

Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (Ι.Τ.Ε.)

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ g-C₃N₄ ΩΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ

Σπυρίδων Κοκκοτός

(AM 5247)

Ηράκλειο, Οκτώβριος 2023



_____ (1)

Τριμελής εξεταστική επιτροπή:	Ελευθέριος Ηλιόπουλος Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Επιβλέπων)
	Βασίλειος Μπίνας Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
	Αργυρή Κλίνη Ειδικός Λειτουργικός Επιστήμονας, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (ΙΗΔΛ), Ιδρύμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ)

Επιβλέπων Ερευνητής: Αργυρή Κλίνη

{ 2 }

<u>Ευχαριστίες</u>

Ευχαριστώ πολύ τον επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης, Ηλιόπουλο Ελευθέριο, τους Δρ. Κλίνη Αργυρώ και Δρ. Μπίνα Βασίλειο που αποτελούν την τριμελή επιτροπή αξιολόγηγσης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Η παρούσα διπλωματική εργασία διεξάχθηκε υπό την επίβλεψη της Δρ. Κλίνη Αργυρώ, στα εργαστήρια του Ινσιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (ΙΗΔΛ) στο Ι.Τ.Ε., την οποία ευχαριστώ θερμά για την υποστήριξη, την καθοδήγηση και τον χρόνο που αφιέρωσε ώστε η διπλωματική εργασία να φτάσει στο πέρας της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Μπίνα Βασίλειο που ανταποκρίθηκε θετικά στο ενδιαφέρον μου για απασχόληση σε διπλωματική εργασία, την συνεργασία του και για την σύστηση με την Δρ. Κλίνη Αργυρώ. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω και τον επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης, Ηλιόπουλο Ελευθέριο, για την ενασχόληση, αξιολόγηση και την παρουσία του στην κριτική επιτροπή της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς θα ήθελα να ευχαριστήσω επιπλέον την επίκουρη καθηγήτρια του Τμήματος της Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης, Βαμβακάκη Μαρία για την συνεργασία της στην διεξαγωγή της διπλωματικής εργασίας. Να μην παραλείψω να ευχαριστήσω την Δρ. Βασιλάκη Ευαγγελία για την συνεργασία της ως προς την κατασκευή των δειγμάτων που δοκιμάστηκαν στις πειραματικές μετρήσεις και τον κ. Παπαδάκη Στέφανο για την λήψη των φωτογραφιών των δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Κλίνη Αργυρώ όπου από την πρώτη στιγμή με καθοδήγησε, με υποστήριξε και με εκπαίδευσε για την εργασία της διπλωματικής εργασίας καθώς ενδιαφέρθηκε και εκτίμησε τις δυνατότητες μου.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Εγγλέζη Απόστολο και τον κ. Λαμπράκη Ιώαννη, τεχνικούς επιστήμονες στο ΙΤΕ που με βοήθησαν με θερμό ενδιαφέρον και φιλική διάθεση στην χρήση του απαραίτητου πειρματικού εξοπλισμού για την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου, όπου βρίσκονταν δίπλα μου σε όλο το διάστημα φοίτησης μου στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης. Χάρις της υποστήριξης τους με βοήθησαν να ολοκληρώσω το ταξίδι τωνσπουδών μου καθώς και να εξελιχθώ σαν άνθρωπος.

i

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ημιαγώγιμα υλικά συγκαταλέγονται στα σημαντικότερα υλικά της σύγχρονης τεχνολογίας και έχουν μελετηθεί εκτενώς για εφαρμογές στην τεχνολογία αισθητήρων. Η λειτουργία τους βασίζονται στις μεταβολές των ιδιοτήτων των υλικών παρουσία ενός εξωτερικού ερεθίσματος. Ο πιο διαδεδομένος τύπος ανιχνευτή είναι ο ηλεκτροχημικός, ο οποίος βασίζεται στις μεταβολές της αγωγιμότητας του υλικού όταν η επιφάνεια τους αλληλεπιδρά με τα μόρια του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται. Μειονεκτήματα αυτού του τύπου αισθητήρα αποτελεί αποτελεί η ανάγκη σύνδεσης, μέσω ηλεκτρικών επαφών, του αισθητήριου στοιχείου με το ηλεκτρικό κύκλωμα μετρήσεων, καθώς και η χρήση υψηλών θερμοκρασιών, οι οποίες κυμαίνονται από 200-400 °C.

Αντιθέτως, οι οπτικοί αισθητήρες αερίων, οι οποίοι στηρίζονται στη μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων των υλικών (transmittance, reflectance,photoluminescence), αποτελεί μια ευέλικτη εναλλακτική για την ανίχνευση χημικών ουσιών, η οποία όμως έχει αξιοποιηθεί σε πολύ μικρή κλίμακα. Οι μεταβολές των οπτικών ιδιοτήτων είναι παρατηρήσιμες σε θερμοκρασία δωματίου, δεν απαιτείται σύνδεση με ηλεκτρικά κυκλώματα. Τα πλεονεκτήματα αυτά καθώς και η δυνατότητα εξ αποστάσεως λειτουργίας σε εύφλεκτο περιβάλλον με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία καθιστούν τους οπτικούς αισθητήρες πολύ υποσχόμενες διατάξεις. Τα υλικά που έχουν μελετηθεί ως οπτικοί αισθητήρες αερίων είναι τα ZnO, TiO₂, CuO, SnO₂.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η φωτοφωταύγεια (Photoluminescence-PL) του υλικού g-C₃N₄ως παράμετρος ανίχνευσης αερίων. Για τη μελέτη του φαινομένου, καταγράφεται η φωτοφωταύγεια από διαφορετικά δείγματα του υλικού, το οποίο εκτίθεται σε κύκλους έκθεσης σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και κενού.

Αναφορικά με τα δείγματα μελέτης, παρασκευάστηκαν νανοσωματίδια από ουρία και $(g-C_3N_4-U)$ και από μελαμίνη $(g-C_3N_4-M)$. Το δείγμα υβρίδιου $g-C_3N_4/$ πολυμερούς παρασκευάστηκε από διασπορά νανοσωματιδίων $g-C_3N_4-M$ σε μήτρα από πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο PDMS (polydimethylsiloxane) σε περιεκτικότητα 30 % w/w $g-C_3N_4-M$ ($g-C_3N_4-M/PDMS$).

Η οπτική διέγερση του ημιαγωγού πραγματοποιήθηκε με παλμικό λέιζερ υπεριώδους εκπομπής (KrF excimer laser, λ_{ex} = 248 nm, τ = 15ns και τρίτη αρμονική Nd:YAG laser, λ_{ex} = 355 nm, τ = 8ns), εντός οπτικού θαλάμου που επιτρέπει την εισαγωγή και απομάκρυνση αερίων. Η μελέτη της δυνατότητας ανίχνευσης βασίστηκε στην μελέτη των φασματικών χαρακτηριστικών της εκπεμπόμενης φωταύγειας (ένταση και μήκος κύματος εκπομπής) σε διάφορες τιμές πυκνότητας ενέργειας διέγερσης.

Η εργασία χωρίζεται σε τέσσερις ενότητες :

- Στο ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες και εφαρμογές του υλικού g-C₃N₄.
- Στο ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 παρουσιάζεται ο τρόπος παρασκευής των δειγμάτων και οι τεχνικές χαρακτηρισμού του υλικού (Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης,

ii

περιθλασιμετρία ακτινών Χ, φασματοσκοπία υπέρυθρου, φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού φωτός).

- Στο ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 περιέχει την πληροφορία από τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα καταγράφεται η μορφολογία των δειγμάτων (SEM), αναλύεται η κρυσταλλική δομή των δειγμάτων (XRD), μελετάται η φασματοσκοπία των δειγμάτων στο υπέρυθρο (ATR- FTIR) και στο υπεριώδες- ορατό φως (UV- VIS). Τέλος καταγράφονται και μελετούνται τα φάσματα φθορισμού των δειγμάτων για διάφορες τιμές πυκνότητας ενέργειας της δέσμης laser για μήκη κύματος διέγερσης στα 355 και στα 248 nm.
- Στο ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 καταγράφονται και αναλύονται οι συνθήκες διέγερσης για βέλτιστη απόκριση και παρουσιάζεται η μελέτη των φασματικών χαρακτηριστικών για τα δείγματα g- C₃N₄-M και g-C₃N₄-U σε αέρα (1000 mbar, ~21% O₂) και σε κενό (0.9 mbar, ~0% O₂) κατόπιν στατικής και δυναμικής καταγραφή των φασμάτων φωταύγειας. Συγκρίνονται επίσης τα δύο δείγματα ως προς τις ιδιότητες ανίχνευσης και τέλος καταγράφονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις πειραματικές μετρήσεις.

ΕΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 1.1 : Δομές C₃N₄

Εικόνα 1.2 : Δομή ενός φύλλου g-C₃N₄

Εικόνα 1.3 : Δομές μονάδων s- τριαζίνης και τρι- s- τριαζίνης.

Εικόνα 1.4 : Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του g- C₃N₄

Εικόνα 1.5 : Σχηματική αναπαράσταση διέγερσης ηλεκτρονίου σε ημιαγωγό άμεσου και έμμεσου ενεργειακού χάσματος.

Εικόνα 1.6 : Φάσμα φωταύγειας σε θερμοκρασία δωματίου για προϊόντα g- C₃N₄ από την θέρμανση μελαμίνης σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Εικόνα 1.7 : Παρασκευή g- C₃N₄

Εικόνα 2.1 : Σχηματική αναπαράσταση του Νόμου του Bragg

Εικόνα 2.2 : Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης καταγραφής φωτοφωταύγειας.

Εικόνα 3.1 : Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του συμπαγές δείγματος νανοσωματιδίων g-C₃N₄-M.

Εικόνα 3.2 : Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του συμπαγές δείγματος νανοσωματιδίων g-C₃N₄-U.

Εικόνα 3.3 : Διάγραμμα ακτίνων-Χ δείγματος g- C₃N₄-M.

Εικόνα 3.4 : Διάγραμμα ακτίνων-Χ δείγματος g- C_3N_4 - U.

Εικόνα 3.5 : Φάσμα ATR- FTIR δείγματος g- C_3N_4 - M.

Εικόνα 3.6 : Φάσμα ATR- FTIR δείγματος g- C_3N_4 - U.

Εικόνα 3.7 : Φάσμα ανακλαστικότητας στο δείγμα g- C_3N_4 - M.

Εικόνα 3.8 : Φάσμα ανακλαστικότητας στο δείγμα g- C₃N₄- U.

Εικόνα 3.9 : Φάσματα εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας (PL) για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ενέργειας κατόπιν διέγερσης δείγματος νανοσωματιδίων g-C₃N₄-M/ PDMS, σε θερμοκρασία δωματίου και περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα, με δέσμη Nd:YAG laser (355 nm) και επιφάνεια διέγερσης 7 mm².

Εικόνα 3.10 : Φασματική θέση (λ_{max}) εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας, ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση δείγματος g- C₃N₄/PDMS με δέσμη Nd:YAG (355 nm) laser σε επιφάνεια διέγερσης ~ 7 mm² και θερμοκρασία δωματίου.

Εικόνα 3.11 : Ένταση εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας, ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση δείγματος g- C₃N₄/PDMS με δέσμη Nd:YAG laser (355 nm) σε επιφάνεια διέγερσης ~ 7 mm² και θερμοκρασία δωματίου.

Εικόνα 3.12 : Φασματικό εύρος (FWHM) εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας, ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση δείγματος g- C₃N₄/PDMS με δέσμη Nd:YAG laser (355 nm) σε επιφάνεια διέγερσης ~ 7 mm² και θερμοκρασία δωματίου

Εικόνα 3.13 : Φάσματα εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας (PL) για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ενέργειας κατόπιν διέγερσης δείγματος νανοσωματιδίων g-C₃N₄-M/ PDMS, σε θερμοκρασία δωματίου και περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα, με δέσμη KrF excimer laser (248 nm) και επιφάνεια διέγερσης 7 mm²

Εικόνα 3.14 : Φασματική θέση (λ_{max}) εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας, ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση δείγματος g- C₃N₄/PDMS με δέσμη KrF excimer laser (248 nm) σε επιφάνεια διέγερσης ~ 7 mm² και θερμοκρασία δωματίου.

