

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ - ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ
ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ.

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ
ΜΕΣΩ ΑΤΜΩΝ ΚΑΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ
ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΕΞΥΠΝΑ ΠΑΡΑΘΥΡΑ.

ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘ/ΤΗΣ: ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

2010

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ	ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ
ΟΝΟΜΑ ΠΑΤΕΡΑ	ΣΤΑΥΡΟΣ
ΟΝΟΜΑ ΜΗΤΕΡΑΣ	ΜΑΡΙΑ
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΓΕΝΝΗΣΗΣ	29-05-1967
ΤΟΠΟΣ ΓΕΝΝΗΣΗΣ	ΗΡΑΚΛΕΙΟ
ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΚΑΤΟΙΚΙΑΣ	ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΞΥΛΟΥΡΗ 32 ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΤΚ 71307
ΤΗΛΕΦΩΝΟ	2810-323415

ΚΥΚΛΟΙ ΣΠΟΥΔΩΝ

Αποφοίτησα από το 3ο Λύκειο Ηρακλείου το 1985.

Εισήχθην στην Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών Τμήμα Μηχανολογίας τον Οκτώβριο του 1987 και λόγω οικογενειακών υποχρεώσεων, αποφοίτησα τον Μάρτιο του 2005 με βαθμό 7,7.

Η πτυχιακή εργασία μου με θέμα «Μελέτη λειτουργίας βιοκλιματικού κτιρίου» έγινε στο εργαστήριο Αιολικής Ενέργειας του ΤΕΙ Κρήτης, με υπεύθυνο καθηγητή τον Κο Χρηστάκη Δημήτρη, από τον Ιούνιο του 2003 έως τον Δεκέμβριο του 2004.

Τον Σεπτέμβριο του 2005 εκπαιδευτήκα στην Ολλανδία ως μηχανικός συντήρησης του υδροποιητή αζώτου από την εταιρεία κατασκευής του STIRLING CRYOGENICS & REFRIGERATION B V

Εισήχθην στο Μεταπτυχιακό πρόγραμμα του Τμήματος Χημείας και ειδικότερα στο «Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος» το 2006.

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

- «Ημιμεταλικοί Σιδηρομαγνήτες και Αντισιδηρομαγνήτες» από 02/08/2004 μέχρι 31/08/2006.

Επιστημονικός Υπεύθυνος Κο.Κατσαράκης Νικόλαος

- «Καινοτόμα φωτοβολταϊκά στοιχεία χαμηλού κόστους» από 01/01/2005 μέχρι 31/12/2005.

Επιστημονικός Υπεύθυνος Κος.Φραγκιαδάκης Ιωάννης

- «Ανάπτυξη υμενίων ZnO για χρήσεις αισθητήρων οξειδωτικών αερίων» από 01/07/05 μέχρι 31/12/2005.

Επιστημονικός Υπεύθυνος Κος. Βαΐρης Αχιλλέας

- «Μελέτη και πειραματικός προσδιορισμός του φωτοβολταϊκού δυναμικού στην Κρήτη με ανάπτυξη πολυεπίπεδης διάταξης φωτοβολταϊκών πλαισίων» από 01/07/05 μέχρι 31/12/2006.

Επιστημονικός Υπεύθυνος Κος. Δρακάκης Εμμανουήλ.

ΠΡΟΥΠΗΡΕΣΙΑ

Εργάζομαι στο ΙΤΕ από τον Φεβρουάριο του 1989 έως και σήμερα στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ.

Από τον Φεβρουάριο του 1989 έως τον Ιούλιο του 1998 εργαζόμουν στο Εργαστήριο Ηλεκτρομηχανικών Κατασκευών με Υπεύθυνο προϊστάμενο τον Κο Φωτάκη Κωνσταντίνο ως τεχνικός εργαστηρίου και ήμουν υπεύθυνος του υγροποιητή αζώτου.

Από τον Αύγουστο του 1998 έως και σήμερα εργάζομαι στο Εργαστήριο Υπεραγωγίμων και Μαγνητικών Υλικών με Υπεύθυνο Εργαστηρίου τον Κο Παναγόπουλο Χρήστο ως τεχνικός εργαστηρίου και είμαι υπεύθυνος των υγροποιητών ηλίου και αζώτου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πλαίσιο του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης «Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος» έγινε η διατριβή με τίτλο «Ανάπτυξη συστήματος εναπόθεσης μέσω ατμών και εναπόθεση επιστρώσεων οξειδίων βαναδίου για χρήση σε έξυπνα παράθυρα».

Σε αυτή την διατριβή κατασκευάστηκε ένα σύστημα εναπόθεσης μέσω ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση. Έγιναν εναποθέσεις δύο σειρών δειγμάτων για τις δοκιμές του συστήματος με χρήση των αντιδρώντων VCl_4 και H_2O . Η μία σειρά με σταθερή θερμοκρασία υποστρώματος προκειμένου να ελεγχτεί το σύστημα για την δυνατότητα σωστής ρύθμισης των ροών καθώς και για να προκύψουν διαφορετικές αναλογίες. Η δεύτερη σειρά έγινε με σταθερές ροές και διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος για να ελεγχθούν οι σταθερότητα των θερμοκρασιών καθώς και η αντοχή του συστήματος.

Παρουσιάστηκαν διάφορα προβλήματα κατά την διάρκεια της κατασκευής και της λειτουργίας του συστήματος και περιγράφονται οι λύσεις για την επίλυση τους.

Μετά την δημιουργία των δειγμάτων ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους με διάφορες τεχνικές, οι οποίες επιβεβαίωσαν ότι έχουν ηλεκτροχημικές ιδιότητες οι οποίες θα μπορούσαν να έχουν χρήση για εφαρμογές σε «έξυπνα παράθυρα».

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Έξυπνα παράθυρα	6
1.2 Οξειδία Βαναδίου	9
1.3 Τεχνικές εναπόθεσης επιστρώσεων λεπτών υμενίων Οξειδίων Βαναδίου.	10
1.3.1 Μέθοδος Κολλοειδούς γέλης (Sol gel)	10
1.3.2 Φυσική Εναπόθεση μέσω Ατμών (Physical Vapour Deposition)	10
1.3.3 Χημική Εναπόθεση μέσω Ατμών (Chemical Vapour Deposition)	11
1.4 Σύγκριση τεχνικών εναπόθεσης	12
1.5 Βιβλιογραφία.	13

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΤΜΩΝ ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

2.1 Περιγραφή συστήματος	14
2.1.1 Αντιδραστήρας	15
2.1.2 4-όδη βάννα	16
2.1.3 Ηλεκτρικός πίνακας ελέγχου θερμοκρασιών και ελέγχου ροών	17
2.1.4 Απαεριοτές (bubbler)	19
2.1.5 Σωληνώσεις	21
2.2 Προκαταρκτικές δοκιμές του συστήματος	23
2.3 Παρατηρήσεις επί των προκαταρκτικών δοκιμών	24

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Υλικά	26
3.2 Πειραματικές συνθήκες	27
3.3 Παρασκευή δειγμάτων	28
3.4 Φωτογραφίες δειγμάτων	37
3.5 Βιβλιογραφία	39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

4.1 Φασματοσκοπία RAMAN (Raman spectroscopy)	40
4.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning electron microscopy, SEM)	41
4.3 Μετρήσεις οπτικής διαπερατότητας	42
4.4 Κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltametry)	44
4.5 Βιβλιογραφία.	46

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

5.1 Φασματοσκοπία Raman	47
5.2 Μετρήσεις οπτικής διαπερατότητας (Transmittance)	51
5.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	53
5.4 Κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltametry)	57
5.5 Μετρήσεις φόρτισης / εκφόρτισης	61
5.6 Βιβλιογραφία	65

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΠΙΛΟΓΟΣ

6.1 Συμπεράσματα	66
------------------	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Έξυπνα παράθυρα

Στην σημερινή εποχή, πολύ μεγάλο ρόλο στον τρόπο ζωής παίζει η ενέργεια. Είναι ένα αναντικατάστατο αγαθό που εξυπηρετεί κοινωνικές και αναπτυξιακές ανάγκες, παρουσιάζει συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση, ενώ οι επιπτώσεις από την αλόγιστη χρήση της στο περιβάλλον και στην οικονομία είναι καθοριστικές.

Στις μέρες μας, το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής ενέργειας στηρίζεται στα συμβατικά καύσιμα, όπως είναι ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, που καλύπτουν το 80% της παγκόσμιας πρωτογενούς κατανάλωσης, με το υπόλοιπο 20% να καλύπτεται από την πυρηνική ενέργεια, την υδροηλεκτρική ενέργεια και τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Σύμφωνα με τις τελευταίες εκτιμήσεις, τα παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου, φυσικού αερίου και λιθάνθρακα επαρκούν για τη κάλυψη αναγκών περίπου 40, 70 και 200 ετών αντίστοιχα.

Ο κτιριακός τομέας συμμετέχει με υψηλό ποσοστό στην κατανάλωση ενέργειας και στην έκλυση ρύπων. Το έτος 2005, τα Ελληνικά κτίρια συμμετείχαν με ποσοστό 34% στο Ελληνικό ενεργειακό ισοζύγιο και με ποσοστό 65% στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (για θέρμανση, κλιματισμό, μαγείρεμα, φωτισμό, λοιπές ηλεκτρικές χρήσεις κλπ.) ⁽¹⁾. Το άμεσο αποτέλεσμα είναι ότι το ποσοστό των εκπομπών CO₂ που αντιστοιχεί στα κτίρια υπερβαίνει το 43% και συντελεί στην κλιματική αλλαγή που παρατηρείται από το φαινόμενο του θερμοκηπίου τα τελευταία χρόνια. Ως παράδειγμα, λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου (greenhouse effect), έχει αναφερθεί ότι η μέση επίγεια θερμοκρασία μπορεί να αυξηθεί κατά 1 έως 3,5 °C τα επόμενα χρόνια ⁽²⁾. Αντίστοιχα, αξίζει να σημειωθούν οι μετρήσιμες αλλαγές στο κλίμα και στο μικροκλίμα, τα επιβλαβή κατάλοιπα σε αέριες, θαλάσσιες, υπέργειες και υπόγειες μάζες, οι ξηροί ρύποι από τις διάφορες διαδικασίες παραγωγής ενέργειας και η όξινη βροχή.

Μεγάλο μέρος αυτής της κατανάλωσης οφείλεται στην κατασκευή των κτιρίων. Πάνω από 80% των κτιρίων δεν έχουν μόνωση και έχουν μονά τζάμια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, το χειμώνα να χάνεται θερμότητα από μέσα προς τα έξω, ενώ το καλοκαίρι να εισέρχεται θερμότητα από το ζεστό εξωτερικό περιβάλλον. Η διαδικασία αυτή μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με τη χρήση κατάλληλα κατασκευασμένων ενεργειακά παραθύρων.

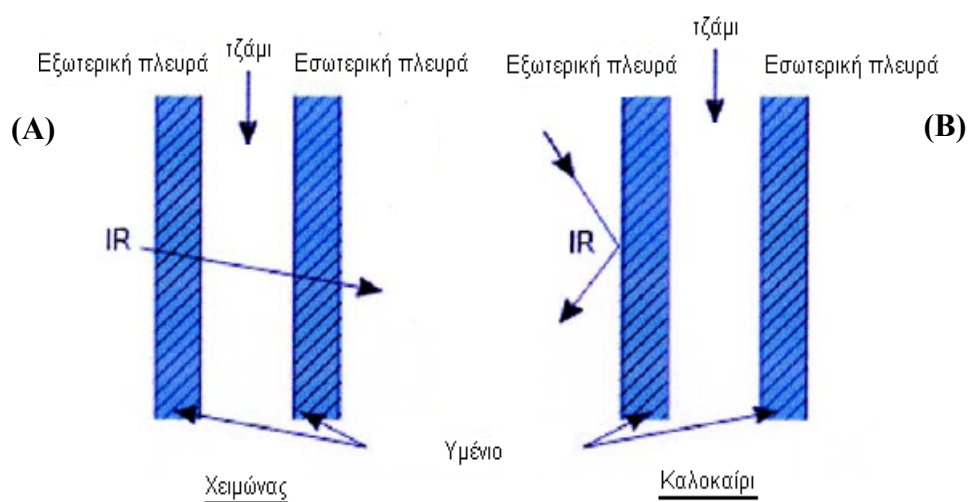
Η ευρύτερη εφαρμογή των κατάλληλα ενεργειακά παραθύρων αποτελεί αίτημα για ένα καλύτερο κτιριακό περιβάλλον (σπίτια, επαγγελματικούς χώρους,

εμπορικά κέντρα, σχολεία, πανεπιστήμια, νοσοκομεία, ξενοδοχεία κ.α.), εντός του οποίου βιώνουν όλοι οι άνθρωποι το 80% περίπου της ζωής τους. Είναι λοιπόν προφανής η επίδραση της ποιότητας του εσωτερικού κλίματος τόσο στην υγεία και την άνεση, όσο και στην παραγωγικότητα των ανθρώπων.

Θα πρέπει λοιπόν να βρεθούν τρόποι τέτοιοι ώστε να εξοικονομηθούν ποσά ενέργειας γιατί αλλιώς οι αναγκαίες ποσότητες θα είναι τεράστιες όπως επίσης και η επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τους ρύπους.

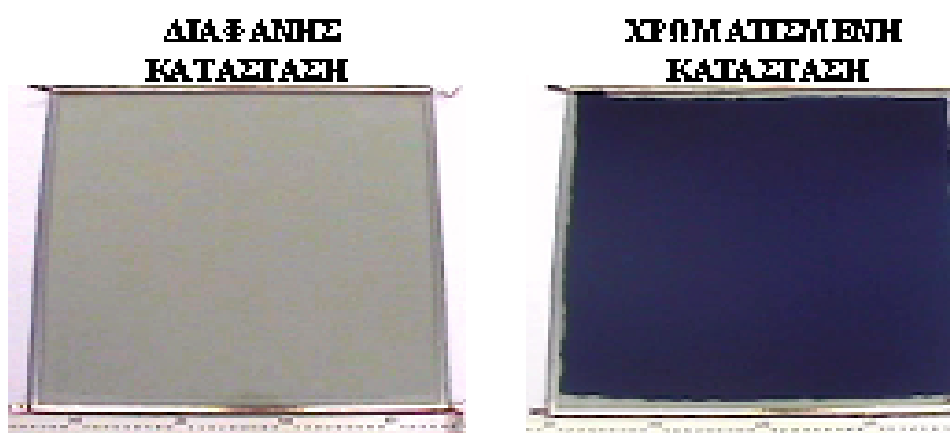
Μεγάλα ποσά ενέργειας καταναλώνονται παγκοσμίως για την δημιουργία άνετων συνθηκών στους χώρους εργασίας καθώς και στα σπίτια με την χρήση κλιματιστικών και θερμαντικών συστημάτων. Οι μεγαλύτερες απώλειες οφείλονται στα ανοίγματα των κτιρίων (πόρτες, παράθυρα). Μια πολλά υποσχόμενη λύση στο παραπάνω πρόβλημα έρχονται να δώσουν τα έξυπνα παράθυρα. Σαν έξυπνα παράθυρα ονομάζονται οι διατάξεις με δυνατότητα ελέγχου της διαπερατότητας, της ανάκλασης και της απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας μέσω είτε της θερμοκρασίας είτε ενός ηλεκτρικού κυκλώματος ή της δυνατότητας μέσω αισθητήρων ανοίγματος ή του κλεισίματος των φύλλων του παραθύρου για αερισμό ή του ελέγχου της θερμοκρασίας του χώρου. Οι δυο πιο σημαντικές κατηγορίες έξυπνων παραθύρων είναι τα θερμοχρωμικά και τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα.

Ένα παράθυρο με θερμοχρωμική επίστρωση επιτρέπει την ελεγχόμενη διαπερατότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας καθώς λειτουργεί είτε ως απορροφητής είτε ως ανακλαστής θερμότητας ανάλογα με την θερμοκρασία του περιβάλλοντος (σχήμα 1.1).⁽²⁾

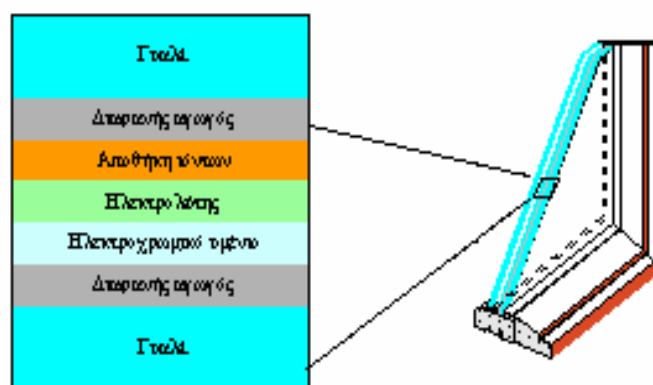


Σχήμα 1.1: Τζάμι με θερμοχρωμική επίστρωση επιτρέπει διάχυση της υπέρυθρης ακτινοβολίας όταν η θερμοκρασία μετάπτωσης (T_c) > εξωτερικής θερμοκρασίας (χειμώνα) (A) και ανάκλαση της ακτινοβολίας όταν η εξωτερική θερμοκρασία > T_c (καλοκαίρι) (B).

