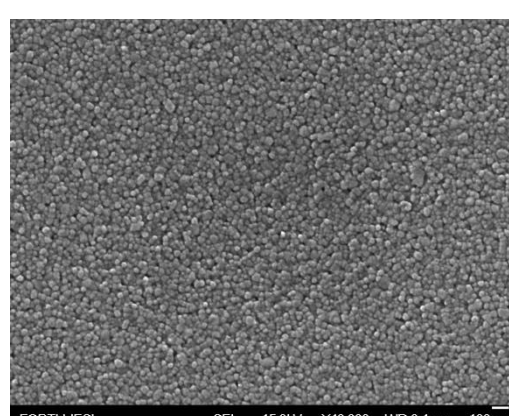
α: 1X ZnO (450°C)

β: 3X ZnO (450°C)

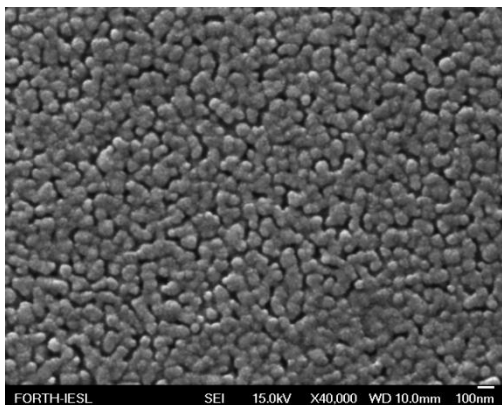
γ: 6X ZnO (450°C)



(δ)



(ε)



δ: 1X ZnO (600°C)

ε: 3X ZnO (600°C)

στ: 6X ZnO (600°C)

(στ)

Εικόνα 4: Φωτογραφίες SEM για τα δείγματα υμενίων ZnO, στους 450 °C και 600 °C και για τα τρία στρώματα.

Το μέγεθος των κόκκων έχει υπολογιστεί από εικόνες SEM προσεγγιστικά βάσει της κλίμακας που φαίνεται στην κάθε εικόνα και τα αποτελέσματα τα έχουμε παραθέσει στον πίνακα 4.

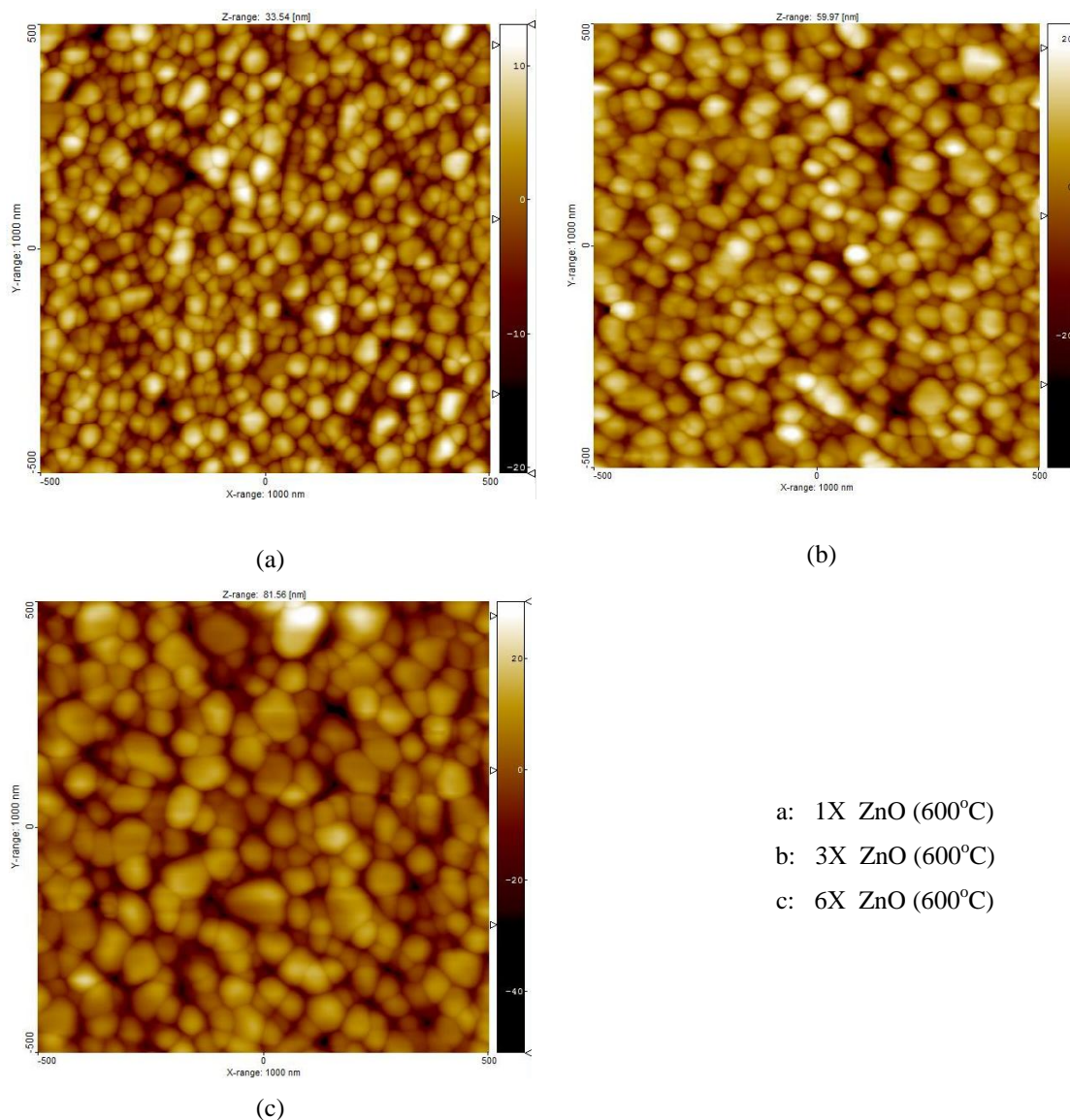
	Διάμετρος κόκκου (nm)
ΔΕΙΓΜΑ 1, 1x 600 °C	35
ΔΕΙΓΜΑ 2, 3x 600 °C	72
ΔΕΙΓΜΑ 3, 6x 600 °C	80
ΔΕΙΓΜΑ 4, 1x 450 °C	32
ΔΕΙΓΜΑ 5, 3x 450 °C	60
ΔΕΙΓΜΑ 6, 6x 450 °C	65

Πίνακας 4: Μέγεθος κόκκων ZnO από τις εικόνες SEM της σειράς 1.

Οι τιμές αυτές του πίνακα 4 προσεγγίζουν αρκετά καλά τις τιμές που πήραμε για το μέγεθος των κόκκων από τη μικροσκοπία ατομικής δύναμης, όπως θα δούμε παρακάτω. Αν παρατηρήσουμε τα δεδομένα από τους πίνακες 1 και 4, βλέπουμε ότι η αύξηση του αριθμού των στρωμάτων υπό σταθερή θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του πάχους του υμενίου και του μεγέθους του κόκκου.

3.1.3 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

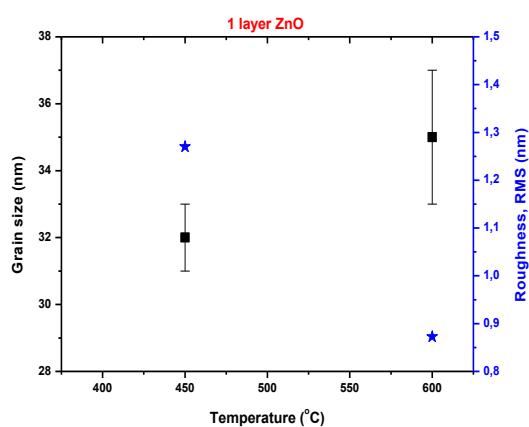
Στην παρακάτω εικόνα 5 έχουμε παραθέσει ενδεικτικά τις φωτογραφίες από τη μικροσκοπία ατομικής δύναμης για τα δείγματα των 600°C.



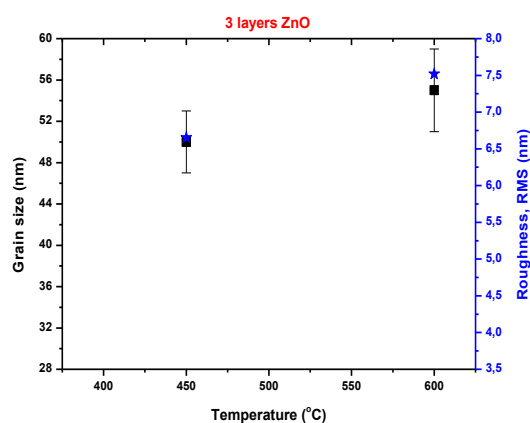
Εικόνα 5: Εικόνες 2D AFM της επιφάνειας λεπτού υμενίου ZnO στους 600 °C, η επιφάνεια σάρωσης των εικόνων είναι $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$.

Από τις φωτογραφίες (εικόνα 5), της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM), παρατηρούμε μια αυξητική τάση του μεγέθους του κόκκου, με τον αριθμό των στρωμάτων κάτι που άλλωστε περιμέναμε και είναι λογικό. Αυτό θα δούμε ότι έχει άμεση σχέση με τη φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων ZnO που έχουν εναποτεθεί με την τεχνική sol-gel.

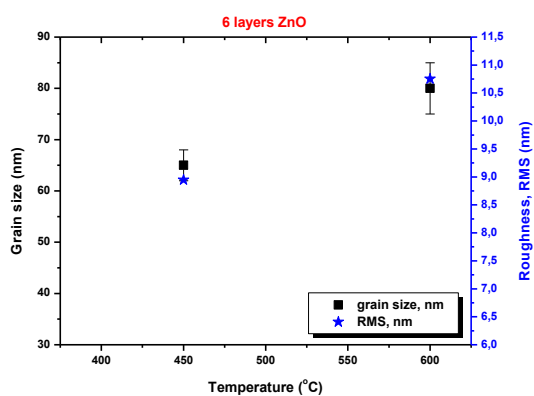
Έχουμε έτσι εξάγει τα διαγράμματα της εικόνας 6 στα οποία μπορούμε να παρατηρήσουμε τη συμπεριφορά του μεγέθους του κόκκου και της τραχύτητας του κάθε δείγματος με τη θερμοκρασία, για σταθερό αριθμό στρωμάτων. Έτσι βλέπουμε, αυτό που άλλωστε περιμέναμε να ισχύει, την αύξηση του μεγέθους του κόκκου με την αύξηση της θερμοκρασίας για κάποιο συγκεκριμένο αριθμό στρωμάτων. Παράλληλα, η τραχύτητα των δειγμάτων ακολουθεί την τάση του μεγέθους του κόκκου. Εξαιρεση αποτελεί το δείγμα 1 της σειράς και ο λόγος που επικαλούμαστε είναι η μη κρυσταλλικότητά του.



(α)



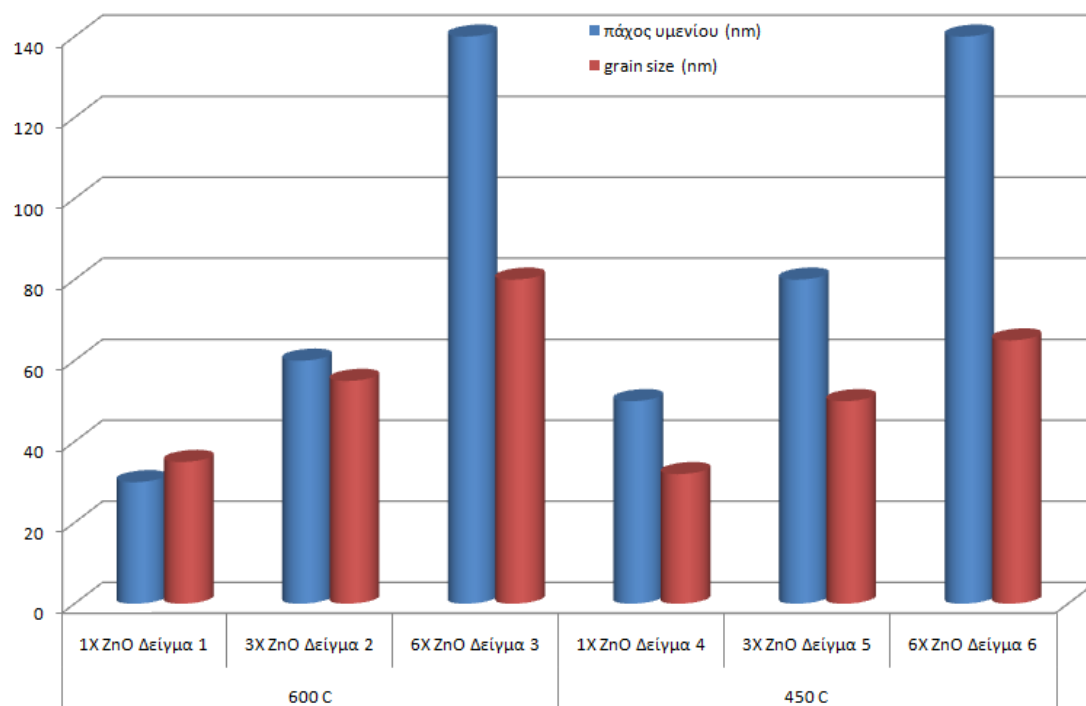
(β)



(γ)

Εικόνα 6: Διαγράμματα απεικόνισης της εξάρτησης του μεγέθους του κόκκου και της τραχύτητας από τη θερμοκρασία και τον αριθμό των στρωμάτων των δειγμάτων.

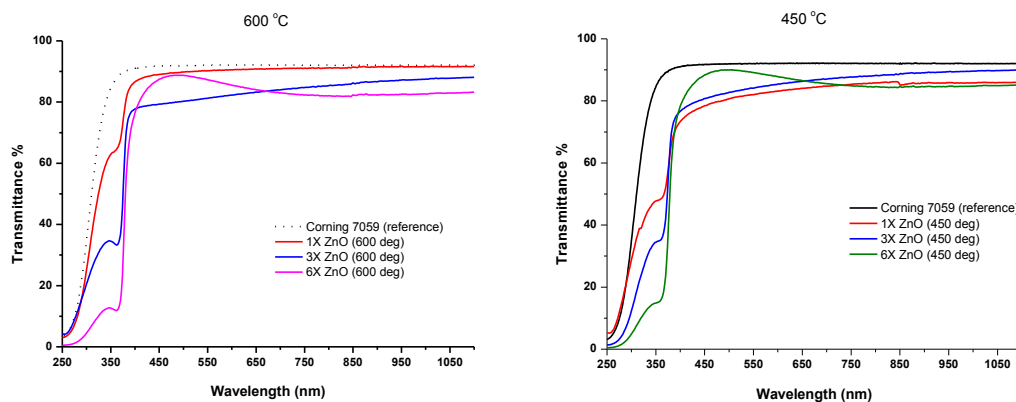
Είναι χαρακτηριστικό ότι στους 450°C έχουμε μεγαλύτερα πάχη στα δείγματά μας, για τον ίδιο αριθμό στρωμάτων, σε σχέση με τους 600°C. Το αντίστροφο συμβαίνει με τα μεγέθη των κόκκων, τα οποία στους 450°C φαίνεται να είναι μικρότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα των 600°C. Χαρακτηριστικό είναι το διάγραμμα στην εικόνα 7, όπου παρουσιάζεται η μεταβολή του μεγέθους του κόκκου και του πάχους του υμενίου σε σχέση με τη θερμοκρασία.



Εικόνα 7: Διάγραμμα μεταβολής πάχους υμενίου και μεγέθους του κόκκου σε σχέση με τη θερμοκρασία και την αύξηση των στρωμάτων.

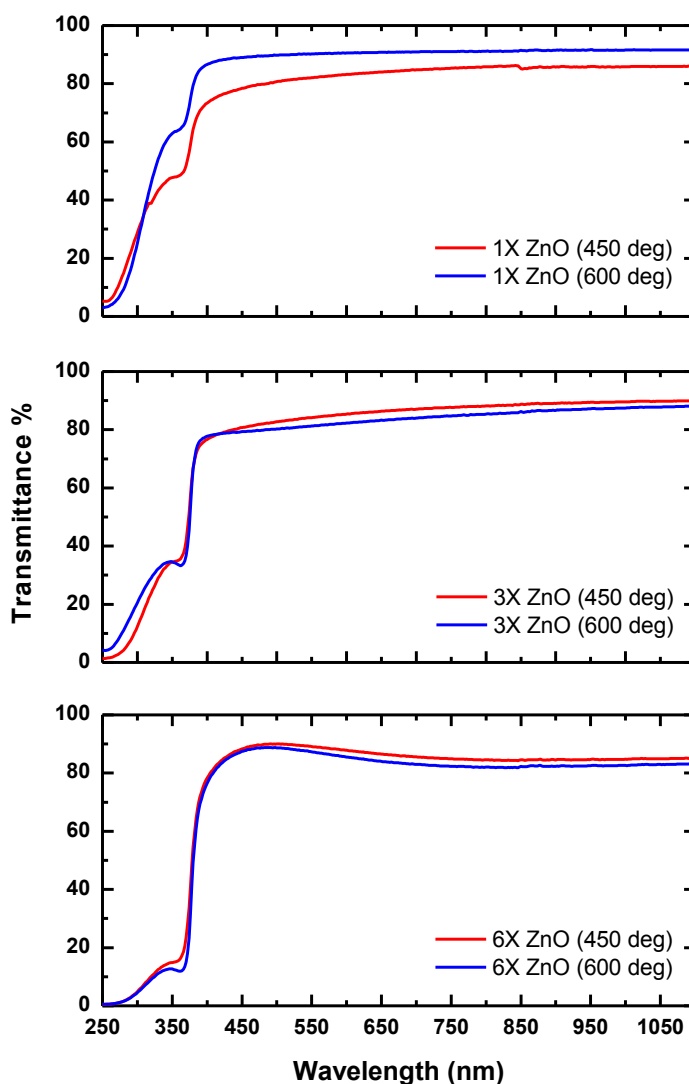
3.1.4 Φασματοσκοπία Ορατού/υπεριώδους (UV -VIS)

Στα διαγράμματα της εικόνας 8 παρουσιάζεται η % διαπερατότητα (transmittance) των δειγμάτων ZnO πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059, για εναπόθεση 1, 3 και 6X στρωμάτων στις δυο θερμοκρασίες, για το εύρος μηκών κύματος από 190-1100 nm.



Εικόνα 8: Φάσματα UV -VIS για τα δείγματα ZnO, στους 450 °C και 600 °C.

Παρατηρούμε ότι στην περιοχή του ορατού φάσματος (400-700nm) η διαπερατότητα δεν επηρεάζεται είτε αναφερόμαστε σε θερμοκρασία 450° είτε 600°C. Είναι της τάξης του 80 με 90%, και αυτό το παρατηρούμε και από τα διαγράμματα της εικόνας 9 όπου τα φάσματα των δειγμάτων έχουν τοποθετηθεί ανά αριθμό στρωμάτων. Μικρή διαφοροποίηση στη διαπερατότητα παρατηρούμε στα διαγράμματα των δειγμάτων 3 και 6X, της τάξεως του 1-4%, σε αντίθεση με τα δείγματα 1X που παρουσιάζουν λίγο αυξημένη διαφορά, σε ποσοστό 5-10%, η οποία όμως μπορεί να αποδοθεί στη μη κρυσταλλικότητά τους.



Εικόνα 9: Φάσματα UV/VIS στους 450 και 600°C, ανά αριθμό στρωμάτων ZnO

Για μήκη κύματος μικρότερα των 400nm παρατηρούμε μια πτώση στη διαπερατότητα, η οποία γίνεται όλο και πιο απότομη όσο τα στρώματα αυξάνονται.

Χαρακτηριστικό είναι μια μικρή κορυφή στα 370nm περίπου η οποία οφείλεται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σε ένα εξιτόνιο, ένα ηλεκτρόνιο το οποίο αποδεσμεύεται από τη Ζώνη Σθένους και μεταβαίνει στη Ζώνη Αγωγιμότητας, ελευθερώνοντας μια οπή. Το ζεύγος ηλεκτρόνιο-οπή, δηλαδή το εξιτόνιο, προκαλεί στο σημείο εκείνο τη μικρή ασυνέχεια, η οποία όσο αυξάνονται τα στρώματα παρουσιάζεται και σε μικρότερο ποσοστό διαπερατότητας και είναι λιγότερο έντονη.

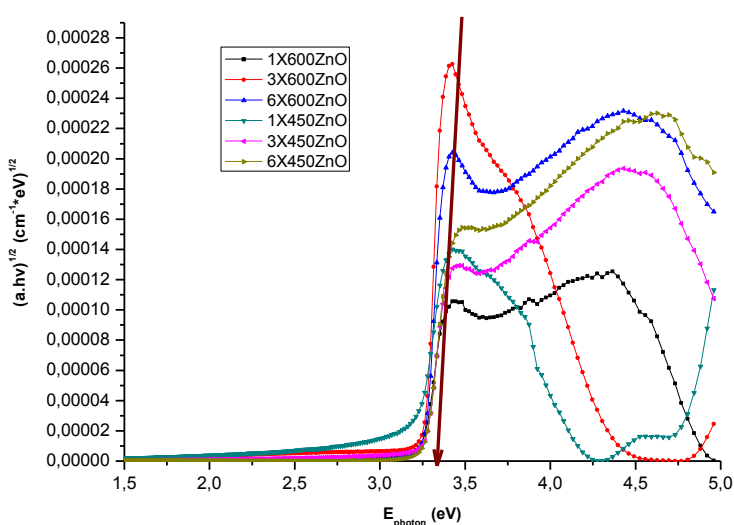
Με τα δεδομένα από τη μελέτη της διαπερατότητας και τις πληροφορίες για το πάχος των δειγμάτων μπορούμε να υπολογίσουμε το ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας. Η πληροφορία αυτή του ενεργειακού χάσματος είναι πολύ σπουδαία για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του ZnO , αφού όσο μικρότερο ενεργειακό χάσμα έχουμε τόσο πιο εύκολα τα ηλεκτρόνια θα μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας και κατά συνέπεια η φωτοκαταλυτική δράση του εκάστοτε δείγματος θα είναι πιο μεγάλη. Υπολογίζοντας την ενέργεια του φωτονίου σε κάθε μήκος κύματος από τη σχέση του Planck και χρησιμοποιώντας την σχέση του Tauc, η οποία υπολογίζει το συντελεστή απορρόφησης ως συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου, παίρνουμε το διάγραμμα της εικόνας 10. Από το διάγραμμα της εικόνας 10 μπορούμε να εξάγουμε το ενεργειακό χάσμα σε eV (E_g) για κάθε δείγμα.

$$E(eV) = \frac{1239,85}{\lambda(nm)}$$

Ενέργεια φωτονίου (σχέση Planck)

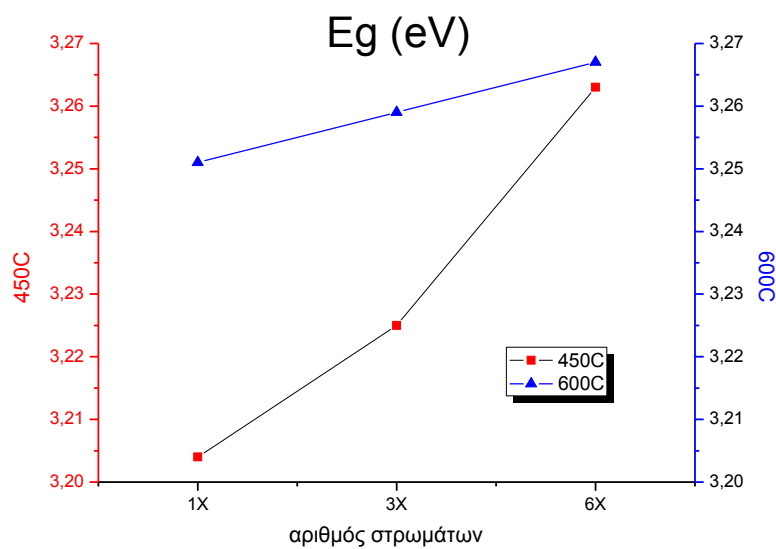
$$\alpha(h\nu) = \frac{K(h\nu - E_g^{opt})^2}{h\nu}$$

Συντελεστής απορρόφησης (σχέση Tauc)



Εικόνα 10: Μεταβολή της σταθεράς απορρόφησης σε σχέση με την ενέργειας της ακτινοβολίας, διάγραμμα υπολογισμού ενεργειακού χάσματος ημιαγωγού.

Το ενεργειακό χάσμα ουσιαστικά είναι το σημείο τομής της ευθείας-εφαπτομένης στο τμήμα της καμπύλης που παρατηρείται η απότομη μεταβολή στο συντελεστή απορρόφησης με τον άξονα των ενεργειών. Με τη βοήθεια λογισμικού βρίσκουμε την εξίσωση της ευθείας, και στη συνέχεια υπολογίζουμε το σημείο τομής με τον άξονα των ενεργειών. Στην εικόνα φαίνεται ενδεικτικά το ενεργειακό χάσμα του πρώτου δείγματος 1X στους 600°C.



Εικόνα 11: Μεταβολή του ενεργειακού χάσματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και των αριθμό των στρωμάτων 1, 3 και 6X της πρώτης σειράς.

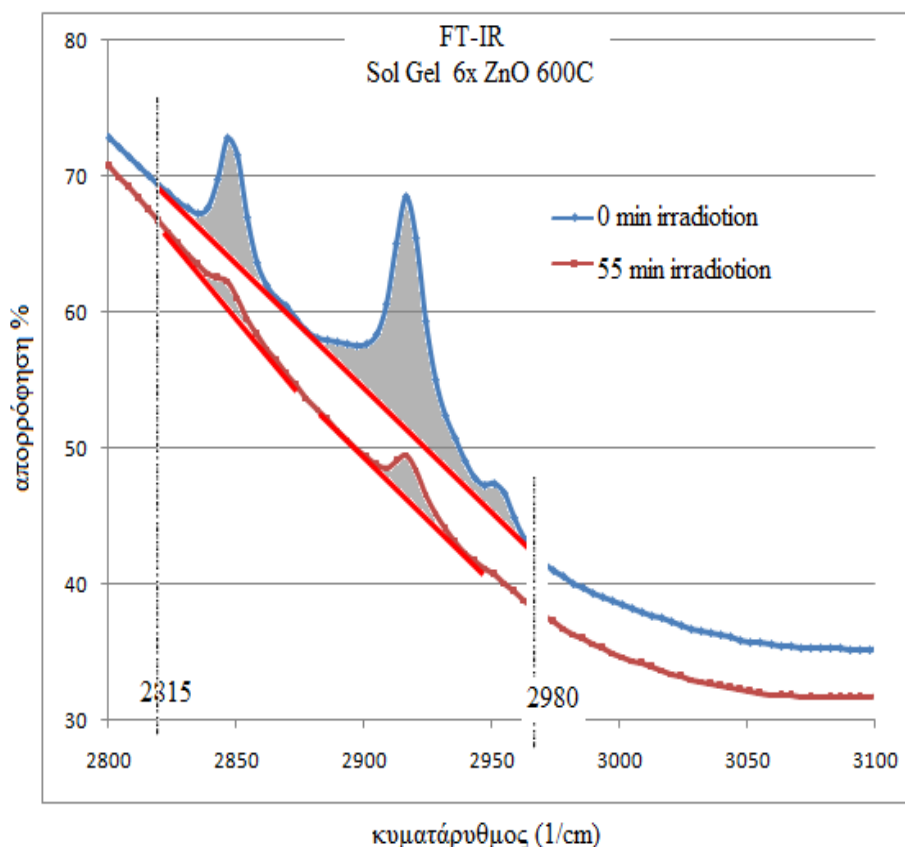
Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο γράφημα της εικόνας 11, όπου παρατηρούμε ότι το ενεργειακό χάσμα αυξάνεται με τον αριθμό των στρωμάτων, και στις δύο θερμοκρασίες των 450 και 600 °C. Παρατηρούμε επίσης ότι στους 450°C, καθώς ο αριθμός των στρωμάτων αυξάνεται, η τιμή του ενεργειακού χάσματος αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό σε σχέση με τη θερμοκρασία των 600°C. Για συγκεκριμένο αριθμό στρωμάτων μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα φαίνεται να παρουσιάζει κάθε φορά το εκάστοτε δείγμα των 600°C, κάτι που σηματοδοτεί τη καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων των 450°C όπως θα δούμε και παρακάτω. Όμως, στα δείγματα των 6X, έχουμε ελάττωση της διαφοράς του ενεργειακού χάσματος. Όσο μικρότερο είναι το ενεργειακό χάσμα σε ένα ημιαγωγό, τόσο πιο εύκολα γίνεται η μετάβαση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, κατά συνέπεια και η φωτοκαταλυτική δράση του δείγματος γίνεται καλύτερη. Σημαντική είναι επίσης η παρατήρηση της σχέσης των μεταβολών των τιμών του ενεργειακού χάσματος με το πάχος των δειγμάτων. Βλέπουμε λοιπόν ότι, και για τις δύο θερμοκρασίες, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων και αυξάνεται το πάχος του υμενίου, την αύξηση αυτή ακολουθεί και το ενεργειακό χάσμα. Όμως, παρόλο που οι διαφορές από δείγμα σε δείγμα στο πάχος του

υμενίου, για σταθερή θερμοκρασία, είναι αρκετά σημαντικές, δε συμβαίνει αυτό και στις διαφορές του ενεργειακού χάσματος.