Εικόνα 3.15 : Ένταση εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας, ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση δείγματος g- C₃N₄/PDMS με δέσμη KrF excimer laser (248 nm) σε επιφάνεια διέγερσης ~ 7 mm² και θερμοκρασία δωματίου.

Εικόνα 3.16 : Φασματικό εύρος (FWHM) εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας, ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση δείγματος g- C₃N₄/PDMS με δέσμη KrF excimer laser (248 nm) σε επιφάνεια διέγερσης ~ 7 mm² και θερμοκρασία δωματίου.

Εικόνα 4.1 : Φάσμα φωτοφωταύγειας δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε θερμοκρασία δωματίου, κατά την έκθεση σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης (μαύρη γραμμή) και κενού (κόκκινη γραμμή) (λ_{exc}= 355nm και F_{exc}= 3.87 mJ/cm²).

Εικόνα 4.2 Ενταση εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας και απόκριση κατά την διαδοχική έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και κενού (λ_{ex} = 355 nm, F_{ex}=10.26 mJ/cm²).

Εικόνα 4.3 : Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) (λ_{ex} = 355 nm, F_{ex} =1.8 mJ/cm²).

Εικόνα 4.4 : Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) (λ_{ex} = 355 nm, F_{ex}=5.4mJ/cm²).

Εικόνα 4.5 : Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) (λ_{ex} = 355 nm, F_{ex}=9.4 mJ/cm²).

Εικόνα 4.6 : Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε κύκλους ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) (λ_{ex} = 355 nm, F_{ex} =1.9 mJ/cm²).

Εικόνα 4.7 :Φάσμα φωτοφωταύγειας δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε θερμοκρασία δωματίου, κατά την έκθεση σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης (κόκκινη γραμμή) και κενού (μαύρη γραμμή) (λ_{exc}= 248 nm και F_{exc}= 9.96 mJ/cm²).

Εικόνα 4.8: Ένταση εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας και απόκριση δείγματος g-C₃N₄-M/PDMS κατά την έκθεση σε ατμοσφαιρικό αέρα και κενό (λ_{ex}= 248nm, F_{ex}= 0.34 mJ/cm²).

Εικόνα 4.9: Ένταση εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας και απόκριση δείγματος g-C₃N₄-M/PDMS κατά την έκθεση σε ατμοσφαιρικό αέρα και κενό (λ_{ex}= 248nm, F_{ex}= 1.08 mJ/cm²).

Εικόνα 4.10 : Ένταση εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας και απόκριση δείγματος g-C₃N₄-M/PDMS κατά την έκθεση σε ατμοσφαιρικό αέρα και κενό (λ_{ex}= 248 nm, F_{ex}= 5.50 mJ/cm²).

Εικόνα 4.11 : Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) (λ_{ex} = 248 nm, F_{ex}= 2.0 mJ/cm²).

Εικόνα 4.12 :Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) (λ_{ex}= 248 nm, F_{ex}= 5.3 mJ/cm²).

Εικόνα 4.13 : Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}= 10 mJ/cm²(λ_{ex}= 248 nm).

*Εικόνα 4.14 :*Φάσμα φωτοφωταύγειας δείγματος g-C₃N₄-U σε θερμοκρασία δωματίου, κατά την έκθεση σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης (μαύρη γραμμή) και κενού (κόκκινη γραμμή) (λ_{exc}= 248 nm και F_{exc}= 10 mJ/cm²).

Εικόνα 4.15 : Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex} =0.1 mJ/cm²(λ_{ex} = 248 nm).

Εικόνα 4.16 : Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex} =1.1 mJ/cm²(λ_{ex} = 248 nm).

Εικόνα 4.17 : Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}=10.0 mJ/cm² (λ_{ex}= 248 nm).

Εικόνα 4.18 : Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-M σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex} =19.9 mJ/cm²(λ_{ex} = 248 nm.)

Εικόνα 4.19 : Εκατοστιαία μεταβολή του ολοκληρώματος της έντασης εκπομπής φωταύγειας (% ΔΙ) συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας διέγερσης (F_{exc}), κατά την έκθεση δείγμα g- C₃N₄- M σε κύκλους ατμοσφαιρικού αέρα-κενού (λ_{exc}= 248 nm).

Εικόνα 4.20 : Μήκος κύματος μέγιστης εκπομπής συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας (F_{exc}), κατά την έκθεση δείγμα g- C₃N₄- M σε κύκλους ατμοσφαιρικού αέρα-κενού (λ_{exc}= 248 nm).

Εικόνα 4.21 : Φάσμα φωτοφωταύγειας δείγματος g-C₃N₄-U σε θερμοκρασία δωματίου, κατά την έκθεση σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης (μαύρη γραμμή) και κενού (κόκκινη γραμμή) (λ_{exc} = 248 nm και F_{exc}= 21.3 mJ/cm²).

Εικόνα 4.22 : Βελτιστοποιημένη διάταξη κατά την απορρόφηση των μορίων οξυγόνου στην

επιφάνεια του g-C₃N₄(οι μπλε, γκρι και κόκκινες σφαίρες παριστάνουν τα άτομα αζώτου,

άνθρακα και οξυγόνου). [REF].

Εικόνα 4.23 : Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-U σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex} =1.1mJ/cm²(λ_{ex} = 248 nm).

Εικόνα 4.24 : Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-Uσε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}=1.1mJ/cm²(λ_{ex}= 248 nm).

Εικόνα 4.25 : Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-Uσε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex} =10.0 mJ/cm²(λ_{ex} = 248 nm).

Εικόνα 4.26 : Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-Uσε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex} =21.3 mJ/cm²(λ_{ex} = 248 nm).

Εικόνα 4.27 : Εκατοστιαία μεταβολή του ολοκληρώματος της έντασης εκπομπής φωταύγειας (% ΔΙ) συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας διέγερσης (F_{exc}), κατά την έκθεση δείγμα g- C₃N₄-U σε κύκλους ατμοσφαιρικού αέρα-κενού (λ_{exc}= 248 nm).

Εικόνα 4.28: Φασματικό μέγιστο ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-U σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού

(γκρι περιοχές) για F_{ex} =1 .1 mJ/cm² (λ_{ex} = 248 nm).

Εικόνα 4.29 : Φασματικό μέγιστο ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-U σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex} = 10 mJ/cm² (λ_{ex} = 248 nm).

Εικόνα 4.30 : Φασματικό μέγιστο ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-U σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex} = 21.3 mJ/cm² (λ_{ex}= 248 nm).

Εικόνα 4.31 : Μήκος κύματος μέγιστης εκπομπής συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας (F_{exc}), κατά την έκθεση δείγμα g- C₃N₄- Uσε κύκλους ατμοσφαιρικού αέρα-κενού (λ_{exc} = 248 nm).

Εικόνα 4.32 : Διάγραμμα απόκρισης- πυκνότητα ενέργειας για τον 1° κύκλο για τα δείγματα g- C₃N₄ – M και g- C₃N₄- U με μήκος κύματος διεγείρουσας ακτινοβολίας στα 248 nm.

Εικόνα 4.33 : Διάγραμμα μήκους κύματος μέγιστης εκπομπής- πυκνότητας ενέργειας για τα δείγματαg- C₃N₄ – M και g- C₃N₄- U με μήκος κύματος διεγείρουσας ακτινοβολίας στα 248 nm.

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 2.1 : Μετρούμενη τάση και προσδιορισμός της ενέργειας και της πυκνότητας ενέργειας στο δείγμα μήκος κύματος διέγερσης στα 355 nm.

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά εκπομπής φωτοφωταύγειας για διάφορες τιμές πυκνότητας ενέργειας δείγματος g- C₃N₄- M/PDMS κατόπιν διέγερσης με δέσμη Nd:YAGlaser (355 nm).

Πίνακας 3.2 : Χαρακτηριστικά εκπομπής φωτοφωταύγειας για διάφορες τιμές πυκνότητας ενέργειας δείγματοςg-C₃N₄- M/PDMS κατόπιν διέγερσης με δέσμη KrF excimer laser(248 nm).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 ΝΙΤΡΙΔΙΟ ΤΟΥ ΆΝΘΡΑΚΑ ΤΥΠΟΥ ΓΡΑΦΕΝΕΙΟΥ (g- C₃N₄) : ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	1
1.1.1 Γεωμετρική δομή	1
1.1.2 Ηλεκτρονιακή δομή	2
1.1.3 Οπτικές ιδιότητες	3
1.1.4 g- C₃N₄ : Μέθοδος παρασκευής	4
1.1.5 g- C ₃ N ₄ : Εφαρμογές	5
1.2 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	6
2.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ	6
2.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ	6
2.2.1 Ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	6
2.2.2 Περιθλασιμετρία ακτινών Χ (XRD)	7
2.2.4 Φασματοσκοπία υπεριώδους- ορατού φωτός (UV- VIS)	9
2.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ	9
2.3.1 Πειραματική διάταξη καταγραφής φασμάτων φωτοφωταύγειας	9
2.3.2 Μέτρηση πυκνότητας ενέργειας διέγερσης	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ g- C ₃ N ₄ KAI ΥΒΡΙΔΙΩΝ g- C ₃ N ₄ - M/PDMS	13
3.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ (SEM)	13
3.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ (XRD)	14
3.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤR- FTIR	16
3.4 ΟΠΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΩΝ g- C₃Ν₄-M/PDMS	17
3.4.1 Φασματοσκοπία UV- VIS	17
3.4.2 Φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας	18

4.1 ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΗ ΑΠΟΚΡΙΣΗ	24
4.1.1 Διέγερση g- C₃N₄- M/PDMS με ακτινοβολία 355 nm	24
4.1.2 Διέγερση g- C₃N₄- M/PDMS με ακτινοβολία 248 nm	28
4.2 ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ g- C ₃ N ₄ - M KAI g- C ₃ N ₄ - U	32
4.2.1 g- C ₃ N ₄ - M	32
4.2.2 g- C ₃ N ₄ - U	36
4.2.3 Σύγκριση g- C ₃ N ₄ - Μ και g- C ₃ N ₄ - U	43
4.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	44
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΝΙΤΡΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΥΠΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ (g-C₃N₄): ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το υλικό g- C₃N₄ είναι ημιαγώγιμο 2D υλικό έμμεσου ενεργειακού χάσματος και ενεργειακό χάσμα ίσο με 2.7 eV. Αποτελεί μία από τις φάσεις του νιτριδίου του άνθρακα C₃N₄ (alpha, beta, cubic, κ.α.), οι οποίες παρουσιάζονται στην εικόνα 1.1.



Εικ. 1.1 Δομές C₃N₄[1]

Λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του και σε συνδυασμό με το πλήθος των εφαρμογών του, τα τελευταία χρόνια έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης σε επίπεδο σύνθεσης και εφαρμογών. Tog-C₃N₄ ως υλικό διαθέτει σημαντικές ηλεκτροχημικές ιδιότητες, επιτρέπει την έντονη εκπομπή φωτός σε θερμοκρασία δωματίου, υψηλή θερμική και μηχανική σταθερότητα, βιοσυμβατότητα, ενώ ταυτόχρονα είναι μη- τοξικό και συντίθεται με απλό και οικονομικό τρόπο από πρώτες ύλες φυσικής προέλευσης πλούσιες σε άζωτο[2].

1.1.1 Γεωμετρική δομή

Η δομή φύλλου g- C3N4 παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα 1.2.

Η δομή ενός φύλλου g- C₃N₄ είναι όμοια με αυτήν του γραφενίου. Συνίσταται από τις θεμελιώδεις δομές s- τριαζίνης ή τρι- s- τριαζίνης (επταζίνης) (Εικ. 1.2), στις οποίες άτομα άνθρακα συνδέονται με άτομα αζώτου και σχηματίζουν ένα αρωματικό δακτύλιο. Η δομή τρι-s-τριαζίνης ενεργειακά είναι περισσότερο σταθερή, καθώς και έχει μηκεντροσυμμετρικές τριγωνικές οπές στην δομή του.