Επίσης, οι ηλεκτροχρωμικές διατάξεις βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε παράθυρα μεταβαλλόμενης οπτικής διαπερατότητας και είναι διατάξεις δυναμικού ελέγχου της ηλιακής ακτινοβολίας. Με εφαρμογή συνεχούς τάσης, η οπτική διαπερατότητα αυτών των διατάξεων μπορεί να μεταβάλλεται αντιστρεπτά ανάμεσα σε δύο ακραίες καταστάσεις: την πλήρως διαφανή και την πλήρως χρωματισμένη (σχήμα 1.2⁽³⁾). Αποτελούνται από επάλληλα στρώματα υλικών μεταξύ δύο διαφανών και ηλεκτρικά αγώγιμων υμενίων. Η τυπική μορφή αυτών των διατάξεων, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3 είναι: γυαλί / διαφανής αγώγιμη επίστρωση / αποθήκη ιόντων / ηλεκτρολύτης / ηλεκτροχρωμικό υμένιο / διαφανής αγώγιμη επίστρωση / γυαλί ⁽³⁾.



Σχήμα 1.2: Διαφανής και χρωματισμένη κατάσταση ηλεκτροχρωμικής διάταξης.



Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροχρωμικής διάταξης.

Έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με αντίστοιχες παθητικές και συμβατικές διατάξεις. Δεν εμποδίζουν την ορατότητα όπως οι κουρτίνες ή οι περσίδες, ενώ ταυτόχρονα προσφέρουν έλεγχο της οπτικής όχλησης που προέρχεται από τις διάχυτες ηλιακές ακτίνες και μπορούν να συμβάλουν στη

δημιουργία κατάλληλου κλίματος στον εσωτερικό χώρο των κτιρίων ανεξάρτητα από την εξωτερική θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα δεν έχουν κινητά μέρη, άρα ελάχιστο κόστος συντήρησης. Απαιτούν μικρή κατανάλωση ενέργειας (μπορούν να λειτουργούν και με φωτοβολταϊκά) και ο έλεγχος της λειτουργίας τους μπορεί να ενσωματωθεί στο σύστημα κεντρικής διαχείρισης ενέργειας του κτιρίου. Μπορούν να έχουν άπειρες καταστάσεις ανάμεσα στη διαφανή και στη χρωματισμένη τους κατάσταση. Εμποδίζουν την είσοδο τόσο της άμεσης όσο και της διάχυτης ηλιακής ακτινοβολίας σε αντίθεση με τα παθητικά συστήματα σκίασης. Προσφέρουν δυνατότητα καλύτερης χρήσης του φυσικού φωτός ελαττώνοντας το κόστος για τεχνητό φωτισμό.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως επιστρώσεις στα διάφορα επιμέρους στρώματα τέτοιων διατάξεων είναι κυρίως το οξειδίο βολφραμίου (WO_3) και το πεντοξειδίο βαναδίου (V_2O_5).

Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε να μελετηθούν οι επιστρώσεις πεντοξειδίου βαναδίου για την εφαρμογή τους σε ηλεκτροχρωμικές διατάξεις εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που έχουν αντί των θερμοχρωμικών όπως αναφέρθηκε ήδη παραπάνω.

1.2 Οξείδια Βαναδίου

Το βανάδιο είναι αργυρόλευκο μέταλλο με κυβική δομή και μέγεθος κυψελίδας $3,0282 \text{ \AA}$ ⁽⁴⁾. Έχει ισχυρή λάμψη και είναι μαλακό και εύθρυπτο. Η σκληρότητα του έχει αναφερθεί να είναι μεταξύ 5 με 7,5 και εξαρτάται από την καθαρότητα του μετάλλου σε κάθε μέτρηση. Παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα στη διάβρωση, καθώς δεν προσβάλλεται από καυστικά αλκάλια, υδροχλωρικό και θειικό οξύ, δεν αντιδρά με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και δεν προσβάλλεται από το θαλασσινό νερό. Στον πίνακα 1.1 φαίνονται τα κυριότερα οξείδια βαναδίου.

Πίνακας 1.1: Οξείδια βαναδίου.

+5	V_2O_5
+4	VO_2
+3	V_2O_3
+2	VO

Το VO_2 είναι γνωστό για τις θερμοχρωμικές του ιδιότητες εξαιτίας της δομικής αλλαγής του από μονοκλινή σε τετραγωνική όταν $T_c > T$ και $T_c < T$ αντίστοιχα.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι για το σύστημα V-O υπάρχει μεγάλος αριθμός φάσεων μεταξύ του V_2O_3 και του VO_2 του τύπου V_nO_{2n-1} , ($n=3,4,5,\dots$). Αυτές οι φάσεις είναι γνωστές ως Magneli phases ⁽⁴⁾.

1.3 Τεχνικές εναπόθεσης επιστρώσεων λεπτών υμενίων οξειδίων βαναδίου

Σε αυτή την παράγραφο παρουσιάζονται οι διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την επίστρωση λεπτών υμενίων οξειδίων βαναδίου και στο τέλος η σύγκριση αυτών.

1.3.1 Μέθοδος κολλοειδούς γέλης (Sol - gel)

Η μέθοδος κολλοειδούς γέλης περιλαμβάνει την εναπόθεση με φυγοκέντριση άμορφων υμενίων από πρόδρομα διαλύματα αλκοξειδίων μετάλλων και τη θέρμανσή τους σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες για την κρυσταλλοποίηση των οξειδίων του μετάλλου.

Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή τόσο καθαρών όσο και ντοπαρισμένων υμενίων VO_2 και V_2O_5 .

1.3.2 Φυσική εναπόθεση μέσω ατμών (Physical Vapour Deposition)

Στην PVD μέθοδο, οι επιστρώσεις οξειδίων μετάλλων εναποτίθενται πάνω σε στερεές επιφάνειες από ατμούς. Η παραγωγή βασίζεται σε καθαρά φυσικά φαινόμενα χωρίς όμως να αποκλείεται και η εμφάνιση χημικών αντιδράσεων. Μερικές από αυτές τις χημικές αντιδράσεις χρησιμοποιούνται σε επιστρώσεις ειδικών φυσικοχημικών υμενίων ⁽⁶⁾.

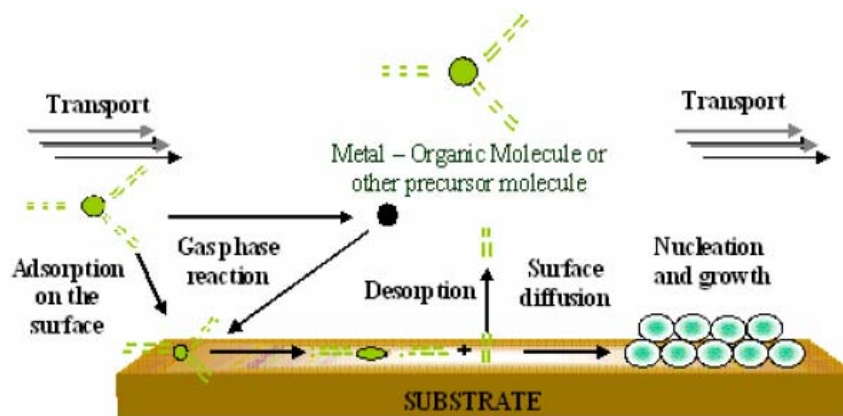
Γενικά η PVD μέθοδος περιλαμβάνει 3 στάδια:

1. Δημιουργία των ατμών είτε με απλή εξάτμιση και εξάχνωση είτε με καθοδική ανόπτηση.
2. Μεταφορά των ατμών του υλικού μέσω υποπίεσης από την πηγή στο υπόστρωμα.
3. Εναπόθεση πάνω στο υπόστρωμα.

1.3.3 Χημική εναπόθεση μέσω ατμών (Chemical Vapour Deposition)

Σε αυτή τη μέθοδο, τα αντιδρώντα σώματα μεταφέρονται στο υπόστρωμα με την μορφή ατμών μέσω ενός αερίου μεταφοράς. Στα περισσότερα συστήματα CVD, τα ανεπιθύμητα αέρια απομακρύνονται με χρήση υψηλής ροής του αερίου μεταφοράς, χρησιμοποιούνται οι χαμηλότερες δυνατές θερμοκρασίες για την επίτευξη της αντίδρασης και γίνεται χρήση αντιδραστήρα ψυχρού τοιχώματος.

Κατά τη διαδικασία εναπόθεσης με τη μέθοδο CVD το υμένιο εναποτίθεται με χημική αντίδραση ή αποσύνθεση του μίγματος των αερίων (αντιδρώντων και αερίου μεταφοράς) πάνω στο υπόστρωμα που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4: Σχηματική παράσταση της διαδικασίας CVD.

Σε όλες τις εκδοχές της μεθόδου CVD συμπεριλαμβανομένων και της ατμοσφαιρικής πίεσης (APCVD) ακολουθούνται τα ακόλουθα βήματα:

1. Εξάτμιση και μεταφορά των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα μέσω αερίου μεταφοράς.
2. Διάχυση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του υποστρώματος.
3. Απορρόφηση των αντιδρώντων από την επιφάνεια του υποστρώματος.
4. Διάσπαση των αντιδρώντων στην επιφάνεια και δημιουργία στερεού υμενίου.
5. Επανένωση των μορίων σε παραπροϊόντα και απομάκρυνσή τους μέσω του αερίου μεταφοράς.

1.4 Σύγκριση τεχνικών εναπόθεσης

Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζεται η σύγκριση των τεχνικών εναπόθεσης σε σχέση με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της καθεμιάς.

Πίνακας 1.2: Σύγκριση τεχνικών εναπόθεσης.

Τεχνική εναπόθεσης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Sol – gel	Φτηνή Εύκολη στη χρήση Άμεσα διαθέσιμα αντιδραστήρια Καλή ποιότητα υμενίων	Δυσκολία σε μεγάλες επιφάνειες Υμένια μεγάλου πάχους Τα υμένια θα πρέπει να θερμανθούν για να αποκτήσουν μηχανική αντοχή και κρυσταλλικότητα
PVD	Δυνατότητα χρήσης μεγάλου αριθμού υποστρωμάτων Υψηλή προσκόλληση Πυκνά, συμπαγή υμένια Απλός αντιδραστήρας	Απαιτήση χαμηλής πίεσης ή και υψηλού κενού
CVD	Υψηλοί ρυθμοί παραγωγής Κατάλληλη για συνεχόμενες ή ομαδοποιημένες εναποθέσεις σε μεγάλες επιφάνειες	Ανομοιομορφία στην επικάλυψη

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι η προσφορότερη τεχνική για την εναπόθεση οξειδίων βαναδίου είναι η CVD επειδή έχει λιγότερες απαιτήσεις σε εξοπλισμό (ατμοσφαιρική πίεση, όχι χρήση συστημάτων κενού) και την δυνατότητα χαμηλού κόστους εναπόθεσης υμενίων σε μεγάλες επιφάνειες.

1.5 Βιβλιογραφία

1. <http://www.teekerk.gr/index.php/events/workshops/details/24-conserveenergy.html>
2. <http://.greenenergia.gr>
3. Granqvist C.G., Handbook of inorganic electrochromic materials, 1995, Amsterdam, Elsevier.
4. R.J.H.Clark, The Chemistry of Titanium and Vanadium, Elsevier, London, 1968.
5. K. Kosuge, J. Phys. Chem. Solids, 28 (1967)1613.
6. H. K. Pulker, Coatings on Glass, 2nd Edn., Elsevier, Amsterdam, 1999,pp. 156

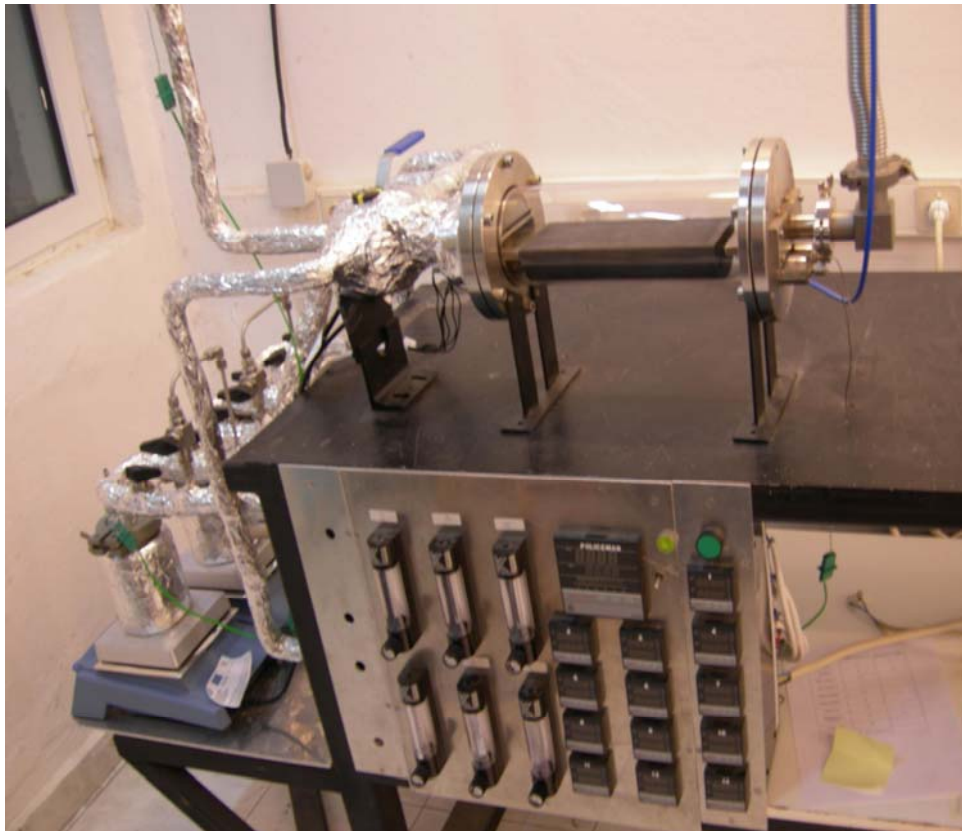
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΜΕΣΩ ΑΤΜΩΝ ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

2.1 Περιγραφή συστήματος

Το σύστημα το οποίο κατασκευάσαμε αποτελείται από τα παρακάτω επιμέρους τμήματα.

- Τον αντιδραστήρα
- 4-όδη βάνες
- Τον ηλεκτρικό πίνακα ελέγχου των θερμοκρασιών μαζί με τον έλεγχο των ροών
- Τους απαεριοτές (Bubbler)
- Τις σωληνώσεις με τις διάφορες βάνες

Στην παρακάτω εικόνα 2.1 παρατηρούμε μια γενική άποψη του συστήματος:

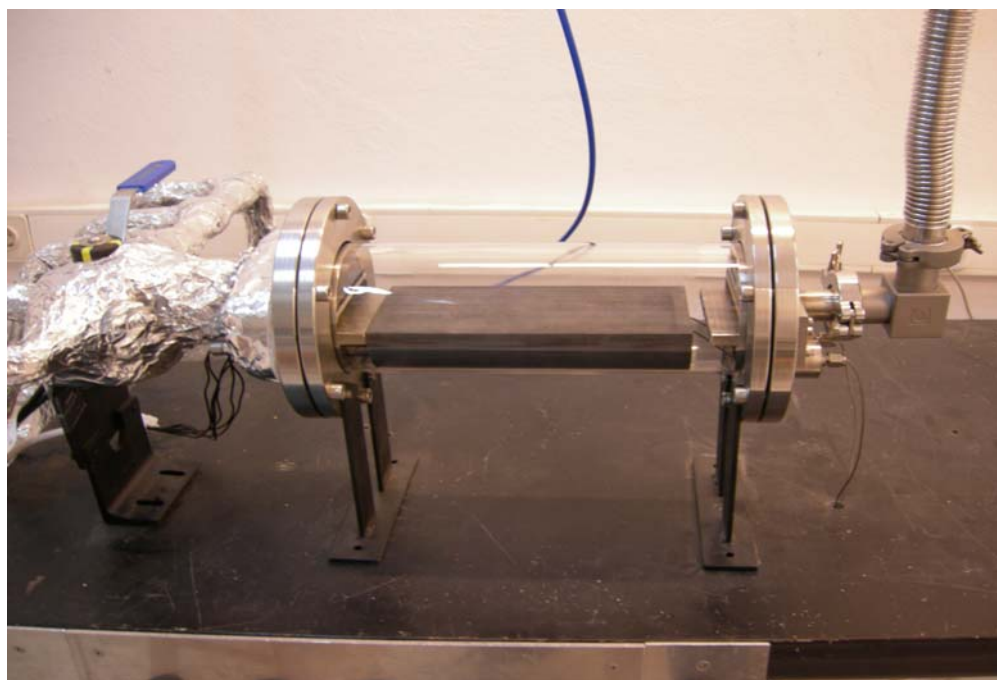


Εικόνα 2.1: Σύστημα εναπόθεσης ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση.