3.1.5 Φωτοκαταλυτική δράση δειγμάτων ZnO , 1 έως 6X για 450 και 600°C

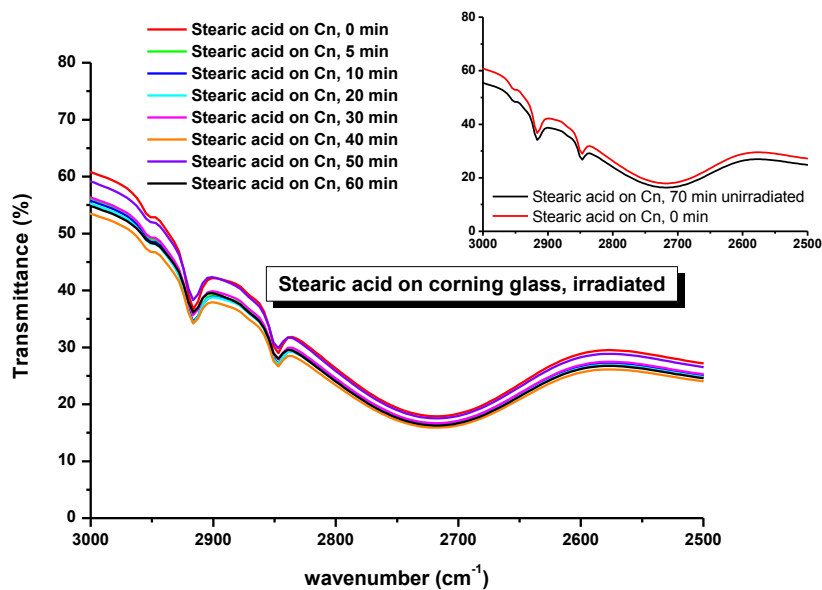
Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης των δειγμάτων της πρώτης αυτής σειράς έγινε με βάση την ικανότητά τους να αποδομούν το στεαρικό οξύ. Η ελάττωση των χαρακτηριστικών κορυφών του στεαρικού οξέος ουσιαστικά ισοδυναμεί με ελάττωση της συγκέντρωσής του. Οπότε στόχος είναι ο υπολογισμός της ποσοστιαίας μείωσης του εμβαδού των χαρακτηριστικών κορυφών απορρόφησης του στεαρικού οξέος, προφανώς σε σύγκριση με την αρχική του τιμή, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Έτσι, με τη βοήθεια λογισμικού υπολογίζουμε το αρχικό εμβαδόν που περικλείεται από τη καμπύλη του γραφήματος, την εφαπτόμενη ευθεία της καμπύλης στα σημεία που αντιστοιχούν στους κυματαριθμούς 2815 και 2980cm^{-1} (όρια ολοκλήρωσης). Το εμβαδόν αυτό αποτελεί για κάθε δείγμα σημείο αναφοράς, βάση του οποίου θα εξαχθούν οι ποσοστιαίες μειώσεις της συγκέντρωσης του στεαρικού οξέος. Στη συνέχεια υπολογίζεται για ένα εύρος χρονικών στιγμών το αντίστοιχο εμβαδόν (με τα ίδια όρια) και λαμβάνουμε το λόγο τους A_t/A_0 . Στην εικόνα 12 παρουσιάζεται ενδεικτικά, για το δείγμα 3 των 600°C (ZnO) 6X, μέτρηση στα 0 και 55min έκθεσης στην ακτινοβολία της λάμπας Heraeus HPK Mercury lamp 125 Watt.

Παρατηρούμε ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης του στεαρικού οξέος έχουν σχεδόν εκλείψει. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα φωτοβόλησης των δειγμάτων των υλικών, με την πηγή ακτινοβολίας μας, σταματούσε πρακτικά να μειώνεται το εμβαδόν της κορυφής απορρόφησης του στεαρικού οξέος. Τότε σταματούσαμε τη πειραματική διαδικασία θεωρώντας ότι το στεαρικό οξύ δεν μπορεί να αποδομηθεί περαιτέρω. Η χρονική στιγμή βέβαια που αυτό συνέβαινε δεν ήταν πάντοτε ίδια σε κάθε δείγμα.

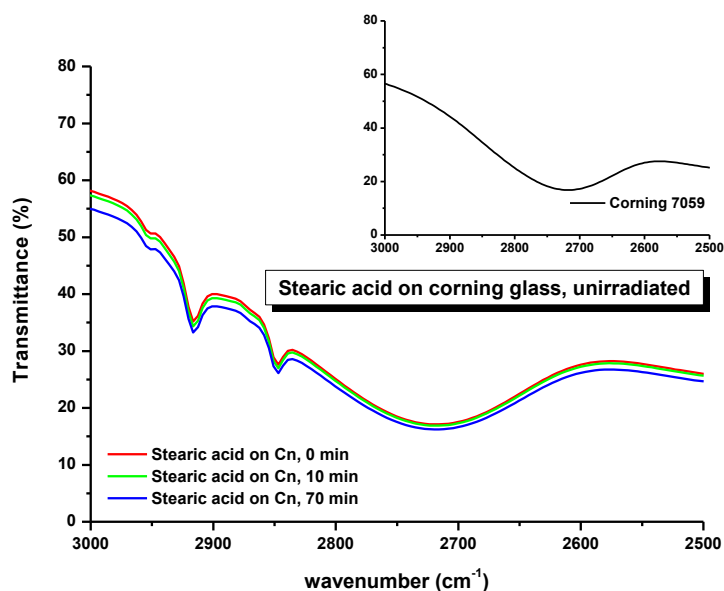


Εικόνα 12: FT-IR sol_gel@6x 600°C στους 0 min και 55min, η γκρι περιοχή είναι το εκτιμώμενο εμβαδόν που αντιστοιχεί στη συγκέντρωση του στεαρικού οξέος.

Στο σημείο αυτό παραθέτουμε μέσα από τα διαγράμματα της εικόνας 13α, τα φάσματα διαπερατότητας του στεαρικού οξέος, για χρόνους 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 και 60min χωρίς την παρουσία ZnO (φωτόλυση). Παρατηρούμε ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές του στεαρικού οξέος ελάχιστα έχουν διαφοροποιηθεί. Αυτό σημαίνει ότι η διαδικασία της φωτόλυσης δεν μας προσφέρει μεγάλα ποσοστά αποδόμησης του ρύπου μας σε χρονικά διαστήματα της τάξεως των 60min. Η απουσία ακτινοβολίας UV/A δεν επιφέρει σχεδόν καμία μεταβολή στη συγκέντρωση του στεαρικού οξέος για τους χρόνους που ενδιαφερόμαστε και αυτό το βλέπουμε στις καμπύλες του διαγράμματος 13β.



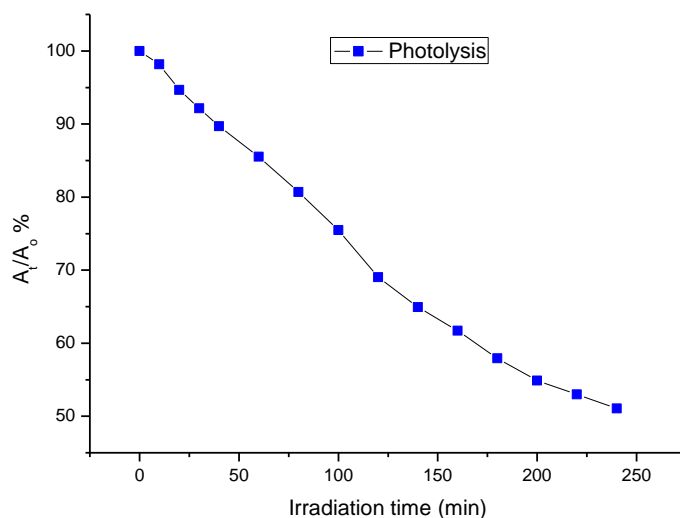
(α)



(β)

Εικόνα 13: α) φάσματα % διαπερατότητας για τα δείγματα στεαρικού οξέος σε γυαλί Corning με ακτινοβολία (ένθετο διάγραμμα στα 70min πολύ μικρή η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα), β) στεαρικό οξύ σε γυαλί Corning χωρίς ακτινοβολία (καμία διαφορά).

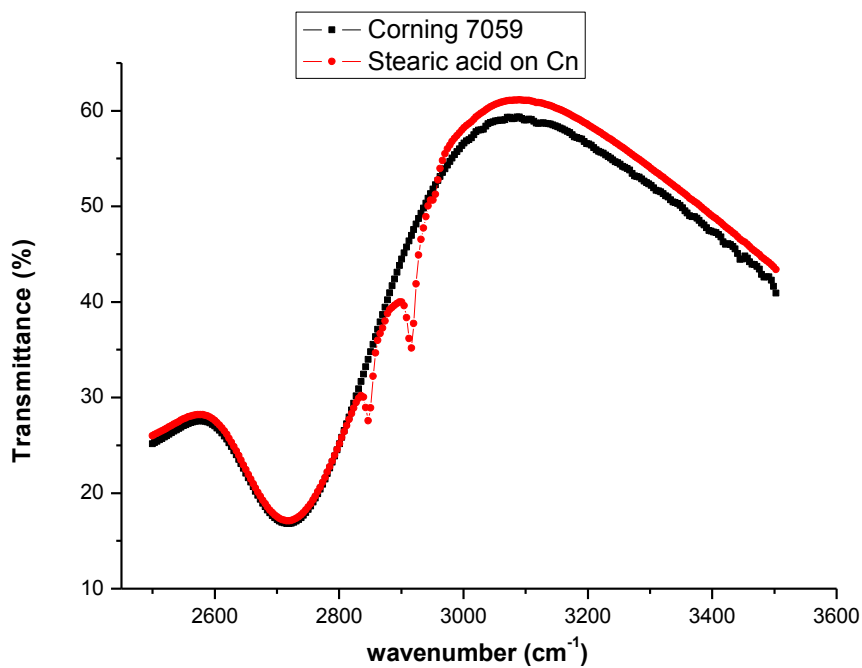
Έγινε ο σχετικός υπολογισμός της ελάττωσης των κορυφών (A_i/A_0) του στεαρικού οξέος σε σχέση με την αρχική τους τιμή και χωρίς την παρουσία ZnO με την επίδραση της ακτινοβολίας UV/A, και το διάγραμμα (φωτόλυση) παρουσιάζεται στην εικόνα 14.



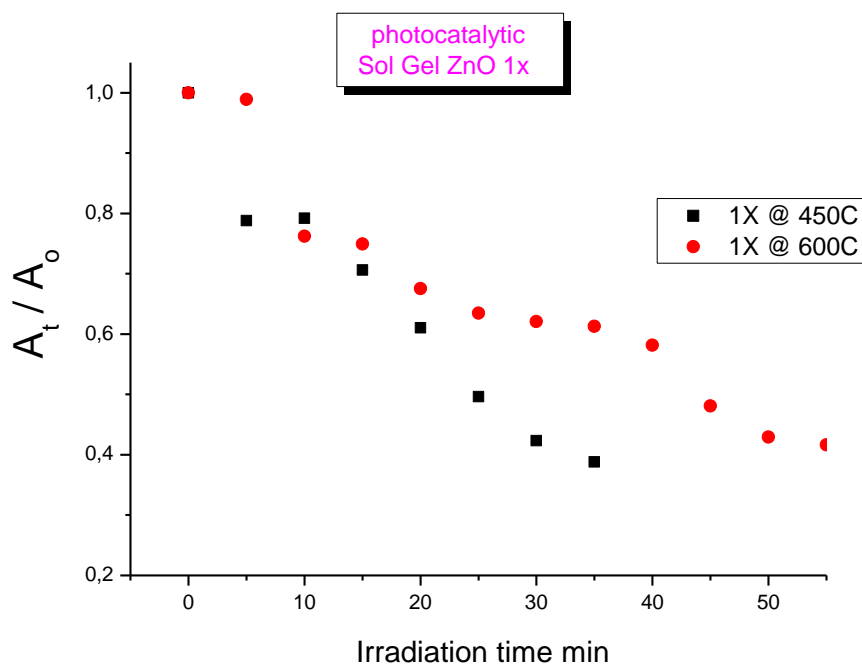
Εικόνα 14: Ποσοστιαία % ελάττωση του λόγου A_t/A_0 του στεαρικού οξέος με τη διαδικασία της φωτόλυσης.

Είναι εμφανές ότι η διαδικασία της φωτόλυσης είναι μια πολύ αργή διαδικασία, αφού όπως παρατηρούμε σε χρόνο 240min έχουμε καταφέρει να αποδομήσουμε το στεαρικό οξύ μόλις κατά 50%. Αν θέλουμε να μιλήσουμε για το χρόνο αναφοράς μας, που είναι τα 30min, η αποδόμηση του στεαρικού οξέος φθάνει μόλις περίπου στο 10%.

Στο διάγραμμα της εικόνας 15α, φαίνεται η ποσοστιαία διαπερατότητα του Corning 7059 και του στεαρικού οξέος σε Corning 7059 για μηδενικό χρόνο έκθεσης στην ακτινοβολία UV/A. Αυτό που παρατηρούμε από τη σύγκριση των δυο διαγραμμάτων είναι τις χαρακτηριστικές κορυφές στις οποίες απορροφά το στεαρικό οξύ στους 2846 και 2915 περίπου κυματαριθμούς [3]. Από την εικόνα 15β, βλέπουμε ότι τα δείγματα 1X ZnO, για τις δυο θερμοκρασίες των 450 και 600 °C, παρουσιάζουν μια διαφορά 21% μεταξύ τους, στη χρονική στιγμή των 30 min έκθεσης σε ακτινοβολία UV/A, την οποία χρονική στιγμή λαμβάνουμε ως χρόνο αναφοράς. Στο δείγμα των 450°C έχουμε ένα ποσοστό αποδόμησης που φτάνει για τα 30min έκθεσης στο 58,8% ενώ για το αντίστοιχο δείγμα των 600°C, η αποδόμηση πλησιάζει μόλις το 37,8%. Η καλύτερη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του στεαρικού οξέος από το δείγμα των 450°C οφείλεται στο γεγονός ότι αυτό παρουσιάζει μικρότερη διάμετρο κόκκου, ενώ και τα δύο δείγματα δεν είναι καν κρυσταλλικά.

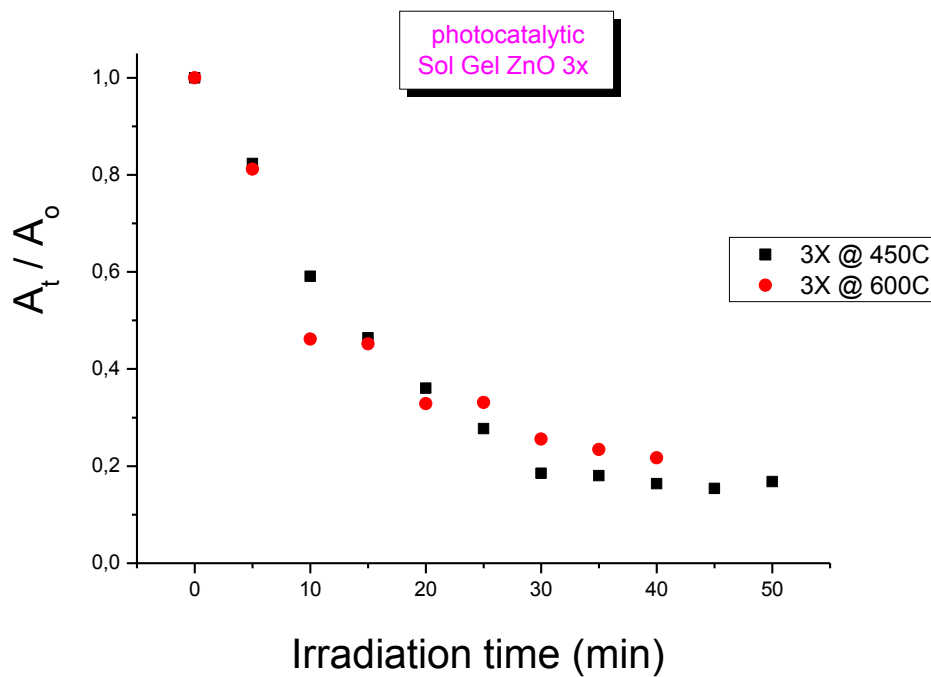


(α)

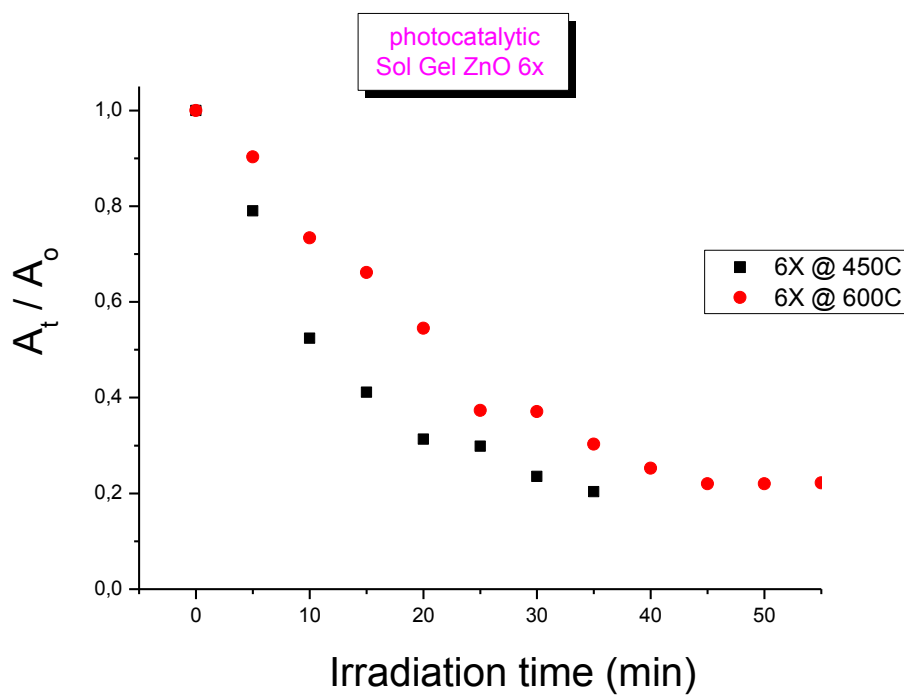


(β)

α: φάσμα του Corning, και του στεαρικού οξέος πάνω σε Corning με 0 min έκθεσης στην UV/A
β: Φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων ZnO 1X πάνω σε γυαλί Corning, για 450 και 600°C με τη μέθοδο sol gel



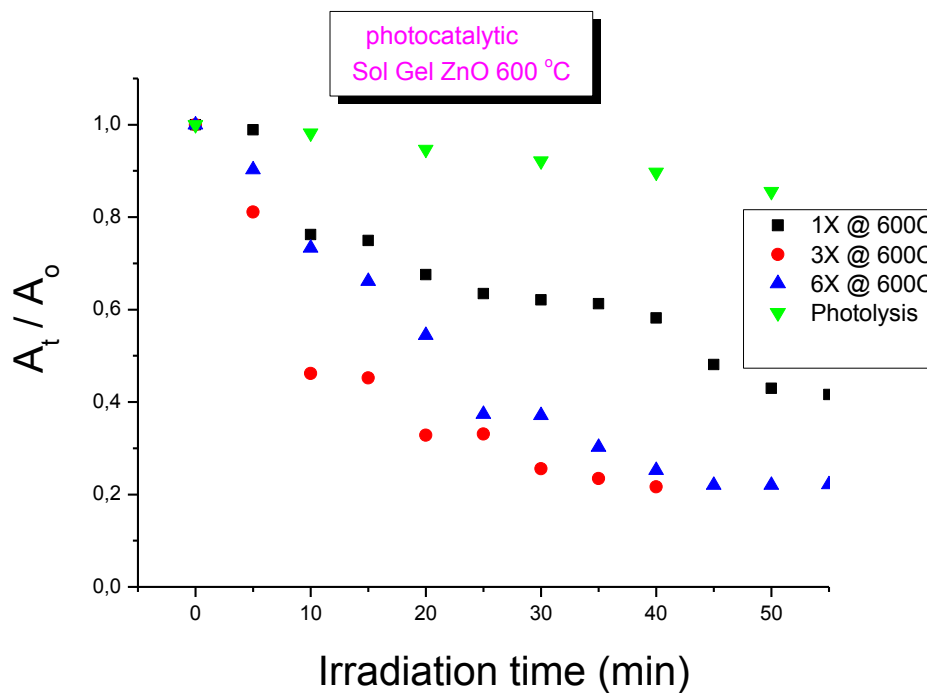
(γ)



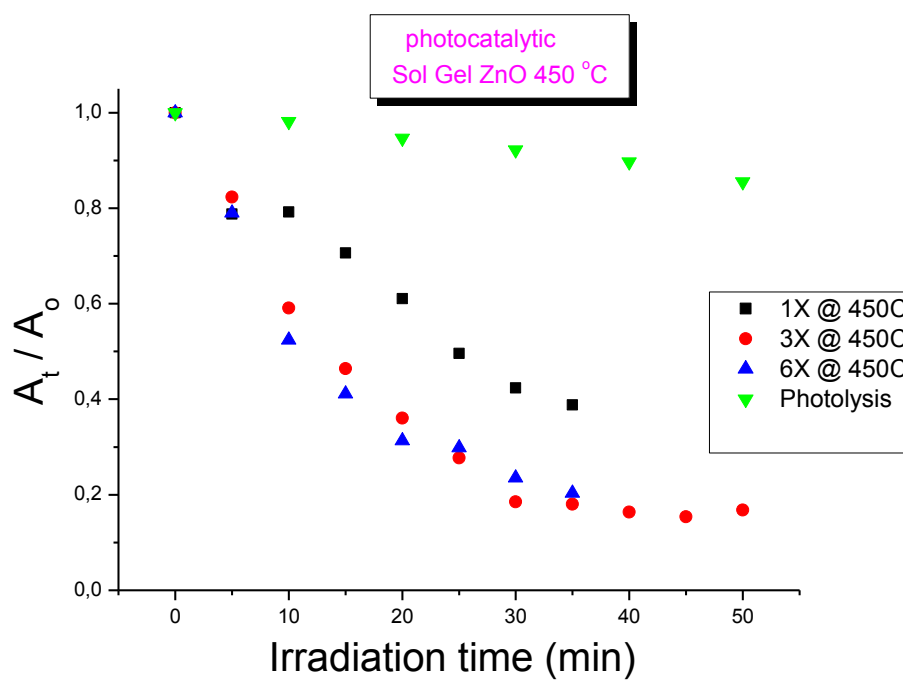
(δ)

γ: Φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων ZnO 3X πάνω σε γυαλί Corning, για 450 και 600°C με τη μέθοδο sol gel

δ: Φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων ZnO 6X πάνω σε γυαλί Corning, για 450 και 600°C με τη μέθοδο sol gel



(ε)



(στ)

ε: Φωτοκαταλυτική δράση σειράς δειγμάτων ZnO 1X, 3X και 6X στους 600°C με τη μέθοδο sol gel και η φωτόλυση

στ: Φωτοκαταλυτική δράση σειράς δειγμάτων ZnO 1X, 3X και 6X στους 450°C με τη μέθοδο sol gel και η φωτόλυση

Εικόνα 15: Καμπύλες φωτο-αποδόμησης του στεαρικού οξέος.

Η διαφορά των δειγμάτων ZnO 3X, όπως φαίνεται από το διάγραμμα εικόνας 15γ είναι 7,1% περίπου, κάτι που δείχνει την αύξηση της απόδοσης των δειγμάτων στη θερμοκρασία των 450 °C σε σχέση με εκείνη των 600 °C. Έτσι, για 30min έκθεσης στο τεχνητό φώς στους 450 °C έχουμε μια ποσοστιαία μείωση του εμβαδού των χαρακτηριστικών κορυφών του στεαρικού οξέος κατά 81,6%, ενώ αντίστοιχα στους 600 °C η μείωση φθάνει στο 74,5%. Η μικρή αυτή διαφορά στη φωτοκαταλυτική δράση ανάμεσα στα δυο κρυσταλλικά δείγματα είναι συνέπεια της πολύ μικρής διαφοράς στο μέγεθος των κόκκων τους.

Η παραπάνω παρατήρηση για την αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης των δειγμάτων των 450 °C σε σχέση με το μικρότερο μέγεθος των κόκκων το οποίο επιτυγχάνουμε στη θερμοκρασία των 450°C, φαίνεται να συνεχίζει να ισχύει και στα δείγματα των 6X ZnO (εικόνα 15δ). Η διαφορά είναι τώρα στο 13,7% υπέρ του δείγματος των 450 °C. Το δείγμα των 450 °C παρουσιάζει ένα ποσοστό αποδόμησης του στεαρικού οξέος 76,5% για 30min χρόνο έκθεσης στην ακτινοβολία, ενώ το αντίστοιχο δείγμα των 600 °C περίπου 62,8%. Τα δείγματα των 6X έχουν το ίδιο πάχος και η διαφοροποίησή τους είναι στο μέγεθος του κόκκου τους. Στους 450°C έχουμε μικρότερο μέγεθος κόκκου σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα 6X στους 600°C, οπότε έχουμε και καλύτερα αποτελέσματα στην αποδόμηση του στεαρικού οξέος.

Τα παραπάνω παρατηρούνται και στις καμπύλες στην εικόνα 15ε, όπου παρουσιάζεται η φωτοκαταλυτική δράση όλων των δειγμάτων ZnO στους 600 °C, όπως επίσης και η καμπύλη της φωτόλυσης. Τα καλύτερα ποσοστά αποδόμησης του στεαρικού οξέος φαίνεται να έχουν τα δείγματα 3X ZnO. Χαρακτηριστικά είναι τα διαγράμματα της φωτοκαταλυτικής δράσης των δειγμάτων 3X στους 450° και 600°C, τα οποία ενδεικτικά παραθέτουμε στις εικόνες 15ε και 15στ. Στο χρόνο αναφοράς των 30min, που έχουμε επιλέξει για τη σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δράσης των δειγμάτων μας, επιτυγχάνουν ποσοστά αποδόμησης του στεαρικού οξέος μέχρι και 82%, ενώ την ίδια στιγμή η διαδικασία της φωτόλυσης δεν ξεπερνάει το 10%. Σημαντική παρατήρηση είναι η σχέση που φαίνεται να συνδέει τα ποσοστά φωτοκαταλυτικής δράσης με το μέγεθος των κόκκων στους πίνακες 6 και 7.

ZnO 450 °C			
	Ποσοστό φωτοκατάλυσης Π %	Μέση τιμή διαμέτρου κόκκου MT nm	$\frac{MT_{3x}}{MT_{1x}} \cong 1,4 * \left(\frac{\Pi_{\%3x}}{\Pi_{\%1x}} \right)^{-1}$
1x	41,2	32	$\frac{MT_{6x}}{MT_{1x}} \cong 0,86 * \left(\frac{\Pi_{\%6x}}{\Pi_{\%1x}} \right)^{-1}$
3x	18,4	50	
6x	23,5	65	

Πίνακας 6: Σχέσεις φωτοαποδόμησης και μέσης τιμής του κόκκου για τα δείγματα των

450°C.

ZnO 600 °C			
	Ποσοστό φωτοκατάλυσης Π %	Μέση τιμή διαμέτρου κόκκου MT nm	$\frac{MT_{3x}}{MT_{1x}} \cong 1,5 * \left(\frac{\Pi_{\%3x}}{\Pi_{\%1x}} \right)^{-1}$
1x	62,3	35	$\frac{MT_{6x}}{MT_{1x}} \cong 0,73 * \left(\frac{\Pi_{\%6x}}{\Pi_{\%1x}} \right)^{-1}$
3x	25,5	55	
6x	37,2	80	

Πίνακας 7: Σχέσεις φωτοαποδόμησης και μέσης τιμής του κόκκου για τα δείγματα των 600°C.

Παρατηρούμε ότι ο λόγος των μέσων τιμών των διαμέτρων των κόκκων του κάθε δείγματος έχει μια σχέση με τα ποσοστά της φωτοκαταλυτικής του δράσης, όπως αυτή που φαίνεται στους πίνακες 6 και 7. Έτσι βλέπουμε ότι οι λόγοι των μέσων τιμών των διαμέτρων των κόκκων των δειγμάτων 3X ως προς τη διάμετρο του δείγματος 1X, είναι το 1,4 με 1,5 του αντίστροφου λόγου των αντίστοιχων τιμών φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Αυτό διαφοροποιείται αν μιλάμε για τα 1 και 6X, που ο αντίστοιχος λόγος των διαμέτρων του κόκκου είναι στο 0,8 του αντίστροφου λόγου των ποσοστών αποδόμησης. Όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος επιφάνειας / όγκου (surface to volume ratio), τόσο μεγαλύτερο θα είναι και το ποσοστό φωτοκαταλυτικής δράσης του δείγματος. Ουσιαστικά όσο αυξάνεται το μέγεθος του κόκκου τόσο μειώνεται ο λόγος επιφάνειας / όγκου άρα και η φωτοκαταλυτική δράση.

Κλείνοντας με αυτήν τη σειρά θα πρέπει να επισημάνουμε ότι το καλύτερο ποσοστό φωτοκαταλυτικής δράσης παρουσιάζεται για το δείγμα 3X σε θερμοκρασία εναπόθεσης 450°C, και αυτό έχει να κάνει τόσο με το μέσο μέγεθος των κόκκων του δείγματος όσο και με την κρυσταλλικότητά του. Επίσης, για ίδιο αριθμό στρωμάτων, βλέπουμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας δεν δίνει τελικά καλύτερα αποτελέσματα στην αποδόμηση του στεαρικού οξέος γιατί τα δείγματα των 450°C έχουν μικρότερο μέγεθος κόκκου. Η αύξηση του πάχους του υμενίου γενικά βλέπουμε να επιφέρει μια αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης. Για δείγματα ίδιου πάχους, όπως αυτά των 6X (140nm), καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά έχει το δείγμα των 450°C, γιατί έχει μικρότερο μέγεθος κόκκου.

3.2 Επιστρώσεις $Zn_{1-x}Al_xO$ με την τεχνική sol-gel (σειρά 2)

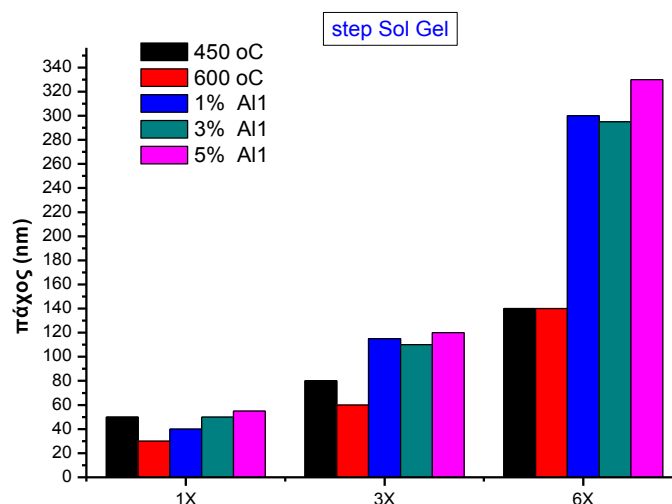
Η δεύτερη σειρά που κατασκευάστηκε είναι υμένια $Zn_{1-x}Al_xO$ με την τεχνική sol gel, πάνω σε γυαλί Corning 7059, σε θερμοκρασία 600°C. Στον πίνακα 8 φαίνονται όλα τα δείγματα

της σειράς, διαχωριζόμενα ανάλογα με τον αριθμό των επιστρώσεων που έχουν γίνει, το ποσοστό Αλουμινίου (Al) στο οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO) και το πάχος τους.