1



Εικ. 1.2 Δομή ενός φύλλου g-C₃N₄



Εικ. 1.3 Δομές μονάδων s- τριαζίνης και τρι- s- τριαζίνης. Στην περίπτωση του g- C_3N_4 , ισχύει R = NH₂, H₂N, NH

1.1.2 Ηλεκτρονιακή δομή

Ποικίλες θεωρητικές μελέτες έχουν διεξαχθεί με σκοπό τον προσδιορισμό των ηλεκτρονικών ζωνών των δομών του g- C₃N₄.

Στην εικόνα 1.4 παρουσιάζεται η δομή ζωνών του g- C_3N_4 . Η ενεργειακή περιοχή στην οποία δεν υπάρχει κανένας κλάδος αντιστοιχεί στο χάσμα του ημιαγωγού (Eg), ενώ οι κλάδοι πάνω και κάτω απ' αυτό, συνθέτουν τη ζώνη αγωγιμότητας (ZA) και τη ζώνη σθένους (ZΣ), αντίστοιχα. Το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας βρίσκονται σε διαφορετικό σημείο, υποδεικνύοντας ότι το g- C_3N_4 είναι ένας ημιαγωγός εμμέσου ενεργειακού χάσματος. Η τιμή του ενεργειακού χάσματος που προκύπτει είναι 2.7eV.



Εικ. 1.4 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του g- C₃N₄[3].

1.1.3 Οπτικές ιδιότητες

Οι οπτικές ιδιότητες ενός υλικού αποτελούν συνέπεια της ηλεκτρονιακής του δομής. Για τους ημιαγωγούς το εύρος του ενεργειακού χάσματος καθορίζει την περιοχή μηκών κύματος απορρόφησης αλλά και της εκπομπής φωτονίων.

Σε ένα αδιατάραχτο σύστημα σε θερμοκρασία απόλυτου μηδενός, τα ηλεκτρόνια e⁻ του ημιαγωγού βρίσκονται στην ΖΣ. Η μετακίνηση των ηλεκτρονίων σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, συνήθως γίνεται με οπτική διέγερση.

Όταν ένα e⁻ μετατοπιστεί στην ZA, αφήνει στην ZΣ μια κενή θέση, η οποία ονομάζεται οπή h⁺. Η θετικά φορτισμένη οπή μπορεί να καλυφθεί μέσω ενός άλλου ηλεκτρονίου της ζώνης σθένους, ενώ αυτή κινείται ελεύθερα εντός της ζώνης σθένους. Έτσι, τα ηλεκτρόνια και οι οπές συμβάλλουν στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού.

Σε ημιαγωγό άμεσου χάσματος (το ελάχιστο της ΖΑ με το μέγιστο της ΖΣ εμφανίζονται στην ίδια τιμή του κυματικού διανύσματος k) η διέγερση γίνεται με απορρόφηση φωτονίων με ελάχιστο ποσό ενέργειας ίσο με το ενεργειακό χάσμα Eg (Εικ. 1.5 α).

Σε ημιαγωγό με έμμεσο ενεργειακό χάσμα (το ελάχιστο της ΖΑ με το μέγιστο της ΖΣ βρίσκονται σε διαφορετικό κυματάνυσμα) η διέγερση ηλεκτρονίου απαιτεί αλλαγή στο k που επιτυγχάνεται με τη συμμετοχή ενός φωνονίου (Εικ. 1.5 β).



Εικ. 1.5Σχηματική αναπαράσταση διέγερσης ηλεκτρονίου σε ημιαγωγό άμεσου και έμμεσου ενεργειακού χάσματος.

Από την κατάσταση αυτή πραγματοποιείται μία γρήγορη μη ακτινοβολική αποδιέγερση, μέσω αλληλεπιδράσεων με το κρυσταλλικό πλέγμα (ταλαντώσεις πλέγματος, παραγωγή φωνονίων) στην χαμηλότερη διαθέσιμη κατάσταση της ζώνης αγωγιμότητας, από την οποία πραγματοποιείται αποδιέγερση προς την ζώνη σθένους μέσω της εκπομπής φωτός. Η τελευταία αυτή διαδικασία ονομάζεται φθορισμός (fluorescence) ή φωτοφωταύγεια (photoluminescence).

To g-C₃N₄ εμφανίζει έντονη φωτοφωταύγεια στην περιοχή 400-500 nm, με το φασματικό μέγιστο (λ_{max}) να εξαρτάται από την μέθοδο και τις συνθήκες σύνθεσης του[4].



Εικ. 1.6 Φάσμα φωταύγειας σε θερμοκρασία δωματίου για προϊόντα g- C₃N₄ από την θέρμανση μελαμίνης σε διαφορετικές θερμοκρασίες [4].

1.1.4 g- C₃N₄: Μέθοδος παρασκευής

Το υλικό παρασκευάζεται από τον πολυμερισμό οργανικών ουσιών οι οποίες είναι πλούσιες σε άζωτο, όπως ουρία (CH₄N₂O), θειουρία (CH₄N₂S), μελαμίνη (C₃H₆N₆), κυαναμίδιο (CH₂N₂) κ.α. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες καθώς και οι απαιτούμενες θερμοκρασίες για την παρασκευή του g- C₃N₄, σύμφωνα με την πρόσφατη βιβλιογραφία [5].



Εικ. 1.7 Παρασκευή g- C₃N₄(5).

Ανάλογα με την πρώτη ύλη, τον χρόνο θέρμανσης και την τιμή της θερμοκρασίας της πρώτης ύλης, υπάρχουν μικρές διαφοροποιήσεις στην δομή και κατ' επέκταση στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υλικού g- C₃N₄[6].

1.1.5 <u>g- C₃N₄ : Εφαρμογές</u>

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το υλικό g-C₃N₄λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του, τον απλό και οικονομικό τρόπο παρασκευής, αλλά και την αφθονία στη φύση, εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σχετικά με τη χρήση του σε ποικιλία εφαρμογών, όπως στην φωτοκατάλυση και φωτοηλεκτρόκατάλυση, την παραγωγή υδρογόνου, την μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας και άλλους τομείς[7].

Μια πολλά υποσχόμενη εφαρμογή του υλικού είναι στην τεχνολογία των αισθητήρων. Ο έλεγχος των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του αποτελεί αντικείμενο συστηματικής μελέτης την τελευταία δεκαετία, με στόχο την ανίχνευση χημικών ουσιών. Σε αυτό το πλαίσιο, αισθητήρες g-C₃N₄ που βασίζονται στις μεταβολές της αγωγιμότητας του υλικού έχουν μελετηθεί για την ανίχνευση αερίων (NO₂[8], NH₃[9], H₂S[10]), ιόντων μετάλλων (Pb⁺² [11], Cu⁺² [12], Fe⁺² [13], Hg⁺² [13]) αλλά και βιολογικών υλικών (γλυκόζη [14], χοληστερίνη [15]).

Σοβαρό μειονέκτημα των αισθητήρων αυτού του τύπου, αποτελεί η ανάγκη σύνδεσης, μέσω ηλεκτρικών επαφών, του αισθητήριου στοιχείου με το ηλεκτρικό κύκλωμα μετρήσεων, καθώς και η χρήση υψηλών θερμοκρασιών (200-400 °C), για αποδοτικότερη λειτουργία, συνθήκη που αποτελεί εμπόδιο για εφαρμογές σε περιβάλλον με εύφλεκτα υλικά.

1.2 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η μελέτη της εκπομπής φωταύγειας (Photoluminescence-PL) από νανοδομές g-C₃N₄ και ειδικότερα η εξάρτηση των φασματικών χαρακτηριστικών (ένταση και μήκος κύματος εκπομπής) από την παρουσία οξυγόνου. Στόχος της μελέτης είναι διερεύνηση της χρήσης του υλικού για την ανάπτυξη διατάξεων οπτικών αισθητήρων που λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου.

Μελετήθηκε η συμπεριφορά της εκπομπής φωταύγειας από καθαρά νανοσωματίδια g-C₃N₄ προερχόμενα από μελαμίνη ή ουρία αλλά και από νανοσωματιδία g-C₃N₄ διεσπαρμένα σε οργανική πολυμερική μήτρα πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο PDMS (polydimethylsiloxane), παρουσία ατμόσφαιρας οξυγόνου κατόπιν διέγερσης με πηγές laser που εκπέμπουν στα 355 και 248 nm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

2.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ

Στις πειραματικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τρεις μορφές δειγμάτων και συγκεκριμένα :

- Καθαρό δείγμα g-C₃N₄ παρασκευασμένο από ουρία, CH_4N_2O : g-C₃N₄-U.
- Καθαρό δείγμα g-C₃N₄παρασκευασμένο από μελαμίνη, C₃H₄N₂ : g-C₃N₄-M
- Υβριδικό δείγμα g-C₃N₄/πολυμερούς (g-C₃N₄-M/PDMS) παρασκευασμένο από g-C₃N₄-M διασκορπισμένο σε μήτρα πολυμερούς PDMS με περιεκτικότητα 30% w/w.

Τα δείγματα g-C₃N₄-U και g- C₃N₄-M παρασκευάστηκαν από 4 g ουρίας ή μελαμίνης αντίστοιχα, σε μορφή σκόνης, η οποία θερμάνθηκε στους 550 °C με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min.

Για το χαρακτηρισμό και τη μελέτη των καθαρών δειγμάτων, g- C₃N₄- M και g- C₃N₄- U, το προϊόν συμπιέστηκε με ειδική πρέσα, ώστε το δείγμα να έχει μορφή δισκίου.

Για την παρασκευή του υβριδικού δείγματος g-C₃N₄-M/PDMS, η σκόνη g-C₃N₄-M διασκορπίστηκε στο πολυμερές PDMS (Sylgard 182, PartA) σε περιεκτικότητα 30 %w/w. Στο μείγμα προστέθηκε ο διασταυρωτής Sylgard 182, PartB σε αναλογία μάζας 1:10 ως προς το Sylgard 182, PartA. Τέλος, το μείγμα θερμάνθηκε σε θερμοκρασία 150 °C για 30 λεπτά.

Όλα τα δείγματα παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο Σύνθεσης Υλικών (Εύα Βασιλάκη, Μαρία Βαμβακάκη, τμήμα Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Κρήτης και ΙΗΔΛ-ΙΤΕ) στο, στο Ηράκλειο.

2.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ

2.2.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η αρχή λειτουργίας του SEM είναι συνοπτικά η ακόλουθη: ηλεκτρόνια παράγονται από την θέρμανση ενός μεταλλικού νήματος (συνήθως από βολφράμιο W) τα οποία επιταχύνονται υπό την επίδραση μιας διαφοράς δυναμικού. Η παραγόμενη με αυτόν τον τρόπο επιταχυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων, διέρχεται πρώτα από διαφράγματα τα οποία της προσδίδουν ομοιομορφία και στην συνέχεια από διάφορους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς οι οποίοι είναι σε θέση να εστιάσουν την δέσμη στο δείγμα. Η διάμετρος της δέσμης μπορεί να ρυθμιστεί μέσω των ηλεκτρομαγνητικών φακών, σε μέγεθος μερικών νανομέτρων (5-20 nm). Το όλο σύστημα βρίσκεται σε θάλαμο υπερ- υψηλού κενού, προς αποφυγή αλληλεπίδρασης της δέσμης με μόρια αέρα και επιτυγχάνεται με τον συνδυασμό περιστροφικής αντλίας και αντλίας διαχύσεως ή τουρμπο- μοριακής.