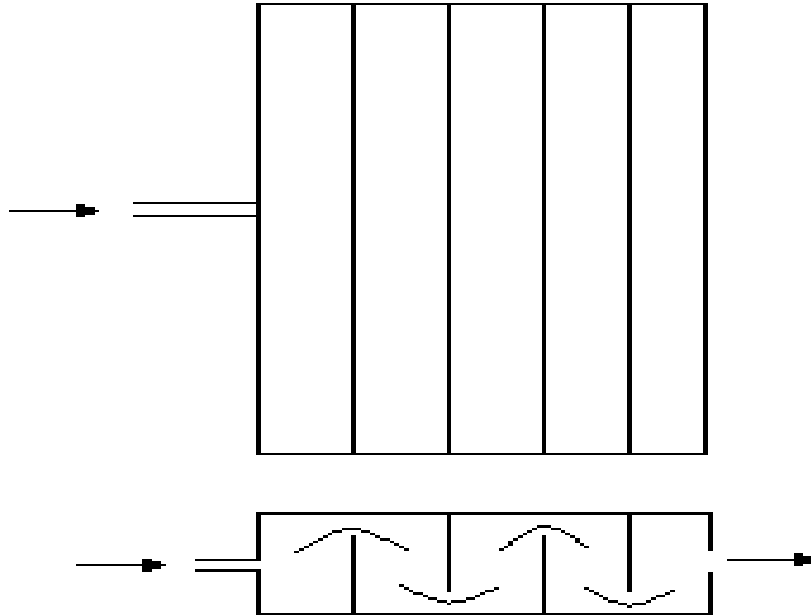
2.1.1 Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας αποτελείται από :

1. Δύο φλάντζες ανοξειδωτες εξωτερικής διαμέτρου 180 mm όπου έχουμε προσαρμόσει στη μία (δεξιά) την έξοδο των αερίων και στην άλλη (αριστερά) το θάλαμο ομαλοποίησης της ροής των ατμών (σχήμα 2.1).
2. Το γυάλινο σωλήνα quartz 310 X 105,6 X 2,3 mm (Μήκος X Εξ. Διάμετρος X Πάχος), ο οποίος ενώνει τις δύο ανοξειδωτες φλάντζες. Επιλέχθηκε γυάλινος σωλήνας έναντι του ανοξειδωτου επειδή ο γυάλινος διατηρείται κρύος κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης (το υλικό quartz δεν ζεσταίνεται γρήγορα) με αποτέλεσμα να μην έχουμε εναπόθεση υλικού επάνω του. Επίσης η χρήση γυάλινου σωλήνα επιτρέπει την παρατήρηση κατά τη διάρκεια του πειράματος, που είναι χρήσιμη σε επίπεδο εργαστηρίου.
3. Τη θερμαντική επιφάνεια εναπόθεσης (Susceptor), η οποία αποτελείται από ένα μασίφ κομμάτι άνθρακα μέσα στον οποία είναι βυθισμένες τρεις αντιστάσεις τύπου σωλήνας συνολικής ισχύος 1200 Watt. Επίσης υπάρχουν και δύο αισθητήρες τύπου K για τον έλεγχο της θερμοκρασίας.
4. Μια γυάλινη επιφάνεια, που βρίσκεται πάνω από τη θερμαντική επιφάνεια σε απόσταση 10mm, ώστε να συγκρατεί τους ατμούς ανάμεσα τους.



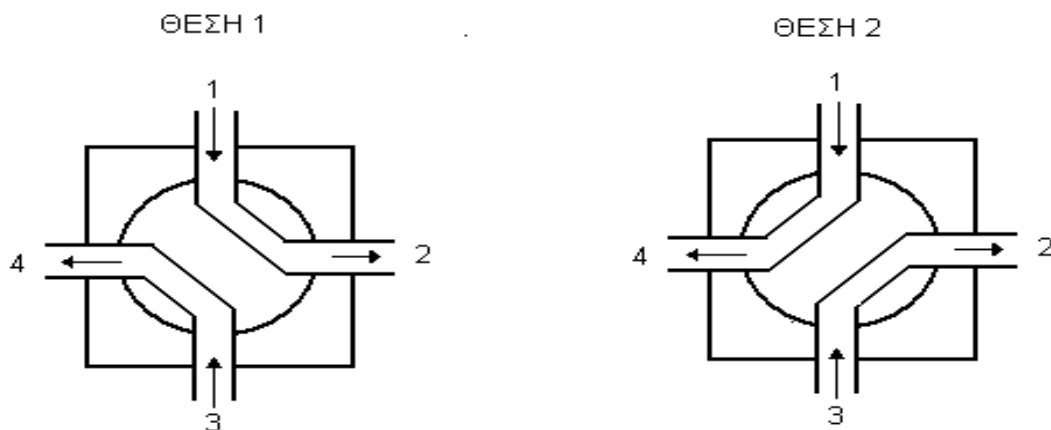
Εικόνα 2.2: Αντιδραστήρας Quartz.



Σχήμα 2.1: Θάλαμος ομαλοποίησης ροής ατμών.

2.1.2 4-όδη βάνα

Η 4-όδη βάνα έχει μια απλή και πολύ χρήσιμη λειτουργία. Έχει τέσσερεις εισόδους οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εξής: Πάντα είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους ανά δύο. Δηλαδή όταν η βάνα είναι στην θέση 1 τότε η είσοδος 1 είναι ενωμένη με τη 2 και η 3 με την 4, χωρίς να αναμιγνύεται ότι ρέει ανάμεσα στις 1-2 με αυτό που ρέει στις 3-4. Περιστρέφοντας τη βάνα δεξιά κατά $\frac{1}{4}$ της στροφής έχουμε την ένωση της 1 με την 4 και της 2 με την 3, χωρίς να έχουμε καμία ανάμιξη των ροών(Σχήμα2.2).



Σχήμα 2.2: Θέσεις της 4-όδης βάνας.

2.1.3 Ηλεκτρικός πίνακας ελέγχου θερμοκρασιών και ελέγχου ροών

Στον πίνακα αυτόν έχουμε 13 ελεγκτές θερμοκρασίας ACUSHNET FP 400 με θερμοζεύγοι τύπου K, καθώς και ένα ελεγκτή ACUSHNET FP 900 με ίδιο θερμοζεύγος τύπου K, ο οποίος χρησιμοποιείται ως ασφάλεια του ελεγκτή που ελέγχει τη θερμοκρασία επάνω στη θερμαντική επιφάνεια εναπόθεσης, καθώς σε περίπτωση που η θερμοκρασία υπερβεί ένα ανώτατο όριο κλείνει ηλεκτρικά όλο το σύστημα.

Ο κάθε ελεγκτής ελέγχει τη θερμοκρασία σε μία συγκεκριμένη περιοχή ενεργοποιώντας μια θερμαντική ταινία HORST (V~230 Volt / P~250 W) μήκους 1m και διαβάζοντας τη θερμοκρασία της περιοχής με το δικό του ξεχωριστό θερμοζεύγος. Στον παρακάτω πίνακα 2.1 βλέπουμε ποιος ελεγκτής ελέγχει την κάθε περιοχή του συστήματος.

Πίνακας 2.1: Ελεγκτές θερμοκρασίας ανά περιοχή που ελέγχουν.

Ελεγκτής	Περιοχή
1	Αέριο καθαρισμού (Substitute)
2	Είσοδος απαεριοτή 1 (Inlet bubbler)
3	Απαεριοτής 1 (bubbler)
4	Έξοδος απαεριοτή 1 (Outlet bubbler)
5	Είσοδος απαεριοτή 2
6	Απαεριοτής 2
7	Έξοδος απαεριοτή 2
8	Αέριο εργασίας (Process)
9	4-οδη βαλβίδα (4-way valve)
10	Θερμαντική επιφάνεια εναπόθεσης (Susceptor)
11	Έξοδος αερίων
12	Είσοδος απαεριοτή 3
13	Απαεριοτής 3

Σε αυτό τον πίνακα έχουμε και 6 μετρητές ροής αερίου KEY INSTRUMENTS που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του αερίου εργασίας που στην περίπτωση μας είναι το άζωτο (N₂). Από αυτούς έχουμε τρεις (μετρητές 2 και 5,πίνακας 2.2) με μέγιστη ροή 5 LPM AIR (0,1) και άλλους τρεις (μετρητές 1και 8,πίνακας 2.2) με μέγιστη ροή 20 LPM AIR (1). Στον παρακάτω πίνακα 2.2 βλέπουμε τους μετρητές και τις περιοχές που ελέγχουν.

Πίνακας 2.2: Μετρητές ροής.

Μετρητής ροής	Περιοχή που ρυθμίζει
1	Αέριο καθαρισμού (Substitute)
2	Είσοδος απαεριοτή 1 (Inlet bubbler)
5	Είσοδος απαεριοτή 2
8	Αέριο εργασίας (Process)
12	Είσοδος απαεριοτή 3

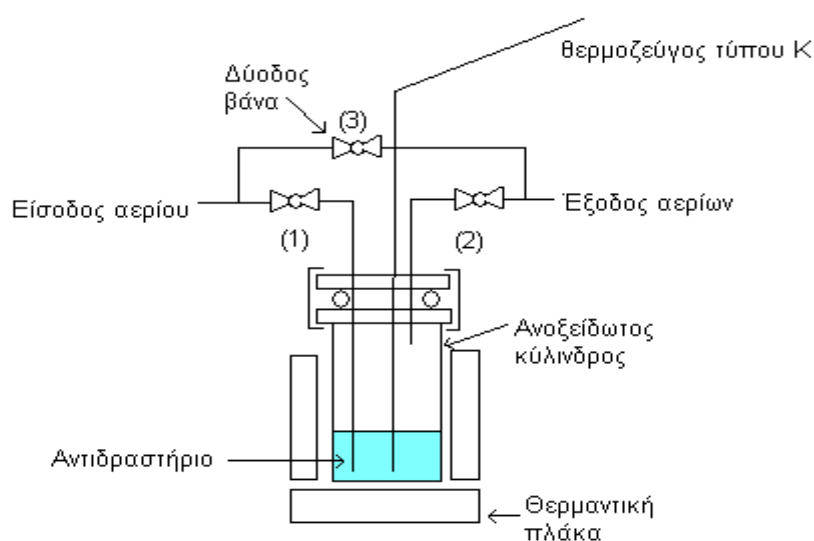
Στην εικόνα 2.3 βλέπουμε τον πίνακα ελέγχου στον οποίο έχουμε στην δεξιά πλευρά τους ελεγκτές θερμοκρασίας, 1(ένα) ACUSHNET FP 900 και 13 (δεκατρείς) ACUSHNET FP 400 ενώ στην αριστερή πλευρά 6 (έξι) μετρητές ροής αερίων KEY INSTRUMENTS.



Εικόνα 2.3: Πίνακας ελέγχου.

2.1.4 Απαεριοτές (bubblers)

Οι απαεριοτές (σχήμα 2.3, εικόνα 2.4) είναι ανοξειδωτοι κύλινδροι μέσα στους οποίους βάζουμε το υλικό (αντιδραστήριο) το οποίο χρησιμοποιείται για τις εναποθέσεις. Το υλικό αυτό είναι σε υγρή μορφή και ο απαεριοτής με τη βοήθεια μιας θερμαντικής επιφάνειας μετατρέπει το υλικό σε αέρια μορφή ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Μέσα στον απαεριοτή είναι βυθισμένο ένα θερμοζεύγος τύπου K για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του αντιδραστήριου. Πάνω στη φλάντζα η οποία σφραγίζει τον κύλινδρο υπάρχουν δύο ανοξειδωτοι σωλήνες εξωτερικής διαμέτρου 6 χιλιοστών, οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι σε μια βάννα ο καθένας (βάνες 1, 2, Σχήμα 2.2) και σκοπό έχουν ο μιν ένας να μεταφέρει το αέριο εργασίας (άζωτο) μέχρι τον πυθμένα του κυλίνδρου, ο δε άλλος που σταματά λίγο πιο κάτω από την κορυφή του κυλίνδρου, να μεταφέρει μαζί με το αέριο και τους ατμούς του αντιδραστήριου προς τον αντιδραστήρα. Αυτοί οι σωλήνες είναι συνδεδεμένοι και μεταξύ τους στο σημείο ακριβώς πριν από τις βάνες 1, 2 με έναν άλλο σωλήνα ίδιας διαμέτρου, ο οποίος έχει και τη δική του βάννα (3). Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του αντιδραστήριου οι βάνες 1 και 2 παραμένουν κλειστές ενώ αέριο N_2 ρέει μέσω της βάννας 3, η οποία είναι ανοικτή, από την είσοδο προς την έξοδο του απαεριοτή προκειμένου να καθαριστούν οι σωληνώσεις από τυχόν υπολείμματα που οφείλονται σε προηγούμενη λειτουργία του συστήματος, αλλά και για να προσεγγίσουμε την επιλεγμένη θερμοκρασία. Όταν το αντιδραστήριο φθάσει στην επιλεγμένη θερμοκρασία τότε ανοίγουμε την βάννα 1 και στην συνέχεια την βάννα 2 και κλείνουμε την βάννα 3.



Σχήμα 2.3: Απαεριοτής.



Εικόνα 2.4: Απαιριοτές (bubblers).

Η θέρμανση των απαιριοτών γίνεται μέσω των θερμαντικών πλακών STUART SD 160 ισχύος 700 W ο καθένας (Εικόνα 2.4).

2.1.5 Σωληνώσεις

Οι σωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν είναι ανοξειδωτες με εξωτερική διάμετρο 6 χιλιοστά και πάχος 1 χιλιοστό(Εικόνες 2.5 και 2.6). Καταβλήθηκε προσπάθεια έτσι ώστε οι σωληνώσεις να έχουν το μικρότερο δυνατό μήκος καθώς και τις λιγότερες γωνίες για αποφυγή δυσκολίας της κίνησης των ατμών, ειδικά αυτών που ενώνουν τους απαεριοτές με τον αντιδραστήρα.

Ενώνονται πάνω στους μετρητές ροής, τις βάνες και μεταξύ τους με ανοξειδωτους συνδέσμους τύπου κώνου της Swetslock. Περιβάλλονται με θερμαντική ταινία HORST ($V \sim 230$ Volt / $P \sim 250$ W) μήκους 1m, ενώ ακουμπά στην επιφάνειά τους σε μήκος 20 εκατοστών αισθητήρας θερμοκρασίας τύπου K. Όλο το σύστημα (σωλήνας -θερμαντική ταινία -αισθητήρας) περιβάλλεται με υαλοβάμβακα, μετά με αλουμινόχαρτο και τέλος με αυτοκόλλητη αλουμινοταινία ώστε να έχουμε την καλύτερη δυνατή θερμική μόνωση για εξισορρόπηση της θερμοκρασίας (Εικόνα 2.5).



Εικόνα 2.5: Σωληνώσεις.



Εικόνα 2.6: Σωληνώσεις.

2.2 Προκαταρκτικές δοκιμές του συστήματος

Αρχικά τα παρακάτω βήματα ακολουθήθηκαν για την διαδικασία εναπόθεσης οξειδίων βαναδίου.