ΣΕΙΡΑ 2								
1%		Πάχος (nm)	3%		Πάχος (nm)	5%		Πάχος (nm)
ΔΕΙΓΜΑ 1	1x	40	ΔΕΙΓΜΑ 4	1x	50	ΔΕΙΓΜΑ 7	1x	55
ΔΕΙΓΜΑ 2	3x	115	ΔΕΙΓΜΑ 5	3x	110	ΔΕΙΓΜΑ 8	3x	120
ΔΕΙΓΜΑ 3	6x	300	ΔΕΙΓΜΑ 6	6x	295	ΔΕΙΓΜΑ 9	6x	330

Πίνακας 8: Δείγματα της σειράς 2.

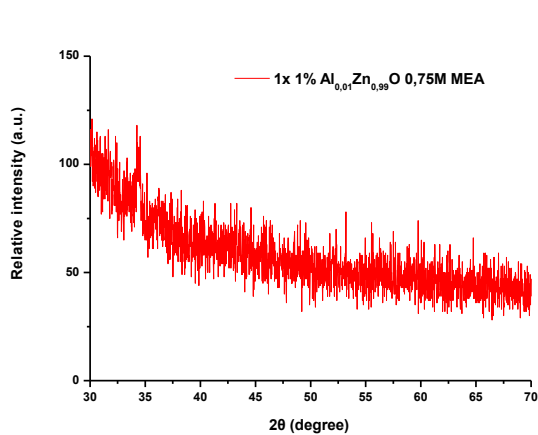
Τα πάχη υπολογίστηκαν από το προφιλόμετρο Alpha-step 100 της Tencor και φαίνονται στην εικόνα 16. Στο ίδιο διάγραμμα παρατίθενται και τα πάχη από τα δείγματα της πρώτης σειράς στην οποία δεν έχουμε πρόσμιξη αλουμινίου. Η παρατήρηση που έχουμε να κάνουμε στο σημείο αυτό είναι ότι το πάχος των υμενίων αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο. Όμως η αύξηση του πάχους στα δείγματα της δεύτερης σειράς που περιέχουν προσμίξεις αλουμινίου είναι πολύ μεγαλύτερη από τα αντίστοιχα δείγματα χωρίς αλουμίνιο. Επίσης παρατηρούμε ότι το ποσοστό πρόσμιξης σε αλουμίνιο δεν επηρεάζει σημαντικά το πάχος του δείγματος για σταθερό αριθμό στρωμάτων.



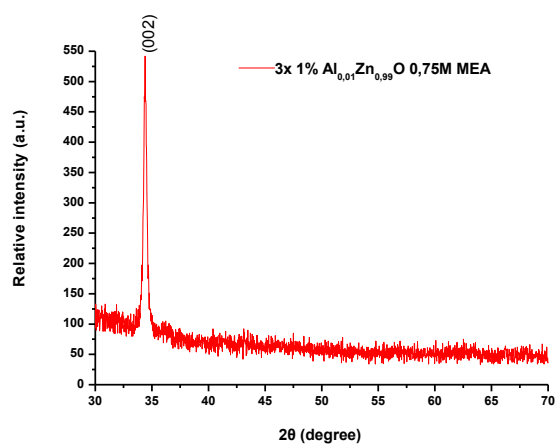
Εικόνα 16: Διάγραμμα πάχους δειγμάτων σειράς 1 και 2.

3.2.1 Δομικός Χαρακτηρισμός Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD)

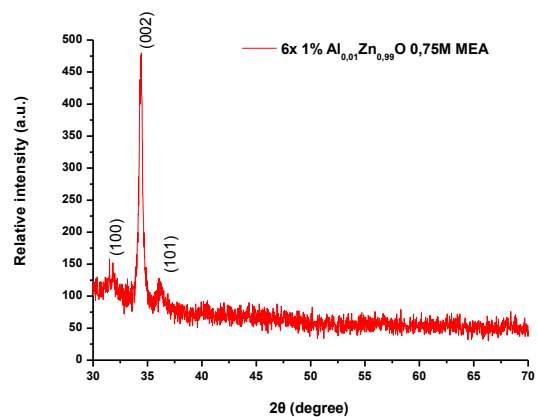
Στην εικόνα 17 παρατίθενται οι μη κανονικοποιημένες μορφές των γραφημάτων XRD. Η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων για τη θερμοκρασία των 600°C δεν είναι ίδια για δείγματα που έχουν τον ίδιο αριθμό επιστρώσεων. Όπως επίσης και στην ίδια θερμοκρασία, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων, αυξάνεται και η κρυσταλλικότητα του δείγματος.



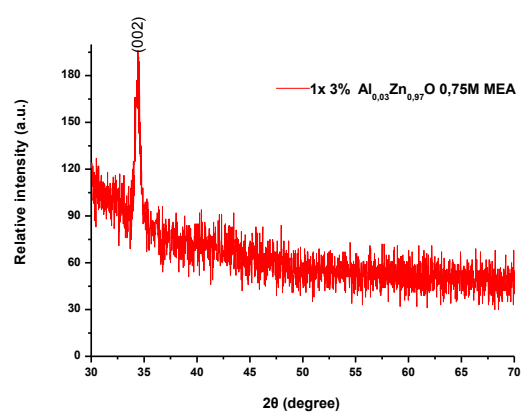
(α)



(β)

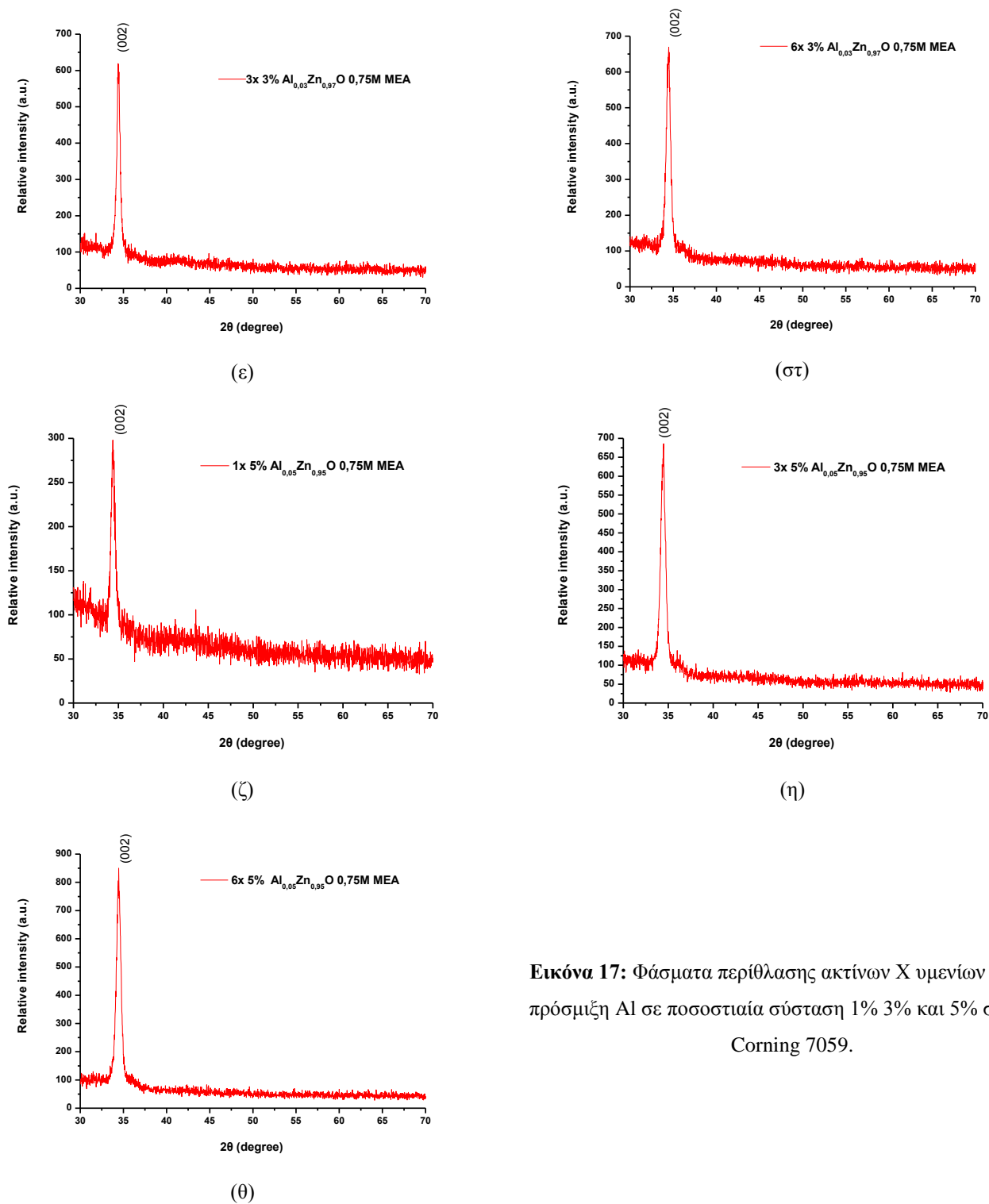


(γ)



(δ)

Εναπόθεση λεπτών υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου ($Zn_{1-x}Al_xO$) και μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης στεαρικού οξέος.



Εικόνα 17: Φάσματα περιθλάσης ακτίνων X υμενίων ZnO με πρόσμιξη Al σε ποσοστιαία σύσταση 1% 3% και 5% σε γυαλί Corning 7059.

Σε αντίθεση με τη σειρά 1 τα δείγματα της σειράς 2 έχουν αναπτύξει μόνο την (002) κορυφή επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό κρυσταλλικού ZnO για κάθε ένα από τα υπόλοιπα τέσσερα δείγματα. Έτσι, για ένα στρώμα επίστρωσης στο 1 και 3% Al δεν παρατηρούμε κρυσταλλικότητα στα δείγματα. Η κορυφή που φαίνεται να υπερέχει στο δείγμα 4 είναι

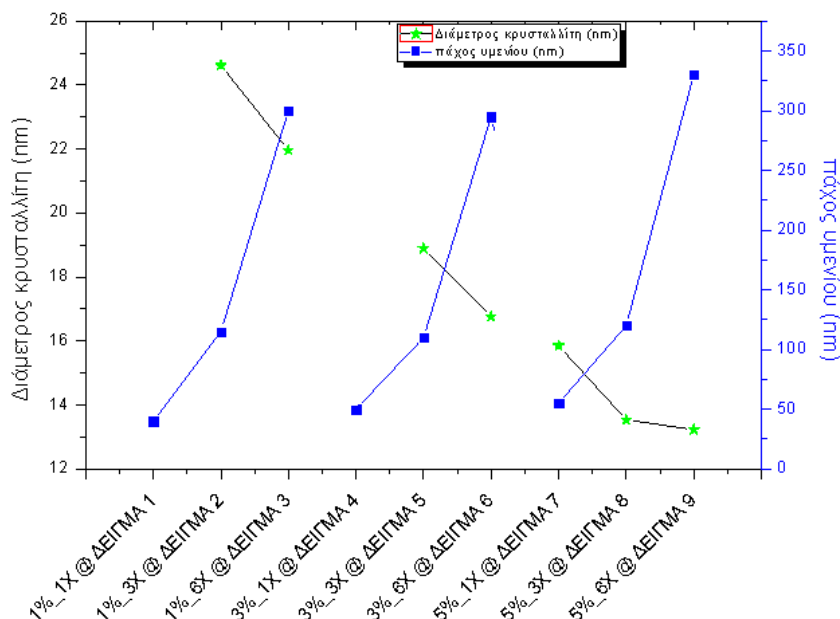
χαμηλής εντάσεως (190a.u.) και η κρυσταλλικότητά του είναι πολύ μικρή και δεν τη λαμβάνουμε υπόψη μας.

Μπορούμε να υπολογίσουμε όμως το μέγεθος του κρυσταλλίτη στα υπόλοιπα δείγματα, προκειμένου να έχουμε μια σαφέστερη εικόνα. Αυτό γίνεται μέσω των διαγραμμάτων XRD υπολογίζοντας το FWHM για την κορυφή (002). Το FWHM της επικρατέστερης κορυφής του διαγράμματος των ακτίνων X, υπολογίζεται με διαδικασία fitting μέσω λογισμικού, ενώ ο υπολογισμός της διαμέτρου των κρυστάλλων του υλικού δίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης του Scherer [3] και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 9.

Από τα δεδομένα αυτά συμπεραίνουμε ότι την καλύτερη κρυσταλλικότητα την έχει το δείγμα με το μικρότερο FWHM. Αυτή αντιστοιχεί στο δείγμα 2, που φυσικά έχει και το μεγαλύτερο κρυσταλλίτη όπως φαίνεται στην εικόνα 18. Παρατηρώντας τις τιμές από μέγεθος του κρυσταλλίτη βλέπουμε μια σχέση αντιστρόφου αναλογίας με αυτές του πάχους του εκάστοτε υμενίου. Επίσης η αύξηση του αριθμού των στρωμάτων, για σταθερό ποσοστό πρόσμιξης σε Al, αντιστοιχεί σε αύξηση του πάχους του υμενίου με ταυτόχρονα μείωση της διαμέτρου του κρυσταλλίτη. Οι τιμές κρυσταλλίτη από τα δείγματα 1 και 4 απουσιάζουν γιατί τα δείγματα αυτά έχουμε πει ότι δεν είναι κρυσταλλικά.

<u>ΣΕΙΡΑ 2</u>			
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	$\Theta_B = \Theta_{max}/2$	B=FWHM	D (nm)
1%_1X @ ΔΕΙΓΜΑ 1	-	-	Μη κρυσταλλικό
1%_3X @ ΔΕΙΓΜΑ 2	17,20386	0,33775	24,61
1%_6X @ ΔΕΙΓΜΑ 3	17,19351	0,37859	21,96
3%_1X @ ΔΕΙΓΜΑ 4	-	-	Μη κρυσταλλικό
3%_3X @ ΔΕΙΓΜΑ 5	17,21294	0,44003	18,89
3%_6X @ ΔΕΙΓΜΑ 6	17,22226	0,49631	16,76
5%_1X @ ΔΕΙΓΜΑ 7	17,20174	0,52432	15,85
5%_3X @ ΔΕΙΓΜΑ 8	17,21331	0,61431	13,54
5%_6X @ ΔΕΙΓΜΑ 9	17,22451	0,62874	13,23

Πίνακας 9: Πίνακας υπολογισμού της διαμέτρου του κρυσταλλίτη των δειγμάτων της σειράς 2.



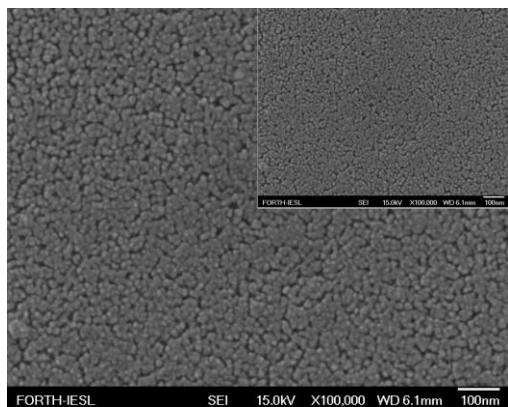
Εικόνα 18: Διάγραμμα απεικόνισης του πάχους των υμενίων και της διαμέτρου του κρυσταλλίτη σε συνάρτηση με το ποσοστό πρόσμιξης και τον αριθμό των στρωμάτων.

Μια παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε από το διάγραμμα της εικόνας 18 είναι η εξής. Για τον ίδιο αριθμό στρωμάτων π.χ. 3 ή 6X, η αύξηση του ποσοστού πρόσμιξεων δεν επηρεάζει σημαντικά το πάχος του υμενίου, σε αντίθεση με το μέγεθος του κρυσταλλίτη το οποίο μειώνεται αρκετά. Αυτό είναι απόλυτα αναμενόμενο αν σκεφτούμε ότι με την αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης ουσιαστικά αντικαθιστούμε άτομα ψευδαργύρου με άτομα αλουμινίου το οποίο είναι μικρότερης ατομικότητας στοιχείο άρα και μικρότερης ατομικής ακτίνας.

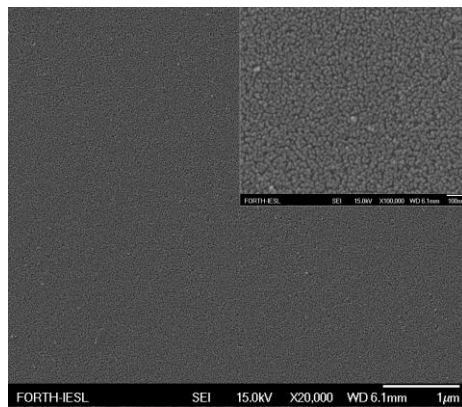
3.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στις φωτογραφίες της εικόνας 19 φαίνονται δεδομένα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM, για τα εννέα δείγματα της σειράς 2. Ποσοστιαία αναλογία πρόσμιξης Al 1%, 3%, και 5% για επιστρώσεις 1X, 3X και 6X. Η μεγέθυνση που έχει επιτευχθεί σε όλες τις περιπτώσεις είναι X100.000, με μια εξαίρεση στο δείγμα 5 στην εικόνα 19ε όπου η μεγέθυνση είναι στα X95000 για λόγους καθαρά τεχνικούς που όμως δεν επηρεάζει το γενικότερο αποτέλεσμα.

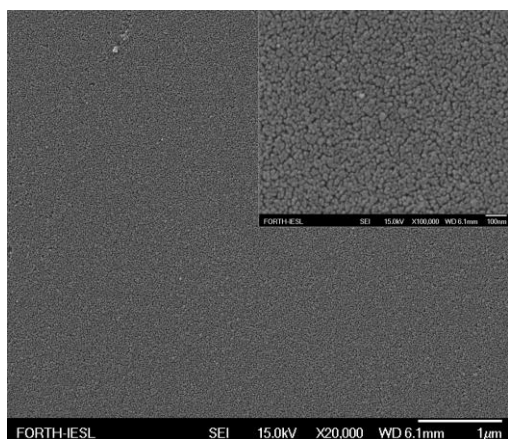
Εναπόθεση λεπτών υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου ($Zn_{1-x}Al_xO$) και μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης στεαρικού οξέος.



(α)



(β)

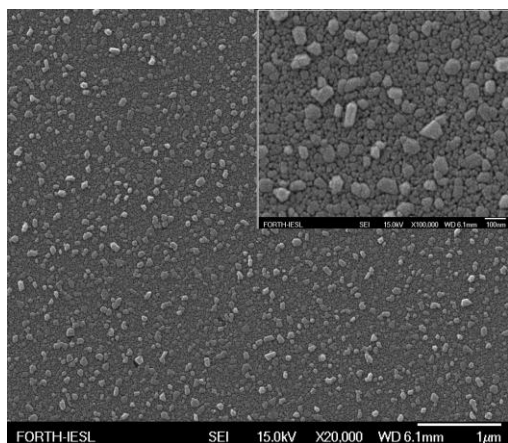


(γ)

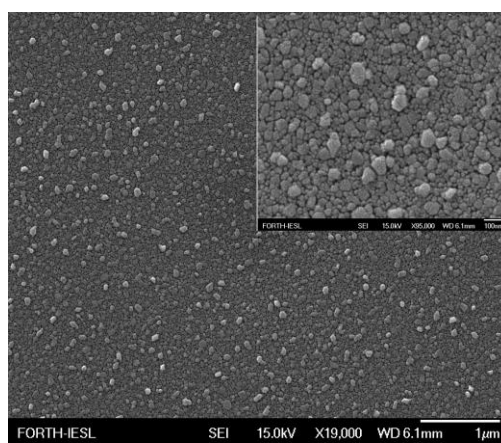
α: Δείγμα 1, 1%_1x

β: Δείγμα 2, 1%_3x

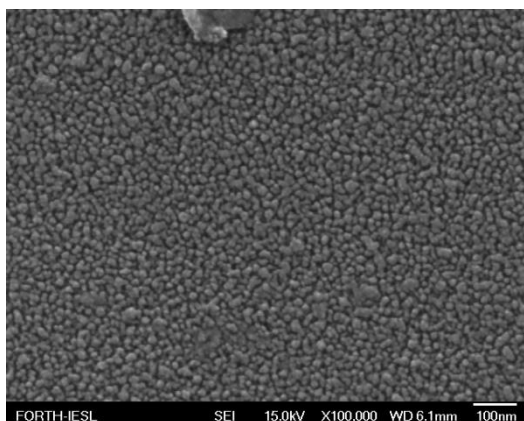
γ: Δείγμα 3, 1%_6x



(δ)



(ε)

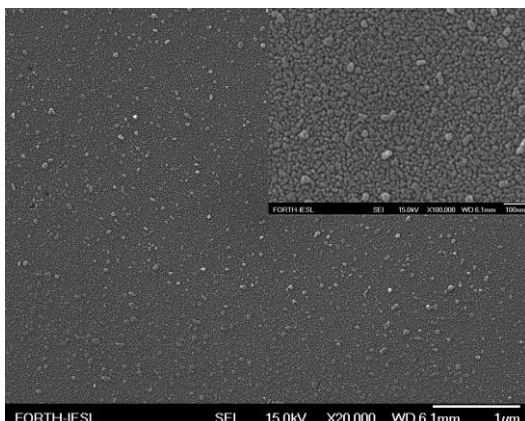


δ: Δείγμα 4, 3%_1x

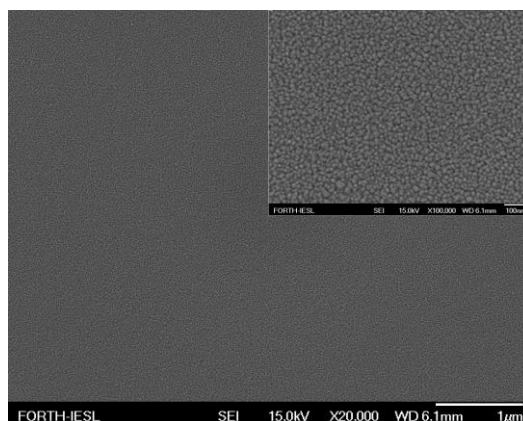
ε: Δείγμα 5, 3%_3x

στ: Δείγμα 6, 3%_6x

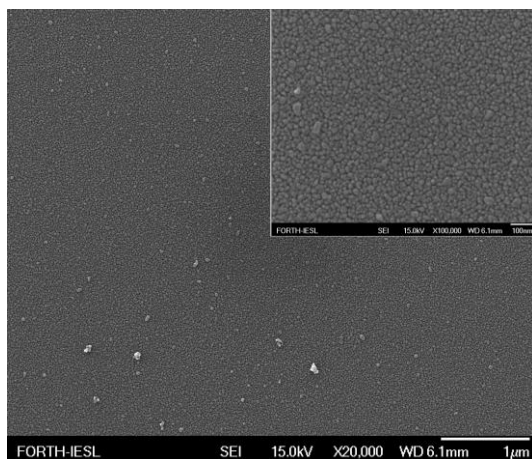
(στ)



(ζ)



(η)



(θ)

ζ: Δείγμα 7, 5%_1x

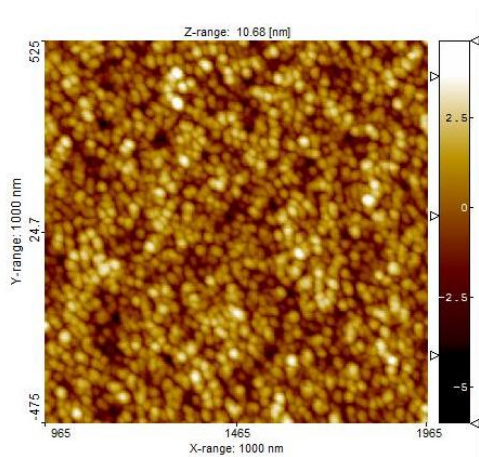
η: Δείγμα 8, 5%_3x

θ: Δείγμα 9, 5%_6x

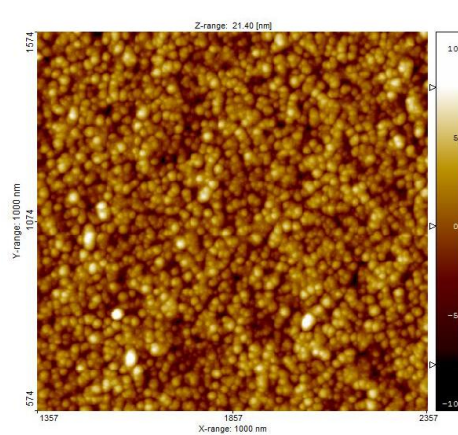
Εικόνα 19: Φωτογραφίες SEM για τα δείγματα ZnO με προσμίξεις Al στους 600 °C.

Η επιφάνεια των υμενίων που απεικονίζονται παραπάνω είναι αρκετά ομοιομορφη, δεν παρατηρούνται ρωγμές ή κάποιου άλλου είδους ανομοιομορφία. Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα 4, 5 και 6 που παρουσιάζουν κάποια ισομεγέθη κροκηδώματα στην επιφάνεια του υμενίου. Τα ψήγματα αυτά που και στα δείγματα 7 και 9 κάνουν αισθητή την παρουσία τους πιθανώς να οφείλονται σε ανομοιογένεια του πρόδρομου διαλύματος.

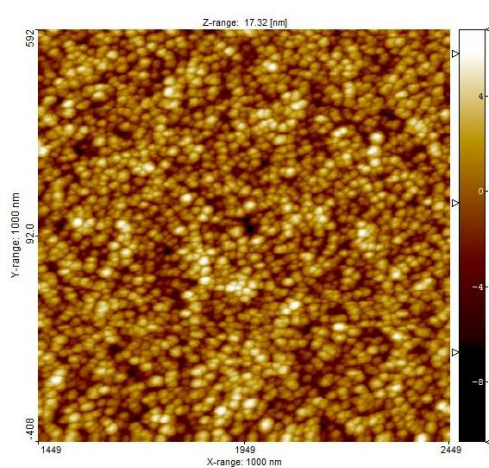
3.2.3 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)



(a)



(b)

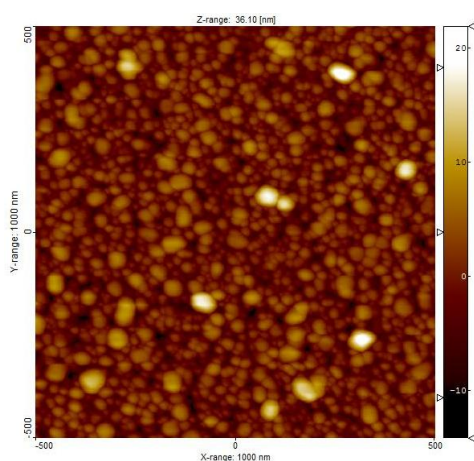


(c)

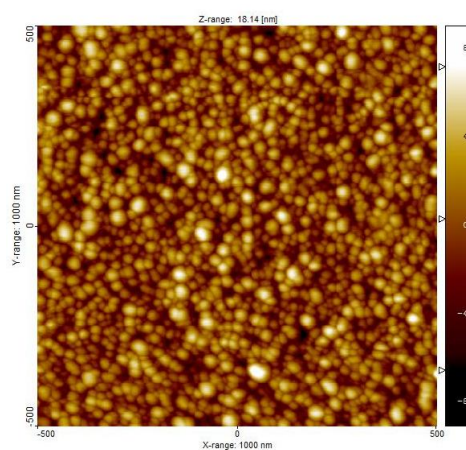
a: Δείγμα 1, 1%_1x

b: Δείγμα 2, 1%_3x

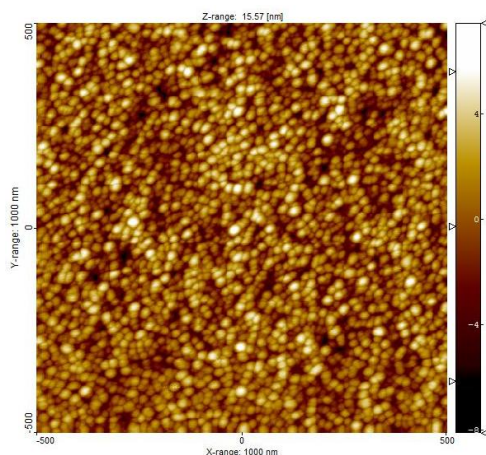
c: Δείγμα 3, 1%_6x



(d)



(e)

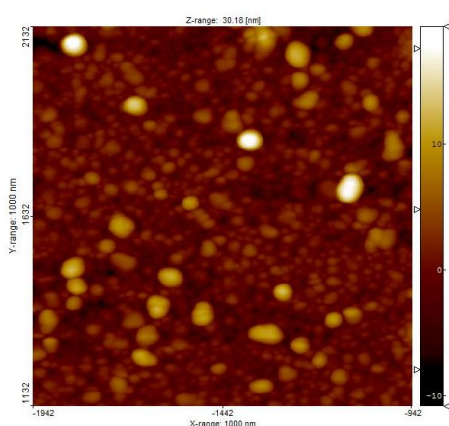


(f)

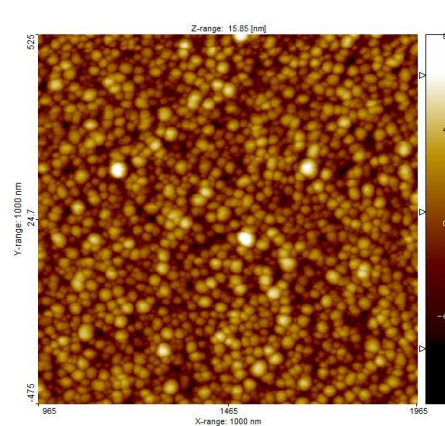
d: Δείγμα 4, 3%_1x

e: Δείγμα 5, 3%_3x

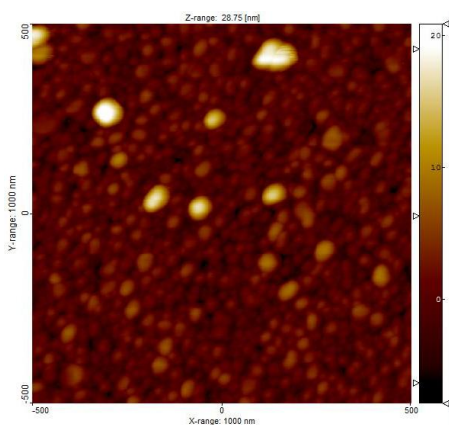
f: Δείγμα 6, 3%_6x



(g)



(h)



(i)

g: Δείγμα 7, 5%_1x

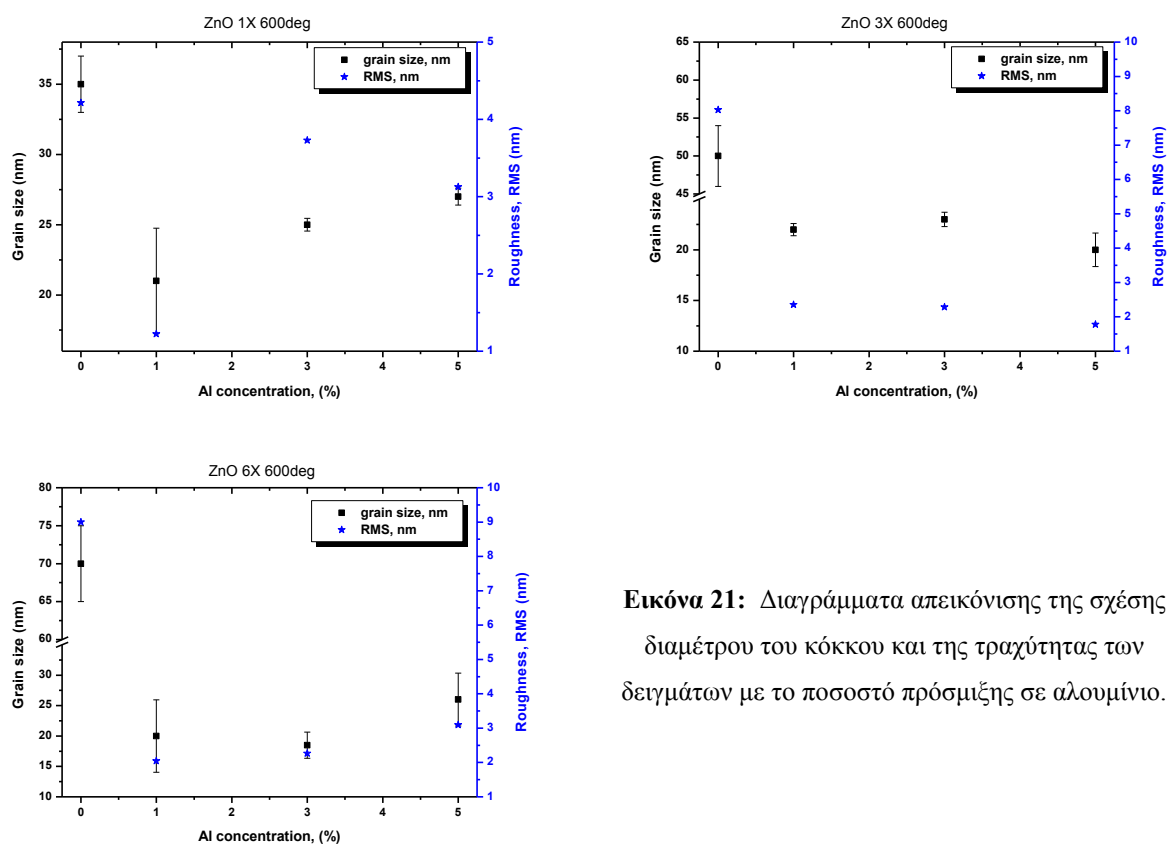
h: Δείγμα 8, 5%_3x

i: Δείγμα 9, 5%_6x

Εικόνα 20: Εικόνες AFM για τα δείγματα ZnO με προσμίξεις Al στους 600 °C.