Η παραγόμενη δέσμη δεν είναι σταθερή ως προς το δείγμα, αλλά συνεχώς σαρώνει την επιφάνεια του, με την βοήθεια κατάλληλων πηνίων. Η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος είναι υπεύθυνη για τον σχηματισμό της εικόνας, μέσω του φαινομένου της παραγωγής δευτερογενών ηλεκτρονίων. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, συλλέγονται από κατάλληλο ανιχνευτή και μετατρέπονται σε φωτόνια τα οποία μετά από ενίσχυση προβάλλονται στην οθόνη. Η ασπρόμαυρη εικόνα που βλέπουμε είναι η αντίθεση που παράγεται από περιοχές με λιγότερα ή περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Μια περιοχή στην επιφάνεια του δείγματος η οποία παράγει περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια θα φαίνεται πιο φωτεινή σε σχέση με μια άλλη η οποία παράγει λιγότερα. Με τον τρόπο αυτό χαρτογραφείται η μορφολογία της επιφάνειας του στερεού και δημιουργείται η τρισδιάστατη εικόνα του. Οι παράγοντες που καθορίζουν το πόσα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται σε κάποιο σημείο εξαρτάται κυρίως από την μορφολογία και την χημική σύσταση στο συγκεκριμένο σημείο.

2.2.2 Περιθλασιμετρία ακτινών Χ (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτινών Χ παρέχει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή των υλικών καθώς η απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων στον κρύσταλλο είναι της τάξης του μήκους κύματος των ακτινών Χ. Οι ακτίνες Χ μιας μονοχρωματικής δέσμης σκεδαζόμενες από τα κρυσταλλικά επίπεδα, δημιουργούν ενισχυτική ή καταστρεπτική συμβολή (ανάλογα με την διαφορά φάσης των ακτινών). ΟΝόμος του Bragg περιγράφει την ενισχυτική συμβολή και εκφράζεται μαθηματικά ως:

nλ = 2dsin(ϑ), n∈ ℕ, όπου : n= Φυσικός αριθμός, λ= Μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτινών Χ, d= Απόσταση μεταξύ κρυσταλλικών επιπέδων, θ= Γωνία πρόσπτωσης της δέσμης ακτινών Χ.

7



Εικ. 2.1 Σχηματική αναπαράσταση του Νόμου του Bragg.

Για να υπάρξει ενισχυτική συμβολή θα πρέπει η διαφορά του μήκους των διαδρομών DEF και ABC να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της μονοχρωματικής δέσμης ακτινών Χ.

Μέσω της περιθλασιμετρίας των ακτινών Χ είναι δυνατό να προσδιοριστούν τα εξής χαρακτηριστικά για τον κρύσταλλο :

- Το είδος του κρυστάλλου, βάσει του διαγράμματος έντασης περίθλασηςγωνίας που προκύπτει από την διαδικασία.
- Την καθαρότητα του κρυστάλλου, διότι αποκλίσεις από την ιδανική γωνία περίθλασης προσδιορίζουν την ύπαρξη ατελειών και προσμίξεων στον κρύσταλλο.
- iii. Την κρυσταλλική ανάπτυξη του υλικού, η οποία καθορίζει το υλικό ως :
 - a. Πολυκρυσταλλικό υλικό με τυχαίο προσανατολισμό ανάπτυξης κρυστάλλων.
 - Β. Πολυκρυσταλλικό υλικό με καθορισμένο προσανατολισμό ανάπτυξης
 κρυστάλλων.
 - c. Μονοκρυσταλλικό υλικό.
- iv. Το μέγεθος του κρυστάλλου από το εύρος της επικρατέστερης κορυφής.

2.2.3 Φασματοσκοπία υπεριώδους- ορατού φωτός (UV- VIS)

Το φάσμα απορρόφησης ενός υλικού στην περιοχή υπεριώδους- ορατού φωτός παρέχει πληροφορίες για τις οπτικές του ιδιότητες, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με την ηλεκτρονιακή του δομή. Δίνει την δυνατότητα υπολογισμού του οπτικού χάσματος Eg και αποτελεί μέτρο της ποιότητας των υλικών. Τα φάσματα απορρόφησης καταγράφηκαν με 200 στην περιοχή 1200nm, χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο ShimadzuUV-2401 PC εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης ISR-240A και χρησιμοποιώντας BaSO₄ ως υλικό αναφοράς.

2.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ

2.3.1 Πειραματική διάταξη καταγραφής φασμάτων φωτοφωταύγειας

Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο σχήμα της εικόνας 3.2 και αποτελείται από τα εξής κύρια μέρη: πηγή διέγερσης (laser υπεριώδους εκπομπής), θάλαμο μετρήσεων και σύστημα καταγραφής της φωτοφωταύγειας.

Κάτοπτρα με κατάλληλη διηλεκτρική επίστρωση χρησιμοποιούνται για την καθοδήγηση της δέσμης laser, ενώ ο ηλεκτρονικός υπολογιστής ελέγχει την πειραματική διαδικασία. Η ενέργεια του laser μπορεί να ρυθμιστεί με την βοήθεια οπτικής διάταξης μείωσης ενέργειας (αποσβεστής- attenuator), ώστε να επιτυγχάνονται κατάλληλες τιμές πυκνότητας ενέργειας, για τη αποφυγή καταστροφής του υλικού του δείγματος.



Εικ. 2.2 Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης καταγραφής φωτοφωταύγειας.

Πηγές laser

Χρησιμοποιήθηκαν δύο πηγές laser:

Η τρίτη αρμονική ενός Nd:YAGlaser (λ = 355 nm) με διάρκεια παλμού τ = 8 ns και διάμετρο επιφάνειας διέγερσης 2 mm. Με δυναμικό εκφόρτισης στα 650 V, οι τιμές ενέργειας της δέσμης που χρησιμοποιήθηκαν κυμαίνονται από τα 2 μJ έως και τα 0.3 μJ περίπου.

- KrF Excimer Laser

Χρησιμοποιήθηκε KrF excimer laser (LPX 200 Lambda Physik) που εκπέμπει στα 248 nm μήκος κύματος και χρονικό εύρος παλμού 30 ns. Η ενέργεια παλμού παίρνει τιμές μεταξύ 7 μJ και 1.93 mJ, σε δυναμικό εκφόρτισης 22.2 kV.

Θάλαμος μετρήσεων φωτοφωταύγειας

Ο θάλαμος μετρήσεων είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα έχει κυλινδρικό σχήμα με διάμετρο 125 mm, ύψος 45 mm και χωρητικότητα 500 mL. Είναι τοποθετημένος σε σύστημα μικρομετρικής κίνησης δύο αξόνων (μπροστά- πίσω, πάνω- κάτω). Διαθέτει κυκλικό οπτικό παράθυρο διαμέτρου 70 mm από χαλαζία, το οποίο επιτρέπει την ακτινοβόληση του υλικού με laser καθώς και την συλλογή της εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας. Το δείγμα ήταν τοποθετημένος σε μια ειδική θήκη σε απόσταση 10 mm πίσω από το οπτικό παράθυρο. Τέλος, η πίσω πλευρά του θαλάμου ήταν δυνατό να αποσπαστεί ώστε να γίνεται η τοποθέτηση/ απομάκρυνση των δειγμάτων.

Ο θάλαμος συνδέεται με μηχανική αντλία και μέσω βαλβίδων επιτρέπεται η εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα, αλλά και η άντληση του. Η μέτρηση της πίεσης εντός του θαλάμου πραγματοποιείται με ψηφιακό μετρητή πίεσης τύπου Pirani.

Σύστημα καταγραφής φωτοφωταύγειας

Ο εκπεμπόμενος φθορισμός συλλέγεται από οπτική ίνα, η έξοδος της οποίας συνδέεται με τη σχισμή εισόδου φασματογράφου που είναι εξοπλισμένος με φράγματα περίθλασης των 300 γραμμών/mm. Το συλλεγόμενο φάσμα καταγράφεται σε ανιχνευτή ICCD (Intensified Charge Coupled κάμερα, DH520-18F, Andor Technology). Η βαθμονόμηση των φασμάτων φωτοφωταύγειας έγινε με την βοήθεια λυχνίας υδραργύρου Hg.

2.3.2 Μέτρηση πυκνότητας ενέργειας διέγερσης

Η μέτρηση της ενέργειας της δέσμης laser στο δείγμα εξέτασης, πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενεργόμετρου (joulemeter), το οποίο συνδέεται με ψηφιακό παλμογράφο και υπολογίζεται από την σχέση: $E = \frac{V}{1420}$ (η τιμή 1420 V/J αντιστοιχεί στον παράγοντα μετατροπής της τάσης του ηλεκτρικού σήματος σε ενέργεια της δέσμης και δίνεται από τον κατασκευαστή του ενεργόμετρου). Η πυκνότητα ενέργειας στο δείγμα υπολογίζεται από την σχέση : $F = \frac{V}{\pi \cdot (\frac{d}{2})^2}$, όπου d = 3 mm, η διάμετρος του ίχνους της δέσμης στο δείγμα. Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας με την μετρούμενη τάση του ηλεκτρικού σήματος στον παλμογράφο, καθώς και οι τιμές ενέργειας και πυκνότητας ενέργειας διέγερσης που προκύπτουν.

Τάση σήματος	Ενέργεια της δέσμης	Πυκνότητα ενέργειας
V (mV)	E (mJ)	της δέσμης (fluence)
		F (mJ/cm²)
952	0.670	9.49
728	0.513	7.25
528	0.372	5.26
368	0.259	3.67
248	0.175	2.47
124	0.087	1.26
60.8	0.043	0.61
33.6	0.024	0.34
15.6	0.011	0.16

Πιν. 2.1 Μετρούμενη τάση και προσδιορισμός της ενέργειας και της πυκνότητας ενέργειας στο δείγμα μήκος κύματος

διέγερσης στα 355 nm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

g-C₃N₄KAI YBPIΔIΩNg-C₃N₄-M/PDMS

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον μορφολογικό και δομικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων μελέτης (νανοσωματίδια g-C₃N₄ παρασκευασμένα από μελαμίνη (g-C₃N₄-M) ή από ουρία (g-C₃N₄-U)). Αντικείμενο μελέτης είναι επίσης ο προσδιορισμός των οπτικών ιδιοτήτων των υλικών, με έμφαση στη φασματική καταγραφή της εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας, κατόπιν διέγερσης με ακτινοβολία 355 και 248 nm σε διαφορετικές τιμές πυκνότητας ενέργειας.

3.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ (SEM)

Ενδεικτικές εικόνες της μορφολογίας των δειγμάτων των καθαρών και συμπαγών δειγμάτων από νανοσωματίδια g-C₃N₄ παρασκευασμένα από μελαμίνη (g-C₃N₄-M) ή από ουρία (g-C₃N₄-U) ως πρώτη ύλη παρουσιάζονται στην εικόνα 3.1 και 3.2.



Εικ. 3.1 Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του συμπαγές δείγματος νανοσωματιδίων g- C_3N_4 -M.

Όπως προκύπτει από τις εικόνες αυτές το δείγμα g-C₃N₄-M (Εικ. 3.1) έχει συμπαγή μορφολογία (stacked) σε αντίθεση με το δείγμα g-C₃N₄-U το οποίο εμφανίζεται περισσότερο απλωμένο στο χώρο (Εικ. 3.2), υποδεικνύοντας μεγαλύτερο βαθμό απολέπισης (exfoliationdegree).



Εικ. 3.2 Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του συμπαγές δείγματος νανοσωματιδίων g-C₃N₄-U.

Σημειώνεται ότι, ο όρος απολέπιση αναφέρεται στην ιδιότητα του υλικού να επιτρέπει την αφαίρεση κρυσταλλικών στρωμάτων από το κρυσταλλικό του πλέγμα, η οποία πραγματοποιείται με διάφορες μεθόδους, όπως μηχανικές, υπερήχων, ηλεκτροχημικές, υδροθερμικές, μικροκυμάτων, ακτινών laser κ.α. Το γραφένιο για παράδειγμα αποτελεί πρότυπο υλικού με μεγάλο βαθμό απολέπισης, καθώς είναι αρκετά εύκολο να αφαιρεθούν κρυσταλλικά στρώματα από το κρυσταλλικό του πλέγμα. Άλλα υλικά με μεγάλο βαθμό απολέπισης είναι τα διχαλκογονίδια μετάλλων (TaS₂, TiS₂, VS₂, κτλ), το FeOCl, τα στρωματικά διπλά υδροξείδια, τα ιοντικά στερεά (NaCl, NaF, KCl, κτλ) κτλ.

