

Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΟΠΤΗΣΗΣ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ, ΔΟΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΙΣ ΚΒΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΛΕΙΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Α. Σέγκκος^{1,2,*}, Χ. Δρίβας³, Η. Σακέλλης¹, Ν. Μπούκος¹, Σ. Κέννου³, Κ. Κορδάτος², Χ. Τσάμης¹

¹Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα

² Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

³Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(*a.segkos@inn.demokritos.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι Κβαντικές Τελείες Άνθρακα (ΚΤΑ) αποτελούν τη νεότερη προσθήκη στην οικογένεια των νανοϋλικών άνθρακα. Η χημική τους σταθερότητα, χαμηλή τοξικότητα και η ευκολία με την οποία μπορεί να τροποποιηθεί η επιφάνειά τους με τις επιθυμητές δραστικές οργανικές ομάδες, σε συνδυασμό με τις μοναδικές οπτικές τους ιδιότητες όπως η φωτοφωταύγεια και η αντίσταση στη φωτολεύκανση, τις καθιστούν ιδανικές υποψήφιες για μια σειρά εφαρμογών από οργανικές φωτοδιόδους (OLEDs) έως χημικούς αισθητήρες, βιοαπεικόνιση και φωτοκατάλυση. Στην παρούσα εργασία έγινε σύνθεση ενός νανოსύνθετου υλικού με βάση αζωτούχες ΚΤΑ (N-ΚΤΑ) και λωρίδες γραφενίου. Ακολούθησε εναπόθεση του υλικού υπό μορφή λεπτών υμενίων σε υποστρώματα οξειδίου του πυριτίου και στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της ανόπτησης στις χημικές, δομικές και οπτικές ιδιότητες των υμενίων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι Κβαντικές Τελείες Άνθρακα (ΚΤΑ) γίνονται όλο και πιο ελκυστικά μέλη της οικογένειας των νανოსωματιδίων με βάση των άνθρακα, λόγω ιδιαίτερων φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος σύνθεσης. Η δυνατότητα ταυτόχρονης σύνθεσης, λειτουργικοποίησης και παθητικοποίησης της επιφάνειάς τους σε ένα βήμα μέσω κατάλληλης επιλογής των πρόδρομων ουσιών επιτρέπει τη σύνθεση ΚΤΑ από ένα πλήθος πρώτων υλών μέσω διεργασιών χαμηλού κόστους. Επιπλέον, η φωτοφωταύγεια με σημαντική κβαντική απόδοση που παρουσιάζουν, σε συνδυασμό με την αντίσταση στη φωτολεύκανση, τη χημική τους αδράνεια, την υψηλή βιοσυμβατότητα και χαμηλή κυτταροτοξικότητα που επιδεικνύουν τις καθιστούν ανταγωνιστικές εναλλακτικές επιλογές έναντι των ημιαγώγιμων κβαντικών τελειών που προέρχονται από βαρέα μέταλλα, για ένα πλήθος τεχνολογικών εφαρμογών.

Οι περισσότερες έρευνες έχουν επικεντρωθεί σε εφαρμογές των ΚΤΑ υπό μορφή, υδατικών κυρίως, αιωρημάτων, όπως π.χ. ως χρωστικές βιοαπεικόνισης^[1], οπτικούς αισθητήρες^[2], φωτοκατάλυση^[3] κλπ. Ως εκ τούτου, μέχρι σήμερα είναι λίγες οι δημοσιευμένες μελέτες των ΚΤΑ σε στερεά κατάσταση, π.χ. υπό μορφή λεπτών υμενίων. Με στόχο την αξιοποίηση των ΚΤΑ και νανοςύνθετων υλικών με βάση τις ΚΤΑ στο σχεδιασμό και ανάπτυξη συσκευών στερεάς κατάστασης, όπως π.χ. χημικούς αισθητήρες, συσκευές συλλογής ενέργειας κλπ., στην παρούσα μελέτη εστιάζουμε στη σταθεροποίηση νανοςύνθετων υλικών με βάση τις ΚΤΑ σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου (SiO₂) και πιο συγκεκριμένα στην επίδραση που έχει η θερμική ανόπτηση στις οπτικές και φυσικοχημικές ιδιοτητές τους.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στόχος της παρούσας μελέτης είναι η εξέταση της επίδρασης της θερμικής ανόπτησης λεπτών υμενίων νανοςύνθετων υλικών με βάση τις ΚΤΑ στις οπτικές, φυσικές και χημικές ιδιοτητές τους. Προς το σκοπό αυτό, τα λεπτά υμένια χαρακτηρίστηκαν πριν και μετά τη θερμική τους ανόπτηση με μια σειρά φασματοσκοπικών μεθόδων: Η επίδραση της ανόπτησης στην απόκριση φθορισμού των υμενίων υπό σταθερή διέγερση στο υπεριώδες εξετάστηκε μέσω φασματοσκοπίας