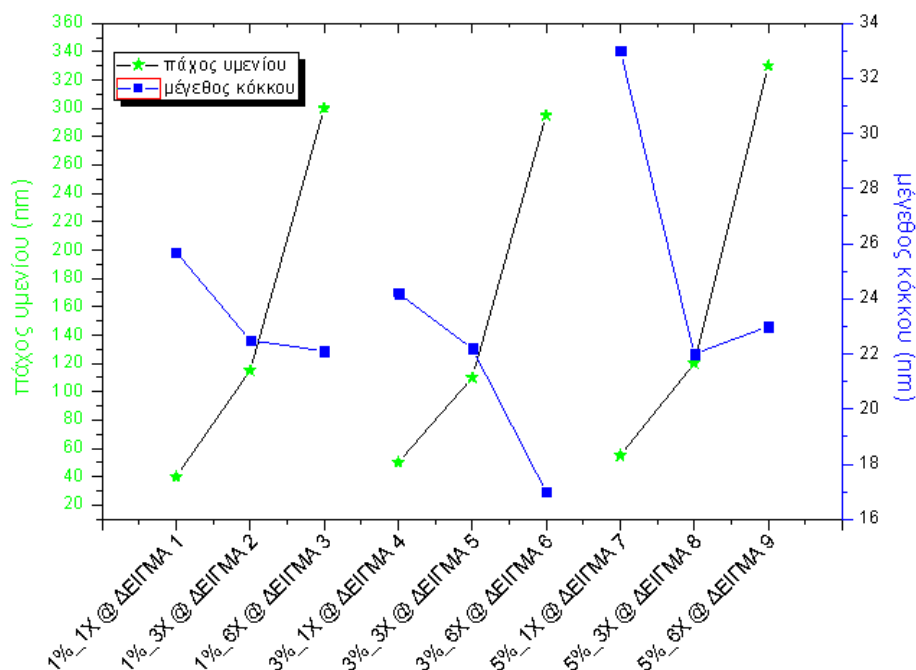
Από την επεξεργασία των εικόνων 20 από τη μικροσκοπία ατομικής δύναμης με τη χρήση του λογισμικού SPIP 3.3.5.0 της Image Metrology, μπορούμε να εξάγουμε τα παρακάτω διαγράμματα της εικόνας 21. Σε αυτά έχουμε απεικονίσει υπό σταθερό αριθμό επιστρώσεων, το μέγεθος του κόκκου και την τραχύτητα κάθε δείγματος όπως αυτά μεταβάλλονται με την αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης σε αλουμίνιο. Σε όλα τα διαγράμματα έχει επισυναφθεί και το αντίστοιχο χωρίς αλουμίνιο δείγμα ZnO, όπως τα

έχουμε μελετήσει από την πρώτη σειρά. Αυτό που παρατηρούμε από τα διαγράμματα της εικόνας είναι να μην υπάρχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις του μεγέθους του κόκκου είτε έχοντας σταθερό τον αριθμό των επιστρώσεων και αυξάνουμε το ποσοστό του αλουμινίου, είτε έχοντας σταθερό το ποσοστό του αλουμινίου και αυξάνοντας τον αριθμό των επιστρώσεων. Παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x=1,3,5\%$) εμφανίζουν σαφώς μικρότερο μέγεθος κόκκου από τα «μητρικά» δείγματα ZnO , ενώ η αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης του αλουμινίου δεν φαίνεται να επιδρά σημαντικά στο μέγεθος του κόκκου των δειγμάτων, μολονότι εμφανίζεται μια μικρή τάση για παράλληλη αύξηση της διαμέτρου του κόκκου.



Εικόνα 21: Διαγράμματα απεικόνισης της σχέσης διαμέτρου του κόκκου και της τραχύτητας των δειγμάτων με το ποσοστό πρόσμιξης σε αλουμίνιο.

Στο διάγραμμα της εικόνας 22 παρατηρούμε τη μεταβολή πάχους του υμενίου και του μεγέθους του κόκκου, σε συνάρτηση με τον αριθμό των επιστρώσεων και το ποσοστό πρόσμιξης σε αλουμίνιο. Βλέπουμε ότι για σταθερό ποσοστό πρόσμιξης, η αύξηση του αριθμού των στρωμάτων, αυξάνει το πάχος των υμενίων όπως είπαμε και παραπάνω ενώ ταυτόχρονα παρατηρούμε μια μείωση στο μέγεθος του κόκκου.

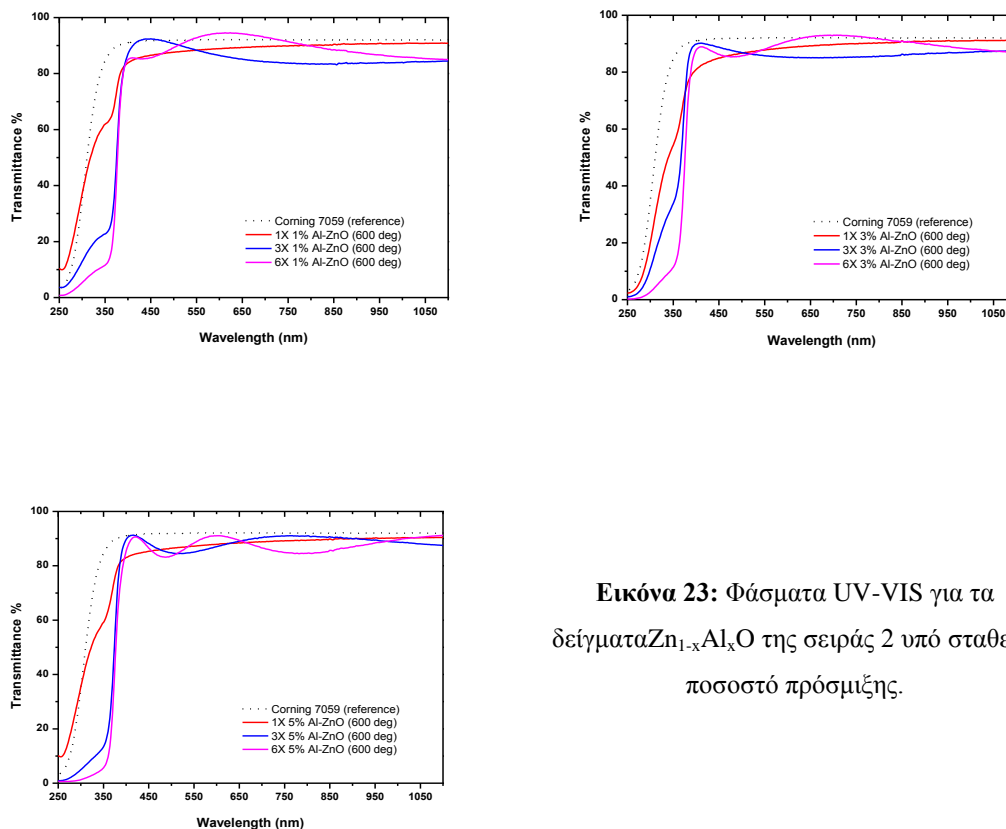


Εικόνα 22: Διάγραμμα συσχέτισης του μεγέθους του κόκκου και του πάχους του υμενίου με το ποσοστό πρόσμιξης και των αριθμό των στρωμάτων.

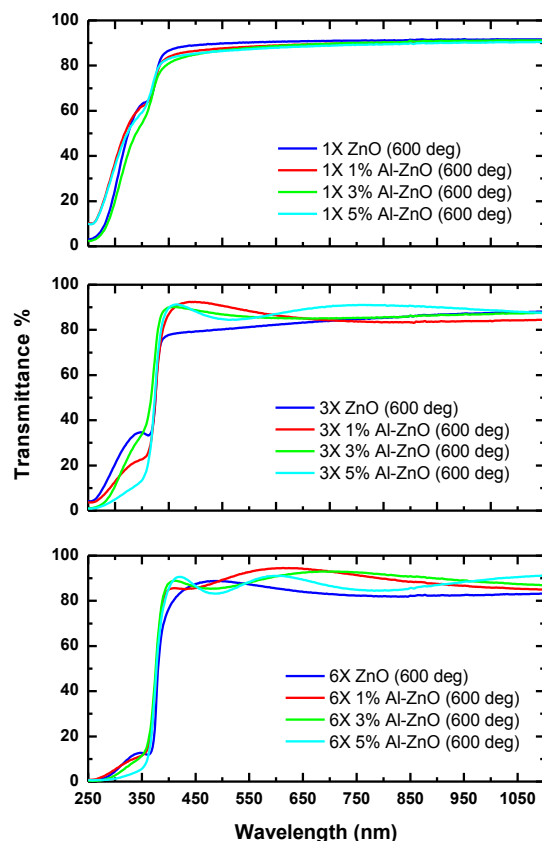
Η τάση για μείωση του μεγέθους του κόκκου καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων υπό σταθερό ποσοστό πρόσμιξης, διαφέρει στο δείγμα 9 του οποίου το μέγεθος του κόκκου είναι μεγαλύτερο από αυτό του δείγματος 8.

3.2.4 Φασματοσκοπία Ορατού / υπεριώδους (UV/VIS)

Τα φάσματα από τη φασματοσκοπία ορατού / υπεριώδους, όπως φαίνεται και στα διαγράμματα της εικόνας 23, δείχνουν την ποσοστιαία διαπερατότητα σε μήκη κύματος της ορατής περιοχής του φάσματος. Για μήκη κύματος πάνω από 400nm η διαπερατότητα αγγίζει το 90% κάτι που φαίνονταν και στα δείγματα μετά την εναπόθεση του «μητρικού» ZnO.



Εικόνα 23: Φάσματα UV-VIS για τα δείγματα $Zn_{1-x}Al_xO$ της σειράς 2 υπό σταθερό ποσοστό πρόσμιξης.

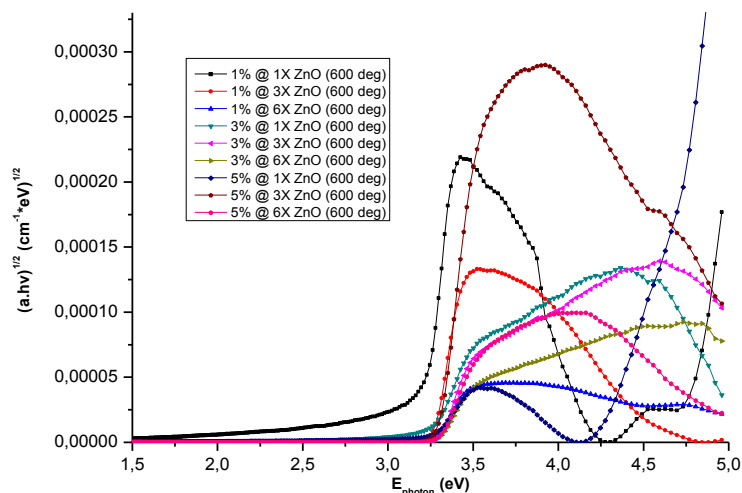


Εικόνα 24: Φάσματα UV/VIS για τη σειρά 2 με βάση τον αριθμό στρωμάτων.

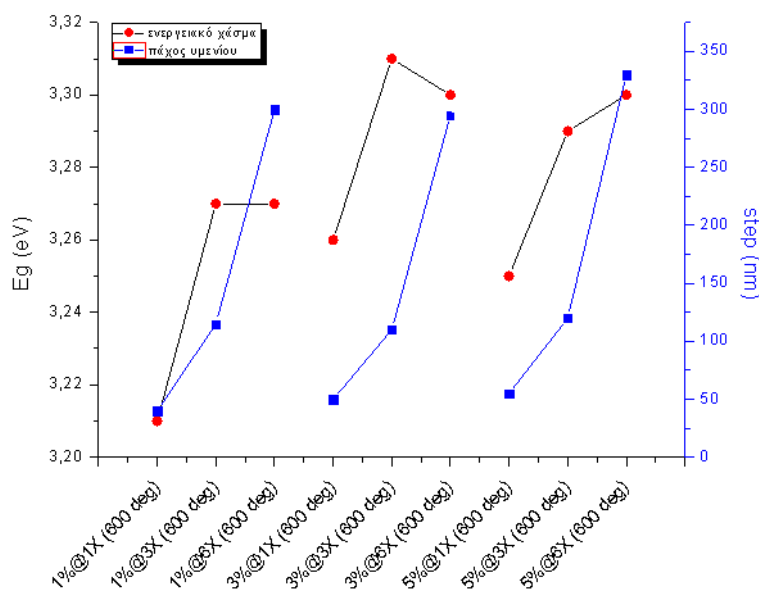
Η διαπερατότητα κυμαίνεται σε πολύ υψηλά ποσοστά και γι' αυτή τη σειρά, και αυτό γίνεται εμφανές παρατηρώντας τα διαγράμματα της εικόνας 23 αλλά και τα διαγράμματα της εικόνας 24. Μικρές διαφοροποιήσεις στη διαπερατότητα έχουμε στη περιοχή του ορατού φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στα δείγματα των 3 και 6X της τάξεως του $\pm 5\%$.

Από τα δεδομένα της φασματοσκοπίας ορατού / υπεριώδους μπορούμε να εξάγουμε το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Αυτό θα γίνει με τη βοήθεια του υπολογισμού του συντελεστή απορρόφησης α , ο οποίος σχετίζεται με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας μέσω της σχέσης του Tauc. Όπως και στη προηγούμενη σειρά από τη σχέση της απορρόφησης $I = I_o * e^{-\alpha D}$ (όπου α ο συντελεστής απορρόφησης, D πάχος του δείγματος και I, I_o οι εντάσεις της ακτινοβολίας μετά και πριν τη είσοδο στο εσωτερικό του υμενίου) υπολογίζουμε το συντελεστή απορρόφησης και στη συνέχεια παίρνουμε τα διαγράμματα της εικόνας 25 σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας. Από τα διαγράμματα αυτά υπολογίζουμε με μια διαδικασία fitting στο τμήμα της απότομης μεταβολής του συντελεστή απορρόφησης (μεταξύ 3,1 και 3,4eV) την εφαπτόμενη ευθεία. Το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα των ενεργειών των φωτονίων αποτελεί το ενεργειακό χάσμα του κάθε δείγματος. Παίρνουμε έτσι την εικόνα 26 στην οποία φαίνεται η σχέση και η

μεταβολή του ενεργειακού χάσματος, με το πάχος, το ποσοστό πρόσμιξης σε Al και τον αριθμό των στρωμάτων αντίστοιχα.



Εικόνα 25: Μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης για τα δείγματα $Zn_{1-x}Al_xO$ της σειράς 2, με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας.



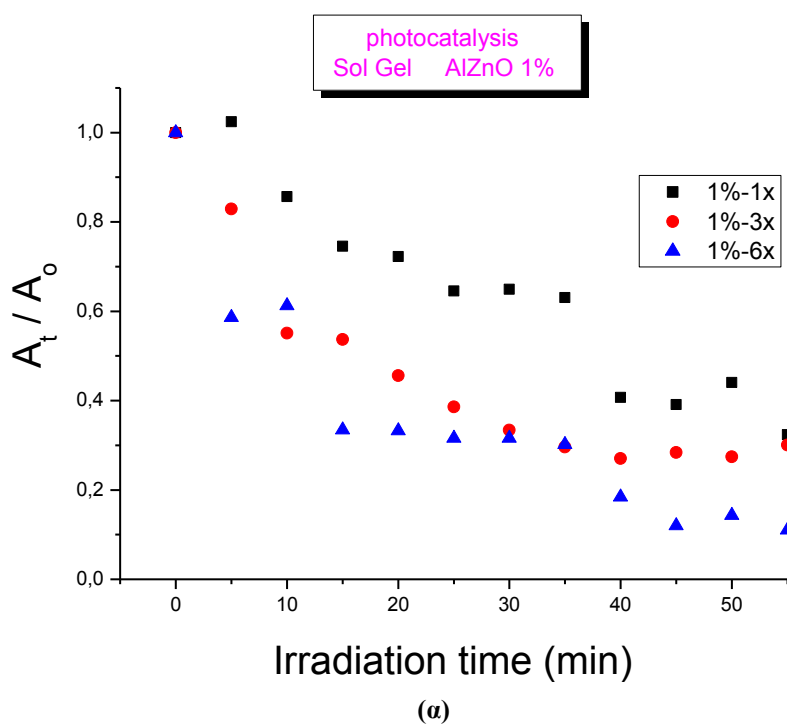
Εικόνα 26: Διάγραμμα μεταβολής του ενεργειακού χάσματος των δειγμάτων της σειράς 2.

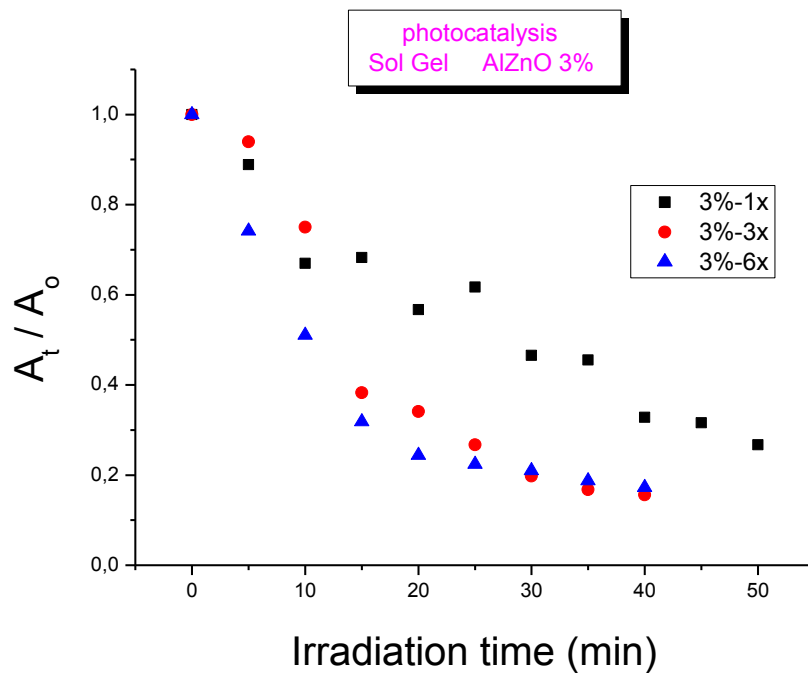
Αυτό που βλέπουμε παρατηρώντας την εικόνα 26 είναι η αύξηση αρχικά και στη συνέχεια η σταθεροποίηση του ενεργειακού χάσματος καθώς ο αριθμός των στρωμάτων αυξάνεται, για σταθερό ποσοστό πρόσμιξης. Καθώς δηλαδή το πάχος ενός δείγματος αυξάνεται ακολουθεί την ίδια τάση και το ενεργειακό χάσμα. Από την άλλη, όλα τα δείγματα $Zn_{1-x}Al_xO$ παρουσιάζουν ενεργειακά χάσματα με τιμές 3.21-3.31eV, πολύ κοντά στη

θεωρητική τιμή 3.37eV για το ZnO.

3.2.5 Φωτοκαταλυτική δράση δειγμάτων ZnO με προσμίξεις Al

Τα παρακάτω γραφήματα δημιουργήθηκαν με τη βοήθεια λογισμικού, το οποίο υπολόγισε τα εμβαδά των χαρακτηριστικών κορυφών απορρόφησης από τα φάσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις FT-IR (βλ. προηγούμενο κεφάλαιο). Η μείωση του εμβαδού με την πάροδο του χρόνου ακτινοβολήσης σηματοδοτεί και τη φωτοαποδόμηση του στεαρικού οξέος.

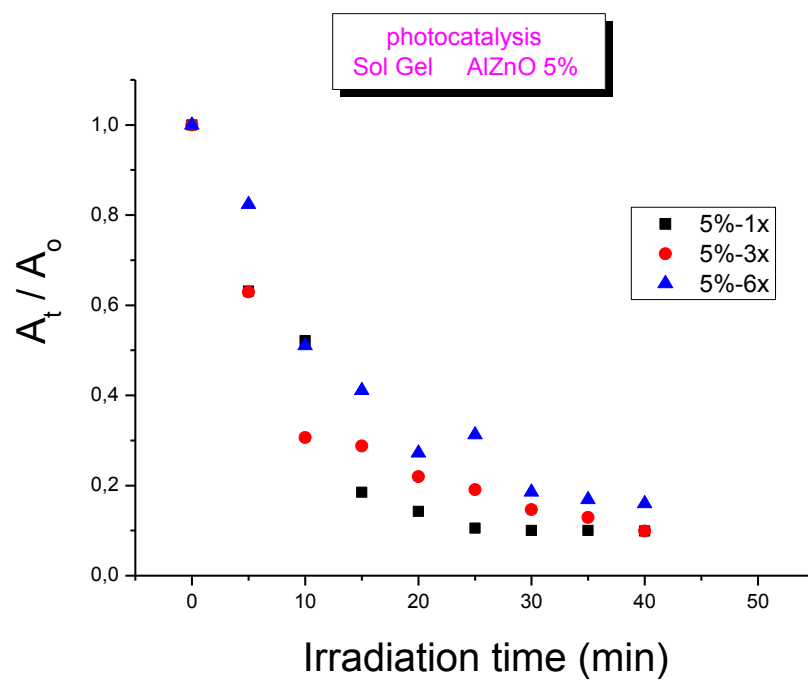




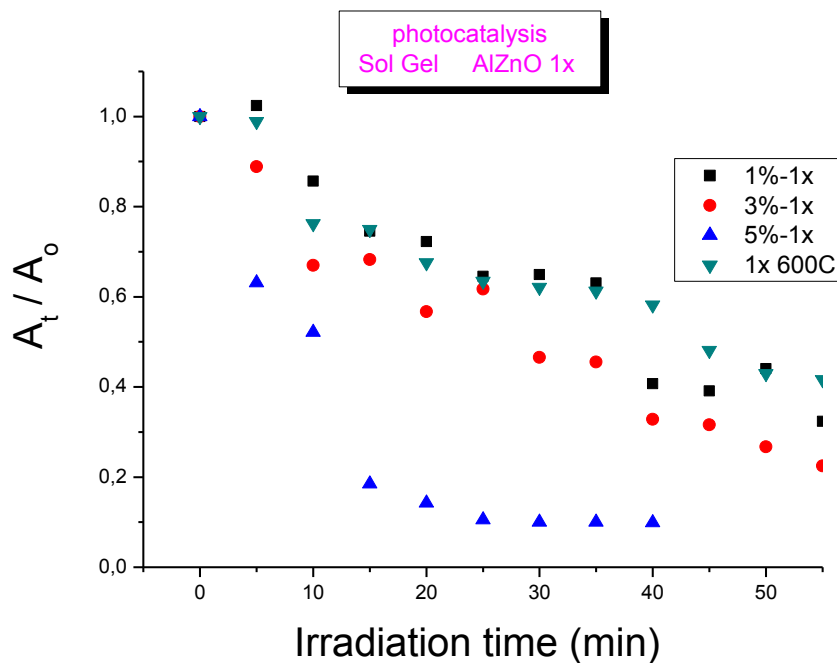
(β)

α: αποδόμηση ρύπου με 1% πρόσμιξη Al

β: αποδόμηση ρύπου με 3% πρόσμιξη Al



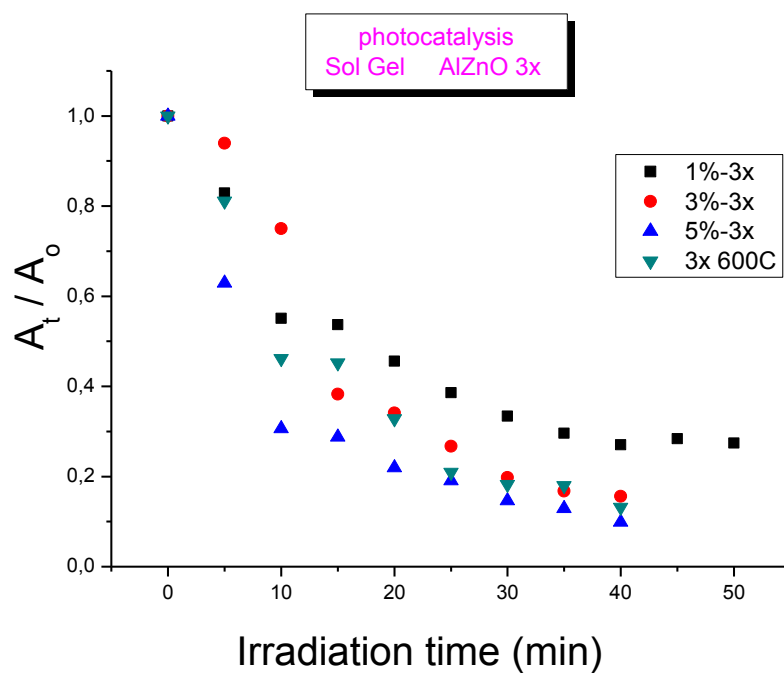
(γ)



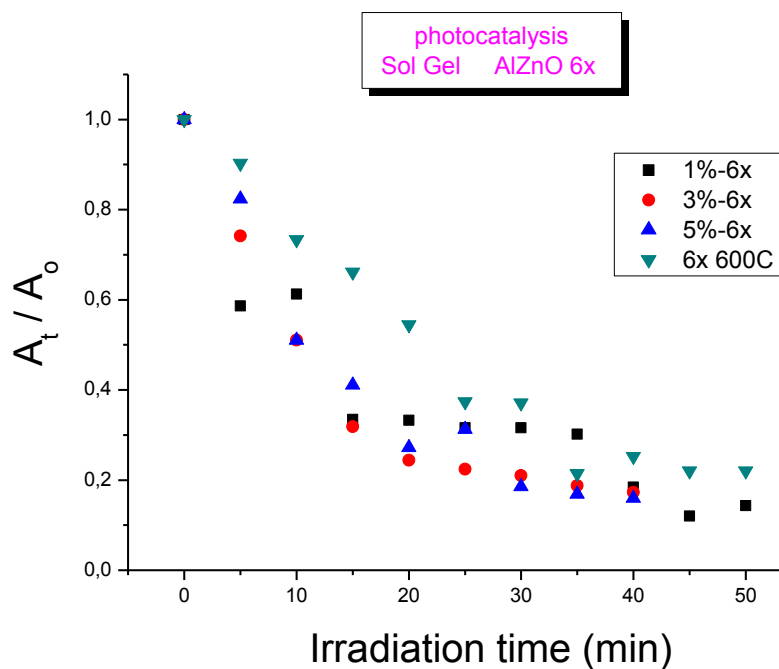
(δ)

γ: αποδόμηση ρύπου με 5% πρόσμιξη Al

δ: αποδόμηση ρύπου με 1X $Zn_{1-x}Al_xO$ για όλα τα ποσοστά πρόσμιξης



(ε)



(στ)

ε: αποδόμηση ρύπου με 3X $Zn_{1-x}Al_xO$ για όλα τα ποσοστά πρόσμιξης
στ: αποδόμηση ρύπου με 6X $Zn_{1-x}Al_xO$ για όλα τα ποσοστά πρόσμιξης

Εικόνα 27: Φωτοκαταλυτική δράση του $Zn_{1-x}Al_xO$ με βάση τα στρώματα πάνω στο υπόστρωμα Corning, και συγκριτική καμπύλη για το δείγμα ZnO χωρίς πρόσμιξη Al για την εκάστοτε θερμοκρασία.