Ο βαθμός απολέπισης οφείλεται στους ασθενείς δεσμούς Vander Waals μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων ενός πλέγματος, ενώ ταυτόχρονα τα άτομα του ίδιου του κρυσταλλικού επιπέδου είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με πολύ ισχυρούς ομοιοπολικούς ή ιοντικούς δεσμούς. Αυτό το γεγονός έχει σαν αποτέλεσμα οι δεσμοί Vander Waals ως πολύ ασθενείς να διασπώνται εύκολα, με αποτέλεσμα να αποκόπτεται ένα κρυσταλλικό επίπεδο του πλέγματος το οποίο όμως διατηρεί τη χημική του σύσταση.

Ένα κοινό παράδειγμα υλικών μικρού βαθμού απολέπισης είναι τα μέταλλα (σε στερεά κατάσταση), των οποίων τα άτομα συγκρατούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα με μεταλλικούς δεσμούς καθιστώντας εξαιρετικά δύσκολη, αν όχι αδύνατη την αποκοπή κρυσταλλικών επιπέδων.

3.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ

Για να προσδιοριστεί η κρυσταλλική δομή του υλικού χρησιμοποιήθηκε η περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD) για γωνίες μέτρησης $10^{\circ} \le 20 \le 80^{\circ}$.

Στις Εικόνες 3.3 και 3.4 δίνονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ, για τα δείγματα νανοσωματιδίων g-C₃N₄-M και g-C₃N₄-U αντίστοιχα.



Εικ. 3.3 Διάγραμμα ακτίνων-Χ δείγματος g- C₃N₄-M.



Εικ. 3.4 Διάγραμμα ακτίνων-Χ δείγματος g- C₃N₄- U.

Και στις δύο περιπτώσεις, οι κορυφές που παρατηρούνται στις 13.1° και στις 27.4° είναι χαρακτηριστικές της δομής του g-C₃N₄ (JCPDS 87-1526). Η ασθενής κορυφή στις 13.1° αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (1, 0, 0) γραφιτικών υλικών και αποδίδεται στην επαναλαμβανόμενη 2D δομή τριαζίνης, ενώ η έντονη κορυφή στις 27.4° αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (0, 0, 2) γραφιτικών υλικών και είναι χαρακτηριστική της διεπίπεδης κορυφής στοίβαξης των συζευγμένων αρωματικών συστημάτων.

Παρόλο που οι κορυφές και στα δύο διαγράμματα XRD εμφανίζονται στις ίδιες γωνίες, παρουσιάζονται διαφορές ως προς την ένταση και το εύρος. Η μικρότερη ένταση του διαγράμματος XRD στο δείγμα g-C₃N₄-U (Εικ. 3.4) αποδίδεται στην μικρότερη ποσότητα λόγω του μεγαλύτερου βαθμού απολέπισης, όπως προκύπτει από τις εικόνες SEM (Εικ. 3.2), ενώ το μεγαλύτερο εύρος σχετίζεται με το μικρό μέγεθος της κρυσταλλικής μονάδας του δείγματος g-C₃N₄-U.

3.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ATR- FTIR

Τέλος στην εικόνα 3.5 και 3.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας στην υπέρυθρη ακτινοβολία με την τεχνική ATR-FTIR για τα συμπαγή δείγματα νανοσωματιδίων g-C₃N₄-M και g-C₃N₄-U αντίστοιχα στην περιοχή συχνοτήτων 400 έως 4000 cm⁻¹.

Οι κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα είναι όμοιες και αποδίδονται σε τρόπους δόνησης του g-C₃N₄.



Εικ. 3.5 Φάσμα ATR- FTIR δείγματος g- C₃N₄- M.

Η μπάντα από 1100 cm⁻¹ έως 1700 cm⁻¹, καθώς και οι κορυφές 1241 cm⁻¹, 1319 cm⁻¹, 1411 cm⁻¹ και 1461 cm⁻¹ οφείλονται σε δονήσεις τάσης των αρωματικών δεσμών C-N, ενώ οι κορυφές 1569 cm⁻¹και 1650 cm⁻¹ οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C=N. Η κορυφή που παρατηρείται στα 810 cm⁻¹, οφείλεται στην λειτουργία αναπνοής (δονήσεις τάσης μορίων μορφής κλειστών αλυσίδων) των μονάδων s- τριαζίνης.



Εικ. 3.6 Φάσμα ATR- FTIR δείγματος g- C₃N₄- U.

Οι κορυφές στην περιοχή 3074 cm⁻¹ έως 3321 cm⁻¹, οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών N-H και O-H από τα προσροφημένα μόρια H₂O. Επίσης υπάρχει η κορυφή απορρόφησης στα 1735 cm⁻¹, η οποία οφείλεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C=O υποδεικνύοντας την ύπαρξη HCNO (φουλμινικού οξέος), το οποίο αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν κατά την ταχέα θέρμανση της ουρίας στους 400°C. Τέλος υπάρχουν δύο πιο ασθενείς κορυφές στα 1166 cm⁻¹ και 416 cm⁻¹που αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C=O και C-O αντίστοιχα.

3.4 ΟΠΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΩΝg- C₃N₄-M/PDMS

3.4.1 Φασματοσκοπία UV- VIS

Μετρήθηκε η ανακλαστικότητα των υλικών, χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία ορατούυπεριώδους (UV-VIS Spectrophotometry).

Στα διαγράμματα της εικόνας 3.7 και 3.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας σε υπεριώδες και ορατό φως των συμπαγών δειγμάτων νανοσωματιδίων g-C₃N₄-M και g-C₃N₄-U αντίστοιχα.



Εικ. 3.7 Φάσμα ανακλαστικότητας στο δείγμα g- C₃N₄- Μ.



Εικ. 3.8 Φάσμα ανακλαστικότητας στο δείγμα g- C₃N₄- U.

Σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζεται έντονη απορρόφηση για μήκη κύματος από 200 nm έως και τα 400 nm.

3.4.2 Φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας

Οι οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων g-C₃N₄ μελετήθηκαν με φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας, σε θερμοκρασία δωματίου και προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά (ένταση, μήκος κύματος και εύρος εκπομπής- FWHM) συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας διέγερσης (F_{ex}) με ακτινοβολία μήκους κύματος 355 και 248 nm.

<u>Διέγερση με 355 nm</u>

Οι μετρήσεις αφορούν την καταγραφή φασμάτων εκπομπής φωτοφωταύγειας, χρησιμοποιώντας παλμούς υπεριώδους εκπομπής (355nm, 5 eV) για την διέγερση των δειγμάτων, για διαφορετικές πυκνότητας ενέργειας. Στην Εικόνα 3.9 παρουσιάζονται τυπικά φάσματα εκπομπής φωτοφωταύγειας των καθαρών νανοσωματιδίων g-C₃N₄ για πυκνότητες ενέργειας από 0.15 mJ/cm² ως 9.5 mJ/cm². Η εκπομπή που καταγράφεται εμφανίζει μέγιστο στα 462 nm περίπου, είναι χαρακτηριστική για το g-C₃N₄ και αντιστοιχεί στο χαρακτηριστικό ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού (2.72 eV, μετάβαση από ζώνη αγωγιμότητας σε ζώνη σθένους).

Από το διάγραμμα της Εικόνας 3.9 φαίνεται ότι τα καταγεγραμμένα φάσματα διατηρούν την μορφή τους για τις διάφορες τιμές της πυκνότητας ενέργειας διέγερσης, ενώ η ένταση της εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας αυξάνεται. Η φασματική θέση (μήκος κύματος μέγιστης εκπομπής) παραμένει σταθερή με την πυκνότητας ενέργειας διέγερσης.



Εικ. 3.9 Φάσματα εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας (PL) για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ενέργειας κατόπιν διέγερσης δείγματος νανοσωματιδίων g-C₃N₄-M/ PDMS, σε θερμοκρασία δωματίου και περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα, με δέσμη Nd:YAG laser (355 nm) και επιφάνεια διέγερσης 7 mm².

Αντίστοιχα, στον παρακάτω πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα φασματικά χαρακτηριστικά (Ένταση Ι, μήκος κύματος μέγιστης εκπομπής λ_{max} και εύρος στο μισό της μέγιστης εκπομπής/ FWHM- Full Width at Half Maximum) των φασμάτων φωταύγειας των υβριδίων g-C₃N₄-M/ PDMS συναρτήσει της F_{ex}.

Πυκνότητα ενέργειας της δέσμης F _{ex} (mJ/cm²)	Μήκος κύματος μέγιστης εκπομπής φθορισμού λ _{max} (nm)	Ένταση φθορισμού (PL Intensity) I (counts)	FWHM (nm)
9.48	461.7	1,370,320	68.4
7.25	462.4	1,240,560	68.6
5.26	462.6	1,091,750	69.2
3.67	460.9	904,272	69.7
2.47	462.2	793,865	69.7
1.24	463.7	533,172	70.7
0.61	463.7	336,878	72.0
9.48	461.7	1,370,320	68.4
7.25	462.4	1,240,560	68.6

Πιν. 3.1 Χαρακτηριστικά εκπομπής φωτοφωταύγειας για διάφορες τιμές πυκνότητας ενέργειας δείγματοςg- C₃N₄- M/PDMS κατόπιν διέγερσης με δέσμη Nd:YAG laser (355 nm). Τα αποτελέσματα αυτά παρατίθενται και σε μορφή διαγραμμάτων λ- F_{ex} , I- F_{ex} και FWHM- F_{ex} στις Εικόνες 3.10 έως 3.12.



Εικ. 3.10 Φασματική θέση (λ_{max}) εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας, ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση δείγματος g- C₃N₄/PDMS με δέσμη Nd:YAG (355 nm) laser σε επιφάνεια διέγερσης ~ 7 mm² και θερμοκρασία δωματίου.



Εικ. 3.11 Ένταση εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας, ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση δείγματος g- C₃N₄/PDMS με δέσμη παλμικού laser Nd:YAG (355 nm) σε επιφάνεια διέγερσης ~ 7 mm² και θερμοκρασία δωματίου.



Εικ. 3.12 Φασματικό εύρος (FWHM) εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας, ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση δείγματος g- C₃N₄/PDMS με δέσμη παλμικού laser Nd:YAG (355 nm) σε επιφάνεια διέγερσης ~ 7 mm² και θερμοκρασία δωματίου.

<u>Διέγερση με 248nm</u>

Στην συνέχεια για το ίδιο το δείγμα (g- C₃N₄/PDMS) προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά του φάσματος φωτοφωταύγειας κατόπιν διέγερσης με laser μήκους κύματος εκπομπής τα 248 nm.

Στην Εικόνα 3.13 παρουσιάζονται τυπικά φάσματα εκπομπής φωτοφωταύγειας του υλικού για πυκνότητες ενέργειας από 0.4 mJ/cm² ως 29.1 mJ/cm², με τη γνωστή εκπομπή στα 462 nm.



Εικ. 3.13 Φάσματα εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας (PL) για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ενέργειας κατόπιν διέγερσης δείγματος νανοσωματιδίων g-C₃N₄-M/ PDMS, σε θερμοκρασία δωματίου και περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα, με δέσμη KrF excimer laser (248 nm) και επιφάνεια διέγερσης 7 mm².

Όπως και στην περίπτωση με διέγερση στα 355 nm, παρουσιάζονται (πίνακας 4.2) τα φασματικά χαρακτηριστικά (Ένταση Ι, μήκος κύματος μέγιστης εκπομπής λ και εύρος στο μισό της μέγιστης εκπομπής/FWHM) των φασμάτων φωτοφωταύγειας των υβριδίων g-C₃N₄-M/ PDMS συναρτήσει της F_{ex}.