1. Τοποθετήσαμε απιονισμένο νερό (H_2O) στον απαεριοτή 1.
2. Τοποθετήσαμε VCl_4 στον απαεριοτή 2.
3. Τοποθετήσαμε στην μέση περίπτωση της θερμαντικής επιφάνειας (Susceptor) το υπόστρωμα [SnO_2 – προεναποθετημένο υπόστρωμα γυαλιού (Pilkington)] διαστάσεων 30X60X3 mm αφού πρώτα είχε πλυθεί με απιονισμένο νερό και αιθανόλη και στεγνώσει φυσώντας το με αέριο άζωτο.
4. Ανοίξαμε τον ρυθμιστή ροής 1 (Αέριο καθαρισμού, Substitute) στα 12 LPM.
5. Ανοίξαμε τον ρυθμιστή ροής 2 (Είσοδος απαεριοτή 1) στα 0,4 LPM.
6. Ανοίξαμε τον ρυθμιστή ροής 5 (Είσοδος απαεριοτή 2) στα 0,6 LPM.
7. Ανοίξαμε τον ρυθμιστή ροής 8 (Αέριο εργασίας, Process) στα 11 LPM.
8. Ανοίγουμε την βάνα (3) και κλείνουμε τις (1-2) που είναι πάνω στους απαεριοτές 1 και 2(Σχήμα2.3).
9. Ανοίξαμε την ηλεκτρική τροφοδοσία στον πίνακα ελέγχου και ρυθμίζουμε τις τιμές στον κάθε ελεγκτή όπως φαίνεται στον πίνακα 3.1.
10. Τοποθετήσαμε την 4-όδη βάνα έτσι ώστε το αέριο που έρχεται από τον ρυθμιστή ροής 1 (αέριο καθαρισμού) να φεύγει μέσα από τον αντιδραστήρα για να τον καθαρίζει (Θέση 2 σχήμα 2.2). Παράλληλα το αέριο που έρχεται από το ρυθμιστή ροής 8 (αέριο εργασίας) μαζί με αυτά που έρχονται από τους απαεριοτές να φεύγουν προς την έξοδο που ελέγχει ο ελεγκτής 11.
11. Περιμέναμε για δύο ώρες ώστε οι θερμοκρασίες σε όλα τα σημεία του συστήματος να σταθεροποιηθούν.
12. Αφού οι θερμοκρασίες έχουν ισορροπήσει ανοίγουμε την βάνα 1 του απαεριοτή 2 κλείνουμε την βάνα 1 και ανοίγουμε την βάνα 3(Σχήμα 2.3). Παρατηρούμε στο ειδικό παράθυρο επόπτευσης που βρίσκεται στην γραμμή εξόδου την εμφάνιση ατμών (σκούρου χρώματος).
13. Ανοίγουμε και κλείνουμε τις αντίστοιχες βάνες στον απαεριοτή 1.
14. Γυρίζουμε την 4-όδη βάνα στην θέση ώστε τα αντιδραστήρια μας να περνούν μέσα από τον αντιδραστήρα (Θέση 1 σχήμα 2.2).
15. Περιμένουμε 2 λεπτά.
16. Γυρίζουμε την 4-όδη βάνα στην αρχική της θέση (Θέση 2 σχήμα 2.2) .
17. Κατεβάζουμε σταδιακά ανά $50^{\circ}C$ την θερμοκρασία στην θερμαντική επιφάνεια εναπόθεσης (Susceptor) μέχρι την θερμοκρασία δωματίου.

18. Κλείνουμε την ηλεκτρική τροφοδοσία του πίνακα ελέγχου και τις ροές σε όλους τους μετρητές ροής.

Πίνακας 3.1: Αρχικές θερμοκρασίες.

Ελεγκτής	Επιθυμητή θερμοκρασία, °C
1	140
2	130
3	60
4	160
5	110
6	80
7	160
8	120
9	140
10	450
11	140

2.3 Παρατηρήσεις επί των προκαταρκτικών δοκιμών

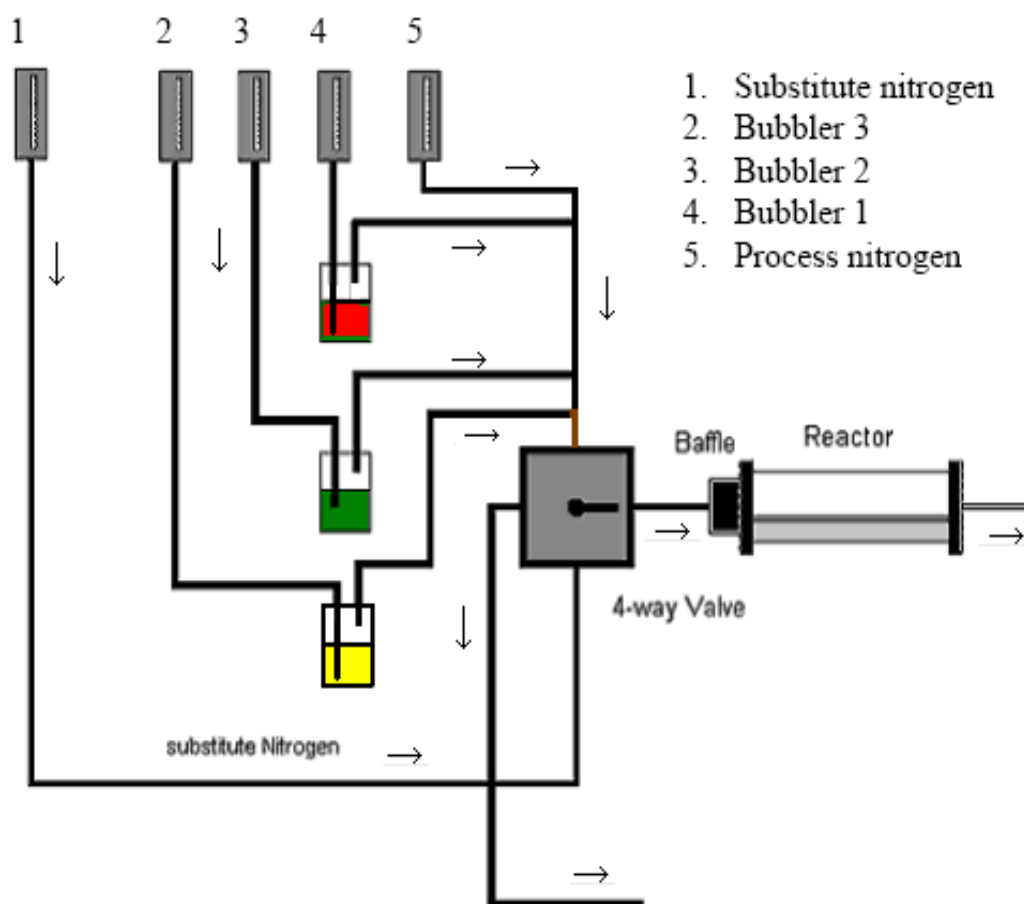
Κατά τις πρώτες δοκιμές του συστήματος αντιμετωπίσαμε και επιλύσαμε τα παρακάτω προβλήματα.

1. Κατά τις πρώτες εναποθέσεις είχαμε αρκετά καλή εναπόθεση του αντιδραστηρίου στο δείγμα. Μετά όμως από τρεις εναποθέσεις παρατηρήσαμε την εμφάνιση κάποιων σκονών στην αρχή του υποστρώματος κοντά στην είσοδο των αντιδραστηρίων μέσα στον αντιδραστήρα. Όταν ανοίξαμε το θάλαμο ομαλοποίησης ροής των ατμών (Σχήμα 2.1 και baffle στο Σχήμα 3.1) παρατηρήσαμε ότι υλικό (αντιδραστήριο) είχε κολλήσει στα τοιχώματα με αποτέλεσμα όταν ζεσταίναμε το συγκεκριμένο χώρο, για να κάνουμε καινούργια εναπόθεση, το υλικό να συμπαρασύρεται από το αέριο N₂ εργασίας και να «κάθεται» πάνω στο υπόστρωμα. Ο λόγος για τον οποίο έμενε υλικό στο συγκεκριμένο σημείο ήταν η χαμηλότερη θερμοκρασία που είχαμε σε αυτό το σημείο, δηλαδή 140°C, την οποία ελέγχει ο

ελεγκτής 9 (Πίνακας 2.1 και Πίνακας 3.1). Ανεβάσαμε λοιπόν τη θερμοκρασία στους 160°C και δεν παρατηρήθηκε ξανά παρόμοιο φαινόμενο.

2. Ένα άλλο πρόβλημα που αντιμετωπίσαμε ήταν στο μπλοκάρισμα-φράξιμο της γραμμής ακριβώς πριν την είσοδο των αντιδραστηρίων στην 4-οδη βάνα (καφέ τμήμα πριν την 4-οδη βάνα, Σχήμα 3.1). Ο λόγος ήταν επίσης και εδώ η χαμηλότερη θερμοκρασία (120°C) που είχαμε στο σωλήνα ο οποίος μεταφέρει όλα τα αντιδραστήρια μαζί στην 4-οδη βάνα. Ανεβάσαμε λοιπόν τη θερμοκρασία στους 160°C και δεν παρατηρήσαμε καμία άλλη φορά τέτοιο φαινόμενο.

3. Η θερμοκρασία στον απαεριοτή 1 (H₂O) δεν ήταν σταθερή καθώς θερμαινόταν με τη θερμαντική πλάκα STUART SD 160 ισχύος 700 W. Έτσι αλλάξαμε τον τρόπο θέρμανσής του, τυλίγοντας μια θερμαντική ταινία HORST (V:230 Volt / P:250 W) μήκους 1m πάνω στον κύλινδρο και καλύπτοντάς την με την ήδη υπάρχουσα μόνωση. Έτσι πετύχαμε τελικά πολύ σταθερή θερμοκρασία μέσα στον απαεριοτή.

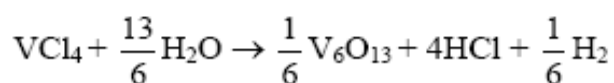
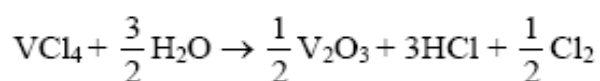
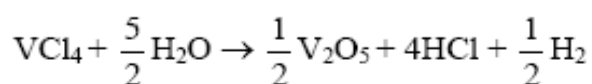
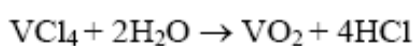


Σχήμα 3.1: Σύστημα APCVD.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Υλικά

Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν VCl_4 , απιονισμένο H_2O και αέριο N_2 για την εναπόθεση οξειδίου βαναδίου πάνω σε γυαλί με επίστρωση SnO_2 της εταιρείας Pilkington. Το VCl_4 (99.999 %) το προμηθευτήκαμε από την Aldrich ενώ το αέριο άζωτο N_2 (99,9%) από την Air liquid. Οι αντιδράσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν με την παρουσία VCl_4 και H_2O είναι οι ακόλουθες:



Από τις παραπάνω αντιδράσεις είναι φανερό ότι μεγάλο ρόλο για το ποιο οξείδιο θα παραχθεί τελικά παίζει ή αναλογία των αντιδρώντων σωμάτων. Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήσαμε αναλογίες $\text{VCl}_4 : \text{H}_2\text{O}$ από 1:1 έως και 1:7.

3.2 Πειραματικές συνθήκες

Οι σταθερές θερμοκρασίες που τελικά χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις εναποθέσεις αυτής της διατριβής φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Οι σταθερές θερμοκρασίες σε όλες τις εναποθέσεις.

Αριθμός ελεγκτή	Θέση	Θερμοκρασία (°C)
1	Αέριο καθαρισμού (Substitute)	140
2	Είσοδος απαεριοτή 1 (Inlet bubbler)	130
3	Απαεριοτής 1 (bubbler)	60
4	Έξοδος απαεριοτή 1 (Outlet bubbler)	160
5	Είσοδος απαεριοτή 2	130
6	Απαεριοτής 2	80
7	Έξοδος απαεριοτή 2	160
8	Αέριο εργασίας (Process)	160
9	4-οδη βαλβίδα (4-way valve)	160
11	Έξοδος αερίων	160

Πίνακας 3.2: Σταθερές ροές αερίου N₂ σε όλες τις εναποθέσεις.

Αρ. Μετρητή ροής	Θέση	Ροή (LPM)
1	Αέριο καθαρισμού (Substitute)	12
8	Αέριο εργασίας (Process)	11

3.3 Παρασκευή δειγμάτων

Στην εργασία αυτή εναποτέθηκαν δύο σειρές δειγμάτων. Στην πρώτη σειρά διατηρήθηκε σταθερή η θερμοκρασία του υποστρώματος στους 450°C και μεταβλήθηκαν οι αναλογίες των αντιδρώντων $\text{VCl}_4 : \text{H}_2\text{O}$ από 1:1 έως 1:7. Στη δεύτερη σειρά διατηρήθηκε σταθερή η αναλογία των αντιδρώντων στο 1:7 και μεταβλήθηκε η θερμοκρασία του υποστρώματος από 450 σε 550°C. Σε όλα τα δείγματα ο χρόνος εναπόθεσης ήταν 2 min.

Ο υπολογισμός των αναλογιών έγινε με βάση την σχέση 3.1⁽¹⁾.

$$a = (VP \times F) / ((760-VP) \times 24,4) \quad 3.1$$

, όπου a είναι η ποσότητα του υλικού (mol / min), VP είναι η πίεση ατμών του αντιδρώντος στη θερμοκρασία που βρίσκεται ο απαεριοτής (mmHg)(Πίνακας 3.4 και Πίνακας 3.5), και F η ποσότητα του φέροντος αερίου N_2 που περνά από τον απαεριοτή (LPM). Η διαδικασία για τη δημιουργία των δειγμάτων περιγράφεται στο τμήμα 2.2 της παρούσης εργασίας.

Πίνακας 3.4: Πίεση ατμών VCl₄ σε θερμοκρασία 70 °C έως 90 °C.

Θερμοκρασία (Temperature)		Πίεση ατμών (Vapor Pressure)
°C	°K	mmHg
70	343	63.573395
71	344	65.95501
72	345	68.410622
73	346	70.942121
74	347	73.551428
75	348	76.240493
76	349	79.011296
77	350	81.865849
78	351	84.806192
79	352	87.834397
80	353	90.952565
81	354	94.162829
82	355	97.467349
83	356	100.86832
84	357	104.36796
85	358	107.96852
86	359	111.6723
87	360	115.48159
88	361	119.39874
89	362	123.42614
90	363	127.56617

Πίνακας 3.5: Πίεση ατμών νερού σε θερμοκρασία από 0 °C μέχρι και 374 °C.

T/°C	P/mmHg	P/hPa	T/°C	P/mmHg	P/hPa	T/°C	P/mmHg	P/hPa
0	4.5840	6.1115	47	79.709	106.27	95	634.61	846.08
0.01	4.58780	6.11657	48	83.834	111.77	96	658.34	877.71
1	4.9286	6.5709	49	88.147	117.52	97	682.78	910.30
2	5.2954	7.0599	50	92.648	123.52	98	707.98	943.90
3	5.6861	7.5808	51	97.343	129.78	99	733.95	978.52
4	6.1021	8.1355	52	102.24	136.31	100	760.00	1013.3
5	6.5449	8.7258	53	107.35	143.12	101	787.57	1050.0
6	7.0158	9.3536	54	112.67	150.22	102	815.86	1087.7
7	7.5164	10.021	55	118.23	157.62	103	845.12	1126.7
8	8.0482	10.730	56	124.01	165.33	104	875.06	1166.7
9	8.6130	11.483	57	130.03	173.36	105	906.07	1208.0
10	9.2123	12.282	58	136.29	181.71	106	937.92	1250.5
11	9.8483	13.130	59	142.82	190.41	107	970.60	1294.0
12	10.522	14.028	60	149.61	199.46	108	1004.42	1339.12
13	11.237	14.981	61	156.67	208.88	109	1038.92	1385.11
14	11.993	15.990	62	164.02	218.67	110	1074.56	1432.63
15	12.795	17.058	63	171.65	228.85	111	1111.20	1481.48
16	13.642	18.188	64	179.59	239.43	112	1148.74	1531.53
17	14.539	19.384	65	187.83	250.42	113	1187.42	1583.10
18	15.487	20.647	66	196.39	261.83	114	1227.25	1636.20
19	16.489	21.983	67	205.28	273.68	115	1267.98	1690.50
20	17.546	23.393	68	214.51	285.99	120	1489.14	1985.36
21	18.663	24.882	69	224.09	298.76	125	1740.93	2321.05
22	19.841	26.453	70	234.03	312.01	130	2026.10	2701.24
23	21.085	28.111	71	244.33	325.75	135	2347.26	3129.42
24	22.395	29.858	72	255.02	340.00	140	2710.92	3614.26
25	23.776	31.699	73	266.11	354.78	145	3116.76	4155.34
26	25.231	33.639	74	277.59	370.09	150	3570.48	4760.25
27	26.763	35.681	75	289.49	385.95	175	6694.08	8924.71
28	28.376	37.831	76	301.82	402.39	200	11 659.16	15 544.27
29	30.071	40.092	77	314.58	419.41	225	19 123.12	25 495.40
30	31.855	42.470	78	327.80	437.03	250	29 817.84	39 753.85
31	33.730	44.969	79	341.48	455.27	275	44 580.84	59 436.23
32	35.700	47.596	80	355.63	474.14	300	64 432.8	85 903.3
33	37.769	50.354	81	370.28	493.67	325	90 447.6	120 587
34	39.942	53.251	82	385.43	513.87	350	124 001.6	165 321.9
35	42.221	56.290	83	401.10	534.76	360	139 893.2	186 508.9
36	44.613	59.479	84	417.30	556.35	365	148 519.2	198 009.3
37	47.121	62.823	85	434.04	578.67	366	150 320.4	200 410.7
38	49.750	66.328	86	451.33	601.73	367	152 129.2	202 822.3
39	52.506	70.002	87	469.21	625.56	368	153 960.8	205 264.2
40	55.391	73.849	88	487.67	650.17	369	155 815.2	207 736.5
41	58.413	77.878	89	506.73	675.58	370	157 692.4	210 239.2
42	61.577	82.096	90	526.41	701.82	371	159 584.8	212 762.2
43	64.886	86.508	91	546.72	728.90	372	161 507.6	215 325.8
44	68.349	91.124	92	567.68	756.84	373	163 468.4	217 939.9
45	71.968	95.950	93	589.31	785.68	373.946	165 452.0	220 584.5
46	75.749	100.99	94	611.61	815.41			