Στην εικόνα 27α παρατηρούμε τη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά δειγμάτων με σταθερό ποσοστό πρόσμιξης Al 1%. Παρατηρείται αύξηση της αποδόμησης του στεαρικού οξέος με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων. Στα δείγματα των 3 και 6X για 30min χρόνο έκθεσης, η φωτοκαταλυτική δράση βρίσκεται περίπου στα ίδια ποσοστά, και αυτό οφείλεται μάλλον στο γεγονός ότι τα δείγματα είναι και στις δύο περιπτώσεις κρυσταλλικά ενώ παρουσιάζουν περίπου το ίδιο μέγεθος κόκκου και την ίδια τραχύτητα.

Στην εικόνα 27β βλέπουμε τη φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων με ποσοστό πρόσμιξης Al 3%. Καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων συνεχίζει να επικρατεί η τάση να αυξάνεται και το ποσοστό φωτοαποδόμησης. Σε 30min χρόνο έκθεσης, τα δείγματα των 3 και 6X παρουσιάζουν, όπως και πριν, το ίδιο περίπου ποσοστό αποδόμησης του στεαρικού οξέος, λόγω του ότι δείχνουν περίπου ίδιες τιμές τραχύτητας καθώς και παραπλήσιες τιμές διαμέτρου κόκκου.

Τέλος, στην εικόνα 27γ έχουμε τα δείγματα με ποσοστό πρόσμιξης 5% σε αλουμίνιο. Το δείγμα 8 (5% και 3X) έχει καλύτερο ποσοστό φωτοκατάλυσης από το δείγμα 9 (5% και 6X) γιατί παρουσιάζει μικρότερη διάμετρο κόκκου και μικρότερη τραχύτητα. Το δείγμα 7 (5% και 1X) έχει τη βέλτιστη συμπεριφορά, αν και έχει λίγο μεγαλύτερο μέγεθος κόκκου σε σχέση με τα άλλα δείγματα των 5%, παρουσιάζει όμως σαφώς το μικρότερο ενεργειακό

χάσμα.

Αν δούμε τα δείγματα της σειράς 2 από την οπτική γωνία του αριθμού των στρωμάτων θα πρέπει αρχίσουμε παρατηρώντας την εικόνα 27δ στην οποία φαίνονται όλα τα δείγματα για όλα τα ποσοστά πρόσμιξης 1, 3 και 5% που έχουν αριθμό στρωμάτων 1X. Είναι εμφανέστατο ότι το δείγμα 5% 1X (δείγμα 7) είναι αυτό που έχει το εμφανώς καλύτερο ποσοστό φωτοαποδόμησης του στεαρικού οξέος σε σχέση με τα άλλα δυο και ο λόγος της σημαντικής αυτής διαφοράς έγκειται στο γεγονός ότι τα δείγματα 1 και 4 δεν είναι κρυσταλλικά.

Στην εικόνα 27ε έχουμε τα δείγματα με τρία στρώματα εναπόθεσης (3X). Παρατηρούμε ότι, με την αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης από 1 σε 3 και 5% αυξάνει και η φωτοκαταλυτική απόδοση του υμενίου. Με εξαίρεση το δείγμα 2 (1% 3X), όλα τα άλλα δείγματα των 3X για προσμίξεις Al 3% και 5% καθώς και το «μητρικό» δείγμα ZnO από την πρώτη σειρά 3X στους 600oC παρουσιάζουν σχεδόν το ίδιο ποσοστό φωτοαποδόμησης του στεαρικού οξέος. Αυτό συμβαίνει διότι τα δείγματα των 3X για 3 και 5% Al έχουν και τα δύο καλή κρυσταλλικότητα καθώς και το ίδιο μέγεθος κόκκου. Το δείγμα της πρώτης σειράς 3X στους 600oC («μητρικό» ZnO) παρουσιάζει αντίστοιχη φωτοκαταλυτική δράση με τα δείγματα 5 και 8 παρόλο που έχει μεγαλύτερο κόκκο γιατί έχει μικρότερο πάχος υμενίου και αυτό κάνει την ακτινοβολία να φωτο-ενεργοποιεί σχεδόν όλη την επιφάνεια του κόκκου, ενώ έχει και μικρότερο ενεργειακό χάσμα (3.26eV έναντι 3.31 και 3.29eV για τα δείγματα 3X με 3 και 5% Al αντίστοιχα). Τέλος στο διάγραμμα 27στ βλέπουμε τα δείγματα από την 6X εναπόθεση, και παρατηρούμε ότι με την αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης από 1 σε 3 και 5% αυξάνει και η φωτοκαταλυτική δράση του υμενίου. Παρόλο που τα δείγματα 6X σε όλα τα ποσοστά προσμίξεων αλουμινίου έχουν περίπου το ίδιο μέγεθος κόκκου και πάχους υμενίου, την καλύτερη οριακά φωτοκαταλυτική συμπεριφορά έχει το δείγμα 9 (5% 6X) γιατί όπως παρατηρούμε από τη μελέτη περίθλασης ακτίνων X είναι το πιο κρυσταλλικό δείγμα.

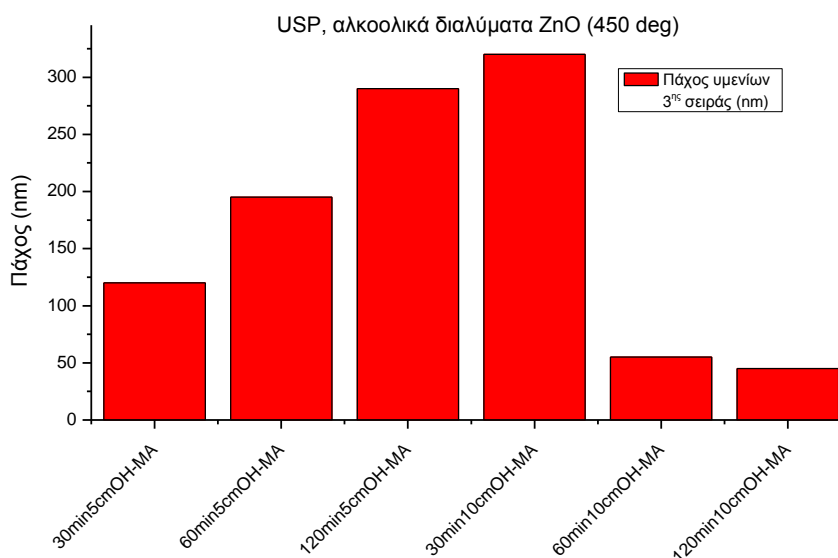
3.3 Επιστρώσεις ZnO με την τεχνική ultrasonic spray pyrolysis από πρόδρομα αλκοολικά διαλύματα (σειρά 3)

Η τρίτη σειρά που κατασκευάστηκε είναι υμένια ZnO με την τεχνική Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) σε θερμοκρασία εναπόθεσης 450oC, από πρόδρομα αλκοολικά διαλύματα, παρουσία ακροφύσιου στο άκρο της γεννήτριας υπερήχων USP 241 PG σε απόσταση 5 και 10cm από το υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059, για χρόνους εναπόθεσης 30, 60 και 120min. Στον πίνακα 10 φαίνονται όλα τα δείγματα της σειράς, διαχωριζόμενα ανάλογα με την απόσταση από το ακροφύσιο και το χρόνο έκθεσης-ψεκασμού.

Με ακροφύσιο					
D=5cm		Πάχος υμενίου (nm)	D=10cm		Πάχος υμενίου (nm)
Δείγμα 1	30min	120	Δείγμα 4	30min	320
Δείγμα 2	60min	195	Δείγμα 5	60min	55
Δείγμα 3	120min	290	Δείγμα 6	120min	45

Πίνακας 10: Δείγματα της ZnO στους 450°C, σειράς 3.

Στο διάγραμμα 28 παρουσιάζεται η διαμόρφωση του πάχους των δειγμάτων μετά το πέρας της εναπόθεσης στους 450oC. Παρατηρούμε ότι για 5cm απόσταση εναπόθεσης, η αύξηση του χρόνου εναπόθεσης οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση του πάχους του υμενίου. Αυτό όμως δεν παρατηρείται στα δείγματα που έγιναν σε απόσταση 10cm. Αυτό συμβαίνει διότι τελικά επικάθεται λιγότερη ποσότητα πρόδρομου μεθανολικού διαλύματος ZnO πάνω στο υπόστρωμα Corning που βρίσκεται ακριβώς απέναντι από το στόμιο. Η αυξημένη πτητικότητα του μεθανολικού διαλύματος σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη απόσταση έως την επιφάνεια του γυαλιού, συντελούν στη μείωση του πάχους των υμενίων με την πάροδο του χρόνου για τα δείγματα των 10cm.

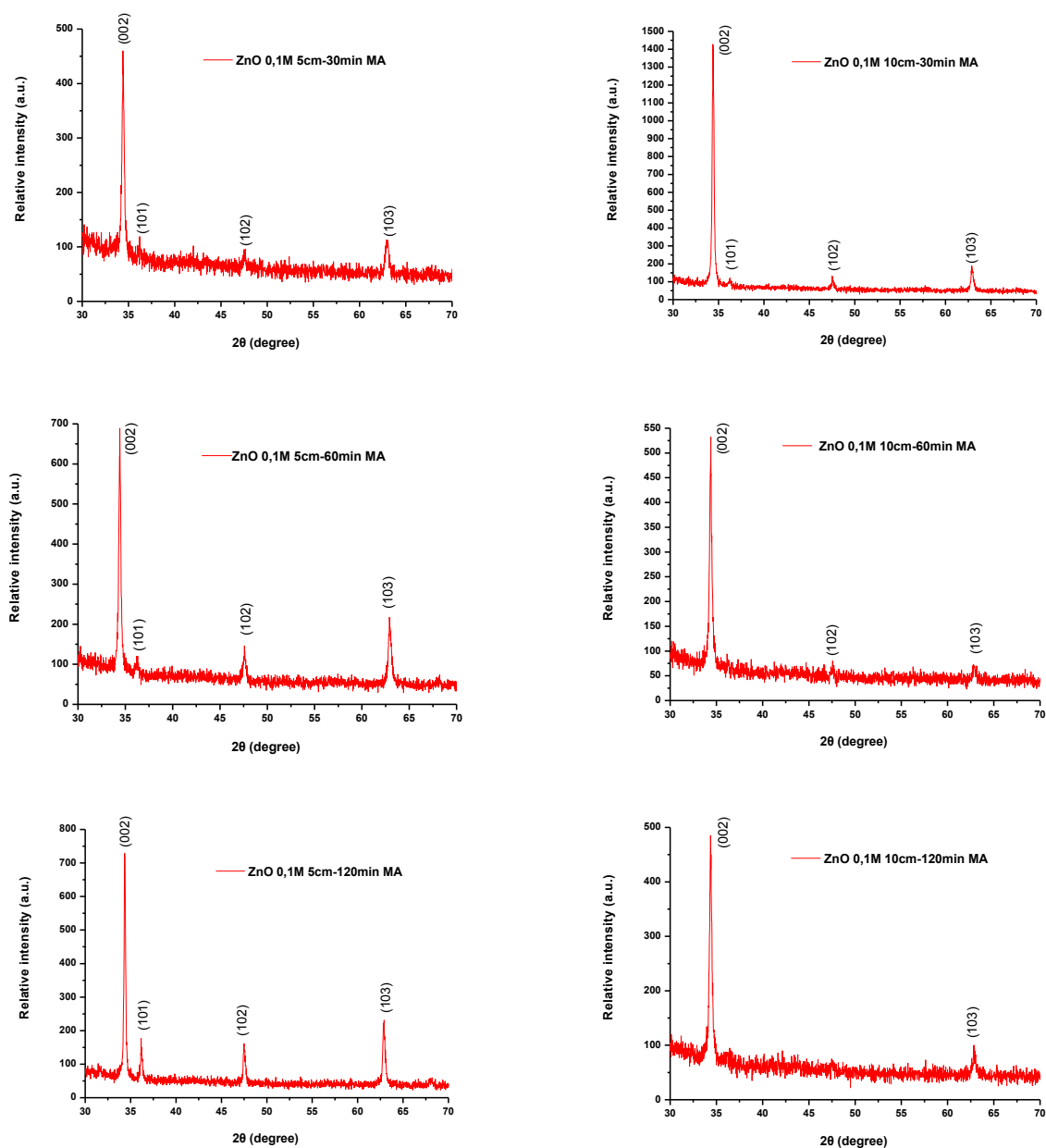


Εικόνα 28: Διάγραμμα απεικόνισης πάχους δειγμάτων ZnO από πρόδρομο διάλυμα MeOH στους 450°C με τη τεχνική USP.

3.3.1 Δομικός Χαρακτηρισμός Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X (XRD)

Παρατίθενται στην εικόνα 29 οι μη κανονικοποιημένες μορφές των γραφημάτων

XRD, όπως μετρήθηκαν από το περιθλασίμετρο ακτίνων X. Η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων για τη θερμοκρασία των 450°C δεν είναι η ίδια για δείγματα με τον ίδιο χρόνο εναπόθεσης ή την ίδια απόσταση από τον UltraSonic particle generator.



Εικόνα 29: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X δειγμάτων ZnO από πρόδρομο μεθανολικό διάλυμα, σε υπόστρωμα Corning 7059, για τα δείγματα 1-6 της σειράς 3.

Σημαντικό είναι επίσης να αναφερθεί, ότι στην απόσταση των 5cm καθώς αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης (υπό σταθερή απόσταση) τόσο αναπτύσσονται και εμφανίζονται και άλλες κρυσταλλικές κορυφές, εκτός από τη (002), που αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (101), (102) και (103). Στο πρώτο δείγμα της σειράς, δηλαδή για 5cm απόσταση και 30min χρόνο εναπόθεσης, η κύρια χαρακτηριστική κορυφή είναι η (002) με 460a.u., δηλαδή

η κύρια κρυσταλλογραφική κατεύθυνση ανάπτυξης του δείγματος είναι η κάθετη στο υπόστρωμα Corning. Οι κορυφές (102) και (103) μόλις που διακρίνονται. Όταν ο χρόνος εναπόθεσης αυξηθεί στα 60min (δείγμα 2), τότε η ένταση της κορυφής (002) σχεδόν διπλασιάζεται (~700a.u.). Για 120min εναπόθεσης η ένταση της κορυφής (002) παραμένει σχετικά σταθερή (720a.u.), ενώ οι άλλες τρεις κορυφές (101), (102) και (103) μεγαλώνουν.

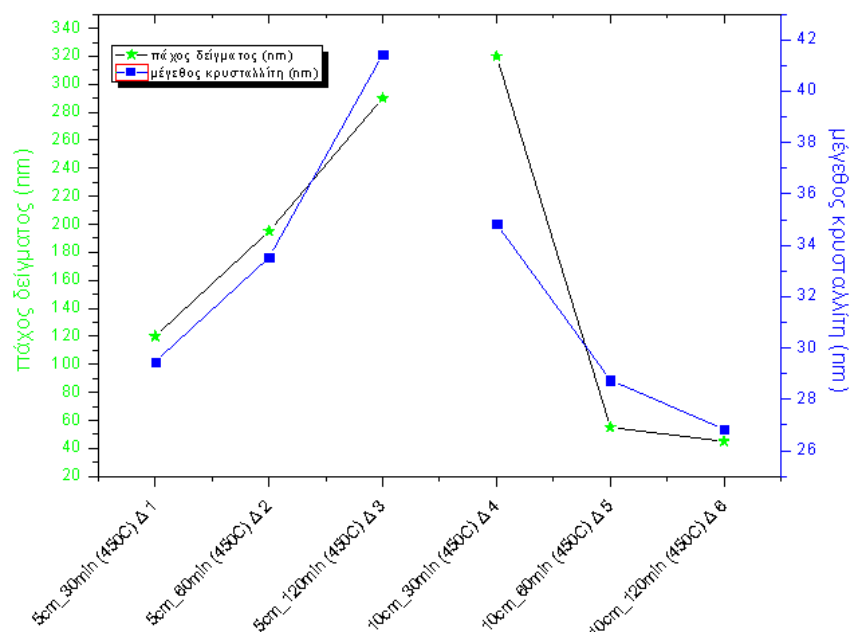
Στα δείγματα 4, 5 και 6 (10cm απόσταση ακροφύσιου-υποστρώματος) συμβαίνει ακριβώς το αντίστροφο. Στο δείγμα 4 παρουσιάζεται μια πάρα πολύ έντονη και αιχμηρή κορυφή του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (002) στις 1400a.u. (με την (103) να είναι ασήμαντη) η οποία μειώνεται σταδιακά στις 530a.u. στο δείγμα 5 και στις 500a.u. στο δείγμα 6, οπότε και σταθεροποιείται, όπως συμβαίνει και με το πάχος των δειγμάτων.

Μπορούμε να υπολογίσουμε όμως το μέγεθος του κρυσταλλίτη για όλα τα δείγματα, προκειμένου να έχουμε μια σαφέστερη εικόνα. Αυτό γίνεται μέσω των διαγραμμάτων XRD υπολογίζοντας το FWHM για την κορυφή (002). Το FWHM της επικρατέστερης κορυφής του διαγράμματος των ακτινών X, υπολογίζεται με διαδικασία fitting μέσω λογισμικού, ενώ ο υπολογισμός της διαμέτρου των κρυστάλλων του υλικού δίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης του Scherer [3] και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 11.

ΣΕΙΡΑ 3			
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	$\Theta_B = \Theta_{max}/2$	B=FWHM	D (nm)
5cm_30min (450C) :ΔΕΙΓΜΑ 1	17,20862	0,28213	29,47
5cm_60min (450C) :ΔΕΙΓΜΑ 2	17,20805	0,24801	33,52
5cm_120min (450C) :ΔΕΙΓΜΑ 3	17,18062	0,2006	41,44
10cm_30min (450C) :ΔΕΙΓΜΑ 4	17,20380	0,23867	34,83
10cm_60min (450C) :ΔΕΙΓΜΑ 5	17,19059	0,30049	28,75
10cm_120min (450C) :ΔΕΙΓΜΑ 6	17,19060	0,30059	26,84

Πίνακας 11: Δεδομένα από τη μελέτη υπολογισμού του μεγέθους του κρυσταλλίτη των δειγμάτων της σειράς 3.

Στην εικόνα 29 βλέπουμε με μορφή γραφήματος τα δεδομένα από τη διάμετρο του κρυσταλλίτη ανά δείγμα της σειράς 3, σε συνδυασμό με το πάχος του εκάστοτε δείγματος. Παρατηρούμε να ακολουθείται την ίδια συμπεριφορά όπως και με το πάχος. Για σταθερή απόσταση 5cm, όσο αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης τόσο μικρότερο είναι το FWHM για την χαρακτηριστική κορυφή (002) με συνέπεια να παρουσιάζεται και μεγαλύτερη διάμετρος κρυσταλλίτη. Για 10cm απόσταση εναπόθεσης αντίθετα, η αύξηση του χρόνου εναπόθεσης οδηγεί σε αύξηση του FWHM για την κορυφή (002), οπότε τα δείγματα αντίστοιχα παρουσιάζουν μικρότερη διάμετρο κρυσταλλίτη.



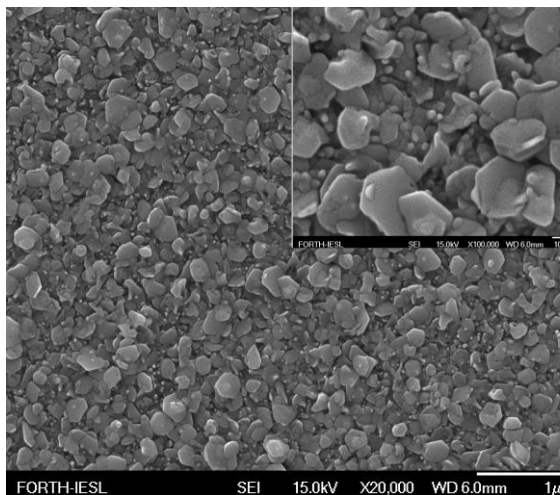
Εικόνα 29: Διάγραμμα διαμέτρου του κρυσταλλίτη και πάχους του δείγματος σε συνάρτηση της απόστασης και του χρόνου εναπόθεσης.

3.3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

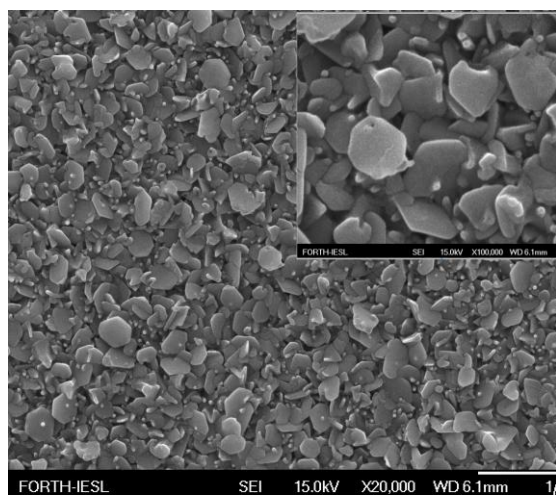
Στις παρακάτω φωτογραφίες της εικόνας 30 φαίνονται δεδομένα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM, για τα εννέα δείγματα της σειράς 3. Η μεγέθυνση που έχει επιτευχθεί σε όλες τις περιπτώσεις είναι X100.000. Στις φωτογραφίες φαίνονται ξεκάθαρα οι νανοδομές των δειγμάτων ZnO που δημιουργούνται με τη μέθοδο USP από πρόδρομο αλκοολικό διάλυμα, τις οποίες μπορούμε να τις χαρακτηρίσουμε ως «νανοδίσκους».

Από τις φωτογραφίες SEM παρατηρούμε να υπάρχει γενικά μια ομοιομορφία των υμενίων. Τα δείγματα στα 60 και 120min, τόσο στα 5 όσο και στα 10cm απόσταση από το ακροφύσιο, έχουν μια μεγαλύτερη ομοιομορφία σε σχέση με τα δείγματα που έγιναν στα 30min. Σε όλα τα δείγματα ZnO της εν' λόγω σειράς εμφανίζονται και νανοράβδοι, κάθετοι προς το υπόστρωμα, με διάμετρο ~20nm.

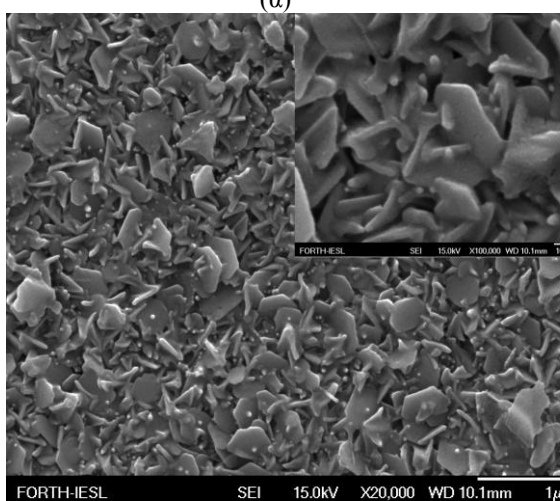
Εναπόθεση λεπτών υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου ($Zn_{1-x}Al_xO$) και μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης στεαρικού οξέος.



(α)

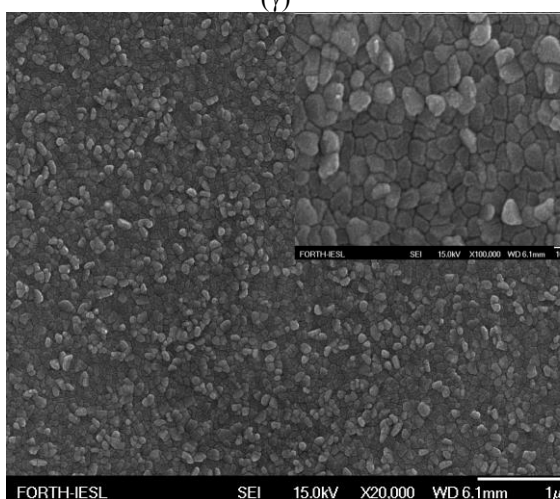


(β)

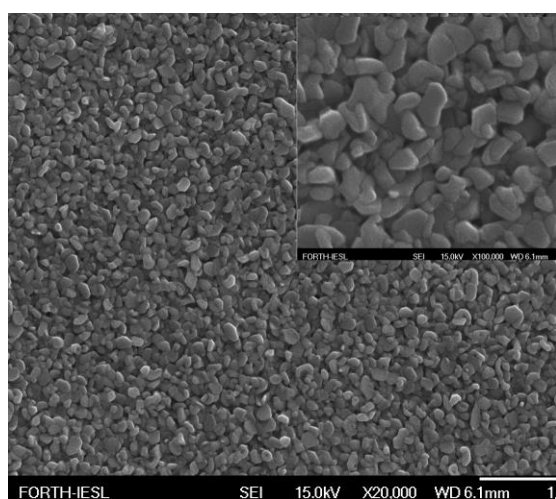


(γ)

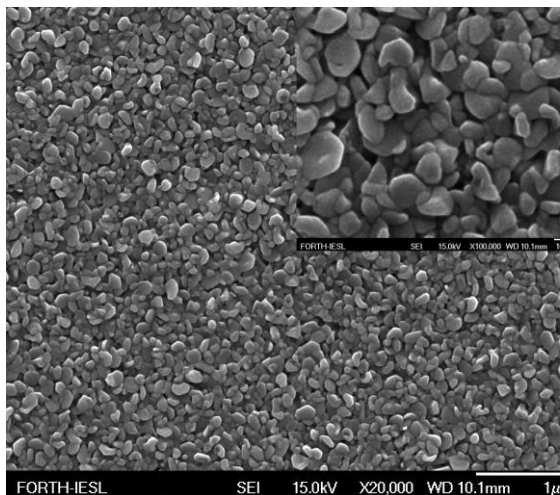
α: Δείγμα 1, 5cm 30min MtOH
β: Δείγμα 2, 5cm 60min MtOH
γ: Δείγμα 3, 5cm 120min MtOH



(δ)



(ε)

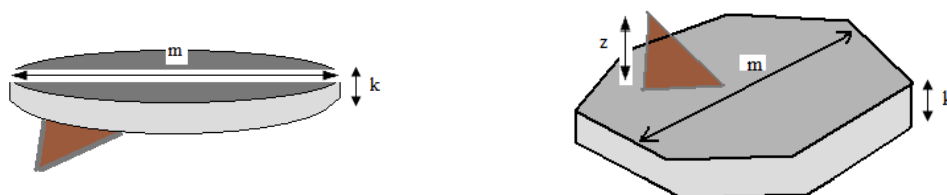


δ: Δείγμα 4, 10cm 30min MtOH
 ε: Δείγμα 5, 10cm 60min MtOH
 στ: Δείγμα 6, 10cm 120min MtOH

(στ)

Εικόνα 30: Φωτογραφίες SEM για τα δείγματα ZnO 1-6 της σειράς 3 από πρόδρομο αλκοολικό διάλυμα στους 450°C.

Έτσι μπορούμε να εξάγουμε τα παρακάτω μοντέλα όσον αφορά το σχήμα-μέγεθος κάθε φορά των νανοδομών για τα δείγματα της σειράς 3.



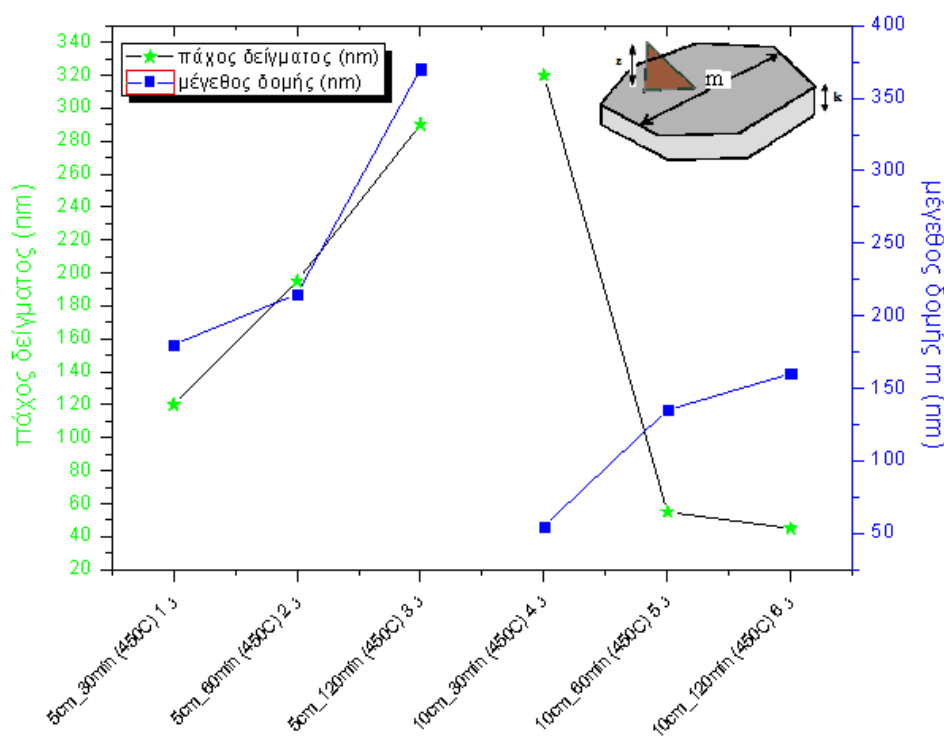
Έχουμε λοιπόν αυτές τις ανομοιόμορφες νανοδομές (μη κανονικά εξάγωνα), των οποίων η διαστασιολόγηση έγινε βάση των φωτογραφιών SEM και οι διαστάσεις που προέκυψαν παρουσιάζονται στον πίνακα 12:

ΣΕΙΡΑ 3					
5 cm	Διάμετρος m (nm)	Πάχος k (nm)	10 cm	Διάμετρος m (nm)	Πάχος (nm)
Δείγμα 1_30min	180 ± 15	22 ± 5	Δείγμα 4_30min	55 ± 4	25 ± 4
Δείγμα 2_60min	215 ± 20	22 ± 5	Δείγμα 5_60min	135 ± 10	25 ± 4

Δείγμα 3_120min	370 ± 35	22 ± 5	Δείγμα 6_120min	160 ± 15	25 ± 4
-----------------	--------------	------------	-----------------	--------------	------------

Πίνακας 12: Εκτιμώμενες διαστάσεις νανοδομών ZnO από τη μελέτη των φωτογραφιών SEM στα δείγματα της σειράς 3.