Πυκνότητα ενέργειας της δέσμης F _{ex} (mJ/cm²)	Μήκος κύματος μέγιστης εκπομπής φωτοφωταύγειας λ _{max} (nm)	Έντασηφωτοφωταύγειας (PL Intensity) I (counts)	FWHM (nm)
0.35	462.2	35823	74.0
0.52	462.2	41723	73.1
1.06	462.0	65111	73.1
2.01	461.5	102926	71.1
3.99	461.7	140522	70.7
6.22	461.5	163099	71.4
9.17	463.0	199781	71.2
10.56	461.1	213435	70.5
12.15	462.1	218778	70.5

Πιν. 3.2 Χαρακτηριστικά εκπομπής φωτοφωταύγειας για διάφορες τιμές πυκνότητας ενέργειας δείγματοςg-C₃N₄- M/PDMS κατόπιν διέγερσης με δέσμη KrF excimer laser (248 nm). Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα λ- F_{ex}, Ι- F_{ex}και FWHM- F_{ex}για μήκος κύματος διέγερσης στα 248nm (Εικ. 3.14 έως 3.16).



Εικ. 3.14 Φασματική θέση (λ_{max}) εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας, ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση δείγματος g- C₃N₄/PDMS με δέσμη KrF excimer laser (248 nm) σε επιφάνεια διέγερσης ~ 7 mm² και θερμοκρασία δωματίου.



Εικ. 3.15 Ένταση εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας, ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση δείγματος g- C₃N₄/PDMS με δέσμη KrF excimer laser (248 nm) σε επιφάνεια διέγερσης ~ 7 mm² και θερμοκρασία δωματίου.



Εικ. 3.16 Φασματικό εύρος (FWHM) εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας, ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας άντλησης, κατά τη διέγερση δείγματος g- C₃N₄/PDMS με δέσμη KrF excimer laser (248 nm) σε επιφάνεια διέγερσης ~ 7 mm² και θερμοκρασία δωματίου.

Όπως και στην περίπτωση με διέγερση στα 355 nm, το μήκος κύματος μέγιστης εκπομπής και το εύρος παραμένουν σταθερά με την αύξηση της πυκνότητας της ενέργειας (Εικ. 3.14 και 3.16) ενώ η ένταση της φωτοφωταύγειας αυξάνεται με την πυκνότητα ενέργεια διέγερσης με τάση κορεσμού για μεγάλες τιμές της F_{ex} (Εικ. 3.16).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ

4.1 ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ (μήκος κύματος, πυκνότητα ενέργειας) ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΗ ΑΠΟΚΡΙΣΗ

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται προκαταρκτική πειραματική μελέτη η οποία έχει ως στόχο τη διερεύνηση της δυνατότητας του υλικού g- C_3N_4 να ανταποκρίνεται στην παρουσία αερίων. Για τον σκοπό αυτό, καταγράφεται η εκπομπή φωτοφωταύγειας και οι μεταβολές της για το υβρίδιο g- C_3N_4 /PDMS κατά την εναλλαγή περιβάλλοντος χαμηλού κενού (πίεσης 0.9 mbar) και O_2 σε ατμοσφαιρική πίεση (αέρας) κατόπιν διέγερσης με πηγές laser που εκπέμπουν στα 355 και 248 nm.

Η πυκνότητα ενέργειας (fluence-F_{ex}) που χρησιμοποιείται για τη διέγερση των δειγμάτων εξέτασης λαμβάνει τιμές από 0.15 έως 29.1 mJ/cm². Πιο συγκεκριμένα, λήφθηκαν φάσματα φωτοφωταύγειας (συλλογή δεδομένων από 30 παλμούς laser) σε σταθερές χρονικές περιόδους (3 min για στατικές μετρήσεις και 10 sec για δυναμικές μετρήσεις), από τα οποία υπολογίζεται το ολοκλήρωμα της εκπομπής φωτοφωταύγειας (I = $\int I(\lambda)d\lambda$) στο φασματικό εύρος 430 έως 550 nm. Η σχετική μεταβολή στην ένταση φωτοφωταύγειας, % ΔI , ορίζεται ως απόκριση αισθητήρα και υπολογίζεται από την σχέση % $\Delta I = \frac{I_{vac}-I_{air}}{I_{air}} * 100$, όπου I_{vac} και το I_{air} είναι το ολοκλήρωμα της έντασης εκπομπής σε περιβάλλον χαμηλού κενού (απουσία O₂- vacuum) και O₂ (ατμοσφαιρικός αέρας- air) αντίστοιχα.

4.4.1 Διέγερση g-C₃N₄- M/PDMS με ακτινοβολία 355nm

Διερευνήθηκε ο ρόλος του περιβάλλοντος στο φάσμα εκπομπής του υλικού g-C₃N₄-M/PDMS.

Στην Εικόνα 4.1 δίνεται το φάσμα φωτοφωταύγειας του g-C₃N₄-M/PDMS στον ατμοσφαιρικό αέρα (μαύρη γραμμή) και σε περιβάλλον κενού (κόκκινη γραμμή) σε θερμοκρασία δωματίου κατόπιν διέγερσης με laserστα 355 nm. Είναι φανερό ότι η απομάκρυνση του αέρα από το θάλαμο πειραμάτων συνοδεύεται από μια ευδιάκριτη μείωση της έντασης φθορισμού.



Εικ. 4.1: Φάσμα φωτοφωταύγειας δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε θερμοκρασία δωματίου, κατά την έκθεση σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης (μαύρη γραμμή) και κενού (κόκκινη γραμμή) (λ_{exc}= 355nm και F_{exc}= 3.87 mJ/cm²).

Η μείωση της έντασης εκπομπής στο κενό σχετίζεται με τη μείωση του πληθυσμού των φορέων που συμμετέχουν στην διαδικασία επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής στο g-C₃N₄.

Προκειμένου να διερευνηθεί η αντιστρεψιμότητα της παρατήρησης, αλλά και να ποσοτικοποιηθεί η μεταβολή αυτή (απόκριση), πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υποβάλλοντας το υλικό σε κύκλους έκθεσης σε αέρα-κενό-αέρα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με στατική ή δυναμική καταγραφή της εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας για διάφορες τιμές πυκνότητας ενέργειας.

Στατική καταγραφή φασμάτων φωταύγειας

Πιο συγκεκριμένα, λήφθηκαν φάσματα φωτοφωταύγειας (συλλογή δεδομένων από 30 παλμούς laser) για πέντε κύκλους έκθεσης σε αέρα-κενό-αέρα, με την καταγραφή να

πραγματοποιείται όταν αποκατασταθούν οι απαιτούμενες συνθήκες πίεσης (1000 mbar-0.9 mbar-1000 mbar) στο θάλαμο, δηλαδή σε χρονικά διαστήματα των 3 λεπτών περίπου.

Στο διάγραμμα της εικόνας 4.2 παρουσιάζεται η μεταβολή της έντασης της φωτοφωταύγειας κατά την εν λόγω έκθεση για πυκνότητα ενέργειας διέγερσης 10.26 mJ/cm² αλλά και η τιμή της απόκρισης για κάθε μεταβολή στο περιβάλλον του υλικού.



Εικ. 4.2: Ένταση εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας και απόκριση κατά την διαδοχική έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και κενού (λ_{ex} = 355 nm, F_{ex}=10.26 mJ/cm²).

Από το διάγραμμα αυτό γίνεται αντιληπτό ότι η απόκριση του δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS κατά τη διέγερση με ακτινοβολίας 355 nm μήκους κύματος είναι χαμηλή και κυμαίνεται από 3% μέχρι και 7%.

Δυναμική καταγραφή φασμάτων φωταύγειας

Για την περαιτέρω διερεύνηση της ικανότητας του g-C₃N₄- M/PDMS να ακολουθεί τις μεταβολές στο περιβάλλον που βρίσκεται, μελετήθηκε η δυναμική της εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας για ένα κύκλο έκθεσης σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (1000 mbar, 21% O₂) και χαμηλού κενού (0.8 mbar, ~0% O₂).

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 4.3) απεικονίζεται η χρονική εξέλιξη της έντασης Ι φωτοφωταύγειας, κατόπιν διέγερσης του υλικού με τιμές πυκνότητας ενέργειας στα 1.83, 5.38 και 9.36 mJ/cm². Τα χρονικά διαστήματα έκθεσης στον ατμοσφαιρικό αέρα εμφανίζονται ως λευκές ζώνες, ενώ τα διαστήματα έκθεσης στο κενό εμφανίζονται ως γκρι ζώνες. Από το διάγραμμα της εικόνας αυτής γίνεται φανερή η μείωση της έντασης φωτοφωταύγειας με την απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα, κάτι που εκφράζεται με την εκατοστιαία μεταβολή της έντασης φωταύγειας σε ποσοστό % $\Delta I \cong 5\%$ περίπου.



Εικ. 4.3: Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) (λ_{es}= 355 nm, F_{es}=1.8mJ/cm²).



Εικ. 4.4: Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) (λ_{ex}= 355 nm, F_{ex}=5.4mJ/cm²).



Εικ. 4.5: Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) (λ_{ex}= 355 nm, F_{ex}=9.4 mJ/cm²).

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 4.6) απεικονίζεται η χρονική εξέλιξη της έντασης φωτοφωταύγειας κατά την έκθεση σε τριπλό κύκλο ατμοσφαιρικού αέρα – κενού, με τις αντίστοιχες τιμές απόκρισης.

Όπως και για την περίπτωση του ενός κύκλου, η έκθεση σε κάθε κύκλο αέρα-κενό-αέρα οδηγεί σε αύξηση/μείωση/αύξηση της έντασης εκπομπής, σηματοδοτώντας την έναρξη και λήξη κάθε κύκλου. Από την Εικόνα 4.6 φαίνεται επίσης ότι το υλικό διατηρεί τις ιδιότητες αίσθησης, μετά από τρεις διαδοχικούς κύκλους έκθεσης, συνολικής διάρκειας 60 min.



Εικ. 4.6: Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε κύκλους ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) (λ_{ex}= 355 nm, F_{ex}=1.9 mJ/cm²).

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα η απόκριση του δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS είναι περίπου 5%, το οποίο συμφωνεί και με την αμέσως προηγούμενη ενότητα των στατικών μετρήσεων.

4.1.2 Διέγερση g-C₃N₄- M/PDMS με ακτινοβολία 248 nm

Στην ενότητα αυτή εξετάζεται η στατική και η δυναμική καταγραφή φασμάτων φωτοφωταύγειας του δείγματος g-C₃N₄/PDMS με μήκος κύματος διέγερσης στα 248 nm και παρατηρούνται οι διαφορές των φασμάτων φωτοφωταύγειας για μήκος κύματος διεγείρουσας ακτινοβολίας διέγερσης είτε στα 355 nm είτε στα 248 nm.

Στην Εικόνα 4.7 δίνεται το φάσμα φωτοφωταύγειας του δείγματος g-C₃N₄-M/PDMS στον ατμοσφαιρικό αέρα (μαύρη γραμμή) και σε περιβάλλον κενού (κόκκινη γραμμή) σε θερμοκρασία δωματίου, κατόπιν διέγερσης με δέσμη laser μήκους κύματος 248 nm.



Εικ. 4.7: Φάσμα φωτοφωταύγειας δείγματος g-C₃N₄- M/PDMSσε θερμοκρασία δωματίου, κατά την έκθεση σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης (κόκκινη γραμμή) και κενού (μαύρη γραμμή) (λ_{exc}= 248 nm και F_{exc}= 9.96 mJ/cm²).

Στατική καταγραφή φασμάτων φωταύγειας

Ελήφθηκαν φάσματα φωταύγειας για πέντε κύκλους έκθεσης σε αέρα-κενό-αέρα, με την καταγραφή να πραγματοποιείται όταν αποκατασταθούν οι απαιτούμενες συνθήκες πίεσης (1000 mbar- 0.9 mbar- 1000 mbar) στο θάλαμο δηλαδή σε χρονικά διαστήματα των 3 λεπτών περίπου. Οι τιμές πυκνότητας ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν είναι 0.34, 1.08, 5.50 mJ/cm².



