



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

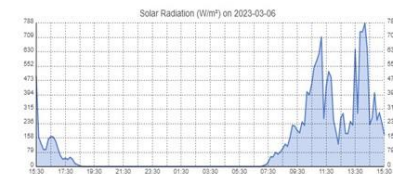
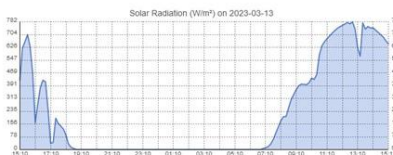
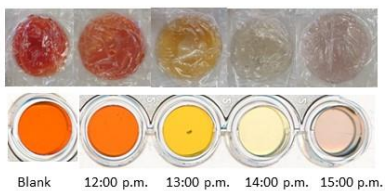
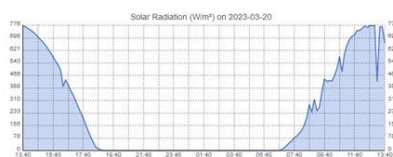
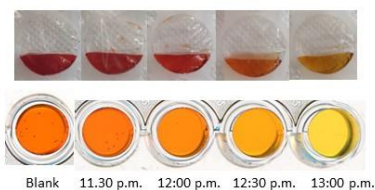
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**“ΕΞΥΠΝΑ ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΕΚΘΕΣΗΣ ΣΤΗΝ  
ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΟΥ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗ  
ΜΕΤΑΛΛΟΣΕΛΗΝΙΔΙΟΥ”**



ΓΕΩΡΓΙΑΔΗΣ ΑΝΔΡΟΝΙΚΟΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης (Μ.Δ.Ε.) με κατεύθυνση: «Αναλυτική Χημεία, Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος και Τροφίμων», στα πλαίσια του Π.Μ.Σ. του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Σκοπός της εργασίας είναι η ανάπτυξη μίας νέας διάταξης που έχει ως βάση πλαστικές φυσαλίδες μέσα στις οποίες εισήχθει διάλυμα 0,6 mL ασκορβικού οξέος (0,2% w/v) αναμυγμένο με 0,6 mL εναιωρήματος DMSe-1 (0,2% w/v) και 0,8 mL MO (0,05% w/v). Στην συνέχεια οι φυσαλίδες αυτές εκτίθενται σε άμεσο ηλιακό φως ώστε με το πέρασμα του χρόνου να πραγματοποιηθεί αλλαγή του χρώματος του διαλύματος που έχουμε μέσα στις φυσαλίδες αναλογικά με την ακτινοβολία που έχει απορροφηθεί από το διάλυμα μας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα και μέντορα μου Καθηγητή Δρ. Βλεσσίδα Αθανάσιο καθώς επίσης και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Γκιώκα Δημοσθένη για την εξίσου πολύτιμη και σημαντική καθοδήγηση που μου παρείχαν κατά την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών καθώς και τις γνώσεις που μου μετέδωσαν τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο. Στο ίδιο πλαίσιο ευγνωμοσύνης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου, την Βάσια Καραγιάννη καθώς και τον Χρήστο Λύκο για την βοήθεια που μου προσέφεραν και για την άριστη συνεργασία που είχαμε αυτά τα χρόνια.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ABSTRACT .....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΦΩΤΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ UV ΚΑΙ ΟΡΑΤΟΥ ΦΩΤΟΣ .....	8
1.1 Εισαγωγή .....	9
1.1.1 Παρουσίαση του θέματος των φωτοαισθητήρων και της σημασίας τους σε διάφορες εφαρμογές .....	11
1.1.2 Σημασία των φωτοαισθητήρων υπεριώδους και ορατού φωτός στο πλαίσιο της ανίχνευσης της ηλιακής ακτινοβολίας .....	13
1.2 Βασικά στοιχεία για τους φωτοαισθητήρες.....	16
1.2.1 Τι είναι οι φωτοαισθητήρες και πως λειτουργούν.....	16
1.2.2 Θεμελιώδεις αρχές πίσω από τη φωτοευαισθησία και τη φωτοαγωγιμότητα.....	18
1.2.3 Ιστορική εξέλιξη των φωτοαισθητήρων και η εξέλιξή τους .....	19
1.2.4 Διαφορές στις αρχές λειτουργίας, την ευαισθησία και τις εφαρμογές τους.....	20
1.3 Φωτοαισθητήρες υπεριώδους (UV) και ορατού φωτός ( Visible light ).....	23
1.3.1 Μικρή αναφορά στους Φωτοαισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός.....	23
1.3.2 Η σημασία της ανίχνευσης υπεριώδους και ορατού φωτός σε εφαρμογές ηλιακής ακτινοβολίας .....	24
1.4 Εφαρμογές των φωτοαισθητήρων υπεριώδους και ορατού φωτός και η σημασία τους σε αυτούς τους τομείς .....	25
1.5 Υλικά για φωτοαισθητήρες .....	29
1.5.1 Υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως για την κατασκευή φωτοαισθητήρων υπεριώδους και ορατού φωτός .....	29
1.5.2 Πώς η επιλογή των υλικών επηρεάζει την απόδοση των φωτοαισθητήρων .....	30
1.6 Πρόσφατες εξελίξεις στους φωτοαισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός .....	31
1.6.1 Παροχή και ανάλυση μιας επισκόπησης των πρόσφατων εξελίξεων και καινοτομιών στην τεχνολογία φωτοαισθητήρων υπεριώδους και ορατού φωτός.....	31

1.6.2 Ανακαλύψεις στην ευαισθησία, την αποδοτικότητα και τη μικρογραφία .....	32
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ .....</b>	<b>35</b>
2.1 Φωτοκατάλυση.....	36
2.1.1 Αρχές της φωτοκατάλυσης .....	36
2.1.2 Μηχανισμοί της φωτοκατάλυσης .....	38
2.1.3 Εφαρμογές της φωτοκατάλυσης .....	42
2.2 Φωτοκαταλυτικά υλικά .....	45
2.2.1 Φωτοκαταλύτες ημιαγωγών .....	45
2.2.2 Μεταλλικά νανοσωματίδια .....	46
2.2.3 Οργανικοί φωτοκαταλύτες.....	47
2.2.4 Αναδόμενα φωτοκαταλυτικά υλικά .....	48
2.3 Φωτοαισθητήρες χρωστικών ουσιών .....	49
2.3.1 Αρχή λειτουργίας των φωτοαισθητήρων χρωστικών ουσιών .....	49
2.3.2 Υλικά και συστατικά των φωτοαισθητήρων χρωστικών ουσιών .....	50
2.3.3 Στρατηγικές βελτίωσης της απόδοσης των φωτοαισθητήρων χρωστικών ουσιών .....	51
2.3.4 Εφαρμογές των φωτοαισθητήρων χρωστικών ουσιών .....	52
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΚΟΜΜΑΤΙ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ .....</b>	<b>53</b>
3.1 Ερευνητικό κενό και ανάγκη για περαιτέρω έρευνα στους φωτοαισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός .....	54
3.2 Στόχοι της διατριβής .....	55
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>56</b>
4.1 Εισαγωγή .....	57
4.2 Υλικά .....	59
4.3 Εξοπλισμός .....	60
4.4 Πειραματική διαδικασία .....	62
4.5 Αποτελέσματα και συζήτηση .....	63
4.6 Ανάπτυξη και βελτιστοποίηση φωτοευαίσθητων περιτυλιγμάτων φυσαλίδων .....	71
4.7 Ειδικότητα .....	77

<b>4.8 Βαθμονόμηση και δοκιμή υπό φυσικό ηλιακό φως .....</b>	<b>78</b>
<b>4.9 Συμπεράσματα .....</b>	<b>82</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>83</b>

## **ABSTRACT**

A photocatalysis method is described for determining radiation absorbed by a sunlight sensor in liquid form directly exposed to sunlight. The novelty of the method is based on the use of smart packaging materials such as plastic bubbles in which the photocatalytic solution is placed. During direct exposure (or exposure in a sunlight simulator) of the solution to sunlight, measurements are taken at specific time intervals so that we can estimate the amount of radiation absorbed by our solution at these intervals and correlate this amount with the colour change of the solution. Transmittance (photometric) measurements of color intensity were made on a flatbed scanner in transmittance mode, the images were saved as JPEG (Joint Photographic Experts Group) files, and the color intensity was calculated as the average gray intensity and the color intensity in the RGB color system. The method is simple to perform, creating liquid solutions ( ascorbic acid, metal selenide photocatalyst, methyl-orange indicator ) and mixing them, injecting the solution into a plastic bubble and directly exposing this arrangement to sunlight. On the basis of these data, this method could be used in various applications, such as placement as a hidden or visible photosensor on food or drug packaging.

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1**

## **ΦΩΤΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ UV ΚΑΙ ΟΡΑΤΟΥ ΦΩΤΟΣ**



## 1.1 Εισαγωγή

Η ηλιακή ενέργεια αναδεικνύεται σε εξέχουσα ανανεώσιμη πηγή ενέργειας εν μέσω ανησυχιών για την ενεργειακή βιωσιμότητα και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η ηλιακή ενέργεια απαιτεί ακριβή παρακολούθηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Για να εκμεταλλευτεί το δυναμικό του καθαρού και άφθονου ηλιακού φωτός, οι αισθητήρες ηλιακής ακτινοβολίας διατηρούν έναν κρίσιμο ρόλο για την άψογη ανάλυση και μέτρηση. Με ευέλικτες εφαρμογές στη μετεωρολογία, τον αυτοματισμό κτιρίων, τη γεωργία και τα συστήματα συλλογής ηλιακής ενέργειας, αυτοί οι αισθητήρες βοηθούν στην απόκτηση δεδομένων εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας.

Παρά το γεγονός ότι οι παραδοσιακοί αισθητήρες στερεάς κατάστασης είχαν συνήθως την κυριαρχία σε αυτόν τον τομέα, οι πρόσφατες εξελίξεις έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον για την εξερεύνηση εναλλακτικών λύσεων που βασίζονται σε υγρά. Οι μοναδικές ιδιότητες των υγρών, όπως η προσαρμοστικότητα τους σε διάφορες μορφές και σχήματα, προσφέρουν ενδιαφέρουσες προοπτικές για τον σχεδιασμό και την εφαρμογή αισθητήρων. Οι υγροί ηλιακοί αισθητήρες αντιπροσωπεύουν μια αλλαγή παραδείγματος στην τεχνολογία ανίχνευσης, επιτρέποντας δημιουργικές λύσεις για την αποτελεσματική ανίχνευση

Μια κρίσιμη πτυχή των υγρών αισθητήρων ηλιακού φωτός εντοπίζεται στην αλληλεπίδρασή τους με την ηλιακή ακτινοβολία και τις συνεπακόλουθες ιδιότητες απορρόφησης. Η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο τα διάφορα υγρά απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη βελτιστοποίηση της αποτελεσματικότητας αυτών των αισθητήρων. Το φάσμα απορρόφησης ενός υγρού καθορίζει την καταλληλότητά του για διάφορες εφαρμογές.

Με την εξέταση των χαρακτηριστικών απορρόφησης διαφορετικών υγρών, οι ερευνητές μπορούν να ανακαλύψουν υλικά που δεν είναι μόνο αποτελεσματικά στην απορρόφηση ηλιακής ενέργειας, αλλά είναι επίσης συμβατά με τις επιθυμητές λειτουργίες των αισθητήρων. Αυτή η γνώση υποστηρίζει την επιλογή υλικών για υγρούς αισθητήρες υπεριώδους ακτινοβολίας και ηλιακού φωτός, επηρεάζοντας την απόδοση, την ευαισθησία και τη διάρκεια ζωής τους.

Στο πλαίσιο αυτό, απαιτείται η πλήρης διερεύνηση της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας σε υγρούς αισθητήρες και των υλικών που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία τους. Μέσω της εμβάθυνσης στην περίπλοκη αλληλεπίδραση μεταξύ των

υγρών υλικών και της ηλιακής ακτινοβολίας, οι ερευνητές μπορούν να ανακαλύψουν νέες αρχές σχεδιασμού που εκμεταλλεύονται τα πλεονεκτήματα των υγρών, βελτιστοποιώντας παράλληλα την αποτελεσματικότητά τους ως ηλιακών αισθητήρων.[1]–[3]

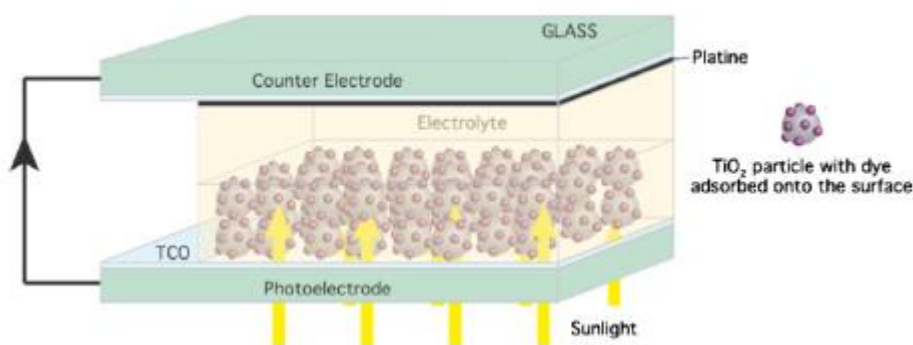
Η βιβλιογραφία που ασχολείται με τους αισθητήρες ηλιακού φωτός, τους υγρούς αισθητήρες, την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και τα υλικά αισθητήρων παρουσιάζει ένα πολυπλευρο τοπίο έρευνας και ανάπτυξης. Οι αισθητήρες ηλιακού φωτός, που αποτελούν παραδοσιακές συσκευές στερεάς κατάστασης, έχουν υποστεί εκτενή μελέτη για τον ρόλο τους σε διάφορες εφαρμογές, όπως η παρακολούθηση της ηλιακής ενέργειας, η μετεωρολογία και ο έλεγχος του φωτισμού εσωτερικών χώρων. Αυτοί οι αισθητήρες έχουν σημειώσει σημαντική πρόοδο όσον αφορά την ακρίβεια, την αποδοτικότητα και τις δυνατότητες ενσωμάτωσης.[4]

Τα τελευταία χρόνια, η εμφάνιση υγρών αισθητήρων έχει επισπεύσει το ενδιαφέρον λόγω των εγγενών πλεονεκτημάτων τους, όπως η ευελιξία, η προσαρμοστικότητα και η δυνατότητα ενσωμάτωσής τους σε διάφορες επιφάνειες. Η αξιοποίηση των υγρών για εφαρμογές ανίχνευσης έχει ανοίξει νέους δρόμους για καινοτόμους σχεδιασμούς, επιτρέποντας στους αισθητήρες να προσαρμόζονται σε πολύπλοκες και ανομοιόμορφες επιφάνειες. Οι ερευνητές έχουν εξετάσει οπτικές ίνες γεμάτες υγρά, φωτοανιχνευτές βασισμένους σε υγρά και άλλες οπτικές συσκευές βασισμένες σε υγρά για την αξιοποίηση των πλεονεκτημάτων των υγρών στην τεχνολογία ανίχνευσης.[5]

Μια θεμελιώδης πτυχή της απόδοσης των αισθητήρων αποτελεί η αλληλεπίδρασή τους με την ηλιακή ακτινοβολία. Η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο διάφορα υγρά απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία σε διάφορα μήκη κύματος αποτελεί ζωτικής σημασίας παράγοντα για τον σχεδιασμό αποτελεσματικών υγρών αισθητήρων. Παρά το γεγονός ότι έχει διεξαχθεί σημαντική έρευνα σχετικά με τα φάσματα απορρόφησης των υγρών, παραμένει ανοιχτό πεδίο για εξερεύνηση όσον αφορά τον εντοπισμό υγρών με βελτιστοποιημένο προφίλ απορρόφησης για συγκεκριμένες εφαρμογές. Η παρούσα κενότητα αποτελεί ευκαιρία για τους ερευνητές να προσαρμόσουν τα υγρά υλικά για ενισχυμένη απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και, στη συνέχεια, για βελτιωμένη απόδοση των αισθητήρων.[6]

Παράλληλα, η αναζήτηση κατάλληλων υλικών για την κατασκευή υγρών αισθητήρων έχει αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία στο πλαίσιο της ακαδημαϊκής έρευνας. Η επιλογή

των υλικών επηρεάζει την ευαισθησία, τον χρόνο απόκρισης και την ανθεκτικότητα του αισθητήρα. Οι ερευνητές έχουν διερευνήσει διάφορα υλικά, όπως πολυμερή, υγρά κρυστάλλων και οπτικά ενεργά υγρά, με σκοπό τη δημιουργία αποτελεσματικών πλατφορμών αισθητήρων. Ωστόσο, οι ολοκληρωμένες συγκριτικές μελέτες που εμβαθύνουν στις επιδόσεις αυτών των υλικών στο πλαίσιο της ανίχνευσης της ηλιακής ακτινοβολίας είναι περιορισμένες.[7]



Σχημα 1.1 : Αναπαράσταση της ηλιακής κυψέλης (φωτοαισθητήρας) ευαισθητοποιημένης με χρωστική ουσία. [8]

### 1.1.1 Παρουσίαση του θέματος των φωτοαισθητήρων και της σημασίας τους σε διάφορες εφαρμογές

Οι φωτοαισθητήρες, γνωστοί επίσης ως φωτοανιχνευτές ή συσκευές φωτοανιχνευτών, αποτελούν εξειδικευμένα ηλεκτρονικά εξαρτήματα που έχουν σχεδιαστεί με σκοπό την ανίχνευση και τη μέτρηση του φωτός, συνήθως σε μορφή φωτονίων. Οι φωτοαισθητήρες αποτελούν κρίσιμο στοιχείο σε μια ευρεία γκάμα εφαρμογών σε διάφορους τομείς, λόγω της ικανότητάς τους να μετατρέπουν φωτεινά σήματα σε ηλεκτρικά σήματα με υψηλή ακρίβεια και ευαισθησία. Η σημασία των φωτοαισθητήρων ορίζεται από την ικανότητά τους να ανιχνεύουν και να επεξεργάζονται οπτικές πληροφορίες, επιτρέποντας την πραγματοποίηση πολυάριθμων τεχνολογικών εξελίξεων.

Αυτοί οι αισθητήρες έχουν βρει εφαρμογές σε τομείς όπως:

- Οπτικές επικοινωνίες
- Υγειονομική περίθαλψη και ιατρικές συσκευές
- Περιβαλλοντική παρακολούθηση
- Καταναλωτικά ηλεκτρονικά
- Αυτοκινητοβιομηχανία
- Συγκομιδή ηλιακής ενέργειας

Οι φωτοαισθητήρες αποτελούν κρίσιμα στοιχεία στα συστήματα οπτικών επικοινωνιών, συμπεριλαμβανομένων των δικτύων οπτικών ινών. Χρησιμοποιούνται για τη λήψη και τη μετατροπή οπτικών σημάτων σε ηλεκτρικά σήματα, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η μετάδοση δεδομένων. Η ταχύτητα και η ακρίβεια αυτών των αισθητήρων αποτελούν ζωτικής σημασίας παράγοντες για την απρόσκοπτη λειτουργία του διαδικτύου και των τηλεπικοινωνιών υψηλής ταχύτητας.[9]

Σημαντικό ρόλο έχουν και οι ανιχνευτές υπεριώδους και ορατού φωτός που εφαρμόζονται ευρέως σε ιατρικές συσκευές, όπως τα παλμικά οξύμετρα, τα οποία προβαίνουν σε μέτρηση των επιπέδων οξυγόνου στο αίμα μέσω της ανάλυσης της απορρόφησης του φωτός στα ιστολογικά στρώματα του οργανισμού.[10]

Οι φωτοαισθητήρες αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της περιβαλλοντικής παρακολούθησης, καθώς χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση ρύπων, τη μέτρηση της έκθεσης στο ηλιακό φως και την αξιολόγηση της ποιότητας του αέρα. Παρέχουν ζωτική συνεισφορά στην κατανόηση και τον μετριασμό των περιβαλλοντικών ζητημάτων.[11] Όπως και αυτοί που είναι ευαίσθητοι στην υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία, αποτελούν ζωτικής σημασίας στοιχεία στα συστήματα ηλιακής ενέργειας. Αυτοί συμβάλλουν στη βελτιστοποίηση της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, στην ενίσχυση της απόδοσης μετατροπής ενέργειας και στην παρακολούθηση της απόδοσης των ηλιακών συλλεκτών.[12]

Οι συσκευές όπως οι ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές, οι κάμερες των smartphone και οι φωτοευαίσθητες οθόνες βασίζονται σε φωτοαισθητήρες για την καταγραφή και προσαρμογή τους στις συνθήκες φωτισμού του περιβάλλοντος.[13] Επιπρόσθετα χρησιμοποιούνται ευρέως και σε συστήματα προσαρμοζόμενου φωτισμού, τα οποία

προσαρμόζουν αυτόματα την ένταση των προβολέων ανάλογα με τις οδικές συνθήκες. Μια άλλη εφαρμογή των φωτοαισθητήρων είναι η χρησιμοποίησή τους και σε συστήματα υποβοήθησης του οδηγού, όπως για παράδειγμα οι προειδοποιήσεις εγκατάλειψης της λωρίδας κυκλοφορίας.[14]

### 1.1.2 Σημασία των φωτοαισθητήρων υπεριώδους και ορατού φωτός στο πλαίσιο της ανίχνευσης της ηλιακής ακτινοβολίας

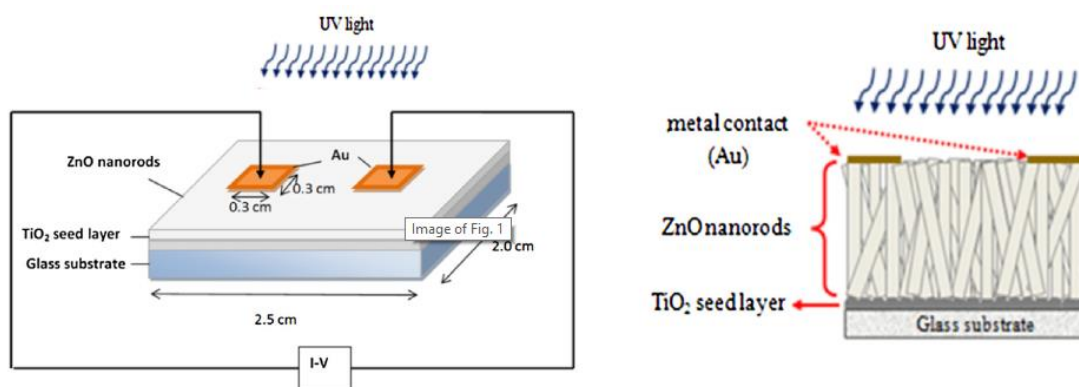
Εντός του πλαισίου της ανίχνευσης της ηλιακής ακτινοβολίας και της συλλογής ενέργειας, οι φωτοαισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός αποτελούν αναγκαία συστατικά. Η ηλιακή ακτινοβολία, η οποία εκπέμπεται από τον ήλιο, αποτελεί ζωτική πηγή ανανεώσιμης ενέργειας. Για την αποτελεσματική αξιοποίηση αυτής της ενέργειας, είναι ζωτικής σημασίας η κατανόηση και η μέτρηση των διαφόρων φασματικών συνιστωσών της ηλιακής ακτινοβολίας, οι οποίες αποτελούνται κυρίως από υπεριώδεις (UV), ορατό και υπέρυθρο (IR) φως.

Πίνακας 1.1 : Σύγκριση της ακτινοβολίας UVA και UVB[15]

	<b>Ακτινοβολία UVA</b>	<b>Ακτινοβολία UVB</b>
Εύρος μήκους κύματος	320-400 nm	280-320 nm
UVR στο ηλιακό φως (%)	90-98	2-10
Διείσδυση μέσω του γυαλιού	Περνάει	Κυρίως μπλοκαρισμένο
Διείσδυση μέσω του δέρματος	Επιδερμίδα και χόριο	Κυρίως επιδερμίδα
Ενεργειακό επίπεδο	Λιγότερο ενεργητικό	Περισσότερο ενεργητικό

	<b>Ακτινοβολία UVA</b>	<b>Ακτινοβολία UVB</b>
Ικανότητα βλάβης	Περισσότερες έμμεσες βλάβες στο DNA μέσω ROS	Περισσότερες άμεσες βλάβες στο DNA μέσω CPDs, PPs, Dewar
Κλινικές επιδράσεις	Περισσότερο μελανογόνο	Περισσότερο ερυθματώδες
Μελάγχρωση	Άμεση συσκότιση της χρωστικής ουσίας (IPD) μετά από λεπτά/ώρες Επίμονη συσκότιση χρωστικών ουσιών (PPD) μετά από επαναλαμβανόμενες/αυξημένες έκθεση	Καθυστερημένη μελάγχρωση μετά από 3-5 ημέρες
Ερύθημα	Διφασική Άμεσο ερύθημα: τύποι δέρματος I/II Καθυστερημένο ερύθημα: όλοι οι τύποι δέρματος	Υψηλό δυναμικό ερυθήματος → Ηλιακό έγκαυμα
Ηλιοθεραπεία	Πιθανώς φωτοοξειδωση των πρόδρομων ουσιών της μελανίνης	Αυξημένη σύνθεση της μελανίνης και των μελανοκυττάρων πυκνότητα
Βιολογικές επιδράσεις σε σκουρόχρωμους τύπους δέρματος σε σύγκριση με Καυκάσιους	Λιγότερο ευαίσθητοι στη φωτοτοξικότητα	Λιγότερο ευαίσθητοι στη φωτοτοξικότητα

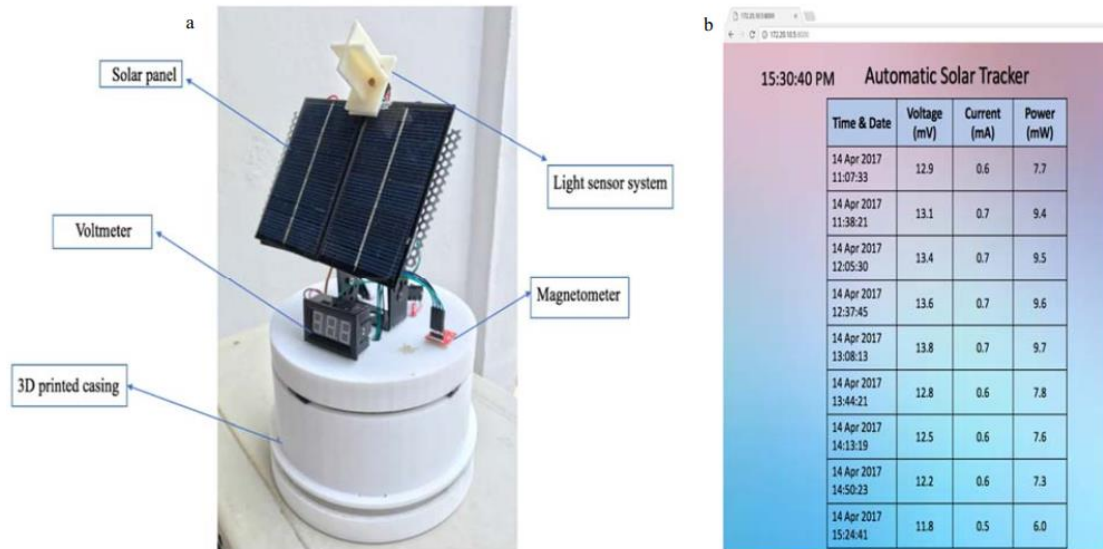
Το υπεριώδες φως, ειδικότερα στις περιοχές UV-A και UV-B, αποτελεί ουσιώδες συστατικό της ηλιακής ακτινοβολίας. Η υπεριώδης ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο ανθρώπινο δέρμα και τα μάτια, επομένως η ακριβής μέτρηση αποτελεί αναγκαιότητα για την αξιολόγηση των κινδύνων για την υγεία. Επιπρόσθετα, οι αισθητήρες υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση των επιπέδων υπεριώδους ακτινοβολίας προκειμένου να προειδοποιούν για την έκθεση στον ήλιο και για τη βελτιστοποίηση των διεργασιών που προκαλούνται από την υπεριώδη ακτινοβολία, όπως ο καθαρισμός και η αποστείρωση του νερού.[16]



Σχήμα 1.2 : Απεικόνιση της διάταξης μέτρησης του αισθητήρα UV[16]

Το ορατό φάσμα περιλαμβάνει τα μήκη κύματος του φωτός που είναι αντιληπτά από το ανθρώπινο μάτι. Οι ανιχνευτές ορατού φωτός αποτελούν ζωτικό στοιχείο στα συστήματα ηλιακής ενέργειας, καθώς συμβάλλουν στην ανίχνευση της έντασης και της κατεύθυνσης του ηλιακού φωτός, επιτρέποντας στους ηλιακούς συλλέκτες να προσαρμόζουν την προσανατολισμό τους για τη μέγιστη απορρόφηση ενέργειας. Επιπλέον, οι αισθητήρες ορατού φωτός χρησιμοποιούνται στην πρόγνωση του καιρού και σε διάφορες εφαρμογές παρακολούθησης του περιβάλλοντος.[17]

Οι φωτοαισθητήρες αποτελούν ζωτικό στοιχείο στους ηλιακούς συλλέκτες και στα συστήματα συγκέντρωσης ηλιακής ενέργειας (CSP). Ο ρόλος τους είναι να διασφαλίζουν ότι τα ηλιακά κύτταρα λαμβάνουν την βέλτιστη ποσότητα φωτός, προκειμένου να επιτευχθεί η αποτελεσματική μετατροπή της σε ηλεκτρική ενέργεια ή θερμότητα. Η μεγιστοποίηση της απόδοσης της μετατροπής ενέργειας αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση για την ευρεία υιοθέτηση της ηλιακής ενέργειας.[18]



Σχήμα 1.3 : (α) Προτεινόμενος ηλιακός ανιχνευτής - (β) ιστοσελίδα παρακολούθησης δεδομένων.[17]

## 1.2 Βασικά στοιχεία για τους φωτοαισθητήρες

### 1.2.1 Τι είναι οι φωτοαισθητήρες και πώς λειτουργούν

Οι φωτοαισθητήρες, γνωστοί επίσης ως φωτοανιχνευτές ή διατάξεις φωτοανιχνευτών, αποτελούν διατάξεις ημιαγωγών που έχουν σχεδιαστεί για την ανίχνευση και τη μέτρηση του φωτός ή των φωτονίων. Η λειτουργία τους βασίζεται στην αρχή του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, σύμφωνα με την οποία τα προσπίπτοντα φωτόνια αλληλεπιδρούν με το υλικό του ημιαγωγού, δημιουργώντας φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια και οπές) και προκαλώντας μετρήσιμο ηλεκτρικό ρεύμα ή τάση. Οι φωτοαισθητήρες λειτουργούν με βάση διαφορετικές αρχές λειτουργίας, ανάλογα με τον συγκεκριμένο τύπο φωτοανιχνευτή.