φωτοφωταύγειας (PL). Με φασματοσκοπία υπερήθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) ταυτοποιήθηκαν οργανικές ομάδες κατά τη σύνθεση των νανοσύνθετων υλικών καθώς και οι αλλαγές που επήλθαν από τη θερμική επεξεργασία των υμενίων. Τα δεδομένα που προέκυψαν από τη μελέτη με FTIR διασταυρώθηκαν με αυτά της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από Ακτίνες-X (XPS) ώστε να αποδοθεί μια πρώτη εικόνα της επίδρασης της θερμικής ανόπτησης στη δομή και την χημική σύσταση των νανοσύνθετων υλικών. Τέλος, τα παραπάνω δεδομένα συνδυάστηκαν με πληροφορίες που προέκυψαν από ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης δέσμης (TEM) καθώς και από μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) για την εξαγωγή μιας πληρέστερης εικόνας τόσο των νανοσύνθετων υλικών όσο και των λεπτών υμενίων αυτών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η σύνθεση των νανοσύνθετων υλικών έγινε σε ένα στάδιο, με πολυμερισμό και κατόπιν ανθρακοποίηση υδατικού διαλύματος κιτρικού οξέως και ουρίας με τη βοήθεια μικροκυμματικής ακτινοβολίας. Για τη σύνθεση ακολουθήθηκε τροποποιημένη η μέθοδος που περιέγραψε ο Qu^[4], κατά την οποία, επιγραμματικά, κιτρικό οξύ και ουρία διαλυτοποιήθηκαν σε νερό και τοποθετήθηκαν σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων. Το προϊόν της αντίδρασης φυγοκεντρήθηκε και κατόπιν ξηράθηκε και συλλέχθηκε υπό μορφή σκόνης, με την οποία παρασκευάστηκαν υδατικά αιωρήματα.

Για την κατασκευή λεπτών υμενίων χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα δισκία πυριτίου (Si <100>), με θερμικό οξειδίο πάχους 100 nm, τα οποία είχαν προηγουμένως καθαριστεί με διάλυμα πιράνχα (1:1 κ.ο. – H₂O₂/H₂SO₄). Η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων έγινε με χρήση περιδίνισης (spin coating) ακολουθούμενη από ήπια θέρμανση σε θερμαντική πλάκα στους 120°C για την απομάκρυνση του διαλύτη, ενώ η θερμική ανόπτηση -όπου αυτή πραγματοποιήθηκε- έγινε στη συνέχεια σε φούρνο με συνεχή ροή αζώτου (N₂) και σε θερμοκρασιακό εύρος από 200°C έως 600°C. Τα δείγματα ελέγχθηκαν ως προς την σταθεροποίησή τους στο υπόστρωμα με δοκιμές πλύσης σε νερό, ακετόνη και ισοπροπανόλη σε λουτρό υπερήχων. Ο χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε για τα δείγματα όπου η σταθεροποίηση ήταν επιτυχής.

Φάσματα φωτοφωταύγειας λήφθηκαν υπό διέγερση στα 325 nm τόσο στο υδατικό αιώρημα, όσο και στα λεπτά υμένια πριν και μετά τη θερμική ανόπτηση.

