

ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΚΕΝΤΡΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΩΤΟΝΙΚΗΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ
ΜΕ ΑΤΜΟΥΣ APCVD - ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ**

ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΠΕΛΕΚΗ

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ: ΤΗ5757

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: ΚΥΡΙΑΚΟΣ ΜΟΥΡΑΤΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2019

Copyright © Νικόλαος Πελέκης, Πτυχιούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός, 2019

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου.

Στην οικογένεια μου με αγάπη...

Ευχαριστίες

Η παρούσα ερευνητική πτυχιακή εργασία έγινε στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου, του τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους συνέβαλλαν άμεσα ή έμμεσα στην ολοκλήρωση της πτυχιακής μου εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, ιδιαίτερα, τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κυριάκο Μουράτη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την ενθάρρυνση και την επιστημονική καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια, όχι μόνο της πτυχιακής μου εργασίας αλλά και της φοίτησής μου στην σχολή. Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στα άλλα δύο μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, και συγκεκριμένα στον Καθηγητή, κ. Εμμανουήλ Κουδουμά και στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Αντώνιο Τσικαλάκη.

Ευχαριστώ πολύ τον συμφοιτητή μου Γιώργο Σιμηστήρα, για τη πολύτιμη βοήθεια του στο σχεδιασμό του θαλάμου των χημικών εναποθέσεων, και την συμφοιτήτριά μου Κυριακή Παπαδάκη για τις μετρήσεις της κυκλικής βολταμετρίας και τις μετρήσεις οπτικής διαπερατότητας.

Επίσης, ευχαριστώ πολύ όλους μου τους φίλους που με συντρόφευσαν σε αυτά τα ωραία χρόνια της φοιτητικής μου ζωής, και τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για την αμέριστη υποστήριξη, υπομονή και συμπαράσταση που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια, στον πάτερα μου Μανόλη, στην μητέρα μου Μαρία, στον αδερφό μου Κυριάκο και στην αδερφή μου Άννα.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	v
Περιεχόμενα	vi
Κατάλογος Σχημάτων	viii
Κατάλογος Πινάκων.....	x
Περίληψη.....	xi
Abstract	xii
Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή	1
1.1 Κίνητρο της εργασίας	1
1.2 Οξείδια του βαναδίου	4
1.3 Κρυσταλλική δομή και ηλεκτρικές ιδιότητες του V_2O_5	5
Κεφάλαιο 2 : Εισαγωγή στη χημική εναπόθεση ατμών.....	9
2.1 Η ιστορία του CVD	9
2.2 Βασικές αρχές CVD	11
2.3 Σχεδιασμός και λειτουργία CVD.....	15
2.3.1 Αντιδραστήριο υλικό και σύστημα μεταφοράς αερίου	15
2.3.2 Θάλαμος Αντιδράσεων	17
2.3.3 Σύστημα Εξάτμισης	18
2.4 Κατηγορίες μεθόδων CVD.....	19
2.5 Χημική εναπόθεση ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD)	21
Κεφάλαιο 3 : Τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών	22
3.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	22
3.2 Φασματοσκοπία Raman	25
3.3 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι χαρακτηρισμού	27
3.3.1 Κυκλική Βολταμετρία (CV)	27
3.3.2 Χρονοαμπερομετρία (CA)	30
3.3.3 Ποτενσιομετρία.....	30

3.4 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-VIS).....	31
Κεφάλαιο 4 : Εναποθέσεις επιστρώσεων με το σύστημα APCVD	33
4.1 Εισαγωγή	33
4.2 Ανάπτυξη των δειγμάτων	35
4.3 Χαρακτηρισμός επιστρώσεων V ₂ O ₅	40
Κεφάλαιο 5 : Βελτιστοποίηση θαλάμου αντιδράσεων APCVD.....	53
Κεφάλαιο 6 : Συμπεράσματα και μελλοντικές προτάσεις	57
Παράρτημα - Σχηματικά Διαγράμματα.....	58
Βιβλιογραφία.....	61

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Επισκόπηση της σημασίας της χρήσης του βαναδίου σε υποστηριζόμενη κατάλυση οξειδίων μετάλλου όπως παρατηρήθηκε την περίοδο 1967 - 2000 [1]	2
Σχήμα 1.2: Εικόνα σε εγκάρσια τομή μιας ηλεκτροχρωμικής διάταξης	3
Σχήμα 1.3: Το διάγραμμα Ellingham για το σύστημα V – O [7].....	4
Σχήμα 1.4: Συντονισμός βαναδίου με οξυγόνο σε πεντοξείδιο του βαναδίου	5
Σχήμα 1.5: Απεικόνιση 2 στρωμάτων του V ₂ O ₅ . Τα άτομα V αναπαρίστανται ως γκρι σφαίρες, ενώ τα οξυγόνα ως κόκκινες.....	6
Σχήμα 1.6: (a) σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλικού πεντοξειδίου με διπλές αλυσίδες, (b) πεντοξείδιο με στοιβαγμένα στρώματα, (c) ένα άτομο βαναδίου με 3 διαφορετικά είδη πλησιέστερων ατόμων οξυγόνου. 8	
Σχήμα 2.1: Εικόνα ενός οριζόντιου αντιδραστήρα APCVD.....	11
Σχήμα 2.2: Διάγραμμα διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στην εναπόθεση των χημικών ατμών	14
Σχήμα 2.3: Διαφορετικοί τύποι μεταφοράς υγρών αντιδραστήριων: α) Άμεση εξάτμιση, β) Μεταφορά μέσω του αδρανούς αερίου, γ) Μέθοδος φυσαλίδων [21].....	16
Σχήμα 2.4: Παράδειγμα δύο τύπων αντιδραστήρων CVD ατμοσφαιρικής πίεσης: α) Οριζόντιος αντιδραστήρας θερμού τοιχώματος β) Κατακόρυφος αντιδραστήρας ψυχρού τοιχώματος.....	17
Σχήμα 2.5: Σχήματα θαλάμων αντιδράσεων CVD: α) Οριζόντιος, β) Κάθετος, γ) Ημικυκλικός, δ) Τύπου βαρελιού, ε) Πολλαπλών δισκίων [23].....	18
Σχήμα 2.6: Σχέδιο του συστήματος εξάτμισης	18
Σχήμα 2.7: Ταξινόμηση των μεθόδων CVD [21].....	20
Σχήμα 3.1: Απεικόνιση της εξίσωσης του Bragg.....	23
Σχήμα 3.2: Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman.....	25
Σχήμα 3.3: Διάγραμμα ενεργειακού επιπέδου που απεικονίζει τις σκεδάσεις Rayleigh, Stokes και Anti-Stokes στη φασματοσκοπία Raman [27]	26
Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου στο πείραμα της κυκλικής βολταμετρίας	28
Σχήμα 3.5: Δυναμική κυματομορφή κυκλικής βολταμετρίας [31].....	29
Σχήμα 3.6: Παράδειγμα επίδρασης διαφορετικών ρυθμών σάρωσης στη βολταμετρία [30]	30
Σχήμα 3.7: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα της ακτινοβολίας.....	31
Σχήμα 3.8: Παράδειγμα μιας τυπικής διάταξης φασματοφωτομετρίας	32
Σχήμα 4.1: Σχηματικό διάγραμμα του συστήματος χημικής εναπόθεσης ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD) που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των δειγμάτων	33
Σχήμα 4.2: Το σύστημα της χημικής εναπόθεσης ατμών σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης (APCVD) του Κ.Ε.Τ.Υ.Φ. του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου	35
Σχήμα 4.3: Οι τρεις θάλαμοι bubbler του συστήματος APCVD του Κ.Ε.Τ.Υ.Φ. του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου	36
Σχήμα 4.4: Οι φιάλες των αερίων που χρησιμοποιούνται στο APCVD.....	36
Σχήμα 4.5: Σχεδιάγραμμα των βημάτων της διαδικασίας APCVD	38

Σχήμα 4.6: a) Δείγμα της πρώτης πειραματικής σειράς με κωδική ονομασία KG045-KM, b) Δείγμα της δεύτερης πειραματικής σειράς με κωδική ονομασία FTO-008-KM.....	40
Σχήμα 4.7: Περιθλασίμετρο ακτίνων X (Rigaku RINT-2000) του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας.....	41
Σχήμα 4.8: Διόρθωση XRD καμπύλης του δείγματος με κωδικό KG045-KM.....	42
Σχήμα 4.9: Σύγκριση της XRD μέτρησης του δείγματος KG045-KM με τη βάση δεδομένων και του υποστρώματος K-Glass (SnO ₂ :F covered glass)	43
Σχήμα 4.10: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα V ₂ O ₅ σε K-Glass για ροή O ₂ 2.4 lt/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 550 °C και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά	44
Σχήμα 4.11: Διόρθωση XRD καμπύλης του δείγματος με κωδικό FTO-008-KM.....	45
Σχήμα 4.12: Σύγκριση της XRD μέτρησης του δείγματος FTO-008-KM με τη βάση δεδομένων και του υποστρώματος FTO (SnO ₂ :F covered glass)	46
Σχήμα 4.13: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα V ₂ O ₅ σε FTO για ροή O ₂ 2.6 lt/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 550 °C και χρόνο εναπόθεσης 30 λεπτά	47
Σχήμα 4.14: Φασματοσκόπιο Raman (Horiba LabRAM HR) του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας	48
Σχήμα 4.15: Γράφημα μετρήσεων Raman, για δείγματα V ₂ O ₅ σε K-Glass για διαφορετικές ροές O ₂ , διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης και θερμοκρασία εναπόθεσης στους 550 °C.....	49
Σχήμα 4.16: Γράφημα μέτρησης Raman, για το δείγμα με κωδική ονομασία KG045-KM σε υπόστρωμα K-Glass για ροή O ₂ 2.4 lt/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 550 °C και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά	50
Σχήμα 4.17: Φασματοσκόπιο Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)	51
Σχήμα 4.18: Οι διαφορές των χρωματικών καταστάσεων του δείγματος FTO-041-KM στα -1V και +1V	51
Σχήμα 4.19: Τα φάσματα εκπομπής του δείγματος με κωδική ονομασία FTO-041-KM, στην έγχρωμη φάση (κόκκινη καμπύλη) στα -1 V και στη διάφανη φάση (μπλε καμπύλη) στα +1 V	52
Σχήμα 5.1: Οριζόντια όψη του υφιστάμενου θαλάμου αντιδράσεων του συστήματος APCVD	53
Σχήμα 5.2: Η πόρτα εισόδου του θαλάμου αντιδράσεων του συστήματος APCVD	54
Σχήμα 5.3: Η είσοδος δειγμάτων του θαλάμου αντιδράσεων του συστήματος APCVD.....	54
Σχήμα 5.4: Το υφιστάμενο σύστημα APCVD του Κέντρου Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής.....	55
Σχήμα 5.5: Οριζόντια όψη του νέου θαλάμου από διαφορετικές γωνίες θέασης.....	56
Σχήμα 5.6: Κάθετη όψη του νέου θαλάμου με πόρτα και χωρίς πόρτα	56

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Βιομηχανικές καταλυτικές διεργασίες με χρήση οξειδίων του βαναδίου.....	1
Πίνακας 4.1: Δείγματα που δημιουργήθηκαν σε υπόστρωμα K-Glass	38
Πίνακας 4.2: Δείγματα που δημιουργήθηκαν σε υπόστρωμα FTO.....	39

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια η έρευνα για τις ηλεκτροχρωμικές συσκευές έχει γίνει όλο και πιο δημοφιλής με το ενδιαφέρον που υπάρχει στην αγορά για τεχνολογίες «πράσινες» και φιλικές προς το περιβάλλον. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζεται στη παραγωγή ηλεκτροχρωμικών επιστρώσεων για τα παράθυρα με σκοπό την εξοικονόμηση ενέργειας στα κτίρια και στη βιομηχανία. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, η ερευνητική κοινότητα έχει προσπαθήσει να αναπτύξει «έξυπνα» παράθυρα τα οποία θα είναι χαμηλού κόστους, με καλά οπτικά χαρακτηριστικά και ανθεκτικά στο εξωτερικό περιβάλλον. Ένα τέτοιο ηλεκτροχρωμικό υλικό είναι το πεντοξείδιο του βαναδίου V_2O_5 . Το πεντοξείδιο του βαναδίου, έχει επίσης δείξει καλή συμπεριφορά ως υλικό καθόδου σε ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας όπως οι μπαταρίες ιόντων λιθίου, καθώς τη σημερινή εποχή οι φορητές ηλεκτρικές συσκευές είναι κομμάτι της καθημερινότητάς μας, και για αυτό το λόγο πραγματοποιείται εμπεριστατωμένη έρευνα για την ανάπτυξη υψηλών επιδόσεων, αξιόπιστων και οικολογικών μπαταριών ιόντων λιθίου. Ο σκοπός αυτής της εργασίας, ήταν η ανάπτυξη ηλεκτροχρωμικών επιστρώσεων με τη βοήθεια ενός χειροποίητου συστήματος APCVD σε εμπορικά αγώγιμα υποστρώματα και η αξιολόγηση της δομής και των οπτικών τους χαρακτηριστικών μέσω, των μεθόδων XRD, Raman και της οπτικής διαπερατότητας (UV-VIS).

Στο πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας, αναλύονται τα πλεονεκτήματα του πεντοξειδίου του βαναδίου, η αρχή λειτουργίας ενός συστήματος CVD, αλλά και πιο συγκεκριμένα ενός συστήματος χημικών εναποθέσεων ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD) και οι μέθοδοι που μπορεί κάποιος να χρησιμοποιήσει ώστε να γίνει η αξιολόγηση των παραγόμενων δειγμάτων.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, παρουσιάζεται αναλυτικά ο τρόπος δημιουργίας των πειραματικών δειγμάτων, τα χαρακτηριστικά που έχουν, οι αξιολογήσεις που έγιναν βάση των μεθόδων που αναφέρθηκαν παραπάνω, και τα συμπεράσματα που προέκυψαν μετά το πέρας αυτών των πειραμάτων.

Abstract

In the recent years, research on electrochromic devices has become increasingly popular with the growing market interest in green and environmentally friendly technologies. Particular interest exists in the production of electrochromic coatings for windows in order to save energy in buildings and industry. Over the past few years, the research community has been trying to develop "smart" windows that their cost is low, with good visual properties and resistant to the outside environment. One such electrochromic material is vanadium pentoxide V_2O_5 . Vanadium pentoxide has also shown good behavior as a cathode material in electrochemical energy sources such as lithium-ion batteries, as the current era of portable electrical appliances is a part of our daily lives and therefore an in-depth thorough research is being carried out for developing high performance, reliable and eco lithium ion batteries. The purpose of this thesis was to develop electrochromic coatings using a homemade APCVD system on commercial substrates and to evaluate their structure and optical characteristics by XRD, Raman and UV-VIS methods.

In the first part of this thesis, the advantages of vanadium pentoxide are discussed, the principle of operation of a CVD system, but more specifically of a system of atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD), and the methods that someone can use to evaluate of the produced samples.

In the second part of the thesis, it is presented the method of making the experimental samples, their characteristics, the evaluations made based on the methods mentioned above, and the conclusions that have been drawn after these experiments.

Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή

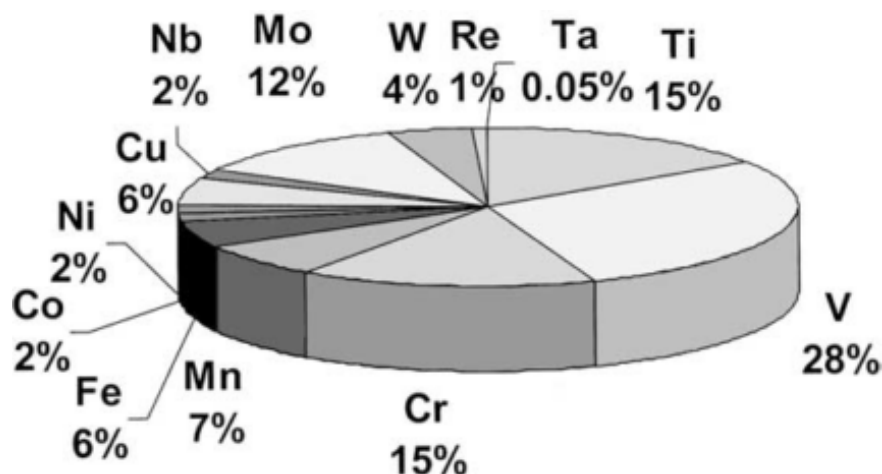
1.1 Κίνητρο της εργασίας

Τις τελευταίες δεκαετίες, το βανάδιο έχει γίνει αντικείμενο μελέτης για πολλούς επιστήμονες ανά το κόσμο, εξαιτίας των μοναδικών οπτικών, ηλεκτρικών και δομικών ιδιοτήτων του. Λόγω αυτών, υπάρχουν ποικίλες πιθανές εφαρμογές που καθιστούν το βανάδιο, ένα πολλά υποσχόμενο υλικό. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί, ως καταλύτης, ως πρόσθετο χάλυβα αλλά και στην αεροδιαστημική βιομηχανία [1]. Οι καταλύτες με βάση το οξείδιο του βαναδίου, χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία διαφορετικών διεργασιών όπως φαίνεται στο Πίνακα 1 [2], αλλά οι πιο γνωστές διεργασίες είναι η παραγωγή θειικού οξέος [3] που χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό στη βιομηχανία και στη μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης, που εξαιτίας της χημικής αντίδρασης με αέρια οξειδίου του αζώτου τα οποία αποτελούν υποπροϊόν στα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας.

Η σημασία της χρήσης βαναδίου σε κατάλυση οξειδίου μετάλλου, μπορεί να παρατηρηθεί στο Σχήμα 1.1 [1] όπου φαίνεται ότι είναι το πιο χρησιμοποιημένο μέταλλο κατά την περίοδο 1967-2000.

Βιομηχανική Διεργασία	Υλικό Καταλύτη
Οξείδωση SO ₂ σε SO ₃ για την παραγωγή θειικού οξέος	V ₂ O ₅
Οξείδωση βενζολίου σε μηλεϊνικό ανυδρίτη	V ₂ O ₅
Οξείδωση του ναφθαλινίου σε φθαλικό ανυδρίτη	Οξείδια V, Mo
Οξείδωση βουτανίου σε φθαλικό ανυδρίτη	Οξείδια V, P
Οξείδωση του ορθοξυλένιου σε φθαλικό ανυδρίτη	Οξείδια V, Ti
Επιλεκτική μείωση του NO _x με NH ₃	V ₂ O ₅ /WO ₃ /TiO ₂

Πίνακας 1.1: Βιομηχανικές καταλυτικές διεργασίες με χρήση οξειδίων του βαναδίου



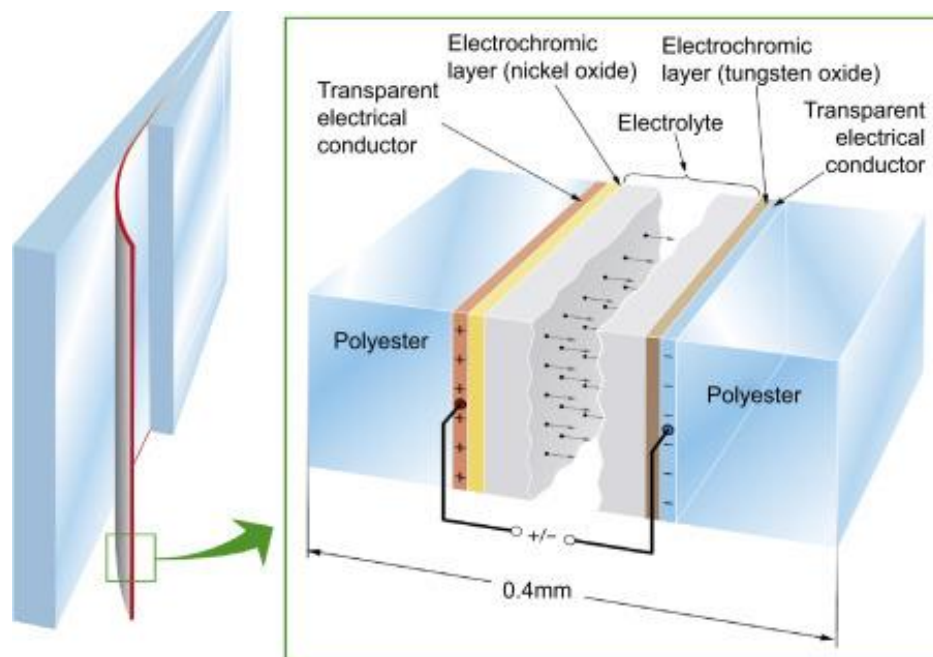
Σχήμα 1.1: Επισκόπηση της σημασίας της χρήσης του βαναδίου σε υποστηριζόμενη κατάλυση οξειδίων μετάλλου όπως παρατηρήθηκε την περίοδο 1967 - 2000 [1]

Μια άλλη ενδιαφέρουσα ιδιότητα των οξειδίων βαναδίου έγκειται στο γεγονός ότι το διοξείδιο του βαναδίου και το πεντοξείδιο του βαναδίου υποβάλλονται σε αναστρέψιμους μετασχηματισμούς φάσης ημιαγωγού προς μέταλλο σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες 68 °C και 257 °C αντίστοιχα. Αυτός ο δομικός μετασχηματισμός οδηγεί σε μια μεγάλη αλλαγή τόσο στις ηλεκτρικές όσο και στις οπτικές ιδιότητες [4].

Το πεντοξείδιο του βαναδίου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των ηλεκτροχρωμικών ιδιοτήτων του. Τα ηλεκτροχρωμικά υλικά έχουν τη δυνατότητα να μεταβάλλουν την οπτική τους διαφάνεια και ανακλαστικότητα ως απόκριση στην εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο προκαλεί την αναστρέψιμη κίνηση αγωγίμων ιόντων όπως Li^+ ή H^+ μέσα σε ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτροχρωμικά υλικά έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη έξυπνων παραθύρων και για μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Ένα παράδειγμα ενός πιθανού σχηματικού ενός έξυπνου παραθύρου, μπορεί να φανεί στο Σχήμα 1.2 όπως προτείνεται από τον Claes-Göran Granqvist [5]. Η συσκευή πρέπει να αποτελείται από ένα διαφανή ηλεκτρολύτη, ένα λεπτό ηλεκτροχρωμικό φιλμ, και ένα υπόστρωμα που διαθέτει ηλεκτρικές αγωγίμες ιδιότητες, π.χ. διοξείδιο του κασσίτερου με πρόσμιξη ινδίου (ITO) και ηλεκτρικές επαφές μέσω των οποίων μπορεί να υπάρχει εφαρμοσμένη τάση. Το έξυπνο παράθυρο πρέπει να λειτουργεί με την γενική ιδέα της μπαταρίας, με μία κάθοδο και μια άνοδο που θα ελέγχει τη ροή της φόρτισης και ανάλογα με το φορτίο, με τη σειρά του θα ελέγχει την οπτική διαφάνεια του υλικού. Είναι σημαντικό το ηλεκτροχρωμικό υλικό να είναι σταθερό για μεγάλα χρονικά διάστημα και σε πολλούς κύκλους λειτουργίας εναλλαγής μεταξύ διαφανών και χρωματισμένων καταστάσεων.

Κατά συνέπεια, αυτή η πτυχιακή εργασία θα τονίσει τη σημασία όχι μόνο την ποιότητα της ανάπτυξης των δειγμάτων V_2O_5 αλλά και των ηλεκτροχρωμικών τους ιδιοτήτων.

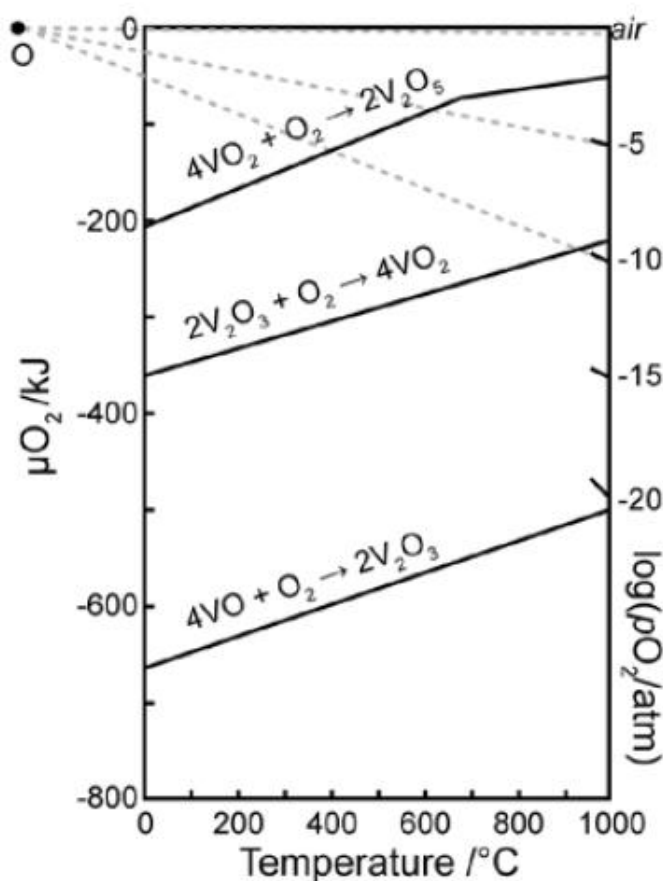


Σχήμα 1.2: Εικόνα σε εγκάρσια τομή μιας ηλεκτροχρωμικής διάταξης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το ηλεκτροχρωμικό υλικό μπορεί να λειτουργήσει σαν μπαταρία. Ως εκ τούτου, έχουν γίνει αναφορές για την εξέταση της χρήσης πεντοξειδίου του βαναδίου ως υλικού καθόδου για μπαταρίες ιόντων λιθίου. Το V_2O_5 έχει τη δυνατότητα για αποδοτική ηλεκτρική αποθήκευση, λόγω μιας ευέλικτης στρωματοποιημένης δομής, όπου τα στρώματα των τετραγωνικών πυραμίδων VO_5 συνδέονται μεταξύ τους με αδύναμες ηλεκτροστατικές δυνάμεις με ενδιάμεσες θέσεις διαθέσιμες για παρεμβολή. Η ευελιξία αυτή επιτρέπει στο πεντοξείδιο του βαναδίου να υποβληθεί σε συγκεκριμένους μετασχηματισμούς φάσης. Αυτοί οι μετασχηματισμοί συμβαίνουν όταν μια αυξανόμενη ποσότητα ιόντων λιθίου παρεμβάλλεται στη δομή του V_2O_5 , και ανάλογα με την ποσότητα μπορεί να προκαλέσει αναστρέψιμες ή μη αναστρέψιμες δομικές και ηλεκτρικές μεταβολές. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι τα καθοδικά υλικά με βάση το πεντοξείδιο του βαναδίου είναι φθηνότερα, λιγότερο τοξικά και διαθέτουν υψηλότερη θεωρητική χωρητικότητα σε σχέση με το $LiCoO_2$ που είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα στη βιομηχανία [6].