Δείγμα 1

Συνθήκες Ροής

Μετρητές ροής	Ροή (LPM)
(1) Αέριο καθαρισμού (Substitute)	12
(8) .Αέριο εργασίας (Process)	11
(2) .Είσοδος απαεριοτή 1 (H ₂ O) (Inlet bubbler)	0,9
(5) .Είσοδος απαεριοτή 2 (VCl ₄) (Inlet bubbler)	0,4

Συνθήκες θερμοκρασίας

(1) .Αέριο καθαρισμού (Substitute)	140	139,6
(2) .Είσοδος απαεριοτή 1 (Inlet bubbler)	130	130,9
(3) .Απαεριοτής 1 (H ₂ O) (bubbler)	60	53
(4) .Έξοδος απαεριοτή 1 (Outlet bubbler)	160	159,8
(5) .Είσοδος απαεριοτή 2	130	130,8
(6) .Απαεριοτής 2 (VCl ₄)	80	77
(7) .Έξοδος απαεριοτή 2	160	160
(8) .Αέριο εργασίας (Process)	160	159,9
(9) .4-οδη βαλβίδα (4-way valve)	160	161,2
(10) .Θερμαντική επιφάνεια εναπόθεσης	450	453
(11) .Έξοδος αερίων	160	157
Τελική αναλογία 1:3 @ 450 °C, χρόνος εναπόθεσης 2 min		

Δείγμα 2

Συνθήκες Ροής

Μετρητές ροής	Ροή (LPM)
(1) Αέριο καθαρισμού (Substitute)	12
(8) .Αέριο εργασίας (Process)	11
(2) .Είσοδος απαεριοτή 1 (H ₂ O) (Inlet bubbler)	0,3
(5) .Είσοδος απαεριοτή 2 (VCl ₄) (Inlet bubbler)	0,5

Συνθήκες θερμοκρασίας

Ελεγκτές θερμοκρασίας	Θερμοκρασία (set point), °C	Θερμοκρασία πραγματική εναπόθεσης, °C
(1) .Αέριο καθαρισμού (Substitute)	140	139,6
(2) .Είσοδος απαεριοτή 1 (Inlet bubbler)	130	130,9
(3) .Απαεριοτής 1 (H ₂ O) (bubbler)	60	56
(4) .Έξοδος απαεριοτή 1 (Outlet bubbler)	160	159,8
(5) .Είσοδος απαεριοτή 2	130	130,8
(6) .Απαεριοτής 2 (VCl ₄)	80	76
(7) .Έξοδος απαεριοτή 2	160	160
(8) .Αέριο εργασίας (Process)	160	159,9
(9) .4-οδη βαλβίδα (4-way valve)	160	161,2
(10) .Θερμαντική επιφάνεια εναπόθεσης	450	453
(11) .Έξοδος αερίων	160	157
Τελική αναλογία 1:1 @ 450 °C, χρόνος εναπόθεσης 2 min		

Δείγμα 3

Συνθήκες Ροής

Μετρητές ροής	Ροή (LPM)
(1) Αέριο καθαρισμού (Substitute)	12
(8).Αέριο εργασίας (Process)	11
(2).Είσοδος απαεριοτή 1 (H ₂ O) (Inlet bubbler)	0,9
(5).Είσοδος απαεριοτή 2 (VCl ₄) (Inlet bubbler)	0,3

Συνθήκες θερμοκρασίας

Ελεγκτές θερμοκρασίας	Θερμοκρασία (set point), °C	Θερμοκρασία πραγματική εναπόθεσης, °C
(1).Αέριο καθαρισμού (Substitute)	140	140,1
(2).Είσοδος απαεριοτή 1 (Inlet bubbler)	130	130,7
(3).Απαεριοτής 1 (H ₂ O) (bubbler)	60	55
(4).Έξοδος απαεριοτή 1 (Outlet bubbler)	160	159,7
(5).Είσοδος απαεριοτή 2	130	129,9
(6).Απαεριοτής 2 (VCl ₄)	80	73
(7).Έξοδος απαεριοτή 2	160	160
(8).Αέριο εργασίας	160	159,8
(9).4-οδη βαλβίδα (4-way valve)	160	161,2
(10).Θερμαντική επιφάνεια εναπόθεσης	450	454
(11).Έξοδος αερίων	160	159,4
Τελική αναλογία 1:5 @ 450 °C, χρόνος εναπόθεσης 2 min		

Δείγμα 4

Συνθήκες Ροής

Μετρητές ροής	Ροή (LPM)
(1) Αέριο καθαρισμού (Substitute)	12
(8) .Αέριο εργασίας (Process)	11
(2) .Είσοδος απαεριοτή 1 (H ₂ O) (Inlet bubbler)	0,2
(5) .Είσοδος απαεριοτή 2 (VCl ₄) (Inlet bubbler)	0,8

Συνθήκες θερμοκρασίας

Ελεγκτές θερμοκρασίας	Θερμοκρασία (set point), °C	Θερμοκρασία πραγματική εναπόθεσης, °C
(1) .Αέριο καθαρισμού (Substitute)	140	140
(2) .Είσοδος απαεριοτή 1 (Inlet bubbler)	130	130,3
(3) .Απαεριοτής 1 (H ₂ O) (bubbler)	60	55
(4) .Έξοδος απαεριοτή 1 (Outlet bubbler)	160	159,5
(5) .Είσοδος απαεριοτή 2	130	130,3
(6) .Απαεριοτής 2 (VCl ₄)	80	74
(7) .Έξοδος απαεριοτή 2	160	160
(8) .Αέριο εργασίας (Process)	160	160,1
(9) .4-οδη βαλβίδα (4-way valve)	160	160
(10) .Θερμαντική επιφάνεια εναπόθεσης (Susceptor)	450	451
(11) .Έξοδος αερίων	160	159
Τελική αναλογία 1:7 @ 450 °C, χρόνος εναπόθεσης 2 min		

Δείγμα 5

Συνθήκες Ροής

Μετρητές ροής	Ροή (LPM)
(1) Αέριο καθαρισμού (Substitute)	12
(8) .Αέριο εργασίας (Process)	11
(2) .Είσοδος απαεριοτή 1 (H ₂ O) (Inlet bubbler)	0,8
(5) .Είσοδος απαεριοτή 2 (VCl ₄) (Inlet bubbler)	0,2

Συνθήκες θερμοκρασίας

Ελεγκτές θερμοκρασίας	Θερμοκρασία (set point), °C	Θερμοκρασία πραγματική εναπόθεσης, °C
(1) .Αέριο καθαρισμού (Substitute)	140	139,3
(2) .Είσοδος απαεριοτή 1 (Inlet bubbler)	130	128,9
(3) .Απαεριοτής 1 (H ₂ O) (bubbler)	60	55
(4) .Έξοδος απαεριοτή 1 (Outlet bubbler)	160	160,8
(5) .Είσοδος απαεριοτή 2	130	130,5
(6) .Απαεριοτής 2 (VCl ₄)	80	74
(7) .Έξοδος απαεριοτή 2	160	160
(8) .Αέριο εργασίας (Process)	160	159,7
(9) .4-οδη βαλβίδα (4-way valve)	160	160,4
(10) .Θερμαντική επιφάνεια εναπόθεσης (Susceptor)	500	502
(11) .Έξοδος αερίων	160	159,8
Τελική αναλογία 1:7 @ 500 °C, χρόνος εναπόθεσης 2 min		

Δείγμα 6**Συνθήκες Ροής**

Μετρητές ροής	Ροή (LPM)
(1) Αέριο καθαρισμού (Substitute)	12
(8) .Αέριο εργασίας (Process)	11
(2) .Είσοδος απαεριοτή 1 (H ₂ O) (Inlet bubbler)	1
(5) .Είσοδος απαεριοτή 2 (VCl ₄) (Inlet bubbler)	0,8

Συνθήκες θερμοκρασίας

Ελεγκτές θερμοκρασίας	Θερμοκρασία (set point), °C	Θερμοκρασία πραγματική εναπόθεσης, °C
(1) .Αέριο καθαρισμού (Substitute)	140	139,7
(2) .Είσοδος απαεριοτή 1 (Inlet bubbler)	130	130,1
(3) .Απαεριοτής 1 (H ₂ O) (bubbler)	60	51
(4) .Έξοδος απαεριοτή 1 (Outlet bubbler)	160	160,5
(5) .Είσοδος απαεριοτή 2	130	129,8
(6) .Απαεριοτής 2 (VCl ₄)	80	74
(7) .Έξοδος απαεριοτή 2	160	160
(8) .Αέριο εργασίας (Process)	160	160,1
(9) .4-οδη βαλβίδα (4-way valve)	160	160,1
(10) .Θερμαντική επιφάνεια εναπόθεσης	550	552
(11) .Έξοδος αερίων	160	159,4
Τελική αναλογία 1:7 @ 550 °C, χρόνος εναπόθεσης 2 min		

3.4 Φωτογραφίες δειγμάτων

Παρακάτω μπορούμε να δούμε τις φωτογραφίες των δειγμάτων. Έχουν ταξινομηθεί σε δύο σειρές όπως δημιουργήθηκαν.

Στην πρώτη σειρά (Φωτογραφία 3.1 και 3.2) έχουμε τα δείγματα στα οποία είχαμε σταθερή θερμοκρασία υποστρώματος τους 450°C και αναλογία των αντιδρώντων $\text{VCl}_4 : \text{H}_2\text{O}$ από 1:1 έως 1:7. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι όσο αυξάνεται η αναλογία του νερού τόσο το υμένιο που εναποτίθεται γίνεται πιο «αχνό» και περισσότερο διαπερατό.

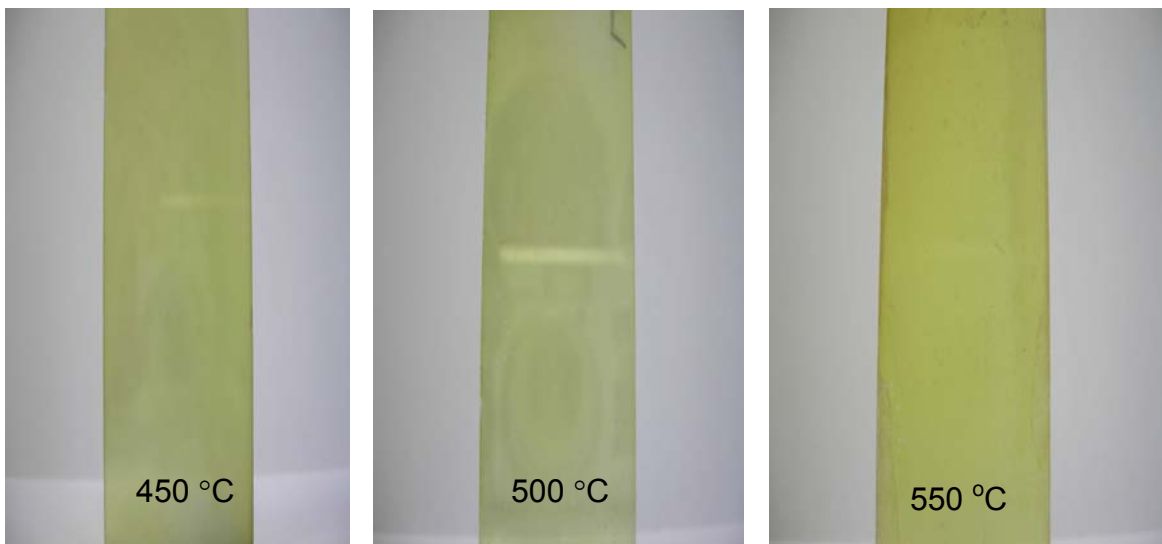
Στη δεύτερη σειρά (Φωτογραφία 3.3) έχουμε σταθερή αναλογία των αντιδρώντων 1:7 και διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος 450°C , 500°C και 550°C . Σε αυτή τη σειρά μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν την ίδια περίπου διαφάνεια έχουν όμως διαφορετική τραχύτητα (όπως θα δούμε και στις φωτογραφίες SEM).



Φωτογραφίες 3.1: Σταθερή θερμοκρασία 450°C , αναλογίες 1:1, 1:3, χρόνος εναπόθεσης 2 min.



Φωτογραφίες 3.2: Σταθερή θερμοκρασία 450°C, αναλογίες 1:5, 1:7, χρόνος εναπόθεσης 2 min.



Φωτογραφίες 3.3: Σταθερή αναλογία 1:7, θερμοκρασίες 450 °C, 500 °C, 550 °C, χρόνος εναπόθεσης 2 min.

3.5 Βιβλιογραφία

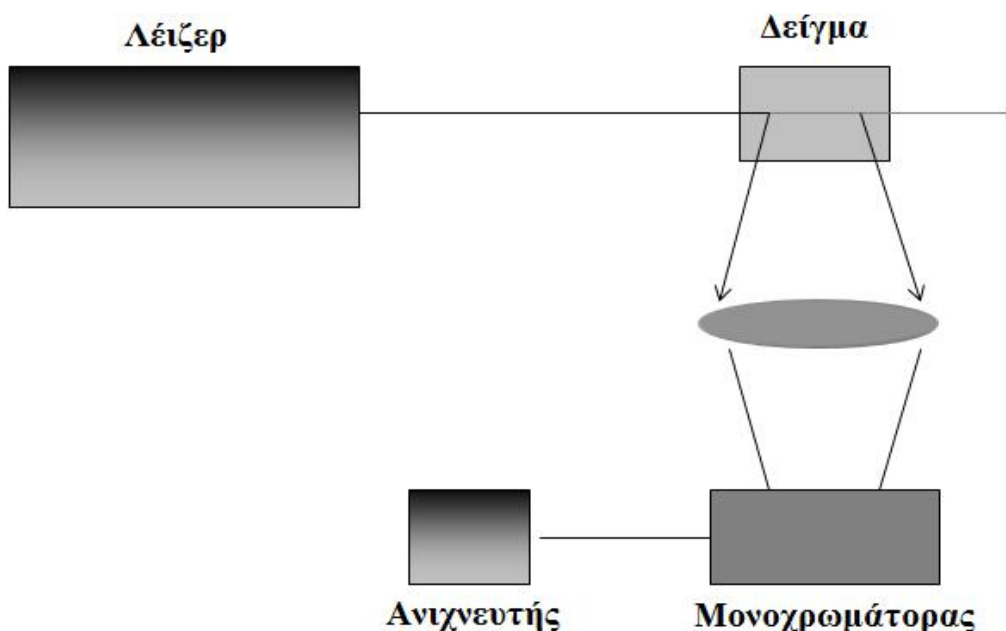
1. M. L. Hitchman and K. F. Jensen, Chemical Vapor Deposition, Academic Press, New York, 1993.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

4.1 Φασματοσκοπία RAMAN (Raman spectroscopy)

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται στη φυσική και τη χημεία για να μελετηθούν δονητικές, περιστροφικές και χαμηλής συχνότητας ταλαντώσεις σε ένα δείγμα.

Τυπικά, μια μονοχρωματική δέσμη (συνήθως προέρχεται από ένα λέιζερ) διαπερνά το δείγμα και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία καταγράφεται όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1. Η τελευταία περιλαμβάνει κορυφές έντασης σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος (ή κυματαριθμούς) που διαφέρουν από εκείνα του λέιζερ κατά τις τιμές που επιβάλλουν οι αντίστοιχες δονητικές, περιστροφικές και χαμηλής συχνότητας διεγέρσεις.

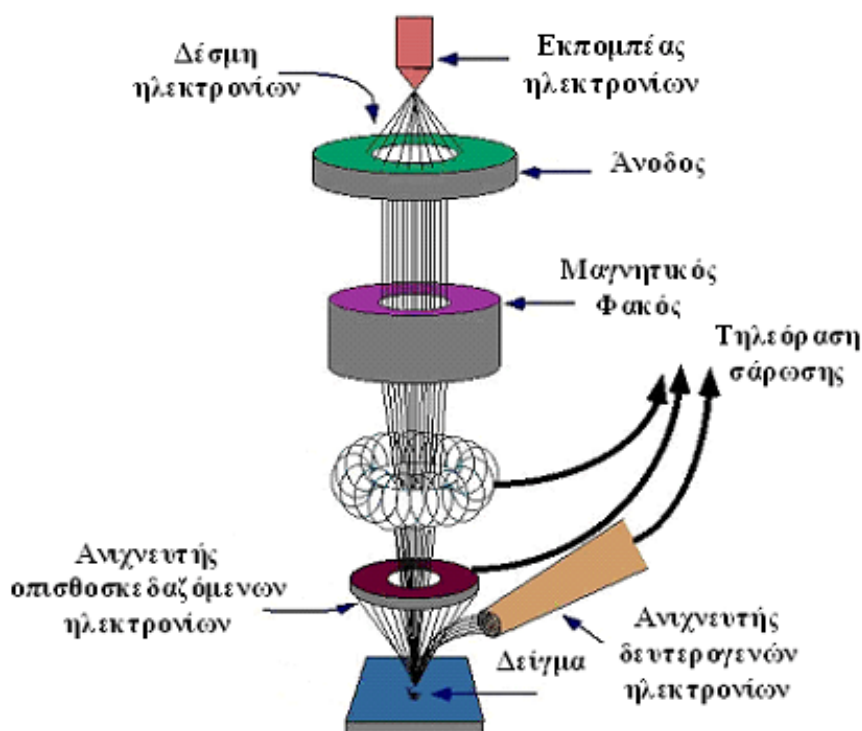


Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση της φασματοσκοπίας Raman ⁽¹⁾.