Πρώτοι και κυριότεροι οι φωτοдиодοι. Ο φωτοдиодος αποτελεί έναν από τους πιο διαδεδομένους τύπους φωτοαισθητήρων. Αποτελείται από ένα ημιαγωγικό υλικό, όπως το πυρίτιο, το οποίο παρουσιάζει μια ένωση p-n. Η ένωση p-n αναφέρεται σε μια διεπιφάνεια ή ένα όριο μεταξύ δύο τύπων ημιαγωγών, τύπου p και n, που βρίσκονται εντός ενός ενιαίου κρυστάλλου ημιαγωγού. Η πλευρά "p" (θετική) περιέχει περίσσεια



οπών, ενώ η πλευρά "n" (αρνητική) περιέχει περίσσεια ηλεκτρονίων στα εξωτερικά κελύφη των ηλεκτρικά ουδέτερων ατόμων εκεί. Αυτή η διάταξη επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μόνο προς μία κατεύθυνση. Οι περιοχές τύπου p και n που προκαλούν τη διασταύρωση κατασκευάζονται μέσω της δομής του ημιαγωγού, χρησιμοποιώντας μεθόδους όπως η εμφύτευση ιόντων, η διάχυση προσμίξεων ή η επιταξία (ανάπτυξη ενός στρώματος κρυστάλλου ντοπαρισμένου με έναν συγκεκριμένο τύπο προσμίξεων πάνω σε ένα στρώμα κρυστάλλου ντοπαρισμένου με έναν διαφορετικό τύπο προσμίξεων). Κατά την προσπίπτουσα ακτινοβολία φωτόνων με επαρκή ενέργεια (μήκος κύματος) στη φωτοδίοδο, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών στην περιοχή εξάντλησης της ένωσης. Οι φορείς φορτίου αυτοί συλλέγονται στη συνέχεια, δημιουργώντας ένα φωτορεύμα. Η ένταση του φωτορεύματος είναι απευθείας ανάλογη της έντασης του προσπίπτοντος φωτός.[19]

Τα φωτοτρανζίστορ αποτελούν μια κατηγορία φωτοευαίσθητων τρανζίστορ. *(Το τρανζίστορ στα ελληνικά κρυσταλλοτρίοδος και παλαιότερα κρυσταλλολυχνία, είναι διάταξη ημιαγωγών στερεάς κατάστασης, η οποία βρίσκει διάφορες εφαρμογές στην ηλεκτρονική, μερικές εκ των οποίων είναι η ενίσχυση, η σταθεροποίηση τάσης, η διαμόρφωση συχνότητας, η λειτουργία ως διακόπτης και ως μεταβλητή ωμική αντίσταση. Το τρανζίστορ μπορεί, ανάλογα με την τάση με την οποία πολώνεται, να ρυθμίζει τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος που απορροφά από συνδεδεμένη πηγή τάσης. Τα τρανζίστορ κατασκευάζονται είτε ως ξεχωριστά ηλεκτρονικά εξαρτήματα είτε ως τμήματα κάποιου ολοκληρωμένου κυκλώματος).* Αυτά τα τρανζίστορ αποτελούνται από μια φωτοδίοδο η οποία συνδέεται με έναν ενισχυτή τρανζίστορ. Το φωτορεύμα που παράγεται από τη φωτοδίοδο ελέγχει το ρεύμα εξόδου του τρανζίστορ, ενισχύοντας έτσι το σήμα. Αυτή η διαδικασία καθιστά τα φωτοτρανζίστορ πιο ευαίσθητα στο φως σε σύγκριση με τις αυτόνομες φωτοδιόδους.[20]

Στην συνέχεια έχουμε τους σωλήνες φωτοπολλαπλασιαστή (Photomultiplier Tubes) (PMT). Οι σωλήνες αυτοί αποτελούν εξαιρετικά ευαίσθητους φωτοαισθητήρες, οι οποίοι είναι σε θέση να ανιχνεύουν ακόμη και μεμονωμένα φωτόνια. Αυτοί αποτελούνται από έναν σωλήνα κενού, ο οποίος περιλαμβάνει μια σειρά ηλεκτροδίων, τα οποία ονομάζονται δυνόδοι. Όταν ένα φωτόνιο συγκρούεται με τη φωτοκάθοδο, απελευθερώνει ηλεκτρόνια, τα οποία στη συνέχεια επιταχύνονται και πολλαπλασιάζονται μέσω των βαθμίδων της δυνόδου, με αποτέλεσμα τη σημαντική ενίσχυση του ρεύματος.[21]

Εξίσου σημαντικοί και οι αισθητήρες CCD και CMOS (Charge-Coupled Devices) (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor). Οι αισθητήρες CCD χρησιμοποιούνται ευρέως στον τομέα της ψηφιακής φωτογραφίας και της απεικόνισης. Οι αισθητήρες CCD χρησιμοποιούν τη μέθοδο της μεταφοράς φορτίου για την αποτύπωση και μετατροπή των φωτονίων σε ηλεκτρικό φορτίο, ενώ οι αισθητήρες CMOS βασίζονται στη χρήση φωτοδιόδων και ενεργών τρανζίστορ για την ανίχνευση της εικόνας.[22]

Τέλος έχουμε τους οργανικούς φωτοανιχνευτές (Organic photodetectors) (OPD) που κατασκευάζονται από οργανικούς ημιαγωγούς και προσφέρουν πλεονεκτήματα όπως η ευελιξία και η χαμηλού κόστους κατασκευή. Αυτοί οι φωτοανιχνευτές χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές όπως τα οργανικά ηλιακά κύτταρα, οι συσκευές ανίχνευσης φωτός και τα εύκαμπτα ηλεκτρονικά.[23]

### **1.2.2 Θεμελιώδεις αρχές πίσω από τη φωτοευαισθησία και τη φωτοαγωγιμότητα**

Η φωτοευαισθησία αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα των φωτοαισθητήρων, η οποία υποδηλώνει την ικανότητά τους να ανταποκρίνονται στο προσπίπτον φως. Αυτή η ιδιότητα ποσοτικοποιεί τον τρόπο με τον οποίο η ηλεκτρική έξοδος, είτε ρεύμα είτε τάση, ενός φωτοαισθητήρα μεταβάλλεται ανάλογα με τις μεταβολές της έντασης του προσπίπτοντος φωτός. Συνήθως, η φωτοευαισθησία εκφράζεται σε μονάδες φωτορεύματος ή φωτοτάσης ανά μονάδα προσπίπτουσας οπτικής ισχύος (A/W ή V/W).

Οι βασικές αρχές πίσω από τη φωτοευαισθησία αφορούν τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στο εσωτερικό του ημιαγωγού υλικού κατά την απορρόφηση φωτονίων. Αυτή η διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της αγωγιμότητας του υλικού, η οποία οδηγεί σε ηλεκτρική απόκριση. Όσο υψηλότερη είναι η φωτοευαισθησία, τόσο περισσότερο ανταποκρίνεται ο φωτοαισθητήρας στο φως.[15]

Από την άλλη έχουμε την φωτοαγωγιμότητα που αποτελεί ένα φαινόμενο που παρατηρείται στα φωτοευαίσθητα υλικά, κατά το οποίο η ηλεκτρική αγωγιμότητα τους αυξάνεται κατά την έκθεσή τους στο φως. Η αύξηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι τα φωτόνια που απορροφούνται από το υλικό δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών,

τα οποία λειτουργούν ως πρόσθετοι φορείς φορτίου στο υλικό, μειώνοντας την ηλεκτρική του αντίσταση. Η φωτοαγωγιμότητα αποτελεί έναν ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα για τους φωτοαισθητήρες, όπως οι φωτοδίοδοι και οι φωτοτρανζίστορ. Σε αυτούς τους τύπους διατάξεων, η αλλαγή της αγωγιμότητας λόγω της απορρόφησης φωτονίων οδηγεί σε μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα. Οι φωτοαγωγοί εκδηλώνουν γρήγορη ανταπόκριση στις μεταβολές της φωτεινής έντασης, γεγονός που τους καθιστά κατάλληλους για εφαρμογές που απαιτούν ταχεία αντίχενυση.[24]

### 1.2.3 Ιστορική εξέλιξη των φωτοαισθητήρων και η εξέλιξή τους

Η ανάπτυξη των φωτοαισθητήρων έχει πλούσια ιστορία που χρονολογείται από τα τέλη του 19ου αιώνα. Είναι απαραίτητο να κατανοήσουμε την εξέλιξη αυτών των συσκευών για να εκτιμήσουμε τις σύγχρονες εφαρμογές και δυνατότητές τους.

#### *Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα)*

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο παρατηρήθηκε και τεκμηριώθηκε για πρώτη φορά από τον Heinrich Hertz και αργότερα εξηγήθηκε από τον Albert Einstein. Το εν λόγω φαινόμενο αποτελεί τη θεωρητική βάση για τη λειτουργία των φωτοαισθητήρων.[25]

#### *Φωτοκύτταρα (αρχές 20<sup>ου</sup> αιώνα)*

Οι πρώτοι πρακτικοί φωτοαισθητήρες, γνωστοί ως φωτοκύτταρα, αναπτύχθηκαν στις αρχές του 20ού αιώνα. Αυτές οι συσκευές, οι οποίες βασίζονται σε σωλήνες κενού, χρησιμοποιήθηκαν σε φωτοευαίσθητες εφαρμογές, όπως τα πρώτα τηλεοπτικά συστήματα.[26]

#### *Φωτοδίοδοι (μέσα του 20<sup>ου</sup> αιώνα)*

Η εφεύρεση της φωτοδίοδου ημιαγωγού αποτέλεσε ένα σημαντικό ορόσημο στην τεχνολογία των φωτοαισθητήρων. Οι πρώτες φωτοδίοδοι χρησιμοποιούσαν υλικά όπως

το πυρίτιο και το γερμάνιο. Αυτές οι συσκευές στερεάς κατάστασης βρήκαν εφαρμογές σε συστήματα επικοινωνίας και ελέγχου.[27]

#### *Φωτοτρανζίστορ (δεκαετία του 1960)*

Τα φωτοτρανζίστορ αναπτύχθηκαν ως αποτέλεσμα της εξέλιξης των φωτοδιόδων. Αυτά τα νέα εξαρτήματα παρουσίαζαν αυξημένη ευαισθησία και ενίσχυση του σήματος, λόγω της διαμόρφωσης του τρανζίστορ.[28]

#### **1.2.4 Διαφορές στις αρχές λειτουργίας, την ευαισθησία και τις εφαρμογές τους**

Οι φωτοδιόδοι όπως είπαμε λειτουργούν με τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών σε ένα ημιαγωγικό υλικό κατά την απορρόφηση φωτονίων. Οι παραγόμενοι φορείς φορτίου συλλέγονται, δημιουργώντας ένα φωτορεύμα. Οι φωτοδιόδοι αυτές εκδηλώνουν υψηλή ταχύτητα απόκρισης, καθώς και ευαισθησία, με χρόνους απόκρισης στην περιοχή των νανοδευτερολέπτων. Οι φωτοδιόδοι εμφανίζουν μέτρια ευαισθησία και συνήθως χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται στην ανίχνευση φωτός, στην οπτική επικοινωνία, σε αποστασιόμετρα λέιζερ και σε ηλιακές κυψέλες. Τα φωτοτρανζίστορ από την άλλη αξιοποιούν μια φωτοδίοδο προκειμένου να ελέγχουν το ρεύμα συλλέκτη ενός τρανζίστορ. Η συγκεκριμένη διαμόρφωση προσφέρει ενίσχυση του φωτορεύματος, επιτρέποντας στα φωτοτρανζίστορ να είναι πιο ευαίσθητα σε σχέση με τις φωτοδιόδους. Οι φωτοτρανζίστορ παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία, λόγω της ενίσχυσης που προσφέρουν οι τρανζίστορ. Εφαρμόζονται σε μετρητές φωτός, οπτικούς κωδικοποιητές και αισθητήρες προσέγγισης.

Οι σωλήνες φωτοπολλαπλασιαστή (PMT) ή αλλιώς οι φωτοπολυπλεξίτες (PMT) ενισχύουν το ηλεκτρονικό σήμα που προκύπτει από την απορρόφηση φωτονίων μέσω ενός καταρράκτη διόδων. Αυτοί οι αισθητήρες παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή ευαισθησία και είναι ικανοί να ανιχνεύουν μεμονωμένα φωτόνια. Αποτελούν τους πλέον ευαίσθητους φωτοαισθητήρες, ικανοί να ανιχνεύσουν μεμονωμένα φωτόνια.

Χρησιμοποιούνται συνήθως σε πειράματα σωματιδιακής φυσικής, στη φασματοσκοπία φθορισμού και στην απεικόνιση σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού.

Οι αισθητήρες φόρτισης συνεχούς διάταξης (CCD) χρησιμοποιούν τη μεταφορά φορτίου προκειμένου να μετακινήσουν τα ηλεκτρόνια που προκαλούνται από τα φωτόνια κατά μήκος της διάταξης και να δημιουργήσουν μια εικόνα. Από την άλλη πλευρά, οι αισθητήρες μεταλοξειδωτού πυριτίου-οξειδίου μεταλλικού ημιαγωγού (CMOS) χρησιμοποιούν φωτοδιόδους για την άμεση μετατροπή των φωτονίων σε ηλεκτρικό φορτίο. Οι αισθητήρες CMOS είναι πιο αποδοτικοί ως προς την κατανάλωση ενέργειας και κατάλληλοι για φορητές συσκευές. Οι αισθητήρες CCD και CMOS παρουσιάζουν κατάλληλη ευαισθησία για εφαρμογές απεικόνισης, αλλά είναι λιγότερο ευαίσθητοι από τους PMT ή τους φωτοτρανζίστορ. Βρίσκονται σε ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές, βιντεοκάμερες, συσκευές ιατρικής απεικόνισης και εξοπλισμό αστρονομίας.

Τέλος οι οργανικοί φωτοανιχνευτές βασίζονται σε οργανικά ημιαγωγικά υλικά. Η λειτουργία τους βασίζεται στη δημιουργία εξιτονίων, δηλαδή ζευγών ηλεκτρονίων και οπών, σε οργανικά στρώματα, με σκοπό την παραγωγή φωτορεύματος. Αυτοί οι φωτοανιχνευτές είναι ευέλικτοι και οικονομικά αποδοτικοί, αν και συνήθως παρουσιάζουν χαμηλότερη ευαισθησία σε σύγκριση με τους αντίστοιχους ανόργανους φωτοανιχνευτές. Οι οργανικοί φωτοανιχνευτές, από την άλλη πλευρά, παρουσιάζουν χαμηλότερη ευαισθησία σε σύγκριση με τους αντίστοιχους ανόργανους, αλλά προσφέρουν άλλα πλεονεκτήματα όπως η ευελιξία. Χρησιμοποιούνται σε οργανικές ηλιακές κυψέλες, συσκευές ανίχνευσης φωτός, εύκαμπτες οθόνες και συστοιχίες φωτοανιχνευτών

Πίνακας 1.2 : Επιπλέον είδη φωτοαισθητήρων και η λειτουργία τους[18][19][21][24][29]

Είδη φωτοαισθητήρων	Ανάλυση	Λειτουργία
Φωτοβολταϊκά κύτταρα	Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα, ή ηλιακά κύτταρα, είναι ο πιο κοινός τύπος φωτοαισθητήρων.	Μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια.
Φωτοдиодοι Avalanche (APD)	Οι APD είναι φωτοдиодοι που χρησιμοποιούν τη διάσπαση χιονοστιβάδας για την ενίσχυση του σήματος.	Χρησιμοποιούνται όταν απαιτείται πολύ υψηλή ευαισθησία και κέρδος.
Θερμοπήχεις	Οι θερμοπυλώνες είναι αισθητήρες που παράγουν μια τάση εξόδου σε απόκριση σε μια διαφορά θερμοκρασίας που δημιουργείται από το απορροφημένο φως.	Χρησιμοποιείται στη μέτρηση θερμοκρασίας χωρίς επαφή και στην ανίχνευση υπέρυθρης ακτινοβολίας.
Φωτοανιχνευτές κβαντικής κουκκίδας	Αυτά χρησιμοποιούν κβαντικές τελείες για φωτοηλεκτρική μετατροπή, προσφέροντας ρυθμιζόμενη φασματική ευαισθησία.	Χρήσιμο για την ανίχνευση συγκεκριμένου μήκους κύματος
Φωτοανιχνευτές φραγμού Schottky	Αυτοί οι φωτοανιχνευτές βασίζονται στη δομή διόδου Schottky	παρέχουν γρήγορους χρόνους απόκρισης και υψηλή ευαισθησία
Νανοδομημένοι φωτοανιχνευτές	Δημιουργούνται από νανοδομημένα υλικά	Τα νανοδομημένα υλικά, όπως τα νανοκαλώδια και οι νανοσωλήνες, έχουν χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της απόδοσης των φωτοανιχνευτών

### 1.3 Φωτοαισθητήρες υπεριώδους (UV) και ορατού φωτός ( Visible light )

#### 1.3.1 Μικρή αναφορά στους Φωτοαισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός

Οι φωτοανιχνευτές, το κέντρο της φωτοηλεκτρικής μετατροπής, αποτελούν τον πυρήνα μιας σειράς συσκευών που επηρεάζουν την καθημερινή μας ζωή. Οι φωτοαισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός έχουν ιδιαίτερη σημασία σε διάφορες επιστημονικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Αυτοί οι φωτοαισθητήρες έχουν σχεδιαστεί για την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε συγκεκριμένες περιοχές μήκους κύματος, που περιλαμβάνουν το υπεριώδες (UV) και το ορατό (VIS) φως. Ασκούν καθοριστικό ρόλο στην παρακολούθηση της ηλιακής ακτινοβολίας και στις εφαρμογές ηλιακής ενέργειας.[29]

Χαρακτηριστικά του υπεριώδους φωτός:

- Τα μήκη κύματος κυμαίνονται από περίπου 100 έως 400 νανόμετρα (nm). Υποδιαιρείται σε UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) και UV-C (100-280 nm).
- Η UV-C είναι ο πιο ενεργητικός και δυνητικά επιβλαβής τύπος, αλλά απορροφάται σε μεγάλο βαθμό από τη γήινη ατμόσφαιρα.
- Η UV-B είναι υπεύθυνη για την καταστροφή του δέρματος και μπορεί να οδηγήσει σε καρκίνο του δέρματος.
- Η UV-A είναι λιγότερο ενεργητική, αλλά εξακολουθεί να εγκυμονεί κινδύνους και μπορεί να προκαλέσει πρόωρη γήρανση του δέρματος.
- Η υπεριώδης ακτινοβολία συμβάλλει επίσης σημαντικά στην παραγωγή βιταμίνης D στον άνθρωπο όταν απορροφάται από το δέρμα.

Χαρακτηριστικά του ορατού φωτός:

- Το ορατό φως έχει μήκη κύματος που κυμαίνονται από περίπου 400 έως 750 nm.
- Είναι το τμήμα του φάσματος που μπορεί να ανιχνευθεί από το ανθρώπινο μάτι.
- Το ορατό φως χωρίζεται σε διάφορα χρώματα με βάση το μήκος κύματός του, με το κόκκινο να έχει μεγαλύτερα μήκη κύματος και το ιώδες να έχει μικρότερα μήκη κύματος.
- Κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο ενεργειακό επίπεδο, με το κόκκινο να έχει τη χαμηλότερη και το ιώδες την υψηλότερη ενέργεια στο ορατό φάσμα.

Η υπεριώδης ακτινοβολία, ιδίως η UV-B και η UV-C, μπορεί να προκαλέσει βλάβες στους βιολογικούς ιστούς, συμπεριλαμβανομένων των βλαβών στο DNA και των εγκαυμάτων του δέρματος. Η παρατεταμένη έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία χωρίς προστασία μπορεί να αυξήσει τον κίνδυνο καρκίνου του δέρματος.

Το ορατό φως από την άλλη, όταν είναι συγκεντρωμένο και έντονο (π.χ. λέιζερ), μπορεί να βλάψει τον αμφιβληστροειδή και να οδηγήσει σε διαταραχή της όρασης και επίσης οι πηγές ορατού φωτός υψηλής έντασης, όπως η συγκόλληση με τόξο, μπορούν να προκαλέσουν τραυματισμούς στα μάτια χωρίς την κατάλληλη προστασία των ματιών.[30], [31]

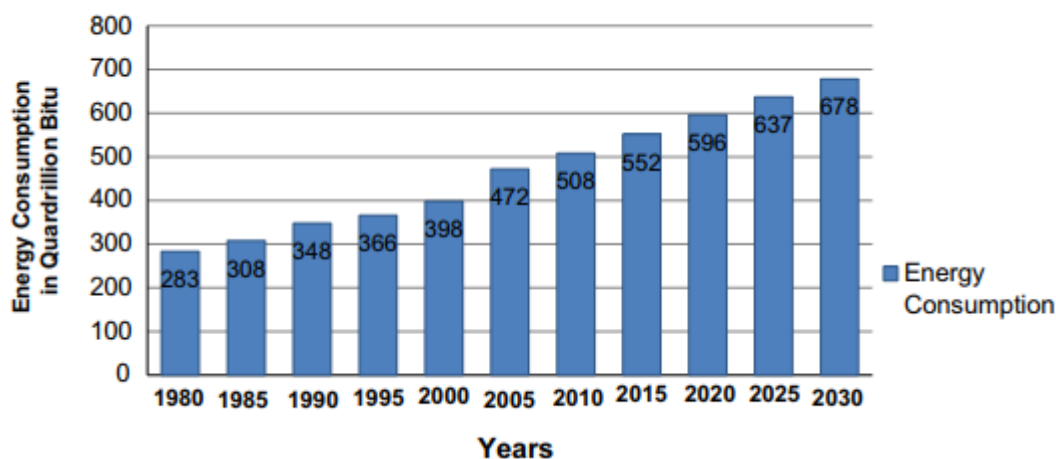
### **1.3.2 Η σημασία της ανίχνευσης υπεριώδους και ορατού φωτός σε εφαρμογές ηλιακής ακτινοβολίας**

Η ανίχνευση υπεριώδους και ορατού φωτός είναι ζωτικής σημασίας στις εφαρμογές ηλιακής ακτινοβολίας για διάφορους λόγους. Η ηλιακή ακτινοβολία αποτελεί αποτελεσματικό μέσο μετατροπής του υπεριώδους και του ορατού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια και παρακολούθηση των περιοχών μήκους κύματος αυτών εξασφαλίζει τη βέλτιστη μετατροπή ενέργειας. Μέσω της μέτρησης της έντασης του υπεριώδους και



του ορατού φωτός, είναι δυνατό να αξιολογηθεί η απόδοση των ηλιακών κυψελών και των πάνελ. Αποκλίσεις από τις αναμενόμενες τιμές μπορούν να υποδείξουν ζητήματα που απαιτούν συντήρηση ή επισκευή. Η υπεριώδης ακτινοβολία του ηλίου αποτελεί πηγή επιβλαβών επιπτώσεων τόσο για τον ανθρώπινο οργανισμό όσο και για τα υλικά. Στο πλαίσιο αυτό, η χρήση αισθητήρων υπεριώδους ακτινοβολίας αποτελεί αποτελεσματικό μέσο παρακολούθησης και διασφάλισης ασφαλών επιπέδων έκθεσης.[32] Η κατανόηση των χαρακτηριστικών και των πιθανών κινδύνων του υπεριώδους και του ορατού φωτός αποτελεί ζωτικής σημασίας για τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη αποτελεσματικών φωτοαισθητήρων υπεριώδους και ορατού φωτός, προκειμένου να παρακολουθείται η ηλιακή ακτινοβολία και συναφείς εφαρμογές. Οι αισθητήρες αυτοί διασφαλίζουν την ασφαλή και αποτελεσματική χρήση των πόρων ηλιακής ενέργειας.

#### 1.4 Εφαρμογές των φωτοαισθητήρων υπεριώδους και ορατού φωτός και η σημασία τους σε αυτούς τους τομείς



Διάγραμμα 1.1 : Διάγραμμα προβλεπόμενης παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας.[33]

Οι φωτοαισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός αποτελούν ουσιώδη στοιχεία στα συστήματα ηλιακής ενέργειας. Οι φωτοαισθητήρες αυτοί παρακολουθούν την ένταση του ηλιακού φωτός και εξασφαλίζουν την ορθή προσανατολισμένη θέση των ηλιακών

συλλεκτών, προκειμένου να απορροφήσουν τη μέγιστη δυνατή ποσότητα ενέργειας.[33], [34]

Η βελτιστοποίηση της συλλογής ενέργειας αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την αύξηση της απόδοσης των συστημάτων ηλιακής ενέργειας και την προώθηση της υιοθέτησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

*Πίνακας 1.3 Σύνοψη των ηλιοθερμικών συστημάτων για την ενσωμάτωση σε βιομηχανικές διεργασίες[34]*

Σύστημα	Δείκτης μετρητών	Αποθήκευση	Έλεγχος διεργασιών	Ζήτηση θερμότητας	Μέσο μεταφοράς θερμότητας	Τύπος συλλέκτη
Άμεση μεταφορά θερμότητας	Χαμηλή	Όχι	Συνεχίζεται	Πάντα πολύ υψηλότερη από το ηλιακό κλάσμα	Αέρας	Συλλέκτες αέρα
Έμμεση μεταφορά θερμότητας	Χαμηλή	Όχι	Συνεχίζεται	Πάντα πολύ υψηλότερη από το ηλιακό κλάσμα	Πρωτογενές: νερό ή νερό και γλυκόλη, θερμοέλαιο Δευτερεύον: αέρας, νερό, ατμός, μέσο διεργασίας	Ανάλογα με τη θερμοκρασία επίπεδο της διεργασίας
Έμμεση μεταφορά θερμότητας με αποθήκευση	Υψηλή	Ναι	Κατά διαστήματα συνεχίζεται	Το ίδιο ή υψηλότερο από το ηλιακό κλάσμα	Πρωτογενές: νερό ή νερό + γλυκόλη, θερμοέλαιο Δευτερεύον: αέρας, νερό, ατμός, μέσο διεργασίας	Ανάλογα με τη θερμοκρασία επίπεδο της διεργασίας

### Παρακολούθηση υπεριώδους ακτινοβολίας για την υγεία και την ασφάλεια

Οι αισθητήρες υπεριώδους ακτινοβολίας αποτελούν κρίσιμο εργαλείο για την παρακολούθηση των επιπέδων υπεριώδους ακτινοβολίας, προκειμένου να διασφαλιστεί η ανθρώπινη ασφάλεια. Αυτοί οι αισθητήρες χρησιμοποιούνται σε φορητές συσκευές, συστήματα προειδοποίησης για ηλιακά εγκαύματα και βιομηχανικά περιβάλλοντα, προκειμένου να αποτραπεί η υπερβολική έκθεση σε αυτήν τη μορφή ακτινοβολίας.[35] Οι προαναφερόμενες πρακτικές προστατεύουν την ανθρώπινη υγεία από την υπερέκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία και τη βλάβη του δέρματος.

### Ανίχνευση φλόγας

Οι ανιχνευτές φλόγας UV αποτελούν μία τεχνολογία που χρησιμοποιεί φωτοαισθητήρες UV για την ανίχνευση των χαρακτηριστικών εκπομπών UV που προκαλούνται από τις φλόγες. Αυτοί οι ανιχνευτές εφαρμόζονται σε συστήματα ανίχνευσης πυρκαγιάς και ασφάλειας που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις και αεροσκάφη.[36] Ενισχύουν την ασφάλεια με τον γρήγορο εντοπισμό πυρκαγιών σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις και αεροσκάφη.

### Περιβαλλοντική παρακολούθηση

Χρησιμοποιούνται σε συστήματα περιβαλλοντικής παρακολούθησης για την αξιολόγηση της ποιότητας του αέρα, τη μέτρηση της υπεριώδους ακτινοβολίας για οικολογικές μελέτες και την ανίχνευση ρύπων στο νερό και τον αέρα.[37] Συμβάλλουν στην προστασία του περιβάλλοντος με την παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα και την ανίχνευση ρύπων.