1.2 Οξείδια του βαναδίου

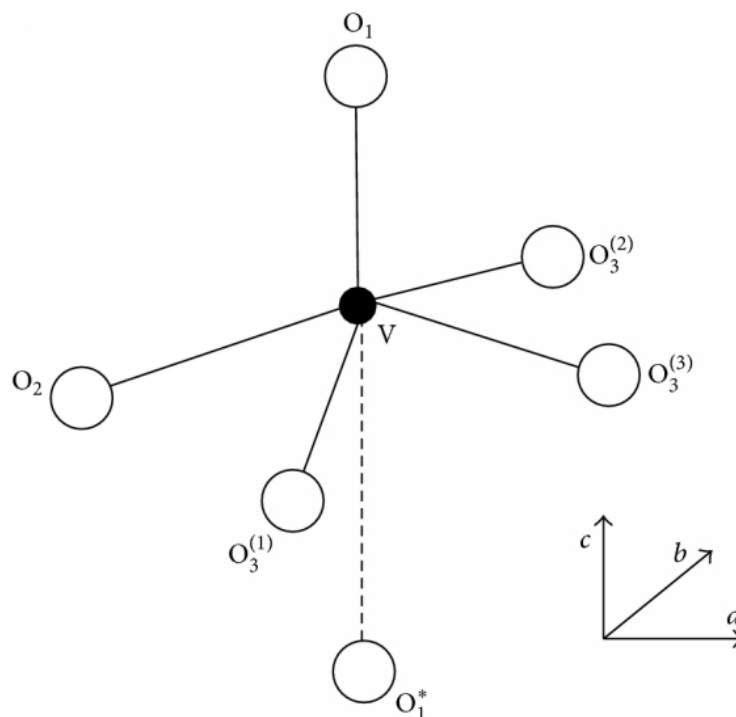
Από την ανακάλυψή τους στις αρχές του 19^{ου} αιώνα, τα οξείδια του βαναδίου έχουν μεγάλο ενδιαφέρον για τους χημικούς λόγω της έγχρωμης εμφάνισής τους. Αυτά τα διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν στα πρωτογενή οξείδια του βαναδίου που κυμαίνονται από +2 έως +5 με τα αντίστοιχα χρώματα: VO (ιώδες), V₂O₃ (πράσινο), VO₂ (μπλε) και V₂O₅ (χλωμό κίτρινο) αντίστοιχα. Ένα διάγραμμα ελεύθερης ενθαλπίας (διάγραμμα Ellingham) παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.3, όπου παρουσιάζει τα θερμοδυναμικά δεδομένα για τα κύρια οξείδια του βαναδίου. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από το διάγραμμα, το V₂O₅ είναι σταθερό σε όλο το εύρος θερμοκρασιών στις μερικές πιέσεις οξυγόνου που αντιστοιχούν στον αέρα. Μια τέτοια συμπεριφορά είναι ενδεικτική της πολύ καλής θερμικής σταθερότητας που παρατηρείται για κατώτερα οξείδια μόνο σε αυξημένες θερμοκρασίες και μειωμένες πιέσεις [7].



Σχήμα 1.3: Το διάγραμμα Ellingham για το σύστημα V – O [7]

1.3 Κρυσταλλική δομή και ηλεκτρικές ιδιότητες του V_2O_5

Το V_2O_5 είναι το κορεσμένο οξείδιο του βαναδίου (η υψηλότερη κατάσταση οξείδωσης) και ως εκ τούτου είναι το πιο σταθερό στο σύστημα V - O. Ανήκει στο ορθορομβικό $Pnnm$ space group και έχει μοναδιαία κυψελίδα με πλεγματικές σταθερές $a = 11.510 \text{ \AA}$, $b = 3.563 \text{ \AA}$, και $c = 4.369 \text{ \AA}$ [8]. Το V_2O_5 έχει πορτοκαλο - κόκκινο χρώμα το οποίο προέρχεται από την μετάβαση μεταφοράς φορτίου (CT- charge transfer transition). Το πεντοξείδιο του βαναδίου έχει στρωματική δομή (layered structure), όπου κάθε στρώμα αποτελείται από πολύεδρα με μορφή παραμορφωμένων τετραγωνικών πυραμίδων VO_5 , με κέντρο ένα άτομο βαναδίου V που περιβάλλεται από 5 άτομα οξυγόνου O [8], όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.4. Υπάρχουν δύο άτομα βαναδίου ανά μοναδιαία κυψελίδα.

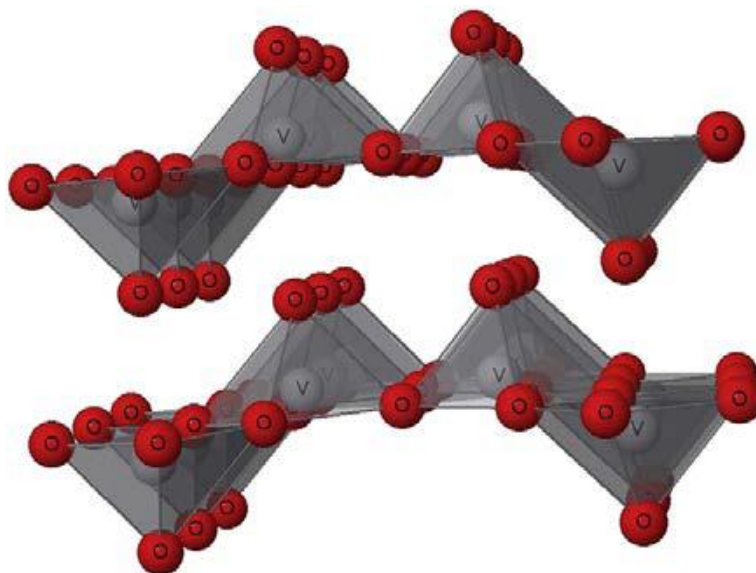


Σχήμα 1.4: Συντονισμός βαναδίου με οξυγόνο σε πεντοξείδιο του βαναδίου

Τα ιόντα βαναδίου είναι ελαφρώς μετατοπισμένα από το επίπεδο της βάσης προς το πάνω μέρος της πυραμίδας. Στην κορυφή δημιουργείται ένας ισχυρός δεσμός V - O (1) με μικρό μήκος $1.59 \text{ \AA}$ (vanadyl bond - βαναδυλικός δεσμός).

Το μήκος δεσμού V - O είναι πολύ μικρότερο από τις υπόλοιπες αποστάσεις και αντιστοιχεί σε διπλό δεσμό, προσδίνοντας έναν δισδιάστατο χαρακτήρα στο υλικό. Οι υπόλοιποι τέσσερις δεσμοί με τα οξυγόνα V - O (2) στο επίπεδο της βάσης είναι ασθενέστεροι, με αποστάσεις που κυμαίνονται από 1.78 έως 2.02 Å.

Ένα μόριο οξειδίου του βαναδίου συνήθως περιγράφεται, όπως είπαμε, ως ένα σύστημα που αποτελείται από VO₅ πυραμίδες, αλλά μπορεί επίσης να περιγραφεί ως ένα παραμορφωμένο οκταεδρικά διατεταγμένο VO₆, προσθέτοντας έναν έκτο δεσμό βαναδίου-οξυγόνου [9]. Ο δεσμός αυτός V - O (3) είναι ασθενής van der Waals δεσμός και βρίσκεται κατά μήκος του κάθετου άξονα, στην αντίθετη διεύθυνση από τον V - O (1). Έχει πολύ μεγάλο μήκος, 2.79 Å [10] σε σχέση με τους υπόλοιπους και υπογραμμίζει την δομική ανισοτροπία αυτού του υλικού και την ικανότητά του να εισάγει ιόντα άλλων υλικών.

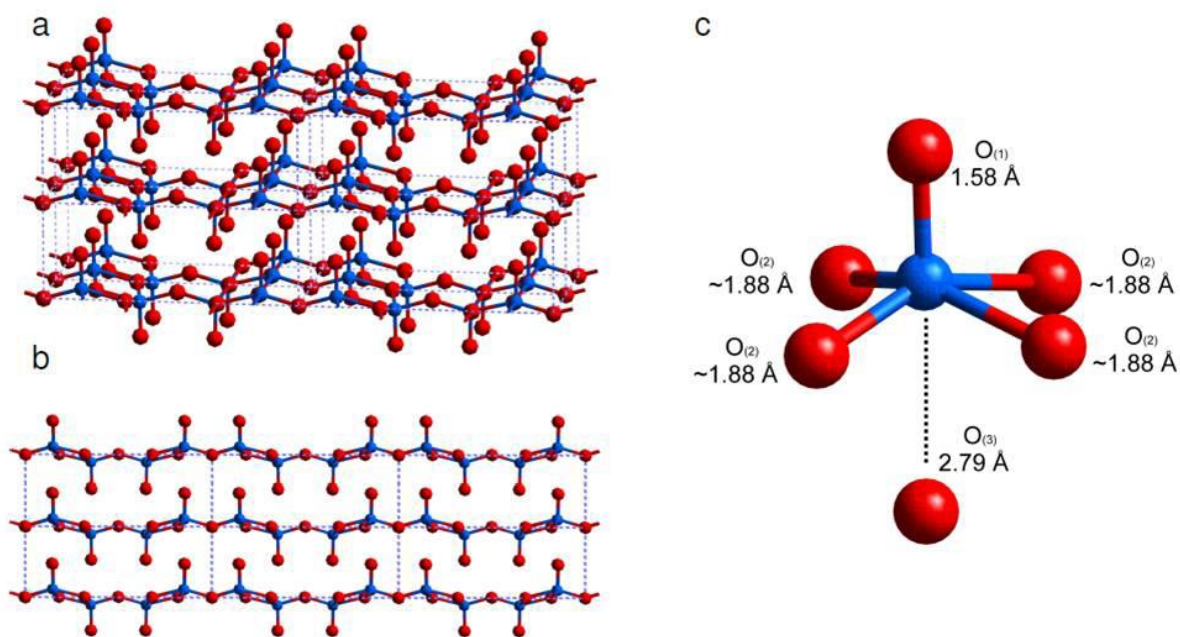


Σχήμα 1.5: Απεικόνιση 2 στρωμάτων του V₂O₅. Τα άτομα V αναπαρίστανται ως γκρι σφαίρες, ενώ τα οξυγόνα ως κόκκινες

Το πεντοξείδιο του βαναδίου μπορεί να θεωρηθεί ως το οριακό ($n \rightarrow \infty$), είναι το τελευταίο στη σειρά, από τις φάσεις Wadsley (V_{2n}O_{5n-2}) και αποτελείται από ένα V⁵⁺ ιόν χωρίς καθόλου 3d ηλεκτρόνια. Τα O 2p τροχιακά είναι πλήρως κατειλημμένα (O²⁻), ενώ οι V 3d στάθμες είναι μη κατειλημμένες (V⁵⁺, 3d⁰). Λόγω των οκταέδρων που περιβάλλουν τα ιόντα βαναδίου, δημιουργούνται t_{2g} στάθμες στο χαμηλότερο μέρος της ζώνης αγωγιμότητας και e_g ζώνες που βρίσκονται σε υψηλότερες ενέργειες. Η απορρόφηση που παρουσιάζει το οξείδιο αυτό σχετίζεται με ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από τα πλήρως κατειλημμένα 2p(O) τροχιακά στα άδεια 3d(V).

Η ζώνη σθένους έχει πλάτος 6 eV και μπορεί να χωριστεί σε 3 υπο-ζώνες. Η υψηλότερη από αυτές αντιστοιχεί στις μη-δεσμικές O 2p καταστάσεις. Οι 2 χαμηλότερες υπο-ζώνες περιέχουν υβριδικές V 3d – O 2p καταστάσεις. Μέσω DFT υπολογισμών [11] προκύπτει ότι η κεντρική υποζώνη της ζώνης σθένους περιέχει κυρίως 2p καταστάσεις που προέρχονται από άτομα οξυγόνου που ανήκουν στις βαναδυλικές ομάδες. Η χαμηλότερη υποζώνη περιλαμβάνει 2p καταστάσεις προερχόμενες από τα bridge άτομα οξυγόνου. Τα bridge και vanadyl οξυγόνα συνεισφέρουν στην υψηλότερη υποζώνη με λόγο 2:1. Σχετικά με την συνεισφορά των ατόμων βαναδίου, οι V 3d πυκνότητες καταστάσεων παρατηρούνται στην περιοχή ενέργειας που αντιστοιχεί στις 2 χαμηλότερες υποζώνες, ενώ η συνεισφορά των V 3d καταστάσεων θεωρείται πολύ μικρή στην περιοχή ενέργειας που αντιστοιχεί στην υψηλότερη υποζώνη της ζώνης σθένους του V₂O₅ [12].

Μια καλή ερώτηση είναι γιατί το πεντοξείδιο του βαναδίου έχει ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες; Η απάντηση είναι με βάση την κρυσταλλική δομή του υλικού αυτού. Τα οξείδια που δίνουν ηλεκτροχρωμισμό κατηγοριοποιούνται ως ατελής περοβσκίτες (perovskites), ρουτίλια (rutiles) και έχουν στρωματικές δομές (layer/block structures). Όλες οι δομές μπορούν να προσομοιαστούν με οκτάεδρα MO₆ (όπου M = μέταλλο) που είναι ενωμένα με κοινές κορυφές ή κοινές ακμές. Οι κοινές ακμές σχετίζονται με κάποιο βαθμό παραμόρφωσης των οκταέδρων αυτών. Υπάρχουν 2 οξείδια που είναι προβληματικά με αυτή την περιγραφή. Το ένα είναι το πεντοξείδιο του βαναδίου, το οποίο περιγράφεται έχοντας έντονα παραμορφωμένα VO₆ οκτάεδρα ή αλλιώς, και ίσως με μεγαλύτερη ακρίβεια, έχοντας μονάδες τετραγωνικών πυραμίδων VO₅. Η ύπαρξη οκταεδρικής διάταξης είναι πολύ σημαντική για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των ηλεκτροχρωμικών οξειδίων. Οι ζώνες 2p του οξυγόνου, διαχωρίζονται από τα d επίπεδα του μετάλλου, και η οκταεδρική συμμετρία οδηγεί στον διαχωρισμό των d επιπέδων σε ζώνες, με τα σύμβολα e_g και t_{2g} .



Σχήμα 1.6: (a) σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλικού πεντοξειδίου με διπλές αλυσίδες, (b) πεντοξείδιο με στοιβαγμένα στρώματα, (c) ένα άτομο βαναδίου με 3 διαφορετικά είδη πλησιέστερων ατόμων οξυγόνου

Κεφάλαιο 2 : Εισαγωγή στη χημική εναπόθεση ατμών

2.1 Η ιστορία του CVD

Η ανάπτυξη του CVD ήταν πολύ γρήγορη, λόγω των πολλών προβλημάτων που αντιμετώπισαν άλλες τεχνολογίες εναπόθεσης φιλμ όταν επιφορτίστηκαν με θέματα, όπως η παραγωγή μεγάλης κλίμακας λειτουργικών γυάλινων επιστρώσεων ή η ανάπτυξη πολυστρωματικών ταινιών υψηλής ποιότητας που απαιτούνταν για την ταχεία αναπτυσσόμενη βιομηχανία των ημιαγωγών [13]. Η πρώτη αναφορά που γίνεται για τη διαδικασία του CVD στην επιστημονική βιβλιογραφία, ήταν από τον R. W. Bunsen [14] το 1852, όταν παρακολούθησε τη συμπίκνωση του οξειδίου του σιδήρου από ηφαιστειακά αέρια που περιείχαν υδροχλώριο. Αρκετά χρόνια αργότερα η Wöhler χρησιμοποίησε WCl_6 σε αέριο με μεταφορέα υδρογόνου για την εναπόθεση βολφραμίου σε θερμαινόμενο γυάλινο σωλήνα. Στη συνέχεια, ο L. Mond [15] το 1890 συνέθεσε τετρακαρβονυλο-νικέλιο $Ni(CO)_4$, όπου το αποσύνθεσε θερμικά για να παράξει καθαρό νικέλιο, μια διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για τη διύλιση του μεταλλεύματος του νικελίου [16]. Ο John Howarth ήταν ένας από τους πρώτους που κατοχύρωσε μια διαδικασία CVD, η οποία σχεδιάστηκε για την παραγωγή "μαύρου άνθρακα", σε μια διαδικασία όπου μια φλόγα φυσικού αερίου είχε φτιαχτεί για να προσκρούσει σε ένα υδατοψυγμένο μπλοκ σαπουνιού. Το προϊόν της αντίδρασης αυτής, χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική ουσία το 1870, και μελλοντικά η αντίδραση βελτιώθηκε ακόμη περισσότερο με αποτέλεσμα να εξακολουθεί να χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα [14]. Δέκα χρόνια αργότερα δόθηκε ένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας στους Sawyer και Mann, για μια διαδικασία που είχε ως σκοπό, την παραγωγή βελτιωμένων ινών άνθρακα με εναπόθεση του λεγόμενου πυρολυτικού άνθρακα, ο οποίος λόγω ελαττωμάτων, έχει ομοιοπολική σύνδεση μεταξύ των φύλλων γραφενίου, καθιστώντας τον έτσι εξαιρετικά ανθεκτικό. Η διαδικασία διεξήχθη με θέρμανση των νημάτων σε μια πλούσια σε υδρογονάνθρακα ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια ψύχθηκαν αφήνοντας την κρυστάλλωση του πυρολυτικού άνθρακα να συμβεί. Αυτό βελτίωσε τη διάρκεια ζωής των λαμπτήρων πυρακτώσεως με ίνες άνθρακα, που είχαν εφευρεθεί από τον Thomas Edison [14]. Η παραγωγή γυαλιού γνώρισε επίσης επανάσταση με την εφαρμογή των "online" αρχιτεκτονικών επιστρώσεων CVD από την Pilkington [13].

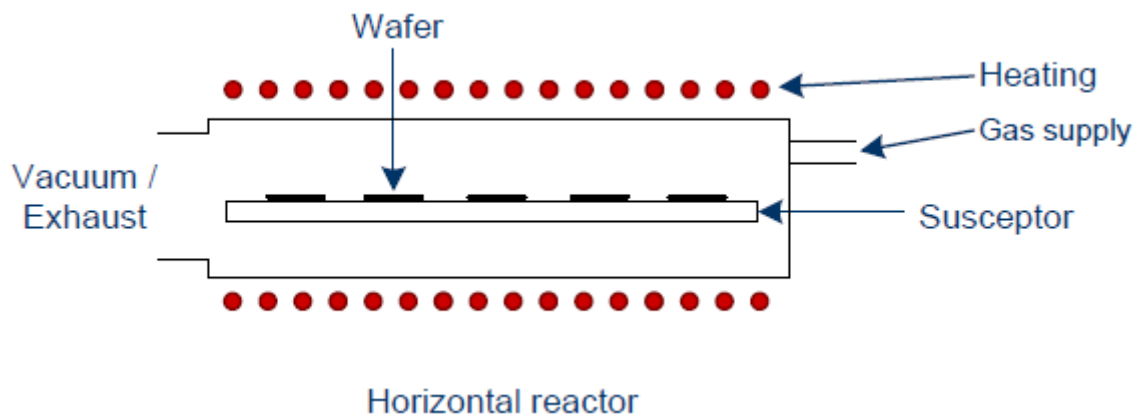
Αυτή η διαδικασία περιελάμβανε τη χρήση ατμοσφαιρικής πίεσης CVD (APCVD) για χρήση σε πολύ μεγάλης κλίμακας γραμμής παραγωγής υαλοπινάκων. Η σημαντικότερη ήταν η παραγωγή από CVD οξειδίου του κασσιτέρου με πρόσμιξη φθορίου, η οποία αποδείχθηκε πιο οικονομικά βιώσιμη και μπορούσε να παραχθεί σε αυξημένη κλίμακα σε σύγκριση με διαδικασίες "εκτός σύνδεσης" όπως ο θρυμματισμός (sputtering).

Κατά μια ευρύτερη έννοια, η χημική εναπόθεση ατμών περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός λεπτού στερεού φιλμ σε ένα προεπιστρωμένο υλικό (υπόστρωμα), μέσω μιας χημικής αντίδρασης ατμών από πρόδρομα υλικά της προηγούμενης φάσης [13]. Η δεκαετία του 1960 ήταν ένας πολύ σημαντικός χρόνος με ανακαλύψεις σε μεταλλο-οργανικές διαδικασίες CVD και κατά το διάστημα αυτό τα πρώτα III-V υλικά δημιουργήθηκαν χρησιμοποιώντας CVD.

Το 1965 η Monsanto ισχυρίστηκε ότι είχαν επιτευχθεί μέθοδοι εναπόθεσης υλικών III-V σε ημιαγωγούς [17]–[19]. Στη πραγματικότητα ο όρος μεταλλο-οργανική χημική εναπόθεση ατμών (MOCVD) αναφέρθηκε μόνο το 1968. Το MOCVD ξαναεμφανίστηκε δυναμικά στα μέσα του 1980, με την ανακάλυψη των υπεραγώγιμων οξειδίων και τις προσπάθειες που έγιναν έτσι ώστε να αναπτυχθούν λεπτές μεμβράνες με αυτά τα οξείδια. Η υγρή έγχυση του MOCVD έκανε επίσης την εμφάνιση της σε αυτό το στάδιο προκειμένου να ξεπεραστούν τα ζητήματα που συνδέονται με τη μεταφορά πρόδρομων μετάλλων χαμηλής πτητικότητας. Τα λεπτά φιλμ μεταλλικού οξειδίου χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που κυμαίνονται από προστατευτικές επικαλύψεις μέχρι λειτουργικά στρώματα και αισθητήρες. Ειδικές εφαρμογές έχουν αποτελέσει το κίνητρο για την ανάπτυξη ενός ευρέος φάσματος τεχνικών εναπόθεσης, συμπεριλαμβανομένων των φυσικών μεθόδων εναπόθεσης (θρυμματισμός, εξάχνωση), εναπόθεσης χημικού διαλύματος και μεθόδων χημικών ατμών (CVD, ALD). Το κύριο πλεονέκτημα των μεθόδων ατμού είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επίστρωση μεγάλων περιοχών ομοιόμορφα και με σχετικά χαμηλό κόστος. Ένα παράδειγμα αυτού είναι ότι έχουν χρησιμοποιηθεί για την επικάλυψη υαλοπινάκων για περισσότερη εξοικονόμηση ενέργειας από το 2000 [20]. Με τη χρήση υλικών μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς (high-κ dielectrics) σε ολοκληρωμένα κυκλώματα με πυρίτιο, υπάρχει αυξημένη ζήτηση μεθόδων για την εναπόθεση λεπτών φιλμ οξειδίων. Βρέθηκε ότι οι φυσικές μέθοδοι εναπόθεσης (PVD) δεν ήταν κατάλληλες για αυτές τις εφαρμογές, λόγω έλλειψης του επιθυμητού ελέγχου του πάχους της μεμβράνης.

2.2 Βασικές αρχές CVD

Η εναπόθεση χημικών ατμών περιλαμβάνει, τη μεταφορά πρόδρομων μορίων τα οποία είναι είτε υγρά είτε αέρια, σε έναν θάλαμο αντίδρασης από ένα αέριο φορέα που είναι αδρανές. Είναι αναγκαίο, το φέρον αέριο να είναι αδρανές υπό συνθήκες μεταφοράς, έτσι ώστε το πρόδρομο υλικό να μην υφίσταται οποιεσδήποτε παράπλευρες αντιδράσεις ενώ κατευθύνεται προς τον θάλαμο αντίδρασης. Το άζωτο και το αργό χρησιμοποιούνται συνήθως για αυτό το σκοπό. Τα πρόδρομα μόρια μπορούν στη συνέχεια να αντιδράσουν είτε στην αέρια φάση είτε στην επιφάνεια του υποστρώματος, και τελικά να σχηματίσουν ένα σταθερό, στερεό προϊόν στην επιφάνεια του υποστρώματος.



Σχήμα 2.1: Εικόνα ενός οριζόντιου αντιδραστήρα APCVD

Για την ενεργοποίηση της αντίδρασης, απαιτείται ένας παράγοντας ο οποίος είναι συνήθως με τη μορφή της θερμότητας, του φωτός ή του πλάσματος. Πιο συχνά παίρνει τη μορφή θερμότητας. Η θέρμανση διευκολύνεται με τη χρήση ενός αντιδραστήρα θερμού ή ψυχρού τοιχώματος [21], [22]. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα είτε στην αέρια φάση κοντά στην επιφάνεια, είτε στην επιφάνεια ενός θερμαινόμενου υποστρώματος. Μια αντίδραση στην αέρια φάση λέγεται ότι είναι ομοιογενούς φύσεως ενώ η τελευταία είναι ετερογενής. Το CVD είναι πρακτικά μια διαδικασία προσθήκης, όπου νέες στιβάδες ενός υλικού προστίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Η διαδικασία δεν βασίζεται σε άλλες συμπληρωματικές τεχνικές για τον σχηματισμό ισχυρού δεσμού μεταξύ του στρώματος και του υποστρώματος, καθώς η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ατομικό επίπεδο. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα αέρια σε κανονικές πιέσεις που χρησιμοποιούνται σε CVD (N_2 , Ar , He , CH_4 , κλπ.), συμπεριφέρονται ως ιδανικά αέρια [21].

Από χημική άποψη, η ανάπτυξη του CVD αποτελείται από ένα σύνολο σύνθετων φαινομένων [13] που χωρίζονται σε διάφορα στάδια και μπορεί κάποιος να τα δει στο Σχήμα 2.2. Αυτά τα φαινόμενα είναι:

- 1) Τα φαινόμενα των αερίων της πρώτης φάσης, τα οποία λαμβάνουν υπ'όψιν τις ομοιογενείς αντιδράσεις μεταξύ των αερίων στον αντιδραστήρα.
- 2) Φαινόμενα επιφάνειας, που είναι υπεύθυνα για τις ετερογενείς αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του υποστρώματος και της διαδικασίας της μεταφοράς πρόδρομων αερίων.
- 3) Τα φαινόμενα των αερίων της δεύτερης φάσης, περιγράφουν την εκρόφιση, την αφαίρεση και τη μεταφορά αερίων υποπροϊόντων από την επιφάνεια στο οριακό στρώμα [13].

Φαινόμενα της πρώτης φάσης των αερίων: (Στάδια 1 & 2)

Ομογενείς χημικές αντιδράσεις εμφανίζονται στο αδρανές αέριο και στο οριακό στρώμα, το οποίο αντιπροσωπεύεται από το στάδιο 1. Αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών τα οποία μαζί με οποιαδήποτε μη-αντιδρώντα πρόδρομα μόρια μεταφέρονται εντός του οριακού στρώματος στην επιφάνεια του υποστρώματος η οποία αντιπροσωπεύεται από το στάδιο 2.

Επιφανειακά φαινόμενα: (Στάδια 3, 4, 5)

Τα αντιδραστήρια και τα ενδιάμεσα είδη εναποτίθενται πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος όπως φαίνεται στο στάδιο 3. Αυτά τα είδη θα μετακινηθούν έπειτα σε άλλες προτιμητέες θέσεις κατά μήκος της επιφάνειας, όπως φαίνεται στο στάδιο 4. Στη συνέχεια θα προκύψουν ετερογενείς αντιδράσεις και η εναπόθεση του φιλμ θα πραγματοποιηθεί, όπως απεικονίζεται στο στάδιο 5.

Φαινόμενα της δεύτερης φάσης των αερίων: (Στάδια 6 & 7)

Στα τελικά στάδια της ανάπτυξης του CVD, τα αέρια παραπροϊόντα της αντίδρασης απορροφούνται από την επιφάνεια του υποστρώματος όπως υποδεικνύεται από το στάδιο 6, και μετά διασχίζουν το οριακό στρώμα και αποβάλλονται μέσω της εξάτμισης όπως φαίνεται από το στάδιο 7.