Οι μετρήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο Nicolet Almega XR με συνθήκες λειτουργίας: λέιζερ, 473 nm, ισχύ 100 % για χρόνο 3 s και εύρος κυματαριθμών (wavenumber) 100 – 700 cm^{-1} .

4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy, SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που επιτρέπει την παρατήρηση και το χαρακτηρισμό επιφανειών των υλικών. Κατά την τεχνική αυτή μια πολύ λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Η πηγή των ηλεκτρονίων είναι ένα νήμα πυρακτώσεως βολφραμίου, W (κάθοδος). Τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται προς την άνοδο όπου για την επιτάχυνση τους εφαρμόζεται μεταξύ ανόδου και καθόδου διαφορά δυναμικού της τάξης των δεκάδων kV. Στη συνέχεια περνούν μέσα από μια σειρά ηλεκτρομαγνητικών φακών και διαφραγμάτων για την εστίαση της ηλεκτρονικής δέσμης (σχήμα 4.2⁽²⁾). Αυτή η δέσμη των ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα παράγοντας δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία συλλέγονται σε έναν ανιχνευτή, όπου μετατρέπονται στη συνέχεια σε σήμα παράγοντας τη φωτογραφία.



Σχήμα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της διατριβής αυτής ήταν ένα Jeol JSM-6390LV electron microscope. Πριν το χαρακτηρισμό όλα τα δείγματα καλύφθηκαν με ένα λεπτό στρώμα χρυσού για να γίνουν αγωγιμα.

4.3 Μετρήσεις οπτικής διαπερατότητας

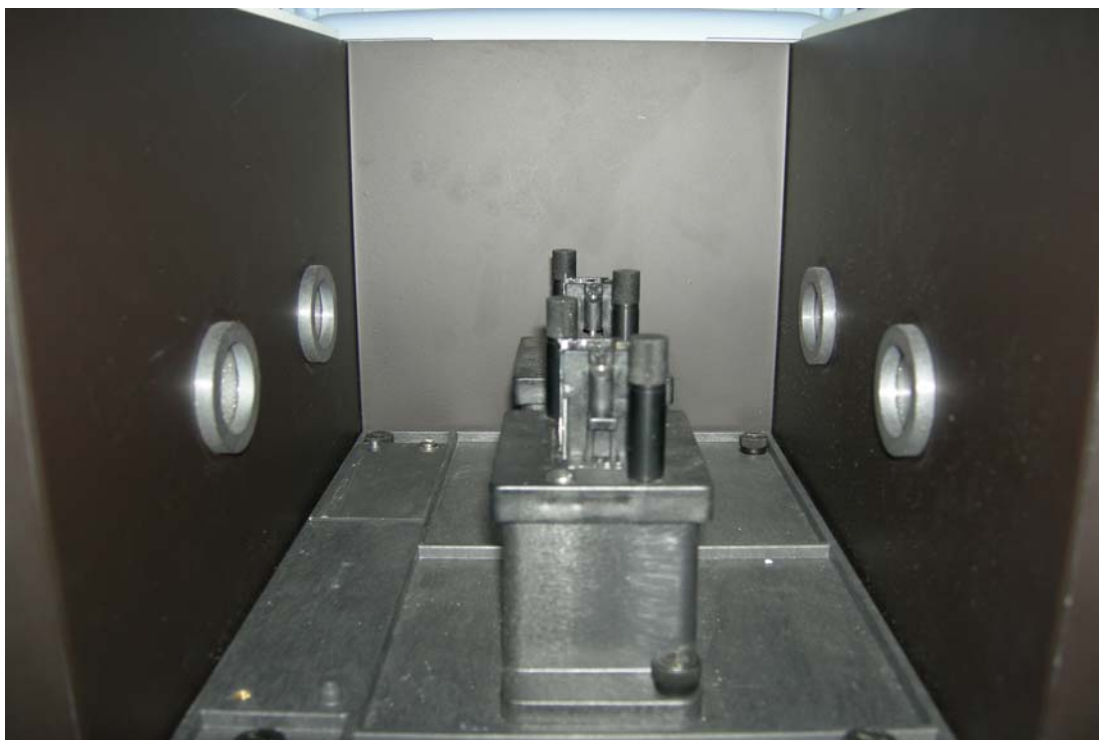
Για τη μέτρηση της διαπερατότητας (Transmittance) των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο της Perkin Elmer Lambda 950 (εικόνα 4.1), για μήκος κύματος από 300 έως 1100 nm. Η δέσμη η οποία παράγεται από το μονοχρωμάτορα χτυπά το δείγμα και ο ανιχνευτής μετρά την ποσότητα της δέσμης (T %) που το διαπερνά ως συνάρτηση του μήκους κύματος (εικόνες 4.2 και 4.3).



Εικόνα 4.1: Φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lambda 950.



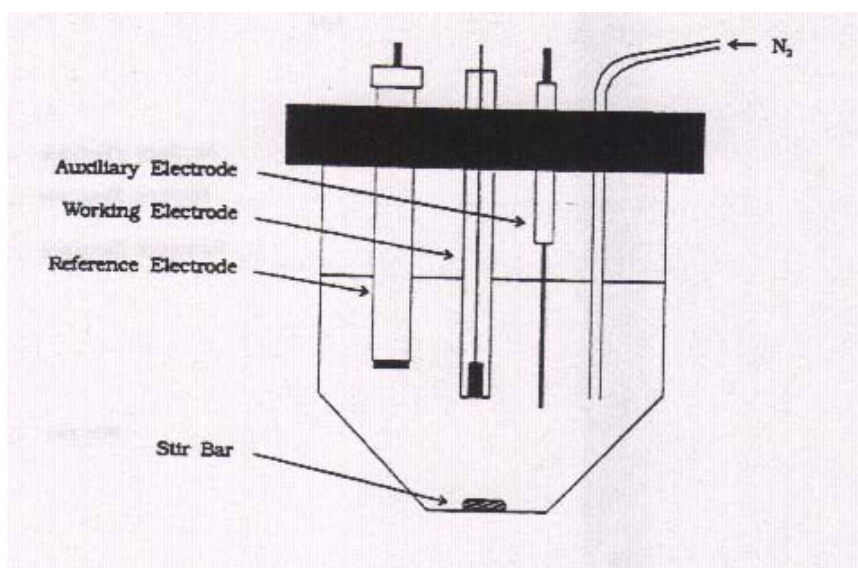
Εικόνα 4.2: Ανιχνευτής (δεξιά της εικόνας).



Εικόνα 4.3: Δειγματοφορέας.

4.4 Κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry)

Η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας βασίζεται στη χρήση ενός κελιού μέσα στο οποίο τοποθετείται ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη και τρία ηλεκτρόδια όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3. Τα ηλεκτρόδια είναι, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode), το ηλεκτρόδιο εργασίας το οποίο φέρει και το δείγμα (Working Electrode) και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Auxiliary Electrode). Ο έλεγχος της ηλεκτροχημικής κυψελίδας γίνεται από το AUTOLAB potentiostat / galvanostat μέσω υπολογιστή.



Σχήμα 4.3: Τυπικό ηλεκτροχημικό κελί ⁽³⁾.

Αναλυτικά, αφού έχει τοποθετηθεί το δείγμα στη θέση του ηλεκτροδίου εργασίας και όλα τα ηλεκτρόδια έχουν εμβαπτιστεί μέσα στον ηλεκτρολύτη τότε εφαρμόζεται σταθερή τιμή διαφοράς δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου και καταγράφεται το ρεύμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα κατιόντα λιθίου από τον ηλεκτρολύτη να κινούνται προς το ηλεκτρόδιο εργασίας όταν εφαρμόζεται αρνητική τάση (φόρτιση), ενώ να απομακρύνονται από το ηλεκτρόδιο εργασίας σε θετική τάση (εκφόρτιση).

Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των μετρήσεων είναι οι ακόλουθοι:

1. Ag/AgCl χρησιμοποιήθηκε σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς και το Pt σαν βοηθητικό ηλεκτρόδιο.
2. Η διαφορά δυναμικού που εφαρμόστηκε είχε εύρος από -0,5V έως +0,25V.

3. Ο ηλεκτρολύτης ήταν ένα διάλυμα 0.1 M, LiClO_4 διαλυμένο σε polypropylene carbonate.
4. Ο ρυθμός σάρωσης ήταν 10mV / sec.
5. Ο αριθμός σαρώσεων που πραγματοποιήθηκε για κάθε δείγμα ήταν 1, 100, 250 και 500.
6. Τέλος η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας που είχε εμβαπτιστεί μέσα στον ηλεκτρολύτη ήταν 1 cm².

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρεύματος – τάσης και φορτίου - χρόνου για να αξιολογηθεί η αντιστρεψιμότητα και η επαναληψιμότητα του ηλεκτροδίου εργασίας σε συνεχείς κύκλους φόρτισης – εκφόρτισης για όλα τα δείγματα.

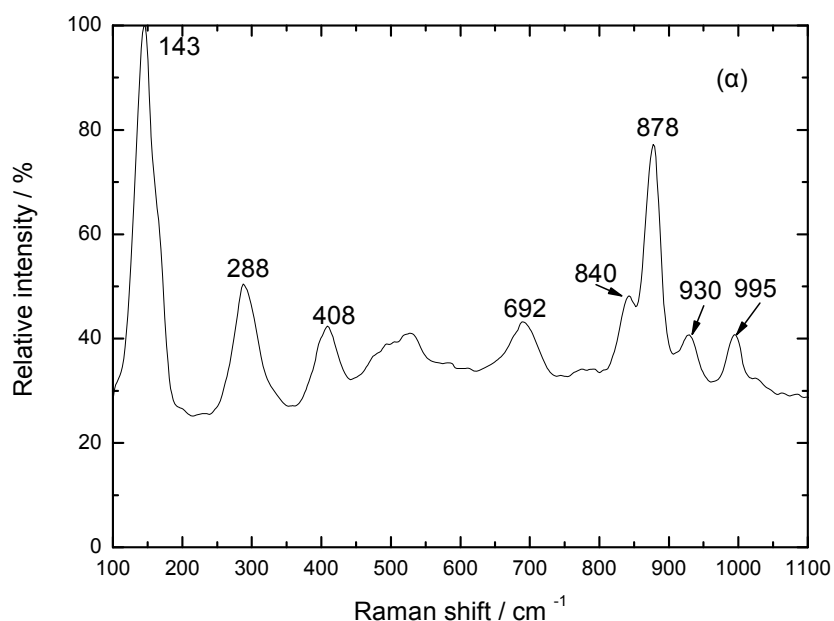
4.5 Βιβλιογραφία

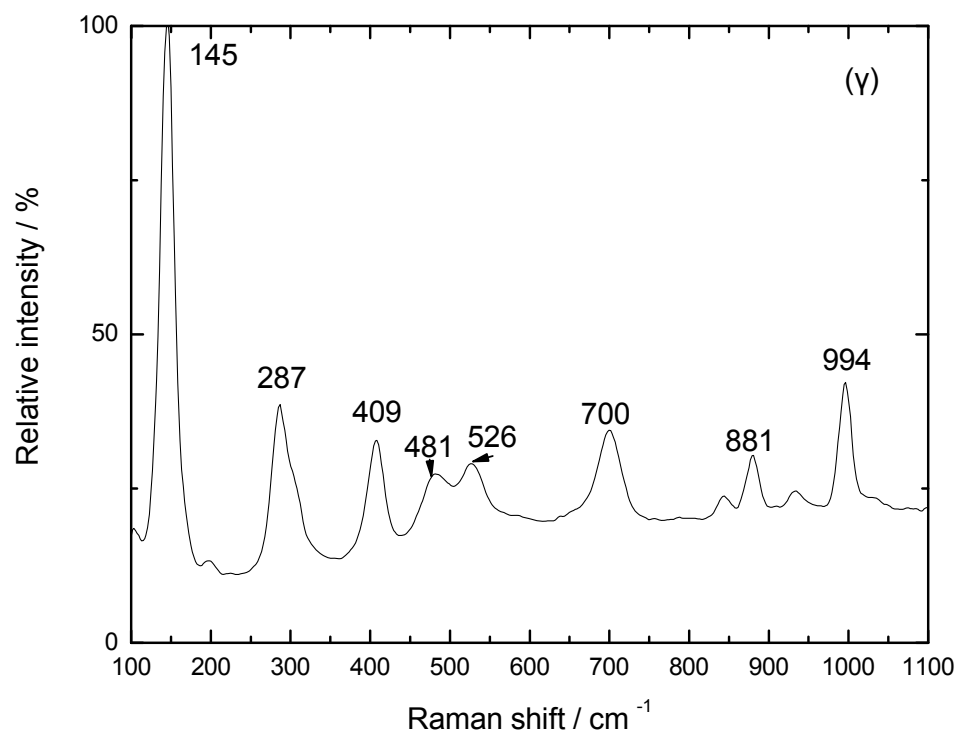
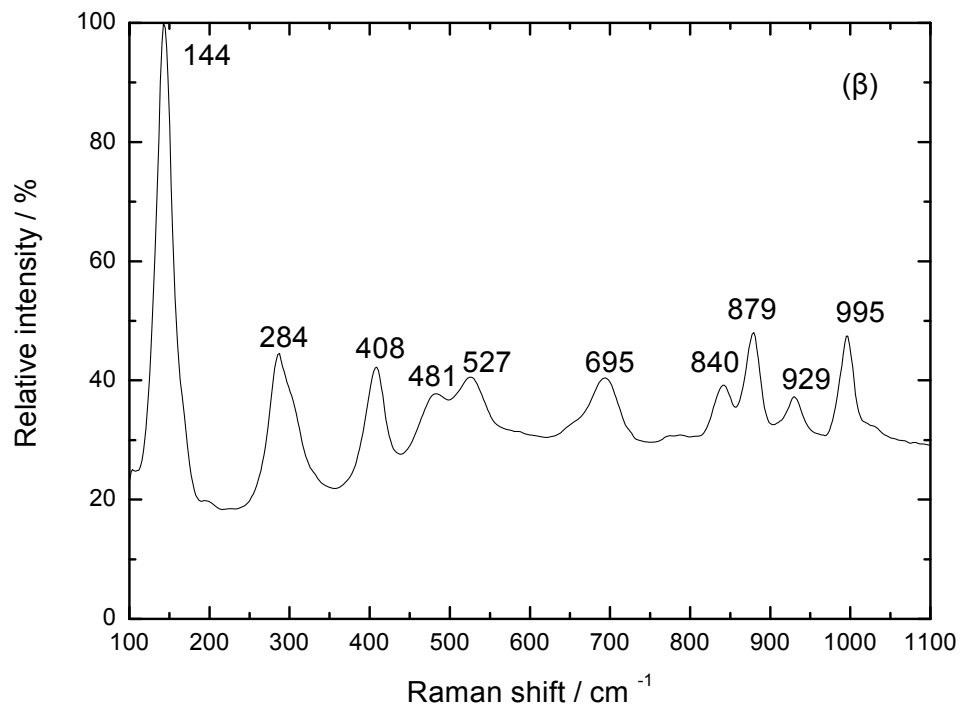
1. P. W. Atkins, Physical Chemistry, 6th Edn., Oxford University Press, Oxford, 1998, pp. 458.
2. <http://www.purdue.edu>
3. D. Gosser, Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. Wiley-VCH, Inc, 1993, Chapter 2.