Εικ. 4.8 Ένταση εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας και απόκριση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS κατά την έκθεση σε ατμοσφαιρικό αέρα και κενό (λ_{ex}= 248nm, F_{ex}= 0.34 mJ/cm²).



Εικ. 4.9 Ένταση εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας και απόκριση δείγματος g-C₃N₄-M/PDMS κατά την έκθεση σε ατμοσφαιρικό αέρα και κενό (λ_{ex}= 248nm, F_{ex}= 1.08 mJ/cm²).



Εικ. 4.10 Ένταση εκπεμπόμενης φωτοφωταύγειας και απόκριση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS κατά την έκθεση σε ατμοσφαιρικό αέρα και κενό (λ_{ex} = 248 nm, F_{ex}= 5.50 mJ/cm²).

Από τα παραπάνω διαγράμματα γίνεται αντιληπτό ότι η απόκριση του δείγματος g-C₃N₄-M/PDMS κυμαίνεται από 3% έως και 8%, με μήκος κύματος ακτινοβολίας διέγερσης στα 248 nm. Σε αντίθεση με την στατική καταγραφή φασμάτων φωτοφωταύγειας με ακτινοβολία μήκους κύματος διέγερσης στα 355 nm (ενότητα 4.1.1), η απόκριση του δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS παρουσιάζεται λίγο μεγαλύτερη.

Δυναμική καταγραφή φασμάτων φωταύγειας

Όπως και για την περίπτωση διέγερσης με ακτινοβολία μήκους κύματος 355 nm, καταγράφηκε η δυναμική της μεταβολής της έντασης φωτοφωταύγειας για ένα κύκλο έκθεσης σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (1000 mbar, 21% O₂) και χαμηλού κενού (0.8mbar, ~0% O₂) κατόπιν διέγερσης με μήκος κύματος 248 nm. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα της έντασης εκπομπής συναρτήσει του χρόνου για διέγερση σε τιμές πυκνότητας ενέργειας στα 2.0, 5.3 και 10 mJ/cm².



Εικ. 4.11 Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) (λ_{ex}= 248 nm, F_{ex}= 2.0 mJ/cm²).



Εικ. 4.12 Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) (λ_{ex}= 248 nm, F_{ex}= 5.3 mJ/cm²).

30



Εικ. 4.13 Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M/PDMS σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}= 10 mJ/cm²(λ_{ex}= 248 nm).

Από τις μεταβολές της έντασης κατά τη στατική και δυναμική καταγραφή των φασμάτων φωταύγειας κατόπιν διέγερσης με ακτινοβολία 248 nm προκύπτει ότι η απόκριση του υλικού g- C₃N₄-M/PDMS είναι %ΔΙ ≅ 7% περίπου, τιμή που παρουσιάζει μικρή εξάρτηση από την πυκνότητα ενέργεια διέγερσης και αυξημένη σε σχέση με την απόκριση κατά την άντληση με ακτινοβολία 355 nm.

4.2 ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ g- C₃N₄- Μ και g- C₃N₄- U

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η μελέτη της δυναμικής της φωτοφωταύγειας των δειγμάτων από σωματίδια g-C₃N₄-M και g-C₃N₄-U σε περιβάλλον αέρα και κενού με στόχο τον προσδιορισμό της βέλτιστης πυκνότητας διέγερσης για την αποτελεσματικότερη απόκριση των υλικών. Για τη μελέτη αυτή επιλέχτηκε η διέγερση να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας ακτινοβολία 248 nm, με κριτήριο την αυξημένη απόκριση που παρατηρήθηκε στις προηγούμενες πειραματικές μετρήσεις του δείγματος g- C₃N₄-M/PDMS (Ενότητα 4.1).

4.2.1 g-C₃N₄-M

Στην Εικόνα 4.14 δίνεται το φάσμα φωτοφωταύγειας του δείγματος g-C₃Ν₄-Μ στον ατμοσφαιρικό αέρα (μαύρη γραμμή) και σε περιβάλλον κενού (κόκκινη γραμμή) σε θερμοκρασία δωματίου, κατόπιν διέγερσης με δέσμη laser μήκους κύματος 248 nm.



Εικ. 4.14 Φάσμα φωτοφωταύγειας δείγματος g-C₃N₄-U σε θερμοκρασία δωματίου, κατά την έκθεση σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης (μαύρη γραμμή) και κενού (κόκκινη γραμμή) (λ_{exc}= 248 nm και F_{exc}= 10 mJ/cm²).

Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται η χαρακτηριστική φωταύγεια του g- C₃N₄, στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου. Το φάσμα PL εμφανίζει τη γνωστή κορυφή στο ορατό με μέγιστο στα 462 nm περίπου, η οποία αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του υλικού (2.72 eV) και έχει εύρος 70 nm.

Όπως και στην περίπτωση των υβριδίων g-C₃N₄-M/PDMS (Εικ. 4.1) παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα από το θάλαμο, ακολουθείται από μείωση στην έντασης της εκπομπής (κόκκινη γραμμή), ως προς την τιμή της στον ατμοσφαιρικό αέρα (μαύρη γραμμή). Επιπλέον σε αυτήν την περίπτωση παρατηρείται μια σχετικά μικρή μετατόπιση του μήκους κύματος της μέγιστης εκπομπής (red- shift), η οποία θα συζητηθεί στην ενότητα 4.2.2.

Η χρονική εξέλιξη της εκπεμπόμενης φωταύγειας κατά την έκθεση των δειγμάτων g-C₃N₄-M σε κύκλους ατμοσφαιρικής πίεσης και χαμηλού κενού, μελετήθηκε κατόπιν διέγερσης με διαφορετικής τιμές F_{exc} . Από τα καταγεγραμμένα φάσματα και τους αντίστοιχους υπολογισμούς προκύπτουν τα διαγράμματα του ολοκληρώματος της κανονικοποιημένης έντασης φωταύγειας (I_{o}/I) σε συνάρτηση με το χρόνο, για τιμές πυκνότητας ενέργειας 0.1, 1.1, 10.0 και 19.9 mJ/cm² (Εικ. 4.15 έως 4.18).



Εικ. 4.15 Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}=0.1 mJ/cm²(λ_{ex}= 248 nm).



Εικ. 4.16 Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- Μ σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}=1.1 mJ/cm²(λ_{ex}= 248 nm).



Εικ. 4.17 Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄- M σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}=10.0 mJ/cm² (λ_{ex}= 248 nm).



Εικ. 4.18 Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-M σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}=19.9 mJ/cm²(λ_{ex}= 248 nm.)

Από τους υπολογισμούς της εκατοστιαίας μεταβολής της έντασης εκπομπής κατά την έκθεση σε κενό (1^{ος} κύκλος, διαγράμματα 4.15 έως 4.18) προκύπτει η καμπύλη της απόκρισης σαν συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας διέγερσης που παρουσιάζεται στην εικόνα 4.19. Σημειώνεται ότι η μειωμένη απόκριση στο 2° κύκλο αποδίδεται στην μεταβολή της επιφάνειας του δείγματος λόγω της αλληλεπίδρασης με την ακτινοβολία laser.



Εικ. 4.19 Εκατοστιαία μεταβολή του ολοκληρώματος της έντασης εκπομπής φωταύγειας (% ΔΙ) συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας διέγερσης (F_{exc}), κατά την έκθεση δείγμα g- C₃N₄- M σε κύκλους ατμοσφαιρικού αέρα-κενού (λ_{exc}= 248 nm).

Η αύξηση της εκατοστιαίας μεταβολής %ΔΙ με την αύξηση της *F_{ex}*(Εικ. 4.19) είναι φανερή και κυμαίνεται από 10% έως και 17%, αρκετά βελτιωμένη συγκριτικά με την απόκριση του δείγματος g-C₃N₄/PDMS κατά την μεταβολή του περιβάλλοντος του υλικού από τον ατμοσφαιρικό αέρα στο κενό.



Εικ. 4.20 Μήκος κύματος μέγιστης εκπομπής συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας (F_{exc}), κατά την έκθεση δείγμα g- C₃N₄- Μ σε κύκλους ατμοσφαιρικού αέρα-κενού (λ_{exc}= 248 nm).

4.2.2 g- C₃N₄- U

Στην εικόνα 4.21 δίνεται το φάσμα φωταύγειας του δείγματος g-C₃N₄-U στον ατμοσφαιρικό αέρα (μαύρη γραμμή) και σε περιβάλλον κενού (κόκκινη γραμμή) σε θερμοκρασία δωματίου, κατόπιν διέγερσης με δέσμη laser μήκους κύματος 248 nm.



Εικ.4.21 Φάσμα φωτοφωταύγειας δείγματος g-C₃N₄-U σε θερμοκρασία δωματίου, κατά την έκθεση σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης (μαύρη γραμμή) και κενού (κόκκινη γραμμή) (λ_{exc}= 248 nm και F_{exc}= 21.3mJ/cm²).

Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται η χαρακτηριστική φωταύγεια του g- C_3N_4 , στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου. Το φάσμα PL εμφανίζει την γνωστή κορυφή στο ορατό με μέγιστο

στα 455 nm περίπου (μικρότερο σε σχέση με λ_{max} = 462 nm του g-C₃N₄-U), η οποία αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του υλικού (2.72 eV) και έχει εύρος 70 nm.

Είναι εμφανές ότι η απουσία αέρα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης φωτοφωταύγειας, συνοδευόμενη ταυτόχρονα από την μετατόπιση του μήκους κύματος μέγιστης εκπομπής σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (red- shift).

Η μείωση της έντασης εκπομπής στο κενό σχετίζεται με τη μείωση του πληθυσμού των φορέων που συμμετέχουν στην διαδικασία επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής στο g-C₃N₄.

Η μετατόπιση του μήκους κύματος μέγιστης εκπομπής σε μεγαλύτερες ενέργειες απουσίας οξυγόνου, υποδεικνύει μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού, ενδεχομένως λόγω μεταβολών στο κρυσταλλικό πλέγμα (Εικ. 4.22).

Στην εικόνα 4.22, παρουσιάζεται η προσομοίωση της προσρόφησης του μορίου οξυγόνου στην επιφάνεια του g-C₃N₄, όπως το 2022 προτάθηκε από τον XiZhou κ.ά. [16], κατόπιν υπολογισμών με τη μέθοδο DFTB. Κατά την προσέγγιση του οξυγόνου προς το g-C₃N₄, ο δεσμός Ο-Ο εμφανίζεται σχεδόν παράλληλος με τον δεσμό C-N της επιφάνειας g-C₃N₄ και δύο άτομα οξυγόνου του O₂ συνδέονται με τα C και N οξυγόνου, χωρίς όμως τη δημιουργία δεσμού. Η προσρόφηση αυτή επιφέρει μεταβολή στο μήκος του δεσμού Ο–Ο (1.23 Å σε 1.51 Å) και μικρή μεταβολή στη δομή της επιφάνειας του g-C₃N₄, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή στο ενεργειακό του χάσμα.



Εικ. 4.22 Βελτιστοποιημένη διάταξη κατά την απορρόφηση των μορίων οξυγόνου στην επιφάνεια του g-C₃N₄(οι μπλε, γκρι και κόκκινες σφαίρες παριστάνουν τα άτομα αζώτου, άνθρακα και οξυγόνου). [16].

Η χρονική εξέλιξη της εκπεμπόμενης φωταύγειας κατά την έκθεση των δειγμάτων g-C₃N₄-U σε κύκλους ατμοσφαιρικής πίεσης και χαμηλού κενού, μελετήθηκε περεταίρω, κατόπιν

διέγερσης με ακτινοβολία μήκους κύματος 248 nm σε διαφορετικής τιμές *F_{exc}*. Από τα καταγεγραμμένα φάσματα και τους αντίστοιχους υπολογισμούς προκύπτουν τα διαγράμματα του ολοκληρώματος της κανονικοποιημένης έντασης φωταύγειας (*I*₀/*I*) σε συνάρτηση με το χρόνο, για τιμές πυκνότητας ενέργειας 1.1, 10.0 και 21.3mJ/cm² (Εικ. 4.23 έως 4.26).