Αυτά μπορούν να συλλεχθούν και να ανακυκλωθούν για περαιτέρω χρήση ή απλά να απορριφθούν, ανάλογα με τη βιωσιμότητα μιας τέτοιας διαδικασίας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ομοιογενείς χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μόνο στην αέρια φάση, όπως φαίνεται και στα στάδια 1 έως 3, ενώ οι ετερογενείς αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του υποστρώματος, η οποία απεικονίζεται στα στάδια 4 και 5 [13].

Λαμβάνοντας υπόψη την πολυπλοκότητα ενός συστήματος CVD και του σχεδιασμού του αντιδραστήρα, πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη η ροή του ρευστού και αυτό γίνεται μέσω του αριθμού Reynolds (Re). Ο αριθμός Reynolds εκφράζεται συνήθως ως:

$$Re = \frac{\rho u L}{\mu} \quad (\text{Εξ 2.1})$$

Όπου:

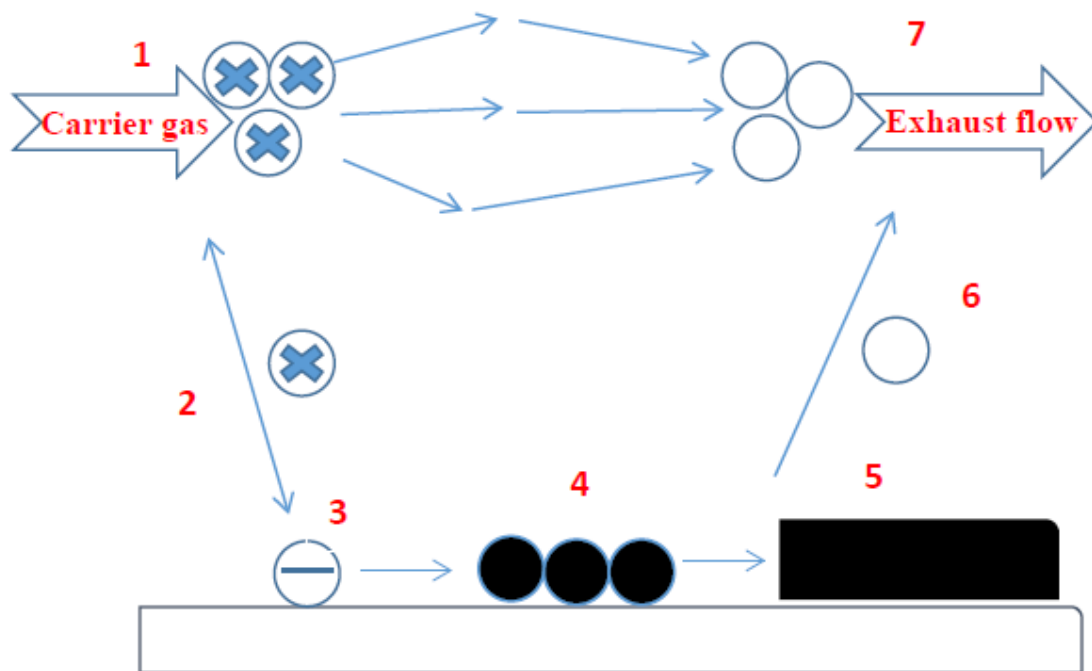
ρ : Η πυκνότητα του ρευστού

μ : Το δυναμικό ιξώδες του

u : Η μέση ταχύτητα της ροής

L : Ένα χαρακτηριστικό μήκος της ροής, όπου συνδέεται στενά με το οριακό στρώμα

Το οριακό στρώμα ορίζεται ως η λεπτή μεμβράνη υγρού που σχηματίζεται στην επιφάνεια ενός στερεού σώματος που κινείται μέσω ενός ιξώδους υγρού. Καθώς ο αριθμός Reynolds αυξάνεται, το οριακό στρώμα γίνεται λεπτότερο, επηρεάζοντας έτσι τη μαζική μεταφορά του συστήματος [13].



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στην εναπόθεση των χημικών ατμών

- 1) Τα πρόδρομα αντιδρώντα αέρια εισάγονται στον θάλαμο εναπόθεσης μέσω σωληνώσεων εξαναγκασμένης ροής.
- 2) Έπειτα γίνεται μαζική μεταφορά των αντιδρώντων αερίων από την Κύρια Περιοχή προς το υπόστρωμα μέσω του οριακού στρώματος (Boundary Layer)
- 3) Ακολουθεί η απορρόφηση των αντιδρώντων αερίων επάνω στο θερμαινόμενο υπόστρωμα.
- 4) Υλοποιείται χημική αντίδραση επάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος
- 5) Τα άτομα διαχέονται στην επιφάνεια του υποστρώματος στα σημεία της επιφάνειας, στα οποία ξεκινάει η ανάπτυξή τους.
- 6) Δημιουργία αέριων υποπροϊόντων από τις χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του υποστρώματος
- 7) Αφαίρεση των αέριων υποπροϊόντων μέσω του οριακού στρώματος και προς στον απαγωγό αερίων.

2.3 Σχεδιασμός και λειτουργία CVD

Ανεξάρτητα του είδους του CVD που χρειαζόμαστε, απαιτούνται τα ακόλουθα βασικά στοιχεία να είναι παρόντα στο σύστημα ενός CVD:

- 1) Αντιδραστήριο υλικό (precursor) και αέριο "μεταφορέα" (carrier gas delivery system)
- 2) Θάλαμος αντιδράσεων
- 3) Σύστημα εξάτμισης

2.3.1 Αντιδραστήριο υλικό και σύστημα μεταφοράς αερίου

Η επιλογή των αντιδραστηρίων (precursors) είναι πολύ σημαντική, καθώς είναι το πρώτο βήμα στο σχεδιασμό των πειραμάτων του CVD. Υπάρχουν διαφορετικά κριτήρια που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή ενός αντιδραστηρίου.

Ένα καλό αντιδραστήριο, έχει χαμηλή θερμοκρασία εξάτμισης και καλή πτητικότητα, δεδομένου ότι αυτό θα επιτρέπει την εύκολη εξάτμιση και μεταφορά του αντιδραστηρίου αν είναι σε υγρή ή στέρεη μορφή και θα αποτρέψει την προσκόλληση στα τοιχώματα των σωληνώσεων, ενώ μεταφέρεται στον θάλαμο αντιδράσεων.

Η σταθερότητα των αντιδραστηρίων είναι ένας άλλος παράγοντας ο οποίος θα πρέπει να ληφθεί υπόψη, καθώς είναι ζωτικής σημασίας για το πρόδρομο υλικό να φθάσει στον θάλαμο αντίδρασης, χωρίς να υποβληθεί σε οποιεσδήποτε παράπλευρες χημικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της μεταφοράς του.

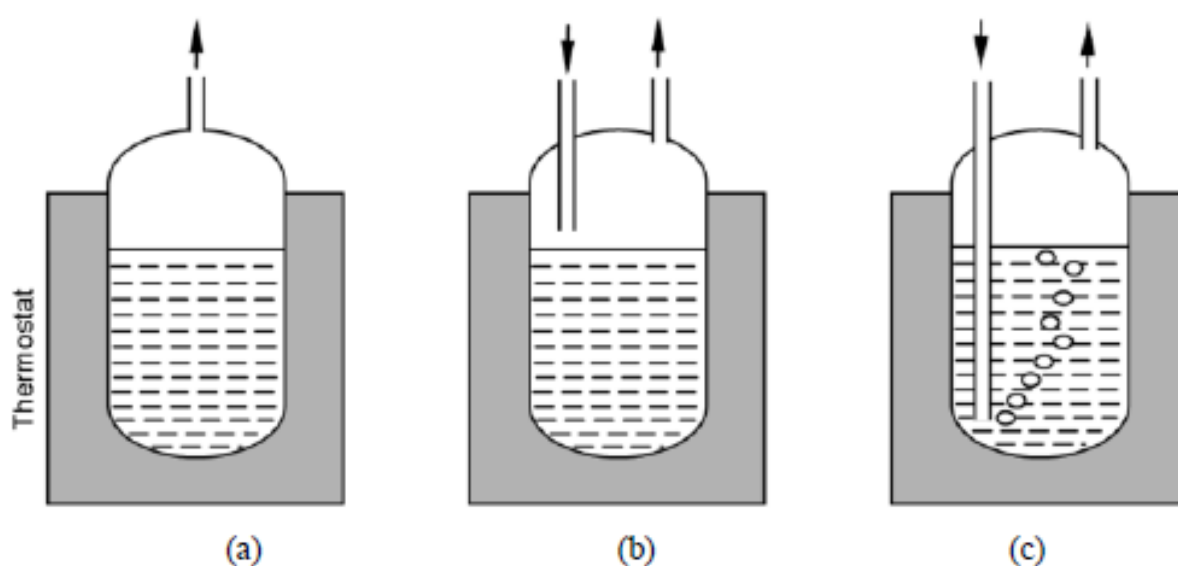
Η τοξικότητα των πρόδρομων υλικών είναι επίσης σημαντική, όταν είναι δυνατόν να επιτευχθεί κλιμάκωση της διαδικασίας σε βιομηχανικό επίπεδο, καθώς δεν είναι επιθυμητό να χρησιμοποιηθούν τοξικά και ρυπογόνα χημικά, λόγω του φόβου για θέματα υγείας και ασφάλειας. Επίσης, το κόστος ενός αντιδραστηρίου μπορεί να είναι άλλο ένα πρόβλημα όταν χρειάζεται να φτιαχτούν μεγάλες παρτίδες υλικών σε βιομηχανικό επίπεδο.

Ένα σύστημα μεταφοράς πρόδρομων υλικών φαίνεται στο Σχήμα 2.3, το οποίο είναι το κλειδί για να διασφαλιστεί η αποτελεσματική διανομή των αντιδραστηρίων ουσιών και να αποφευχθεί η συμπίκνωση ή οι παράπλευρες αντιδράσεις.

Συνήθως το σύστημα μεταφοράς των αντιδραστήριων αποτελείται από πολλά πράγματα. Πρώτα απ' όλα, μια πηγή αερίου φορέα (carrier gas delivery system), που είναι συνήθως ένα αδρανές αέριο, όπως το άζωτο (N_2) ή το αργό (Ar) που θα εξασφαλίσει ότι δεν θα υπάρξει δευτερογενής αντίδραση με το αντιδραστήριο.

Δεύτερον, μεγάλη σημασία έχει η σωστή επιλογή ενός μη αντιδραστικού υλικού που θα χρησιμοποιηθεί για τις σωληνώσεις του CVD, το οποίο είναι συνήθως ανοξείδωτος χάλυβας. Ακόμη, απαιτείται ένας ελεγκτής ροής της μάζας για τον έλεγχο της ροής του αερίου στο σύστημα.

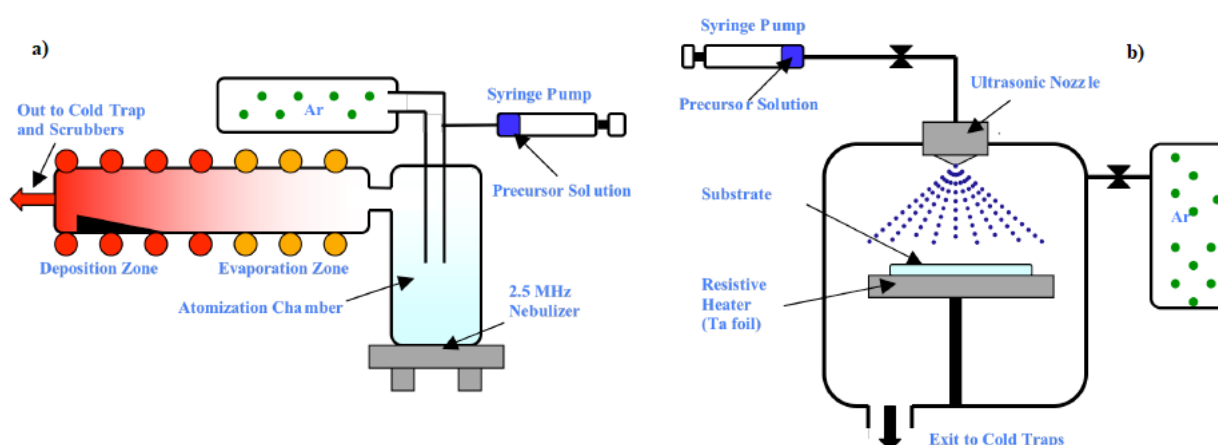
Επιπρόσθετα, το δοχείο του αντιδραστήριου είναι τυπικά με τη μορφή ενός bubbler, όπου περιέχει υγρό ή στερεό αντιδραστήριο, το οποίο μπορεί να θερμανθεί για να επιτραπεί η εξάτμιση του. Αυτό το σφραγισμένο δοχείο συνδέεται με την παροχή του αερίου και επιτρέπει στο αέριο μεταφοράς να μεταφέρει το αντιδραστήριο στο θάλαμο αντίδρασης.



Σχήμα 2.3: Διαφορετικοί τύποι μεταφοράς υγρών αντιδραστήριων: a) Άμεση εξάτμιση, b) Μεταφορά μέσω του αδρανούς αερίου, c) Μέθοδος φυσαλίδων [21]

2.3.2 Θάλαμος Αντιδράσεων

Υπάρχουν δύο τύποι αντιδραστήρων στα CVD: ένας αντιδραστήρας θερμού τοιχώματος και ένας αντιδραστήρας ψυχρού τοιχώματος όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4. Οι αντιδραστήρες αυτοί μπορούν να έχουν διάφορα γεωμετρικά σχήματα, όπως να είναι οριζόντιοι, κάθετοι, ημικυκλικοί, τύπου βαρελιού και πολλαπλών δισκίων, και όλοι αυτοί οι τύποι έχουν ευρεία χρήση όπως μπορούμε να τους δούμε και στο Σχήμα 2.5.

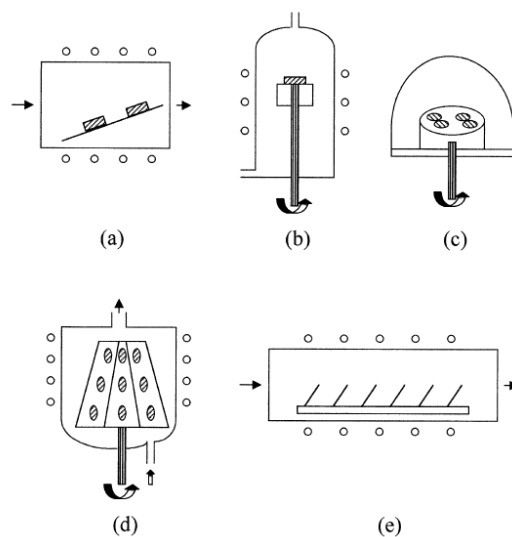


Σχήμα 2.4: Παράδειγμα δύο τύπων αντιδραστήρων CVD ατμοσφαιρικής πίεσης: α) Οριζόντιος αντιδραστήρας θερμού τοιχώματος β) Κατακόρυφος αντιδραστήρας ψυχρού τοιχώματος

Όλοι αυτοί οι τύποι των θαλάμων αντιδράσεων έχουν κοινά δομικά χαρακτηριστικά, όπως ένα σύστημα κλειδώματος των υποστρωμάτων για να επιτρέπει τη μεταφορά και την απομόνωση των υποστρωμάτων από την ατμόσφαιρα, μια βάση για τα εν λόγω υποστρώματα και ένα σύστημα θέρμανσης για τη θέρμανση είτε των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα, της βάσεως του υποστρώματος ή και το υπόστρωμα το ίδιο.

Η διαφορά μεταξύ των αντιδραστήρων θερμού και ψυχρού τοιχώματος είναι στον τρόπο που θερμαίνεται το υπόστρωμα. Ένας αντιδραστήρας θερμού τοιχώματος χρησιμοποιεί έμμεση θέρμανση του υποστρώματος μέσω ενός κλιβάνου. Αυτό επιτρέπει μια ομοιόμορφη και ακριβής συντήρηση της θερμοκρασίας στο θάλαμο, αν και πάσχει από την επικάλυψη ουσιών του εσωτερικού του αντιδραστήρα, η οποία μπορεί να εμποδίσει τη μελλοντική εναπόθεση και να προκαλέσει αποτελέσματα χαμηλότερης ποιότητας δείγματα.

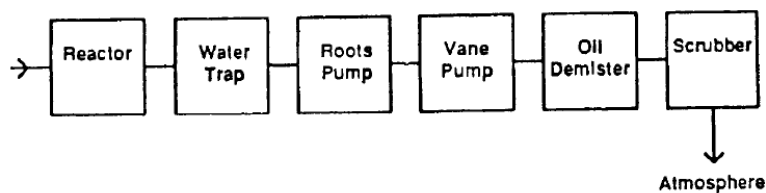
Ένας αντιδραστήρας ψυχρού τοιχώματος χρησιμοποιεί άμεση θέρμανση του υποστρώματος, το οποίο απομακρύνει το πρόβλημα της εναπόθεσης στα τοιχώματα του θαλάμου αντιδράσεων και επιτρέπει μια πιο ελεγχόμενη ανάπτυξη, αν και μερικές φορές μπορεί να πάσχει από ανομοιογενή επικάλυψη, λόγω της διαβαθμισμένης συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών.



Σχήμα 2.5: Σχήματα θαλάμων αντιδράσεων CVD: α) Οριζόντιος, β) Κάθετος, γ) Ημικυκλικός, δ) Τύπου βαρελιού, ε) Πολλαπλών δισκίων [23]

2.3.3 Σύστημα Εξάτμισης

Ένα σύστημα εξάτμισης είναι αναγκαίο, εάν το σύστημα CVD που έχουμε, χρησιμοποιεί αντιδραστήρια που είναι πολύ τοξικά ή πολύ ακριβά. Ένα αποτελεσματικό σύστημα φίλτρου είναι απαραίτητο όταν αντιμετωπίζουμε τοξικά, δηλητηριώδη ή διαβρωτικά πρόδρομα υλικά τα οποία δεν μπορούν απλώς να εκτοξευθούν στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 2.6: Σχέδιο του συστήματος εξάτμισης

2.4 Κατηγορίες μεθόδων CVD

Το CVD διαφέρει από το PVD, επειδή η εναπόθεση του λεπτού φιλμ πραγματοποιείται μέσω της χημικής αντίδρασης δύο αντιδραστηρίων, και όχι με φυσικές μεθόδους, όπως ο θρυμματισμός, η φυσική εξάτμιση ή η εξάχνωση. Ως αποτέλεσμα, το CVD έχει ορισμένα πλεονεκτήματα:

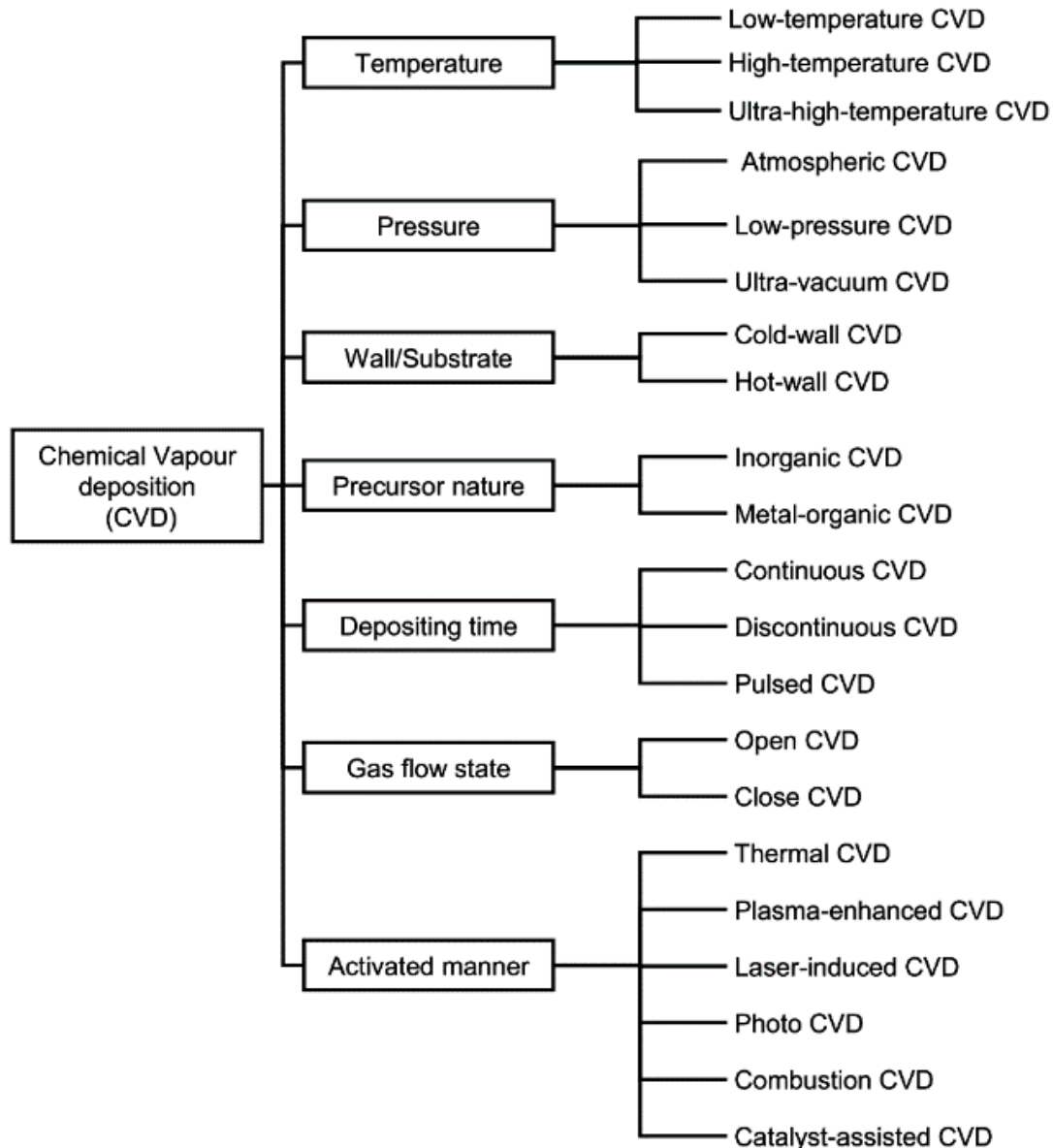
- Πρόκειται για μια διαδικασία που εξασφαλίζει ομοιόμορφο πάχος επικάλυψης.
- Εκτεταμένη ποικιλία πρόδρομων υλικών για επιλογή, όπως αλογονίδια, υδρίδια, οργανομεταλλικά, νιτρίδια, οξειδία, σουλφίδια.
- Η εναπόθεση υλικών μπορεί να γίνει σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από τις θερμοκρασίες τήξης τους.
- Η στοιχειομετρία, η μορφολογία της επιφανείας, η κρυσταλλική δομή και ο προσανατολισμός των δειγμάτων μπορούν να ελεγχθούν.
- Ο ρυθμός εναπόθεσης μπορεί εύκολα να ρυθμιστεί μέσω του ελέγχου της διαδικασίας.

Ωστόσο, υπάρχουν και ορισμένα μειονεκτήματα που σχετίζονται με το CVD:

- Το CVD μπορεί να χρησιμοποιεί πρόδρομα υλικά, όπου μπορούν να είναι τοξικά και επικίνδυνα για την υγεία.
- Τα πρόδρομα υλικά μπορεί να είναι ακριβά.
- Μπορεί να είναι δύσκολο να ελεγχθεί και να τελειοποιηθεί η διαδικασία, ώστε να αποκτηθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα στο δείγμα [21].

Συνεπώς, οι διεργασίες του CVD συνεχίζονται να εξετάζονται και να αναπτύσσονται έτσι ώστε να παρέχουν λύση στα προβλήματα αυτά. Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ακρωνυμίων που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν συγκεκριμένες παραλλαγές του CVD, όπως:

- Εναπόθεση χημικών ατμών ενισχυμένη με πλάσμα (PECVD)
- Εναπόθεση χημικών ατμών χαμηλής πίεσεως (LPCVD)
- Εναπόθεση χημικών ατμών με υποβοήθηση αερολύματος (AACVD).
- Εναπόθεση χημικών ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD)



Σχήμα 2.7: Ταξινόμηση των μεθόδων CVD [21]

Για παράδειγμα, το LPCVD χρησιμοποιείται όταν απαιτείται καλύτερη ομοιογένεια του φιλμ ενός δείγματος, ενώ το PECVD χρησιμοποιείται όταν απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες. Κάθε μια από αυτές τις μεθόδους είναι μοναδική και είναι σημαντική για διαφορετικές εφαρμογές που βασίζονται στους διάφορους παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η πίεση. Στην συγκεκριμένη εργασία θα ασχοληθούμε με ένα συγκεκριμένο τύπο CVD, αυτό της εναπόθεσης χημικών ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD).

2.5 Χημική εναπόθεση ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD)

Η χημική εναπόθεση ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD), είναι μια πολύ απλή διαδικασία εναπόθεσης, εφόσον απαιτείται μόνο ένας φούρνος και ένα σύστημα μίξης και ελέγχου ροής των αερίων. Σε ένα τέτοιο σύστημα, ο θάλαμος βρίσκεται σε ατμοσφαιρική πίεση και για να διευκολυνθεί η μεταφορά του αντιδραστηρίου στον θάλαμο εναπόθεσης θα πρέπει το αντιδραστήριο να έχει υψηλή τάση ατμών και για αυτό το λόγο χρειάζεται να χρησιμοποιηθούν αντιδραστήρια στερεά με χαμηλό σημείο τήξης ή πτητικών υγρών. Η μεταφορά των ατμών γίνεται με θερμαινόμενο αδρανές αέριο μεταφοράς και η θερμοκρασία του υποστρώματος στο οποίο θα γίνει η εναπόθεση πρέπει να είναι σχετικά υψηλή.

Πλεονεκτήματα της χημικής εναπόθεσης ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση:

- Απλότητα.
- Ταχύτητα εναπόθεσης.
- Υψηλή παραγωγικότητα.
- Μέτρια ποιότητα των παραγόμενων υμενίων.
- Χαμηλό κόστος.

Μειονεκτήματα της χημικής εναπόθεσης ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση:

- Είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στην οξείδωση, λόγω της αυξημένης πυκνότητας και διαμονής του αερίου.
- Χαμηλή ομοιομορφία της επιφάνειας του δείγματος.
- Ο ρυθμός ανάπτυξης ελέγχεται κυρίως από τη θερμοκρασία του bubbler.
- Χαμηλή επαναληψιμότητα των δειγμάτων.

Από τις μελέτες που έχουν γίνει ως τώρα φαίνεται ότι οι ιδιότητες του φιλμ που εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα είναι στενά συνδεδεμένες με τις παραμέτρους της εναπόθεσης. Έχει φανεί ότι η μορφολογία και το πάχος του φιλμ μπορεί να παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση του υλικού και στις ιδιότητές του. Στη συνέχεια της εργασίας θα γίνει προσπάθεια να δειχθεί πόσο αλλάζουν τα αποτελέσματα και ιδιότητες της επίστρωσης αλλάζοντας τις συνθήκες εναπόθεσης όπως είναι ο χρόνος, η θερμοκρασία, το υπόστρωμα, η ποσότητα του αντιδραστηρίου που βρίσκεται μέσα στον θάλαμο, τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες των αερίων που φτάνουν στον αντιδραστήρα.