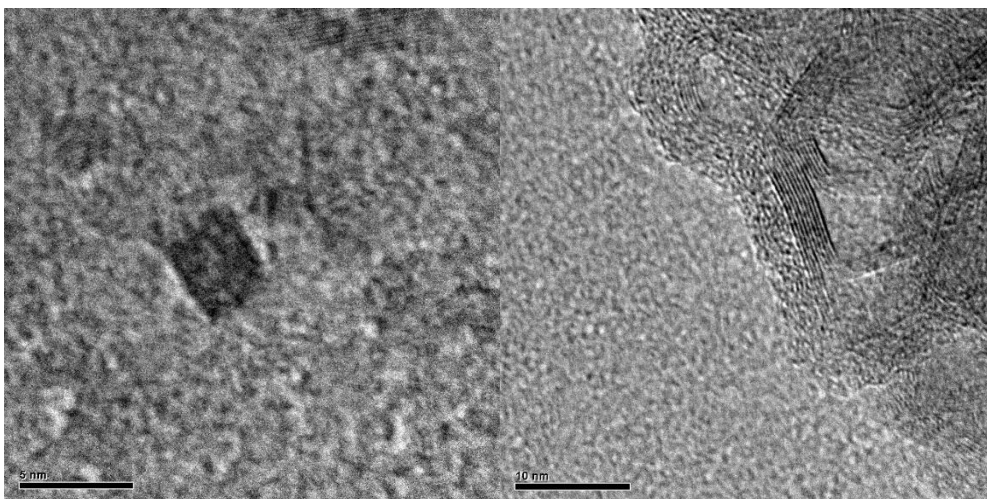
Η μελέτη με φασματοσκοπία XPS έγινε σε υμένια πριν και μετά τη θερμική ανόπτηση των δειγμάτων, ενώ η έμφαση δόθηκε στην ανάλυση των κορυφών του αζώτου N1s κατόπιν σύγκρισης και με τα αποτελέσματα της μελέτης με FTIR.

Η λήψη φασμάτων FTIR έγινε κατόπιν στάγδην εναπόθεσης στο υπόστρωμα, πριν και μετά τη θερμική ανόπτηση των δειγμάτων. Η ανάλυση των φασμάτων, επομένως, γίνεται μόνο σε ποιοτικό και όχι σε ποσοτικό επίπεδο.

Για τη μελέτη TEM αραιό υδατικό αιώρημα αποτέθηκε σε πλέγμα χαλκού επικαλυμένο με άνθρακα, ενώ για τη μελέτη του πάχους των υμενίων με AFM χρησιμοποιήθηκαν δείγματα υμενίων κατόπιν της θερμικής τους ανόπτησης.

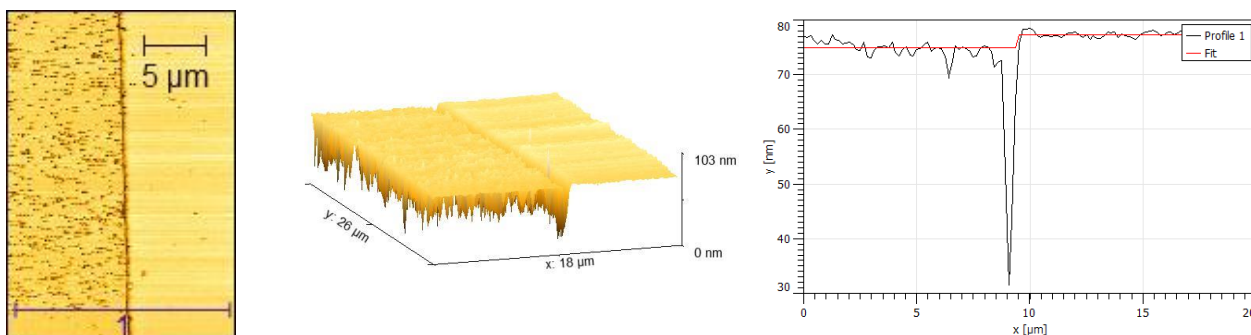
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η μελέτη του νανοσύνθετου υλικού μέσω μικροσκοπίας TEM επιβεβαίωσε την ύπαρξη των ΚΤΑ καθώς και λωρίδων γραφενίου. Οι ΚΤΑ ήταν οϊωνεί-σφαιρικού σχήματος διαμέτρου 2 nm – 7 nm και με γραφιτικό πυρήνα (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Εικόνες TEM του νανοσύνθετου υλικού με βάση τις Κβαντικές Τελείες Άνθρακα – Παρατηρούνται οι ΚΤΑ οϊωνεί-σφαιρικού σχήματος με γραφικό πυρήνα (αριστερά) καθώς και οι λωρίδες γραφενίου (δεξιά).