### Οπτική επικοινωνία

Οι φωτοαισθητήρες, ιδίως οι φωτοδίοδοι, αποτελούν αναπόσπαστο μέρος των οπτικών συστημάτων επικοινωνίας, όπως οι οπτικές ίνες. Η λειτουργία τους επικεντρώνεται στη μετατροπή των οπτικών σημάτων σε ηλεκτρικά σήματα, προκειμένου να επιτευχθεί η αποτελεσματική μετάδοση δεδομένων σε υψηλές ταχύτητες μέσω του διαδικτύου και των τηλεπικοινωνιών.[19] Επιτρέπουν τη μετάδοση δεδομένων υψηλής ταχύτητας σε

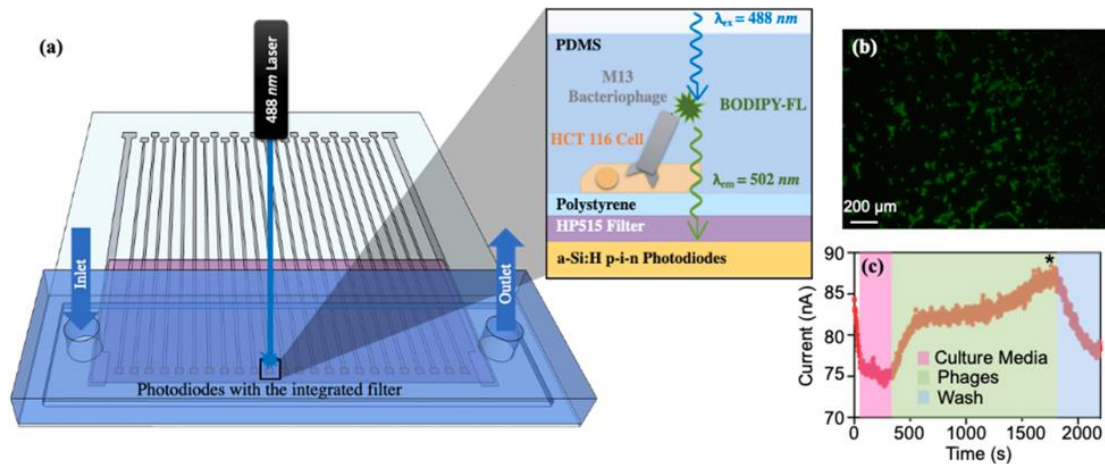
οπτικά δίκτυα επικοινωνίας, υποστηρίζοντας τις σύγχρονες τηλεπικοινωνίες. Οι οπτικές διασυνδέσεις αποτελούν αναπόσπαστο μέρος των σύγχρονων τηλεπικοινωνιακών συστημάτων, καθώς επιτρέπουν την αποτελεσματική μεταφορά υψηλής ταχύτητας δεδομένων. Αυτές οι διασυνδέσεις λειτουργούν με τη χρήση οπτικών ινών, οι οποίες επιτρέπουν τη μεταφορά των δεδομένων με τη χρήση φωτός. Η υψηλή ταχύτητα μετάδοσης που προσφέρουν αυτά τα οπτικά δίκτυα επικοινωνίας επιτρέπει την αποτελεσματική λειτουργία των σύγχρονων

### Φασματοσκοπία

Οι φωτοαισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός χρησιμοποιούνται ευρέως στη φασματοσκοπία για την ανάλυση της σύνθεσης των υλικών με βάση τις ιδιότητες απορρόφησης ή εκπομπής του φωτός τους. Αυτή η εφαρμογή έχει ευρύ φάσμα χρήσεων σε πολλά πεδία, όπως η χημεία, η βιολογία και η επιστήμη των υλικών.[38] Συμβάλλουν στην επιστημονική έρευνα παρέχοντας ακριβή δεδομένα για την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό υλικών.

### Βιοϊατρική

Οι φωτοαισθητήρες χρησιμοποιούνται ευρέως στον τομέα της τεχνικής βιοϊατρικής απεικόνισης, συμπεριλαμβανομένων των τεχνικών της μικροσκοπίας φθορισμού και της τομογραφίας εκπομπής ποζιτρονίων (PET), με σκοπό την ανίχνευση και την απεικόνιση βιολογικών ιστών και διεργασιών.[39] Οι λεπτομερείς εικόνες βιολογικών δομών και διεργασιών καταγράφονται με σκοπό να διευκολυνθεί η ιατρική διάγνωση και η έρευνα.



Σχήμα 1.4 : (α) Διάταξη μέτρησης για την ανίχνευση φθορισμού φάγων. (β) Εικόνα φθορισμού φάγων στο τελικό σημείο. (γ) Ρεύμα συναρτήσεως του χρόνου του πειράματος σύλληψης φάγων. Αστέρι υποδεικνύει το σημείο στο οποίο καταγράφηκε η εικόνα φθορισμού στο (β)[39]

### Ανίχνευση βιοφωταύγειας και χημειοφωταύγειας

Οι αισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της ανίχνευσης αντιδράσεων βιοφωταύγειας και χημειοφωταύγειας, οι οποίες αποτελούν σημαντικό εργαλείο στη βιοϊατρική ανάλυση και τη μοριακή βιολογία.[40] Στη μοριακή βιολογία, τα φαρμακευτικά προϊόντα και η ιατρική διάγνωση, έχει κρίσιμη σημασία η δυνατότητα πραγματοποίησης ευαίσθητων και εξειδικευμένων αναλύσεων.

## 1.5 Υλικά για φωτοαισθητήρες

### 1.5.1 Υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως για την κατασκευή φωτοαισθητήρων υπεριώδους και ορατού φωτός

Οι φωτοαισθητήρες βασίζονται σε μια ποικιλία υλικών για τη λειτουργία τους, ανάλογα με το επιθυμητό εύρος μήκους κύματος και την εφαρμογή. Ορισμένα κοινά υλικά περιλαμβάνουν ημιαγωγούς όπως το πυρίτιο και το αρσενίδιο του γαλλίου, οργανικά υλικά και σύνθετους ημιαγωγούς.

Το πυρίτιο (Si) αποτελεί το πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενο ημιαγωγικό υλικό στην ηλεκτρονική βιομηχανία. Χαρακτηρίζεται από μέτριο χάσμα ζώνης, περίπου 1,1 eV, το οποίο το καθιστά κατάλληλο για ανίχνευση ορατού φωτός. Οι φωτοдиодοι και τα φωτοτρανζίστορ πυριτίου αποτελούν κοινούς φωτοαισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός. [41] Το αρσενίδιο του γαλλίου (GaAs) παρουσιάζει στενότερο χάσμα ζώνης, περίπου 1,42 eV, σε σύγκριση με το πυρίτιο, καθιστώντας το κατάλληλο για εφαρμογές υψηλής ταχύτητας και ανίχνευση στο εγγύς υπέρυθρο (NIR). Επιπλέον, οι φωτοαισθητήρες GaAs χρησιμοποιούνται ευρέως σε συσκευές οπτικών επικοινωνιών και υψηλής συχνότητας. [42], [43] Επίσης έχουμε και τους οργανικούς ημιαγωγούς που αποτελούν εύκαμπτα και οικονομικά αποδοτικά υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως στους οργανικούς φωτοανιχνευτές. Αυτά τα υλικά διαθέτουν μεταβλητά χάσματα ζώνης και χρησιμοποιούνται συνήθως στα οργανικά φωτοβολταϊκά και στις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLED).[44] Από την άλλη έχουμε τους σύνθετους ημιαγωγούς (π.χ. InGaAs). Οι σύνθετοι ημιαγωγοί αποτελούν υλικά με προσαρμοσμένα χάσματα ζώνης, τα οποία είναι σχεδιασμένα για να λειτουργούν σε συγκεκριμένες περιοχές μήκους κύματος. Το αρσενιούχο γάλλιο του ινδίου (InGaAs) χρησιμοποιείται σε φωτοαισθητήρες για την ανίχνευση υπέρυθρης ακτινοβολίας στο υπέρυθρο NIR και στο υπέρυθρο μικρού μήκους κύματος (SWIR), με σκοπό την εφαρμογή τους σε πεδία όπως η φασματοσκοπία και η νυχτερινή όραση.[45]

### **1.5.2 Πώς η επιλογή των υλικών επηρεάζει την απόδοση των φωτοαισθητήρων**

Η επιλογή των υλικών επηρεάζει σημαντικά την απόδοση των φωτοαισθητήρων με διάφορους τρόπους. Η ευαισθησία είναι ένας σημαντικός παράγοντας απόδοσης. Υλικά με κατάλληλα φασματικά χάσματα και ιδιότητες απορρόφησης ενισχύουν την ευαισθησία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος του φωτός. Για παράδειγμα, το πυρίτιο εκδηλώνει ευαισθησία στο ορατό φάσμα, ενώ το InGaAs είναι κατάλληλο για εφαρμογές στο φάσμα του κοντινού υπέρυθρου (NIR). Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που έχει εξίσου σημαντικό ρόλο είναι ο χρόνος απόκρισης. Τα διάφορα υλικά παρουσιάζουν διαφορετικούς χρόνους απόκρισης. Για παράδειγμα, οι φωτοαισθητήρες που βασίζονται στο GaAs μπορούν να προσφέρουν ταχύτερους

χρόνους απόκρισης από ό,τι οι φωτοαισθητήρες που βασίζονται στο πυρίτιο. Επιπρόσθετα η επίδραση του κόστους των υλικών στο συνολικό κόστος παραγωγής των φωτοαισθητήρων αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα. Συγκεκριμένα, τα οργανικά υλικά εμφανίζουν συχνά μεγαλύτερη αποδοτικότητα σε σχέση με τους σύνθετους ημιαγωγούς. Ακόμα σπουδαίο ρόλο στην απόδοση των φωτοαισθητήρων κατέχουν η ευελιξία και η μηχανική χάσματος ζώνης. Τα οργανικά υλικά παρουσιάζουν ευελιξία και επιδεικνύουν καταλληλότητα για εφαρμογές σε εύκαμπτα ηλεκτρονικά και φορητές συσκευές, ενώ αντίστοιχα οι σύνθετοι ημιαγωγοί μπορούν να κατασκευαστούν με τέτοιο τρόπο, ώστε να παρουσιάζουν συγκεκριμένα χάσματα ζώνης, τα οποία επιτρέπουν την προσαρμογή τους σε διάφορες εφαρμογές. Τέλος και εξίσου σημαντικές είναι οι συνθήκες λειτουργίας. Τα υλικά πρέπει να επιλέγονται με βάση την αντοχή τους στις συνθήκες λειτουργίας της εφαρμογής. Για παράδειγμα, οι φωτοαισθητήρες που χρησιμοποιούνται σε αυστηρά περιβάλλοντα απαιτούν υλικά με υψηλή αντοχή.

Η επιλογή των υλικών αποτελεί έναν κρίσιμο παράγοντα στον σχεδιασμό των φωτοαισθητήρων κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής τους, με σκοπό να διασφαλιστεί ότι ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις απόδοσης της προβλεπόμενης εφαρμογής, λαμβάνοντας παράλληλα υπόψη παράγοντες όπως το κόστος και οι συνθήκες λειτουργίας.[41]–[45]

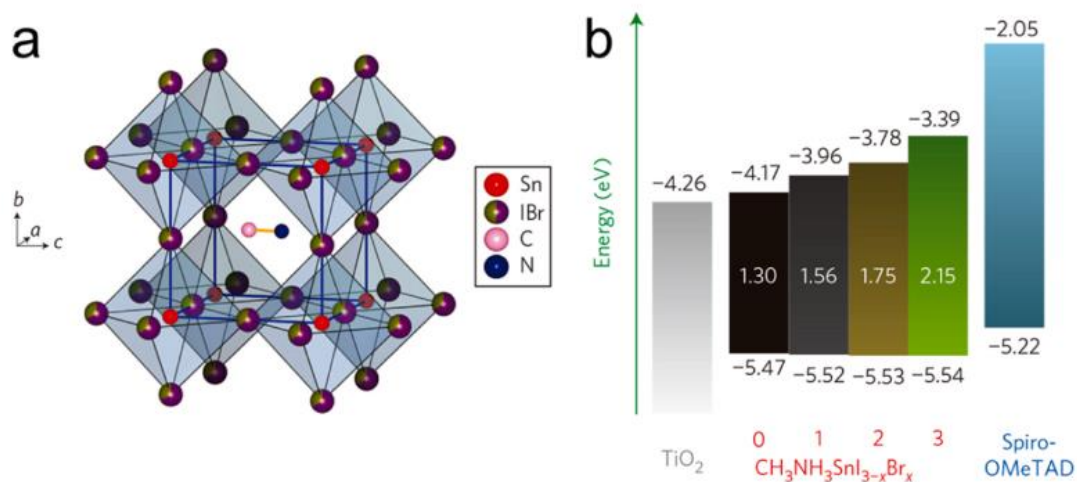
## **1.6 Πρόσφατες εξελίξεις στους φωτοαισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός**

### **1.6.1 Παροχή και ανάλυση μιας επισκόπησης των πρόσφατων εξελίξεων και καινοτομιών στην τεχνολογία φωτοαισθητήρων υπεριώδους και ορατού φωτός**

Οι πρόσφατες εξελίξεις στην τεχνολογία των φωτοαισθητήρων υπεριώδους και ορατού φωτός έχουν καθοριστεί από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των εξελίξεων στα υλικά, τις τεχνικές κατασκευής και τις εφαρμογές. Ορισμένες

αξιοσημείωτες καινοτομίες περιλαμβάνουν νανοϋλικά και κβαντικές τελείες, φωτοανιχνευτές περοβσκίτη, πλασμονικοί φωτοαισθητήρες, δισδιάστατα υλικά, ολοκλήρωση με την τεχνολογία CMOS, εφαρμογές συγκομιδής ενέργειας. Ακολουθεί ανάλυση των παραπάνω καινοτομιών.

Η ενσωμάτωση νανο-υλικών, όπως οι κβαντικές τελείες, στους φωτοαισθητήρες, έχει οδηγήσει σε αύξηση της ευαισθησίας και της δυνατότητας συντονισμού σε όλο το φάσμα του υπεριώδους και ορατού φωτός.[46] Τα περοβσκιτικά υλικά έχουν αναδειχθεί ως υποσχόμενοι υποψήφιοι για φωτοανιχνευτές υψηλής απόδοσης στο πλαίσιο της ακαδημαϊκής έρευνας. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν ρυθμιζόμενα χάσματα ζώνης, υψηλούς συντελεστές απορρόφησης και χαμηλό κόστος κατασκευής, προσφέροντας έτσι μια ελπιδοφόρα επιλογή για την ανάπτυξη νέων φωτοανιχνευτών.[47]–[49]



Σχήμα 1.5 : (α) Κρυσταλλική δομή περοβσκίτη των υλικών  $CH_3NH_3SnI_{3-x}Br_x$  χωρίς Pb. (β) Σχηματικό διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων του  $CH_3NH_3SnI_{3-x}Br_x$  με  $TiO_2$  και SpiroOMeTAD HTM[50]

Στην συνέχεια έχουμε τις πλασμονικές δομές οι οποίες έχουν ενσωματωθεί σε φωτοαισθητήρες με σκοπό την ενίσχυση της απορρόφησης και της ευαισθησίας του φωτός μέσω της επιφανειακής πλασμονικής συντονιστικής δράσης. [51] και χρήση



δισδιάστατων υλικών, όπως το γραφένιο και τα διχαλκογονίδια μετάλλων μετάπτωσης (TMD), έχει προκαλέσει την ανάπτυξη εξαιρετικά λεπτών, ευέλικτων και υψηλής απόδοσης φωτοαισθητήρων.[52] Επιπρόσθετα οι φωτοαισθητήρες έχουν ενσωματωθεί με τη χρήση της τεχνολογίας συμπληρωματικών ημιαγωγών μετάλλων-οξειδίων (CMOS) προκειμένου να επιτευχθεί η επεξεργασία του σήματος εντός του ενσωματωμένου κυκλώματος και να βελτιωθεί η απόδοση της συσκευής.[53], [54]

Τέλος οι καινοτομίες στην τεχνολογία των φωτοαισθητήρων έχουν επίσης επικεντρωθεί στη συγκομιδή ενέργειας, επιτρέποντας την άμεση μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια σε εφαρμογές χαμηλής ισχύος. Οι πρόσφατες εξελίξεις στην τεχνολογία των φωτοαισθητήρων έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη μεθόδων για την αποτελεσματική συγκομιδή ενέργειας από το φως. Αυτές οι καινοτομίες έχουν στόχο να επιτρέψουν την άμεση μετατροπή της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια, με σκοπό την εφαρμογή τους σε συσκευές χαμηλής ισχύος.[50]

### **1.6.2 Ανακαλύψεις στην ευαισθησία, την αποδοτικότητα και τη μικρογραφία**

Φωτοαισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός: Οι πρόσφατες εξελίξεις έχουν σημαντικά βελτιώσει την ευαισθησία των φωτοαισθητήρων. Αυτό περιλαμβάνει την ανάπτυξη νανοδομημένων υλικών, τα οποία παρέχουν μεγάλη επιφάνεια για την απορρόφηση φωτονίων και την αποτελεσματική παραγωγή φορτίου. Επιπλέον, οι πλασμονικές βελτιώσεις και οι βελτιωμένες τεχνικές ενίσχυσης του σήματος έχουν συμβάλει στην αύξηση της ευαισθησίας. Βελτιώσεις στην απόδοση των φωτοαισθητήρων έχουν επιτευχθεί μέσω της χρήσης υλικών με προσαρμοσμένα χάσματα ζώνης, όπως οι περοβσκίτες, προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η απορρόφηση του φωτός και η μετατροπή ενέργειας. Επιπλέον, η βελτιστοποίηση των αρχιτεκτονικών χαρακτηριστικών των διατάξεων, όπως η ενσωμάτωση δομών tandem, έχει συμβάλει στη βελτίωση της συνολικής απόδοσης των φωτοαισθητήρων. Η συρρίκνωση των φωτοανιχνευτών προκύπτει από τις προόδους στις τεχνικές μικροκατασκευής και την ενσωμάτωση υλικών 2D. Αυτές οι προόδους έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη συμπαγών, ελαφρών και φορητών φωτοαισθητήρων που είναι

κατάλληλοι για διάφορες εφαρμογές, όπως οι φορητές συσκευές και τα μη επανδρωμένα αεροσκάφη.[55], [56]

Οι προαναφερθείσες εξελίξεις στην ευαισθησία, την αποδοτικότητα και τη σμίκρυνση έχουν επεκτείνει το φάσμα των εφαρμογών για τους φωτοαισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός, από τα ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης έως τα επιστημονικά όργανα, την περιβαλλοντική παρακολούθηση και τις συσκευές υγειονομικής περίθαλψης. Επιπλέον, αποτελούν καθοριστικό παράγοντα στην προώθηση των τεχνολογιών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και στην παροχή καινοτόμων λύσεων σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

# **ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ**

## 2.1 Φωτοκατάλυση

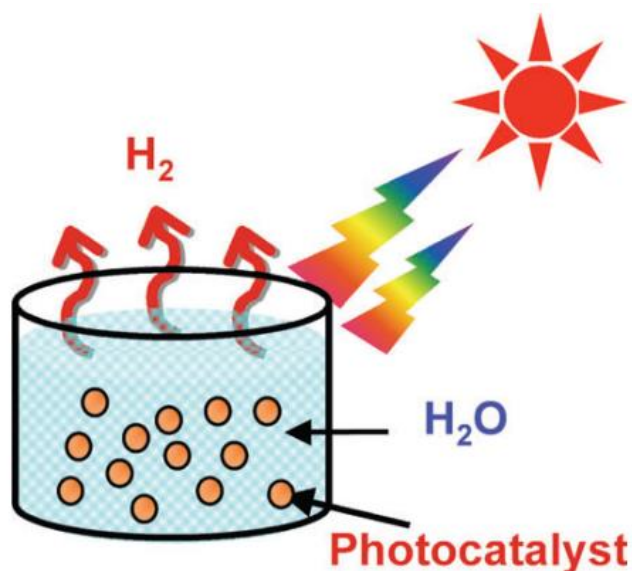
Η φωτοκατάλυση αντιπροσωπεύει μια χημική διεργασία, η οποία επιδιώκει την επιτάχυνση των χημικών αντιδράσεων μέσω της χρησιμοποίησης ενός φωτοκαταλύτη, ο οποίος συνήθως ενεργοποιείται από την παρουσία φωτός, συμπεριλαμβανομένων των υπεριώδους (UV) και του ορατού φωτός. Η παρούσα ενότητα αποσκοπεί στην εξερεύνηση των αρχών, των μηχανισμών και των εφαρμογών της φωτοκατάλυσης, αναδεικνύοντας τη σημασία της σε διάφορους τομείς.

Η φωτοκατάλυση βασίζεται σε υλικά γνωστά ως φωτοκαταλύτες. Οι κοινοί φωτοκαταλυτικοί υλικοί περιλαμβάνουν το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), το οξείδιο του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ ) και διάφορους ημιαγωγούς. Αυτά τα υλικά διαθέτουν μια συγκεκριμένη ιδιότητα που ονομάζεται χάσμα ζώνης, το οποίο αντιπροσωπεύει την ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας.[57][58]

### 2.1.1 Αρχές της φωτοκατάλυσης

Η φωτοκατάλυση απορρέει από την θεμελιώδη αρχή της ικανότητας των ημιαγωγών να παράγουν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών κατά την έκθεσή τους στο φως. Οι φωτοκαταλύτες απορροφούν φωτόνια από την εισερχόμενη ακτινοβολία, τα οποία προκαλούν τη διέγερση ηλεκτρονίων από την ζώνη συναλλαγής στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-ηλεκτρονίων κενών. Η ενέργεια που απαιτείται για τη μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη συναλλαγής στη ζώνη αγωγιμότητας ονομάζεται ενέργεια χάσματος ζώνης. Όταν αυτά τα υλικά εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία, απορροφούν φωτόνια με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα της ζώνης.[57] Στην συνέχεια όταν ένα φωτόνιο απορροφάται, προκαλεί τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω του μια θετικά φορτισμένη "οπή" στη ζώνη σθένους. Αυτή η διαδικασία οδηγεί στη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Το ηλεκτρόνιο, που βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας, και η οπή, που βρίσκεται στη ζώνη σθένους, μπορούν να συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (αναγωγή-οξείδωση). Για παράδειγμα, υπό την παρουσία νερού ή άλλων αντιδρώντων, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια μπορούν να αναγάγουν ουσίες, ενώ οι οπές μπορούν να οξειδώσουν ουσίες. Τα

διεγερμένα ηλεκτρόνια, που βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας, και οι οπές, που βρίσκονται στη ζώνη σθένους, απομακρύνονται χωρικά, προκειμένου να αποτραπεί η επανασύνδεσή τους.[59] Τα διαχωρισμένα φορτία δύνανται να συμμετέχουν εντός της επιφάνειας του καταλύτη σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, προωθώντας την αποσύνθεση οργανικών και ανόργανων ενώσεων.[60] Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που προκαλούνται από τη φωτοκατάλυση οδηγούν στη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού, τα μόρια του νερού διασπώνται σε αέριο υδρογόνο και οξυγόνο.[61] Τέλος η ενέργεια των απορροφημένων φωτονίων αποθηκεύεται πλέον στους χημικούς δεσμούς των προϊόντων. Η παρούσα αποθηκευμένη ενέργεια μπορεί να αξιοποιηθεί για διάφορες εφαρμογές, όπως η παραγωγή καθαρών καυσίμων, η αποικοδόμηση ρύπων ή η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.[62]



Σχήμα 2.1 : Παραγωγή ηλιακού υδρογόνου από νερό με χρήση σκόνης φωτοκαταλύτη.[63]

### 2.1.2 Μηχανισμοί της φωτοκατάλυσης

Τα υλικά με άμεσο χάσμα ζώνης αποδεικνύονται ιδιαίτερα αποτελεσματικά στη φωτοκατάλυση, καθώς εκδηλώνουν την ικανότητα να απορροφούν άμεσα φωτόνια και να παράγουν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών με ελάχιστη απώλεια ενέργειας. Ακολουθεί μια λεπτομερής εξήγηση.

Στα υλικά με άμεσο χάσμα ζώνης, παρατηρείται ότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας είναι ίση τόσο για τα ηλεκτρόνια όσο και για τις οπές. Όταν ένα φωτόνιο με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια του χάσματος ζώνης απορροφάται από ένα υλικό, η ενέργεια μεταφέρεται σε ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη συντήρησης. Το απορροφημένο φωτόνιο προκαλεί τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη συναρμογής στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα σχεδόν αμέσως, καθώς τα ενεργειακά επίπεδα είναι ισοδύναμα. Τα υλικά με άμεσο χάσμα ζώνης αποτελούν αποτελεσματική επιλογή για τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, προκειμένου να πραγματοποιηθούν φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Η απουσία ανάγκης πρόσθετης ενέργειας για την υπέρβαση μιας έμμεσης μετάβασης, επιτρέπει την απορρόφηση ευρέως φάσματος ηλιακών φωτονίων, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στις προαναφερθείσες αντιδράσεις.[64][65]

Στα υλικά με άμεσο χάσμα ζώνης, οι διπλές τρύπες-ηλεκτρόνια δημιουργούνται σχεδόν αμέσως μετά την απορρόφηση φωτονίων. Αυτή η άμεση δημιουργία μειώνει σημαντικά τις πιθανότητες επανασύνδεσης, όπου ηλεκτρόνια και τρύπες επανασυνδέονται πριν συμμετάσχουν σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Η αποτελεσματικότητα των υλικών άμεσου χάσματος ζώνης στη μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών τα καθιστά κατάλληλα για διάφορες εφαρμογές μετατροπής ηλιακής ενέργειας, όπως τα φωτοβολταϊκά, η ηλιακή διάσπαση νερού για την παραγωγή υδρογόνου και η ηλιακή αποικοδόμηση ρύπων. Η αποτελεσματικότητα των υλικών που παρουσιάζουν άμεσο χάσμα ζώνης στη μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για διάφορες εφαρμογές που σχετίζονται με τη μετατροπή ηλιακής ενέργειας.[66]

Τώρα όσο αναφορά τους τύπους των υλικών με άμεσο χάσμα ζώνης αποτελούν μια ευρεία γκάμα ουσιών, καθεμία από τις οποίες διαθέτει μοναδικές ιδιότητες και πιθανές

εφαρμογές στη φωτοκατάλυση. Ακολουθούν ορισμένα αξιοσημείωτα παραδείγματα. Οι ημιαγωγοί όπως το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), το οξείδιο του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ ) και το θειούχο κάδμιο ( $\text{CdS}$ ) αποτελούν κοινά υλικά άμεσου χάσματος ζώνης που χρησιμοποιούνται ευρέως στη φωτοκατάλυση. Αυτά τα υλικά είναι γνωστά για την υψηλή τους σταθερότητα και την καταλληλότητά τους για διάφορες φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Τα (TMDs) (*Διχαλκογονίδια μετάλλων μετάπτωσης*), όπως το δισουλφίδιο του μολυβδαινίου ( $\text{MoS}_2$ ) και το δισελενιούχο βολφράμιο ( $\text{WSe}_2$ ), αποτελούν 2D υλικά με άμεσο χάσμα ζώνης. Αυτά τα υλικά έχουν κερδίσει την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας λόγω των μοναδικών ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους και των πιθανών εφαρμογών τους στη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας. Οργανικά-άνοργανα υβριδικά υλικά περοβσκίτη, όπως το ιωδιούχο μεθυλαμόνιο μολύβδου ( $\text{MAPbI}_3$ ), έχουν πρόσφατα αναδειχθεί ως υλικά με υψηλό δυναμικό για φωτοβολταϊκές εφαρμογές, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων απορρόφησης τους στο φως. Οι κβαντικές τελείες, όπως οι κβαντικές τελείες θειούχου μολύβδου ( $\text{PbS}$ ) και σεληνιούχου καδμίου ( $\text{CdSe}$ ), αποτελούν υλικά νανοκλίμακας με άμεσο χάσμα ζώνης. Ενδεχομένως να ρυθμιστούν ώστε να απορροφούν συγκεκριμένα μήκη κύματος του φωτός, καθιστώντας τα αξιόλογα σε εφαρμογές όπως οι φωτοανιχνευτές και οι ηλιακές κυψέλες. [67][68]

Τα υλικά με έμμεσο χάσμα ζώνης εμφανίζουν μειωμένη αποδοτικότητα στη φωτοκατάλυση σε σχέση με τα υλικά με άμεσο χάσμα ζώνης, καθώς απαιτούν επιπλέον ενέργεια για τη μετάβαση από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Η παραπάνω διαδικασία εξηγείται ως εξής:

Στα υλικά με έμμεσο χάσμα ζώνης, παρατηρείται ότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας εμφανίζει διαφορετική συμπεριφορά για τα ηλεκτρόνια και τις οπές. Στα υλικά με έμμεσο χάσμα ζώνης, η ενέργεια που απαιτείται για την απορρόφηση φωτονίων εξακολουθεί να συσχετίζεται με την ενέργεια του χάσματος ζώνης. Ωστόσο, η ενέργεια δεν αξιοποιείται άμεσα για την ανύψωση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αντ' αυτού, δημιουργεί ένα ηλεκτρόνιο σε μια ενδιάμεση κατάσταση εντός του χάσματος ζώνης. Στα υλικά με έμμεσο χάσμα ζώνης, η ενέργεια που απαιτείται για την απορρόφηση φωτονίων εξακολουθεί να συσχετίζεται με την ενέργεια του χάσματος ζώνης. Ωστόσο, η ενέργεια δεν αξιοποιείται άμεσα για την ανύψωση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αντ' αυτού, δημιουργεί ένα ηλεκτρόνιο σε μια ενδιάμεση κατάσταση εντός του χάσματος ζώνης. Τα υλικά με έμμεσο χάσμα ζώνης

εμφανίζουν μειωμένη αποτελεσματικότητα στη φωτοκατάλυση σε σύγκριση με τα υλικά με άμεσο χάσμα ζώνης, λόγω της επιπλέον ενέργειας που απαιτείται για τη μετάβαση του ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας.[69][70]

Η μεγαλύτερη διάρκεια της κατάστασης ενδιάμεσης ενός διεγερμένου ηλεκτρονίου αυξάνει τις πιθανότητες ανασυνδυασμού με οπές ή άλλα ηλεκτρόνια πριν από τη συμμετοχή του σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Ο ανασυνδυασμός αυτός μειώνει τη συνολική φωτοκαταλυτική απόδοση. Οι ερευνητές έχουν αναπτύξει στρατηγικές με σκοπό την ενίσχυση της απόδοσης των υλικών με έμμεσο χάσμα ζώνης στη φωτοκατάλυση. Οι εν λόγω στρατηγικές περιλαμβάνουν τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των υλικών, τη μηχανική επεξεργασία ατελειών και τη χρήση συνκαταλυτών με σκοπό τη βελτίωση του διαχωρισμού των φορτίων και τη μείωση του ανασυνδυασμού.[71][72]

Παρά τις προκλήσεις που προκύπτουν από τα υλικά με έμμεσο χάσμα ζώνης, οι ερευνητές έχουν σημειώσει σημαντική πρόοδο στην ενίσχυση της αποτελεσματικότητάς τους για τη φωτοκατάλυση. Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένες στρατηγικές.