Κεφάλαιο 3 : Τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων της συγκεκριμένης εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως αυτές θα περιγραφούν αναλυτικά στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου. Για τον δομικό χαρακτηρισμό και τη ταυτοποίηση του πεντοξειδίου του βαναδίου χρησιμοποιήθηκε η περίθλαση ακτίνων X (XRD) και η φασματοσκοπία Raman. Για την αξιολόγηση των ηλεκτροχρωμικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οπτικές μετρήσεις διαπερατότητας UV-VIS. Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων ήταν απαραίτητος για την αξιολόγηση τους, σε σχέση με βασικά χαρακτηριστικά, με στόχο στην συνέχεια να γίνει συσχέτιση τους, με την ηλεκτροχρωμικότητα και να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την συμπεριφορά τους.

3.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η ανακάλυψη των ακτίνων X έγινε από τον Wilhelm Röntgen το 1895, και άλλαξε τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η ανάλυση σε πολλούς τομείς της σύγχρονης ζωής, από την ιατρική έως τη χημεία, οπότε καταλαβαίνουμε την τεράστια σημασία που έχουν στις μέρες μας.

Στη χημεία στερεάς κατάστασης και των υλικών, οι ακτίνες X έχουν επιτρέψει στους επιστήμονες να χρησιμοποιούν μια μέθοδο για τον χαρακτηρισμό των κρυσταλλικών υλικών και τον προσδιορισμό της δομής τους [24].

Έχει γίνει γνωστό από πολύ νωρίς ότι η ακτινοβολία μπορεί να υποστεί περίθλαση, εάν είναι διασκορπισμένη συνεκτικά από μια περιοδική σειρά αντικειμένων. Ο Max von Laue, ένας διάσημος Γερμανός φυσικός, ήταν ο πρώτος που αναφέρθηκε στη περίθλαση των ακτίνων X.

Λίγο αργότερα το 1913 ο William Henry Bragg και ο γιος του William Lawrence Bragg ανέπτυξαν αυτό που σήμερα είναι γνωστό ως νόμος του Braggs, ο οποίος εξηγεί γιατί η διάσπαση των κρυστάλλων φαίνεται να αντικατοπτρίζουν τις ακτίνες X σε συγκεκριμένες γωνίες πρόσπτωσης.

Οι ακτίνες περνούν ως επί το πλείστον ή αντανακλώνται από ένα δείγμα, αλλά κάποιες φορές οι δέσμες αντανακλώνται στη φάση από δύο επίπεδα στα οποία (όπως υπαγορεύει ο νόμος του Snell) η γωνία πρόσπτωσης είναι ίδια με τη γωνία ανάκλασης.

Ενώ βρίσκεται σε φάση το κύμα στο δεύτερο επίπεδο θα πρέπει να ταξιδεύει σε μια απόσταση η οποία είναι ABC παραπάνω από το άνω επίπεδο και παρομοίως για το τρίτο επίπεδο όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Ως εκ τούτου, και η φάση των κυμάτων στο δεύτερο και το τρίτο επίπεδο τους θα καθυστερήσει σε σχέση με την πρώτη, προκαλώντας παρεμβολές. Για να συμβεί εποικοδομητική παρεμβολή, η απόσταση ABC θα πρέπει να είναι ίση με ένα μήκος κύματος (λ) και συνεπώς η απόσταση DEF θα είναι ίση με (2λ). Αυτό με τη σειρά του επιτρέπει να εμφανιστούν όλες οι αντανakλάσεις στη φάση και να είναι ορατές ως διάθλαση [25]. Αυτό περιγράφεται από το νόμο του Bragg παρακάτω [26]:

$$n * \lambda = 2 * d * \sin\theta \text{ (Εξ. 3.1)}$$

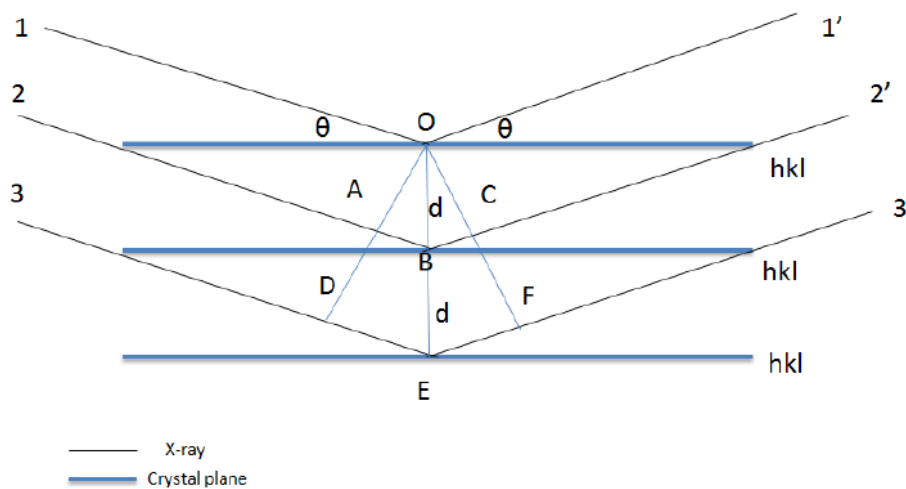
Όπου:

n : είναι ένας ακέραιος αριθμός

λ : είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης των ακτίνων X

d : είναι η απόσταση μεταξύ των ατομικών στρωμάτων σε ένα κρύσταλλο

θ : είναι η γωνία πρόσπτωσης



Σχήμα 3.1: Απεικόνιση της εξίσωσης του Bragg

Επίσης, με τη βοήθεια της εξίσωσης του Scherrer παρακάτω, μπορεί να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος κρυστάλλων των δειγμάτων.

$$D = \frac{\kappa * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (\text{Εξ. 3.2})$$

Όπου:

D: η διάμετρος του κρυσταλλίτη σε nm

κ: η σταθερά Scherrer που είναι περίπου 0,9

λ: το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (0,15406 nm)

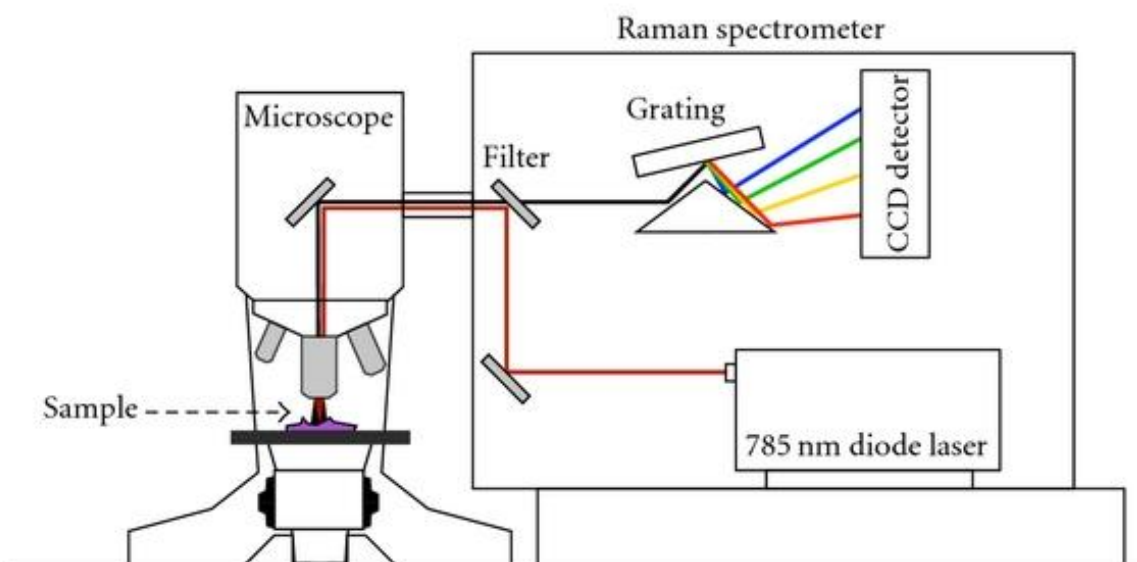
β: το πλάτος της κορυφής στο μισό του ύψους της (σε rad) [FWHM - Full Width at Half Maximum]

cosθ: το συνημίτονο της συγκεκριμένης γωνίας περίθλασης

3.2 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για το δομικό χαρακτηρισμό σε ατομικό επίπεδο ενός υλικού που χρησιμοποιεί την αρχή της αλληλεπίδρασης του φωτός και της ύλης.

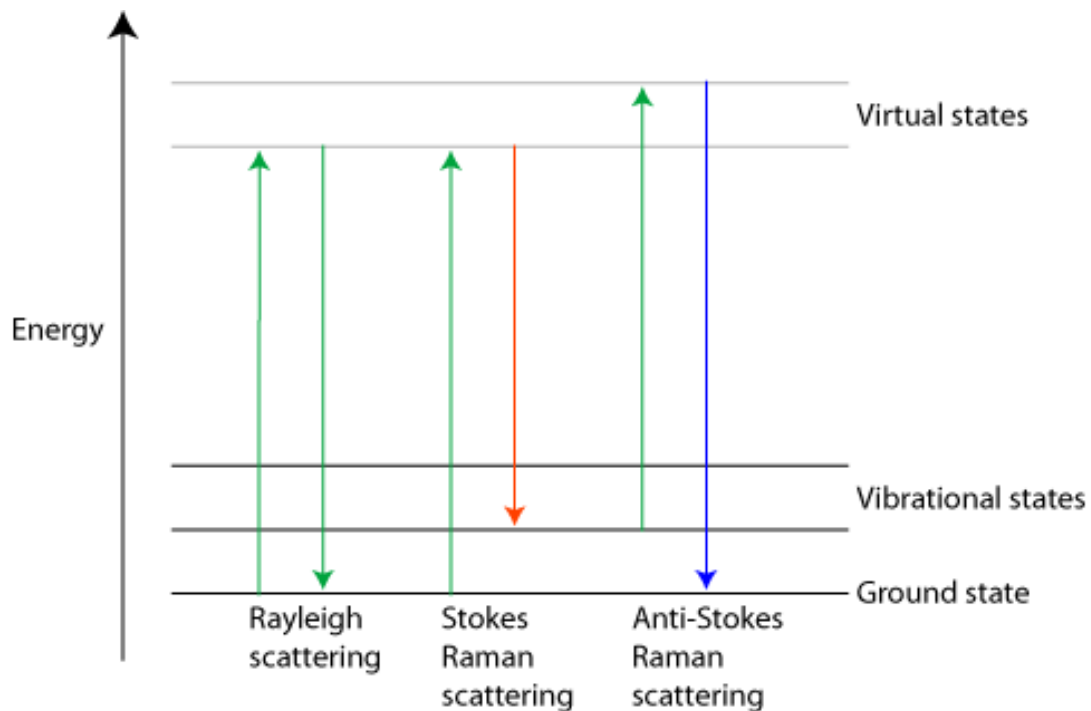
Σύμφωνα με το φαινόμενο της σκέδασης Raman, εάν ένα υλικό (στερεό, υγρό, αέριο, άμορφο, μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό) ακτινοβοληθεί με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μιας συχνότητας, δηλαδή ένα μόνο χρώμα από το ορατό φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, τότε η διαχεόμενη ακτινοβολία σκεδάζεται σε διαφορετικές διευθύνσεις από αυτή της προσπίπτουσας μονωχρωματικής ακτινοβολίας, και έτσι εκτός από την συχνότητα της σκέδασης Rayleigh, εμπεριέχει και καινούργιες φασματικές περιοχές.



Σχήμα 3.2: Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman

Αναλυτικότερα, φωτόνια από μια πηγή φωτός (συνήθως από λέιζερ ορατού φάσματος) έρχονται σε επαφή με ένα μόριο με τη πιθανότητα είτε της απορρόφησης, είτε της σκέδασης. Για να υπάρξει απορρόφηση απαιτούνται αρκετές συνθήκες. Το προσπίπτον φωτόνιο πρέπει να έχει ενέργεια ίση με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των καταστάσεων της βάσης και της διέγερσης του μορίου, αλλά και πρέπει να γίνει αλλαγή της διπολικής ροπής κατά τη διάρκεια της μετάβασης μεταξύ των δύο καταστάσεων. Εάν δεν πληρούνται αυτές οι συνθήκες, το φωτόνιο θα σκεδαστεί.

Υπάρχουν πολλοί τύποι σκέδασης που μπορούν να συμβούν. Εάν ένα φωτόνιο σκεδαστεί ελαστικά με τρόπο τέτοιο, έτσι ώστε οι ενέργειες του φωτονίου και του μορίου να είναι ίδιες, θεωρούμαι ότι έχουμε σκέδαση Rayleigh. Αν αυτό δεν συμβεί και προκύψει μοριακή δόνηση, αυτό θα οδηγήσει σε μεταφορά ενέργειας μεταξύ του φωτονίου και του μορίου που με τη σειρά του σημαίνει ότι οι ενέργειες των δύο δεν θα είναι πλέον ίδιες. Αυτό οδηγεί σε ανελαστική σκέδαση που είναι επίσης γνωστή ως σκέδαση Raman. Υπάρχουν δύο τύποι σκέδασης Raman γνωστών και ως Stokes και Anti-Stokes. Και οι δύο περιλαμβάνουν τη μεταφορά ενέργειας και διέγερσης σε μια εικονική κατάσταση, η οποία έχει χαμηλότερη ενέργεια από μια πραγματική ηλεκτρονική μετάβαση. Οι δύο τύποι σκέδασης διαφέρουν ως προς το αν η ενέργεια χάνεται ή κερδίζεται σε σχέση με το προσπίπτον φωτόνιο. Στην περίπτωση της σκέδασης της ζώνης Stokes, η ενέργεια μεταφέρεται από το προσπίπτον φωτόνιο στο μόριο και κατά συνέπεια το φωτόνιο θα είναι χαμηλότερης ενέργειας και θα έχει μεγαλύτερο μήκος κύματος. Στην περίπτωση της σκέδασης της ζώνης Anti-Stokes, η ενέργεια μεταφέρεται από το μόριο στο φωτόνιο και επομένως θα είναι μεγαλύτερης ενέργειας.



Σχήμα 3.3: Διάγραμμα ενεργειακού επιπέδου που απεικονίζει τις σκεδάσεις Rayleigh, Stokes και Anti-Stokes στη φασματοσκοπία Raman [27]

3.3 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι χαρακτηρισμού

Η ανάλυση των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων διαφόρων υλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί με πολλούς τρόπους, αλλά εμείς θα αναφερθούμε σε δύο από αυτούς στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις χωρίζονται σε 3 βασικές κατηγορίες:

- 1) Βολταμετρία: το ρεύμα καταγράφεται ενώ η τάση αλλάζει με σταθερό ρυθμό.
- 2) Αμπερομετρία: καταγράφεται το ρεύμα του συστήματος συναρτήσει του χρόνου.
- 3) Ποτενσιομετρία: καταγράφεται η διαφορά δυναμικού των ηλεκτροδίων.

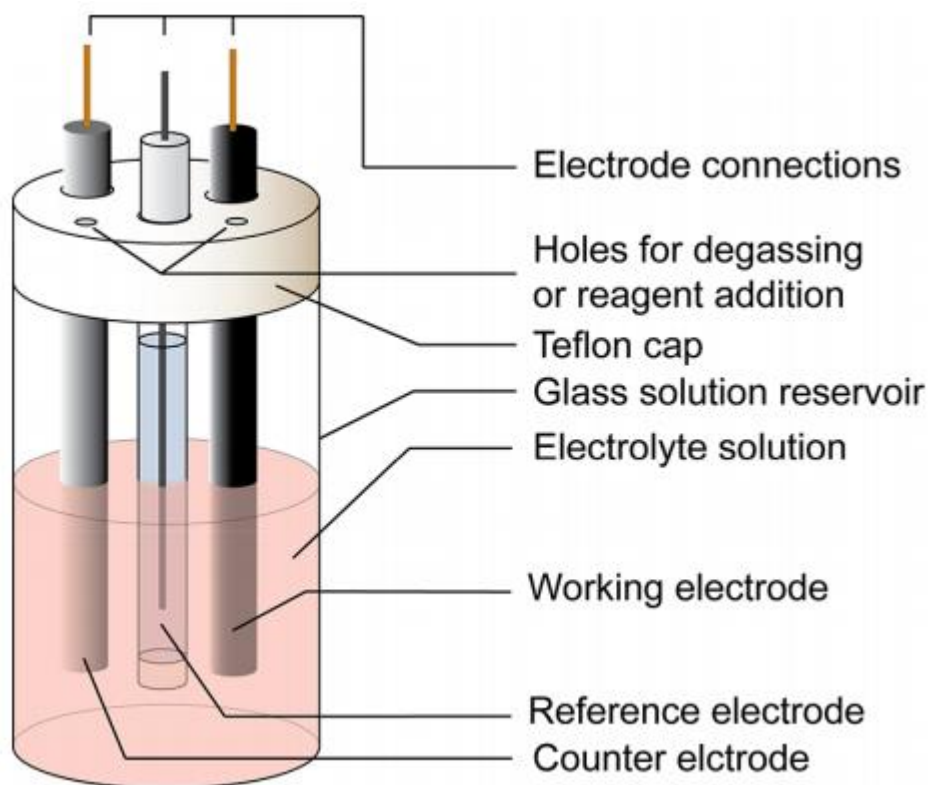
Στην περίπτωση της ποτενσιομετρικής μέτρησης το ρεύμα είναι πολύ χαμηλό, και μια αντίδραση μεταξύ ενός ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτρολύτη λαμβάνει χώρα και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς θα έχει σταθερό δυναμικό. Στην περίπτωση του τελευταίου, ένα δυναμικό που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας σαρώνεται με σταθερό ρυθμό σάρωσης και το ρεύμα μετριέται ως συνάρτηση του δυναμικού - αυτό είναι γνωστό ως βολταμετρία.

3.3.1 Κυκλική Βολταμετρία (CV)

Το πρώτο από τα δεξιά από τα τρία ηλεκτρόδια (βλ. Σχήμα 3.4) είναι το προς μέτρηση υλικό το οποίο ονομάζεται ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) και έρχεται σε άμεση επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτρόδιο αυτό συνδέεται με ένα εξωτερικό κύκλωμα και είναι αυτό που ελέγχει την ροή του ρεύματος. Ο ηλεκτρολύτης είναι LiClO_4 διαλυμένο σε propylene carbonate. Στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αυτού λαμβάνουν χώρα τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα (αναγωγή και οξείδωση) προς μελέτη.

Το δεύτερο λειτουργικό ηλεκτρόδιο είναι το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode). Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυτού είναι γνωστό και σταθερό, ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ως αναφορά για να μετρηθούν τα δυναμικά των άλλων ηλεκτροδίων που βρίσκονται στο cell. Στη δική μας περίπτωση χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο αργύρου (Ag) / χλωριούχου αργύρου (AgCl).

Τέλος το τρίτο ηλεκτρόδιο είναι το ηλεκτρόδιο μέτρησης (counter electrode), το οποίο χρησιμοποιείται ως πηγή ηλεκτρονίων, έτσι ώστε το ρεύμα να μπορεί να περνά από το εξωτερικό κύκλωμα, στο cell. Στην περίπτωση μας το ηλεκτρόδιο αυτό είναι από πλατίνα (Pt). Εφαρμόζοντας συγκεκριμένη τάση στο ηλεκτρόδιο εργασίας, ξεκινάει η ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτρολύτη. Το ρεύμα που παρατηρούμε στο ηλεκτρόδιο, θα περάσει μέσα από το ηλεκτρόδιο μέτρησης για ισορροπία. Στο ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν θα περάσει καθόλου ρεύμα.



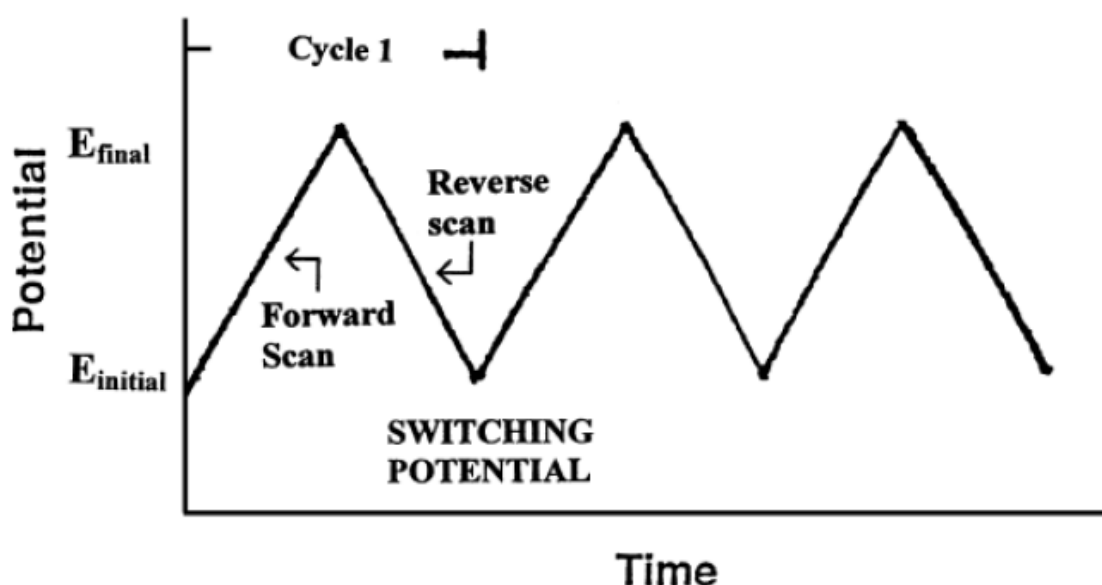
Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου στο πείραμα της κυκλικής βολταμετρίας

Τα βολταμετρικά πειράματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη λήψη πληροφοριών σχετικά με τις συγκεντρώσεις, τις οξειδοαναγωγικές δυνατότητες, τις σταθερές ισορροπίας και τις σταθερές ρυθμού σε συστήματα όπου λαμβάνει μέρος μια χημική οξειδοαναγωγή [28].

Η κυκλική βολταμετρία ως τεχνική ανάλυσης, αναφέρθηκε για πρώτη φορά σε μια δημοσίευση του Randles το 1947 [29]. Στη κυκλική βολταμετρία μια γραμμική τάση σαρώνεται σε ένα μέγιστο και ένα ελάχιστο όριο τάσης διαμέσου ενός ηλεκτροδίου εργασίας με ένα συγκεκριμένο γνωστό ρυθμό, δημιουργώντας μια τριγωνική δυναμική κυματομορφή όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.5, μόλις επιτευχθεί ένα μέγιστο όριο τάσης (Σάρωση προς τα εμπρός), αντιστρέφεται και σαρώνεται στο ελάχιστο όριο τάσης (Αντίστροφη σάρωση). Αυτό γίνεται ενώ ο ποτενσιοστάτης μετρά το ρεύμα του ηλεκτροδίου που προκύπτει από το εφαρμοζόμενο δυναμικό.

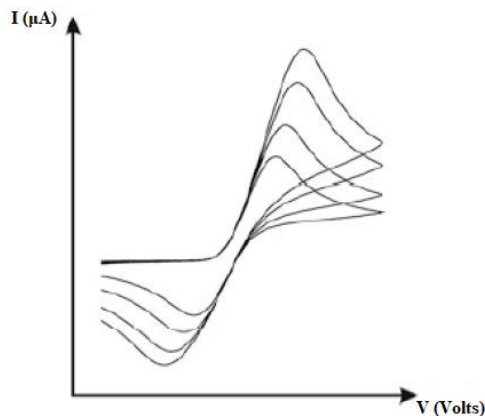
Στη συνέχεια δημιουργείται ένα γράφημα, όπου στον άξονα Y βρίσκεται το ρεύμα σε (microAmperes) και στον άξονα X βρίσκεται η τάση σε (Volts), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.6, όπου μπορεί επίσης να επηρεάσει την αναστρεψιμότητα / μη αναστρεψιμότητα της αντίδρασης οξειδοαναγωγής [30].



Σχήμα 3.5: Δυναμική κυματομορφή κυκλικής βολταμετρίας [31]

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν μπορεί να είναι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και μπορεί να είναι αναστρέψιμες ή μη αναστρέψιμες. Ο σχηματισμός των μη αναστρέψιμων φάσεων συνοδεύονται από απώλεια ρεύματος και οδηγεί το ηλεκτρόδιο εργασίας να μην είναι πλέον χρησιμοποιήσιμο.

Επίσης, το ρεύμα θα ποικίλει με τη μεταβλητή σάρωση όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6, το οποίο μπορεί επίσης να επηρεάσει την αναστρεψιμότητα / μη αναστρεψιμότητα της αντίδρασης οξειδοαναγωγής [32].



Σχήμα 3.6: Παράδειγμα επίδρασης διαφορετικών ρυθμών σάρωσης στη βολταμετρία [30]

3.3.2 Χρονοαμπερομετρία (CA)

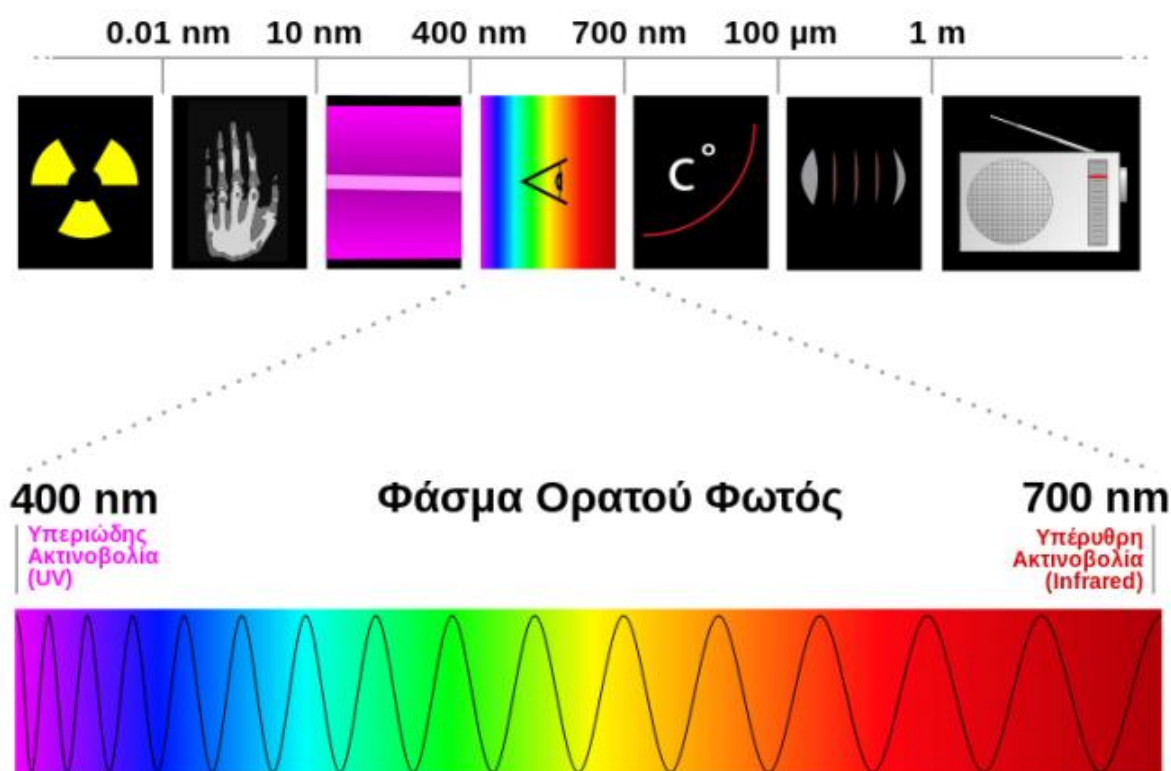
Η χρονοαμπερομετρία είναι μια ηλεκτροχημική τεχνική σύμφωνα με την οποία το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας μεταβάλλεται βηματικά και το φαρανταϊκό ρεύμα (faradaic current) του ηλεκτροδίου καταγράφεται σαν συνάρτηση του χρόνου. Αυτή η μέθοδος, παράγει υψηλά ρεύματα φόρτισης, τα οποία φθίνουν εκθετικά με το χρόνο, όπως κάθε RC κύκλωμα. Η εξάρτηση από τον χρόνο του ρυθμού της αντίδρασης μπορεί να αποκαλύψει φαινόμενα όπως η αδρανοποίηση (passivation), η συμύκνωση νέων ενεργών επιφανειών (nucleation of new reactive surfaces), ηλεκτροχημικά προωθούμενη διάλυση (electrochemically promoted dissolution), συμπεριφορές λεπτών υμενίων (thin layer behavior) καθώς και άλλα φαινόμενα που μεταφράζονται γενικά ως ετερογενείς αντιδράσεις στερεών (heterogeneous reactions of solids). Μέσω της τεχνικής αυτής υπολογίζουμε 2 χαρακτηριστικά μεγέθη ενός ηλεκτροχρωμικού υλικού και μιας μπαταρίας, τον χρόνο απόκρισης και την πυκνότητα φορτίου.