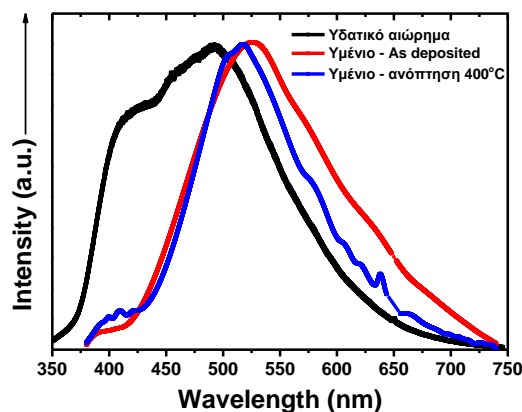
Από τα πειράματα σταθεροποίησης προέκυψε πως τα υμένια παρουσιάζουν αντίσταση στην έκπλυση με νερό, ακετόνη και ισοπροπανόλη ακόμα και έπειτα από 30 λεπτά εντός λουτρού υπερήχων, κατόπιν θερμικής ανόπτωσης στο θερμοκρασιακό εύρος 400°C – 500°C. Η μελέτη με μικροσκοπία AFM έδειξε πως τα σχηματιζόμενα σταθεροποιημένα υμένια, στις συνθήκες περιδίνησης που χρησιμοποιήθηκαν, έχουν μέσο πάχος 3 nm ± 1.3 nm (3000 rpm, 60 sec) και τραχύτητα R_q 0.34 nm (Σχήμα 2).



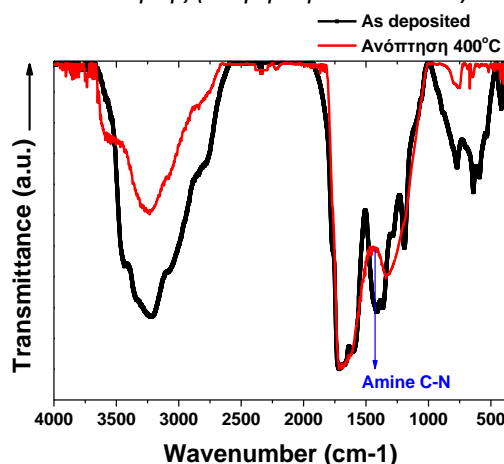
Σχήμα 2. Απεικόνιση 2D (αριστερά) και 3D (κέντρο) τοπογραφίας των λεπτών υμενίων με μικροσκοπία AFM. Από την προσαρμογή (δεξιά) προκύπτει το ύψος των υμενίων.

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας PL έδειξαν δύο ισχυρές κορυφές απορρόφησης στα 430 nm και 495 nm για το υδατικό αιώρημα του νανοσύνθετου υλικού. Με τη μετάβαση στη στερεά κατάσταση και το σχηματισμό λεπτών υμενίων παρατηρείται, καταρχήν, η διατήρηση της φωτοφωταύγειας του υλικού. Η κορυφή εκπομπής στα 330 nm φαίνεται να εξαφανίζεται, ενώ παρατηρείται ερυθρά μετατόπιση της κορυφής στα 495 nm. Κατόπιν θερμικής ανόπτωσης η κορυφή μετατοπίζεται ελαφρώς προς το ιώδες και μειώνεται το πλήρες πλάτος στο μισό του μεγίστου της κορυφής (FWHM) (Σχήμα 3).

Αυτή η συμπεριφορά ενδεχομένως οφείλεται σε απενεργοποίηση κάποιων κέντρων φθορισμού με τη μετάβαση στη στερεά κατάσταση και τη συσσωμάτωση, καθώς και σε αλλαγές στη δομή και στον τρόπο χημικής σύνδεσης των στοιχείων. Πράγματι, οι μελέτες με φασματοσκοπία FTIR επιβεβαίωσαν την ύπαρξη οργανικών λειτουργικών ομάδων μέσω απορροφήσεων από τους δεσμούς C=C, C=O, C-O-C, N-H, C-N (υπό μορφή αμιδίων αλλά και C-NH), -OH, -COOH, ενώ φαίνεται πως μετά τη θερμική ανόπτωση σε θερμοκρασία άνω των 400°C η συμβολή των δεσμών C-N και N-H (περιοχή 1400 - 1200 cm⁻¹) φαίνεται να μειώνεται, ενώ τα υπόλοιπα είδη δεσμών δεν φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά (Σχήμα 4)^[5].