Εικ. 4.23 Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-U σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}= 1.1 mJ/cm²(λ_{ex}= 248 nm).



Εικ. 4.24 Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-Uσε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}=1.1mJ/cm²(λ_{ex}= 248nm).



Εικ. 4.25 Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-Uσε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}=10.0 mJ/cm²(λ_{ex}= 248 nm).



Εικ. 4.26 Κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-Uσε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}=21.3 mJ/cm²(λ_{ex}= 248 nm).

Από τους υπολογισμούς της εκατοστιαίας μεταβολής της έντασης εκπομπής κατά την έκθεση σε κενό (1^{ος} κύκλος, διαγράμματα 5.23 έως 5.26) προκύπτει η καμπύλη της απόκρισης σαν συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας διέγερσης που παρουσιάζεται στην εικόνα 4.27. Η αύξηση της εκατοστιαίας μεταβολής %ΔΙ με την αύξηση της F_{ex} είναι φανερή και κυμαίνεται από 16% έως και 30%, αρκετά βελτιωμένη συγκριτικά με την απόκριση του δείγματος g-C₃N₄-M κατά την μεταβολή του περιβάλλοντος του υλικού από τον ατμοσφαιρικό αέρα στο κενό.



Εικ. 4.27 Εκατοστιαία μεταβολή του ολοκληρώματος της έντασης εκπομπής φωταύγειας (% ΔΙ) συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας διέγερσης (F_{exc}), κατά την έκθεση δείγμα g- C₃N₄-U σε κύκλους ατμοσφαιρικού αέρα-κενού (λ_{exc}= 248 nm).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η θέση του μεγίστου του εκπεμπόμενου φθορισμού (λ_{max}) στο διάγραμμα 4.21 μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (ή αντιστοίχως σε μικρότερες ενέργειες) στο περιβάλλον απουσίας οξυγόνου.

Η στικτή και η διακεκομμένη γραμμή στο διάγραμμα υποδεικνύουν τη φασματική θέση της μέγιστης φωταύγειας, 455 nm (2.725 eV) και 458 nm (2.707 eV), για τον ατμοσφαιρικό αέρα και κενό, αντίστοιχα. Η φασματική μετατόπιση είναι 3 nm περίπου και αντιστοιχεί σε ενέργεια 18 meV.

Για την περαιτέρω διερεύνηση της δυνατότητας της λ_{max} να ακολουθήσει τις αλλαγές στο περιβάλλον του υλικού, καταγράφηκε στη συνέχεια η τιμή του φασματικού μεγίστου κατά τους διαδοχικούς κύκλους έκθεσης σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και κενού σε όλες τιμές πυκνότητας ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν (Εικόνα 4.28 έως 4.30)

Στην εικόνα 4.28 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη της λ_{max} , κατόπιν διέγερσης με πυκνότητα διέγερσης 1.1 mJ/cm².

Από το διάγραμμα της εικόνας αυτής γίνεται φανερό ότι η μετατόπιση της λ_{max}σε μεγαλύτερα μήκη κύματος είναι ευδιάκριτη και επαναλήψιμη για κάθε έκθεση του δείγματος σε περιβάλλον κενού. Αντιστρόφως, η εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα έχει ως συνέπεια την επιστροφή στην αρχική της τιμή.



Εικ. 4.28 Φασματικό μέγιστο ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-U σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}=1.1 mJ/cm² (λ_{ex}= 248 nm).

Όμοια ισχύουν για τη μεταβολή του φασματικού εύρους με το περιβάλλον κατά τη διέγερση με 10 και 21.3 mJ/cm², η οποία παρουσιάζεται στα διαγράμματα 4.29 και 4.30.



Εικ. 4.29 Φασματικό μέγιστο ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-U σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}= 10 mJ/cm²(λ_{ex}= 248 nm).



Εικ. 4.30 Φασματικό μέγιστο ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την έκθεση δείγματος g-C₃N₄-U σε κύκλους έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα (λευκές περιοχές) και χαμηλού κενού (γκρι περιοχές) για F_{ex}= 21.3 mJ/cm² (λ_{ex}= 248 nm).

Στο επόμενο διάγραμμα (4.31) παρουσιάζεται συνοπτικά η σχέση του μήκους κύματος εκπομπής (λ_{max}) με την πυκνότητα ενέργειας διέγερσης και το περιβάλλον του υλικού για τις τιμές πυκνότητας ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν για την άντληση των δειγμάτων.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η τιμή του μήκος κύματος της εκπεμπόμενης φωταύγειας απουσία ατμοσφαιρικού αέρα, εμφανίζεται μετατοπισμένη κατά περίπου 4nm σε σχέση με την τιμή της στον αέρα, ανεξάρτητα από της πυκνότητα ενέργειας της διεγείρουσας δέσμης.



Εικ. 4.31 Μήκος κύματος μέγιστης εκπομπής συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας (F_{exc}), κατά την έκθεση δείγμα g- C_3N_4 - Uσε κύκλους ατμοσφαιρικού αέρα-κενού (λ_{exc} = 248 nm).

41

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι, όπως και το δείγμα g- C₃N₄- M, έτσι και το δείγμα g- C₃N₄- U, η ανίχνευση του οξυγόνου είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με την καταγραφή της έντασης αλλά και της φασματικής θέσης της φωτοφωταύγειας του υλικού.

4.2.3 Σύγκριση g- C₃N₄- M και g- C₃N₄- U

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα απόκρισης- πυκνότητα ενέργειας για τον 1° κύκλο (Εικόνα 4.32) και μήκους κύματος μέγιστης εκπομπής- πυκνότητας ενέργειας (Εικ. 4.33) για τα δείγματα g-C₃N₄-M και g-C₃N₄-U.



Εικ. 4.32 Διάγραμμα απόκρισης- πυκνότητα ενέργειας για τον 1° κύκλο για τα δείγματα g- C₃N₄ – M και g- C₃N₄- U με μήκος κύματος διεγείρουσας ακτινοβολίας στα 248 nm.



Εικ. 4.33 Διάγραμμα μήκους κύματος μέγιστης εκπομπής- πυκνότητας ενέργειαςγια τα δείγματαg- C₃N₄ – Μ και g- C₃N₄- U με μήκος κύματος διεγείρουσας ακτινοβολίας στα 248 nm.

4.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1) Το φάσμα φωτοφωτάυγειας (PL) του g-C₃N₄-M έχει μεγαλύτερο μήκος κύματος εκπομπής συγκριτικά με το g-C₃N₄-U.

2) Η ένταση της φωτοφωταύγειας των δειγμάτων μειώνεται στο κενό.

3) Το μήκος κύματος μέγιστης εκπομπής του φάσματος PL αυξάνεται στο κενό.

4) Η απόκριση των δειγμάτων είναι μεγαλύτερη κατά τη διέγερση με 248 nm.

5) Η απόκριση των δειγμάτων αυξάνεται συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας της διεγείρουσας δέσμης laser.

 5) Συνήθως η απόκριση του δείγματος είναι μεγαλύτερη στον πρώτο κύκλο αέραςκενό-αέρας.

7) Τα δείγματα είναι ευαίσθητα σε υψηλές τιμές πυκνότητας ενέργειας, η απόκριση συνήθως μειώνεται στο δεύτερο κύκλο.

8) Η απόκριση τουg-C₃N₄-Uείναι υψηλότερη σε σχέση με την απόκριση τουg-C₃N₄-M.

9) Το δείγμα g-C₃N₄-M/PDMS έχει χαμηλή απόκριση.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- A.M. Babu, R. Rajeev, D.A. Thadathil, A. Varghese, G. Hegde, "Surface modulation and structural engineering of graphitic carbon nitride for electrochemical sensing applications", Journal of Nanostructure in Chemistry 12 (2022) 765 <u>https://doi.org/10.1007/s40097-021-00459-w</u>
- M. Ismael, "A review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis", J. Alloys Compd. 846 (2020) 156446. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156446.
- 3. K. Gkini, I. Martinaiou, P. Falaras, "A review on emerging efficient and stable perovskite solar cells based on $g-C_3N_4$ nanostructures." Materials 14.7 (2021): 1679. http://dx.doi.org/10.3390/ma14071679
- 4. Y. Zhang et al., "Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g- C_3N_4 nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine," Sci. Rep.3 (2013) 1. doi: 10.1038/srep01943.
- Jimenez-Calvo, Pablo Isai. "Synthesis, characterization, and performance of g-C₃N₄ based materials decorated with Au nanoparticles for (photo) catalytic applications ". Diss. Université de Strasbourg, 2019. https://theses.hal.science/tel-02339148/preview/Jimenez-Calvo-Pablo_2019_ED222.pdf
- 6. Papailias, Ioannis, et al. "Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of $g-C_3N_4$." Applied Surface Science 358 (2015): 278-286. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.097

- A.O. Idris, E.O. Oseghe, T.A.M. Msagati, A.T. Kuvarega, U. Feleni, B. Mamba, "Graphitic carbon nitride: A highly electroactive nanomaterial for environmental and clinical sensing", Sensors 20 (2020) 1–28. <u>https://doi.org/10.3390/s20205743</u>.
- S. Li, Z. Wang, X. Wang, F. Sun, K. Gao, N. Hao, Z. Zhang, Z. Ma, H. Li, X. Huang, W. Huang, "Orientation controlled preparation of nanoporous carbon nitride fibers and related composite for gas sensing under ambient conditions", Nano Res. 10 (2017) 1710. <u>https://doi.org/10.1007/s12274-017-1423-8</u>.
- V.S. Bhati, V. Takhar, R. Raliya, M. Kumar, R. Banerjee, "Recent advances in g-C₃N₄based gas sensors for the detection of toxic and flammable gases: A review", Nano Express. 3 (2022). 014003.<u>https://doi.org/10.1088/2632-959X/ac477b</u>.
- W. Pi, X. Chen, M. Humayun, Y. Yuan, W. Dog, "Highly Sensitive Chemiresistive H₂S Detection at Subzero Temperature over the Sb-Doped SnO₂@g-C₃N₄ Heterojunctions under UV Illumination", ACS Appl. Mater. Interfaces 15 (2023)14979. https://doi.org/10.1021/acsami.3c00213
- J. Zou, D. Mao, N. Li, J. Jiang, "Reliable and selective lead-ion sensor of sulfur-doped graphitic carbon nitride nanoflakes", Appl. Surf. Sci. 4(2019)1.<u>https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144672</u>
- Guo, Xinrong, et al. "A dual-emission water-soluble g-C₃N₄@AuNCs-based fluorescent probe for label-free and sensitive analysis of trace amounts of ferrous (II) and copper (II) ions." Sensors and Actuators B: Chemical 309 (2020): 127766. https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127766
- D. Ayodhya, "A review on recent advances in selective and sensitive detection of heavy toxic metal ions in water using g-C₃N₄-based heterostructured composites", Mater. Chem. Front. 6 (2022) 2610–2650. <u>https://doi.org/10.1039/d2qm00431c</u>.
- 14. L. Liu, J. Wang, C. Wang, G. Wang, "Facile synthesis of graphitic carbon nitride/nanostructured α -Fe₂O₃ composites and their excellent electrochemical performance for supercapacitor and enzyme-free glucose detection applications", Appl. Surf. Sci. 2016, 390, 303.
- B.K. Shrestha, R. Ahmad, S. Shrestha, C.H. Park, C.S. Kim, "In situ synthesis of cylindrical spongy polypyrrole doped protonated graphitic carbon nitride for cholesterol sensing application", Biosens. Bioelectron. 94 (2017) 686. <u>https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.03.072</u>.
- 16. X. Zhou, C. Zhao, C. Chen, J. Chen, and X. Chen, "The interaction of H₂O, O₂ and H₂O + O₂ molecules with g-C₃N₄ surface:A first-principle study," Diam. Relat. Mater.125 (2022) 108995. doi: 10.1016/j.diamond.2022.108995.