3.3.3 Ποτενσιομετρία

Η ποτενσιομετρία μετρά παθητικά το δυναμικό του ηλεκτρολύτη μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς (σταθερό δυναμικό) και του ηλεκτροδίου εργασίας (το δυναμικό του αλλάζει ανάλογα με το δείγμα μας). Κατά συνέπεια, η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων δίνει μια εκτίμηση της σύνθεσης του δείγματος. Η συγκεκριμένη μέθοδος μας παρέχει τη δυνατότητα να υπολογίσουμε τη χωρητικότητα φόρτισης και εκφόρτισης σε μια μπαταρία, όπου είναι ένα σημαντικότερο κριτήριο επιλογής της.

3.4 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-VIS)

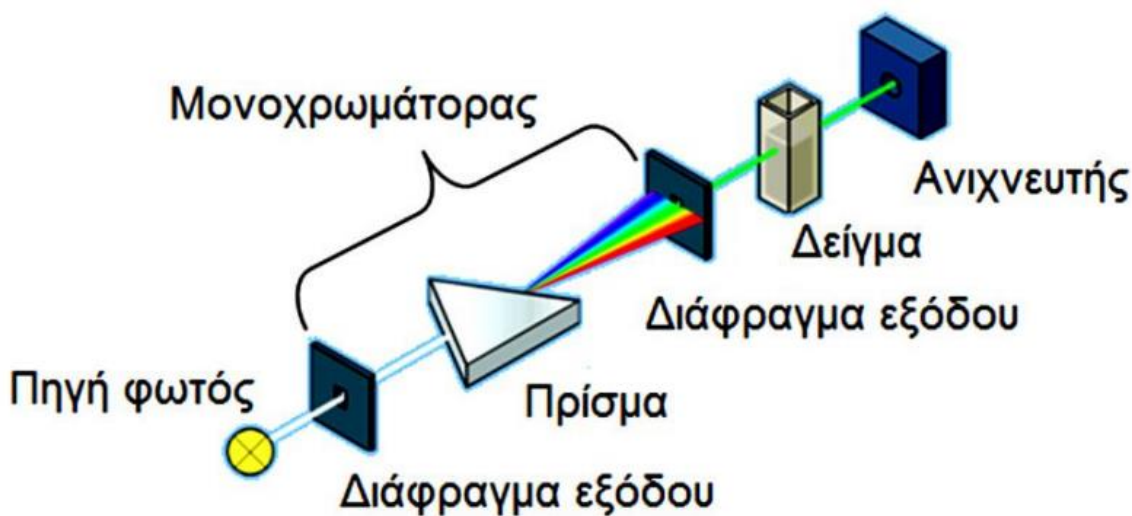
Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού UV-VIS έχει ως βάση τη μονοχρωματική ακτινοβολία που απορροφά το δείγμα στη περιοχή του ορατού και του υπεριώδους φάσματος. Από αυτά τα φάσματα μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες μόνο για τις ομάδες των μορίων, οι οποίες απορροφούν την ακτινοβολία κατά την απορρόφηση του ορατού και του υπεριώδους φάσματος. Ως εκ τούτου, δημιουργούνται ηλεκτρονικές μεταπτώσεις σε μοριακά τροχιακά με υψηλότερη ενέργεια. Με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας UV-VIS μπορούμε να κάνουμε ποσοτική ανάλυση του δείγματος με βάση το νόμο του Lambert-Beer. Ακόμη, μπορεί να πραγματοποιηθεί και ως ένα βαθμό ποιοτική ανάλυση του δείγματος, και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μόριο δεν χαρακτηρίζεται ολοκληρωτικά, αλλά μόνο από κάποιες χρωμοφόρες ομάδες.



Σχήμα 3.7: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα της ακτινοβολίας

Μια βασική διάταξη φασματοφωτομετρίας UV-VIS, αποτελείται από μια πηγή ακτινοβολίας, μια συσκευή επιλογής μήκους κύματος (μονοχρωμάτορας), ένα θάλαμο για τα δείγματα, έναν ανιχνευτή και μια συσκευή απεικόνισης των εξαγόμενων αποτελεσμάτων.

Για την ορατή ακτινοβολία, το νήμα βολφραμίου είναι η συνηθέστερη πηγή ακτινοβολίας, ενώ για την υπεριώδη ακτινοβολία συνήθως χρησιμοποιείται ένας λαμπτήρας δευτερίου. Οι δίοδοι εκπομπής φωτός (LED) μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως πηγές χαμηλού κόστους με φασματικά εύρη ζώνης τυπικά στην περιοχή των 20-30 nm. Για να υπάρχει καλύτερη φασματοφωτομετρική ανάλυση, ως συσκευή επιλογής μήκους κύματος χρησιμοποιείται ένας μονοχρωμάτορας, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τη σάρωση του μήκους κύματος που ενδιαφέρει το χρήστη της διάταξης. Για διατάξεις χαμηλότερου κόστους και χαμηλότερης ανάλυσης, χρησιμοποιούνται ένα ή περισσότερα φίλτρα, αντί του μονοχρωμάτορα. Ο χώρος που τοποθετείται το δείγμα, είναι συνήθως μια κυψελίδα με διατομή 1 cm^2 , κατασκευασμένη από χαλαζία (για την υπεριώδη φασματική περιοχή), γυαλί ή πλαστικό (για την ορατή φασματική περιοχή). Θα πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψη τα χαρακτηριστικά απορρόφησης του διαλύτη που χρησιμοποιείται. Για ανιχνευτής, χρησιμοποιείται ένας σωλήνας φωτοπολλαπλασιαστή που είναι και η πιο κοινή συσκευή ανίχνευσης σε αυτές τις διατάξεις. Επίσης, χρησιμοποιούνται φωτοσωλήνες, και όλο και περισσότερο, φωτοδίοδοι και συστοιχίες διόδων. Τέλος, ένας υπολογιστής που συνδέεται με τον ανιχνευτή και χρησιμοποιείται για την ανάλυση, επεξεργασία και απεικόνιση των δεδομένων.



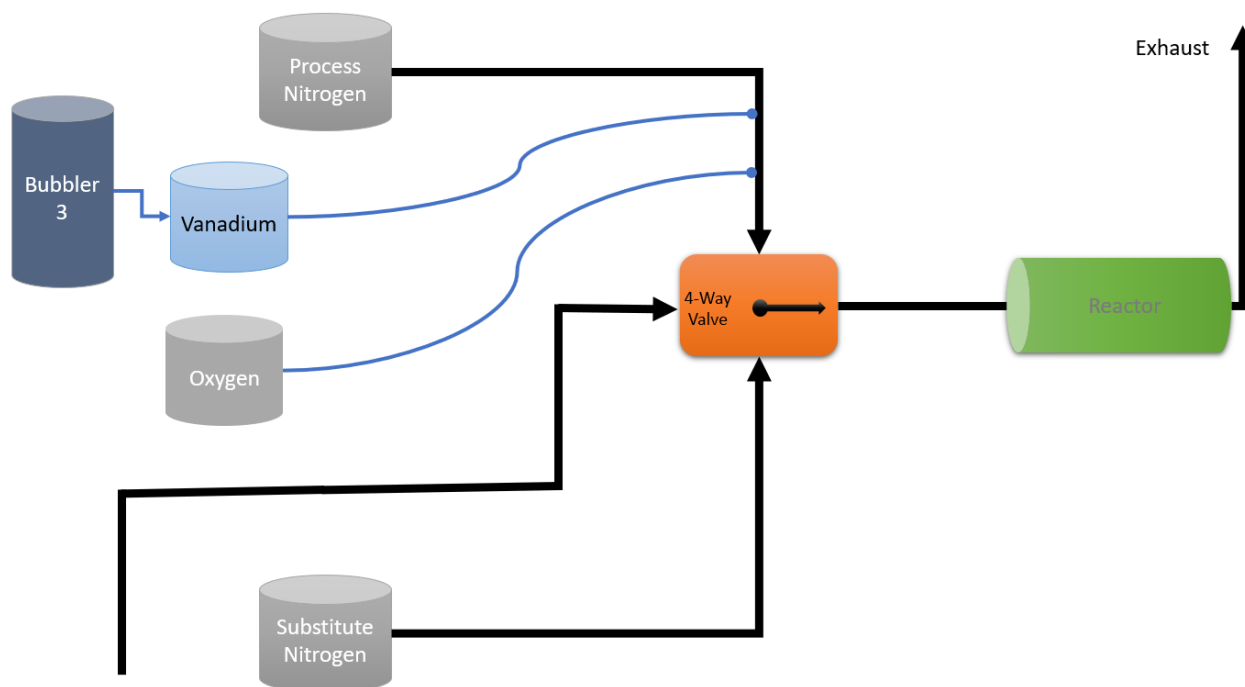
Σχήμα 3.8: Παράδειγμα μιας τυπικής διάταξης φασματοφωτομετρίας

Κεφάλαιο 4 : Εναποθέσεις επιστρώσεων με το σύστημα APCVD

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστεί η διαδικασία της χημικής εναπόθεσης ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD) στο Κέντρο Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου, τα δείγματα που υλοποιήθηκαν σε αυτό το σύστημα και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων.

4.1 Εισαγωγή

Για τη δημιουργία των δειγμάτων έγιναν εναποθέσεις λεπτών υμενίων V_2O_5 , χρησιμοποιώντας τη τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης (APCVD). Το σχηματικό διάγραμμα του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση του πεντοξειδίου του βαναδίου απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1: Σχηματικό διάγραμμα του συστήματος χημικής εναπόθεσης ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD) που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των δειγμάτων

Τα βασικά μέρη του συστήματος APCVD απεικονίζονται στα Σχήματα 4.2 και 4.3 και είναι τα παρακάτω:

- Θάλαμος Bubbler (3) μέσα στον οποίο τοποθετήθηκε το αντιδραστήριο του βαναδίου (Vanadyl(IV)-acetylacetonate 99% (Acros Organics)) προς εξάχνωση.
- Ροόμετρα για τον έλεγχο της ροής Οξυγόνου (O_2) και Αζώτου (N_2) μέσα στον αντιδραστήρα.
- Έλεγχος θερμοκρασίας επιφάνειας τοποθέτησης του δείγματος και του θαλάμου bubbler.
- Θάλαμος εναπόθεσης (αντιδραστήρας).

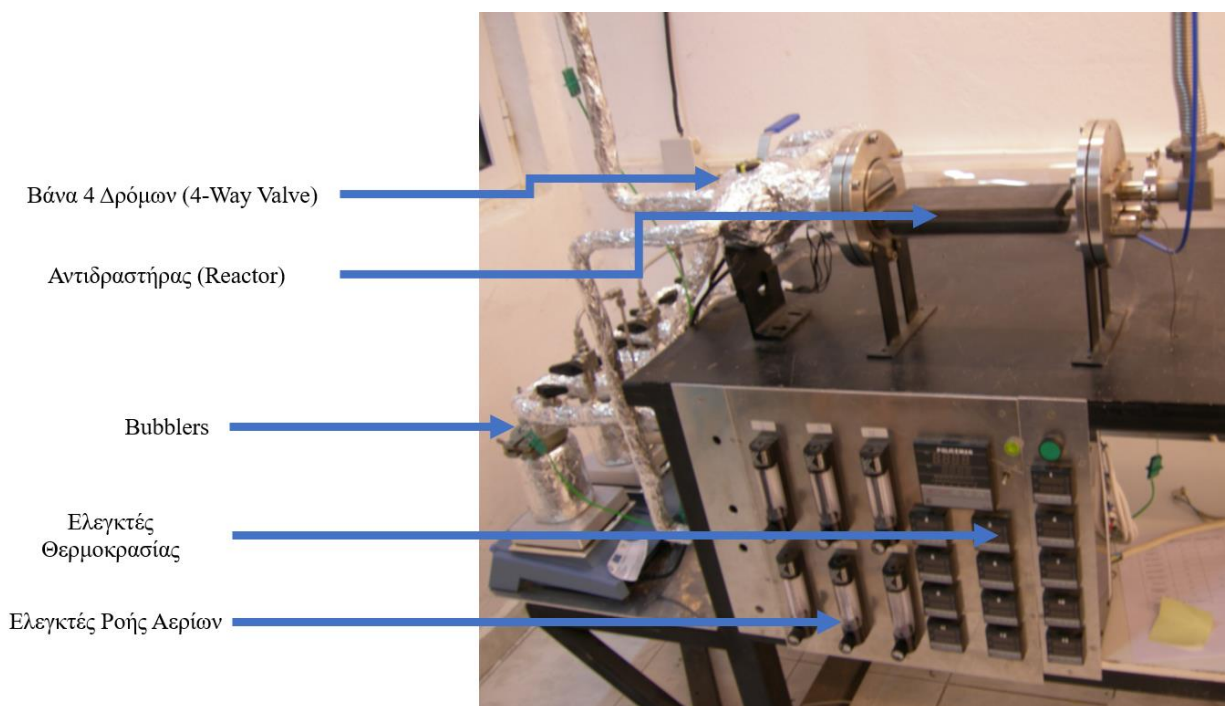
Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων APCVD ήταν εμπορικά γυαλιά με προεπίστρωση οξειδίου του κασσιτέρου (SnO_2) επιχρισμένα με φθόριο FTO και τα K-glass της εταιρίας Pilkington (Μάντσεστερ, Ηνωμένο Βασίλειο), και όλες οι διαστάσεις των υποστρωμάτων ήταν 2 cm x 2 cm x 0,3 cm. Πριν την έναρξη της διαδικασίας της εναπόθεσης, τα υποστρώματα καθαρίστηκαν με ακετόνη και απιονισμένο νερό και στην συνέχεια στεγνώθηκαν με άζωτο (N_2).

Σε αυτήν την εργασία, μεγάλο ρόλο διαδραμάτισε η επίδραση των διαφορετικών παραμέτρων της χημικής εναπόθεσης ατμών στις ιδιότητες των οξειδίων του βαναδίου που δημιουργήθηκαν. Στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου, θα μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας εναπόθεσης, της ροής αζώτου μέσα από το θάλαμο bubbler του βαναδίου (δηλαδή την ποσότητα αντιδραστήριου που φτάνει στον θάλαμο αντιδράσεων σε ορισμένο χρόνο), και του χρόνου εναπόθεσης στις ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες των οξειδίων που αναπτύχθηκαν. Στόχος των εναποθέσεων είναι να επιτευχθούν επιστρώσεις με βέλτιστα ηλεκτροχρωμικά χαρακτηριστικά.

Για τον χαρακτηρισμό των επιστρώσεων, επιλέχθηκε μια σειρά από μεθόδους ανάλυσης που περιλαμβάνουν τη μέθοδο XRD, τη φασματοσκοπία Raman, τη φασματοφωτομετρία UV-VIS και τη χρονοαμπερομετρία.

Οι μεταβολές των συνθηκών εναπόθεσης έγιναν με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε να καλυφθεί ένα μεγάλο εύρος από διαφορετικές συνθήκες. Κάθε δείγμα υλοποιήθηκε από 3 φορές, στις ίδιες συνθήκες ούτως ώστε να μπορεί να χαρακτηριστεί και δεύτερη φορά για την επιβεβαίωση της συμπεριφοράς του, αλλά και για να υπάρχει και ένα εφεδρικό δείγμα από κάθε σειρά για περίπτωση ανάγκης.

4.2 Ανάπτυξη των δειγμάτων



Σχήμα 4.2: Το σύστημα της χημικής εναπόθεσης ατμών σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης (APCVD) του Κ.Ε.Τ.Υ.Φ. του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου

Όπως παρατηρούμε από το Σχήμα 4.2 και το Σχήμα 4.3, το σύστημα APCVD αποτελείται από τρεις bubblers στους οποίους τοποθετούνται τα αντιδραστήρια υλικά, ώστε από τη στέρεη ή υγρή μορφή που βρίσκονται, να μετατραπούν με τη βοήθεια της θερμότητας σε αέρια αντιδραστήρια (ατμούς).

Επίσης διακρίνουμε, το θάλαμο των αντιδράσεων ή αλλιώς αντιδραστήρα, μέσα στον οποίο γίνεται η εναπόθεση, τους ελεγκτές θερμοκρασίας με τους οποίους γίνεται ο έλεγχος θερμοκρασίας σε οποιοδήποτε σημείο του APCVD.

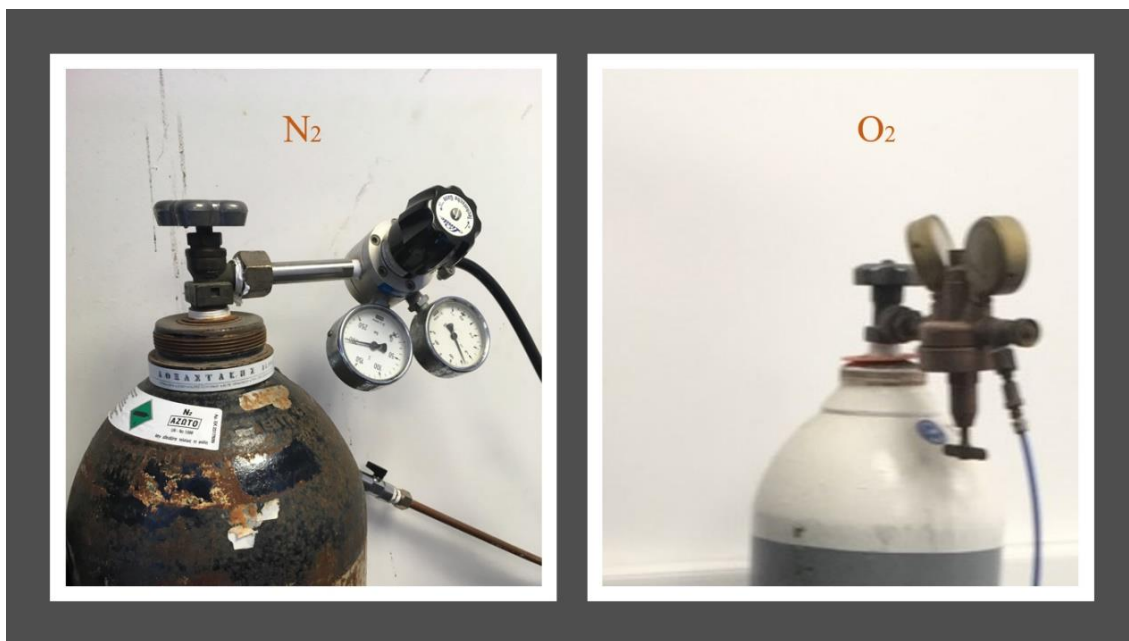
Τέλος, φαίνονται οι ελεγκτές ροής των αερίων με τους οποίους μπορούμε να ελέγξουμε τη ροή αζώτου μέσα στο θάλαμο των bubblers και στις υπόλοιπες σωληνώσεις του συστήματος, αλλά και τη ροή οξυγόνου για να δημιουργηθεί το κατάλληλο οξείδιο που επιθυμούμε.

Bubbler 3
Vanadyl(IV)-
acetylacetonate 99%
(Acros Organics)



Σχήμα 4.3: Οι τρεις θάλαμοι bubbler του συστήματος APCVD του Κ.Ε.Τ.Υ.Φ. του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου

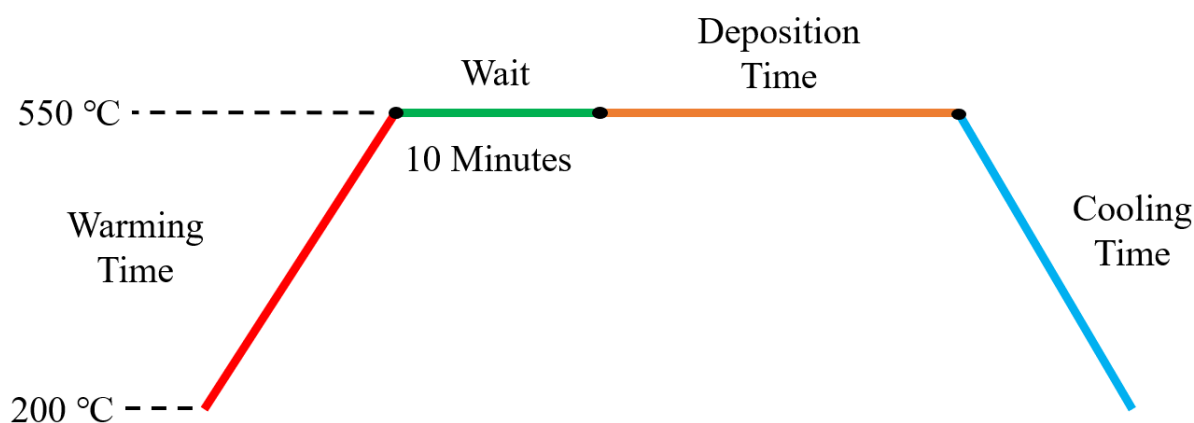
Για τις απαιτούμενες ροές του συστήματος, υπάρχουν στο εργαστήριο δυο φιάλες αερίων, μια φιάλη αζώτου και μια φιάλη οξυγόνου, όπως φαίνονται και στο Σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4: Οι φιάλες των αερίων που χρησιμοποιούνται στο APCVD

Η τυπική διαδικασία της χημικής εναπόθεσης ατμών που ακολουθήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων έχει ως εξής:

- 1) Αρχικά, ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία του θαλάμου αντιδράσεων στους 550 °C και του Bubbler 3 στους 200 °C μέσω των PID Controllers. Αυτό για να επιτευχθεί, χρειάζεται περίπου 2 ώρες.
- 2) Στη συνέχεια, αφότου οι θερμοκρασίες αυτές έχουν φτάσει τη τιμή τους και το σύστημα έχει έρθει σε ισορροπία, ρυθμίζουμε εκ νέου τη θερμοκρασία του θαλάμου στους 200 °C μέσω του PID Controller. Αυτό για να επιτευχθεί, χρειάζεται ακόμη περίπου 2 ώρες.
- 3) Έπειτα, όταν πλέον ο θάλαμος βρίσκεται στους 200 °C, τοποθετούμε το υπόστρωμα προς εναπόθεση – αφού το έχουμε καθαρίσει με το τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω στην Ενότητα 4.1 – μέσα στο θάλαμο αντιδράσεων και στη συνέχεια ρυθμίζουμε ξανά τη θερμοκρασία του θαλάμου μέσω του PID Controller στους 550 °C, έτσι ώστε το υπόστρωμα να θερμανθεί ομαλά.
- 4) Ύστερα, μόλις φτάσει τους 550 °C, αφήνουμε το υπόστρωμα για ακόμη δέκα λεπτά στους ίδιους βαθμούς.
- 5) Στη συνέχεια, αφού έχουμε ρυθμίσει τους αναλογικούς ρυθμιστές ροών στις κατάλληλες αναλογίες, ανοίγουμε τις τρεις βάνες του bubbler και μετά τη βαλβίδα των 4 δρόμων (4-way valve), και έτσι ξεκινάει η διαδικασία της εναπόθεσης του αντιδραστήριου στο υπόστρωμα με τη βοήθεια του αερίου μεταφοράς, δηλαδή το άζωτο.
- 6) Μόλις περάσει ο χρόνος της χημικής εναπόθεσης κλείνουμε, τη βαλβίδα των 4 δρόμων (4-way valve), τις τρεις βάνες του bubbler, τη ροή οξυγόνου και όλες τις ροές αζώτου εκτός από αυτής του Substitute Nitrogen.
- 7) Έπειτα, ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία του θαλάμου αντιδράσεων στους 200 °C μέσω του PID Controller, και με τη βοήθεια της ροής αζώτου του Substitute Nitrogen, το δείγμα ψύχεται ομαλά, και μόλις φτάσει η θερμοκρασία στους 200 °C, αφαιρούμε το δείγμα από το θάλαμο και το αφήνουμε να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- 8) Τέλος, όταν το δείγμα φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το αποθηκεύουμε σε ειδική θήκη για τη προστασία του από εξωγενείς παράγοντες.