Το μέγεθος της νανοδομής όπως είναι φυσικό έχει άμεση σχέση με τη φωτοκαταλυτική δράση του δείγματος. Από τις φωτογραφίες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης βλέπουμε ότι το πρώτο δείγμα της σειράς δεν είναι τόσο ομοιομορφο όσο το δεύτερο. Υπάρχουν δηλαδή περιοχές συσσώρευσης μικρότερων νανοδίσκων και περιοχές συσσώρευσης μεγαλύτερων νανοδίσκων. Στο δείγμα 2 υπάρχει μια ομοιομορφία με τους νανοδίσκους να μας δείχνουν και τις δυο επίπεδες πλευρές τους. Στο δείγμα 3 οι νανοράβδοι, που είναι κάθετοι στο επίπεδο των «νανοδίσκων», με μήκος περίπου 20nm γίνονται περισσότεροι, με ανομοιομορφη όμως πυκνότητα κάλυψης του υποστρώματος.

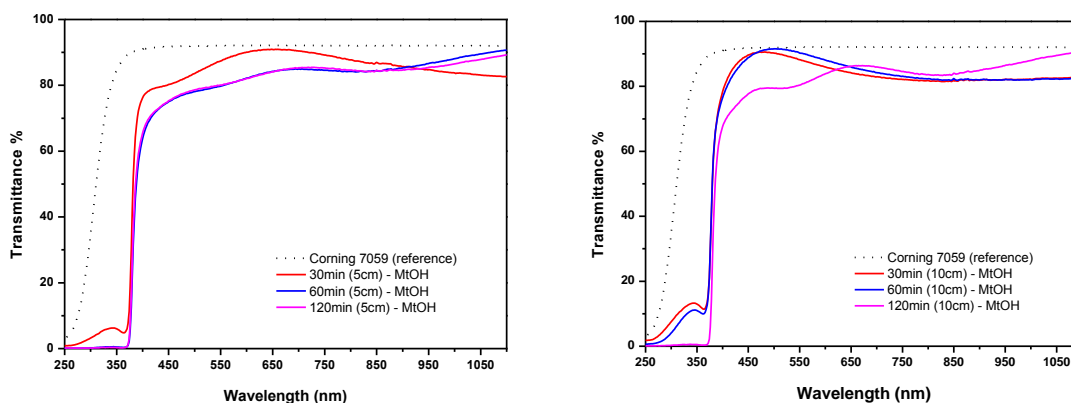


Εικόνα 31: Γραφική απεικόνιση του πάχους των δειγμάτων και του μεγέθους των νανοδομών ZnO της σειράς 3.

Στο διάγραμμα της εικόνας 31 έχουμε την απεικόνιση των τιμών του πάχους των υμενίων και της μέσης διαμέτρου της νανοδομής m. Για σταθερή απόσταση ακροφύσιου-υποστρώματος 5 και 10cm, παρατηρούμε μια αυξητική τάση στη διάμετρο των νανοδομών/ νανοδίσκων με το χρόνο εναπόθεσης. Όμως, παράλληλα παρατηρούμε, για τα δείγματα των 10cm, ότι το μέγεθος των νανοδομών/ νανοδίσκων αυξάνεται καθώς μειώνεται το πάχος των δειγμάτων (αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης).

3.3.3 Φασματοσκοπία Ορατού /υπεριώδους (UV/VIS)

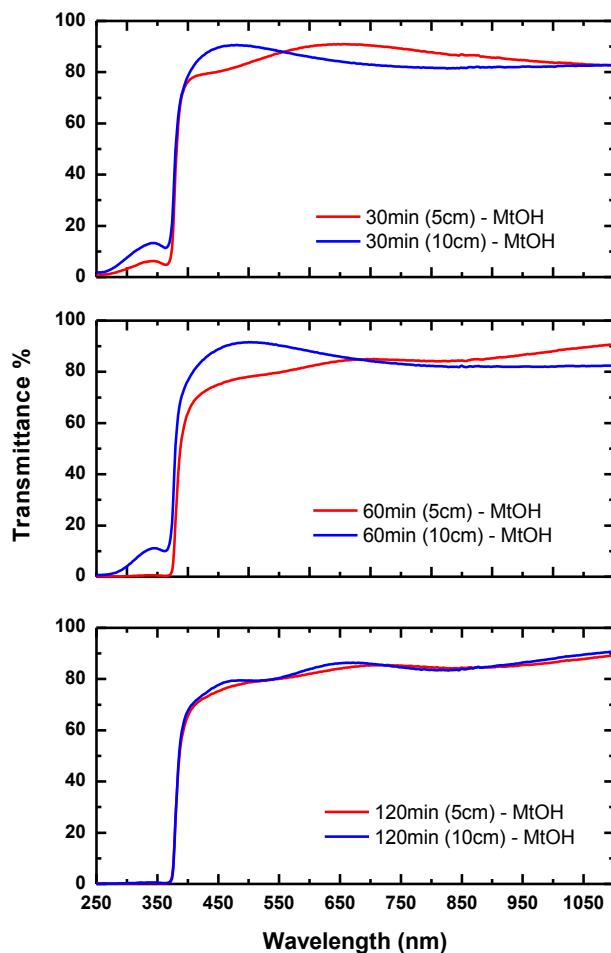
Στα διαγράμματα της εικόνας 32 παρουσιάζεται η % διαπερατότητα (transmittance) των δειγμάτων ZnO της σειράς 3. Σε όλα τα δείγματα παρατηρούμε ότι σε μήκη κύματος μικρότερα από τα 400nm εμφανίζεται μείωση της διαπερατότητάς τους. Η % διαπερατότητα για σταθερή απόσταση γενικά έχει μια τάση μείωσης, καθώς αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης. Αυτό το διακρίνουμε από τα διαγράμματα της εικόνας 33. Η διαπερατότητα για μήκη κύματος πάνω από 400nm κυμαίνεται σε ποσοστά 80 με 90%, είτε αναφερόμαστε σε απόσταση ακροφύσιου/ υποστρώματος 5 είτε 10cm.



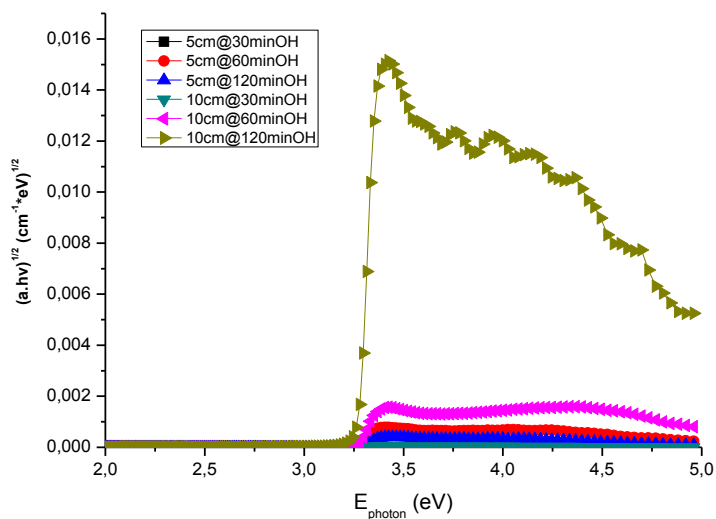
Εικόνα 32: Φάσματα διαπερατότητας δειγμάτων ZnO που έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο USP από πρόδρομο διάλυμα μεθανόλης, σε υπόστρωμα Corning 7059 στους 450°C για αποστάσεις 5 και 10 cm, σε χρόνους 30, 60, 120min.

Στην εικόνα 33 μπορούμε καλύτερα να συγκρίνουμε τις τιμές % διαπερατότητας για δείγματα ίδιου χρόνου εναπόθεσης στις δυο επιλεγθείσες αποστάσεις. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι, για τα δείγματα των 30 και 60min χρόνου εναπόθεσης, υπάρχουν κάποιες μικρές διαφορές στη διαπερατότητα της τάξης του 10%, σε κάθε περίπτωση όμως η % διαπερατότητα κυμαίνεται πάνω από 80%. Σε αντίθεση με τα δείγματα των 120min, όπου υπάρχει σχεδόν πλήρης ταύτιση στα φάσματα διαπερατότητας.

Επίσης αξιοσημείωτο είναι να παρατηρήσουμε τη συμπεριφορά εμφάνισης της εξιτονικής κορυφής περίπου στα 375nm, και τη μείωση στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, της διαπερατότητας, καθώς η απόσταση εναπόθεσης μειώνεται.

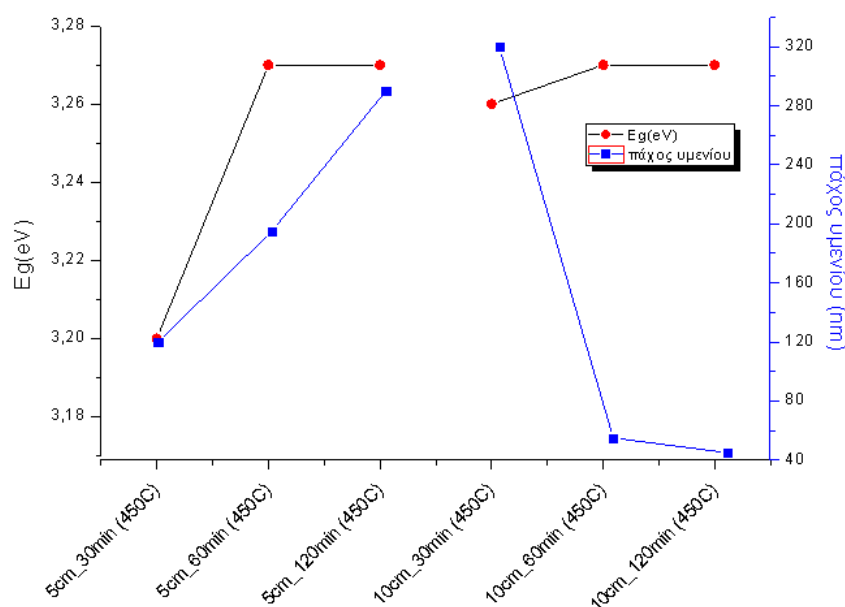


Εικόνα 33: Φάσματα % διαπερατότητας των δειγμάτων ZnO της 3^{ης} σειράς ως προς το χρόνο εναπόθεσης.



Εικόνα 34: Μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης με την ενέργεια της ακτινοβολίας, διάγραμμα υπολογισμού του ενεργειακού χάσματος ημιαγωγού.

Με τα δεδομένα από τη μελέτη της διαπερατότητας και τις πληροφορίες για το πάχος των δειγμάτων μπορούμε να υπολογίσουμε το ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας των δειγμάτων της σειράς 3. Υπολογίζουμε από τα πειραματικά δεδομένα της διαπερατότητας στο ορατό και στο κοντινό υπεριώδες και με τη βοήθεια του πάχους του υμενίου, το συντελεστή απορρόφησης σε κάθε μήκος κύματος (εικόνα 34). Όπως και στις προηγούμενες σειρές, υπολογίζουμε στη συνέχεια την ενέργεια του φωτονίου σε κάθε μήκος κύματος από τη σχέση του Planck και χρησιμοποιώντας τη σχέση του Tauc, παίρνουμε τα διαγράμματα της εικόνας 34. Απ' αυτά εύκολα εξάγουμε το ενεργειακό χάσμα κάθε δείγματος, το οποίο μαζί με τις αντίστοιχες τιμές του πάχους του υμενίου αναπαριστούμε στο διάγραμμα της εικόνας 35.

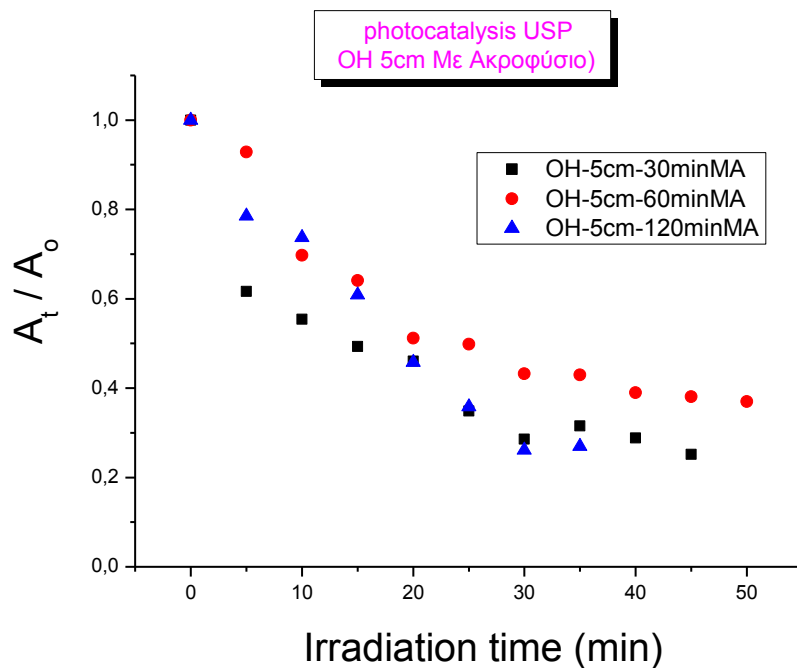


Εικόνα 35: Μεταβολή του ενεργειακού χάσματος και του πάχους των υμενίων ZnO σε συνάρτηση με το χρόνο εναπόθεσης και την απόσταση ακροφύσιου /υποστρώματος.

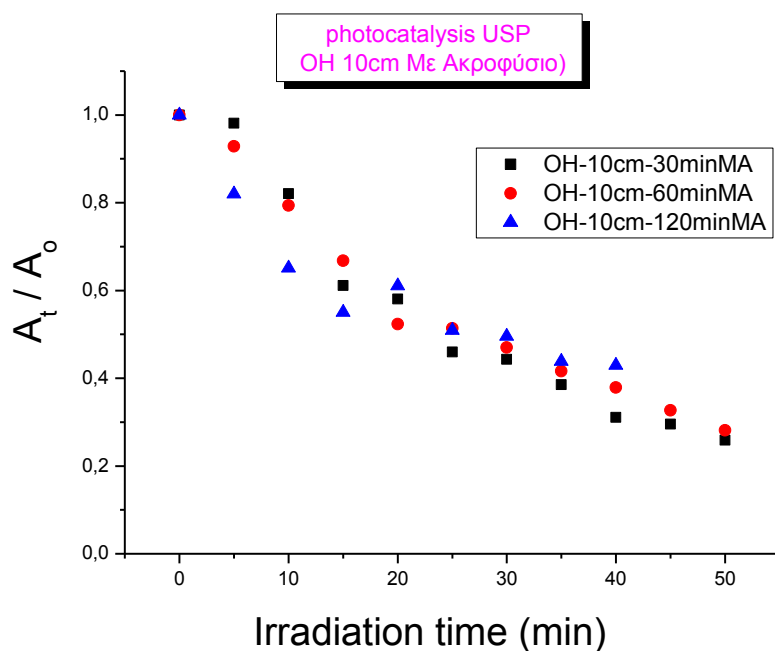
Από την εικόνα 35 παρατηρούμε ότι για σταθερή απόσταση ακροφύσιου /υποστρώματος, η αύξηση του χρόνου εναπόθεσης συνεπάγεται μεγαλύτερο μέγεθος νανοδομών και αύξηση του ενεργειακού χάσματος. Αυτό φαίνεται να ισχύει μέχρι το χρόνο των 60min. Μετά από μια ώρα εναπόθεσης, το ενεργειακό χάσμα ουσιαστικά σταθεροποιείται στα 3,27eV. Αυτή η μεταβολή του ενεργειακού χάσματος συμβαίνει ανεξάρτητα από την αύξηση ή τη μείωση του πάχους του υμενίου ZnO. Φυσικά οι ποσοστιαίες μεταβολές στο ενεργειακό χάσμα που αναφέραμε είναι διαφορετικές από απόσταση σε απόσταση, όμως η τάση είναι γενικά η ίδια και για τις δύο αποστάσεις ακροφύσιου /υποστρώματος.

3.3.4 Φωτοκαταλυτική δράση δειγμάτων ZnO που έχουν εναποτεθεί

με την τεχνική USP από πρόδρομα αλκοολικά διαλύματα.



(α)



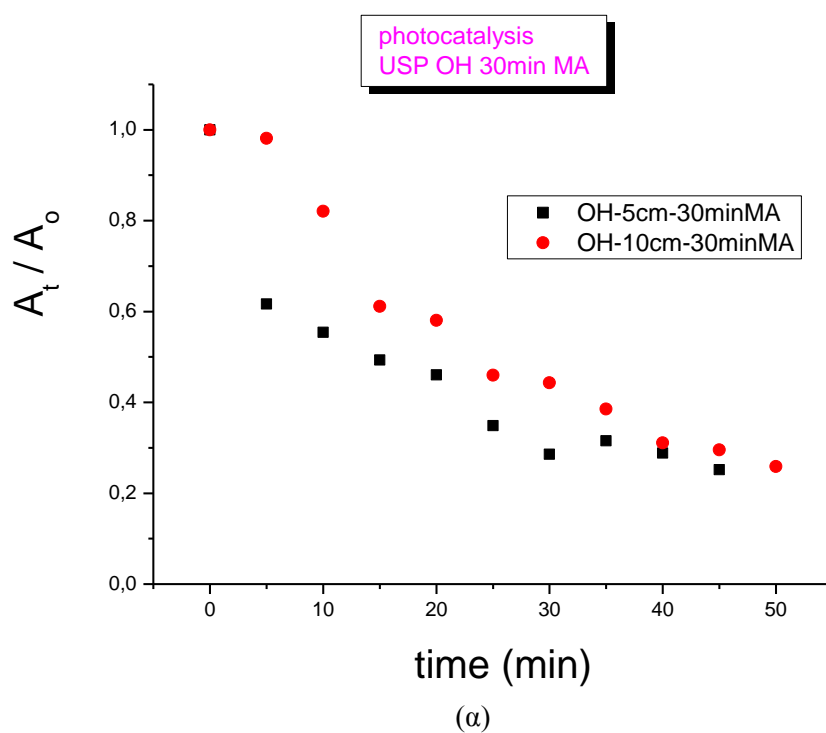
(β)

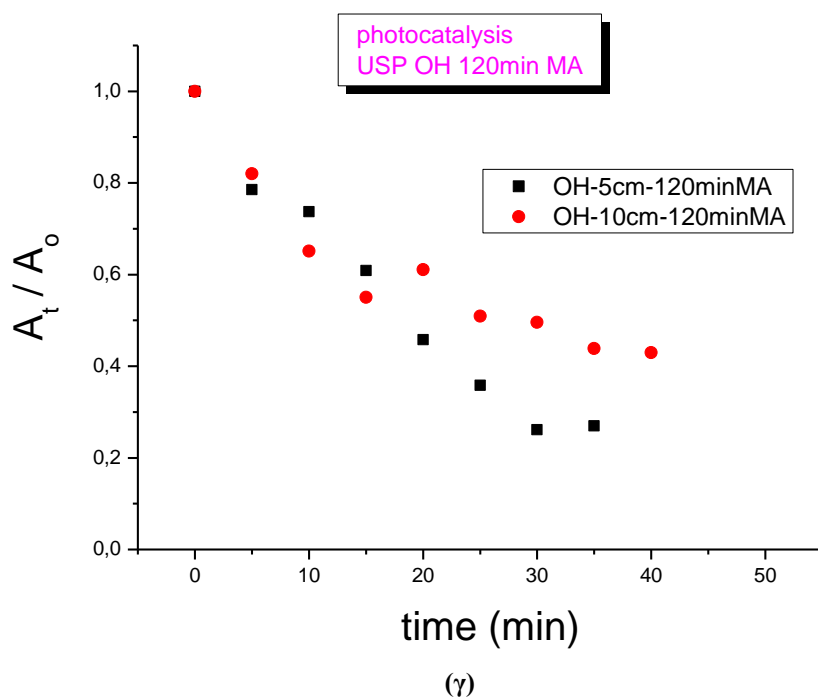
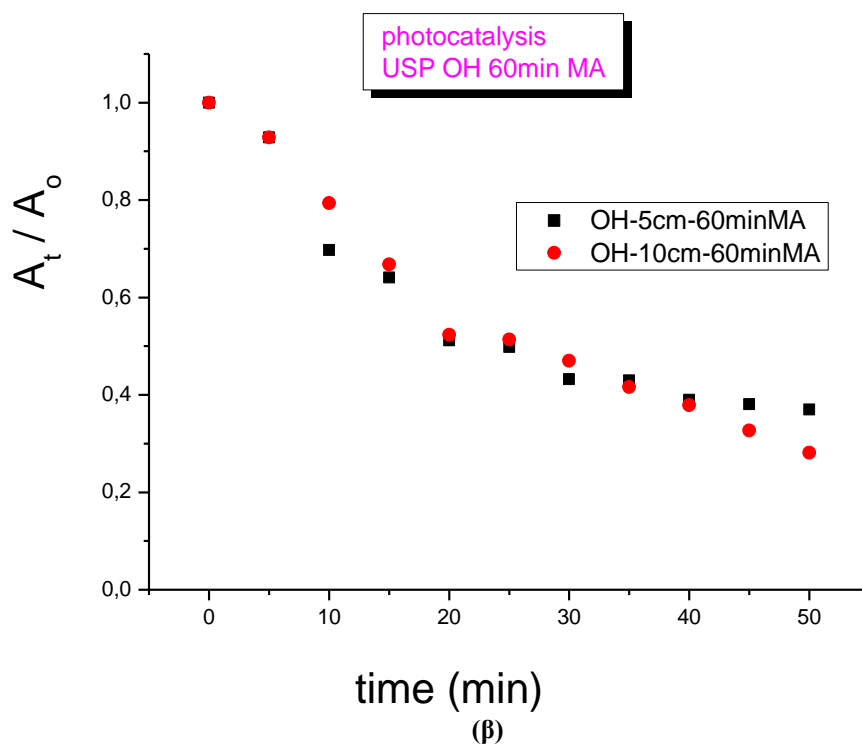
Εικόνα 36: α) Φωτοκαταλυτική δράση δειγμάτων ZnO , 5cm β) Φωτοκαταλυτική δράση δειγμάτων ZnO , 10cm.

Σχολιάζοντας τα διαγράμματα της εικόνας 36α για απόσταση ακροφύσιου / υποστρώματος 5cm και για τα τρία χρονικά διαστήματα εναπόθεσης 30, 60 και 120min, καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση παρουσιάζουν τα δείγματα των 30 και 120min

εναπόθεσης, παίρνοντας ως χρόνο αναφοράς (όπως και πριν) τα τριάντα λεπτά έκθεσης, με ποσοστό αποδόμησης του στεαρικού οξέος 74%. Όμως γενικά το δείγμα των 30min παρουσιάζει πιο γρήγορη αποδόμηση του στεαρικού οξέος (40% σε μόλις 5 λεπτά έκθεσης αντί 20% για το δείγμα των 120min).

Στο διάγραμμα της εικόνας 36β (10cm απόσταση ακροφύσιου / υποστρώματος), δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφοροποίηση στη φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων ZnO για τον ίδιο χρόνο έκθεσης (30min), μιας και στις τρεις περιπτώσεις η αποδόμηση του στεαρικού οξέος είναι περίπου 50%. Οι χαμηλές αυτές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα των 5cm οφείλονται, ίσως, στη μικρότερη κρυσταλλικότητα των δειγμάτων [μεγαλύτερες τιμές FWHM για την κορυφή (002), βλ. Πίνακα 11] και στην απουσία των νανοράβδων ZnO που υφίστανται στα δείγματα των 5cm.





Εικόνα 37: Φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων ZnO της 3^{ης} σειράς, κατάταξη με βάση το χρόνο εναπόθεσης, α: 30min, β: 60min, γ: 120min.

Στην εικόνα 37α παραθέτουμε τις κανονικοποιημένες καμπύλες αποδόμησης του στεαρικού οξέος για 30min εναπόθεσης για απόσταση ακροφύσιου / δείγματος 5 και 10 cm. Παρατηρούμε μια διαφορά στη φωτοκαταλυτική δράση μεταξύ των δειγμάτων 1 (USP MtOH 5cm-30min) και 4 (USP MtOH 10cm-30min) με την αποδόμηση του στεαρικού οξέος να

φτάνει στο 72% και 56%, αντίστοιχα (για 30min έκθεσης). Αυτό οφείλεται πιθανώς στην παρουσία των νανοράβδων ZnO στο δείγμα 1 (πολύ μικρών διαστάσεων, ~ 20nm διάμετρος) καθώς και στο κατά πολύ μικρότερο ενεργειακό του χάσμα (3.2 αντί 3.26eV).

Στην εικόνα 37β δεν έχουμε κάποια σοβαρή διαφοροποίηση στη φωτοκαταλυτική δράση ανάμεσα στα δείγματα 2 (USP MtOH 5cm-60min) και 5 (USP MtOH 10cm-60min) με τα ποσοστά αποδόμησης του στεαρικού οξέος να κυμαίνονται ανάμεσα στο 57% και 53%, αντίστοιχα. Η κρυσταλλικότητα του δείγματος 2 είναι σχετικά καλύτερη από εκείνη του δείγματος 5, όπως είδαμε από τις τιμές του FWHM για την κορυφή (002) (βλ. Πίνακας 11). Από την άλλη το ενεργειακό χάσμα των δύο δειγμάτων είναι ίσο, στα 3.27eV.

Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για τα δείγματα των 120min χρόνου εναπόθεσης. Στην εικόνα 37γ φαίνεται η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων αυτών, όπου φαίνεται ότι το δείγμα 3 (USP MtOH 5cm-120min) παρουσιάζει αποδόμηση του στεαρικού οξέος κατά 74% σε αντίθεση με το δείγμα 6 (USP MtOH 10cm-120min) που οδηγεί σε αποδόμηση του στεαρικού οξέος κατά μόλις 50%. Η πολύ καλύτερη κρυσταλλικότητα που εμφανίζει το δείγμα 3 (FWHM για την κορυφή (002) 0.2, ενώ αντίστοιχα μόλις 0.3 για το δείγμα 6) σε συνδυασμό με την παρουσία των νανοράβδων στην επιφάνειά του, οδηγεί πιθανώς στην καλύτερη φωτοκαταλυτική του δράση παρά το γεγονός ότι και τα δύο δείγματα έχουν το ίδιο περίπου ενεργειακό χάσμα (3.27eV).

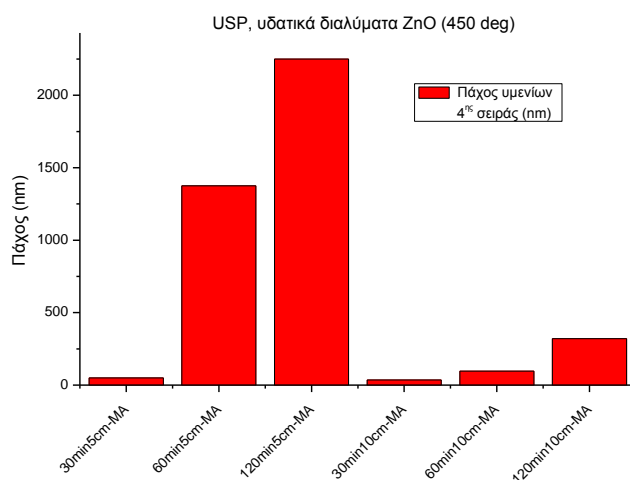
3.4 Επιστρώσεις ZnO με την τεχνική ultrasonic spray pyrolysis από πρόδρομα υδατικά διαλύματα (σειρά 4)

Η τέταρτη σειρά που κατασκευάστηκε είναι υμένια ZnO με την τεχνική Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) σε θερμοκρασία 450oC, από πρόδρομα υδατικά διαλύματα με τη χρήση ακροφύσιου στο άκρο της γεννήτριας υπερήχων USP 241 PG σε απόσταση 5 και 10cm από το υπόστρωμα Corning 7059. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται όλα τα δείγματα της σειράς 4, διαχωριζόμενα ανάλογα με την απόσταση από το ακροφύσιο και το χρόνο έκθεσης-ψεκασμού.

<u>ΣΕΙΡΑ 4</u>					
Με ακροφύσιο					
D=5cm		Πάχος υμενίου (nm)	D=10cm		Πάχος υμενίου (nm)
Δείγμα 1	30 min	50	Δείγμα 4	30 min	35
Δείγμα 2	60 min	1375	Δείγμα 5	60 min	97
Δείγμα 3	120 min	2250	Δείγμα 6	120 min	320

Πίνακας 13: Δείγματα σειράς 4 (υδατικό διάλυμα ZnO).