Οι ερευνητές έχουν εξετάσει τη σύνθεση νέων υλικών μεσαίου χάσματος ζώνης με βελτιωμένες ιδιότητες μεθόδους. Αυτό περιλαμβάνει τη ρύθμιση του χάσματος ζώνης, τη βελτιστοποίηση των κρυσταλλικών δομών και τον έλεγχο των ατελειών για τη μείωση των ρυθμών ανασυνδυασμού. Οι συν-καταλύτες από την άλλη, όπως τα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων (π.χ. Pt) ή τα συν-καταλυτικά υλικά (π.χ. ενώσεις με βάση το Ni), αποτελούν επιλογές που μπορούν να ενσωματωθούν σε υλικά έμμεσου χάσματος ζώνης, με σκοπό τη διευκόλυνση του διαχωρισμού φορτίων και τη βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας. Η δημιουργία ετεροζεύξεων μεταξύ διαφορετικών υλικών, συμπεριλαμβανομένων υλικών με έμμεσο χάσμα ζώνης και υλικών με άμεσο χάσμα ζώνης, μπορεί να ενισχύσει τον διαχωρισμό των φορτίων και να μειώσει τον ανασυνδυασμό, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Η ανάμειξη υλικών με έμμεσο χάσμα ζώνης που περιέχουν ξένα στοιχεία μπορεί να επηρεάσει τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες, μειώνοντας το ενεργειακό φράγμα για τη μετάβαση ηλεκτρονίων και βελτιώνοντας το διαχωρισμό φορτίου.[73][74]

Ο διαχωρισμός των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών αποτελεί ένα κρίσιμο βήμα στη φωτοκατάλυση. Η διαδικασία αυτή αποτελείται από την



απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα μόριο, που οδηγεί στη δημιουργία ενός ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών. Τα ηλεκτρόνια και οι οπώνες αυτού του ζεύγους αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον τους και μπορούν να προκαλέσουν χημικές αντιδράσεις. Ωστόσο, η αποτελεσματική διάσπαση αυτού του ζεύγους απαιτεί τη διαχωριστική διαδικασία, κατά την οποία τα ηλεκτρόνια και οι οπώνες απομακρύνονται ο ένας από τον άλλον.

Μετά τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών μέσω της απορρόφησης φωτονίων, η επόμενη κρίσιμη διαδικασία αποτελείται στον διαχωρισμό τους. Ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο ή ένα ενσωματωμένο δυναμικό εντός του φωτοκαταλυτικού υλικού μπορεί να συμβάλει στον διαχωρισμό των φορτίων. Το εν λόγω πεδίο απομακρύνει τα ηλεκτρόνια και τις οπές, οδηγώντας τα προς αντίθετες κατευθύνσεις. Τα ηλεκτρόνια κινούνται προς τη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ οι οπές μετακινούνται προς τη ζώνη σθένους. Ο παραπάνω χωρικός διαχωρισμός αποτρέπει τον ανασυνδυασμό, όπου ηλεκτρόνια και οπές συνδυάζονται, κάτι που είναι επιζήμιο για τη φωτοκατάλυση. Ο αποτελεσματικός διαχωρισμός των φορέων φορτίου αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση για τη διατήρηση μακροχρόνιας φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας και την επίτευξη υψηλών αποδόσεων μετατροπής.[75][76]

Η κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς φορτίου αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση για την αποτελεσματική απομόνωση των φωτογενών φορέων φορτίου. Παρακάτω παρέχεται μια λεπτομερής ανάλυση

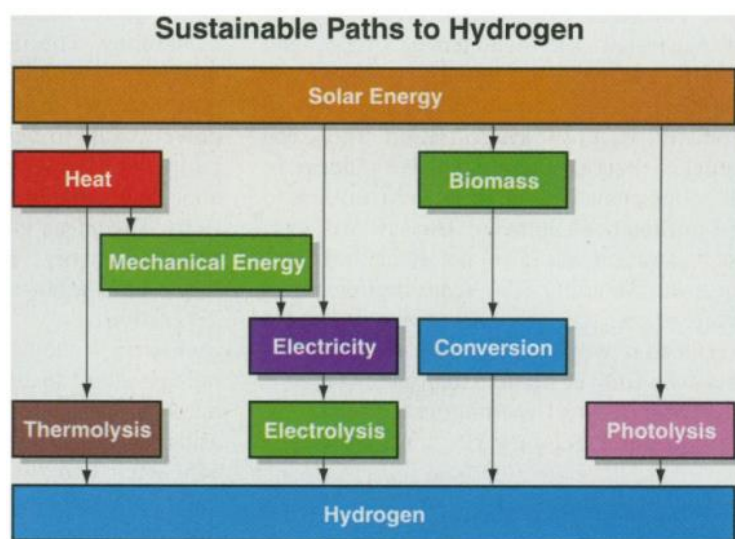
Τα ηλεκτρόνια που παράγονται στη ζώνη αγωγιμότητας μπορούν να μεταναστεύσουν μέσω του φωτοκαταλυτικού υλικού προς ένα ηλεκτρόδιο. Η μετανάστευση αυτή διευκολύνεται συνήθως από την ηλεκτρονική δομή του υλικού και το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Οι αποτυπώσεις που προκύπτουν στη ζώνη ενέργειας μπορούν επίσης να μετακινηθούν μέσω του υλικού, αν και προς την αντίθετη κατεύθυνση των ηλεκτρονίων, προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Ορισμένα υλικά, γνωστά ως υλικά μεταφοράς φορτίου, δύνανται να συμβάλουν στην αποτελεσματική μεταφορά είτε ηλεκτρονίων είτε οπών. Παραδείγματος χάριν, το γραφένιο ή οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να διευκολύνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων, ενώ οι ημιαγωγοί τύπου p μπορούν να συνδράμουν στη μεταφορά οπών. Η κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς φορτίου αποτελεί ζωτικής σημασίας πτυχή για τον σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση φωτοκαταλυτικών συστημάτων που χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές, όπως η ηλιακή διάσπαση του νερού και η αποικοδόμηση ρύπων.[77][78]

### 2.1.3 Εφαρμογές της φωτοκατάλυσης

#### Ηλιακή διάσπαση νερού

Η ηλιακή διάσπαση του νερού αποτελεί μια ελπιδοφόρα εφαρμογή της φωτοκατάλυσης, η οποία εκμεταλλεύεται την ηλιακή ενέργεια για τη μετατροπή του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο, προσφέροντας μια ανανεώσιμη και καθαρή πηγή υδρογόνου για διάφορους τομείς της βιομηχανίας.[57]

Χρησιμοποιούνται φωτοκαταλυτικά υλικά, συχνά ημιαγωγοί όπως το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) ή πιο προηγμένα υλικά όπως φωτοκαταλύτες με βάση τον περοβσκίτη. Τα υλικά αυτά εκτίθενται στο ηλιακό φως, όπου απορροφούν φωτόνια και δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών στις αντίστοιχες ζώνες αγωγιμότητας και σθένους. Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μειώνουν τα μόρια νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) στην κάθοδο, παράγοντας αέριο υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ). Ταυτόχρονα, οι φωτοπαραγόμενες οπές οξειδώνουν μόρια νερού στην άνοδο, απελευθερώνοντας αέριο οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ) και ολοκληρώνοντας τη διαδικασία διάσπασης του νερού. Το διαχωρισμένο αέριο υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί και να χρησιμοποιηθεί ως καθαρή και ανανεώσιμη πηγή καυσίμου.[79]



Σχήμα 2.2 : Βιώσιμες διαδρομές από την ηλιακή ενέργεια στο υδρογόνο[80]

### Καθαρισμός αέρα και νερού

Η φωτοκατάλυση αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο καθαρισμού του αέρα και του νερού, η οποία επιτυγχάνεται μέσω της αποικοδόμησης διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων. Η εν λόγω μέθοδος παρουσιάζει φιλικότητα προς το περιβάλλον και αποτελεσματικότητα, καθιστώντας την ιδιαίτερα χρήσιμη για την επίτευξη των περιβαλλοντικών στόχων.[81]

Τα φωτοκαταλυτικά υλικά χρησιμοποιούνται ως επιστρώσεις σε επιφάνειες, όπως φίλτρα αέρα, μεμβράνες επεξεργασίας νερού ή δομικά υλικά. Όταν εκτίθενται σε υπεριώδες ή ορατό φως, τα υλικά αυτά παράγουν εξαιρετικά αντιδραστικά είδη, όπως ρίζες υδροξυλίου (-OH), τα οποία μπορούν να οξειδώσουν και να διασπάσουν τους ρύπους. Οι συνήθεις ρύποι, όπως οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC), τα βακτήρια, οι ιοί, ακόμη και ορισμένα βαρέα μέταλλα μπορούν να αποσυντεθούν ή να απενεργοποιηθούν. Αυτή η εφαρμογή είναι ιδιαίτερα πολύτιμη στη βελτίωση της ποιότητας του αέρα εσωτερικών χώρων και στην επεξεργασία λυμάτων.[62]

### Φωτοβολταϊκά

Φωτοκαταλυτικά υλικά ενσωματώνονται σε ηλιακές κυψέλες με σκοπό την ενίσχυση της αποδοτικότητας της μετατροπής ενέργειας, προκειμένου να επιτευχθεί η πιο αποδοτική και οικονομικά αποδοτική χρήση της ηλιακής ενέργειας.

Οι ηλιακές κυψέλες ευαισθητοποιημένες στη χρωστική ουσία (DSSC) και οι ηλιακές κυψέλες περοβσκίτη συχνά ενσωματώνουν φωτοκαταλυτικά υλικά ως μέρος των φωτοενεργών στρωμάτων τους. Οι φωτοκαταλύτες απορροφούν ένα ευρύτερο φάσμα του ηλιακού φωτός, αυξάνοντας τον αριθμό των απορροφούμενων φωτονίων. Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια που παράγονται από τη φωτοκαταλυτική διαδικασία συμβάλλουν στο συνολικό φωτορεύμα, βελτιώνοντας την απόδοση της κυψέλης. Αυτό οδηγεί σε πιο αποδοτικές ηλιακές κυψέλες που μπορούν να μετατρέψουν μεγαλύτερο ποσοστό του προσπίπτοντος ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια.[82][83]

### Περιβαλλοντική αποκατάσταση

Η φωτοκατάλυση αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο για τον καθαρισμό περιβαλλοντικών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων οργανικών ρύπων, βαρέων μετάλλων και επικίνδυνων χημικών ουσιών, που εντοπίζονται στο έδαφος και το νερό.

Τα φωτοκαταλυτικά υλικά είτε διασκορπίζονται στο μολυσμένο νερό είτε ακινητοποιούνται σε δομές στήριξης. Όταν εκτίθενται στο ηλιακό φως ή στο υπεριώδες φως, τα υλικά αυτά παράγουν αντιδραστικά είδη που μπορούν να διασπάσουν ή να μετατρέψουν τους ρύπους σε λιγότερο επιβλαβείς ουσίες. Η εφαρμογή αυτή χρησιμοποιείται στον καθαρισμό μολυσμένων βιομηχανικών χώρων, στην αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων και στην επεξεργασία μολυσμένων λυμάτων.[84][85]

### Παραγωγή καυσίμων

Η φωτοκατάλυση αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων, όπως το υδρογόνο, μέσω της χρήσης της ηλιακής ενέργειας για την προώθηση χημικών αντιδράσεων.

Τα φωτοκαταλυτικά υλικά έχουν σχεδιαστεί για την αποτελεσματική παραγωγή αερίου υδρογόνου από το νερό, μια διαδικασία γνωστή ως φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Τα υλικά απορροφούν ηλιακά φωτόνια, δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών και προωθούν τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Το αέριο υδρογόνο μπορεί να χρησιμεύσει ως καθαρός και αποθηκεύσιμος φορέας ενέργειας ή να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η εφαρμογή αυτή συμβάλλει στην ανάπτυξη βιώσιμων και ουδέτερων από άποψη άνθρακα πηγών ενέργειας.[86][80]

## 2.2 Φωτοκαταλυτικά υλικά

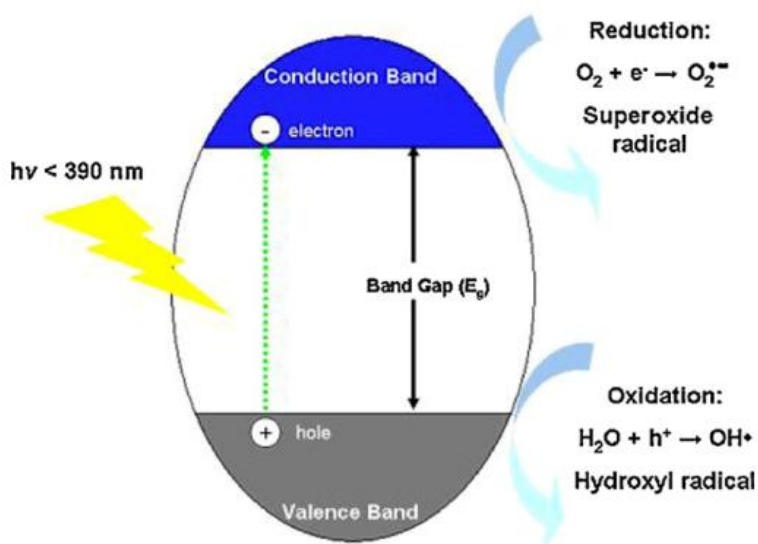
Τα φωτοκαταλυτικά υλικά αποτελούν ουσιώδη στοιχεία της φωτοκατάλυσης, η οποία επιταχύνει τις χημικές αντιδράσεις κατά την έκθεση στο φως. Η παρούσα ενότητα θα παρουσιάσει μια εκτενή ανασκόπηση των διαφόρων φωτοκαταλυτικών υλικών, συμπεριλαμβανομένων των ημιαγωγών φωτοκαταλυτών, των μεταλλικών νανοσωματιδίων, των οργανικών φωτοκαταλυτών και άλλων αναδυόμενων υλικών.

### 2.2.1 Φωτοκαταλύτες ημιαγωγών

Οι φωτοκαταλύτες ημιαγωγών έχουν αποκτήσει ευρεία αναγνώριση για τον ρόλο τους στην αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας για διάφορες εφαρμογές. Σημαντικά υλικά που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία περιλαμβάνουν:

#### 1. Διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ):

Το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) αποτελεί έναν ευρέως αναγνωρισμένο ημιαγωγό φωτοκαταλύτη με μεγάλο χάσμα ζώνης (περίπου 3,2 eV). Επιδεικνύει ιδιαίτερη αποδοτικότητα στη φωτοκατάλυση με υπεριώδη ακτινοβολία και συνήθως χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπως η επεξεργασία νερού και η απολύμανση αέρα.[62]



Σχήμα 2.3 : Σχηματική απεικόνιση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού  $\text{TiO}_2$ [84]

## **2. Οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO):**

Το ZnO αποτελεί έναν επιπλέον φωτοκαταλύτη ημιαγωγών με μέτριο χάσμα ζώνης (περίπου 3,37 eV). Παρουσιάζει εξαιρετική απόκριση τόσο στην υπεριώδη όσο και στην ορατή περιοχή του φάσματος και χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορες εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της επεξεργασίας λυμάτων και της αντιμικροβιακής επικάλυψης.[87]

## **3. Οξείδιο του βολφραμίου (WO<sub>3</sub>):**

Το WO<sub>3</sub> παρουσιάζει ένα χάσμα ζώνης περίπου 2,7 eV, γεγονός που το καθιστά ευαίσθητο στην ανάκλαση του ορατού φωτός. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ευρέως στην ανίχνευση αερίων και στην ηλιακή διάσπαση του νερού για την παραγωγή υδρογόνου.[63]

### **2.2.2 Μεταλλικά νανοσωματίδια**

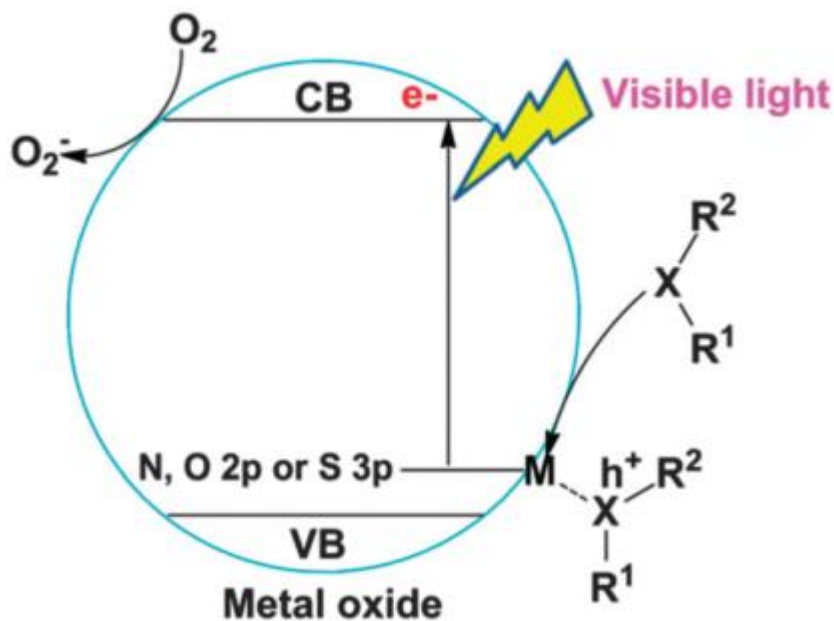
Τα παρακάτω παραδείγματα αποτελούν σημαντικές περιπτώσεις που ενισχύουν τον διαχωρισμό φορτίου και διευκολύνουν συγκεκριμένες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής:

#### **1. Νανοσωματίδια χρυσού (Au):**

Τα νανοσωματίδια χρυσού λειτουργούν ως αποτελεσματικοί συνκαταλύτες σε διάφορες φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Ενισχύουν τον διαχωρισμό των φορέων φορτίου και προωθούν συγκεκριμένες αντιδράσεις, συμπεριλαμβανομένης της αποικοδόμησης οργανικών ρύπων.[64]

#### **2. Νανοσωματίδια αργύρου (Ag):**

Τα νανοσωματίδια αργύρου αποτελούν αντικείμενο εκτενούς μελέτης λόγω της αποτελεσματικότητάς τους στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών χρωστικών και ρύπων. Η λειτουργία τους ως καταβόθρες ηλεκτρονίων αποτρέπει τον επανασυνδυασμό φορέων φορτίου.[88]



Σχήμα 2.4 : Επιφανειακή συμπλοκοποίηση ετεροατόμων ( $X = O, N$  ή  $S$ ) σε μέταλλο ( $Ti, Nb$  ή  $Zn$ ) οξείδιο για αντιδράσεις που προκαλούνται από το ορατό φως.[87]

### 2.2.3 Οργανικοί φωτοκαταλύτες

Οι οργανικοί φωτοκαταλύτες προσφέρουν ευελιξία και προσαρμοστικότητα για την εκτέλεση φωτοκατάλυσης στο ορατό φως. Τα βασικά υλικά που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία περιλαμβάνουν:

#### 1. Οργανικές χρωστικές:

Οι οργανικές χρωστικές, όπως η εωσίνη Y και η ροζ βεγγάλη, αποτελούν σημαντικούς ευαισθητοποιητές στη φωτοκατάλυση με ευαισθητοποίηση σε χρωστικές. Συγκεκριμένα, διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στις ηλιακές κυψέλες ευαισθητοποιημένες με χρωστική ουσία (DSSC), καθώς και σε διάφορες οργανικές φωτοοξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.[89]

## **2. Συζευγμένα πολυμερή:**

Τα συζευγμένα πολυμερή, όπως τα πολυθειοφαίνια και το πολυ(ρ-φαινυλενοβινυλένιο) (PPV), εκδηλώνουν απόκριση στο ορατό φως και έχουν τη δυνατότητα να παράγουν φορείς φορτίου για φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.[90]

### **2.2.4 Αναδύομενα φωτοκαταλυτικά υλικά**

Πέρα από τα προαναφερθέντα υλικά, διερευνώνται διαρκώς αναδύομενα φωτοκαταλυτικά υλικά, συμπεριλαμβανομένων των ακόλουθων:

#### **1. Νανοϊλικά περοβσκίτη:**

Τα υλικά περοβσκίτη έχουν αποκτήσει σημαντική προσοχή λόγω των δυνατοτήτων τους στον τομέα της φωτοκατάλυσης, λόγω των ρυθμιζόμενων ζωνών που διαθέτουν και των υψηλών συντελεστών απορρόφησης που παρουσιάζουν.[91]

#### **2. Υλικά 2D (π.χ. γραφένιο και TMDs):**

Τα δισδιάστατα υλικά, όπως το γραφένιο και τα διχαλκογονίδια μετάλλων μετάπτωσης (TMDs), παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες που μπορούν να αξιοποιηθούν για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.[52]



## 2.3 Φωτοαισθητήρες χρωστικών ουσιών

Οι φωτοαισθητήρες χρωστικής, γνωστοί και ως ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα με χρωστική (DSSC) ή κύτταρα Grätzel, αποτελούν καινοτόμες φωτοβολταϊκές διατάξεις, οι οποίες χρησιμοποιούν μόρια χρωστικής για τη δέσμευση και μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια. Η παρούσα ενότητα αποσκοπεί στην παροχή μιας ολοκληρωμένης κατανόησης των αρχών λειτουργίας, των υλικών και των συστατικών, των στρατηγικών βελτίωσης της απόδοσης και των εφαρμογών των φωτοαισθητήρων χρωστικών ουσιών.

### 2.3.1 Αρχή λειτουργίας των φωτοαισθητήρων χρωστικών ουσιών

Οι φωτοαισθητήρες χρωστικής λειτουργούν βάσει της αρχής της αξιοποίησης της φωτεινής ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Η αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει διάφορα βασικά βήματα. Αρχικά τα μόρια χρωστικής, συνήθως οργανικές χρωστικές ή σύμπλοκα μετάλλων, απορροφούνται στην επιφάνεια ενός ημιαγωγικού υλικού, συχνά διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ). Οι χρωστικές αυτές παρουσιάζουν προσαρμοσμένες οπτικές ιδιότητες που τους επιτρέπουν να απορροφούν αποτελεσματικά φωτόνια από το προσπίπτον ηλιακό φως.[78] Όταν οι χρωστικές απορροφούν φωτόνια, παρατηρείται μια ηλεκτρονική μετάβαση, η οποία οδηγεί στη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών εντός των μορίων των χρωστικών. Τα ενθουσιασμένα ηλεκτρόνια στα μόρια της χρωστικής υποσταθμίζονται στη συνέχεια στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού υλικού (π.χ.  $\text{TiO}_2$ ), προκαλώντας τη δημιουργία ελεύθερων ηλεκτρονίων εντός του ημιαγωγού.[92] Τα ηλεκτρόνια που εισέρχονται εντός του υλικού του ημιαγωγού μετακινούνται εντός του υλικού λόγω της εφαρμογής ενός ηλεκτρικού πεδίου, ενώ οι κενές θέσεις που παραμένουν στα μόρια της χρωστικής μεταναστεύουν προς την επιφάνεια του ημιαγωγού. Τα ηλεκτρόνια συλλέγονται επί ενός ηλεκτροδίου (συνήθως ενός διαφανούς αγωγού οξειδίου, όπως το οξείδιο κασσίτερου με πρόσμιξη φθορίου, FTO), προκαλώντας τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Συνήθως χρησιμοποιείται ένας οξειδοαναγωγικός μεσολαβητής, ο οποίος είναι ιωδιούχος ή τριωδιούχος, προκειμένου να διασφαλιστεί η μεταφορά

ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς τα μόρια της χρωστικής. Με τον τρόπο αυτό, ολοκληρώνεται το κύκλωμα.[92][78]



Σχήμα 2.6 : Ο πίνακας  $3600\text{ cm}^2$  που αποτελείται από 12 σειριακά συνδεδεμένες μονάδες DSC (Dye-sensitized solar cells) σάντουιτς με βάση το γυαλί που συλλέγουν ρεύμα[92]

### 2.3.2 Υλικά και συστατικά των φωτοαισθητήρων χρωστικών ουσιών

Τα υλικά και τα συστατικά αποτελούν κρίσιμους παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των φωτοαισθητήρων χρωστικών ουσιών.

Τα ουσιώδη στοιχεία περιλαμβάνουν:

- Ευαισθητοποιητές χρωστικών ουσιών: Οι οργανικές χρωστικές ή τα μεταλλικά σύμπλοκα αποτελούν επιλογή ως ευαισθητοποιητές, λόγω της ικανότητάς τους να απορροφούν αποτελεσματικά το φως και να παράγουν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών.
- Ηλεκτρόδιο ημιαγωγού: Το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) ευρέως χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο ημιαγωγού λόγω των ευνοϊκών

χαρακτηριστικών του, όπως το κατάλληλο χάσμα ζώνης και η μεγάλη επιφάνεια. Επιπλέον, άλλα υλικά, όπως το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για αυτόν τον σκοπό.