Σχήμα 4.5: Σχεδιάγραμμα των βημάτων της διαδικασίας APCVD

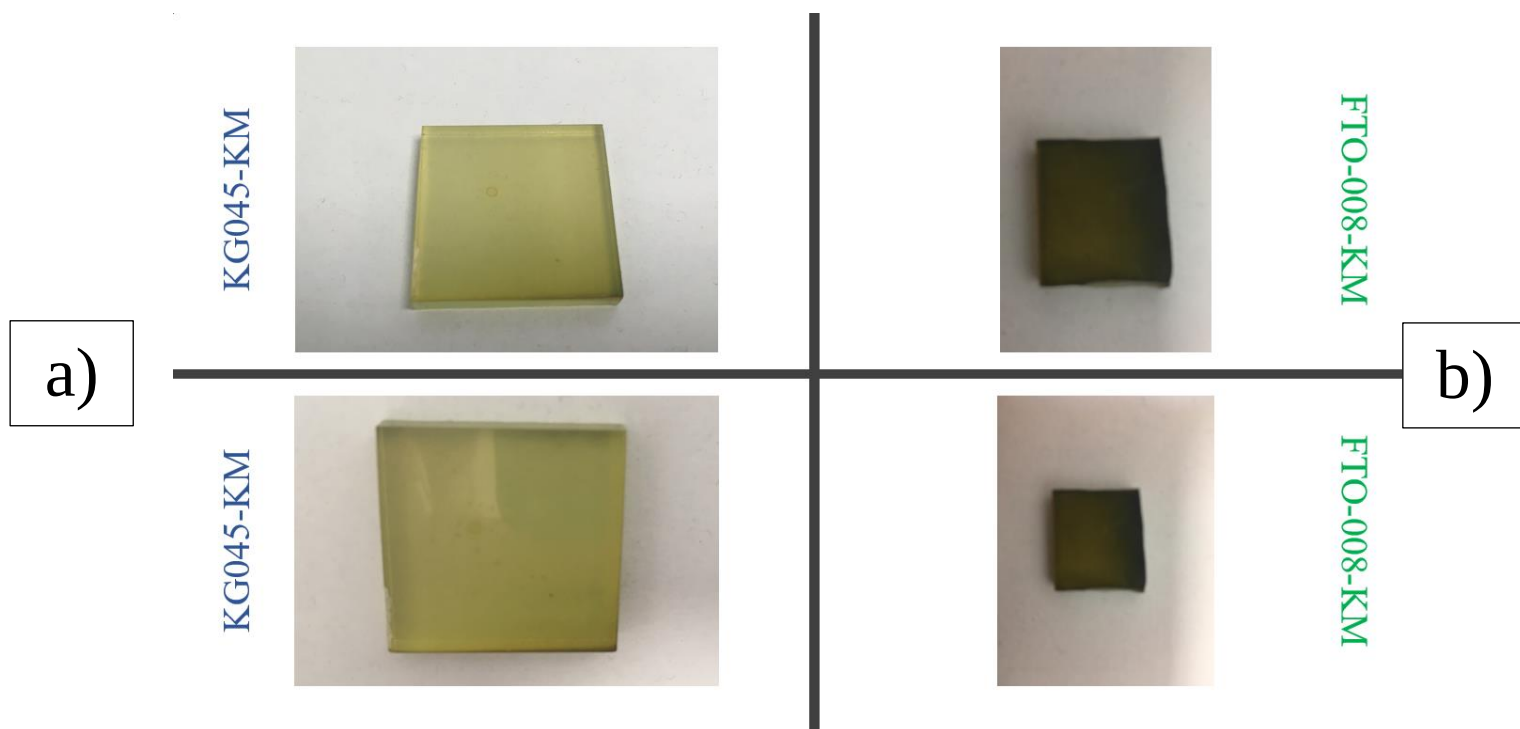
Σε αυτή την εργασία πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές δειγμάτων, με τη διαφορά ότι στη πρώτη το υπόστρωμα ήταν K-Glass, ενώ στη δεύτερη το υπόστρωμα ήταν FTO. Η μόνη διαφορά τους είναι ότι το υπόστρωμα του K-Glass είναι λίγο πιο παχύ σε σχέση με τα υπόστρωμα του FTO.

Sample Code	Substrate	O ₂ (lt/min)	Vanadium Acac 98% (lt/min) (Bubbler 3)	Vanadium Acac 99% (lt/min) (Bubbler 3)	Tungsten (lt/min) (Bubbler 2)	Empty (lt/min) (Bubbler 3)	Empty (lt/min) (Bubbler 2)	Empty (lt/min) (Bubbler 1)	Process N ₂ (lt/min)	Total Flow (lt/min)	Deposition Time (min)	Substrate Temperature (Celsius)
KG013-KM	K-Glass	0,5		0,5			0,5	0,5	10	12	10	500
KG014-KM	K-Glass	0,75		0,5			0,5	0,5	9,75	12	10	500
KG015-KM	K-Glass	1		0,5			0,5	0,5	9,5	12	10	500
KG016-KM	K-Glass	1,25		0,5			0,5	0,5	9,25	12	10	500
KG017-KM	K-Glass	1,5		0,5			0,5	0,5	9	12	10	500
KG018-KM	K-Glass	1		1			0,5	0,5	9	12	10	500
KG019-KM	K-Glass	1,5		1			0,5	0,5	8,5	12	10	500
KG020-KM	K-Glass	2		1			0,5	0,5	8	12	10	500
KG021-KM	K-Glass	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	10	500
KG022-KM	K-Glass	3		1			0,5	0,5	7	12	10	500
KG023-KM	K-Glass	1		1			0,5	0,5	9	12	10	550
KG024-KM	K-Glass	1,5		1			0,5	0,5	8,5	12	10	550
KG025-KM	K-Glass	2		1			0,5	0,5	8	12	10	550
KG026-KM	K-Glass	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	10	550
KG027-KM	K-Glass	3		1			0,5	0,5	7	12	10	550
KG038-KM	K-Glass	1		2,2			0,5	0,5	7,8	12	10	550
KG039-KM	K-Glass	1		2,2			0,5	0,5	7,8	12	15	550
KG040-KM	K-Glass	1		2,4			0,5	0,5	7,6	12	10	550
KG041-KM	K-Glass	1		2,4			0,5	0,5	7,6	12	15	550
KG042-KM	K-Glass	1		2,2			0,5	0,5	7,8	12	10	300
KG043-KM	K-Glass	2,2		1			0,5	0,5	7,8	12	15	550
KG044-KM	K-Glass	2,2		1			0,5	0,5	7,8	12	20	550
KG045-KM	K-Glass	2,4		1			0,5	0,5	7,6	12	15	550
KG046-KM	K-Glass	2,4		1			0,5	0,5	7,6	12	20	550
KG047-KM	K-Glass	2,6		1			0,5	0,5	7,4	12	15	550
KG048-KM	K-Glass	2,6		1			0,5	0,5	7,4	12	20	550

Πίνακας 4.1: Δείγματα που δημιουργήθηκαν σε υπόστρωμα K-Glass

Sample Code	Substrate	O2 (lt/min)	Vanadium Acac 98% (lt/min) (Bubbler 3)	Vanadium Acac 99% (lt/min) (Bubbler 3)	Tungsten (lt/min) (Bubbler 2)	Empty (lt/min) (Bubbler 3)	Empty (lt/min) (Bubbler 2)	Empty (lt/min) (Bubbler 1)	Process N2 (lt/min)	Total Flow (lt/min)	Deposition Time (min)	Substrate Temperature (Celsius)
FTO-001-KM	FTO	2,4		1			0,5	0,5	7,6	12	20	550
FTO-002-KM	FTO	2,4		1			0,5	0,5	7,6	12	20	550
FTO-003-KM	FTO	2,4		1			0,5	0,5	7,6	12	20	550
FTO-004-KM	FTO	2,6		1			0,5	0,5	7,4	12	15	550
FTO-005-KM	FTO	2,6		1			0,5	0,5	7,4	12	20	550
FTO-006-KM	FTO	2,2		1			0,5	0,5	7,8	12	30	550
FTO-007-KM	FTO	2,4		1			0,5	0,5	7,6	12	30	550
FTO-008-KM	FTO	2,6		1			0,5	0,5	7,4	12	30	550
FTO-009-KM	FTO	2,4		1			0,5	0,5	7,6	12	15	550
FTO-010-KM	FTO	2,4		1			0,5	0,5	7,6	12	20	550
FTO-011-KM	FTO	2,6		1			0,5	0,5	7,4	12	15	550
FTO-012-KM	FTO	2,6		1			0,5	0,5	7,4	12	20	550
FTO-013-KM	FTO	2,4		1			0,5	0,5	7,6	12	15	400
FTO-014-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	20	400
FTO-015-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	20	350
FTO-016-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	20	300
FTO-017-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	20	250
FTO-018-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	20	200
FTO-019-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	20	550
FTO-020-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	15	550
FTO-021-KM	FTO	2,4		1			0,5	0,5	7,6	12	15	550
FTO-022-KM	FTO	2,4		1			0,5	0,5	7,6	12	20	550
FTO-023-KM	FTO	2,6		1			0,5	0,5	7,4	12	15	550
FTO-024-KM	FTO	2,6		1			0,5	0,5	7,4	12	20	550
FTO-025-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	20	400
FTO-026-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	20	350
FTO-027-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	20	300
FTO-028-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	20	250
FTO-029-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	20	200
FTO-030-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	25	550
FTO-031-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	30	550
FTO-032-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	30	550
FTO-033-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	30	550
FTO-034-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	30	550
FTO-035-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	40	550
FTO-036-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	40	550
FTO-037-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	40	550
FTO-038-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	40	550
FTO-039-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	5	550
FTO-040-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	5	550
FTO-041-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	10	550
FTO-042-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	10	550
FTO-043-KM	FTO	3		1			0,5	0,5	7	12	40	550
FTO-044-KM	FTO	4		1			0,5	0,5	6	12	40	550
FTO-045-KM	FTO	1,25		0,5			0,5	0,5	9,25	12	5	550
FTO-046-KM	FTO	1,5		0,5			0,5	0,5	9	12	5	550
FTO-047-KM	FTO	2		0,5			0,5	0,5	8,5	12	5	550
FTO-048-KM	FTO	2,5		0,5			0,5	0,5	8	12	5	550
FTO-049-KM	FTO	3		0,5			0,5	0,5	7,5	12	5	550
FTO-050-KM	FTO	3,5		0,5			0,5	0,5	7	12	5	550
FTO-051-KM	FTO	4		0,5			0,5	0,5	6,5	12	5	550
FTO-052-KM	FTO	1,25		0,5			0,5	0,5	9,25	12	10	550
FTO-053-KM	FTO	1,5		0,5			0,5	0,5	9	12	10	550
FTO-054-KM	FTO	2		0,5			0,5	0,5	8,5	12	10	550
FTO-055-KM	FTO	2,5		0,5			0,5	0,5	8	12	10	550
FTO-056-KM	FTO	3		0,5			0,5	0,5	7,5	12	10	550
FTO-057-KM	FTO	3,5		0,5			0,5	0,5	7	12	10	550
FTO-058-KM	FTO	4		0,5			0,5	0,5	6,5	12	10	550
FTO-059-KM	FTO	1,25		0,5			0,5	0,5	9,25	12	15	550
FTO-060-KM	FTO	1,5		0,5			0,5	0,5	9	12	15	550
FTO-061-KM	FTO	2		0,5			0,5	0,5	8,5	12	15	550
FTO-062-KM	FTO	2,5		0,5			0,5	0,5	8	12	15	550
FTO-063-KM	FTO	3		0,5			0,5	0,5	7,5	12	15	550
FTO-064-KM	FTO	3,5		0,5			0,5	0,5	7	12	15	550
FTO-065-KM	FTO	4		0,5			0,5	0,5	6,5	12	15	550
FTO-066-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	10	550
FTO-067-KM	FTO	3		1			0,5	0,5	7	12	10	550
FTO-068-KM	FTO	4		1			0,5	0,5	6	12	10	550
FTO-069-KM	FTO	1,5		1			0,5	0,5	8,5	12	10	550
FTO-070-KM	FTO	3,5		0,5			0,5	0,5	7	12	2	550
FTO-071-KM	FTO	3,5		0,5			0,5	0,5	7	12	2	450
FTO-072-KM	FTO	3,5		0,5			0,5	0,5	7	12	2	550
FTO-073-KM	FTO	2,5		1			0,5	0,5	7,5	12	10	550

Πίνακας 4.2: Δείγματα που δημιουργήθηκαν σε υπόστρωμα FTO



Σχήμα 4.6: α) Δείγμα της πρώτης πειραματικής σειράς με κωδική ονομασία KG045-KM, β) Δείγμα της δεύτερης πειραματικής σειράς με κωδική ονομασία FTO-008-KM

4.3 Χαρακτηρισμός επιστρώσεων V_2O_5

Από τα δείγματα που δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της εργασίας, αξίζει να αναλυθούν τα καλύτερα από αυτά.

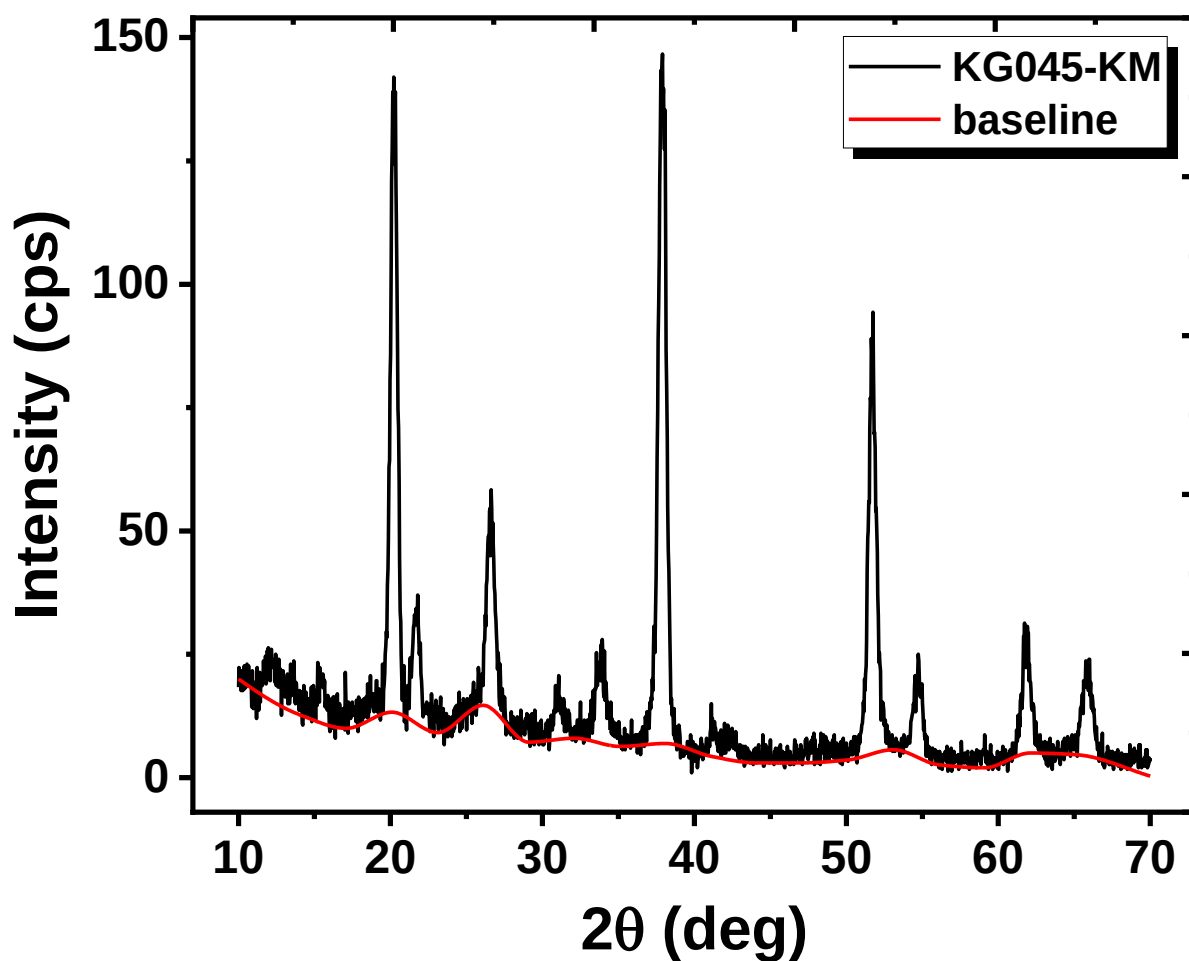
Για το χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής δομής μέσω της μεθόδου XRD, επιλέχθηκε ένα δείγμα από τη πρώτη σειρά και ένα δείγμα από τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν έγιναν στο ITE, στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ με ένα περιθλασίμετρο ακτινών X, Rigaku RINT-2000 για $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$, βήμα 0.035° και για χρόνο δειγματοληψίας $3 \text{ sec}/^\circ$.



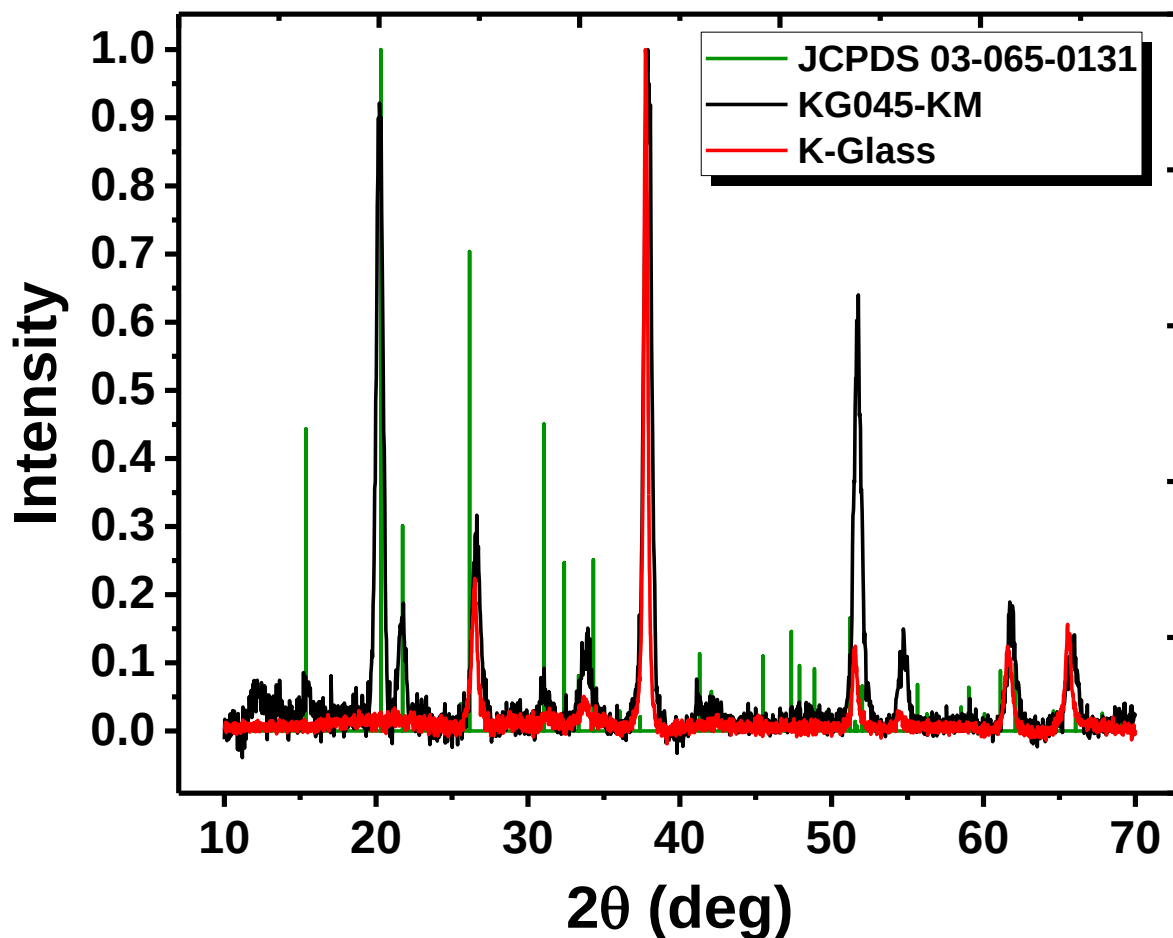
Σχήμα 4.7: Περιθλασίμετρο ακτίνων X (Rigaku RINT-2000) του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας

Στο Σχήμα 4.8 φαίνονται οι μετρήσεις XRD για την επίστρωση της πρώτης σειράς του δείγματος με κωδικό KG045-KM στο οποίο έγινε χημική εναπόθεση οξειδίων του βαναδίου σε θερμοκρασία 550 °C, ροή αζώτου 1.0 λίτρο ανά λεπτό μέσα από τον Bubbler 3 του αντιδραστήριου του βαναδίου, ροή οξυγόνου 2.4 λίτρα ανά λεπτό και χρόνο εναπόθεσης τα 15 λεπτά.



Σχήμα 4.8: Διόρθωση XRD καμπύλης του δείγματος με κωδικό KG045-KM

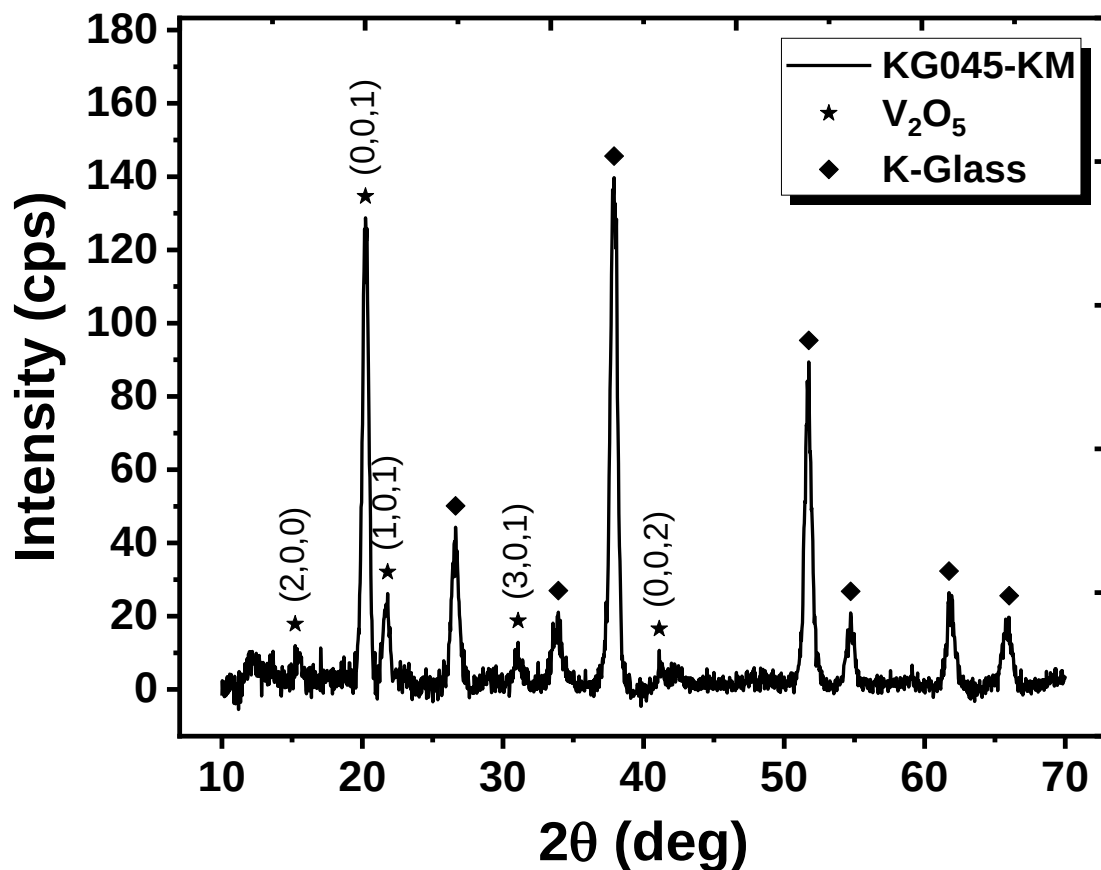
Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.8, η μαύρη κυματομορφή είναι πάνω από το μηδέν, οπότε με το πρόγραμμα Origin αυτό το πρόβλημα μπορεί να επιλυθεί με τη baseline γραμμή (κόκκινη), όπου πρακτικά διορθώνει τη μαύρη κυματομορφή και τη κάνει να μετακινηθεί και να ξεκινά από το μηδέν μέσω αλγορίθμων του προγράμματος.



Σχήμα 4.9: Σύγκριση της XRD μέτρησης του δείγματος KG045-KM με τη βάση δεδομένων και του υποστρώματος K-Glass (SnO₂:F covered glass)

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο Σχήμα 4.9, η πράσινη κυματομορφή είναι η βάση δεδομένων (καρτέλα JCPDS 03-065-0131) που έχει χρησιμοποιηθεί για τη ταυτοποίηση του πεντοξειδίου του βαναδίου, η μαύρη κυματομορφή είναι οι κορυφές του δείγματος KG045-KM και η κόκκινη κυματομορφή είναι οι κορυφές του υποστρώματος K-Glass.

Επίσης, ο άξονας Y του Σχήματος 4.9 έχει τιμές από το μηδέν έως το ένα. Αυτό έχει γίνει, διότι για να συγκριθούν οι τιμές από τη μέτρηση XRD του Σχήματος 4.8 και οι τιμές από τη βάση δεδομένων, έπρεπε να κανονικοποιηθούν και για αυτό επιλέχθηκε αυτό το εύκολο εύρος τιμών.



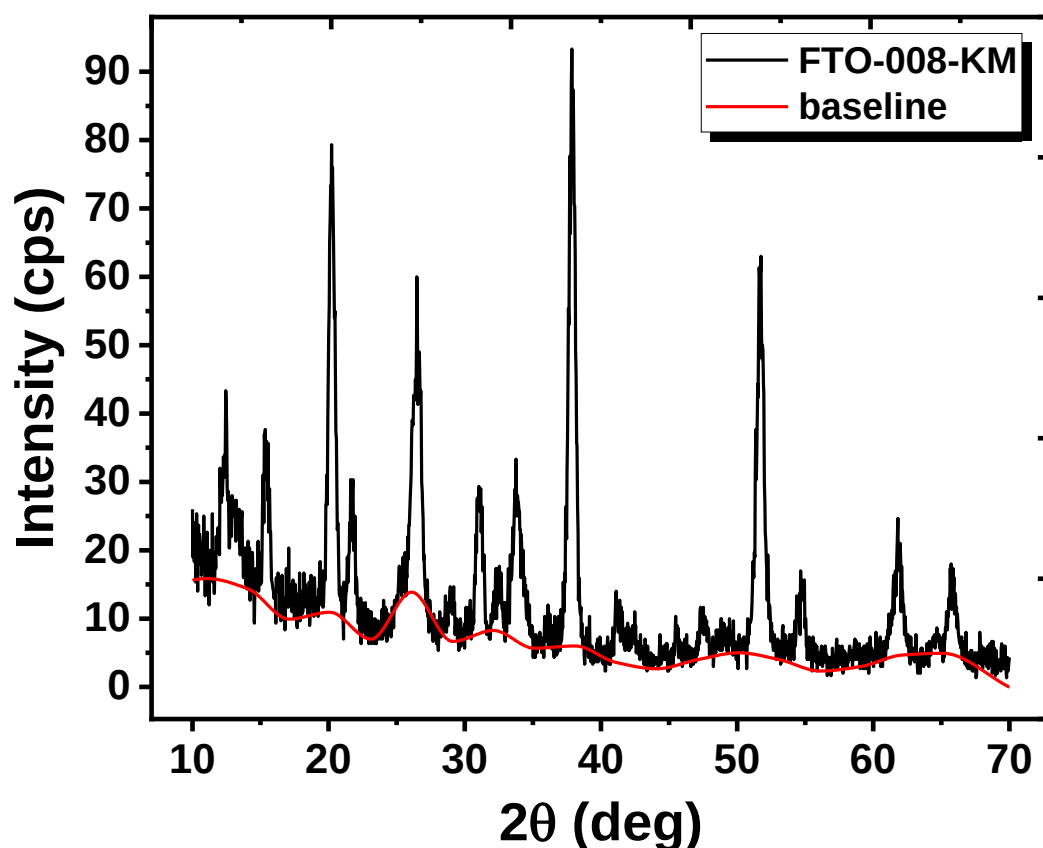
Σχήμα 4.10: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα V₂O₅ σε K-Glass για ροή O₂ 2.4 lt/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 550 °C και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά

Το Σχήμα 4.10 παρουσιάζει το τελικό γράφημα XRD του δείγματος KG045-KM, μετά από τις απαραίτητες τροποποιήσεις που έπρεπε να γίνουν στο Σχήμα 4.8. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.10 μπορούν να παρατηρηθούν οι κορυφές που αντιστοιχούν στο V₂O₅, αλλά και κάποιες κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο δείγμα, το K-Glass. Οι κορυφές που βρίσκονται στις 15.2°, 20.2°, 21.7°, 31° και 41.1°, αντιστοιχούν στις κορυφές με δείκτες Miller (200), (001), (101), (301), (002) αντίστοιχα, οι οποίες αποδεικνύουν ότι το υλικό που έχει δημιουργηθεί είναι πολυκρυσταλλικό πεντοξείδιο του βαναδίου [33].