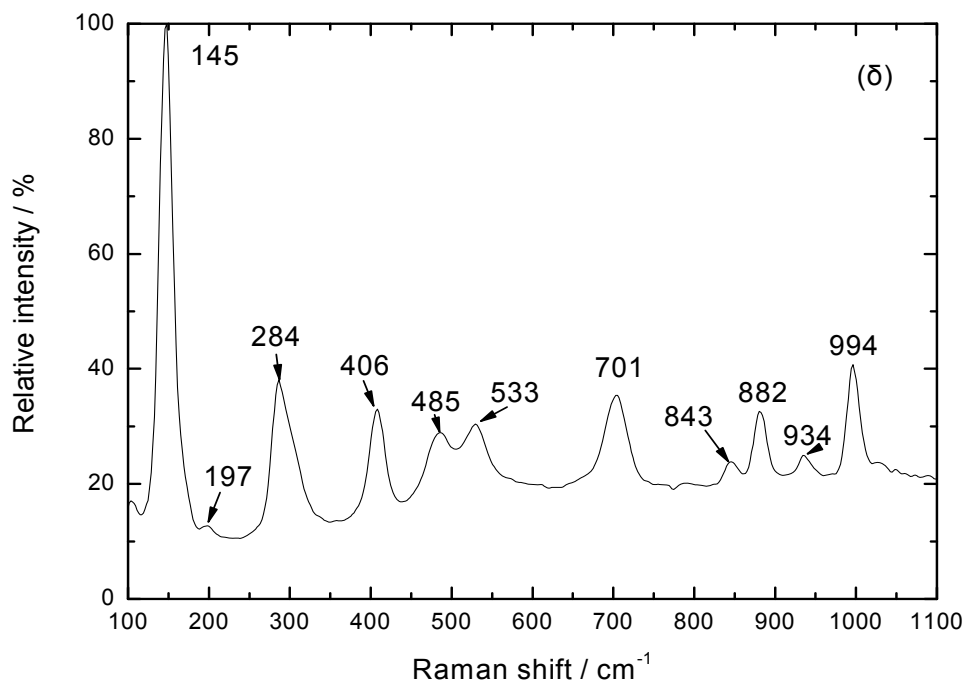
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Φασματοσκοπία Raman

Στα σχήματα 5.1 (α), (β), (γ) και (δ) παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά φάσματα Raman δειγμάτων που έχουν παρασκευαστεί σε θερμοκρασία εναπόθεσης 450°C για αναλογίες $\text{VCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ 1:1, 1:3, 1:5 και 1:7. Όλα τα φάσματα εμφανίζουν μία χαρακτηριστική κορυφή στους 995 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης τερματικών οξυγόνων ($\text{V}=\text{O}$)⁽¹⁾. Οι κορυφές στους 705 και 530 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις τάσης των $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ δεσμών γεφύρωσης. Οι αντίστοιχες δονήσεις κάμψης των δεσμών αυτών εμφανίζονται στους 486 και 304 cm^{-1} ⁽²⁾. Οι κορυφές στους 406 και 288 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης των $\text{V}=\text{O}$ δεσμών ⁽³⁾. Δύο ακόμα κορυφές Raman χαμηλής συχνότητας μπορούν να εντοπιστούν στους 197 και 145 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται σε δονήσεις του πλέγματος⁽⁴⁾. Ωστόσο, πρέπει να επισημανθεί ότι όλα τα φάσματα των δειγμάτων που έχουν εναποτεθεί στους 450°C παρουσιάζουν τρεις επιπλέον κορυφές στους 843 , 882 και 934 cm^{-1} , οι οποίες αποτελούν πιθανότατα ένδειξη ότι τα δείγματα είναι μη-στοιχειομετρικά λόγω έλλειψης οξυγόνου⁽⁵⁾. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι όλες οι κορυφές είναι μεγαλύτερης έντασης και πιο οξείες όσο αυξάνεται η ποσότητα του νερού.

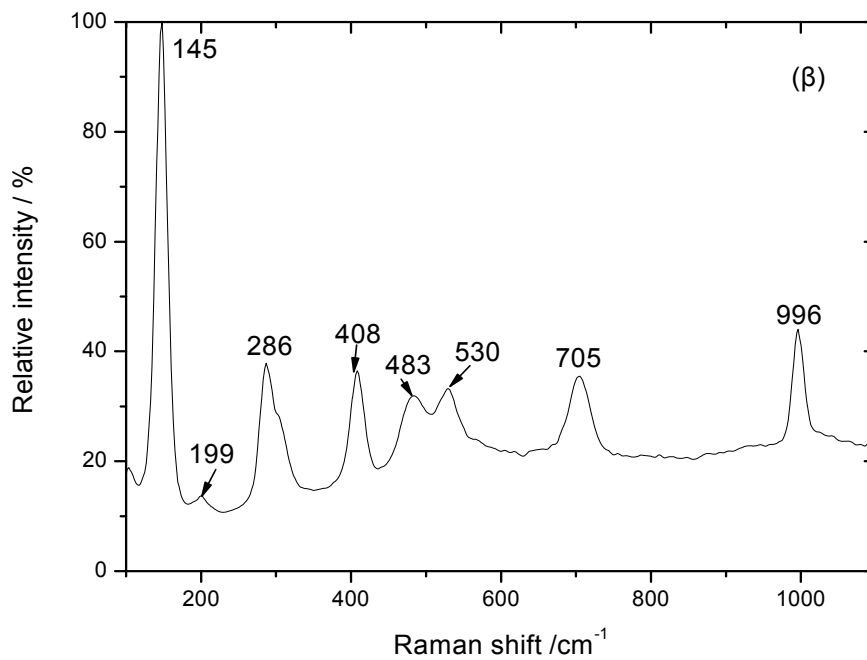
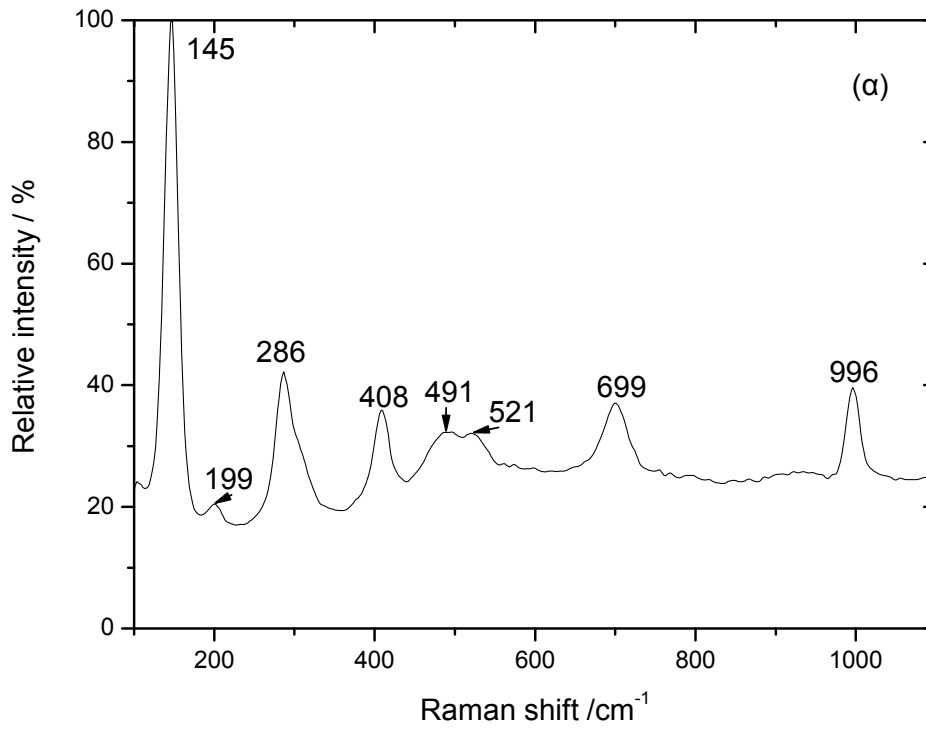






Σχήμα 5.1: Φάσματα Raman για τα δείγματα V₂O₅ που έχουν παρασκευαστεί στους 450 °C με αναλογίες VCl₄:H₂O, 1:1 (α), 1:3 (β), 1:5 (γ) και 1:7 (δ).

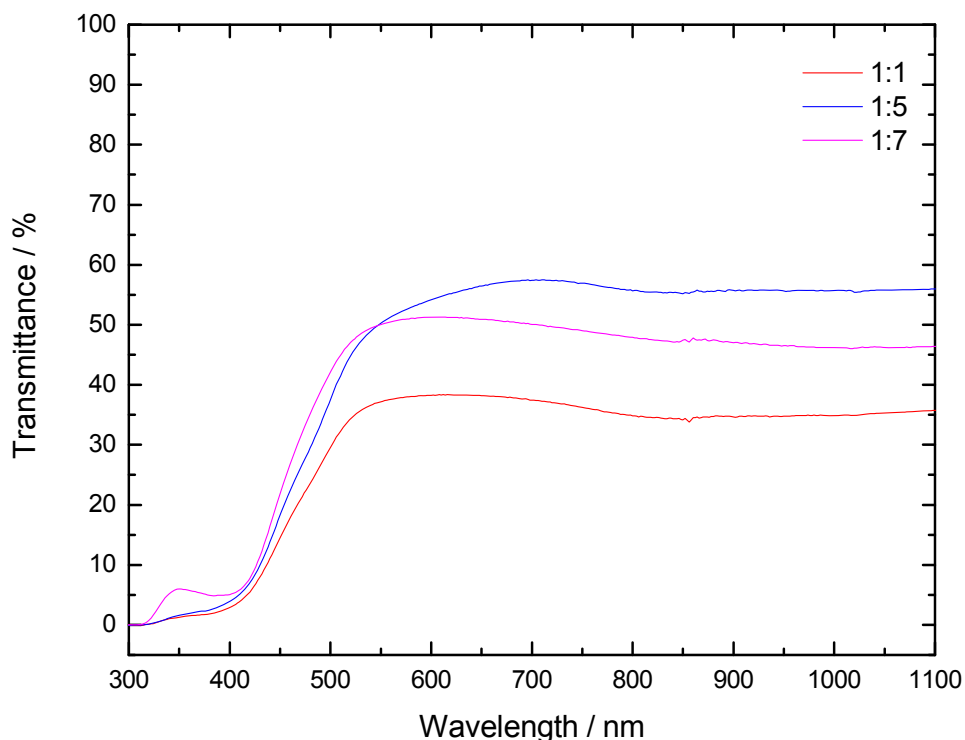
Οι επιπλέον κορυφές των παραπάνω φασμάτων στους 840, 881 και 934 cm⁻¹ εξαφανίστηκαν με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης στους 500 και 550 °C διατηρώντας σταθερή την αναλογία VCl₄:H₂O στο 1:7 [σχήματα 5.2 (α) και (β)]. Αυτή η συμπεριφορά υποδηλώνει την κάλυψη των κενών θέσεων οξυγόνου στις θερμοκρασίες αυτές και την τελική στοιχειομετρία των δειγμάτων V₂O₅.



Σχήμα 5.2: Φάσματα Raman για τα δείγματα V₂O₅ που έχουν παρασκευαστεί στους 500 (α) και 550 °C (β) διατηρώντας σταθερή την αναλογία VCl₄:H₂O 1:7.

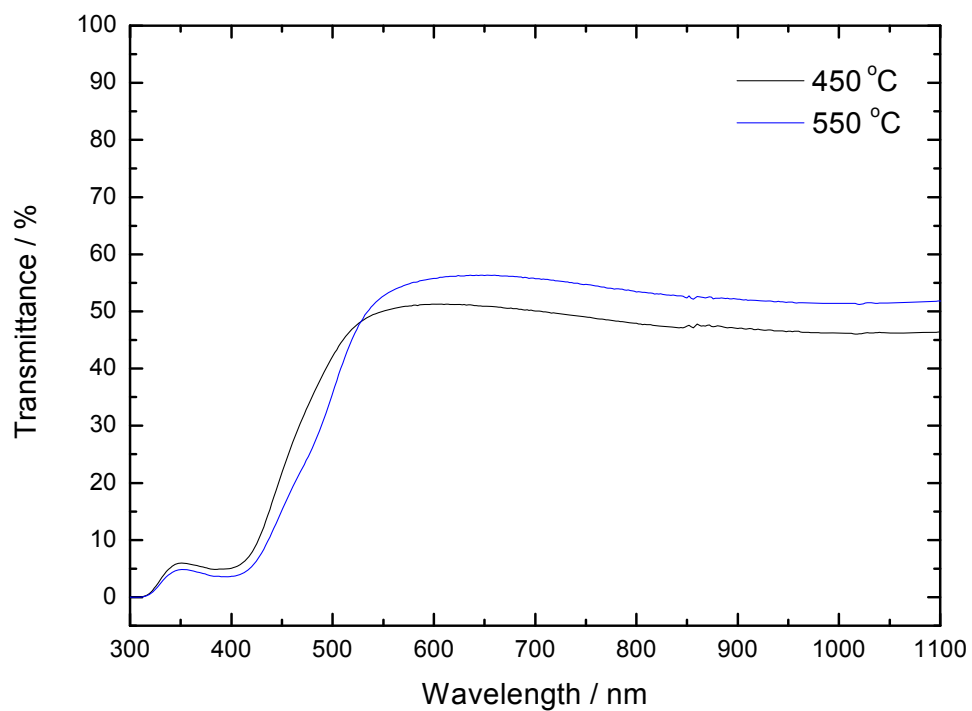
5.2 Μετρήσεις οπτικής διαπερατότητας

Φάσματα διαπερατότητας για τα δείγματα οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένα στους 450 °C με αναλογία $VCl_4:H_2O$, 1:1, 1:5 και 1:7 παρουσιάζονται στο σχήμα 5.3. Παρατηρείται ότι το κατώφλι απορρόφησης είναι περίπου το ίδιο για όλα τα δείγματα (~400 nm).



Σχήμα 5.3: Οπτικές μετρήσεις διαπερατότητας οξειδίων βαναδίου παρασκευασμένων στους 450 °C με αναλογία $VCl_4:H_2O$ 1:1, 1:5 και 1:7.

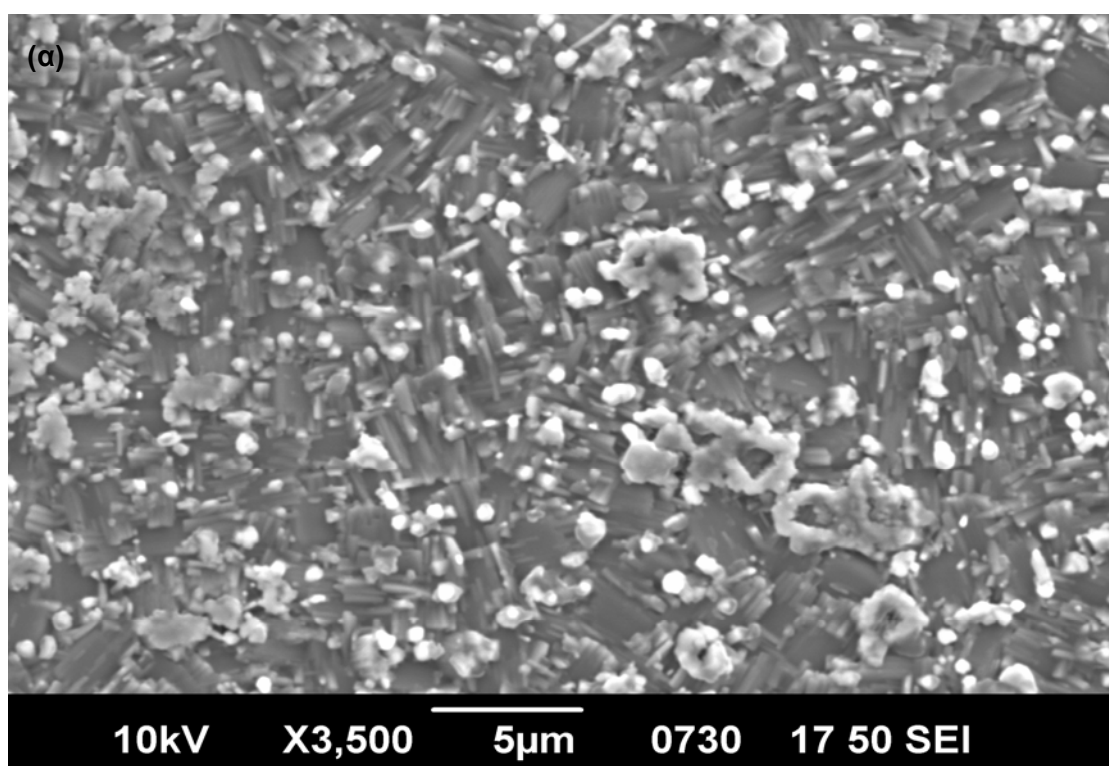
Επιπλέον, φάσματα διαπερατότητας για τα δείγματα οξειδίου βαναδίου που έχουν παρασκευαστεί στους 450 και 550 °C με σταθερή αναλογία $VCl_4:H_2O$ 1:7 παρουσιάζονται στο σχήμα 5.4. Η διαπερατότητα στο ορατό είναι λίγο υψηλότερη για το δείγμα οξειδίου του βαναδίου που έχει παρασκευαστεί στους 550 °C, κάτι που μπορεί να οφείλεται είτε στη μειωμένη ανακλαστικότητα ⁽⁴⁾⁽⁶⁾ είτε στο μικρότερό του πάχος.