- Ηλεκτρολύτης: Οι φωτοαισθητήρες χρωστικής χρησιμοποιούν έναν οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη, όπως το ιωδιούχο ή το τριωδιούχο, για την αναγέννηση των μορίων της χρωστικής. Οι φωτοαισθητήρες αυτοί δέχονται ηλεκτρόνια από τον ημιαγωγό και τα μεταφέρουν πίσω στη χρωστική.
- Αντιηλεκτρόδιο: Ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο, το οποίο συνήθως επικαλύπτεται με λευκόχρυσο, διευκολύνει την αναγωγή του οξειδοαναγωγικού μεσολαβητή στον ηλεκτρολύτη
- Διαφανές αγώγιμο οξείδιο (TCO): Ένα στρώμα TCO, όπως το οξείδιο κασσίτερου με πρόσμιξη φθορίου (FTO), λειτουργεί ως πρόσθιο ηλεκτρόδιο, επιτρέποντας στο προσπίπτον φως να φτάσει στο ηλεκτρόδιο του ημιαγωγού.[93][94]

### **2.3.3 Στρατηγικές βελτίωσης της απόδοσης των φωτοαισθητήρων χρωστικών ουσιών**

Προκειμένου να επιτευχθεί βελτίωση της απόδοσης των φωτοαισθητήρων χρωστικής, υιοθετούνται διάφορες στρατηγικές. Η μηχανική χρωστικών ουσιών είναι αρκετά σημαντική. Η προσαρμογή των ιδιοτήτων των μορίων της ευαίσθητοποιητικής χρωστικής με σκοπό τη βελτιστοποίηση της απορρόφησης του φωτός και της έγχυσης ηλεκτρονίων αντιπροσωπεύει μια θεμελιώδη προσέγγιση. Εξίσου σημαντική είναι και η βελτιστοποίηση των ημιαγωγών. Η βελτίωση των ιδιοτήτων του ημιαγωγικού υλικού, όπως η επιφάνεια και η κινητικότητα των ηλεκτρονίων, μπορεί να ενισχύσει τη μεταφορά και τη συλλογή φορτίου. Μια ακόμα χρήσιμη στρατηγική είναι η επιλογή οξειδοαναγωγικών μεσολαβητών. Η επιλογή αυτή αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την συνολική απόδοση και τη σταθερότητα της συσκευής. Οι ερευνητές προσπαθούν και βρίσκουν διάφορους τρόπους ώστε να διερευνούν διαρκώς νέα ζευγάρια οξειδοαναγωγής. Τέλος σημαντικά είναι και τα υλικά αντιηλεκτροδίου που

χρησιμοποιούνται. Η εξέταση εναλλακτικών υλικών για το αντιηλεκτρόδιο, όπως υλικά που βασίζονται στον άνθρακα, ενδέχεται να οδηγήσει σε μείωση του κόστους και βελτίωση της απόδοσης.[92][95][96]

#### **2.3.4 Εφαρμογές των φωτοαισθητήρων χρωστικών ουσιών**

Οι φωτοαισθητήρες χρωστικής εμφανίζουν ευρεία εφαρμογή σε διάφορους τομείς, όπως στα φορητά ηλεκτρονικά, στα ενσωματωμένα σε κτίρια φωτοβολταϊκά (BIPV) και στις συνθήκες χαμηλού φωτισμού. Επιπλέον, αποτελούν ιδανική επιλογή για εφαρμογές σε εσωτερικούς χώρους και σενάρια με διάχυτο φως. Η κατανόηση των αρχών λειτουργίας, των υλικών και των στρατηγικών για τη βελτίωση της απόδοσης των φωτοαισθητήρων χρωστικών ουσιών αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση για την συνεχή ανάπτυξη και χρήση τους σε λύσεις ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και άλλων πεδίων εφαρμογής.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

# **ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΚΟΜΜΑΤΙ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ**

### 3.1 Ερευνητικό κενό και ανάγκη για περαιτέρω έρευνα στους φωτοαισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός

Ενώ οι φωτοαισθητήρες υπεριώδους και ορατού φωτός έχουν σημειώσει σημαντική πρόοδο τα τελευταία χρόνια, υπάρχουν αρκετοί τομείς που χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης. Η βελτίωση της απόδοσης των φωτοαισθητήρων υπεριώδους ακτινοβολίας, ειδικότερα στην περιοχή UV-C (η οποία καλύπτει το εύρος μήκους κύματος από 40 έως 280 νανόμετρα και αποτελεί το πιο επικίνδυνο είδος υπεριώδους ακτινοβολίας, καθώς έχει επιτευχθεί εργαστηριακά μεταλλάξεις), αποτελεί σημαντική πρόκληση. Η διερεύνηση νέων υλικών και αρχιτεκτονικών διατάξεων για την ανίχνευση υπεριώδους ακτινοβολίας με υψηλότερη κβαντική απόδοση αποτελεί συνεχή ερευνητική ανάγκη.[97]

Η ανάπτυξη φωτοαισθητήρων υπεριώδους ακτινοβολίας οργανικής φύσης χαμηλού κόστους, για εφαρμογές όπως οι φορητές συσκευές και η περιβαλλοντική παρακολούθηση, αποτελεί έναν αναδυόμενο τομέα έρευνας. Η βελτίωση της ευαισθησίας και της σταθερότητας των οργανικών αισθητήρων υπεριώδους ακτινοβολίας αποτελεί ζωτικής σημασίας παράγοντα.[98], [99]

Η ενσωμάτωση της ανίχνευσης υπεριώδους και ορατού φωτός σε μια ενιαία συμπαγή συσκευή αποτελεί αναγκαιότητα για εφαρμογές όπως η ηλιακή παρακολούθηση. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, απαιτείται εκτενής έρευνα για τη δημιουργία υβριδικών αισθητήρων, οι οποίοι θα είναι ικανοί να μετρούν με ακρίβεια τόσο το υπεριώδες όσο και το ορατό φως ταυτόχρονα.[100]

Η έρευνα θα πρέπει να επικεντρωθεί στη βελτίωση της περιβαλλοντικής ανθεκτικότητας των φωτοαισθητήρων υπεριώδους και ορατού φωτός. Συγκεκριμένα, αυτό θα πρέπει να περιλαμβάνει την ανάπτυξη ισχυρών τεχνικών ενθυλάκωσης, οι οποίες θα επιτρέπουν την αποτελεσματική προστασία των φωτοαισθητήρων από τις σκληρές εξωτερικές συνθήκες.[101]

### 3.2 Στόχοι της διατριβής

Οι πρωταρχικοί στόχοι της διατριβής σχετικά με τους υγρούς αισθητήρες ηλιακού φωτός και την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από αυτούς είναι οι εξής:

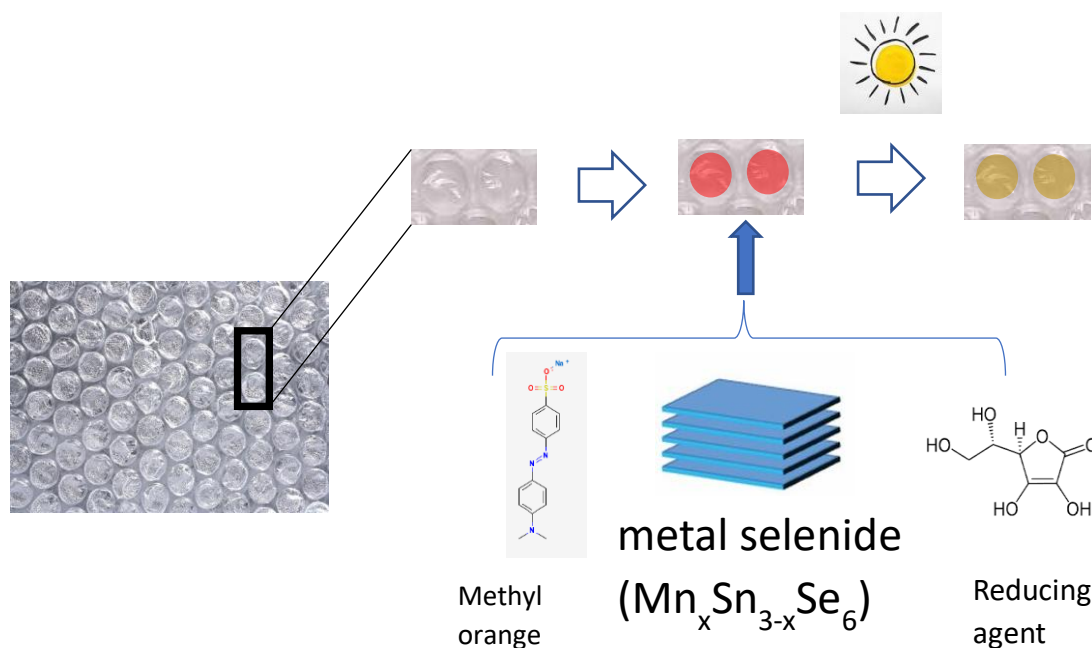
- Διερεύνηση των αισθητήρων υγρού ηλιακού φωτός
- Ανάλυση της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας
- Αξιολόγηση της επιλογής υλικών
- Διερεύνηση εφαρμογών
- Πρόταση καινοτομιών
- Συμβολή στη βιώσιμη ενέργεια

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



## 4.1 Εισαγωγή



Η άμεση έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία συνδέεται με διάφορες επιπτώσεις που προκαλούνται από την ακτινοβολία στους ζωντανούς οργανισμούς και τα υλικά. Αν και η υπεριώδης ακτινοβολία έχει την πιο ισχυρή επίδραση, λόγω της υψηλότερης ενέργειάς της, η δράση της φωτεινής ενέργειας που καλύπτει όλες τις φασματικές περιοχές (υπεριώδης, ορατή και υπέρυθη) μπορεί να συμβάλει συνεργικά σε βιολογικές βλάβες και αλλοιώσεις υλικών [102]. Πολλά προϊόντα, όπως διάφορες φαρμακευτικές δραστικές ενώσεις, εμβόλια, έλαια, γαλακτοκομικά προϊόντα, κρέας, αναψυκτικά και χρωστικές ή βαφές, είναι ευαίσθητα όχι μόνο στην έκθεση στο υπεριώδες φως αλλά και στο ορατό φως [103-106]. Επιπλέον, η έκθεση στο ηλιακό φως μπορεί να έχει δευτερογενείς επιπτώσεις, όπως η αύξηση της θερμοκρασίας που μπορεί να αλλοιώσει την ποιότητα πολλών προϊόντων, ιδίως εκείνων που αποθηκεύονται σε μεταλλικά δοχεία ή αποτελούνται από μεταλλικά διαμερίσματα [106].

Για να αποφευχθούν αυτά τα προβλήματα, έχουν αναπτυχθεί κατάλληλα υλικά συσκευασίας που αποσκοπούν στην προστασία των προϊόντων από την άμεση έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία [105-107]. Ωστόσο, τα προϊόντα που αποθηκεύονται σε

διαφανείς περιέκτες (π.χ. γυαλί, πλαστικά, μεμβράνες κ.λπ.) μπορεί να εμποδίζουν αποτελεσματικά την υπεριώδη ακτινοβολία, αλλά όχι το ορατό φως (το οποίο περιλαμβάνει ακτινοβολία σε μήκη κύματος >400 nm) [106,108]. Επιπλέον, η έκθεση στο φως μπορεί να συμβεί ακούσια κατά τη μεταφορά και την αποθήκευση ή ακόμη και τυχαία λόγω βλάβης της συσκευασίας. Για τους λόγους αυτούς, έχουν αναπτυχθεί logistics με αισθητήρες (SBL) για την παροχή δεδομένων σε πραγματικό χρόνο σχετικά με τις περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως η θερμοκρασία, η έκθεση στο φως, η σχετική υγρασία και η βαρομετρική πίεση, (βλ. ιστοσελίδες ή δελτίο δεδομένων προϊόντος;). Τα SBL χρησιμοποιούνται κυρίως σε μεταφορές μεγάλων φορτίων και μεγάλων αποστάσεων για την ασφαλή παράδοση των εμπορευματοκιβωτίων και όχι σε τοπικές μεταφορές και αποθήκευση. Επιπλέον, οι συσκευές αισθητήρων που χρησιμοποιούνται στο SBL, μετρούν στιγμιαίες μεταβολές στις περιβαλλοντικές συνθήκες και δεν παρέχουν τη σωρευτική δόση. Ωστόσο, η συσσωρευτική επίδραση του φωτός κατά τη μεταφορά και την αποθήκευση μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα των προϊόντων, ακόμη και αν η έκθεση γίνεται σε μικρά και ενδιάμεσα χρονικά διαστήματα.

Μέχρι σήμερα, η συσσωρευτική δόση έκθεσης στο φως είναι εφικτή είτε με οπτοηλεκτρονικές διατάξεις είτε με χημικούς ανιχνευτές που υφίστανται διάφορους φυσικοχημικούς μετασχηματισμούς (οξειδωση/αναγωγή, διάσπαση, φωτοεκχύλιση, διμερισμό, πολυμερισμό κ.λπ.) κατά την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία και χρησιμοποιούνται κυρίως για τον προσδιορισμό της υπερέκθεσης του ανθρώπινου δέρματος στην υπεριώδη ακτινοβολία του ηλιακού φωτός [109-114]. Ωστόσο, οι ανιχνευτές που ανταποκρίνονται στην υπεριώδη ακτινοβολία είναι εφαρμόσιμοι μόνο σε εξωτερικό περιβάλλον, δεδομένου ότι το ορατό φως που διαπερνά τα διαφανή υλικά δεν ενεργοποιεί τον μηχανισμό ανίχνευσης αυτών των ανιχνευτών. Επιπλέον, ορισμένοι από τους ανιχνευτές είναι κατάλληλοι μόνο για βραχυπρόθεσμη παρακολούθηση της έκθεσης στο ηλιακό φως [110,111,114].

Για να αντιμετωπίσουμε την έλλειψη ανιχνευτών για την παρακολούθηση της έκθεσης των συσκευασιών σε ορατό φως, στην παρούσα εργασία αναπτύξαμε έναν νέο χημικό ανιχνευτή που παρέχει συσσωρευτική απόκριση στο ορατό φως και ενσωματώνεται σε κοινές συσκευασίες. Συγκεκριμένα, η συσκευασία με φυσαλίδες (εμπορικά γνωστή ως aeroplast), η οποία είναι ένα διαφανές πλαστικό υλικό που αποτελείται από εύκαμπτες σακούλες μερικώς γεμισμένες με αέρα, χρησιμοποιήθηκε ως δοχείο για την αποθήκευση ενός φωτοευαίσθητου στο ορατό φως ανιχνευτή. Ο χημικός ανιχνευτής

αποτελούνταν από εναιώρημα φωτοεντοπιστή αποτελούμενο από ένα νέο πολυεπίπεδο μεταλλικό σεληνίδιο  $(DMA)_2XMnxSn_{3-x}Se_6$  ( $x= 1,3-1,7$ ) με μεγάλο χάσμα ζώνης (0,76 eV) και μια κοινή χρωστική δείκτη. Κατά την έκθεση σε ορατό φως, η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της χρωστικής οδηγεί σε χρωματικές μεταβάσεις που μεταβάλλονται αναλογικά με τη δόση της ακτινοβολίας. Η επιθεώρηση της έκθεσης στο φως μπορεί να γίνει είτε με γυμνό μάτι είτε με την αφαίρεση του υγρού, τη λήψη έγχρωμων εικόνων των διαλυμάτων με κοινές ηλεκτρονικές συσκευές (smartphones, φωτογραφικές μηχανές κ.λπ.) και τον προσδιορισμό της έντασης των χρωματικών μεταβάσεων. Η ενσωμάτωση ενός αισθητήρα ορατού φωτός σε περιτυλίγματα φυσαλίδων προσθέτει νέες δυνατότητες σε αυτό το δημοφιλές υλικό συσκευασίας, επιτρέποντας τη χρήση του και ως αισθητήρια πλατφόρμα έκθεσης σε ορατό φως, ενώ παράλληλα μοιράζεται τα πλεονεκτήματα των περιτυλιγμάτων φυσαλίδων ως υλικών συσκευασίας, όπως το ότι είναι φθηνά ( $<0. 5€/m^2$ ) και είναι άμεσα διαθέσιμα σε ένα ευρύ φάσμα μεγεθών (1000-5000 φυσαλίδες/ $m^2$ , ανάλογα με το μέγεθος των σακουλιών), έχουν υψηλή ευελιξία και εύκολη προσαρμογή σε διάφορες συσκευασίες (κανονικού ή ακανόνιστου σχήματος), ασφάλεια χρήσης (δηλαδή δεν σχηματίζουν αιχμηρές επιφάνειες όταν σπάσουν ή σχιστούν) και δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης (εφόσον παραμένουν άθικτες αρκετές σακούλες γεμάτες αέρα). Ως επίδειξη, η δόση έκθεσης σε ορατό φως που προσδιορίστηκε με την ανάλυση των χρωματικών μεταβάσεων της νέας φωτοευαίσθητης συσκευασίας συγκρίθηκε με εκείνη που προσδιορίστηκε με τους συνήθεις αισθητήρες ηλιακού φωτός με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα.

## 4.2 Υλικά

Ο κασσίτερος και η σκόνη μαγγανίου (99,9%) αγοράστηκαν από τις εταιρείες Fluka AG και Thermo Scientific αντίστοιχα. Η σκόνη σεληνίου ( $\geq 99,5\%$  βάση ιχνοστοιχείων μετάλλων), η διμεθυλαμίνη (40% υδατικό διάλυμα), ο δείκτης πορτοκαλί μεθυλοχρώματος, το L-ασκορβικό οξύ (99%) και το πυκνό HCl αγοράστηκαν από τη Sigma-Aldrich.

### 4.3 Εξοπλισμός

Μια συσκευή Suntest XLS+ (Atlas, Linsengericht, Γερμανία) χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της έκθεσης στο ηλιακό φως σε μήκη κύματος μεταξύ 300-800 nm. Τα δεδομένα ηλιακής ακτινοβολίας παρασχέθηκαν από το δίκτυο NOANN του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών (<https://www.noa.gr/en/>). Το δίκτυο χρησιμοποιεί έναν αισθητήρα ηλιακής ακτινοβολίας Davis (6450), ο οποίος είναι ένα πυρανόμετρο ακριβείας που ανιχνεύει ακτινοβολία σε μήκη κύματος από 300 έως 1100 νανόμετρα, για τη μέτρηση της ηλιακής ακτινοβολίας στην πόλη των Ιωαννίνων (ΒΔ, Ελλάδα). Οι μετρήσεις διαπερατότητας (φωτομετρικές) της έντασης των χρωμάτων πραγματοποιήθηκαν σε ένα σαρωτή επίπεδης επιφάνειας Epson PerfectionV550 Photo σε λειτουργία διαπερατότητας με την τοποθέτηση μιας πλάκας μικροτιτλοδότησης (που περιείχε τα έγχρωμα διαλύματα) μεταξύ της επιφάνειας απεικόνισης και της μονάδας διαφάνειας του σαρωτή, ώστε να ευθυγραμμιστεί η λευκή πηγή φωτός LED με τον ανιχνευτή ταινίας CCD, δημιουργώντας ένα μήκος οπτικής διαδρομής [115,116]. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης (δηλαδή της σάρωσης σε λειτουργία διαπερατότητας) η λειτουργία γάμμα ρυθμίστηκε στο 1,8, ενώ όλες οι λειτουργίες αυτόματης διόρθωσης που είναι ενσωματωμένες στο λογισμικό (Easy Photo Scan, v.1.00.08, Epson) απενεργοποιήθηκαν για να αποφευχθεί η χειραγώγηση των φωτομετρικών δεδομένων. Οι εικόνες αποθηκεύτηκαν ως αρχεία JPEG (Joint Photographic Experts Group) με ανάλυση 300 dpi και η ένταση του χρώματος υπολογίστηκε ως η μέση ένταση του γκρι και η ένταση του χρώματος στο χρωματικό σύστημα RGB, χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο που είναι ενσωματωμένος στο λογισμικό Image J (US National Institutes of Health) σε χωρίς πρόσθετη επεξεργασία της εικόνας.

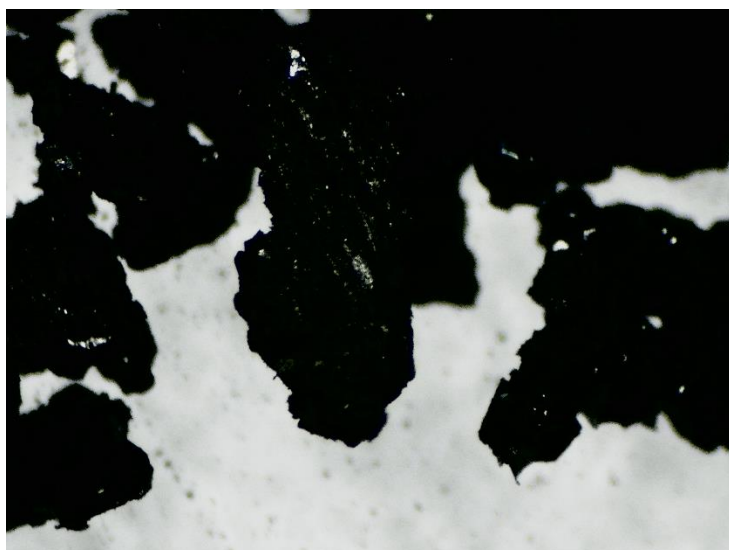
Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε σκόνη καταγράφηκαν σε περιθλασίμετρο ακτίνων-X Bruker D2 Phaser (ακτινοβολία CuK $\alpha$ , μήκος κύματος = 1,54184 Å). Οι ψηφιακές εικόνες του υλικού λήφθηκαν με τη χρήση στερεοσκοπίου KERN εξοπλισμένου με κάμερα μικροσκοπίου ODC 87/88. Οι μελέτες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς (EDS) πραγματοποιήθηκαν με ένα Phenom Pharos G2 Desktop FEG-SEM (Thermo Fisher

Scientific) ενσωματωμένο με ανιχνευτή EDS σε δείγματα με επικάλυψη Cr (Q150T ES Plus automatic sputter coater, Quorum Technologies Ltd.). Πριν από την ανάλυση, τα δείγματα επικαλύφθηκαν με επίστρωση sputter με μεμβράνη Cr 5 nm για να μειωθεί η φόρτιση. Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis των αλεσμένων δειγμάτων συλλέχθηκαν με τη χρήση φασματοφωτόμετρου Shimadzu UV-2600i εξοπλισμένου με σφαίρα ολοκλήρωσης ISR-2600Plus στην περιοχή μηκών κύματος 190-1400cm<sup>-1</sup>. Η σκόνη BaSO<sub>4</sub> χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αναφοράς και ως υλικό βάσης πάνω στο οποίο επιστρώθηκε το δείγμα σκόνης. Τα δεδομένα ανάκλασης μετατράπηκαν σε δεδομένα απορρόφησης χρησιμοποιώντας την εξίσωση Kubelka-Munk. Τα φάσματα <sup>1</sup>H NMR μετρήθηκαν με φασματόμετρο Bruker 250 MHz, ενώ τα φάσματα ATR-IR καταγράφηκαν στην περιοχή 4000-400 cm<sup>-1</sup> με φωτόμετρο FTIR Agilent Cary 630. Οι μετρήσεις του δυναμικού ζήτα πραγματοποιήθηκαν με ένα Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Worcestershire, Ηνωμένο Βασίλειο) σε τριχοειδή κυψελίδα δύο ηλεκτροδίων. Η θερμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε από 20 έως 580°C υπό N<sub>2</sub>, σε ένα STA 449C JURITER NETZSCH, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Ο προσδιορισμός του συνθετικού ποσοστού των Sn, Mn και Se στο DMSe-1 έγινε με ICP OES (Shimadzu ICPE-9800) εξοπλισμένο με ανιχνευτή CCD ημιαγωγών. Οι αναγνώσεις καταγράφηκαν σε λειτουργία αξονικής προβολής, με χρόνο έκθεσης 30 s. Ο πυρσός πλάσματος λειτουργούσε με ισχύ και συχνότητα RF 1,2 kW και 27 MHz, αντίστοιχα, με παροχή αργού ψυκτικού 10 L/min, με παροχή βοηθητικού αργού 0,6 L/min και με παροχή φορέα 1,0 ml/min, με ταυτόχρονη καταγραφή αναλυτικών σημάτων σε μήκη κύματος 189,989 nm για το Sn, 257,610 nm για το Mn και 196,090 nm για το Se.

### **Σύνθεση του (DMA)<sub>2</sub>xMnxSn<sub>3-x</sub>Se<sub>6</sub> (DMSe-1):**

Το DMSe-1 απομονώθηκε μέσω διαλυτοθερμικής σύνθεσης αντιδρώντας Mn και Sn ως μέταλλα και σκόνη Se σε πυκνό υδατικό διάλυμα διμεθυλαμίνης. Το τελευταίο χρησιμεύει ως αναγωγικός παράγοντας που διευκολύνει τη διάλυση του σεληνίου (δηλαδή τη μετατροπή του σε σεληνίδιο ή πολυσεληνίδιο) [117,118]. Επιπλέον, η διμεθυλαμίνη στην κατιονική της μορφή (διμεθυλαμμώνιο) εξισορροπεί το ανιονικό φορτίο των στρωμάτων σεληνιούχων μετάλλων.

Για τη σύνθεση, στοιχειομετρικές ποσότητες σκόνης Sn (0,0712 g, 0,6 mmol), σκόνης Se (0,1421 g, 1,8 mmol) και σκόνης Mn (0,0165 g, 0,3 mmol) συνδυάστηκαν σε κύπελλο τεφλόν 23 mL με 2 mL υδατικού διαλύματος (40% κ.β.) διμεθυλαμίνης (1,78 g, 39,5 mmol). Στη συνέχεια, το κύπελλο καλύφθηκε με καπάκι και σφραγίστηκε σε αυτόκλειστο από ανοξείδωτο χάλυβα Parr. Το αυτόκλειστο σφραγίστηκε κατάλληλα και διατηρήθηκε σε προθερμασμένο φούρνο στους 200°C για 24 ώρες υπό αυτογενή πίεση. Στη συνέχεια, το αυτόκλειστο αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Το προϊόν ήταν μια σκούρα γκριζα πολυκρυσταλλική σκόνη (Σχήμα 4.1). Το προϊόν απομονώθηκε με φυγοκέντρηση, πλύθηκε αρκετές φορές με νερό, ακετόνη και ξηράνθηκε σε φούρνο στους 60°C (m= 0,12 g).



*Σχήμα 4.1 : Στερεοσκοπική εικόνα του DMSe-1*

#### **4.4 Πειραματική διαδικασία**

Ο ανιχνευτής φωτός παρασκευάστηκε με την ανάμειξη 0,6 mL ασκορβικού οξέος (0,2% w/v), 0,6 mL εναιωρήματος DMSe-1 (0,2% w/v) και 0,8 mL MO (0,05% w/v). Το μείγμα ρυθμίστηκε σε pH 3,7 με αραιό HCl και αναρροφήθηκε σε σύριγγα 3 mL. Στη συνέχεια, μια βελόνα 27-gauge 1/2-inch τοποθετήθηκε στη σύριγγα και οι φυσαλίδες διατρήθηκαν προσεκτικά για την αργή έγχυση του εναιωρήματος (2 mL). Προστέθηκε επίσης αέρας, χρησιμοποιώντας την ίδια σύριγγα, για να διογκωθούν οι φυσαλίδες και να αποφευχθεί ο σχηματισμός ρυτίδων που θα μπορούσαν να

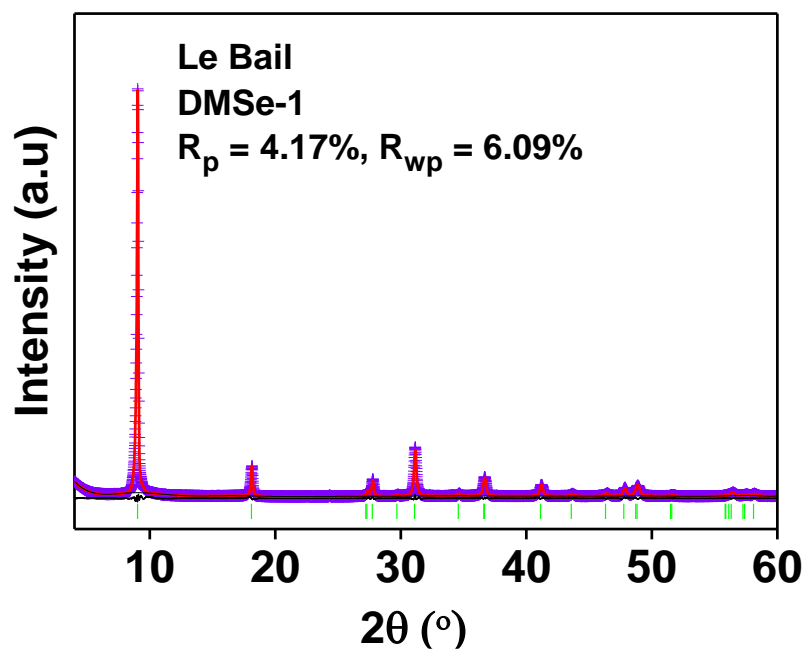
διασκορπίσουν το ηλιακό φως, χωρίς όμως να διογκωθούν πλήρως για να αποφευχθεί η υπερπίεση κατά τη χρήση. Η παρακέντηση σφραγίστηκε με διαφανές σκληρυντικό νυχιών και οι φυσαλίδες εκτέθηκαν στο άμεσο ηλιακό φως. Μετά από έναν προκαθορισμένο χρόνο έκθεσης, οι φυσαλίδες τρυπήθηκαν ξανά με μια καθαρή βελόνα για να αποσυρθεί το εναιώρημα, το οποίο τοποθετήθηκε σε μια πλάκα 96 κοιλοτήτων για τη μέτρηση της έντασης του χρώματος με τη χρήση επίπεδου σαρωτή που λειτουργεί σε λειτουργία διαπερατότητας.

#### **4.5 Αποτελέσματα και συζήτηση**

##### *Χαρακτηρισμός και ιδιότητες του φωτοκαταλύτη*

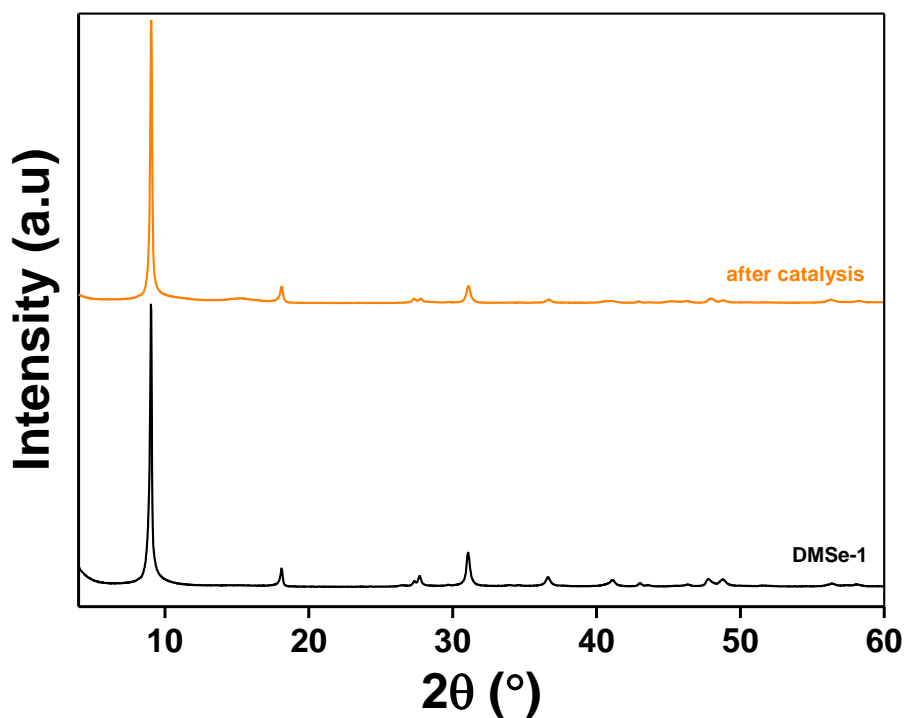
Παρά τις προσπάθειές μας, δεν καταφέραμε να απομονώσουμε μονοκρυστάλλους του DMSe-1 για να προσδιορίσουμε την ακριβή δομή του μέσω μονοκρυσταλλικής κρυσταλλογραφίας ακτίνων-X, και ως εκ τούτου, εφαρμόστηκε η περίθλαση ακτίνων-X σε σκόνη (PXRD) για τον προσδιορισμό των δομικών χαρακτηριστικών του. Ο δείκτης μοναδιαίων κυττάρων έδειξε ότι το DMSe-1 κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό/τριγωνικό κρυσταλλικό σύστημα και στη χωρική ομάδα R-3. Στη συνέχεια, διενεργήθηκε ο εξευγενισμός Le Bail με τα αποτελέσματα να είναι αρκετά ικανοποιητικά. Οι βελτιωμένες παράμετροι μοναδιαίας κυψελίδας προσδιορίστηκαν ως εξής:  $a = 3,805$  (2),  $c = 29,38$  (1) Å και  $V = 368,4$  (3) Å<sup>3</sup> (ομάδα χώρου R-3m). Τα δεδομένα PXRD αποκάλυψαν ότι το DMSe-1 είναι ισοδομικό με τα στρωματοποιημένα σουλφίδια μετάλλων της οικογένειας KMS που εμφανίζουν τον δομικό τύπο CdI<sub>2</sub>.