Οι κορυφές που βρίσκονται στις 26.6°, 33.9°, 37.9°, 51.7°, 54.7°, 61.9° και 65.9°, αντιστοιχούν (βάση δεδομένων JCPDS 00-041-1445) στις κορυφές του K-Glass με δείκτες Miller (110), (101), (200), (211), (220), (310) και (301) αντίστοιχα.

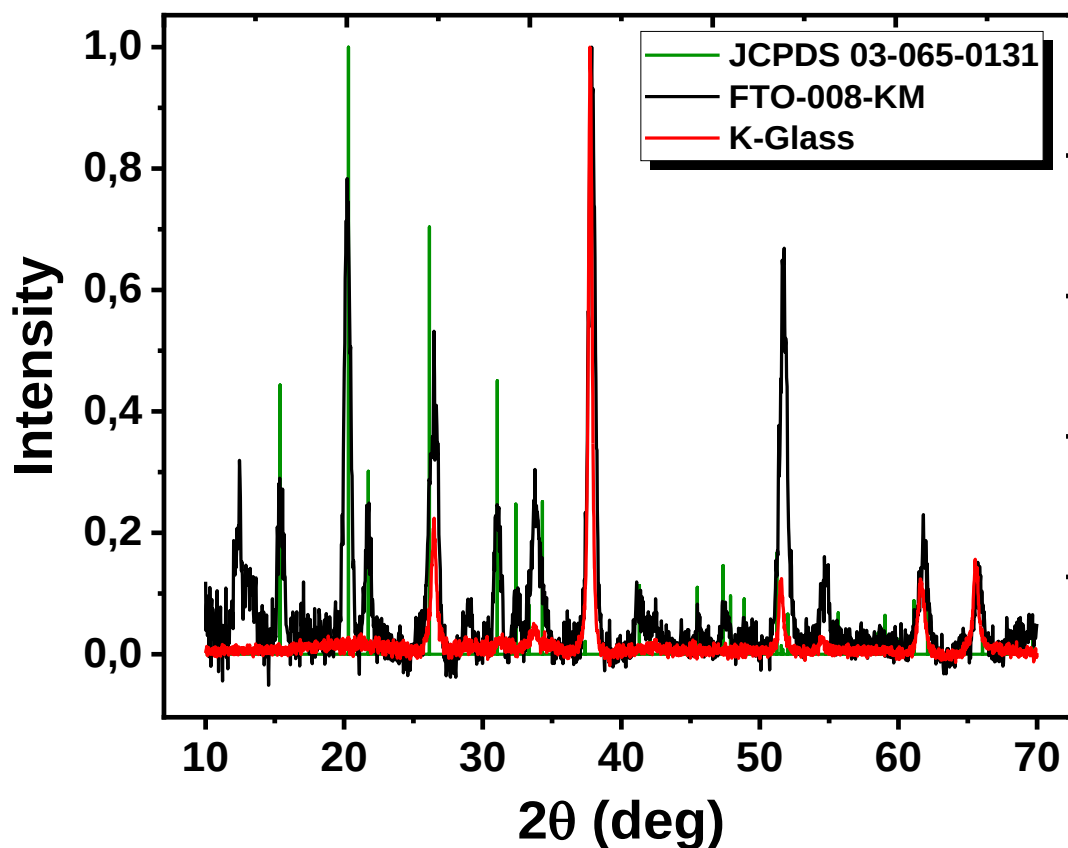
Ακόμη, σύμφωνα με την εξίσωση του Scherrer που επισημάνθηκε στην Ενότητα 3.1, ο μέσος όρος μεγέθους των κρυστάλλων του δείγματος KG045-KM, είναι 15,91 nm.

Στο Σχήμα 4.11 φαίνονται οι μετρήσεις XRD για την επίστρωση της δεύτερης σειράς του δείγματος με κωδικό FTO-008-KM στο οποίο έγινε χημική εναπόθεση οξειδίων του βαναδίου σε θερμοκρασία 550 °C, ροή αζώτου 1.0 λίτρο ανά λεπτό μέσα από τον Bubbler 3 του αντιδραστήριου του βαναδίου, ροή οξυγόνου 2.6 λίτρα ανά λεπτό και χρόνο εναπόθεσης τα 30 λεπτά.



Σχήμα 4.11: Διόρθωση XRD καμπύλης του δείγματος με κωδικό FTO-008-KM

Όπως στο Σχήμα 4.8, ομοίως και για το Σχήμα 4.11, η μαύρη κυματομορφή είναι πάνω από το μηδέν, οπότε με το πρόγραμμα Origin αυτό το πρόβλημα μπορεί να επιλυθεί με τη baseline γραμμή (κόκκινη), όπου πρακτικά διορθώνει τη μαύρη κυματομορφή και τη κάνει να μετακινηθεί και να ξεκινά από το μηδέν μέσω αλγορίθμων του προγράμματος.

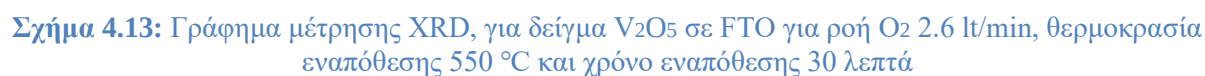


Σχήμα 4.12: Σύγκριση της XRD μέτρησης του δείγματος FTO-008-KM με τη βάση δεδομένων και του υποστρώματος FTO (SnO₂:F covered glass)

Όπως στο Σχήμα 4.9, ομοίως και για το Σχήμα 4.12, η πράσινη κυματομορφή είναι η βάση δεδομένων (καρτέλα JCPDS 03-065-0131) που έχει χρησιμοποιηθεί για τη ταυτοποίηση του πεντοξειδίου του βαναδίου, η μαύρη κυματομορφή είναι οι κορυφές του δείγματος FTO-008-KM και η κόκκινη κυματομορφή είναι οι κορυφές του υποστρώματος FTO.

Επίσης, ο άξονας Y του Σχήματος 4.12 έχει τιμές από το μηδέν έως το ένα. Αυτό έχει γίνει, διότι για να συγκριθούν οι τιμές από τη μέτρηση XRD του Σχήματος 4.11 και οι τιμές από τη βάση δεδομένων, έπρεπε να κανονικοποιηθούν και για αυτό επιλέχθηκε αυτό το εύκολο εύρος τιμών.

Σε σύγκριση του Σχήματος 4.9 και του Σχήματος 4.12, μπορεί να παρατηρηθεί ότι το Σχήμα 4.12 έχει καλύτερη αναλογία με τη βάση δεδομένων στις κορυφές του πεντοξειδίου του βαναδίου σε σχέση με την αναλογία του Σχήματος 4.9.



Οι κορυφές που βρίσκονται στις 15.3° , 20.2° , 21.7° , 31° και 41.1° , αντιστοιχούν στις κορυφές με δείκτες Miller (200), (001), (101), (301), (002) αντίστοιχα, οι οποίες αποδεικνύουν ότι το υλικό που έχει δημιουργηθεί είναι πολυκρυσταλλικό πεντοξείδιο του βαναδίου [33].

Οι κορυφές που βρίσκονται στις 26.4°, 33.7°, 37.9°, 51.7°, 54.7°, 61.8° και 65.7°, αντιστοιχούν (βάση δεδομένων JCPDS 00-041-1445) στις κορυφές του FTO με δείκτες Miller (110), (101), (200), (211), (220), (310) και (301) αντίστοιχα.

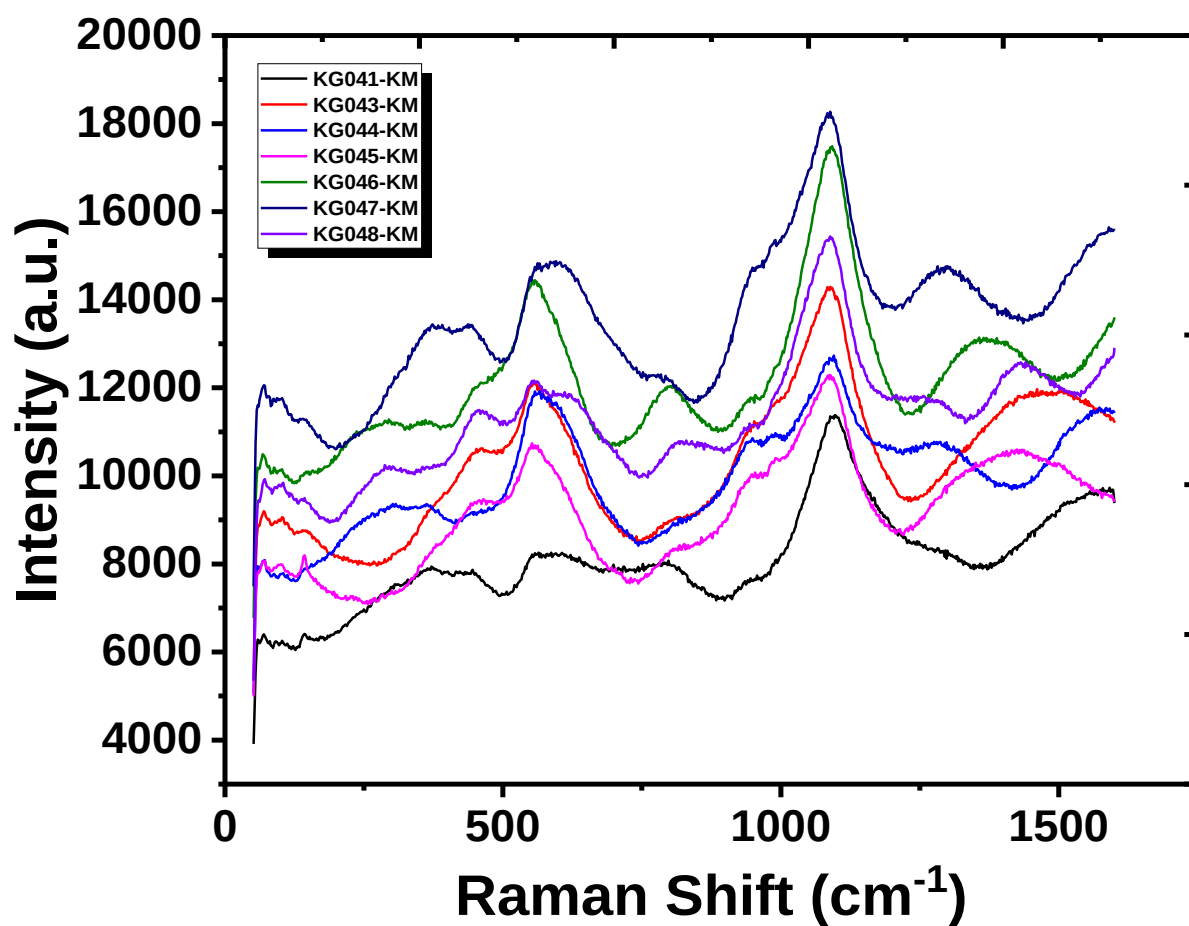
Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την εξίσωση του Scherrer που επισημάνθηκε στην Ενότητα 3.1, ο μέσος όρος μεγέθους των κρυστάλλων του δείγματος FTO-008-KM, είναι 16,14 nm.

Ακόμη μια μέθοδος ταυτοποίησης του πεντοξειδίου του βαναδίου που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτή της μεθόδου Raman. Για αυτή τη μέθοδο, επιλέχθηκαν επτά δείγματα από τη πρώτη σειρά πειραμάτων, ώστε να εξεταστούν.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν έγιναν στο ΙΤΕ, στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ με ένα φασματοσκόπιο Raman, Horiba LabRAM HR με λείζερ στερεάς κατάστασης 532 nm (πράσινο) και με ισχύ εξόδου 100 mW.

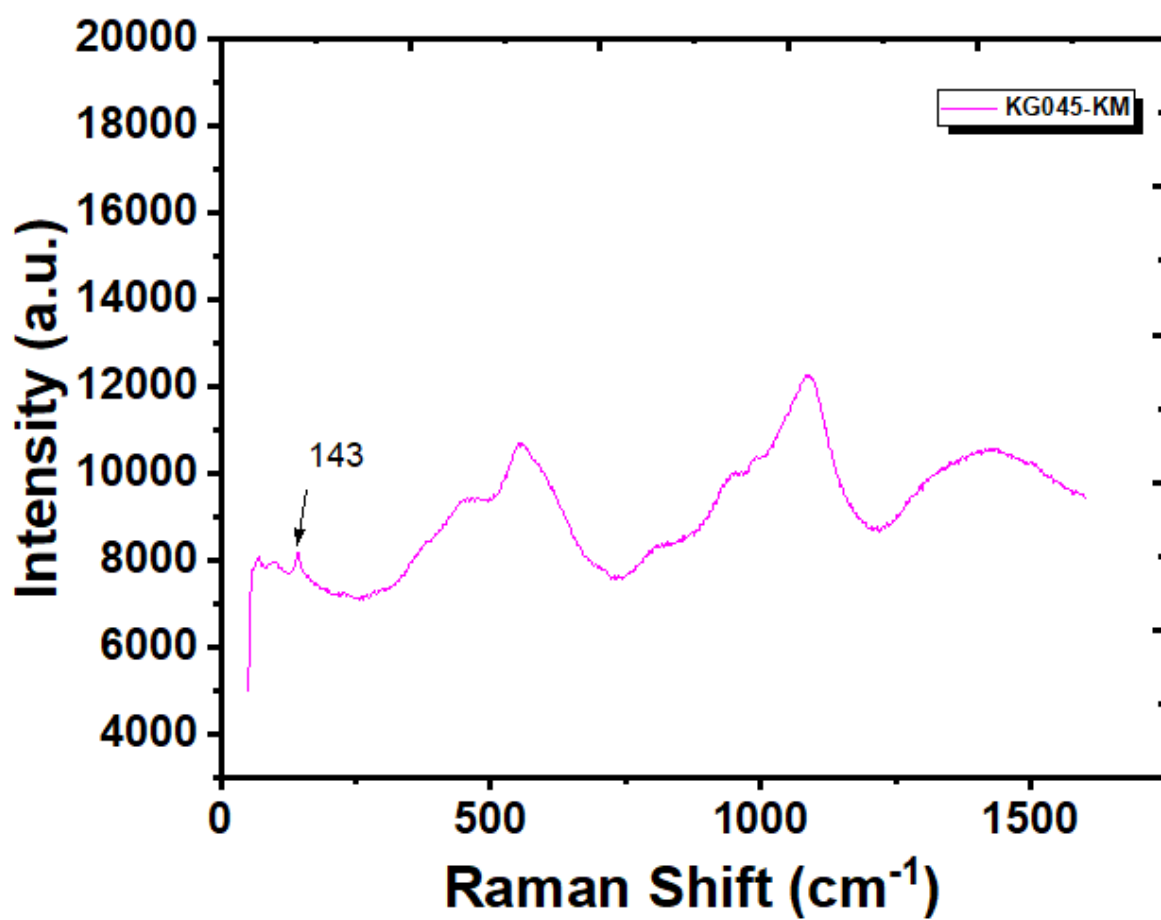


Σχήμα 4.14: Φασματοσκόπιο Raman (Horiba LabRAM HR) του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας



Σχήμα 4.15: Γράφημα μετρήσεων Raman, για δείγματα V_2O_5 σε K-Glass για διαφορετικές ροές O_2 , διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης και θερμοκρασία εναπόθεσης στους $550\text{ }^\circ\text{C}$

Όπως μπορεί να διαπιστωθεί από το παραπάνω γράφημα, το μόνο δείγμα που δείχνει μια μικρή κορυφή πεντοξειδίου του βαναδίου στο σημείο 143 cm^{-1} [34], είναι το KG045-KM (Ροζ κυματομορφή). Τα υπόλοιπα δείγματα εμφανίζουν μόνο κορυφές του υποστρώματος K-Glass.



Σχήμα 4.16: Γράφημα μέτρησης Raman, για το δείγμα με κωδική ονομασία KG045-KM σε υπόστρωμα K-Glass για ροή O₂ 2.4 lt/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 550 °C και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά

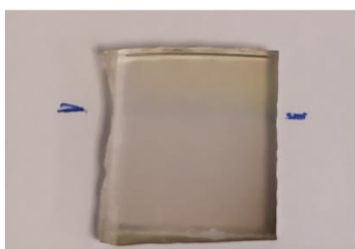
Οι μετρήσεις διαπερατότητας που πραγματοποιήθηκαν έγιναν στο Κ.Ε.Τ.Υ.Φ. του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου, με ένα φασματοσκόπιο Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis), Shimadzu Corporation - UV-2401PC για μήκη κύματος από 200 - 1000 nm.



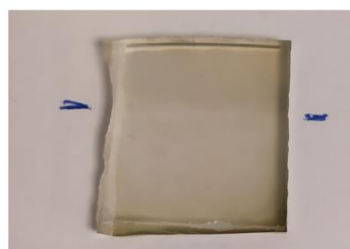
Σχήμα 4.17: Φασματοσκόπιο Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)

FTO-041-KM

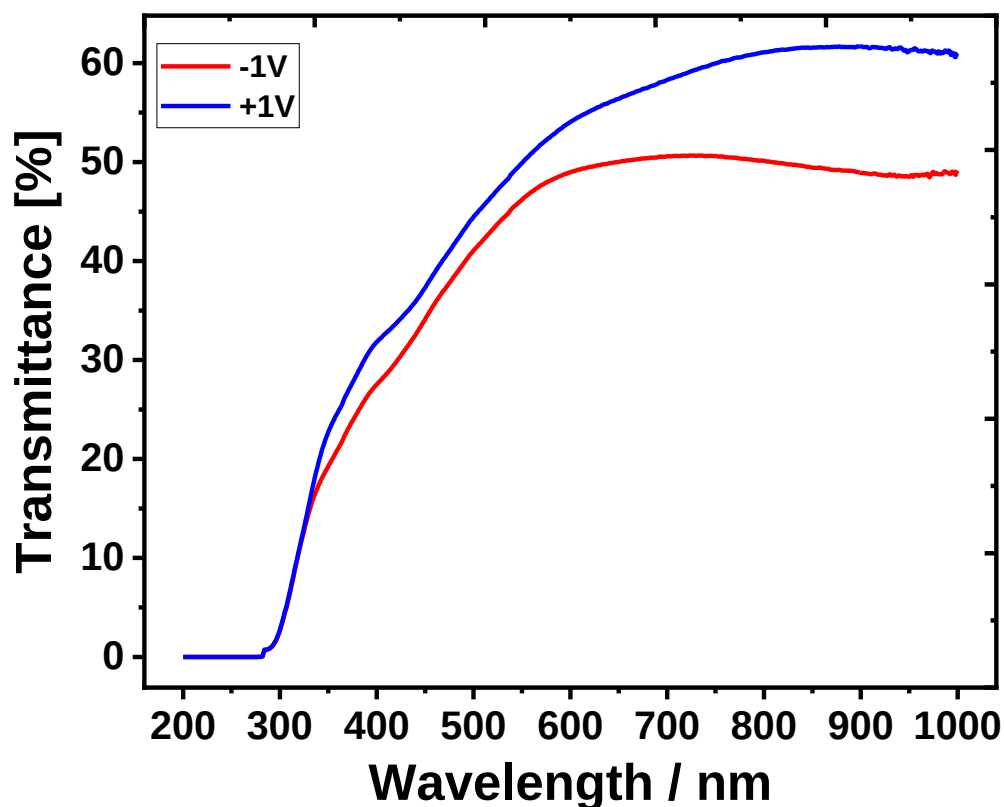
-1V Phase
(Coloured)



+1V Phase
(Bleached)



Σχήμα 4.18: Οι διαφορές των χρωματικών καταστάσεων του δείγματος FTO-041-KM στα -1V και +1V



Σχήμα 4.19: Τα φάσματα εκπομπής του δείγματος με κωδική ονομασία FTO-041-KM, στην έγχρωμη φάση (κόκκινη καμπύλη) στα -1 V και στη διάφανη φάση (μπλε καμπύλη) στα +1 V

Στο παραπάνω γράφημα, φαίνεται ότι η διαπερατότητα μειώνεται κατά την εισαγωγή κατιόντων (έγχρωμη κατάσταση) σε σύγκριση με τη διάφανη κατάσταση. Η διαπερατότητα στο σημείο της κόκκινης καμπύλης στα 700 nm, είναι 50%. Η διαπερατότητα στο σημείο της μπλε καμπύλης στα 700 nm, είναι 58.3%. Άρα, η διαφορά $\Delta_{\text{Transmittance}}$ των δυο καταστάσεων (έγχρωμης και διαφανής) του δείγματος με κωδική ονομασία FTO-041-KM, είναι 8.3%.

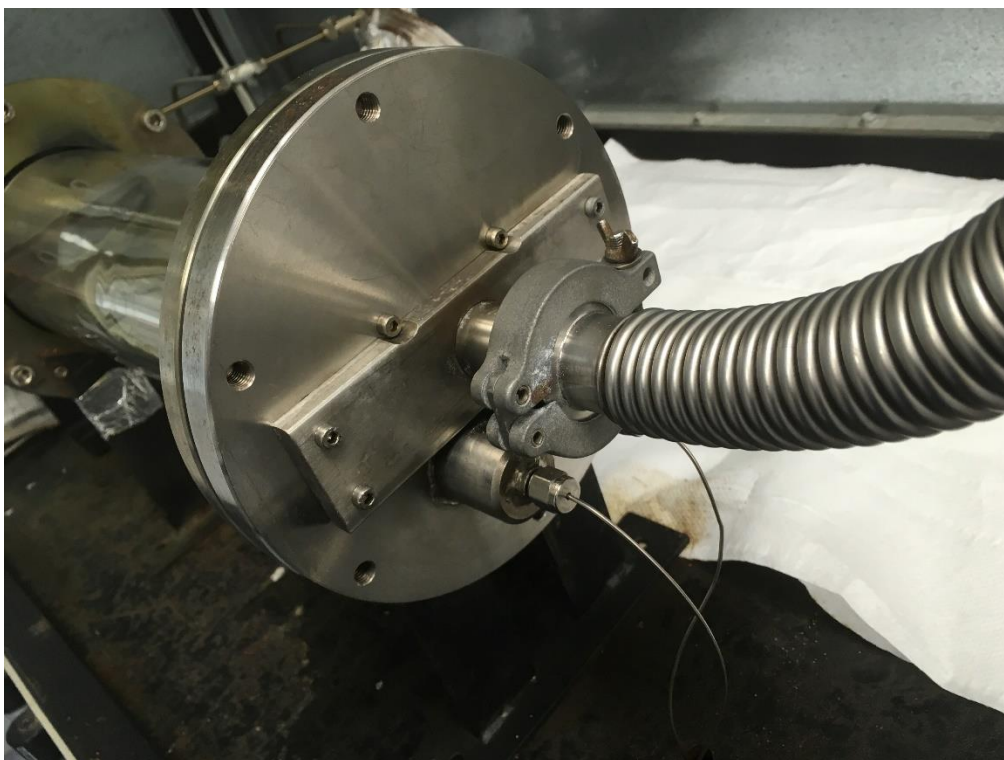
Κεφάλαιο 5 : Βελτιστοποίηση θαλάμου αντιδράσεων APCVD

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνουν προτάσεις βελτιστοποίησης του υφιστάμενου θαλάμου αντιδράσεων του συστήματος APCVD που βρίσκεται στο εργαστήριο Κέντρο Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής.



Σχήμα 5.1: Οριζόντια όψη του υφιστάμενου θαλάμου αντιδράσεων του συστήματος APCVD

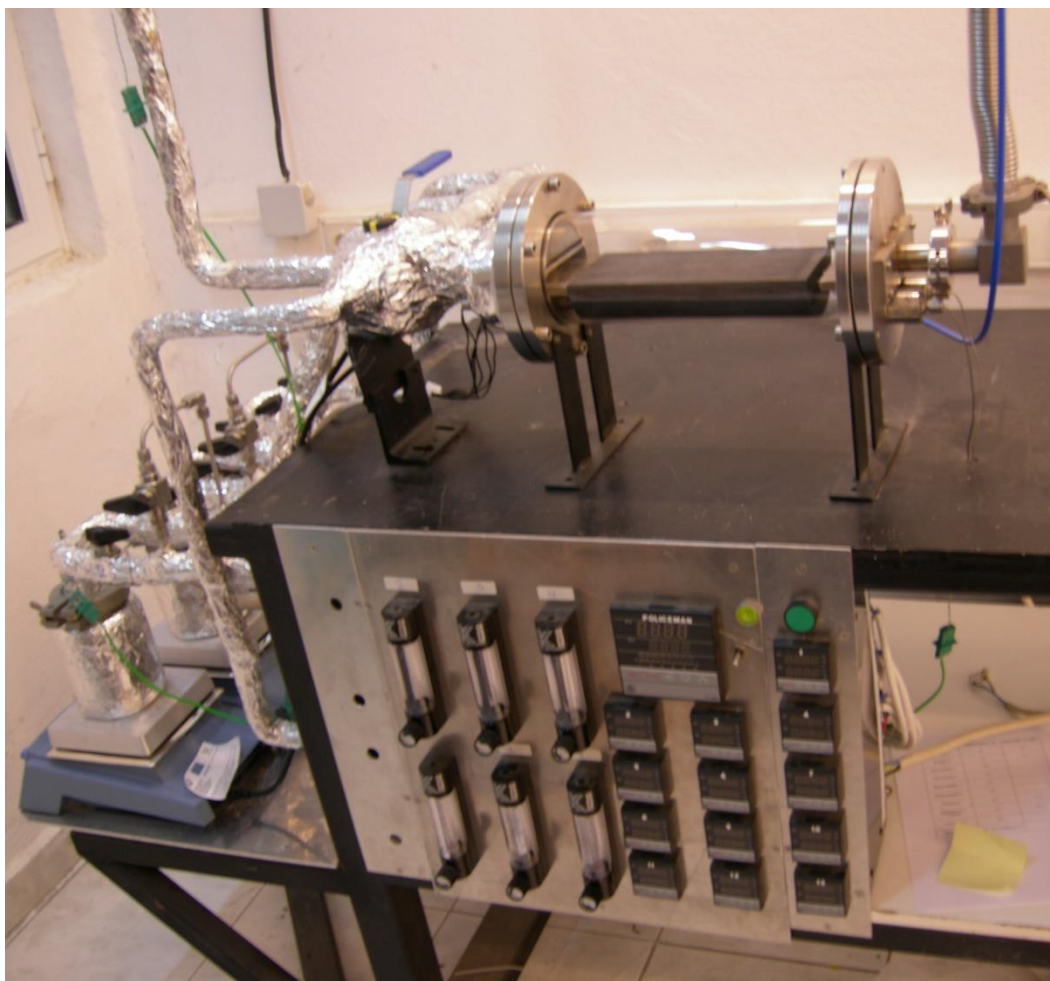
Ένα μεγάλο πρόβλημα στο συγκεκριμένο σύστημα APCVD που αντιμετωπίστηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτής της εργασίας, ήταν η έλλειψη ενός αισθητήριου οργάνου θερμοκρασίας για το υπόστρωμα που θα επρόκειτο να γίνει η διαδικασία της χημικής εναπόθεσης ατμών. Αυτός ο αισθητήρας είναι απαραίτητος για τα πειράματα CVD, ώστε να υπάρχει ο κατάλληλος έλεγχος της θερμοκρασίας του υποστρώματος και μόλις φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία, να μπορεί ο χρήστης του συστήματος να ξεκινήσει τη διαδικασία της χημικής εναπόθεσης ατμών.