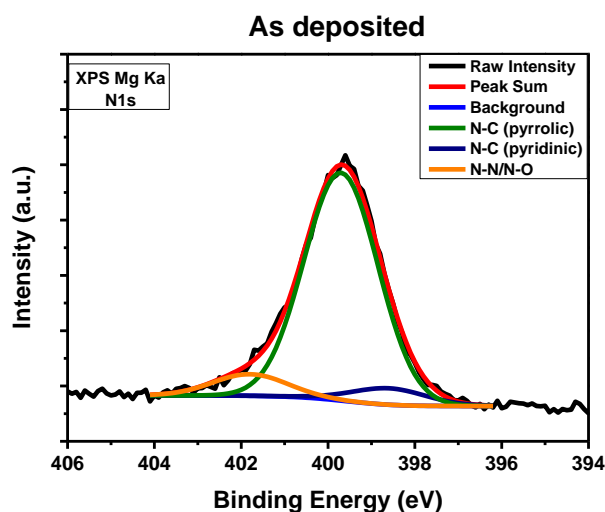


Σχήμα 3. Φάσματα φωτοφωταύγειας (PL) υδατικού αιωρήματος – λεπτών υμενίων πριν και κατόπιν ανόπτησης (διέγερση στα 325 nm).

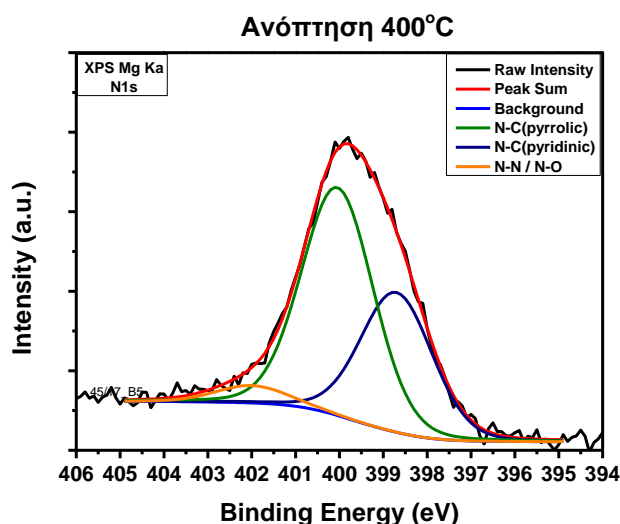


Σχήμα 4. Φάσματα διέλευσης FTIR λεπτών υμενίων πριν και κατόπιν ανόπτησης στους 400°C.

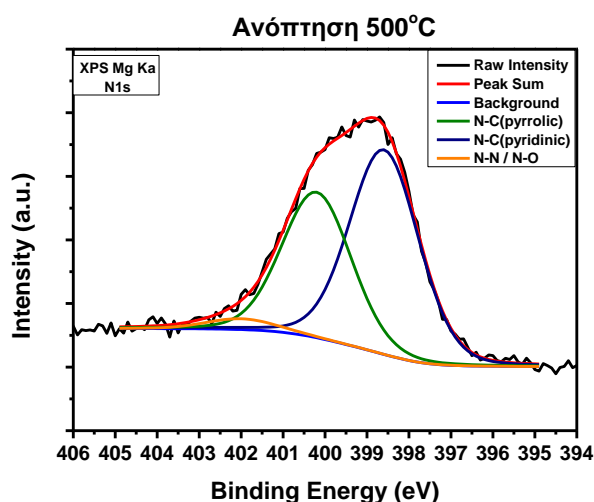
Η ανωτέρω παρατήρηση μελετήθηκε με φασματοσκοπία XPS για υμένια πριν τη θερμική ανόπτηση και κατόπιν ανόπτησης στους 400°C και 500°C. Συγκρίνοντας τις κορυφές του αζώτου N1s εξακριβώθηκε η επίδραση της ανόπτησης στον τρόπο σύνδεσης του αζώτου στο γραφιτικό πλέγμα των ΚΤΑ και των λωρίδων γραφενίου. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης προκαλεί τη μείωση του πυρρολικού αζώτου (400.2 ± 0.3 eV) και αύξηση του πυριδινικού αζώτου (398.7 ± 0.2 eV)^[6,7] (Σχήματα 5-7).



Σχήμα 5. Φάσμα XPS N1s και η ανάλυση της κορυφής σε επιμέρους συνειστώσεις για υμένιο νανοσύνθετου υλικού πριν τη θερμική ανόπτηση.