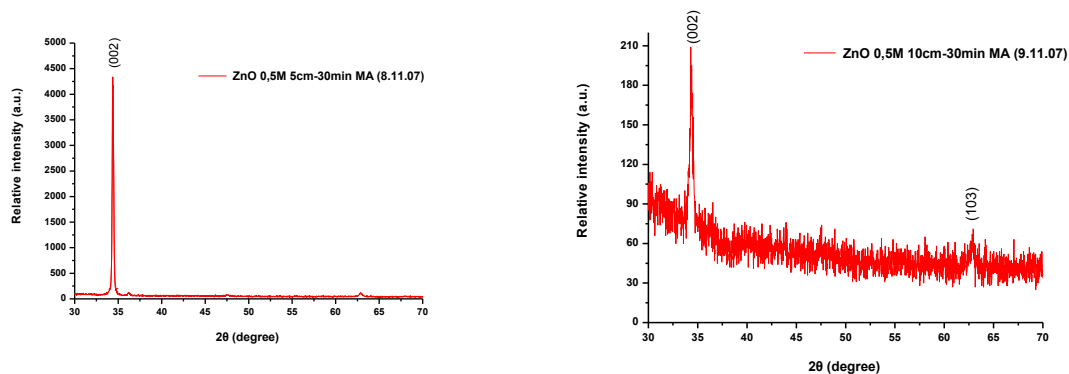
Επίσης στον πίνακα 13 έχουμε επισυνάψει και τα πάχη των δειγμάτων των οποίων οι τιμές έχουν παρασταθεί στο διάγραμμα 38. Τα πάχη υπολογίστηκαν από το προφίλομετρο Alpha-step 100 της Tencor όπως και στις προηγούμενες σειρές. Όπως παρατηρούμε, το πάχος των υμενίων αυξάνεται με το χρόνο εναπόθεσης, διατηρώντας σταθερή την απόσταση ακροφύσιου/ υποστρώματος, είτε στα 5 είτε στα 10cm. Για απόσταση ακροφύσιου/ υποστρώματος 10cm, βλέπουμε το πάχος των υμενίων ZnO να είναι μικρότερο από εκείνο για 5cm, και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, σε μεγαλύτερη απόσταση, εναποτίθεται λιγότερη ποσότητα σταγονιδίων από το πρόδρομο υδατικό διάλυμα ZnO.

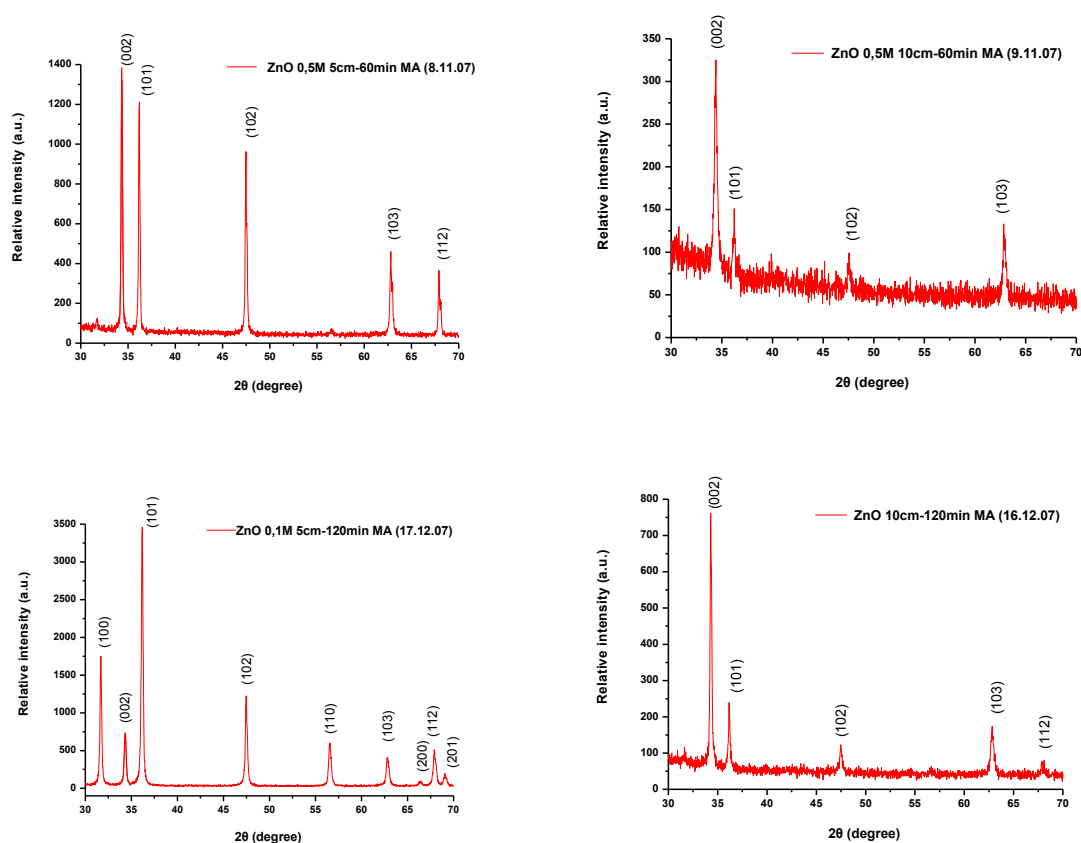


Εικόνα 38: Πάχη δειγμάτων ZnO από πρόδρομο υδατικό διάλυμα με την τεχνική USP στους 450°C.

3.4.1 Δομικός Χαρακτηρισμός Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X (XRD)

Στην εικόνα 39 παρατίθενται οι μη κανονικοποιημένες μορφές των γραφημάτων XRD. Η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων για τη θερμοκρασία των 450°C δεν είναι ίδια για τα δείγματα με τον ίδιο χρόνο εναπόθεσης ή την ίδια απόσταση από τον Ultrasonic particle generator.





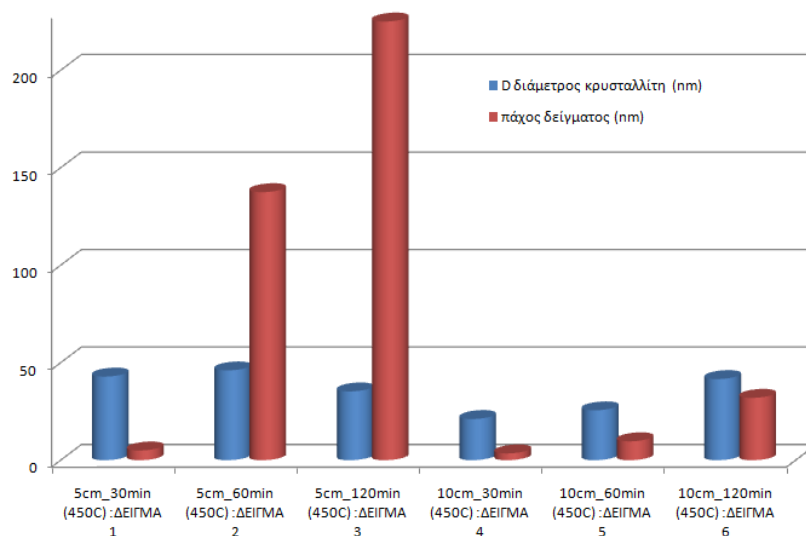
Εικόνα 39: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X δειγμάτων ZnO από πρόδρομο υδατικό διάλυμα, σε υπόστρωμα Corning 7059, για τα δείγματα 1-6 της σειράς 4.

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα της περίθλασης ακτίνων X, διαπιστώνουμε ότι η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων 1, 2, και 3 είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των δειγμάτων 4, 5 και 6 αντίστοιχα. Αυτό γίνεται φανερό από τη μελέτη της έντασης της επικρατέστερης κορυφής [άλλοτε η (002) και άλλοτε η (101)] δηλαδή του κρυσταλλογραφικού επιπέδου στο οποίο το οξείδιο του ψευδαργύρου δείχνει τη μεγαλύτερη προτίμηση να αναπτυχθεί. Όταν η εναπόθεση γίνεται σε 5cm από τον Ultrasonic particle generator, η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων είναι καλύτερη σε σχέση με τα 10cm. Αυτή η παρατήρηση, με βάση την αιχμηρότητα και την ένταση της επικρατέστερης κάθε φορά κορυφής, επιβεβαιώνεται και από τον υπολογισμό του μεγέθους του κρυσταλλίτη.

Στη συνέχεια υπολογίζεται το μέγεθος του κρυσταλλίτη για όλα τα δείγματα ZnO της σειράς 4. Αυτό γίνεται μέσω των διαγραμμάτων XRD, υπολογίζοντας το FWHM για την επικρατέστερη κάθε φορά κορυφή. Το FWHM υπολογίζεται με διαδικασία fitting μέσω λογισμικού, ενώ ο υπολογισμός της διαμέτρου των κρυστάλλων του δείγματος γίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης του Scherer [3] και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 14.

ΣΕΙΡΑ 4			
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	$\Theta_B = \Theta_{max}/2$	$B = FWHM$	Διάμετρος κρυσταλλίτη D (nm)
5cm_30min (450C) :ΔΕΙΓΜΑ 1	17,19880	0,19406	42,9
5cm_60min (450C) :ΔΕΙΓΜΑ 2	17,17190	0,18124	46,07
5cm_120min (450C) :ΔΕΙΓΜΑ 3	17,16734	0,23549	35,29
10cm_30min (450C) :ΔΕΙΓΜΑ 4	17,17870	0,39356	21,12
10cm_60min (450C) :ΔΕΙΓΜΑ 5	17,20032	0,32502	25,58
10cm_120min (450C) :ΔΕΙΓΜΑ 6	17,15682	0,19967	41,62

Πίνακας 14: Διάμετρος του κρυσταλλίτη καθώς και το FWHM για τα δείγματα της σειράς 4.



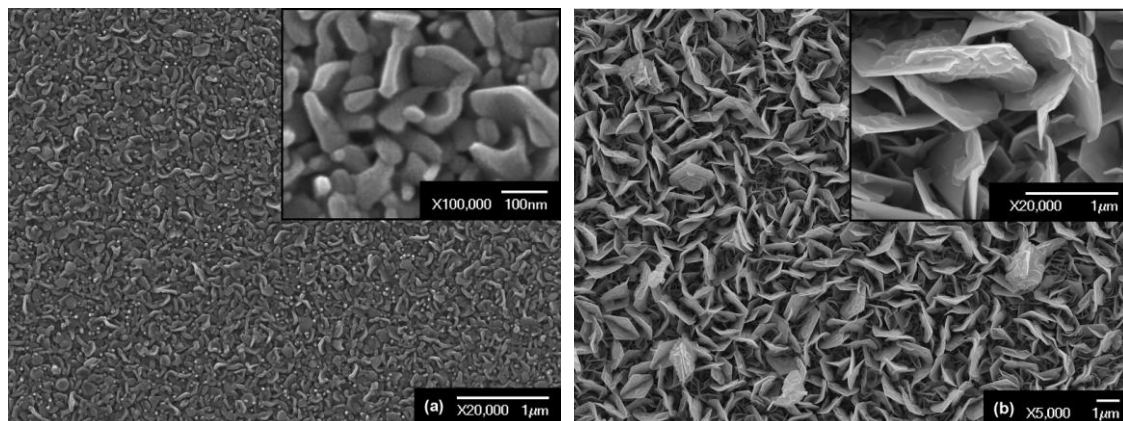
Εικόνα 40: Διάγραμμα της διαμέτρου του κρυσταλλίτη και του πάχους των υμενίων ZnO σε συνάρτηση της απόστασης ακροφύσιου/ υποστρώματος και του χρόνου εναπόθεσης.

Παρατηρούμε ότι η διάμετρος του κρυσταλλίτη για τα δείγματα των 10cm, αυξάνεται με το χρόνο εναπόθεσης, ακολουθώντας την αυξητική πορεία του πάχους του υμενίου. Η συμπεριφορά για τα δείγματα 1, 2 και 3 της απόστασης των 5cm δεν είναι η ίδια με τα προαναφερθέντα δείγματα γεγονός που χρήζει περαιτέρω μελέτης. Στα δείγματα αυτά, από τα 30 στα 60min χρόνου εναπόθεσης, το μέγεθος του κρυσταλλίτη αυξάνεται, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μείωση για το δείγμα των 120min (εικόνα 40).

3.4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

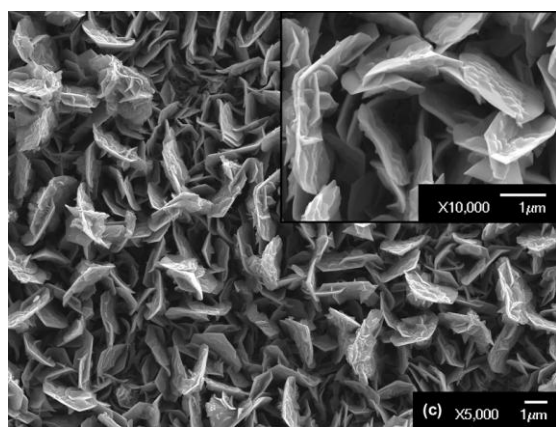
Στις παρακάτω φωτογραφίες της εικόνας 41 φαίνονται δεδομένα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM, για τα έξι δείγματα ZnO της σειράς 4. Οι

νανοδομές που δημιουργήθηκαν από το πρόδρομο υδατικό διάλυμα ZnO , παρουσιάζουν μεγαλύτερες διαστάσεις, πολλές φορές και τάξης μεγέθους, από τα αντίστοιχα δείγματα που εναποτέθηκαν από πρόδρομα αλκοολικά διαλύματα. Τα δείγματα ZnO από το πρόδρομο υδατικό διάλυμα, είναι αρκετά ομοιόμορφα χωρίς κάποιες ρωγμές ή μεγάλα κροκηδώματα στην επιφάνειά τους. Επίσης, στην εικόνα στ βλέπουμε ξεκάθαρα εξαγωνικές νανοράβδους, κάθετων προς το υπόστρωμα, που συνυπάρχουν μαζί με τις δομές των «νανοπετάλων».



(α)

(β)

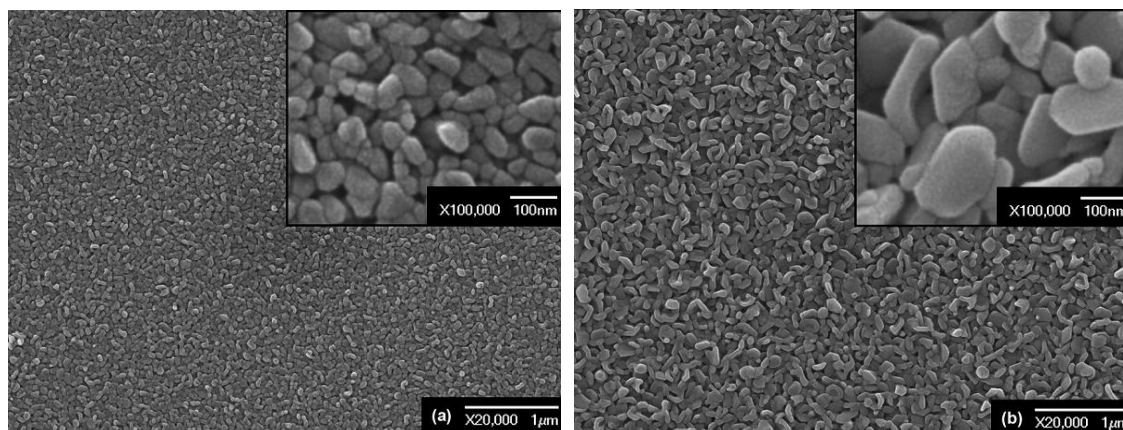


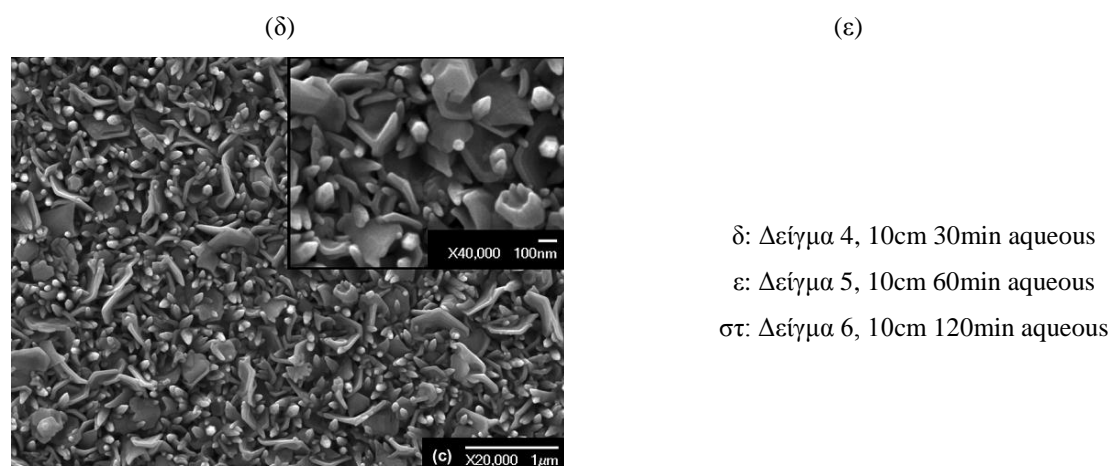
(γ)

α: Δείγμα 1, 5cm 30min aqueous

β: Δείγμα 2, 5cm 60min aqueous

γ: Δείγμα 3, 5cm 120min aqueous





(στ)

Εικόνα 41: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης υμενίων ZnO της σειράς 4, από πρόδρομα υδατικά διαλύματα, στους 450°C.

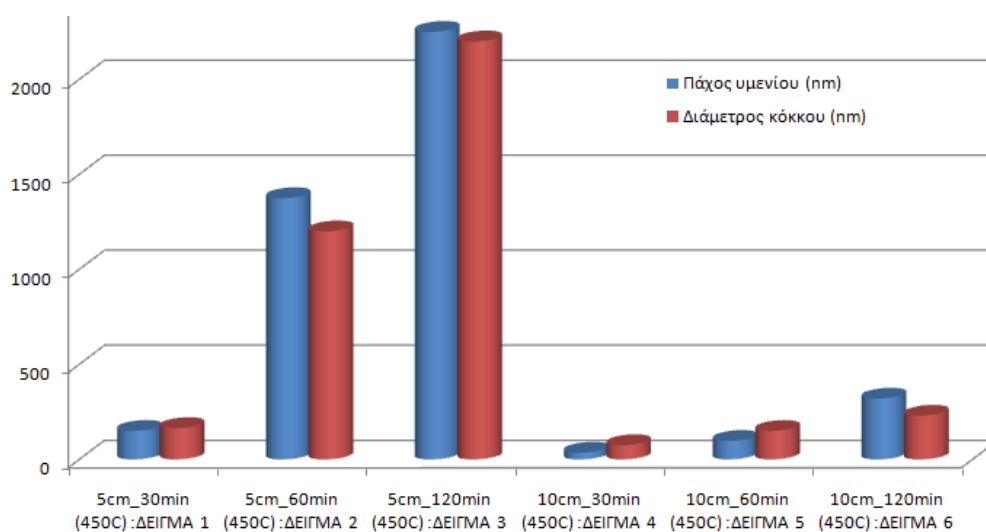
Στον πίνακα 15 παρουσιάζονται οι διαστάσεις των νανοδομών ZnO για κάθε δείγμα της σειράς 4.

ΣΕΙΡΑ 4					
5 cm	Πάχος δομής	Διάμετρος δομής	10 cm	Πάχος δομής	Διάμετρος δομής
Δείγμα 1_30 min	45nm ± 6	135-155nm ± 0,03	Δείγμα 4_30 min	35nm ± 5	35nm ± 5
Δείγμα 2_60 min	57nm ± 9	1,14-1,6μm ± 0,2	Δείγμα 5_60 min	37nm ± 4	100-135nm ± 15
Δείγμα 3_120 min	53nm ± 5	1,5-2,8μm ± 0,15	Δείγμα 6_120 min	33nm ± 4	160-300nm ± 20

Πίνακας 15: Εκτιμώμενο εύρος διαμέτρου νανοδομής ZnO στα δείγματα της σειράς 4.

Οι εικόνες 41 από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μας παρουσιάζουν την εξέλιξη των σχηματιζόμενων νανοδομών καθώς αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης. Η εξέλιξη αυτή, είτε μιλάμε για την απόσταση των 5 είτε των 10cm, οδηγεί σταδιακά στο σχηματισμό σχεδόν επίπεδων επιφανειών - φύλλων (νανοπέταλα), των οποίων η διάμετρος μεγαλώνει με την αύξηση του χρόνου εναπόθεσης. Το πάχος επίσης αυτών των επιφανειών δεν είναι σταθερό, αλλά μεταβάλλεται με το χρόνο εναπόθεσης. Οι διαστάσεις των νανοδομών που σχηματίζονται για κάθε δείγμα της σειράς 4 παρουσιάζονται στον Πίνακα 15. Στο διάγραμμα της εικόνας 42 βλέπουμε την σχέση του πάχους υμενίου και διαμέτρου των νανοδομών με την απόσταση ακροφύσιου/ υποστρώματος και το χρόνο εναπόθεσης. Είναι χαρακτηριστικό ότι στα δείγματα με 5cm απόσταση ακροφύσιου/ υποστρώματος, οι μεταβολές του πάχους του

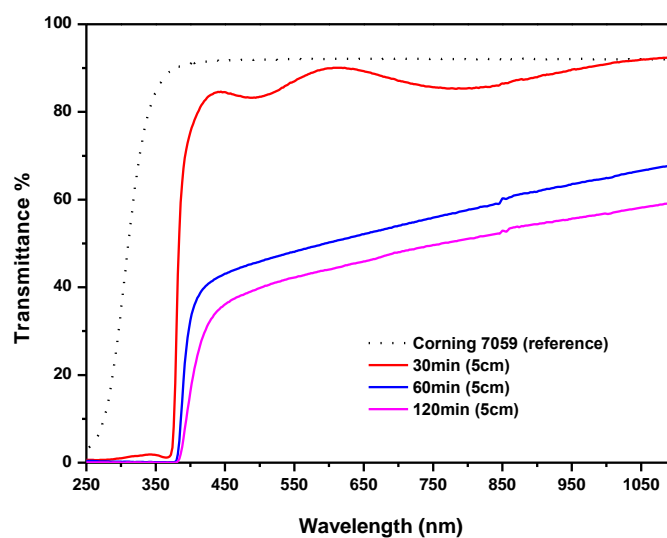
υμενίου και του μεγέθους των νανοδομών γίνονται με πιο γρήγορους ρυθμούς σε σχέση με τα δείγματα των 10cm.



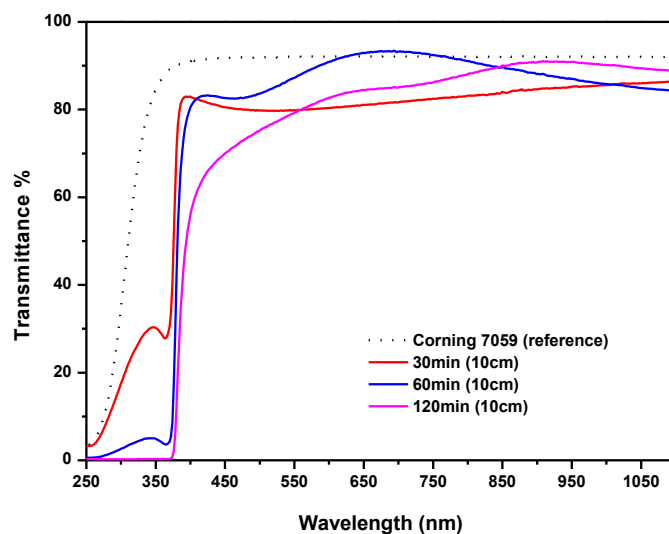
Εικόνα 42: Απεικόνιση του πάχους των υμενίων και της διαμέτρου των νανοδομών ZnO της σειράς 4.

Στο διάγραμμα της εικόνας 42 παρατηρούμε την τάση που έχουν τόσο το μέγεθος των νανοδομών όπως επίσης και το πάχος των υμενίων ZnO, να αυξάνονται, για σταθερή απόσταση εναπόθεσης, με το χρόνο εναπόθεσης. Στις επόμενες παραγράφους θα δούμε τη σχέση που έχει αυτή η μεταβολή με τη φωτοκαταλυτική δράση του κάθε δείγματος.

3.4.3 Φασματοσκοπία Ορατού/υπεριώδους (UV-VIS)



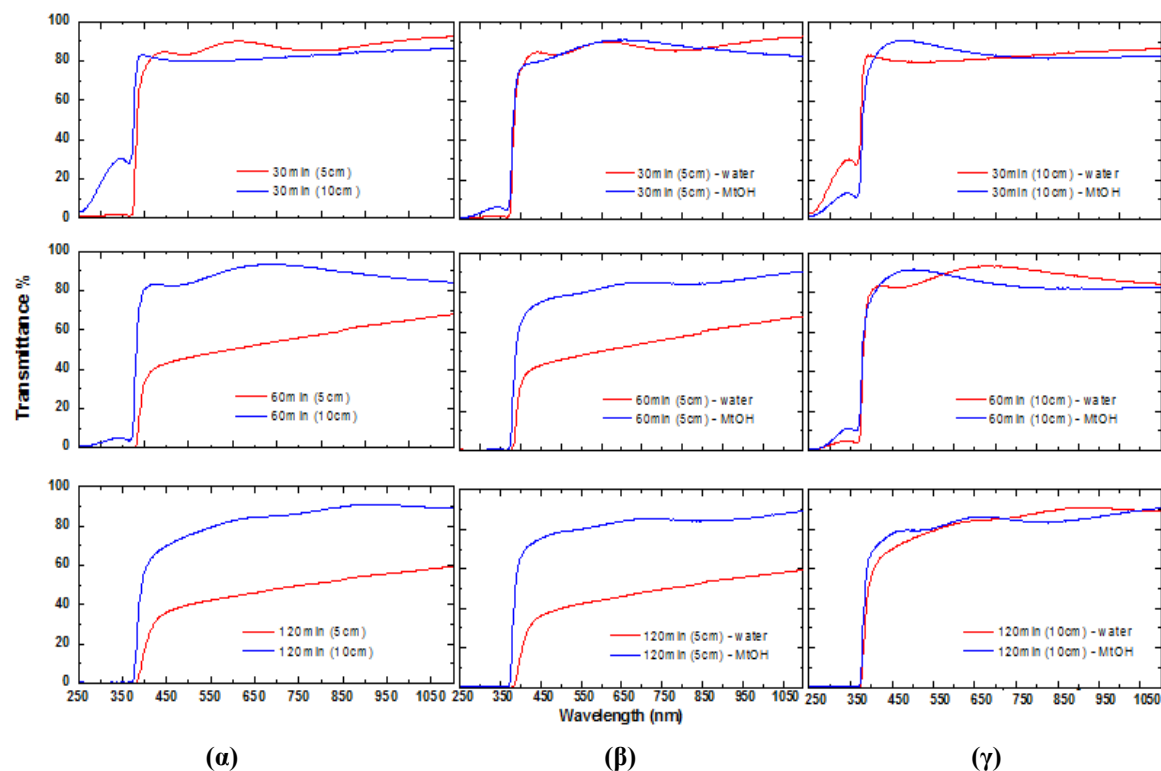
(α)



(β)

Εικόνα 43: Φάσματα ορατού/υπεριώδους δειγμάτων ZnO που έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο USP από πρόδρομο υδατικό διάλυμα, σε υπόστρωμα Corning 7059 στους 450°C για αποστάσεις 5 cm (α) και 10 cm (β), σε χρόνους 30, 60, 120min.

Όπως παρατηρούμε από τα παραπάνω φάσματα ορατού/υπεριώδους στην εικόνα 43, τα δείγματα 2 και 3, δηλ. αυτά που έγιναν σε απόσταση 5cm ακροφύσιου/ υποστρώματος και για χρόνους 60 και 120min παρουσιάζουν μειωμένη % διαπερατότητα στην ορατή περιοχή του φάσματος (έως και 35% στα 400nm). Τα δείγματα αυτά είναι πολύ δύσκολο να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπως αυτοκαθαριζόμενα τζάμια, βαφές, δομικά υλικά κ.α.. Τα δείγματα των 10cm, παρουσιάζουν αρκετά καλύτερη διαπερατότητα, ~80%.



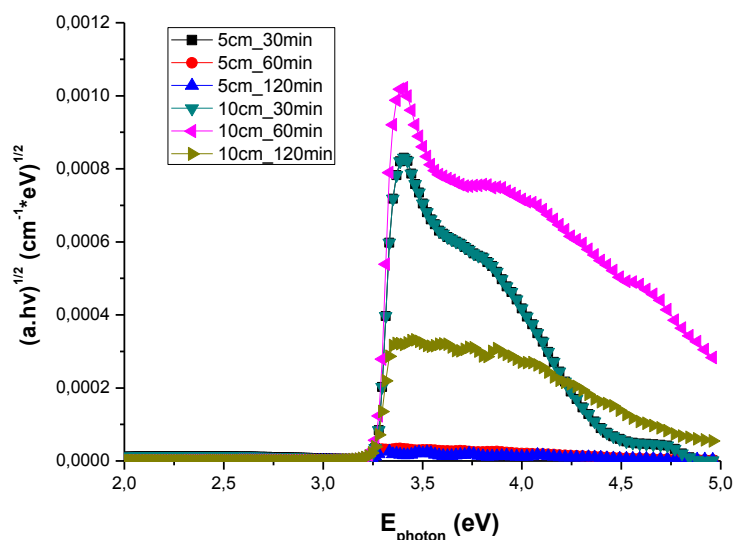
Εικόνα 44: Φάσματα ορατού/υπεριώδους για τα δείγματα ZnO που έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο USP από πρόδρομο υδατικό και μεθανολικό διάλυμα, σε υπόστρωμα Corning 7059 στους 450°C για απόσταση ακροφύσιου/ υποστρώματος 5 και 10 cm (σειρές 3 και 4).