Επιπλέον, το DMSe-1 διατηρεί την κρυσταλλική του δομή μετά την καταλυτική διαδικασία, όπως προκύπτει από τα δεδομένα PXRD.



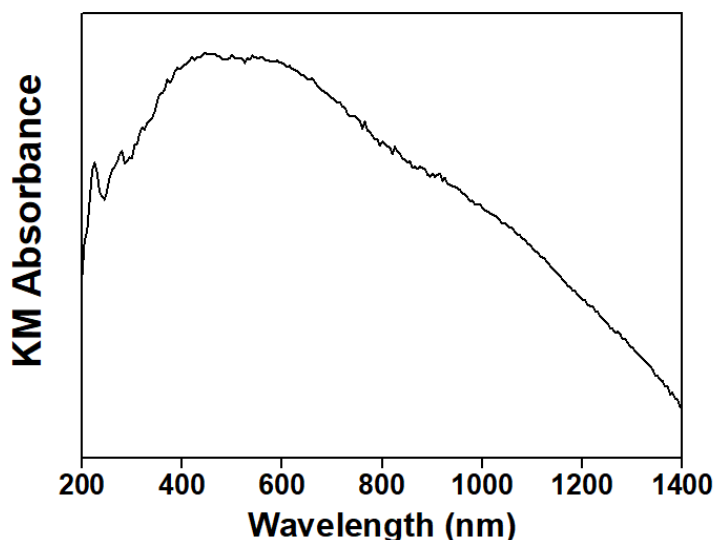
Σχήμα 4.2 : Διαγράμματα Le Bail του DMSe-1. Μωβ σταυροί: πειραματικά σημεία- κόκκινη γραμμή: υπολογισμένο μοτίβο- μαύρη γραμμή: μοτίβο διαφοράς (*exp. - calc.*)- πράσινες ράβδοι: Κορυφές Bragg.





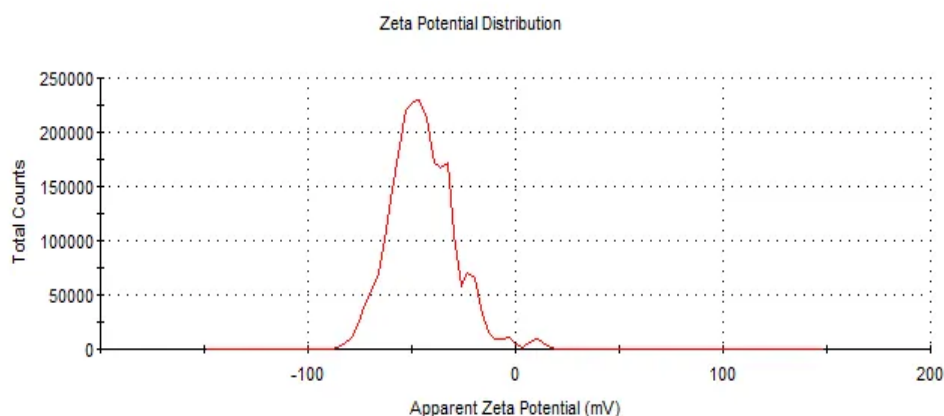
Σχήμα 4.3 : Διαγράμματα PXRD του DMSe-1 (μαύρο) και του DMSe-1 μετά την κατάλυση (πορτοκαλί).

Η φασματοσκοπία UV-Vis/NIR αποκάλυψε ότι το DMSe-1 είναι ικανό να απορροφά φως στην ορατή περιοχή και μέρος της εγγύς υπέρυθρης περιοχής (400 - 1400 nm), γεγονός που συνάδει με το σκούρο γκρι χρώμα του. Το χάσμα ζώνης του υλικού προσδιορίστηκε 0,76 eV, υποδεικνύοντας ότι το DMSe-1 είναι ένας ημιαγωγός με σχετικά στενό χάσμα ζώνης.



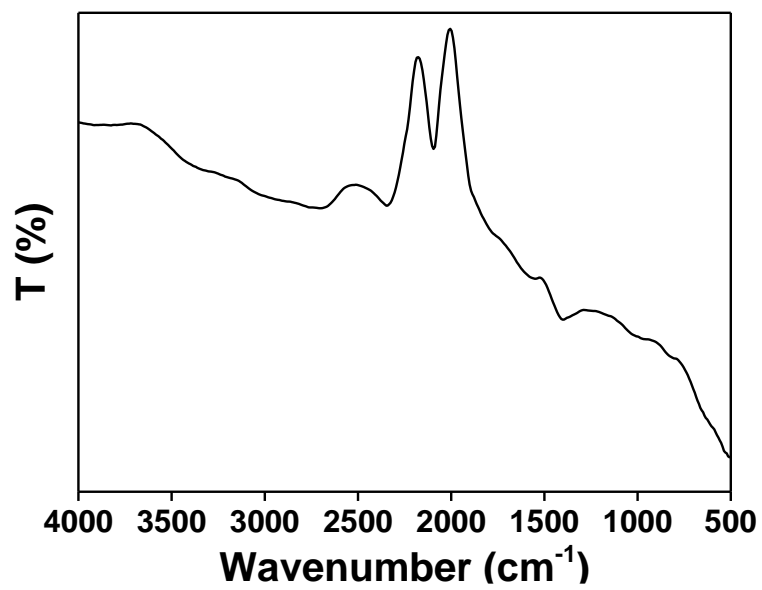
Σχήμα 4.4 : Φάσματα UV-Vis/NIR του DMSe-1.

Το αρνητικό δυναμικό ζήτα του DMSe-1 (-51,0 mV), συνάδει με το ανιονικό φορτίο των στρωμάτων σεληνιδίου μετάλλων. Παρόμοιες τιμές δυναμικού ζήτα βρέθηκαν για υλικά KMS, επίσης βασισμένα σε αρνητικά φορτισμένα στρώματα [119].

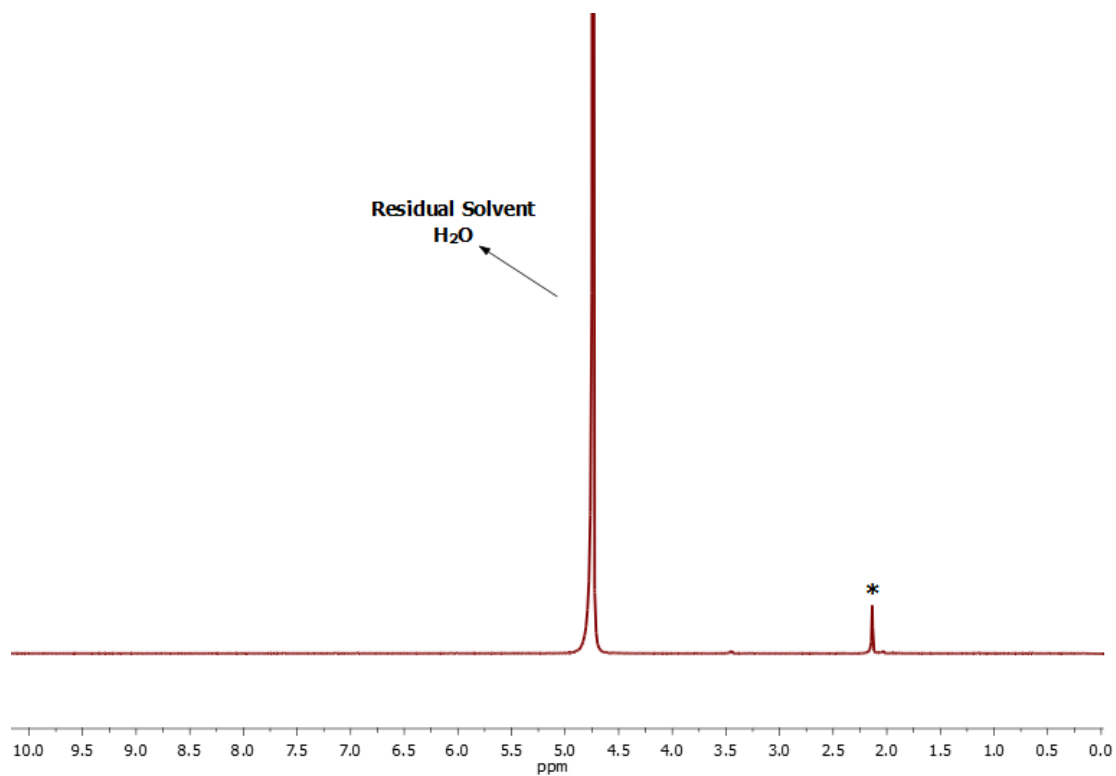


Σχήμα 4.5 : Δυναμικό ζήτα του DMSe-1

Καθώς τα δεδομένα IR δεν ήταν πολύ κατατοπιστικά όσον αφορά την παρουσία του DMAH<sup>+</sup> (Σχήμα 4.6), το οργανικό κατιόν ανιχνεύθηκε έμμεσα με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Συγκεκριμένα, το DMSe-1 υποβλήθηκε σε κατεργασία με ένα εξαιρετικά αλκαλικό (1 M NaOH) διάλυμα D<sub>2</sub>O κατά τη διάρκεια της νύχτας, ώστε να αντικατασταθεί το DMAH<sup>+</sup> με Na<sup>+</sup>. Στη συνέχεια, το στερεό διηθήθηκε και καταγράφηκαν δεδομένα <sup>1</sup>H NMR για το διήθημα, τα οποία υποδεικνύουν μια κορυφή στα 2,1 ppm, η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια της διμεθυλαμίνης (Σχήμα 4.7).

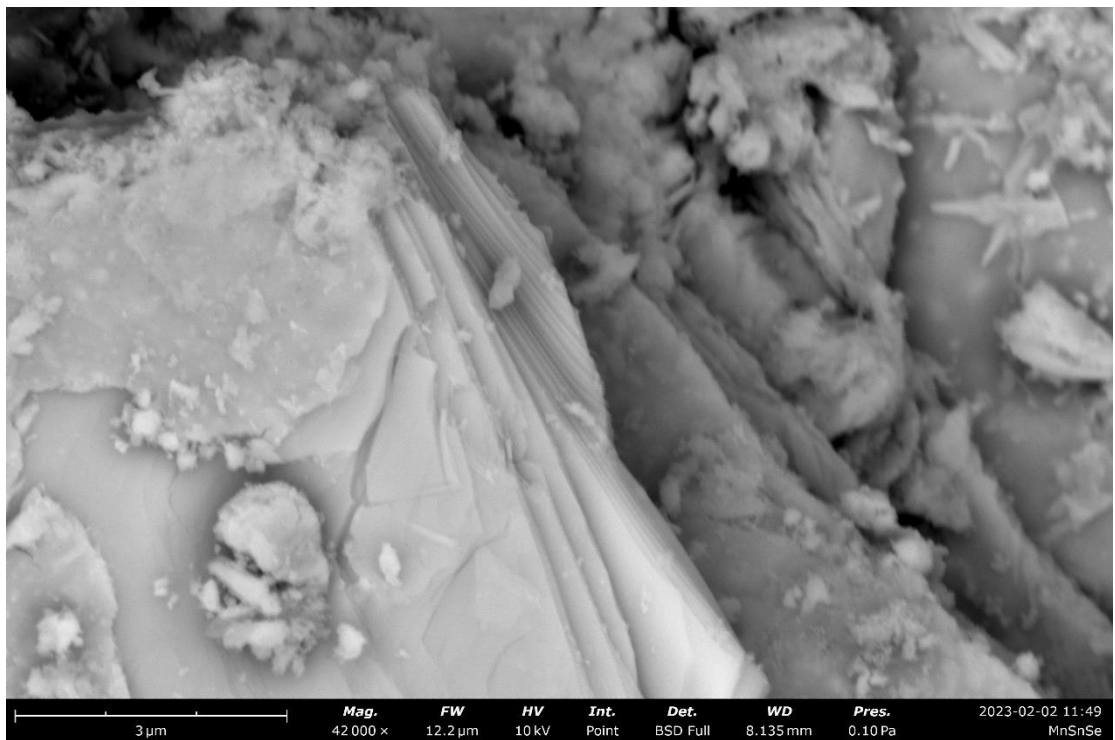
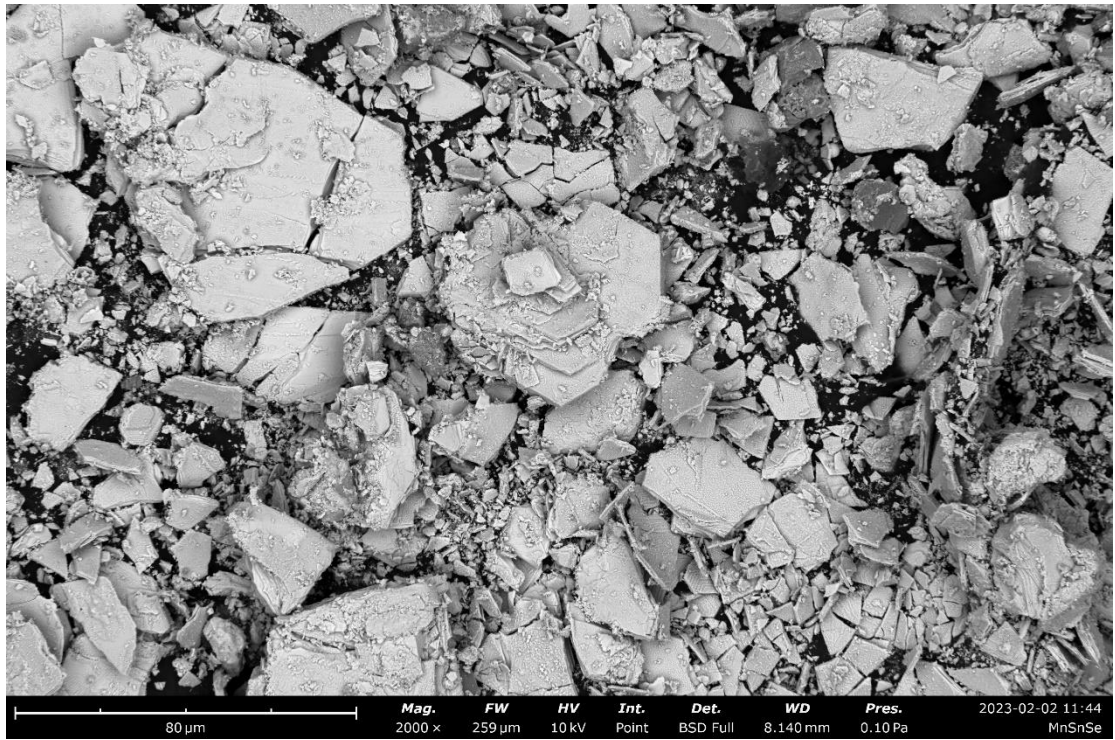


Σχήμα 4.6 : Φάσμα ATR-IR του DMSe-1.

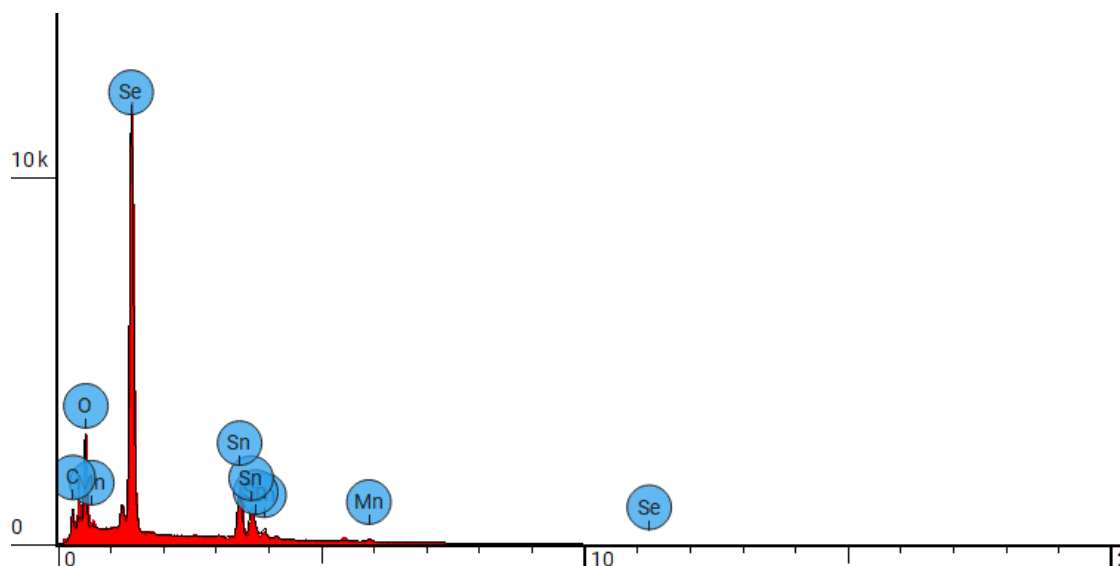


Σχήμα 4.7 : Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του DMSe-1 μετά από χόνευση σε διάλυμα  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOH}$  κατά τη διάρκεια της νύχτας.

Το FE-SEM δείχνει μια μορφολογία των σωματιδίων DMSe-1 που είναι χαρακτηριστική των στρωματοποιημένων υλικών. Συγκεκριμένα, τα σωματίδια έχουν μορφολογία που μοιάζει με φύλλο, με πολλά φύλλα στοιβαγμένα το ένα πάνω στο άλλο (Σχήμα 4.8). Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας ακτίνων-X ενεργειακής διασποράς (EDS) (Σχήμα 4.9) αποκάλυψαν την παρουσία ατόμων Sn, Mn και Se στο DMSe-1.



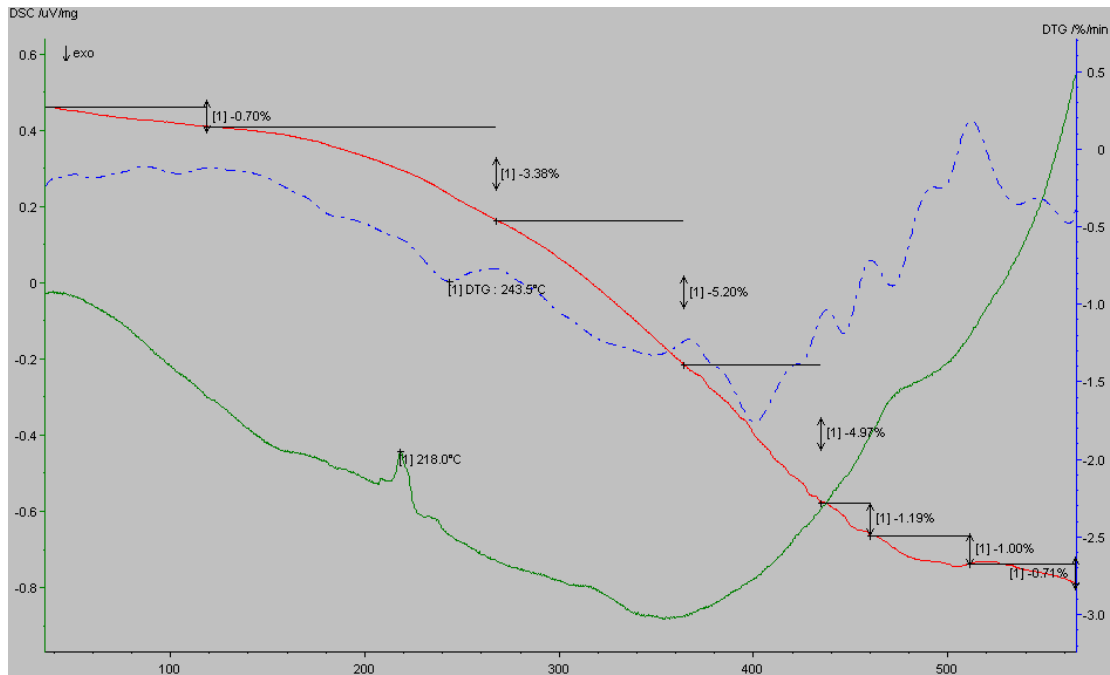
Σχήμα 4.8 : Εικόνες SEM του DMSe-1



Σχήμα 4.9 : Φάσμα EDS του DMSe-1.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε λεπτομερέστερη στοιχειακή σύνθεση (περιεκτικότητα σε Sn και Mn) διαφόρων δειγμάτων DMSe-1 με ανάλυση ICP-OES, η οποία έδειξε ότι ο τύπος του DMSe-1 είναι:  $(DMA)_2XMnxSn_{3-x}Se_6$  ( $x= 1,3-1,7$ ).

Τέλος, τα δεδομένα TGA δείχνουν μια σειρά απωλειών βάρους. Η πρώτη απώλεια βάρους (0,7%) από τους 20 έως τους 120 °C αποδίδεται στην απομάκρυνση του H<sub>2</sub>O. Οι επόμενες απώλειες βάρους, οι οποίες δεν διαχωρίζονται σαφώς, αποδίδονται στην απομάκρυνση διμεθυλαμίνης και πιθανώς H<sub>2</sub>Se.



Σχήμα 4.10 : Διάγραμμα TGA του DMSe-1.

#### 4.6 Ανάπτυξη και βελτιστοποίηση φωτοευαίσθητων περιτυλιγμάτων φυσαλίδων

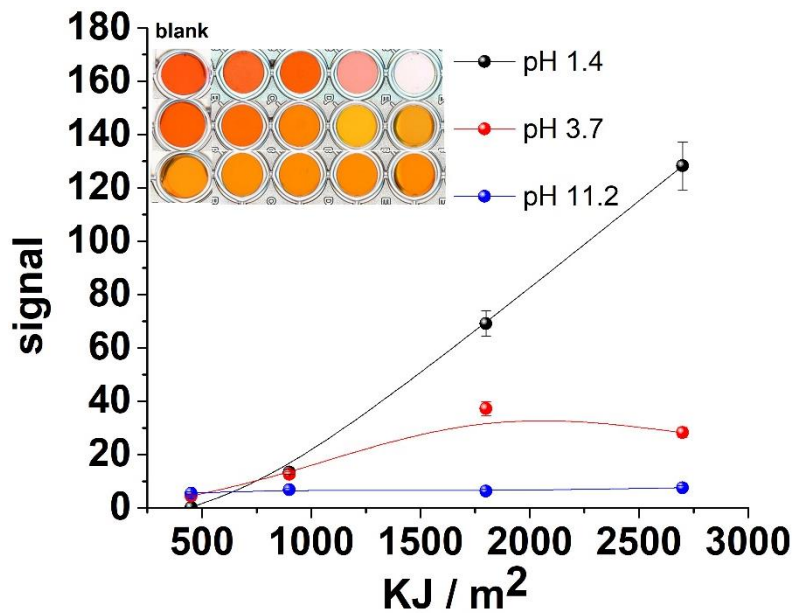
Έχει αποδειχθεί η ικανότητα των περιτυλιγμάτων φυσαλίδων να αποθηκεύουν διάφορα υγρά (οξέα/βάσεις, οργανικούς διαλύτες, άλατα κ.λπ.) και η χρήση τους ως δοχεία αντίδρασης [115,120-122]. Από τις ίδιες μελέτες αποκαλύφθηκε επίσης ότι τα περιτυλιγμένα φυσαλίδων είναι διαπερατά σε αέρια όπως  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  και είναι αποστειρωμένα [115,120]. Οι ιδιότητες αυτές (αποθήκευση υγρών, διαπερατότητα σε αέρια και στείρωση) είναι ιδιαίτερα ευνοϊκές για τη χρήση τους ως φωτοευαίσθητων ανιχνευτών, διατηρώντας παράλληλα την αρχική τους λειτουργικότητα ως υλικό συσκευασίας, διότι: α) το υγρό εναιώρημα που περιέχει τον φωτοευαίσθητο ανιχνευτή μπορεί να αποθηκευτεί στο εσωτερικό των σακουλιών με ελάχιστες απώλειες λόγω εξάτμισης β) τα αέρια που παράγονται κατά τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του ανιχνευτή χρωστικής μπορούν να διαπεράσουν την πολυμερή μεμβράνη των περιτυλιγμάτων και εξασφαλίζουν ότι τα σακουλάκια δεν θα αναπτύξουν υψηλή πίεση και δεν θα σκάσουν και γ) αποφεύγεται η μικροβιακή μόλυνση, η οποία μπορεί να διασπάσει τα οργανικά αντιδραστήρια και να προκαλέσει ψευδώς θετικές ή ψευδώς αρνητικές μεταβάσεις χρώματος. Πράγματι, η εξάτμιση του υδατικού διαλύματος που

ήταν αποθηκευμένο στις φυσαλίδες εξατμίστηκε αργά (<5% ανά 15 ημέρες) μετά τη χειροκίνητη εφαρμογή του σκληρυντή νυχιών για να εξασφαλιστεί η σφράγιση. Αυτή η ιδιότητα θα μπορούσε πιθανώς να βελτιωθεί με την αυτοματοποίηση της διαδικασίας και με τη χρήση αποτελεσματικότερων στεγανωτικών ουσιών. Επιπλέον, οι φυσαλίδες δεν φουσκώνανε ποτέ εντελώς, ακόμη και μετά από παρατεταμένη χρήση τόσο υπό προσομοίωση όσο και υπό φυσικό ηλιακό φως.

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση αποχρωματισμού σχετίζεται με τη σύνθεση του μείγματος, δηλαδή με το pH του διαλύματος, τη μάζα του φωτοκαταλύτη DMSe-1 και τη συγκέντρωση του ασκορβικού οξέος που προστέθηκε ως αναγωγικός παράγοντας για την αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό αυξανόμενη δόση ακτινοβολίας από 450 έως 5400 kJ/m<sup>2</sup> (30 KJ/m<sup>2</sup> min) χρησιμοποιώντας πορτοκαλί μεθύλιο (MO) ως έγχρωμη χρωστική. Χρησιμοποιήσαμε υδατικό διάλυμα του MO λόγω του έντονου χρωματισμού του, της υψηλής χημικής σταθερότητας και της καλά μελετημένης φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης υπό υπεριώδες και ορατό φως [123-126]. Ωστόσο, η MO είναι τοξική για τους ζωντανούς οργανισμούς. Ως εκ τούτου, λιγότερο τοξικές χρωστικές, μπορεί να είναι πιο κατάλληλες σε εμπορικά υλικά συσκευασίας για την αποφυγή τυχαίας απελευθέρωσης και έκθεσης. Η συγκέντρωση της MO καθορίστηκε στο 0,02% (w/v) για να εξασφαλιστεί η εύκολη παρατήρηση των χρωματικών μεταβάσεων με γυμνό μάτι και τις συνήθεις συσκευές απεικόνισης. Αντίθετα, σε αραιά καθώς και σε πυκνά διαλύματα χρωστικών ουσιών οι χρωματικές μεταβολές δεν ήταν εύκολα αντιληπτές. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, σε αραιά διαλύματα, η φωτοαποικοδόμηση της χρωστικής ήταν γρήγορη και παράγαγε αμυδρές χρωματικές μεταβάσεις, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις η φωτοαποικοδόμηση ήταν ατελής, γεγονός που οδήγησε σε χαμηλότερα σήματα λόγω της υψηλότερης έντασης χρώματος του υποβάθρου (δηλαδή της μη αποικοδομημένης χρωστικής). Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με προηγούμενες μελέτες που διερεύνησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση χρωστικών ουσιών (συμπεριλαμβανομένης της MO) και παρατήρησαν μείωση της απόδοσης της αντίδρασης αποικοδόμησης με την αύξηση της συγκέντρωσης της χρωστικής λόγω της αυξημένης πυκνότητας του διαλύματος της χρωστικής που κατέστειλε τη διείσδυση του φωτός και την προσρόφηση της χρωστικής στην επιφάνεια του καταλύτη, μπλοκάροντας ταυτόχρονα τα ενεργά κέντρα του [126].