Σχήμα 5.2: Η πόρτα εισόδου του θαλάμου αντιδράσεων του συστήματος APCVD

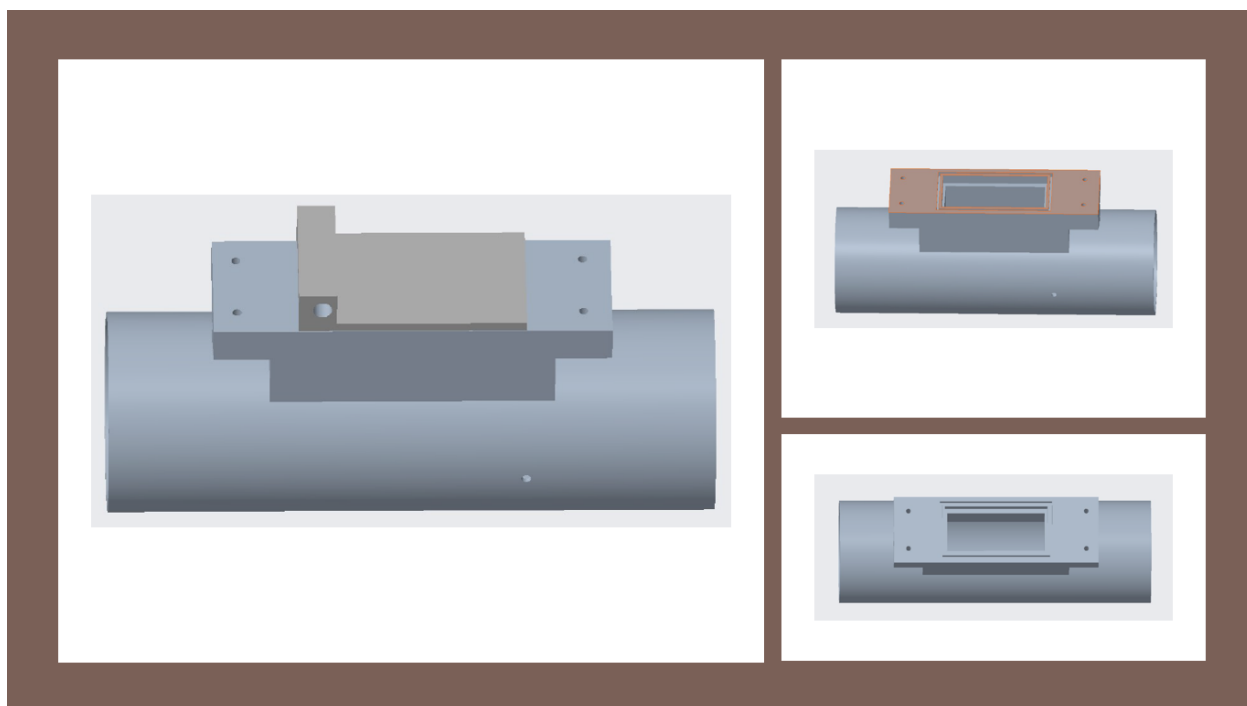


Σχήμα 5.3: Η είσοδος δειγμάτων του θαλάμου αντιδράσεων του συστήματος APCVD

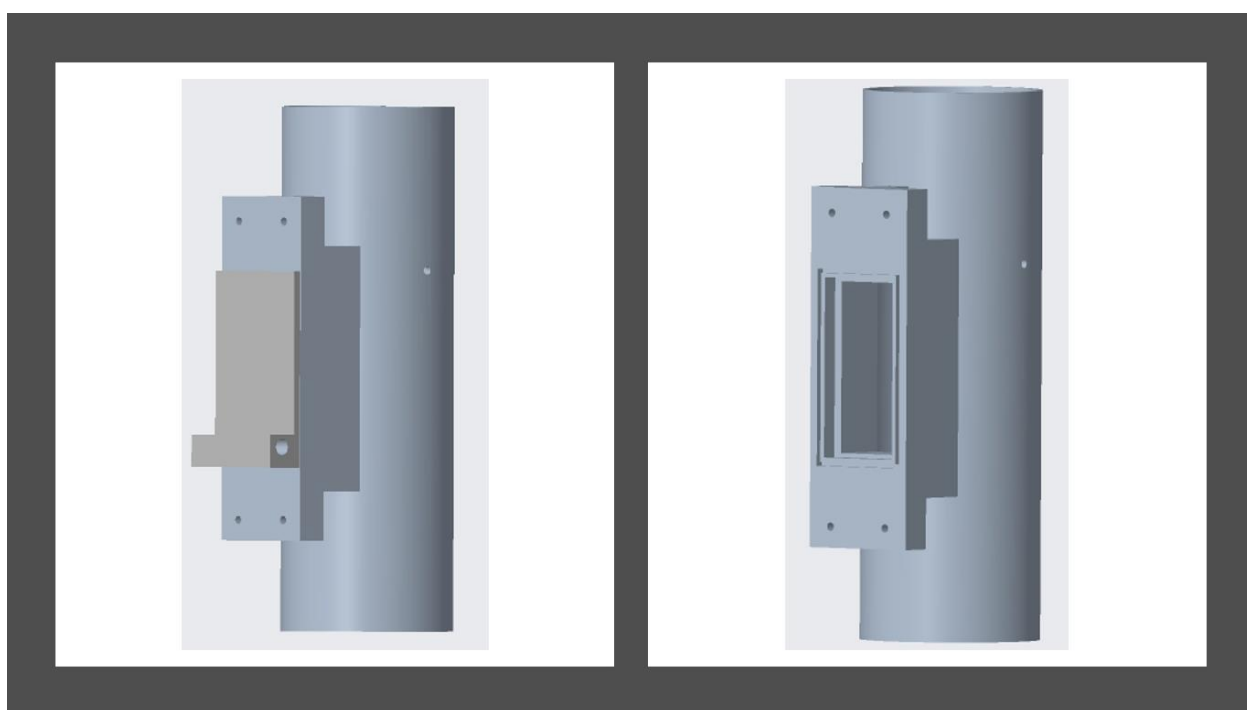


Σχήμα 5.4: Το υφιστάμενο σύστημα APCVD του Κέντρου Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής

Επίσης, άλλο ένα πρόβλημα που διαπιστώθηκε στο συγκεκριμένο σύστημα, είναι η δυσκολία της τοποθέτησης του υποστρώματος στο θάλαμο των αντιδράσεων, λόγω της μικρής οπής που υπάρχει δεν υφίσταται μεγάλη ελευθερία κινήσεων μέσα στο θάλαμο. Και για τα δυο προβλήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω, βρέθηκαν οι κατάλληλες λύσεις ώστε να γίνει πιο λειτουργικός ο αντιδραστήρας. Αυτό σημαίνει ότι έγινε μελέτη και σχεδιασμός ενός νέου θαλάμου αντιδράσεων, φιλικότερο και πιο εύχρηστο προς τον χρήστη του συστήματος. Αυτός ο νέος θάλαμος έχει προβλεφθεί να έχει, μεταλλικό σκελετό αντί γυάλινου που είναι αυτή τη στιγμή, αισθητήρα για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του υποστρώματος και πιο εύχρηστη πόρτα τόσο για το άνοιγμα του θαλάμου, όσο και για το κλείσιμο του θαλάμου, αλλά και για μεγαλύτερη ελευθερία κινήσεων από το χρήστη του APCVD.



Σχήμα 5.5: Οριζόντια όψη του νέου θαλάμου από διαφορετικές γωνίες θέασης



Σχήμα 5.6: Κάθετη όψη του νέου θαλάμου με πόρτα και χωρίς πόρτα

Κεφάλαιο 6 : Συμπεράσματα και μελλοντικές προτάσεις

Ο σκοπός που είχε αυτή η πτυχιακή εργασία, ήταν να παραχθούν υμένα πεντοξειδίου του βαναδίου για χρήση τους σε ηλεκτροχρωμικά παράθυρα και μπαταρίες ιόντων λιθίου. Μετά την ολοκλήρωση των πειραματικών διαδικασιών και του χαρακτηρισμού των καλύτερων δειγμάτων προέκυψαν ορισμένα συμπεράσματα τα οποία αναλύονται παρακάτω.

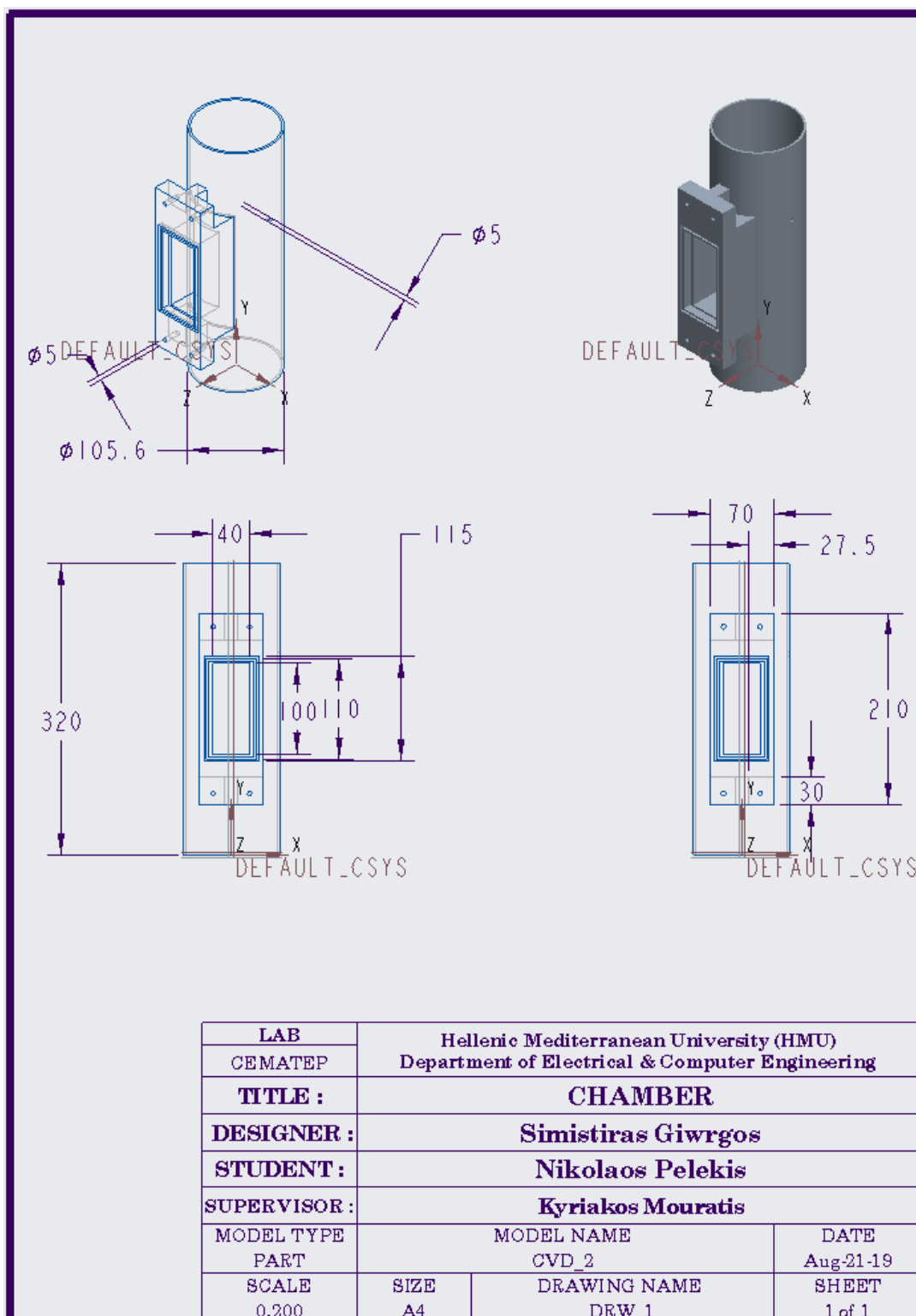
Όσον αφορά τη παραγωγή των λεπτών φιλμ πεντοξειδίου του βαναδίου με το σύστημα APCVD του Κέντρου Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής, ο στόχος επιτεύχθηκε όπως φαίνεται και στο Κεφάλαιο 4 στα Σχήματα 4.10, 4.13 και 4.16 από τις μετρήσεις XRD και Raman, οι κορυφές των παραγόμενων δειγμάτων έχουν ταύτιση με τη βάση δεδομένων (καρτέλα JCPDS 03-065-0131) που χρησιμοποιήθηκε. Ακόμη από τα Σχήματα 4.18 και 4.19, όπου έγιναν μετρήσεις οπτικής διαπερατότητας, φαίνεται ότι το υλικό μας είναι ηλεκτροχρωμικό.

Ένα μεγάλο πρόβλημα που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια παραγωγής των συγκεκριμένων δειγμάτων, ήταν η χαμηλή επαναληψιμότητα τους και αυτό οφείλεται στο λόγο ότι το σύστημα APCVD είναι ένα σύστημα ατμοσφαιρικών συνθήκων, πράγμα που σημαίνει ότι εξωτερικοί παράγοντες όπως η υγρασία, το οξυγόνο και η οξείδωση (σκουριά) που μπορεί να έχει υποστεί κάποιος μεταλλικός σωλήνας του συστήματος, έχουν σημαντική επίδραση επάνω στα δείγματα που παράχθηκαν.

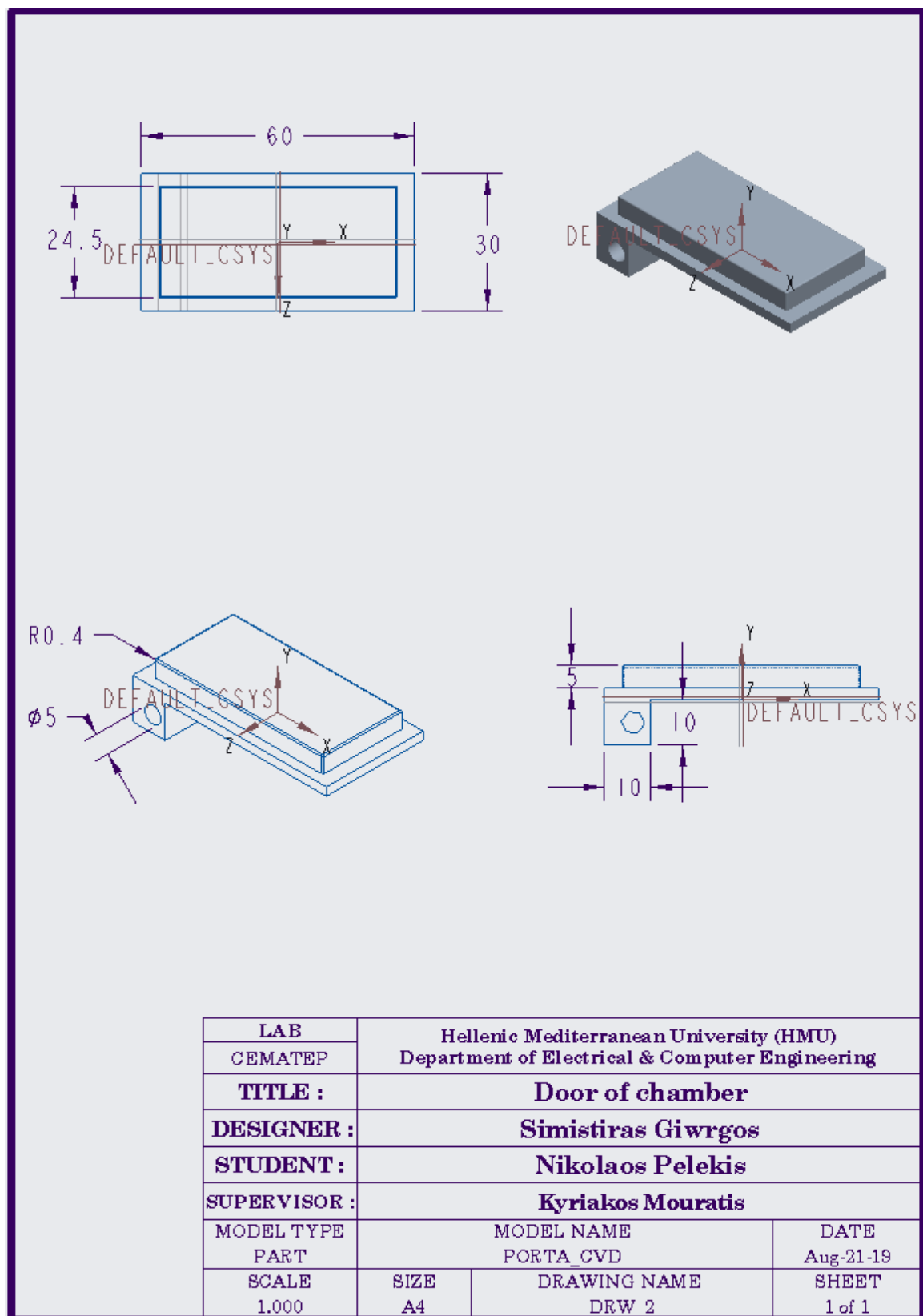
Επίσης, ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που έπαιξε ρόλο στην επαναληψιμότητα των δειγμάτων, ήταν και τα αναλογικά ροόμετρα του συστήματος APCVD. Λόγω ότι τα ροόμετρα ήταν αναλογικά, ήταν πολύ δύσκολο να επιτευχθεί μια συγκεκριμένη ροή ενός προηγούμενου πειράματος και υπήρχαν στιγμές που η μπίλια των ροόμετρων δεν ήταν σταθερή στο επιλεγμένο σημείο ροής. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τα παραγόμενα δείγματα να μην έχουν ακριβώς τα ίδια χαρακτηριστικά με ένα δείγμα ίδιων αναλογιών οξυγόνου και βαναδίου που είχε δημιουργηθεί παλαιότερα. Οπότε, μια σημαντική βελτίωση που θα μπορούσε να γίνει μελλοντικά στο συγκεκριμένο σύστημα χημικής εναπόθεσης ατμών, είναι να τοποθετηθούν ψηφιακά ροόμετρα, ώστε να υπάρχει πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια στις αναλογίες των ροών.

Μια πρόταση βελτίωσης της ηλεκτροχρωμικότητας των παραγόμενων υλικών, θα μπορούσε να είναι η πρόσμιξη βολφραμίου στο πεντοξείδιο του βαναδίου [35].

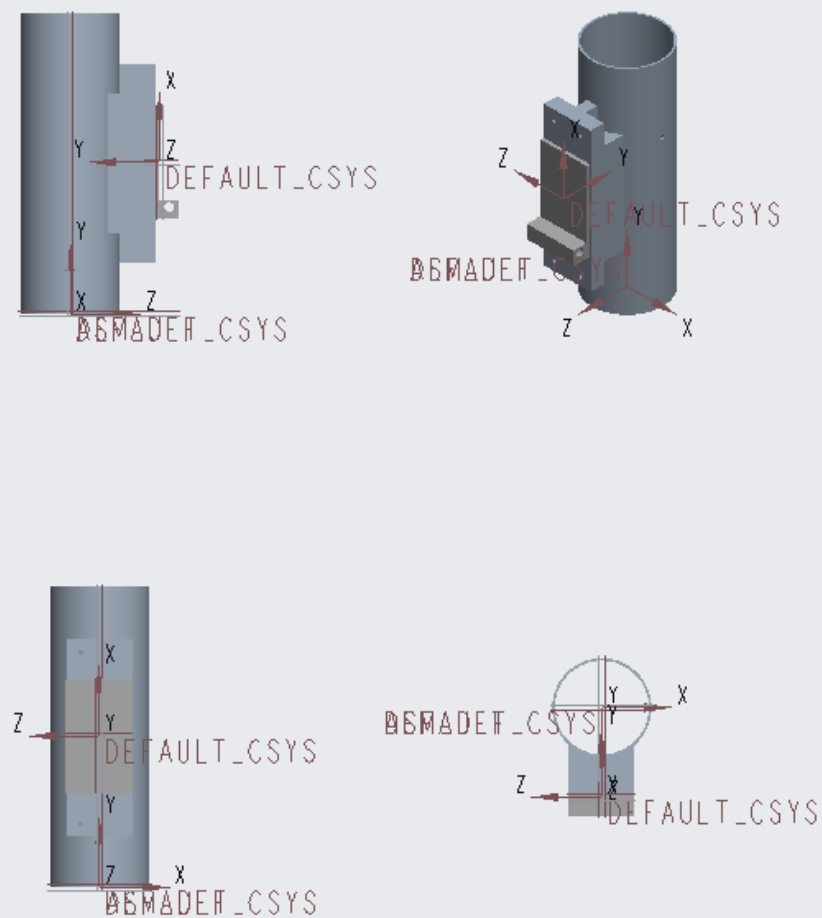
Παράρτημα - Σχηματικά Διαγράμματα



Σχήμα Π.1: Σχέδιο του νέου προτεινόμενου θαλάμου του APCVD



Σχήμα Π.2: Σχέδιο της πόρτας του νέου θαλάμου του APCVD



LAB		Hellenic Mediterranean University (HMU)	
CEMATEP		Department of Electrical & Computer Engineering	
TITLE :		Final Chamber	
DESIGNER :		Simistiras Giwrgos	
STUDENT :		Nikolaos Pelekis	
SUPERVISOR :		Kyriakos Mouratis	
MODEL TYPE	MODEL NAME		DATE
ASSEM	THALAMOS_CVD		Aug-21-19
SCALE	SIZE	DRAWING NAME	SHEET
0.167	A4	DRW 8	1 of 1

Σχήμα Π.3: Το τελικό σχέδιο του νέου θαλάμου αντιδράσεων του συστήματος APCVD

Βιβλιογραφία

- [1] B. Weckhuysen and D. E. Keller, *Chemistry, Spectroscopy and the Role of Supported Vanadium Oxides in Heterogeneous Catalysis*, vol. 78. 2003.
- [2] J.-M. Herrmann, J. Disdier, G. Deo, and I. E. Wachs, “Semiconductive and redox properties of V_2O_5/TiO_2 catalysts,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 93, pp. 1655–1660, Apr. 1997.
- [3] N. G. Ashar and K. R. Golwalkar, “A Practical Guide to the Manufacture of Sulfuric Acid, Oleums, and Sulfonating Agents, Chapter 2 Processes of Manufacture of Sulfuric Acid, Springer International Publishing, 2013.”
- [4] E. E. Chain, “Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films,” *Appl. Opt.*, vol. 30, no. 19, pp. 2782–2787, 1991.
- [5] C. Granqvist, “Electrochromics and Thermochromics: Towards a New Paradigm for Energy Efficient Buildings,” *Mater. Today Proc.*, vol. 3, pp. S2–S11, Dec. 2016.
- [6] P. Liu, J.-G. Zhang, J. Turner, C. E Tracy, and D. K Benson, “Preparation and Electrochemical Properties of Lithium Vanadium Oxide and Lithium Manganese Oxide Thin Film Cathodes,” Jul. 2019.
- [7] A. J. Bergerud, “Phase Stability and Transformations in Vanadium Oxide Nanocrystals,” *Thesis*, 2016.
- [8] A. Akl, “Crystallization and electrical of V_2O_5 thin films prepared by RF sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, pp. 7094–7099, Oct. 2007.
- [9] C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J. M. Cocciantelli, M. Ménétrier, and J. P. Doumerc, “The $Li_xV_2O_5$ system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation,” *Solid State Ionics*, vol. 69, no. 3, pp. 257–264, 1994.
- [10] “The crystal structure of vanadium pentoxide ,” *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* , vol. 115. p. 110, 1961.

- [11] A. Chakrabarti, K. Hermann, R. Druzinic, M. Witko, F. Wagner, and M. Petersen, "Geometric and electronic structure of vanadium pentoxide: A density functional bulk and surface study," *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1010590–1071164, Apr. 1999.
- [12] V. Eyert and K.-H. Höck, "Electronic structure of V_2O_5 : role of octahedral deformations," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 20, pp. 12727–12737, 1998.
- [13] A. C. Jones and M. L. Hitchman, Eds., "Overview of Chemical Vapour Deposition," in *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, The Royal Society of Chemistry, 2009, pp. 1–36.
- [14] M. Allendorf, "From Bunsen to VLSI," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 7, no. 1, pp. 36–37, 39, 1998.
- [15] L. Mond, C. Langer, and F. Quincke, "L.—Action of carbon monoxide on nickel," *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 57, no. 0, pp. 749–753, 1890.
- [16] E. M. Sherwood and J. M. Blocher, "Vapor deposition: The first hundred years," *JOM*, vol. 17, no. 6, pp. 594–599, 1965.
- [17] B. C. Harrison and E. H. Tompkins, "Preparation of Indium Antimonide and Gallium Arsenide Films," *Inorg. Chem.*, vol. 1, no. 4, pp. 951–953, Nov. 1962.
- [18] Monsanto, "U.S Patent Applications," 1961.
- [19] Monsanto, "UK Patent," 1965.
- [20] R. G. Gordon, "Criteria for Choosing Transparent Conductors," *MRS Bull.*, vol. 25, no. 8, pp. 52–57, 2000.
- [21] X. T. Yan and Y. Xu, *Chemical Vapour Deposition An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*. 2010.
- [22] P. Marchand, I. A. Hassan, I. P. Parkin, and C. J. Carmalt, "Aerosol-assisted delivery of precursors for chemical vapour deposition: expanding the scope of CVD for materials fabrication," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 26, pp. 9406–9422, 2013.
- [23] K.L. Choy, "Chemical vapour deposition of coatings," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, pp. 57–170, 2003.

- [24] J. J. Friel, *X-Ray And Image Analysis In Electron Microscopy*, 2nd ed. 2003.
- [25] R. Jenkins and R. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. 2012.
- [26] C. G. Pope, *X-Ray Diffraction and the Bragg Equation*, vol. 74, no. 1. American Chemical Society, 1997.
- [27] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. 2005.
- [28] A. B. Bocarsly, "Cyclic Voltammetry Characterization of Materials," pp. 1–14, 2012.
- [29] J. E. B. Randles, "A cathode ray polarograph," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 44, no. 322, pp. 322–327, 1947.
- [30] D. A. C. Brownson and C. E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. 2016.
- [31] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*. 2000.
- [32] G. A. Mabbott, "An Introduction to Cyclic Voltammetry," *J. Chem. Educ.*, pp. 607–702, 1983.
- [33] Q. Su *et al.*, "Formation of vanadium oxides with various morphologies by chemical vapor deposition," *J. Alloys Compd.*, vol. 475, no. 1, pp. 518–523, 2009.
- [34] D. Vernardou, "Using an Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Process for the Development of V₂O₅ as an Electrochromic Material," *Coatings*, vol. 7, no. 2, p. 24, 2017.
- [35] M. Panagopoulou, D. Vernardou, E. Koudoumas, D. Tsoukalas, and Y. S. Raptis, "Tungsten doping effect on V₂O₅ thin film electrochromic performance," *Electrochim. Acta*, vol. 321, p. 134743, 2019.