Σχήμα 6. Φάσμα XPS N1s και ανάλυση της κορυφής σε επιμέρους συνειστώσες για υμένιο νανοσύνθετου υλικού κατόπιν θερμικής ανόπτωσης στους 400°C.



Σχήμα 7. Φάσμα XPS N1s και ανάλυση της κορυφής σε επιμέρους συνειστώσες για υμένιο νανοσύνθετου υλικού κατόπιν θερμικής ανόπτωσης στους 500°C.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η θερμική ανόπτωση ως μέθοδος σταθεροποίησης υμενίων νανοσύνθετου υλικού με βάση τις Κβαντικές Τελείες Άνθρακα σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου (SiO₂). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η σταθεροποίηση των υμενίων κατόπιν ανόπτωσης στο θερμοκρασιακό εύρος 200°C – 600°C και παρατηρήθηκε πως τα υμένια σταθεροποιούνται εντός του εύρους 400°C – 500°C. Επιπλέον, εξετάζοντας τις αλλαγές που επέρχονται από τη θερμική επεξεργασία στη δομή του νανοσύνθετου υλικού βρέθηκε πως η ανόπτωση επηρεάζει τον τρόπο με τον οποίο το άζωτο είναι χημικά δεσμευμένο στην επιφάνεια ή στο γραφитικό πλέγμα των ΚΤΑ και των λωρίδων γραφενίου. Πιο συγκεκριμένα, με αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτωσης στο θερμοκρασιακό εύρος όπου σταθεροποιούνται τα υμένια παρατηρείται μείωση του πυρρολικού και αύξηση του πυριδινικού αζώτου, ενώ οι υπόλοιπες οργανικές λειτουργικές ομάδες δεν φαίνεται να επηρεάζονται. Εικάζεται πως αυτές οι δομικές αλλαγές συνδέονται με τροποποίηση των ενεργειακών επιπέδων που οφείλονται στις οργανικές ομάδες που είναι χημικά προσδεμένες στις ΚΤΑ και τις λωρίδες γραφενίου, και πως σε συνδυασμό με πιθανή συσσωμάτωση κατά τη μετάβαση από αιώρημα σε υμένιο, ευθύνονται για την αλλαγή της οπτικής απόκρισης του υλικού κατά τη διέγερσή του με υπεριώδη ακτινοβολία 325 nm.

Τα παραπάνω αποτελέσματα έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς αφενός παρατηρείται πως υπό μορφή λεπτών υμενίων το νανοσύνθετο υλικό δεν χάνει την ικανότητα φθορισμού του, μια πληροφορία σημαντική για την κατασκευή μικρο και νάνο συσκευών στερεάς κατάστασης. Επιπλέον, με αφετηρία τις ανωτέρω παρατηρήσεις, περαιτέρω έρευνα σχετικά με την επίδραση των αζωτούχων λειτουργικών ομάδων στις οπτικές ιδιότητες του υλικού αναμένεται να βοηθήσει στην κατανόηση των μηχανισμών φθορισμού των ΚΤΑ, οι οποίοι μέχρι στιγμής βρίσκονται υπό ευρεία συζήτηση στην επιστημονική κοινότητα^[8].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Liu, P. Zhang, X. Zhai, F. Tian, W. Li, J. Yang, Y. Liu, H. Wang, W. Wang, W. Liu. *Biomaterials* 33 (2012), 3604-3613.
- [2] J. Zhang, S.H. Yu. *Materials Today* 19, 7 (2016) 382-393.
- [3] P.S. Saud, B. Pant, A.M. Alam, Z. K. Ghouri, M. Park, H. Y. Kim. *Ceramics International* 9B (2015), 11953–11959.
- [4] S. Qu, X. Wang, Q. Lu, X. Liu, L. Wang. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012), 12215 –12218.
- [5] V. Turureanu, A. Matei, A. M. Avram. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 46 (2016), 502-520
- [6] R. J. J. Jansen, H. van Bekkum. *Carbon Vol. 33* (1995), 1021-1027
- [7] J. R. Pels, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Q. Zhu, K. M. Thomas. *Carbon Vol. 33* (1995), 1641-1653
- [8] R. Jelinek. *Carbon Quantum Dots*, Springer (2017), Cham: Springer International Publishing, p. 33-39