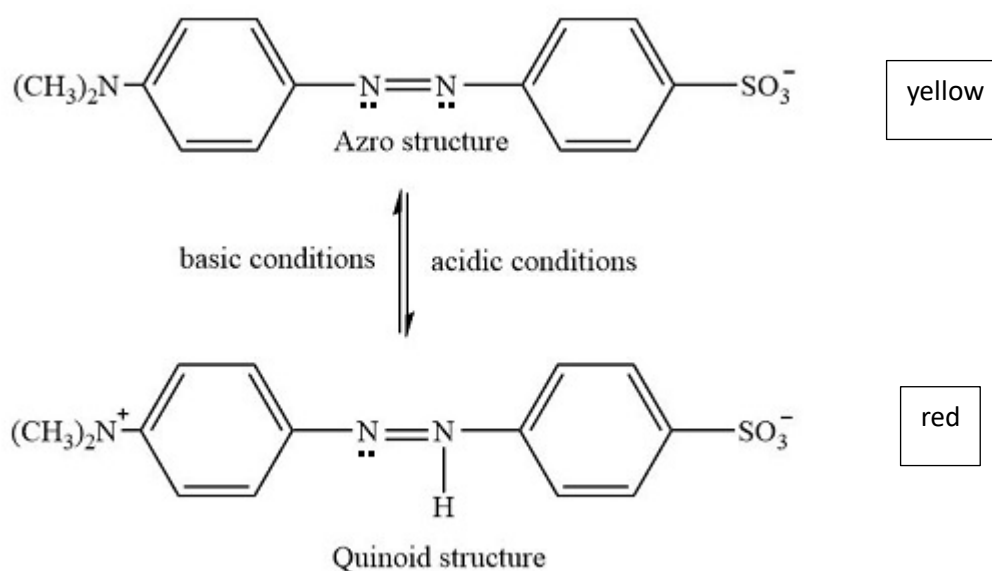
Δεδομένου ότι οι χρωστικές δείκτες είναι ευαίσθητες στις μεταβολές του pH του διαλύματος, διερευνήθηκε αρχικά η επίδραση του pH στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των MO. Η MO έχει pK 3,47 και γίνεται κόκκινη σε όξινες τιμές pH και κίτρινη σε ουδέτερα ή αλκαλικά διαλύματα. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε pH 1,4, 3,7 και 11,2 με αυξανόμενη δόση ακτινοβολίας που κυμαίνεται από 0-2700 KJ/m<sup>2</sup>, ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη και του AA παρέμεινε σταθερή. Τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.11 αντικατοπτρίζουν την έντονη επίδραση του pH στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της χρωστικής MO. Σε έντονα όξινες συνθήκες (pH<2) ο ανιχνευτής παρουσίασε την υψηλότερη ευαισθησία, καθώς το χρώμα μετατράπηκε από κόκκινο σε άχρωμο με την αύξηση της έκθεσης σε ακτινοβολία. Ως αποτέλεσμα, το καθαρό αναλυτικό σήμα (δηλαδή η απόλυτη τιμή της διαφοράς στη μέση γκρίζα περιοχή του τυφλού και του δείγματος) αυξήθηκε σημαντικά με τον αποχρωματισμό του διαλύματος. Σε pH 3,7 ο ανιχνευτής ήταν λιγότερο ευαίσθητος και τα χρώματα άλλαξαν από κόκκινο σε σκούρο πορτοκαλί, κίτρινο και τέλος σε σκούρο κίτρινο - ανοιχτό καφέ. Ως αποτέλεσμα, το καθαρό αναλυτικό σήμα αυξανόταν γραμμικά μέχρι το διάλυμα να γίνει κίτρινο, αλλά μειωνόταν σε μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης επειδή το χρώμα γινόταν πιο σκούρο. Σε αλκαλικές συνθήκες, οι μεταβάσεις χρώματος δεν ήταν αντιληπτές πιθανώς λόγω ηλεκτροστατικής απόθησης μεταξύ της αρνητικά μεταβαλλόμενης χρωστικής και του καταλύτη DMSe-1 (z-pot = -51 mV). Είναι ενδιαφέρον ότι σε αλκαλικά διαλύματα η μέση ένταση της γκρίζας περιοχής του τυφλού ήταν υψηλότερη από εκείνη των ακτινοβολημένων δειγμάτων. Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις, πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω μελέτες σε όξινες συνθήκες (pH 1,4 και 3,7).



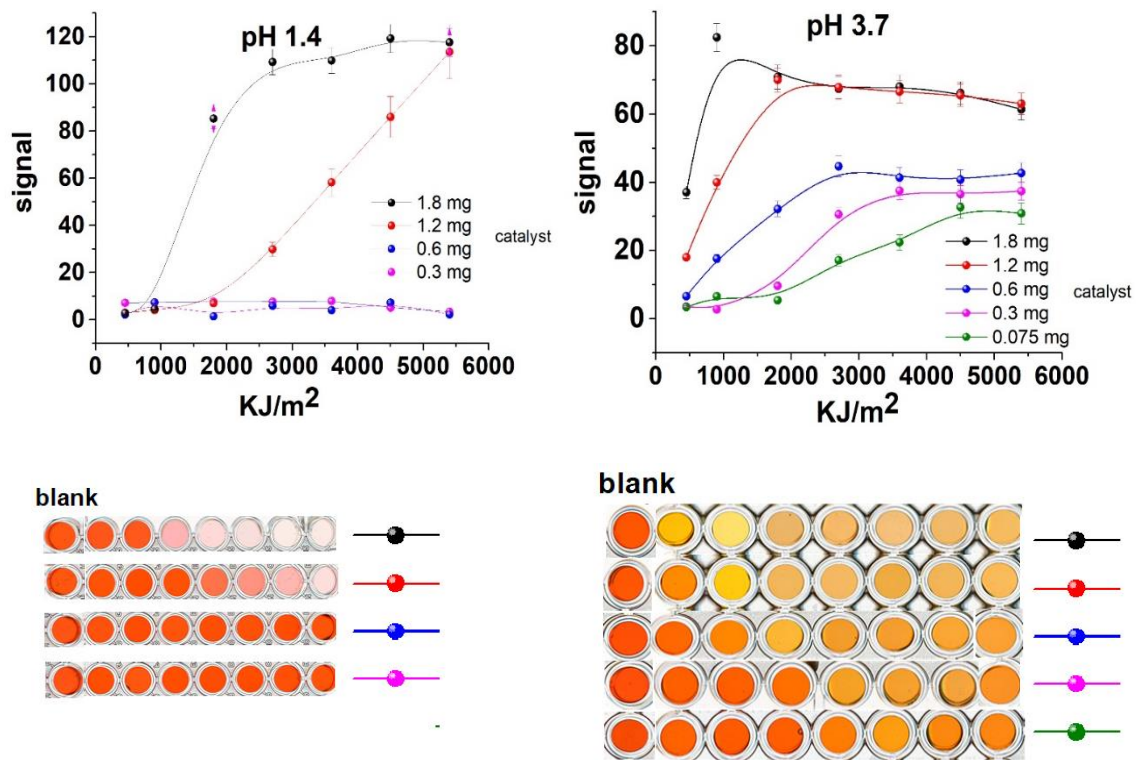
Σχήμα 4.11 : Επίδραση του pH στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της MO. Οι φωτογραφίες στο ένθετο δείχνουν τις μεταβάσεις χρώματος με την αύξηση της ενέργειας του ηλιακού φωτός. Πειραματικές συνθήκες: MO, DMSe-1 600 mg/L, AA 600 mg/L.

Η δόση του φωτοκαταλύτη είναι σημαντικός παράγοντας στις αντιδράσεις φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης, διότι ελέγχει την ποσότητα των φωτονίων που προσροφάται και κατά συνέπεια τον ρυθμό αποικοδόμησης και την κινητική των αντιδράσεων [126,127]. Ως εκ τούτου, για να συντονίσουμε την απόκριση του ανιχνευτή στη δόση της ακτινοβολίας, παρακολουθήσαμε την κινητική της φωτοαποικοδόμησης με την πάροδο του χρόνου με αυξανόμενη έκθεση στην ακτινοβολία και μεταβλητή μάζα φωτοκαταλύτη. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν τόσο σε pH 1,4 όσο και σε 3,7 λόγω της διαφορετικής απόκρισης του ανιχνευτή με το pH, όπως αποδεικνύεται παραπάνω. Τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.12, δείχνουν ότι η αύξηση της δόσης του DMSe-1 (διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους), αυξάνει την απόδοση της φωτοαποδόμησης και οδηγεί σε ταχύτερη απόκριση και πιο έντονες χρωματικές μεταβάσεις. Ωστόσο, το καθαρό αναλυτικό σήμα διέφερε ανάλογα με το pH. Σε έντονα όξινο pH (pH 1,4) παρατηρήθηκε υστέρηση στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της MO, η οποία ήταν λιγότερο εμφανής όσο αυξανόταν η μάζα του καταλύτη. Όταν χρησιμοποιήθηκαν 1,2 mg DMSe-1 ή περισσότερο, παρατηρήθηκε απότομη, μη γραμμική αύξηση του αναλυτικού σήματος με την αύξηση της έκθεσης σε ακτινοβολία. Σε pH 3,7, από την άλλη πλευρά, δεν παρατηρήθηκε υστέρηση και το

σήμα αυξήθηκε γραμμικά, φτάνοντας σε ένα πλατώ (ή μειώθηκε) σε πολύ υψηλή έκθεση (δηλαδή το χρώμα έγινε από κίτρινο σε σκούρο κίτρινο -πορτοκαλί). Αυτά τα δύο διαφορετικά μοτίβα μπορούν να αποδοθούν στους διαφορετικούς μηχανισμούς φωτοαποικοδόμησης. Σε pH 1,4 η MO έχει δομή κινουειδούς, ενώ το pH 3,7 είναι το ενδιαμέσο σημείο όπου η MO αρχίζει να αλλάζει χρώμα από κόκκινο σε κίτρινο-επομένως, μπορεί να υπάρχει τόσο σε αζω- όσο και σε κινουειδείς δομές.



Η φωτοαποικοδόμηση της MO αρχίζει με τη διάσπαση του αζωδεσμού (-N=N-) που οδηγεί ενδεχομένως στο σχηματισμό μιας αρωματικής αμίνης και ενός ιόντος διαζονίου. Σε pH 1,4, όπου το χρώμα σταδιακά εξασθενεί, το προϊόν αυτό μπορεί να είναι διμεθυλαμινοβενζόλιο το οποίο είναι άχρωμο. Σε pH 3,7 η φωτοαποικοδόμηση αρχίζει επίσης με τη διάσπαση του αζωδεσμού (-N=N-) αλλά η παρουσία τόσο της αζω- όσο και της κινουειδούς δομής μπορεί να οδηγήσει σε διάφορα προϊόντα κίτρινου χρώματος τα οποία θα μπορούσαν να εξηγήσουν τη μετατροπή του διαλύματος από κόκκινο σε κίτρινο και τελικά σε πορτοκαλοκίτρινο, όπως N,N-διμεθυλο-4-αμινοβενζολικό σουλφονικό άλας (άχρωμο σε ανοιχτό κίτρινο), 4-αμινοαζοβενζόλιο (κίτρινο σε πορτοκαλί), ιόντα 4-διμεθυλοαμινοβενζολιδαζονίου και άλλες ενδιάμεσες ενώσεις.

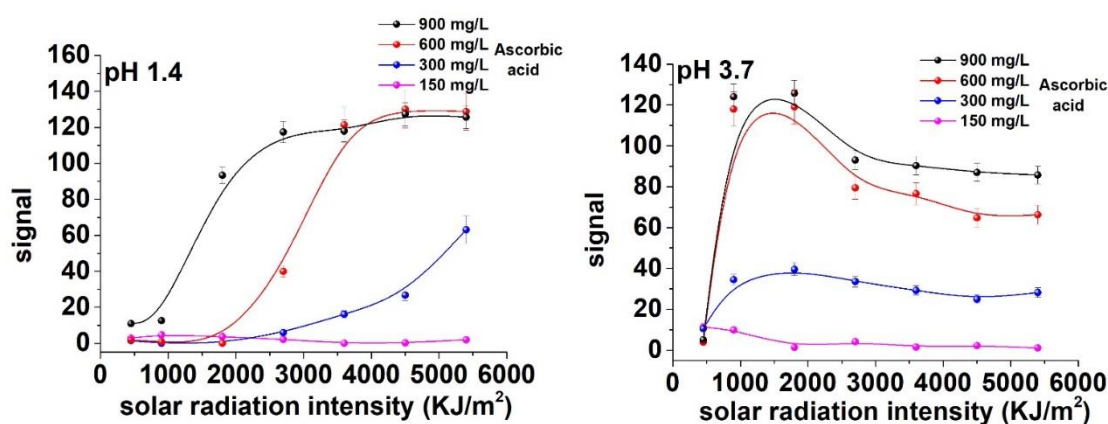


Σχήμα 4.12 : Επίδραση της μάζας του DMSe-1 στη φωτοκαταλυτική απόκριση του MO μέσα σε περιτυλίγματα φουσαλίδων σε διαφορετικές τιμές pH. Οι κάτω φωτογραφίες δείχνουν τις μεταβάσεις χρώματος σε διαφορετική μάζα καταλύτη

Παρόλο που ο καταλύτης δεν αναδευτήκε, η χαμηλή μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε (0,075-1,8 mg) εξασφάλισε ότι α) η συσσωμάτωση, που θα μπορούσε να μειώσει την αποτελεσματική επιφάνεια του καταλύτη, και β) η σκέδαση του φωτός, που θα μπορούσε να μειώσει τη διαθεσιμότητα των φωτονίων στο διάλυμα, δεν επηρέασαν την κινητική της φωτοαποικοδόμησης. Και στις δύο τιμές pH, η ένταση του σήματος (S) με την αύξηση της δόσης ακτινοβολήσης μπορεί να συσχετιστεί με τη μάζα του καταλύτη (m, mg) σύμφωνα με τις εξισώσεις  $S=2,62e1,95m$ ,  $R^2=0,998$  σε pH 1,4 και  $S=30,6 \times m + 29,2$ ,  $R^2=0,985$  σε pH 3,7.

Η προσθήκη ενός αναγωγικού παράγοντα ήταν απαραίτητη για την προώθηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της MO από το DMSe-1 υπό ορατό φως. Απουσία AA, η αντίδραση καταστρέφεται σημαντικά, ενώ η αύξηση των συγκεντρώσεων AA παρήγαγε πιο έντονες χρωματικές μεταβάσεις, χωρίς όμως να επηρεάζει την κινητική της αντίδρασης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13, η ελάχιστη συγκέντρωση AA που ήταν

απαραίτητη για την παραγωγή μετρήσιμης απόκρισης σήματος ήταν 300 mg/L (0,6 mg / 2 mL όγκου διαλύματος) τόσο σε pH 1,4 όσο και σε 3,7. Όπως παρατηρήθηκε παραπάνω, παρατηρήθηκε μια αρχική υστέρηση της απόκρισης σήματος στο pH 1,4, ενώ στο pH 3,7 ο αισθητήρας ανταποκρίθηκε ήδη από τις πρώτες δόσεις ακτινοβολίας του ηλιακού φωτός. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις AA, το σήμα αυξήθηκε σημαντικά λόγω της σημαντικής αποικοδόμησης της χρωστικής και του γρήγορου αποχρωματισμού του διαλύματος. Για να διατηρηθεί ο ρυθμός αντίδρασης σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, ώστε να είναι δυνατή η επίτευξη μεγαλύτερων χρόνων έκθεσης, η συγκέντρωση του AA ορίστηκε στα 300 mg/L καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης.



Σχήμα 4.13 : Απόκριση του ανιχνευτή στην αύξηση της δόσης ηλιακής ακτινοβολίας σε διαφορετικές συγκεντρώσεις AA.

#### 4.7 Ειδικότητα

Η εξειδίκευση των συσκευών δοκιμάστηκε σε διάφορες συνθήκες έκθεσης στο φως, όπως υπεριώδες φως, τεχνητό φως, διάχυτο (έμμεσο) ηλιακό φως και σκοτάδι. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι ο ανιχνευτής δεν ανταποκρινόταν τόσο στο υπεριώδες φως όσο και στο τεχνητό φως (φθορισμός, LED) ακόμη και μετά από αρκετές ώρες έκθεσης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι οι πηγές υπεριώδους φωτός και οι περισσότεροι εμπορικοί λαμπτήρες εκπέμπουν φως σε μήκη κύματος χαμηλότερα των 700 nm, το οποίο δεν καλύπτει ολόκληρο το φάσμα του φωτοκαταλύτη DMSe-1X (400-1400 nm). Το διάχυτο ηλιακό φως βρέθηκε να έχει μικρή επίδραση στη φωτοκαταλυτική αντίδραση (<9% του μέγιστου σήματος) και με πολύ πιο αργή κινητική φωτοαποικοδόμησης (σχεδόν κατά 5 φορές), σε σύγκριση με

εκείνη που παρατηρήθηκε υπό άμεση έκθεση στο ηλιακό φως. Τέλος, η αποθήκευση στο σκοτάδι, πριν από την προσθήκη AA, είχε πολύ μικρή επίδραση στον αποχρωματισμό του ανιχνευτή, καθώς απουσία φωτός η αποσύνθεση της MO καταστέλλεται σημαντικά.

#### 4.8 Βαθμονόμηση και δοκιμή υπό φυσικό ηλιακό φως

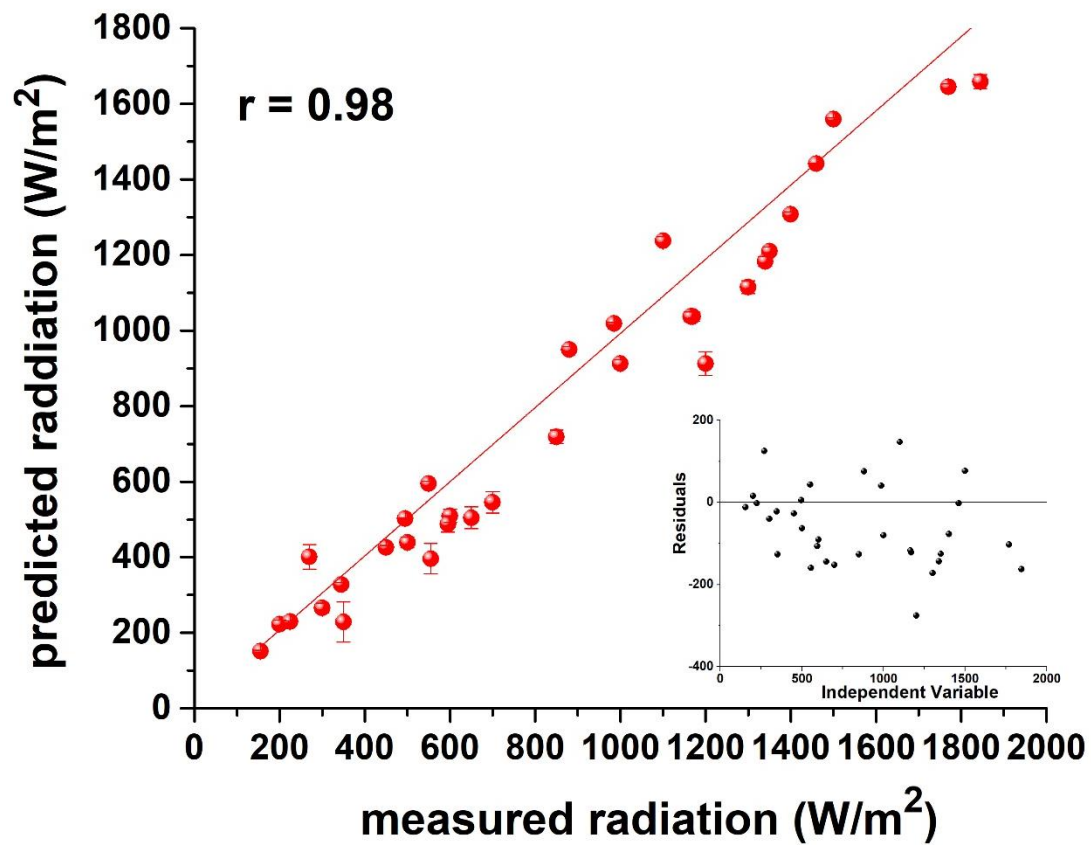
Λόγω της φάσης υστέρησης του αισθητήρα στο pH 1,4 και της μη γραμμικής αύξησης του σήματος, απαιτήθηκαν περίπλοκες εξισώσεις για την προσαρμογή των δεδομένων. Επιπλέον, χρειάστηκαν διαφορετικές εξισώσεις ανάλογα με τη μάζα του καταλύτη. Ως εκ τούτου, η βαθμονόμηση και η εφαρμογή των συσκευών πραγματοποιήθηκε σε pH 3,4, το οποίο παρουσίαζε γραμμική απόκριση στη φωτεινή ακτινοβολία. Η βαθμονόμηση του αισθητήρα πραγματοποιήθηκε με την κατασκευή καμπυλών δόσης-απόκρισης για διαφορετικές μάζες φωτοκαταλύτη που εκτέθηκαν σε αυξανόμενη προσομοιωμένη ακτινοβολία ηλιακού φωτός (30 KJ/m<sup>2</sup> min). Με τον τρόπο αυτό κατέστη δυνατή η προσαρμογή της χρήσης του ανιχνευτή σε μικρότερους και μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης και η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητάς του σε ένα ευρύ φάσμα χρόνου έκθεσης. Τα διαγράμματα βαθμονόμησης που κατασκευάστηκαν με προσομοίωση της ακτινοβολίας του ηλιακού φωτός συγκεντρώνονται στον πίνακα 4.1.

*Πίνακας 4.1 : Διαγράμματα βαθμονόμησης για αυξανόμενη δόση ακτινοβολίας και διάφορες μάζες DMSe-1*

<b>Mass of catalyst (mg)</b>	<b>Calibration function</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Linear response range (W/m<sup>2</sup>)</b>
0.075	y=0.012x-6.2	0.92	500-3000
0.3	y=0.02x-12	0.88	500-2500
0.6	y=0.026x-7	0.997	500-2000
1.2	y=0.052x-9.3	0.992	500-1500
1.8	y=0.1x-8.4	0.999	500-1000

Η απόκριση του ανιχνευτή αξιολογήθηκε στη συνέχεια με την έκθεση μιας σειράς περιτυλίγματος φουσεαλίδων σε συνθήκες περιβάλλοντος υπό μεταβλητή ηλιακή

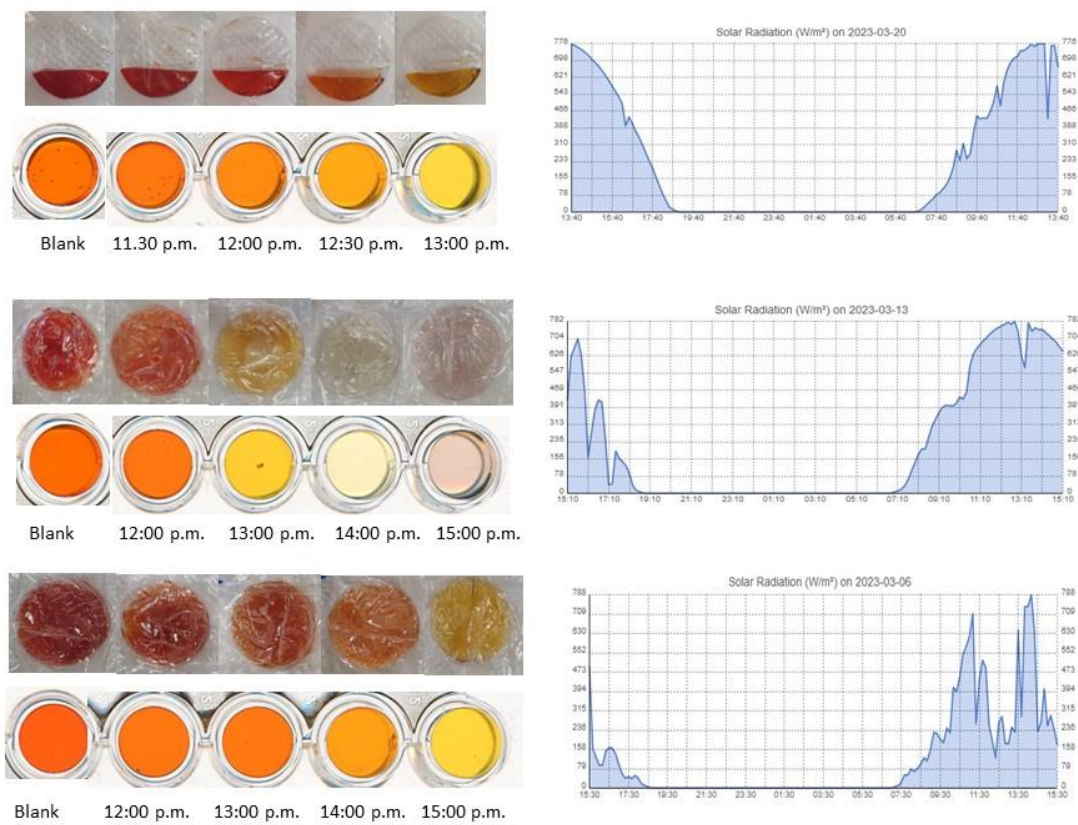
ακτινοβολία για αρκετές ημέρες σε διάστημα δύο μηνών. Σε κάθε ημέρα λαμβάνονταν αρκετές μετρήσεις έως ότου ο αισθητήρας φτάσει σε κορεσμό. Εκτός από τις ημέρες με βροχόπτωση, όλες οι άλλες καιρικές συνθήκες (αίθριος καιρός, συννεφιά κ.λπ.) συμπεριλήφθηκαν στη μελέτη. Σε χρονικά διαστήματα 30 ή 60 λεπτών (ανάλογα με την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας) ανασύρονταν τουλάχιστον τρία περιτυλίγματα φυσαλίδων, το διάλυμα αφαιρούνταν από τα περιτυλίγματα φυσαλίδων και η ένταση του χρώματος προσδιοριζόταν ποσοτικά στο χρωματικό σύστημα RGB, ως μέση ένταση γκριζών περιοχών, με τη χρήση επίπεδου σαρωτή που λειτουργούσε σε λειτουργία διαπερατότητας. Στη συνέχεια, η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας υπολογίστηκε σύμφωνα με τη συνάρτηση βαθμονόμησης και συσχετίστηκε με τις τιμές αναφοράς που προσδιορίστηκαν από το δίκτυο αυτόματων μετεωρολογικών σταθμών NOANN του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών [128]. Το διάγραμμα γραμμικής παλινδρόμησης του Σχήματος 4.14 δείχνει ότι οι υπολογισμένες (αθροιστικές) τιμές έκθεσης βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τις τιμές αναφοράς παρουσιάζοντας υψηλό συντελεστή συσχέτισης 0,98. Το μέσο σφάλμα για όλες τις μετρήσεις ήταν μικρότερο από 15%, το οποίο είναι πολύ ικανοποιητικό λαμβάνοντας υπόψη τα διαφορετικά μήκη κύματος που μετρά το πυρανόμετρο (300-1100 nm) και εκείνα που χρησιμοποιούνται για τη βαθμονόμηση της μεθόδου στη συσκευή δοκιμής του ήλιου (300-800 nm).



Σχήμα 4.14 : Συσχέτιση μεταξύ των προβλεπόμενων και των μετρούμενων τιμών της ηλιακής ακτινοβολίας. Στο ένθετο γράφημα παρουσιάζεται το διάγραμμα των υπολοίπων που παρουσιάζουν τυχαία κατανομή.



Χαρακτηριστικές φωτογραφίες των τυλιγμάτων φυσαλίδων που ανταποκρίνονται στο ηλιακό φως μετά την έκθεση σε μεταβλητή ηλιακή ακτινοβολία παρουσιάζονται στις φωτογραφίες του Σχήματος 4.15 παρακάτω.



Σχήμα 4.15 : Χρωματικές μεταβάσεις με την αύξηση του χρόνου έκθεσης υπό μεταβλητή ένταση ηλιακής ακτινοβολίας ( $W/m^2$ ).