Στην εικόνα 44 παρουσιάζουμε τα φάσματα ορατού/υπεριώδους για όλα τα δείγματα των σειρών 3 και 4. Στα γραφήματα 44a της εικόνας έχουμε τα δείγματα ZnO από πρόδρομο υδατικό διάλυμα, ομαδοποιημένα ανάλογα με το χρόνο εναπόθεσης. Στα δείγματα των 30min δεν έχουμε κάποια σημαντική διαφορά στην % διαπερατότητα στην περιοχή του ορατού, όμως έχουμε εμφάνιση του εξιτονίου στο δείγμα των 10cm σε υψηλότερο ποσοστό διαπερατότητας. Τα υπόλοιπα ζευγάρια δειγμάτων, τόσο στα 60 όσο και στα 120min (5 και 10cm) έχουν ελαττωμένη % διαπερατότητα σε όλη την περιοχή συχνοτήτων του ορατού και του κοντινού υπεριώδους.

Αν θέλουμε να συγκρίνουμε την % διαπερατότητα ανάμεσα στα δείγματα ZnO από υδατικά και αλκοολικά πρόδρομα διαλύματα, πρέπει να παρατηρήσουμε τα διαγράμματα β και γ της εικόνας 44. Σημαντικές διαφοροποιήσεις βλέπουμε μόνο για τα δείγματα των 5cm_60min και 5cm_120min. Το δείγμα ZnO από υδατικό πρόδρομο διάλυμα στα 5cm για 60min, έχει ένα ποσοστό διαπερατότητας περίπου 25% μικρότερο από ότι το αντίστοιχο δείγμα από το πρόδρομο αλκοολικό διάλυμα. Ομοίως, το δείγμα ZnO από υδατικό πρόδρομο διάλυμα στα 5cm για 120min παρουσιάζει 35% μικρότερο ποσοστό διαπερατότητας από ότι το αντίστοιχο δείγμα από το αλκοολικό πρόδρομο διάλυμα. Οι διαφορές αυτές οφείλονται στο πάχος των υμενίων, το οποίο στην περίπτωση των πρόδρομων υδατικών διαλυμάτων

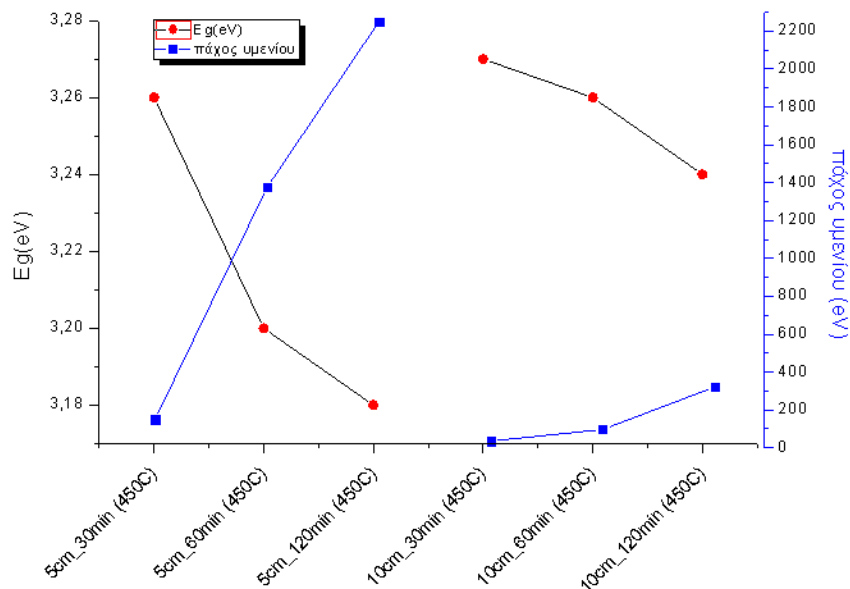
είναι περίπου επτά φορές μεγαλύτερο από ότι στα αλκοολικά.

Το διάγραμμα της εικόνας 45, έχει εξαχθεί όπως και στις προηγούμενες σειρές με τη βοήθεια του υπολογισμού του συντελεστή απορρόφησης σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας. Με μια διαδικασία fitting υπολογίζουμε και το ενεργειακό χάσμα του εκάστοτε δείγματος.



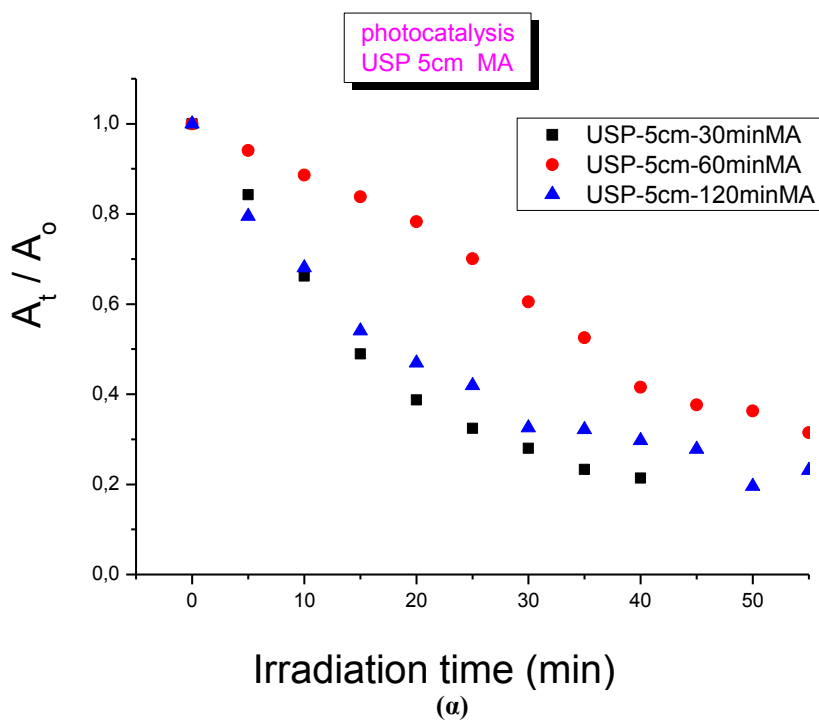
Εικόνα 45: Διάγραμμα συντελεστή απορρόφησης α σε σχέση με την ενέργεια φωτονίων της ακτινοβολίας.

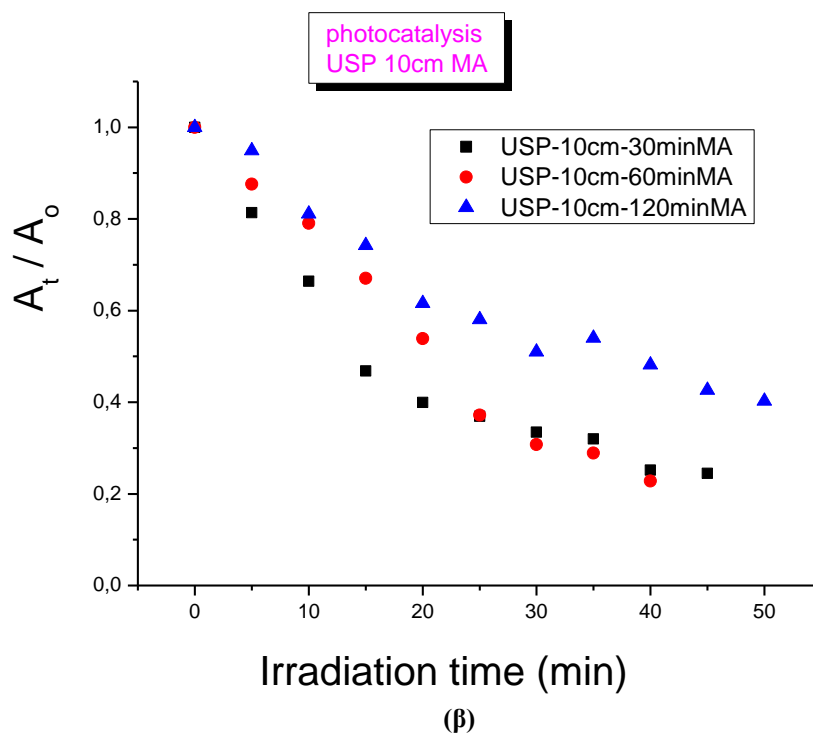
Από τη γραφική παράσταση της εικόνας 46 βλέπουμε τη μεταβολή του ενεργειακού χάσματος των δειγμάτων της σειράς 4, όπως υπολογίστηκε με την παραπάνω διαδικασία. Το ενεργειακό χάσμα των δειγμάτων ZnO κυμαίνεται μεταξύ 3,18 και 3,27eV. Η αύξηση του χρόνου εναπόθεσης υπό σταθερή απόσταση ακροφύσιου / υποστρώματος οδηγεί σε μείωση του ενεργειακού χάσματος. Στα δείγματα των 5cm, όμως, η ελάττωση του ενεργειακού χάσματος με την αύξηση του χρόνου εναπόθεσης είναι περισσότερο έντονη απ' ότι σε εκείνα των 10cm.



Εικόνα 46: Γράφημα ενεργειακού χάσματος και πάχους υμενίων σε συνάρτηση της απόστασης ακροφύσιου / υποστρώματος και του χρόνου εναπόθεσης.

3.4.4 Φωτοκαταλυτική δράση δειγμάτων ZnO που έχουν εναποτεθεί με την τεχνική USP από πρόδρομα υδατικά διαλύματα.





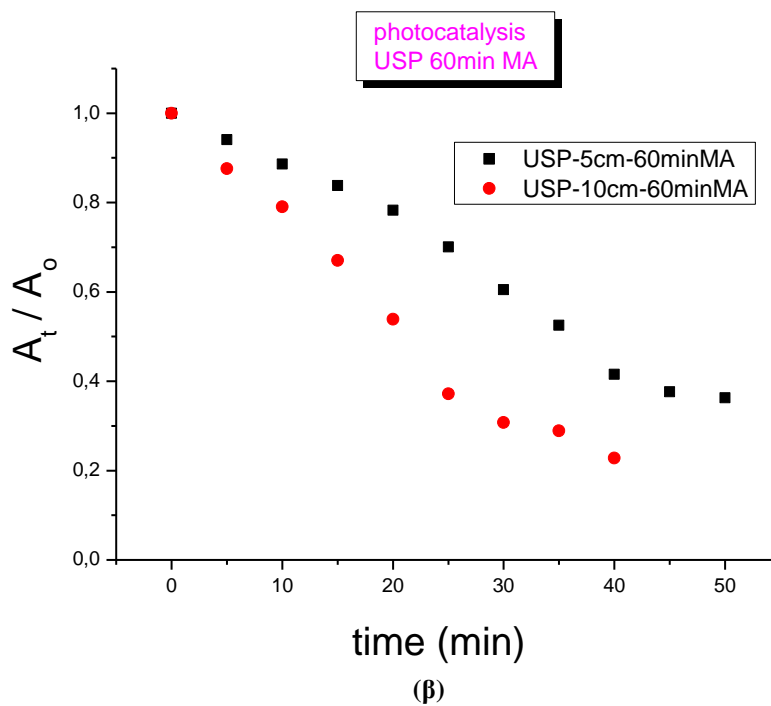
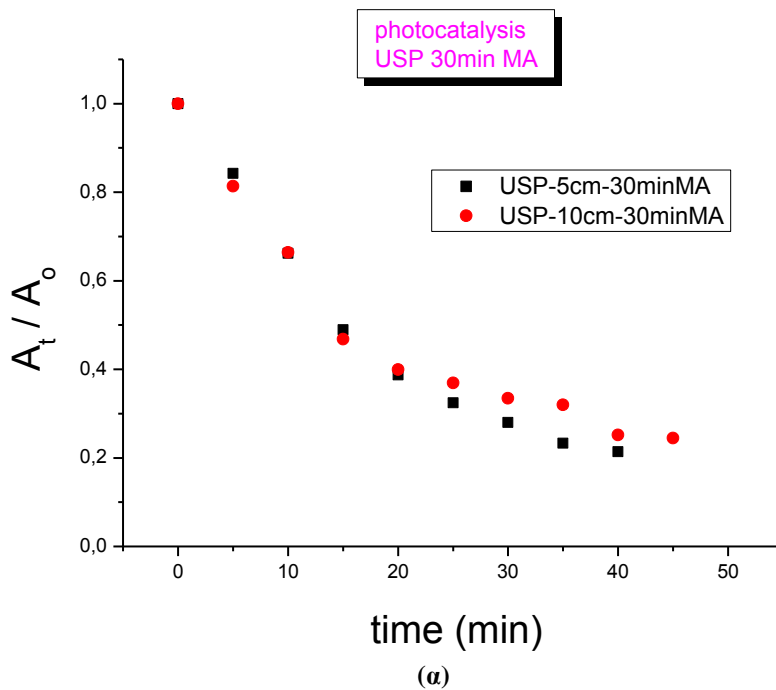
Εικόνα 47: α) Φωτοκαταλυτική δράση δειγμάτων ZnO , 5cm β) Φωτοκαταλυτική δράση δειγμάτων ZnO , 10cm.

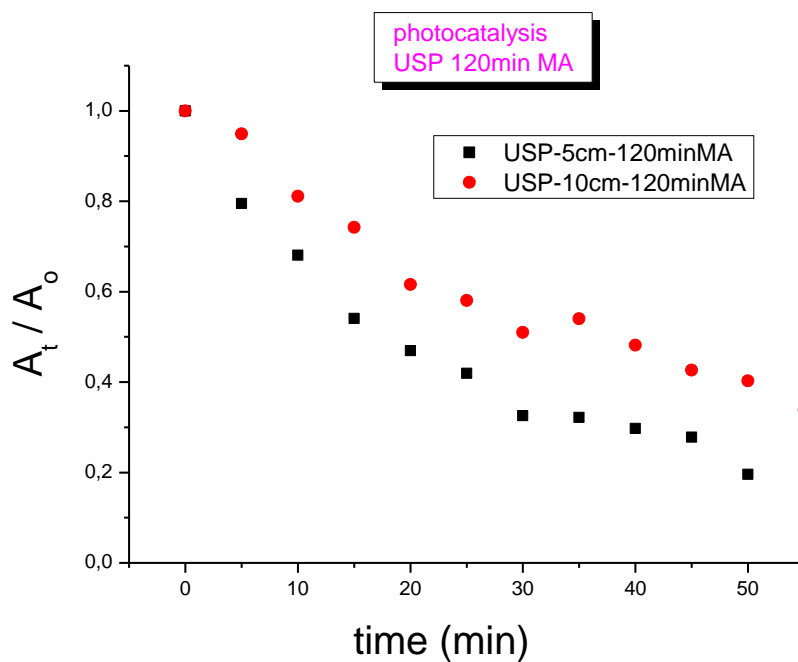
Η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων της σειράς 4 παρουσιάζεται στα διαγράμματα της εικόνας 47. Στο διάγραμμα 47α (δείγματα στα 5cm) φαίνεται να υπερτερεί οριακά το δείγμα 1 της σειράς που παρουσιάζει ποσοστό αποδόμησης του στεαρικού οξέος 72% σε 30 min έκθεσης στη UV-A ακτινοβολία, σε σχέση με το δείγμα 3 που παρουσιάζει ποσοστό αποδόμησης του στεαρικού οξέος 68%. Αντίθετα, το δείγμα 2 παρουσιάζει ποσοστό αποδόμησης του στεαρικού οξέος μόλις 40% σε 30min έκθεσης.

Στο διάγραμμα 47β της ίδιας εικόνας (δείγματα στα 10cm) δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά ανάμεσα στα δείγματα 4, με ποσοστό αποδόμησης του στεαρικού οξέος 67%, και 5 με ποσοστό αποδόμησης του στεαρικού οξέος 69%. Γενικά, όπως και προηγουμένως, διαπιστώνεται η τάση να μειώνεται η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων καθώς ο χρόνος εναπόθεσης αυξάνεται, υπό σταθερή απόσταση ακροφύσιου / υποστρώματος.

Οι διαφοροποιήσεις αυτές μεταξύ των δειγμάτων της σειράς 4 στα ποσοστά αποδόμησης του στεαρικού οξέος φαίνονται καλύτερα στην εικόνα 48. Στο διάγραμμα 48α διακρίνουμε μια διαφορά περίπου τεσσάρων ποσοστιαίων μονάδων ανάμεσα στα δείγματα των 30min εναπόθεσης στα 5 και 10 cm, αντίστοιχα. Παρά το γεγονός ότι το δείγμα 1 παρουσιάζει πολύ καλύτερη κρυσταλλικότητα από το δείγμα 4 (βλ. Πίνακα 14), τα δείγματα έχουν το ίδιο περίπου ενεργειακό χάσμα (3.26 έναντι 3.27eV) και το ίδιο περίπου μέγεθος

νανοδομών.





(γ)
Εικόνα 48: Φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων ZnO της 4^{ης} σειράς, κατάταξη με βάση το χρόνο εναπόθεσης, α : 30min, β : 60min, γ : 120min.

Στο διάγραμμα 48β φαίνεται ότι το δείγμα των 10cm παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό αποδόμησης του στεαρικού οξέος κατά ~29% (69% για το δείγμα 5 και μόλις 40% για το δείγμα 2 για 30 λεπτά έκθεσης). Όταν όμως ο χρόνος εναπόθεσης αυξηθεί στα 120min (εικόνα 48γ), υπάρχει πάλι αναστροφή των δεδομένων, δηλαδή το δείγμα των 5cm παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό αποδόμησης του στεαρικού οξέος στα 30min έκθεσης, 68% έναντι 49%, αντίστοιχα. Η εναλλαγή αυτή οφείλεται πιθανώς στο γεγονός ότι, ενώ τα δείγματα των 5cm παρουσιάζουν σαφώς καλύτερη κρυσταλλικότητα και μικρότερο γενικά ενεργειακό χάσμα, εκείνα των 10cm εμφανίζουν μικρότερα μεγέθη νανοδομών και κατά συνέπεια μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας / όγκου. Από τις παραμέτρους αυτές εξαρτάται τελικά ποιο δείγμα παρουσιάζει καλύτερα ποσοστά αποδόμησης του στεαρικού οξέος, δηλ. καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση.

3.5 Αναφορές

- [1] A.N. Banerjee, C.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay, H. Minoura, “Low temperature deposition of ZnO thin films on PET and Glass substrates by dc-sputtering technique”, Thin Solid Film 496 (2006) 112-116.
- [2] JCPDS Powder Diffraction File card No 05-0664, JCPDS card file No. 36-1451.
- [3] Mills et al. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 187 (2007) 370.
- [4] H. McMurdie, M. Morris, E. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, L. Ettlinger, C. Hubbard, Power Diffraction, Volume 1, Page 76 (1986).

Εναπόθεση λεπτών υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου ($Zn_{1-x}Al_xO$) και μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης στεαρικού οξέος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική δράση λεπτών υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου ($Zn_{1-x}Al_xO$, $x= 0, 1, 3, 5\%$ κ.β.) που εναποτέθηκαν με δύο χημικές τεχνικές εναπόθεσης ως προς την αποδόμηση του στεαρικού οξέος. Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόστηκαν οι τεχνικές κολλοειδούς-γέλης (sol-gel) και πυρόλυσης-ψεκασμού με υπερήχους (ultrasonic spray pyrolysis). Εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων της εναπόθεσης, όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος εναπόθεσης, η απόσταση υποστρώματος / ακροφύσιου, η φύση του πρόδρομου διαλύματος και η παρουσία προσμίξεων Al σε διαφορετική % κ.β. σύσταση, στη φωτοκαταλυτική δράση των λεπτών υμενίων $Zn_{1-x}Al_xO$. Πραγματοποιήθηκε έλεγχος της κρυσταλλικής δομής, της μορφολογίας και του ενεργειακού χάσματος των λεπτών υμενίων $Zn_{1-x}Al_xO$, καθώς και συσχετισμός των φυσικών ιδιοτήτων τους με τη φωτοκαταλυτική τους δράση ως προς την αποδόμηση του στεαρικού οξέος.

Η φωτοκαταλυτική δράση των λεπτών υμενίων $Zn_{1-x}Al_xO$ μελετήθηκε ως προς την αποδόμηση του στεαρικού οξέος διότι η ένωση αυτή χαρακτηρίζει μια μεγάλη κατηγορία ρύπων, τις πτητικές οργανικές ενώσεις, που επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα και επικάθονται στις εξωτερικές, αλλά και τις εσωτερικές, επιφάνειες των υαλοπινάκων. Ο έλεγχος της φωτοκαταλυτικής δράσης των λεπτών υμενίων $Zn_{1-x}Al_xO$ πραγματοποιήθηκε σε θάλαμο τεχνητού φωτισμού με τη χρήση λαμπτήρα υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-A, 365nm).

Εναποτέθηκαν συνολικά τέσσερις σειρές δειγμάτων $Zn_{1-x}Al_xO$: Στην πρώτη σειρά εναποτέθηκαν δείγματα «καθαρού» ZnO με τη μέθοδο κολλοειδούς-γέλης, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία εναπόθεσης (450° και $600^\circ C$) και το πάχος των υμενίων. Στη δεύτερη σειρά εναποτέθηκαν, πάλι με την τεχνική κολλοειδούς-γέλης, δείγματα $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x= 1, 3, 5\%$ κ.β.) μεταβάλλοντας την % κ.β. περιεκτικότητα σε Al καθώς και το πάχος των υμενίων. Στην τρίτη σειρά κατασκευάστηκαν δείγματα «καθαρού» ZnO από αλκοολικά πρόδρομα διαλύματα με τη μέθοδο πυρόλυσης-ψεκασμού με υπερήχους μεταβάλλοντας το χρόνο εναπόθεσης. Τέλος, στην τέταρτη και τελευταία σειρά παρασκευάστηκαν δείγματα «καθαρού» ZnO από υδατικά πρόδρομα διαλύματα με τη μέθοδο πυρόλυσης-ψεκασμού με υπερήχους, μεταβάλλοντας επίσης το χρόνο εναπόθεσης.

Η μελέτη των σειρών αυτών οδήγησε σε σημαντικά συμπεράσματα: Τα υμένια ZnO που έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο κολλοειδούς-γέλης παρουσιάζουν καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση αν η θερμοκρασία ανόπτησής τους είναι $450^\circ C$ αντί για $600^\circ C$. Επίσης, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων, δηλαδή το πάχος του υμενίου, διατηρώντας τη θερμοκρασία ανόπτησης σταθερή, αυξάνεται και η φωτοκαταλυτική δράση

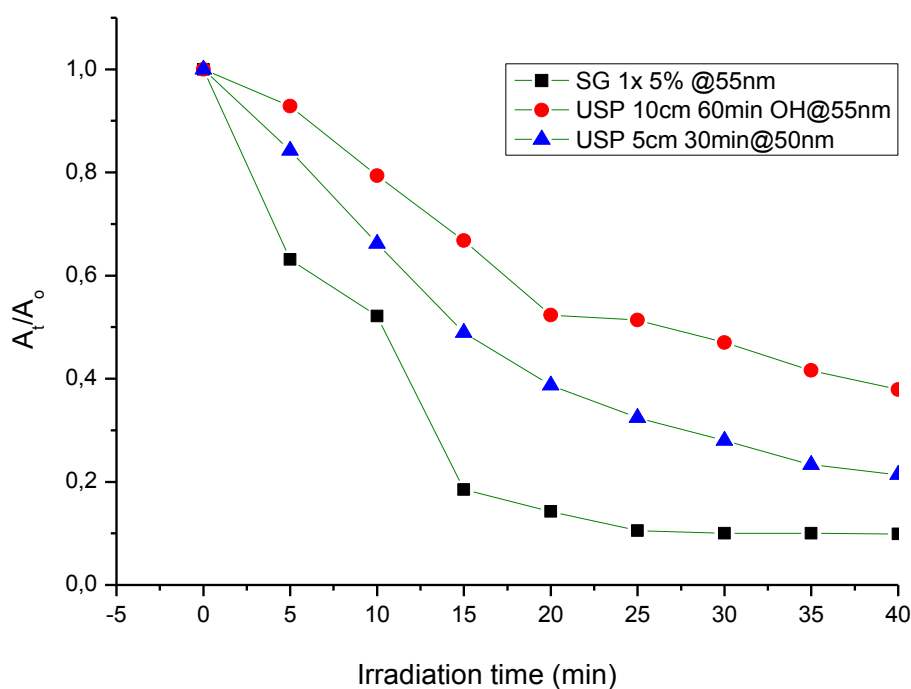
των υμενίων ZnO. Το μεγαλύτερο ποσοστό αποδόμησης του στεαρικού οξέος εμφανίζεται για το δείγμα ZnO των 450° C (82% σε 30 λεπτά έκθεσης σε ακτινοβολία UV-A) που αποτελείται από τρία στρώματα (πάχος 80nm). Αυτό συμβαίνει διότι πρόκειται για ένα κρυσταλλικό δείγμα, που παρουσιάζει μικρότερο μέγεθος κόκκου καθώς επίσης και ενεργειακό χάσμα από το δείγμα 6X στους 450° C, αλλά και από τα αντίστοιχα δείγματα 3X και 6X στους 600° C.

Όταν στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO εισαχθεί Al αντικαθιστώντας άτομα Zn, η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων βελτιώνεται. Την καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση παρουσιάζει το δείγμα Zn_{0.95}Al_{0.05}O 1X με ποσοστό αποδόμησης του στεαρικού οξέος ~90% σε 30 λεπτά έκθεσης στην τεχνητή υπεριώδη UV-A ακτινοβολία. Γενικότερα, τα δείγματα Zn_{1-x}Al_xO (x= 1, 3, 5% κ.β.) παρουσιάζουν καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση από τα αντίστοιχα δείγματα ZnO. Αυτό ισχύει διότι τα δείγματα με προσμίξεις Al παρουσιάζουν μικρότερο μέγεθος κόκκου από τα αντίστοιχα «μητρικά» δείγματα. Τα δείγματα Zn_{0.95}Al_{0.05}O 1, 3, 6X εμφανίζουν αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα Zn_{1-x}Al_xO διότι παρουσιάζουν καλή κρυσταλλικότητα ακόμη και για ένα στρώμα εναπόθεσης, μικρό μέγεθος κόκκου (22nm για το δείγμα 3X) και εν' γενεί χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα (3.25eV για το δείγμα 1X).

Τα δείγματα ZnO που παρασκευάστηκαν με την τεχνική πυρόλυσης-ψεκασμού με υπερήχους από πρόδρομα αλκοολικά διαλύματα παρουσιάζουν διαφορετική φωτοκαταλυτική δράση ανάλογα με την απόσταση ανάμεσα στο ακροφύσιο ψεκασμού και το υπόστρωμα. Αναλυτικότερα, τα δείγματα που εναποτέθηκαν σε μια απόσταση ακροφύσιου-υποστρώματος 5cm εμφανίζουν καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση ως προς την αποδόμηση του στεαρικού οξέος σε σχέση με εκείνα που εναποτέθηκαν σε μια απόσταση ακροφύσιου-υποστρώματος 10cm. Για παράδειγμα, για 30 λεπτά έκθεσης στη UV-A ακτινοβολία, τα δείγματα με χρόνο εναπόθεσης 30 λεπτά παρουσιάζουν 72% και 56% ποσοστό αποδόμησης του στεαρικού οξέος για απόσταση 5cm και 10cm, αντίστοιχα. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται πιθανώς στο γεγονός ότι τα δείγματα των 5cm παρουσιάζουν αφενός καλύτερη κρυσταλλικότητα, αφετέρου στην επιφάνειά τους αναπτύσσονται νανοράβδοι ZnO διαμέτρου μόλις ~20nm.

Για τα δείγματα ZnO που εναποτέθηκαν με την τεχνική πυρόλυσης-ψεκασμού με υπερήχους από πρόδρομα υδατικά διαλύματα διαπιστώνουμε μια τάση μείωσης της φωτοκαταλυτικής δράσης καθώς αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης, υπό σταθερή απόσταση ακροφύσιου / υποστρώματος. Τα δείγματα των 5cm παρουσιάζουν καλύτερη κρυσταλλικότητα και μικρότερο γενικά ενεργειακό χάσμα, ενώ εκείνα των 10cm εμφανίζουν μικρότερα μεγέθη νανοδομών και κατά συνέπεια μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας / όγκου. Από τις παραμέτρους αυτές εξαρτάται τελικά ποιο δείγμα παρουσιάζει καλύτερα ποσοστά αποδόμησης του στεαρικού οξέος, δηλ. καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση.

Θεωρώντας, τέλος, ένα σταθερό πάχος (50-55nm) για τα υμένια $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x=0, 1, 3, 5\%$ κ.β.) που έχουν εναποτεθεί με τις τεχνικές κολλοειδούς-γέλης και πυρόλυσης-ψεκασμού με υπερήχους, διαπιστώνουμε ότι την καλύτερη φωτοκατάλυση δράση παρουσιάζει το δείγμα 1X $Zn_{0.95}Al_{0.05}O$ (πάχος 55nm) που παρασκευάστηκε με την τεχνική κολλοειδούς-γέλης και εμφανίζει ~90% αποδόμηση του στεαρικού οξέος σε 30 λεπτά έκθεσης στην UV-A ακτινοβολία (εικόνα 1). Τα δείγματα που έχουν εναποτεθεί με την τεχνική πυρόλυσης-ψεκασμού με υπερήχους επιδεικνύουν ποσοστά 53% (δείγμα από πρόδρομο μεθανολικό διάλυμα με πάχος 55nm, απόσταση ακροφύσιου / υποστρώματος 10cm, χρόνος εναπόθεσης 60min) και 72% (δείγμα από πρόδρομο υδατικό διάλυμα με πάχος 50nm, απόσταση ακροφύσιου / υποστρώματος 5cm, χρόνος εναπόθεσης 30min) αποδόμησης του στεαρικού οξέος, αντίστοιχα.



Εικόνα 1: Φωτοκαταλυτική δράση δειγμάτων ZnO , πάχους 50-55nm, με τις τεχνικές εναπόθεσης USP και sol gel

Η διαφορά που παρουσιάζεται στη φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x=0, 1, 3, 5\%$ κ.β.) με το ίδιο πάχος είναι σημαντική και οφείλεται πιθανώς στο μικρότερο μέγεθος κόκκων και κατά συνέπεια στο μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας/όγκου που έχουν τα δείγματα $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x=1, 3, 5\%$ κ.β.) τα οποία έχουν παρασκευαστεί με την τεχνική κολλοειδούς-γέλης σε σχέση με τα δείγματα ZnO που έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο της πυρόλυσης-ψεκασμού με υπερήχους.