#### 4.9 Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, αναπτύχθηκε μία διάταξη πλαστικών φυσαλίδων στο εσωτερικό των οποίων έχουμε προσθέσει καταλυτικό διάλυμα που αποτελείται από φωτοκαταλύτη μεταλλοσεληνιδίου (DMSe-1) διάλυμα ασκορβικού οξέος και διάλυμα δείκτη methyl-orange. Το όλο σύστημα αποσκοπεί στην ανίχνευση και τον προσδιορισμό της ηλιακής ακτινοβολίας. Η χρήση του περιτυλίγματος φυσαλίδων έχει μετατραπεί από απλό υλικό συσκευασίας σε λειτουργικό υλικό που επιτρέπει τόσο την παρακολούθηση της έκθεσης στο ορατό φως όσο και την εξυπηρέτηση ως προστατευτική επίστρωση και υλικό συσκευασίας. Αυτός ο νέος χημικός ανιχνευτής που αναπτύξαμε παρέχει συσσωρευτική απόκριση στο ορατό φως και ενσωματώνεται σε κοινές συσκευασίες με αποτέλεσμα να τον κάνει ιδανικό φωτοαισθητήρα με εφαρμογή πάνω σε συσκευασίες τροφίμων και φαρμάκων, καθώς υπάρχουν όπως προαναφέραμε ποικίλα προϊόντα που είναι ευαίσθητα στην άμεση η έμμεση έκθεση ακτινοβολίας στο ηλιακό φως. Η εφαρμογή και δημιουργία αυτού του φωτοαισθητήρα είναι πολύ απλή, οικονομική και το τελικό αποτέλεσμα τον κάνει σχετικά μικρό σε μέγεθος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί όχι μόνο πάνω σε συσκευασίες τροφίμων και φαρμάκων αλλά και σε άλλα προϊόντα στον βιομηχανικό τομέα και με την κατάλληλη επεξεργασία και ανάπτυξη του και σε άλλους τομείς που επηρεάζουν την καθημερινότητα μας, όπως μετεωρολογία, γεωργία, αυτοματισμό.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D. Hao *et al.*, ‘Solar energy harvesting technologies for PV self-powered applications: A comprehensive review’, *Renewable Energy*, vol. 188. Elsevier Ltd, pp. 678–697, Apr. 01, 2022. doi: 10.1016/j.renene.2022.02.066.
- [2] N. AL-Rousan, N. A. M. Isa, and M. K. M. Desa, ‘Advances in solar photovoltaic tracking systems: A review’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82. Elsevier Ltd, pp. 2548–2569, Feb. 01, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.09.077.
- [3] K. N. Nwaigwe, P. Mutabilwa, and E. Dintwa, ‘An overview of solar power (PV systems) integration into electricity grids’, *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 2, no. 3. KeAi Communications Co., pp. 629–633, Dec. 01, 2019. doi: 10.1016/j.mset.2019.07.002.
- [4] L. Salgado-Conrado, ‘A review on sun position sensors used in solar applications’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82. Elsevier Ltd, pp. 2128–2146, Feb. 01, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.08.040.
- [5] P. Raatikainen, I. Kassamakov, R. Kakanakov, and M. Luukkala, ‘Fiber-optic liquid-level sensor’, 1997.
- [6] M. Mahato, Y. Murakami, and S. K. Das, ‘Recent advances and applications of ionic liquids-based photonic materials’, *Applied Materials Today*, vol. 32. Elsevier Ltd, Jun. 01, 2023. doi: 10.1016/j.apmt.2023.101808.
- [7] Y. Yu, Y. Hu, J. Yang, and Z. Wei, ‘Recent advances in wide-spectrum photodetectors based on low-dimensional semiconductors’, *Materials Today Electronics*, vol. 2. Elsevier Ltd, Oct. 01, 2022. doi: 10.1016/j.mtelec.2022.100013.
- [8] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, and M. Grätzel, ‘Dye-sensitized solar cells: A brief overview’, *Solar Energy*, vol. 85, no. 6, pp. 1172–1178, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.solener.2011.01.018.
- [9] Ajoy Ghatak and K. Thyagarajan, ‘introduction to fiber optics’, *Cambridge University Press*, 2019.
- [10] W. Verkruyse, L. O. Svaasand, J. Stuart Nelson, F. P. Wieringa, F. Mastik, and A. F. W van der Steen, ‘Multilaser photoplethysmography technique’, Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1937. [Online]. Available: <http://www.lboro.ac.uk/departments/el/research/esc-miniconference/papers/cheang.pdf>.
- [11] Y. Han, L. Li, and J. Liu, ‘Characterization of the airborne bacteria community at different distances from the rotating brushes in a wastewater treatment plant

- by 16S rRNA gene clone libraries’, *J Environ Sci (China)*, vol. 25, no. 1, pp. 5–15, Jan. 2013, doi: 10.1016/S1001-0742(12)60018-7.
- [12] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, ‘Solar cell efficiency tables (Version 45)’, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, no. 1, pp. 1–9, Jan. 2015, doi: 10.1002/pip.2573.
- [13] M. M. Blouke, IS & T--the Society for Imaging Science and Technology., and Society of Photo-optical Instrumentation Engineers., *Charge-coupled devices and solid state optical sensors III : 2-3 February 1993, San Jose, California*. Society of Photo-optical Instrumentation Engineers, 1993.
- [14] F. Muhammad, D. D. Yanto, W. Martiningsih, V. Noverli, and R. Wiryadinata, ‘Design of Automatic Headlight System Based on Road Contour and Beam from Other Headlights’, in *Proceeding - 2020 2nd International Conference on Industrial Electrical and Electronics, ICIEE 2020*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., Oct. 2020, pp. 112–115. doi: 10.1109/ICIEE49813.2020.9276906.
- [15] B. Kurz, I. Ivanova, W. Bäumlér, and M. Berneburg, ‘Turn the light on photo-sensitivity’, *J Photochem Photobiol*, vol. 8, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jpap.2021.100071.
- [16] N. A. M. Asib *et al.*, ‘Developing high-sensitivity UV sensors based on ZnO nanorods grown on TiO<sub>2</sub> seed layer films using solution immersion method’, *Sens Actuators A Phys*, vol. 302, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.sna.2019.111827.
- [17] J. K. Tharamuttam and A. K. Ng, ‘Design and Development of an Automatic Solar Tracker’, in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2017, pp. 629–634. doi: 10.1016/j.egypro.2017.12.738.
- [18] A. (Antonio) Luque and Steven. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Wiley, 2003.
- [19] G. Brisebois, ‘Low noise amplifiers for small and large area photodiodes’, in *Analog Circuit Design Volume Three: Design Note Collection*, vol. 3, Elsevier, 2014, pp. 905–906. doi: 10.1016/B978-0-12-800001-4.00421-X.
- [20] Kwan Chi Kao, ‘7 Electrical Conduction and Photoconduction’, 2004.
- [21] Hamamatsu Photonics K.K, ‘PHOTOMULTIPLIER TUBES AND ASSEMBLIES FOR SCINTILLATION COUNTING & HIGH ENERGY PHYSICS’, 2017.
- [22] A. , & E. H. AuthorEl Gamal, ‘CMOS image sensors. IEEE Circuits and Devices Magazine, 21(3), 6–20.’, 2005.
- [23] J. Liu, Y. Wang, H. Wen, Q. Bao, L. Shen, and L. Ding, ‘Organic Photodetectors: Materials, Structures, and Challenges’, *Solar RRL*, vol. 4, no. 7, Jul. 2020, doi: 10.1002/solr.202000139.

- [24] S. O. Kasap, 'Photoconductivity: Fundamental Concepts', in *Photoconductivity and Photoconductive Materials: Fundamentals, Techniques and Applications: Volume 1 and 2*, vol. 1–2, Wiley, 2022, pp. 1–88. doi: 10.1002/9781119579182.ch1.
- [25] A. Einstein, 'Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt', *Ann Phys*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905, doi: 10.1002/andp.19053220607.
- [26] 'The Copper Oxide Rectifier', 1993, doi: 10.13140/RG.2.1.3299.0482.
- [27] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, 'A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [3]', *Journal of Applied Physics*, vol. 25, no. 5, pp. 676–677, 1954. doi: 10.1063/1.1721711.
- [28] G. Li *et al.*, 'APPLIED SCIENCES AND ENGINEERING Silicon nanomembrane phototransistor flipped with multifunctional sensors toward smart digital dust', 2020. [Online]. Available: <https://www.science.org>
- [29] J. Chen *et al.*, 'Recent Progress in Improving the Performance of Infrared Photodetectors via Optical Field Manipulations', *Sensors*, vol. 22, no. 2. MDPI, Jan. 01, 2022. doi: 10.3390/s22020677.
- [30] F. A. Andersen and R. ' J. Landry, 'Optical Radiation Measurements and Instrumentation'.
- [31] D. H. Sliney, 'Optical radiation safety', *Lighting Research & Technology*, vol. 14, no. 3, pp. 142–150, Sep. 1982, doi: 10.1177/096032718201400303.
- [32] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and A. W. Y. Ho-Baillie, 'Solar cell efficiency tables (Version 55)', *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 28, no. 1, pp. 3–15, Jan. 2020, doi: 10.1002/pip.3228.
- [33] J. Khan and M. H. Arsalan, 'Solar power technologies for sustainable electricity generation - A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 55. Elsevier Ltd, pp. 414–425, Mar. 01, 2016. doi: 10.1016/j.rser.2015.10.135.
- [34] S. Mekhilef, R. Saidur, and A. Safari, 'A review on solar energy use in industries', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 4, pp. 1777–1790, May 2011. doi: 10.1016/j.rser.2010.12.018.
- [35] B. L. Diffey, 'Solar ultraviolet radiation effects on biological systems', 1991. [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/0031-9155/36/3/001>
- [36] T. F. Guiberti, D. Durox, and T. Schuller, 'Flame chemiluminescence from CO<sub>2</sub>- and N<sub>2</sub>-diluted laminar CH<sub>4</sub>/air premixed flames', *Combust Flame*, vol. 181, pp. 110–122, 2017, doi: 10.1016/j.combustflame.2017.01.032.
- [37] S. T. Holgate, *Air pollution and health*. Academic Press, 1999.
- [38] J. Michael Hollas, 'MODERN SPECTROSCOPY Fourth Edition', 2013.

- [39] K. Nikolaidou *et al.*, ‘Monolithically integrated optical interference and absorption filters on thin film amorphous silicon photosensors for biological detection’, *Sens Actuators B Chem*, vol. 356, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.snb.2021.131330.
- [40] A. Roda, P. Pasini, M. Guardigli, M. Baraldini, M. Musiani, and M. Mirasoli, ‘Bio- and chemiluminescence in bioanalysis.’, *Fresenius J Anal Chem*, vol. 366, no. 6–7, pp. 752–9, Mar. 2000, doi: 10.1007/s002160051569.
- [41] M. Piels and J. E. Bowers, ‘Photodetectors for silicon photonic integrated circuits’, in *Photodetectors: Materials, Devices and Applications*, Elsevier Inc., 2016, pp. 3–20. doi: 10.1016/B978-1-78242-445-1.00001-4.
- [42] J. Wang *et al.*, ‘Gallium arsenide (GaAs) quantum photonic waveguide circuits’, *Opt Commun*, vol. 327, pp. 49–55, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.optcom.2014.02.040.
- [43] G. Lioliou and A. M. Barnett, ‘Gallium Arsenide detectors for X-ray and electron (beta particle) spectroscopy’, *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, vol. 836, pp. 37–45, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.nima.2016.08.047.
- [44] H. Paul, C. David, and B. P. Rand, ‘Strategies for increasing the efficiency of heterojunction organic solar cells: Material selection and device architecture’, *Acc Chem Res*, vol. 42, no. 11, pp. 1740–1747, Nov. 2009, doi: 10.1021/ar9000923.
- [45] Hamamatsu Photonics K.K., ‘Compound opto-semiconductor photosensors’, 2022.
- [46] A. P. Alivisatos, ‘Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots’, *Science (1979)*, vol. 271, no. 5251, pp. 933–937, Feb. 1996, doi: 10.1126/science.271.5251.933.
- [47] Z. K. Tan *et al.*, ‘Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite’, *Nat Nanotechnol*, vol. 9, no. 9, pp. 687–692, 2014, doi: 10.1038/nnano.2014.149.
- [48] Δ. Εργασία, ‘ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) ΚΑΙ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  (LSF) ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΩΣ ΦΟΡΕΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΕ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΔΡΑΣΗΣ’.
- [49] ‘ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ’.
- [50] J. Li, J. Duan, X. Yang, Y. Duan, P. Yang, and Q. Tang, ‘Review on recent progress of lead-free halide perovskites in optoelectronic applications’, *Nano Energy*, vol. 80. Elsevier Ltd, Feb. 01, 2021. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105526.
- [51] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, ‘Biosensing with plasmonic nanosensors’, *Nat Mater*, vol. 7, no. 6, pp. 442–453, Jun. 2008, doi: 10.1038/nmat2162.

- [52] K. S. Novoselov *et al.*, ‘Electric field in atomically thin carbon films’, *Science (1979)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [53] M. Liao, ‘Progress in semiconductor diamond photodetectors and MEMS sensors’, *Functional Diamond*, vol. 1, no. 1, pp. 29–46, Jan. 2021, doi: 10.1080/26941112.2021.1877019.
- [54] M. Razeghi and A. Rogalski, ‘Semiconductor ultraviolet detectors’, *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 10. American Institute of Physics Inc., pp. 7433–7473, May 15, 1996. doi: 10.1063/1.362677.
- [55] G. Kim *et al.*, ‘Spatially Pressure-Mapped Thermo-chromic Interactive Sensor’, *Advanced Materials*, vol. 29, no. 13, Apr. 2017, doi: 10.1002/adma.201606120.
- [56] H. Shim, S. Jang, and C. Yu, ‘High-resolution patterning of organic semiconductors toward industrialization of flexible organic electronics’, *Matter*, vol. 5, no. 1, pp. 23–25, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.matt.2021.11.015.
- [57] A. FUJISHIMA and K. HONDA, ‘Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode’, *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972, doi: 10.1038/238037a0.
- [58] F. E. Osterloh, ‘Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water’, *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 1. pp. 35–54, Jan. 08, 2008. doi: 10.1021/cm7024203.
- [59] A. Mills and S. Le Hunte, ‘An overview of semiconductor photocatalysis’, 1997.
- [60] N. Serpone, ‘Special Communication to the Editor Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis’, 1997.
- [61] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, ‘Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation’, *Chem Rev*, vol. 110, no. 11, pp. 6503–6570, Nov. 2010, doi: 10.1021/cr1001645.
- [62] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemannt, ‘Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis’, 1995.
- [63] A. Kudo and Y. Miseki, ‘Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting’, *Chem Soc Rev*, vol. 38, no. 1, pp. 253–278, 2009, doi: 10.1039/b800489g.
- [64] H. Wang *et al.*, ‘Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances’, *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 15. Royal Society of Chemistry, pp. 5234–5244, Aug. 07, 2014. doi: 10.1039/c4cs00126e.
- [65] Y. Ben-Shahar *et al.*, ‘Charge carrier dynamics in photocatalytic hybrid semiconductor-metal nanorods: crossover from Auger recombination to charge transfer’, 2018. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org>

- [66] J. Low, C. Jiang, B. Cheng, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, and J. Yu, ‘A Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts’, *Small Methods*, vol. 1, no. 5. John Wiley and Sons Inc, May 01, 2017. doi: 10.1002/smt.201700080.
- [67] X. Wang *et al.*, ‘A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light’, *Nat Mater*, vol. 8, no. 1, pp. 76–80, 2009, doi: 10.1038/nmat2317.
- [68] Q. Wang, Y. Shao, Q. Dong, Z. Xiao, Y. Yuan, and J. Huang, ‘Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process’, *Energy Environ Sci*, vol. 7, no. 7, pp. 2359–2365, 2014, doi: 10.1039/c4ee00233d.
- [69] A. Chaves *et al.*, ‘Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials’, *npj 2D Materials and Applications*, vol. 4, no. 1. Nature Research, Dec. 01, 2020. doi: 10.1038/s41699-020-00162-4.
- [70] M. C. Beard, G. M. Turner, and C. A. Schmuttenmaer, ‘Transient photoconductivity in GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy’.
- [71] X. Li *et al.*, ‘Challenges of photocatalysis and their coping strategies’, *Chem Catalysis*, vol. 2, no. 6. Cell Press, pp. 1315–1345, Jun. 16, 2022. doi: 10.1016/j.checat.2022.04.007.
- [72] X. Wu *et al.*, ‘Solar energy-driven lignin-first approach to full utilization of lignocellulosic biomass under mild conditions’, *Nat Catal*, vol. 1, no. 10, pp. 772–780, Oct. 2018, doi: 10.1038/s41929-018-0148-8.
- [73] P. Niu and L. Li, ‘Photocatalytic overall water splitting of carbon nitride by band-structure modulation’, *Matter*, vol. 4, no. 6, pp. 1765–1767, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.matt.2021.04.022.
- [74] C. Grätzel and S. M. Zakeeruddin, ‘Recent trends in mesoscopic solar cells based on molecular and nanopigment light harvesters’, *Materials Today*, vol. 16, no. 1–2. Elsevier B.V., pp. 11–18, 2013. doi: 10.1016/j.mattod.2013.01.020.
- [75] B. O’Regan and M. Grätzel, ‘A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films’, *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, Oct. 1991, doi: 10.1038/353737a0.
- [76] X. Wang *et al.*, ‘A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light’, *Nat Mater*, vol. 8, no. 1, pp. 76–80, 2009, doi: 10.1038/nmat2317.
- [77] D. J. Xue *et al.*, ‘Regulating strain in perovskite thin films through charge-transport layers’, *Nat Commun*, vol. 11, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-15338-1.
- [78] M. Grätzel, ‘Photoelectrochemical cells’, *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 338–344, Nov. 2001, doi: 10.1038/35104607.



- [79] N. S. Lewis and D. G. Nocera, 'Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization', 2006. [Online]. Available: [www.pnas.org/cgi-  
doi/10.1073/pnas.0603395103](http://www.pnas.org/cgi-<br/>doi/10.1073/pnas.0603395103)
- [80] J. A. Turner, 'A Realizable Renewable Energy Future'. [Online]. Available: [www.hypercar.com](http://www.hypercar.com)
- [81] A. Saravanan, P. S. Kumar, S. Jeevanantham, S. Karishma, and A. R. Kiruthika, 'Photocatalytic disinfection of micro-organisms: Mechanisms and applications', *Environ Technol Innov*, vol. 24, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.eti.2021.101909.
- [82] M. Grätzel, 'Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells', *Inorganic Chemistry*, vol. 44, no. 20. pp. 6841–6851, Oct. 03, 2005. doi: 10.1021/ic0508371.
- [83] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, 'Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells', *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, May 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [84] M. Pelaez *et al.*, 'A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications', *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125. pp. 331–349, Aug. 21, 2012. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- [85] I. Oller, S. Malato, and J. A. Sánchez-Pérez, 'Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review', *Science of the Total Environment*, vol. 409, no. 20. pp. 4141–4166, Sep. 15, 2011. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.
- [86] T. Hisatomi, J. Kubota, and K. Domen, 'Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting', *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 22. Royal Society of Chemistry, pp. 7520–7535, Nov. 21, 2014. doi: 10.1039/c3cs60378d.
- [87] X. Lang, X. Chen, and J. Zhao, 'Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations', *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 1. pp. 473–486, Jan. 07, 2014. doi: 10.1039/c3cs60188a.
- [88] H. Yu, Y. Peng, Y. Yang, and Z. Y. Li, 'Plasmon-enhanced light–matter interactions and applications', *npj Computational Materials*, vol. 5, no. 1. Nature Publishing Group, Dec. 01, 2019. doi: 10.1038/s41524-019-0184-1.
- [89] A. Yella *et al.*, 'Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency'. [Online]. Available: [www.sciencemag.org](http://www.sciencemag.org)
- [90] Y. J. Cheng, S. H. Yang, and C. S. Hsu, 'Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications', *Chem Rev*, vol. 109, no. 11, pp. 5868–5923, Nov. 2009, doi: 10.1021/cr900182s.

- [91] S. Yang, W. Fu, Z. Zhang, H. Chen, and C. Z. Li, ‘Recent advances in perovskite solar cells: Efficiency, stability and lead-free perovskite’, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 23. Royal Society of Chemistry, pp. 11462–11482, 2017. doi: 10.1039/c7ta00366h.
- [92] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, ‘Dye-sensitized solar cells’, *Chem Rev*, vol. 110, no. 11, pp. 6595–6663, Nov. 2010, doi: 10.1021/cr900356p.
- [93] K. Sharma, V. Sharma, and S. S. Sharma, ‘Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status’, *Nanoscale Research Letters*, vol. 13. Springer New York LLC, 2018. doi: 10.1186/s11671-018-2760-6.
- [94] K. Prajapat, M. Dhonde, K. Sahu, P. Bhojane, V. V. S. Murty, and P. M. Shirage, ‘The evolution of organic materials for efficient dye-sensitized solar cells’, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 55. Elsevier B.V., Jun. 01, 2023. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2023.100586.
- [95] S. Mathew *et al.*, ‘Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers’, *Nat Chem*, vol. 6, no. 3, pp. 242–247, Mar. 2014, doi: 10.1038/nchem.1861.
- [96] J. Wu *et al.*, ‘Counter electrodes in dye-sensitized solar cells’, *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 19. Royal Society of Chemistry, pp. 5975–6023, Oct. 07, 2017. doi: 10.1039/c6cs00752j.
- [97] J. Y. Chang, B. T. Liou, M. F. Huang, Y. H. Shih, F. M. Chen, and Y. K. Kuo, ‘High-efficiency deep-ultraviolet light-emitting diodes with efficient carrier confinement and high light extraction’, *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 66, no. 2, pp. 976–982, Feb. 2019, doi: 10.1109/TED.2018.2887074.
- [98] M. Liu *et al.*, ‘Highly sensitive, broad-band organic photomultiplication-type photodetectors covering UV-Vis-NIR’, *J Mater Chem C Mater*, vol. 9, no. 19, pp. 6357–6364, May 2021, doi: 10.1039/d1tc00555c.
- [99] C. Li *et al.*, ‘Highly Sensitive, Fast Response Perovskite Photodetectors Demonstrated in Weak Light Detection Circuit and Visible Light Communication System’, *Small*, vol. 15, no. 44, Oct. 2019, doi: 10.1002/smll.201903599.
- [100] J. Y. Kim *et al.*, ‘Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing’, *Science (1979)*, vol. 317, no. 5835, pp. 222–225, Jul. 2007, doi: 10.1126/science.1141711.
- [101] T. Jiang *et al.*, ‘Semitransparent organic solar cells based on all-low-bandgap donor and acceptor materials and their performance potential’, *Mater Today Energy*, vol. 21, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.mtener.2021.100807.
- [102] Wilson, D.J.; Martín-Martínez, F.J.; Deravi, L.F. Wearable Light Sensors Based on Unique Features of a Natural Biochrome. *ACS Sensors* **2022**, 7, 523–533, doi:10.1021/acssensors.1c02342.

- [103] Caponio, F.; Bilancia, M.T.; Pasqualone, A.; Sikorska, E.; Gomes, T. Influence of the Exposure to Light on Extra Virgin Olive Oil Quality during Storage. *Eur. Food Res. Technol.* **2005**, *221*, 92–98, doi:10.1007/s00217-004-1126-8.
- [104] Sánchez-Quiles, I.; Nájera-Pérez, M.D.; Espuny-Miró, A.; Titos-Arcos, J.C. Review of the Stability of Photosensitive Medications. *Farm. Hosp. (English Ed.* **2011**, *35*, 204–215, doi:10.1016/j.farmae.2010.05.004.
- [105] Kwon, S.; Orsuwan, A.; Bumbudsanpharoke, N.; Yoon, C.; Choi, J.; Ko, S. A Short Review of Light Barrier Materials for Food and Beverage Packaging. *KOREAN J. Packag. Sci. Technol.* **2018**, *24*, 141–148, doi:10.20909/kopast.2018.24.3.141.
- [106] Duncan, S.E.; Hannah, S. Light-Protective Packaging Materials for Foods and Beverages. In *Emerging Food Packaging Technologies*; Elsevier, 2012; pp. 303–322.
- [107] Ahmed, M.W.; Haque, M.A.; Mohibullah, M.; Khan, M.S.I.; Islam, M.A.; Mondal, M.H.T.; Ahmmed, R. A Review on Active Packaging for Quality and Safety of Foods: Current Trends, Applications, Prospects and Challenges. *Food Packag. Shelf Life* **2022**, *33*, 100913, doi:10.1016/j.fpsl.2022.100913.
- [108] Guzman-Puyol, S.; Benítez, J.J.; Heredia-Guerrero, J.A. Transparency of Polymeric Food Packaging Materials. *Food Res. Int.* **2022**, *161*, 111792, doi:10.1016/j.foodres.2022.111792.
- [109] Huang, X.; Chalmers, A.N. Review of Wearable and Portable Sensors for Monitoring Personal Solar UV Exposure. *Ann. Biomed. Eng.* **2021**, *49*, 964–978, doi:10.1007/s10439-020-02710-x.
- [110] Khiabani, P.S.; Soeriyadi, A.H.; Reece, P.J.; Gooding, J.J. Paper-Based Sensor for Monitoring Sun Exposure. *ACS Sensors* **2016**, *1*, 775–780, doi:10.1021/acssensors.6b00244.
- [111] Lee, M.E.; Armani, A.M. Flexible UV Exposure Sensor Based on UV Responsive Polymer. *ACS Sensors* **2016**, *1*, 1251–1255, doi:10.1021/acssensors.6b00491.
- [112] Szaśiadek, E.; Olejnik, K.; Kozicki, M. Paper Doped with Polyacrylonitrile Fibres Modified with 10,12–Pentacosadiynoic Acid. *Materials (Basel)*. **2021**, *14*, 4006, doi:10.3390/ma14144006.
- [113] Zou, W.; González, A.; Jampaiah, D.; Ramanathan, R.; Taha, M.; Walia, S.; Sriram, S.; Bhaskaran, M.; Dominguez-Vera, J.M.; Bansal, V. Skin Color-Specific and Spectrally-Selective Naked-Eye Dosimetry of UVA, B and C Radiations. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3743, doi:10.1038/s41467-018-06273-3.
- [114] Zhang, X.; Li, X.; Lang, Y.; Wu, P. Low-Cost Naked-Eye UVB and UVC Dosimetry Based on 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine. *Anal. Chem.* **2022**, *94*, 4373–4379, doi:10.1021/acs.analchem.1c05190.

- [115] Bwambok, D.K.; Christodouleas, D.C.; Morin, S.A.; Lange, H.; Phillips, S.T.; Whitesides, G.M. Adaptive Use of Bubble Wrap for Storing Liquid Samples and Performing Analytical Assays. *Anal. Chem.* 2014, 86, 7478–7485, doi:10.1021/ac501206m.
- [116] Kappi, F.A.; Papadopoulos, G.A.; Tsogas, G.Z.; Giokas, D.L. Low-Cost Colorimetric Assay of Biothiols Based on the Photochemical Reduction of Silver Halides and Consumer Electronic Imaging Devices. *Talanta* 2017, 172, 15–22, doi:10.1016/j.talanta.2017.05.014.
- [117] Liu, Y.; Cao, J.; Li, C.; Zeng, J.; Tang, K.; Qian, Y.; Zhang, W. Hydrazine Route to One-Dimensional Structural Metal Selenides Crystals. *J. Cryst. Growth* 2004, 261, 508–513, doi:10.1016/j.jcrysgro.2003.08.079.
- [118] Xie, Y.; Su, H.; Li, B.; Qian, Y. A Direct Solvothermal Route to Nanocrystalline Selenides at Low Temperature. *Mater. Res. Bull.* 2000, 35, 459–464, doi:10.1016/S0025-5408(00)00223-3.
- [119] Li, J.-R.; Wang, Y.-X.; Wang, X.; Yuan, B.; Fu, M.-L. Intercalation and Adsorption of Ciprofloxacin by Layered Chalcogenides and Kinetics Study. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 453, 69–78, doi:10.1016/j.jcis.2015.03.067.
- [120] McDonald, C.; McGloin, D. Bubble Wrap for Optical Trapping and Cell Culturing. *Biomed. Opt. Express* 2015, 6, 3757, doi:10.1364/BOE.6.003757.
- [121] Martinkova, P.; Pohanka, M. Colorimetric Sensor Based on Bubble Wrap and Camera Phone for Glucose Determination. *J. Appl. Biomed.* 2016, 14, 315–319, doi:10.1016/j.jab.2016.05.003.
- [122] Fairclough, S.M.; Giannetti, C.; Wagner, I.; Shakeel, H. Colorimetric Sensor for PH Monitoring of Liquid Samples Using Bubble Wrap and Mobile Phone Camera. In Proceedings of the 2020 IEEE International Conference on Flexible and Printable Sensors and Systems (FLEPS); IEEE, August 16 2020; pp. 1–4.
- [123] Adeel, M.; Saeed, M.; Khan, I.; Muneer, M.; Akram, N. Synthesis and Characterization of Co–ZnO and Evaluation of Its Photocatalytic Activity for Photodegradation of Methyl Orange. *ACS Omega* 2021, 6, 1426–1435, doi:10.1021/acsomega.0c05092.
- [124] Algarni, T.S.; Abduh, N.A.Y.; Aouissi, A.; Al Kahtani, A. Photodegradation of Methyl Orange under Solar Irradiation on Fe-Doped ZnO Nanoparticles Synthesized Using Wild Olive Leaf Extract. *Green Process. Synth.* 2022, 11, 895–906, doi:10.1515/gps-2022-0077.
- [125] Aljuaid, A.; Almeahmadi, M.; Alsaiani, A.A.; Allahyani, M.; Abdulaziz, O.; Alsharif, A.; Alsaiani, J.A.; Saih, M.; Alotaibi, R.T.; Khan, I. G-C3N4 Based Photocatalyst for the Efficient Photodegradation of Toxic Methyl Orange Dye: Recent Modifications and Future Perspectives. *Molecules* 2023, 28, 3199, doi:10.3390/molecules28073199.
- [126] Kader, S.; Al-Mamun, M.R.; Suhan, M.B.K.; Shuchi, S.B.; Islam, M.S. Enhanced Photodegradation of Methyl Orange Dye under UV Irradiation Using

- MoO<sub>3</sub> and Ag Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *Environ. Technol. Innov.* 2022, 27, 102476, doi:10.1016/j.eti.2022.102476.
- [127] Van de Moortel, W.; Kamali, M.; Sniegowski, K.; Braeken, L.; Degrève, J.; Luyten, J.; Dewil, R. How Photocatalyst Dosage and Ultrasound Application Influence the Photocatalytic Degradation Rate of Phenol in Water: Elucidating the Mechanisms Behind. *Water* 2020, 12, 1672, doi:10.3390/w12061672.
- [128] Lagouvardos, K.; Kotroni, V.; Bezes, A.; Koletsis, I.; Kopania, T.; Lykoudis, S.; Mazarakis, N.; Papagiannaki, K.; Vougioukas, S. The Automatic Weather Stations NOANN Network of the National Observatory of Athens: Operation and Database. *Geosci. Data J.* 2017, 4, 4–16, doi:10.1002/gdj3.44.