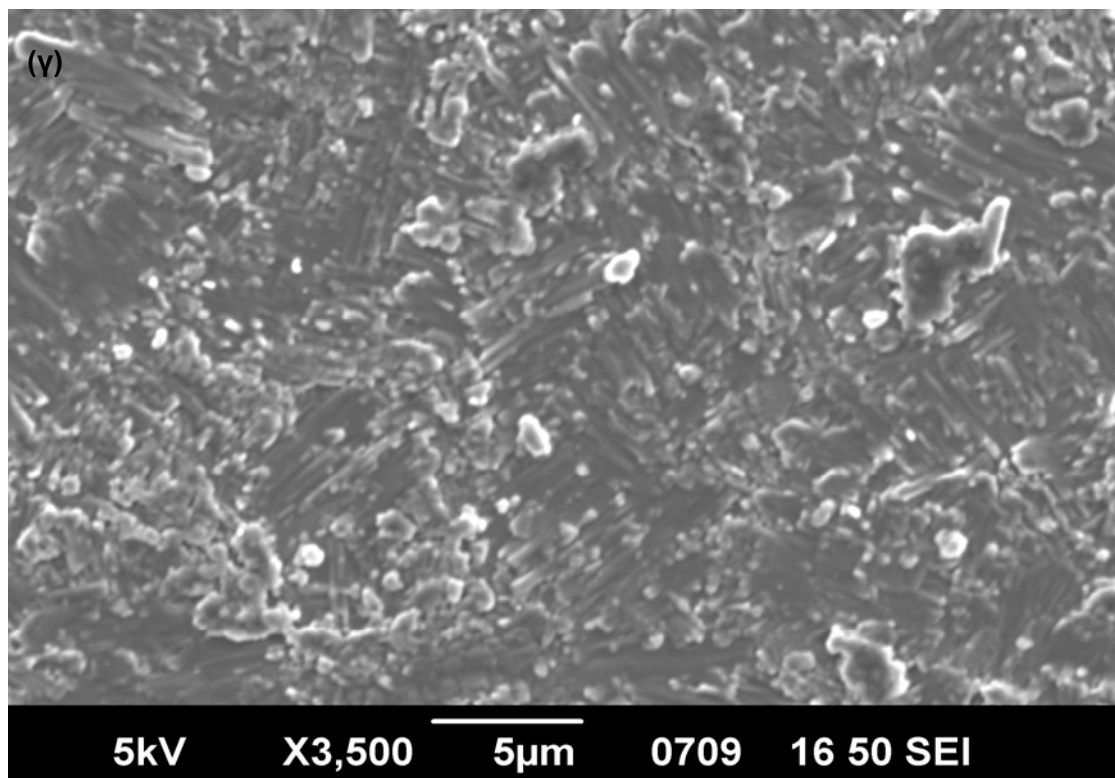
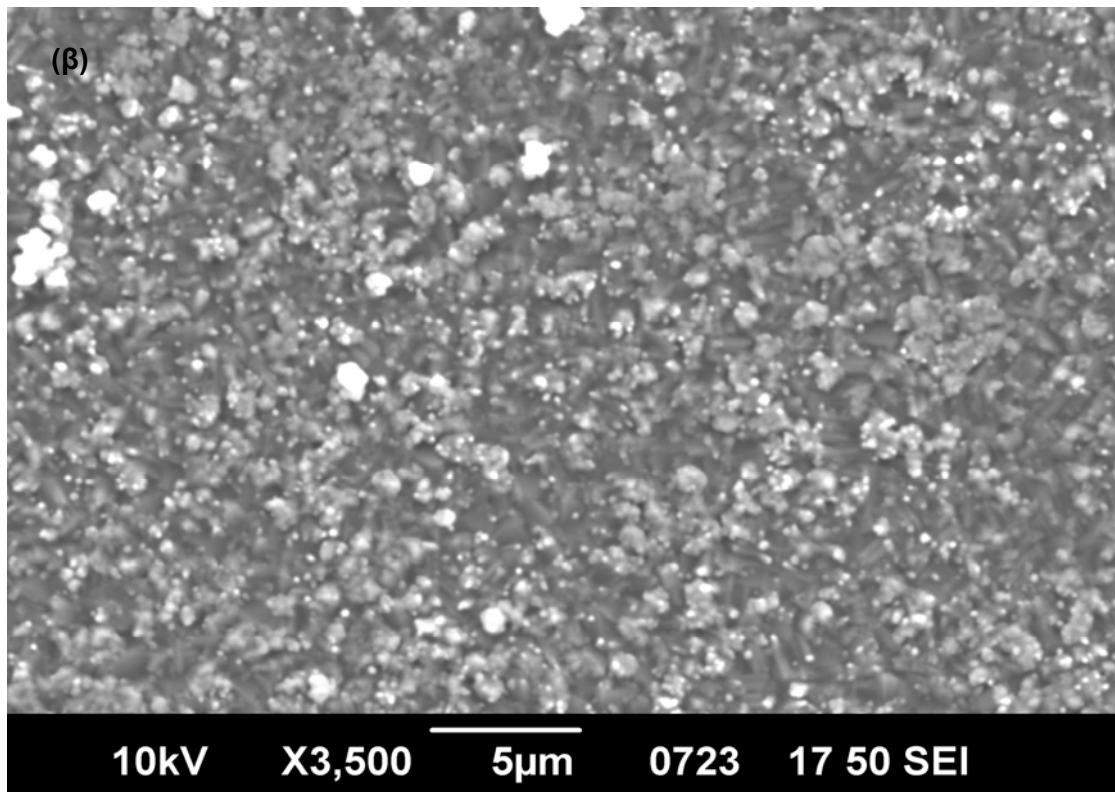


Σχήμα 5.4: Οπτικές μετρήσεις διαπερατότητας οξειδίων βαναδίου στους 450 και 550 °C με αναλογία $\text{VCl}_4\text{:H}_2\text{O}$ 1:7.

5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

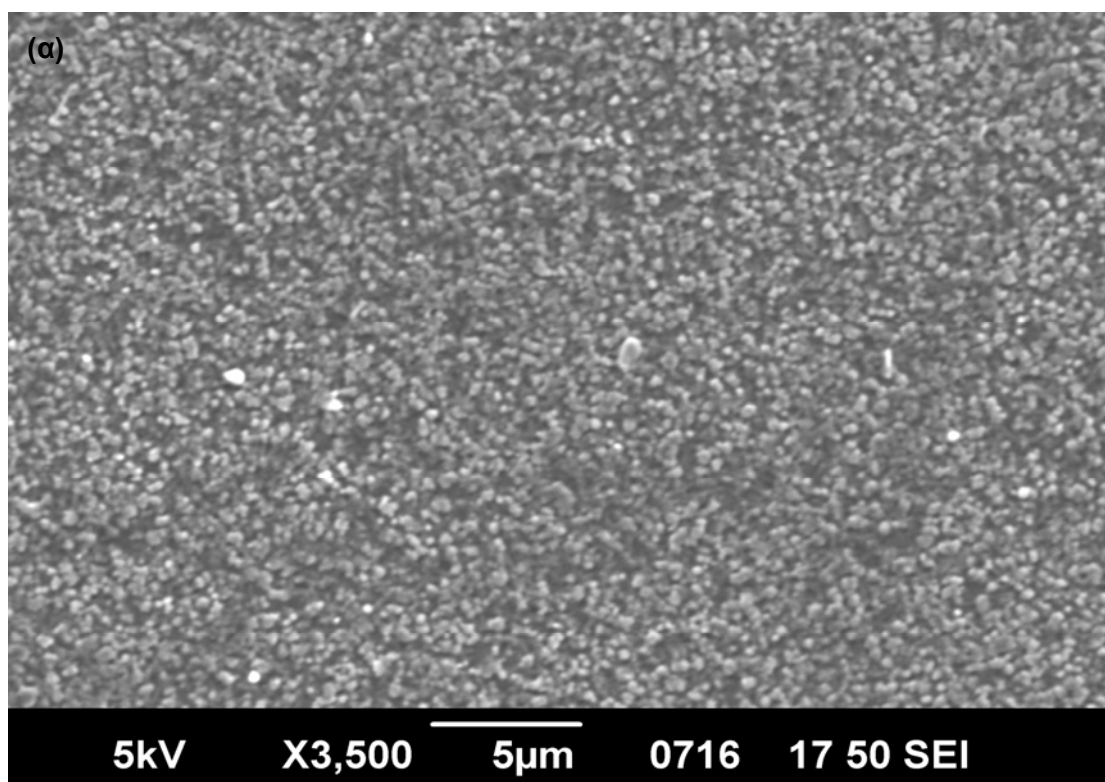
Οι εικόνες 5.1 (α), (β) και (γ) παρουσιάζουν δείγματα οξειδίου βαναδίου που έχουν παρασκευαστεί στους 450 °C με αναλογία $\text{VCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ 1:1, 1:5 και 1:7, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι με την αύξηση της αναλογίας $\text{VCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ από 1:1 σε 1:7, τα διάσπαρτα σωματίδια (εικόνα 5.1 (α)) μετατρέπονται σε μεγαλύτερες δομές με πιο δυσδιάκριτα όρια [εικόνα 5.1 (γ)].

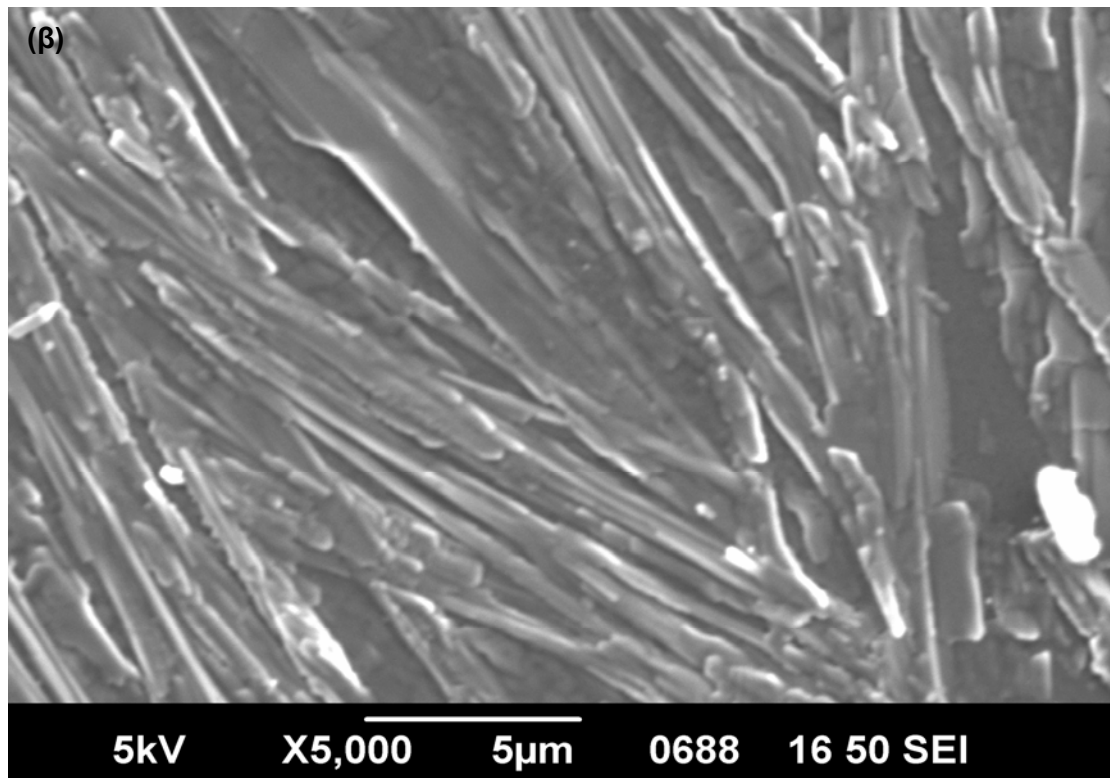




Εικόνα 5.1: Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα οξειδίου του βαναδίου που έχουν παρασκευαστεί στους 450 °C με αναλογία $VCl_4:H_2O$, 1:1 (α), 1:5 (β) και 1:7 (γ).

Επίσης, οι εικόνες 5.2 (α) και (β) παρουσιάζουν φωτογραφίες SEM για δείγματα οξειδίου βαναδίου που έχουν παρασκευαστεί στους 500 και 550 °C με σταθερή αναλογία $VCl_4:H_2O$ 1:7, αντίστοιχα. Στους 500 °C, η μορφολογία του οξειδίου του βαναδίου μοιάζει με προσανατολισμένες κατακόρυφες στήλες παράλληλες η μια με την άλλη (πιθανώς πιο κρυσταλλικού υλικού σε σύγκριση με εκείνο στους 450 °C), όπου σε ακόμα υψηλότερη θερμοκρασία (550 °C) φαίνεται να συσπειρώνεται σε ακόμα μεγαλύτερες οντότητες.

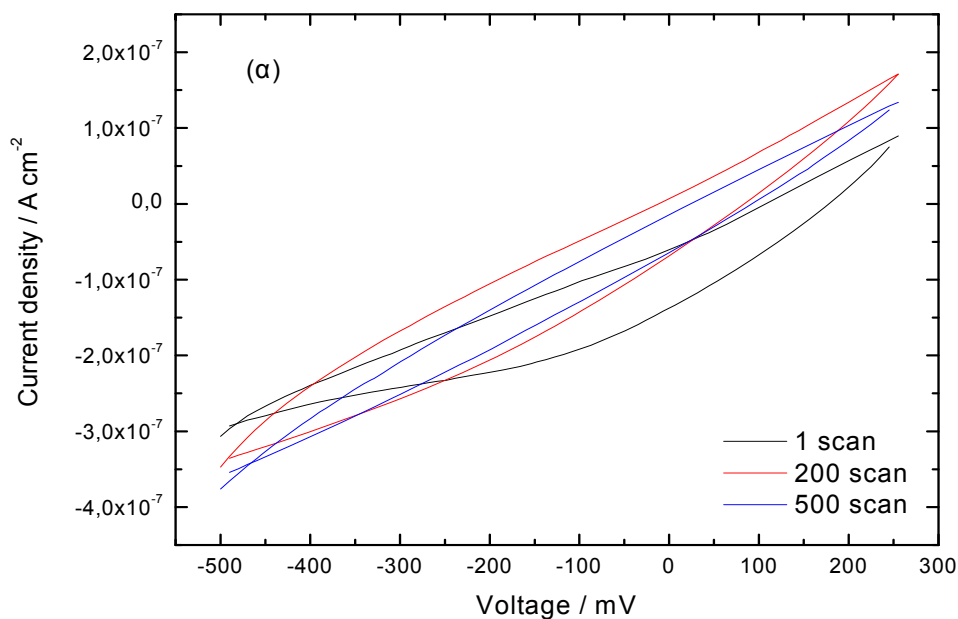


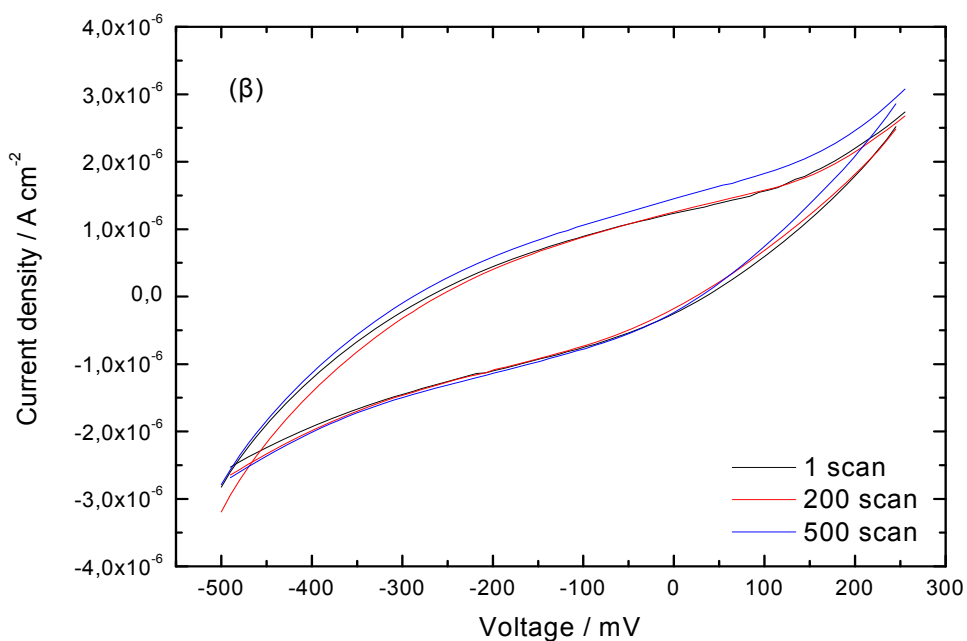


Εικόνα 5.2: Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα οξειδίου του βαναδίου παρασκευασμένα στους 500 (α) και 550 °C (β) με αναλογία $\text{VCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ 1:7.

5.4 Κυκλική βολταμετρία

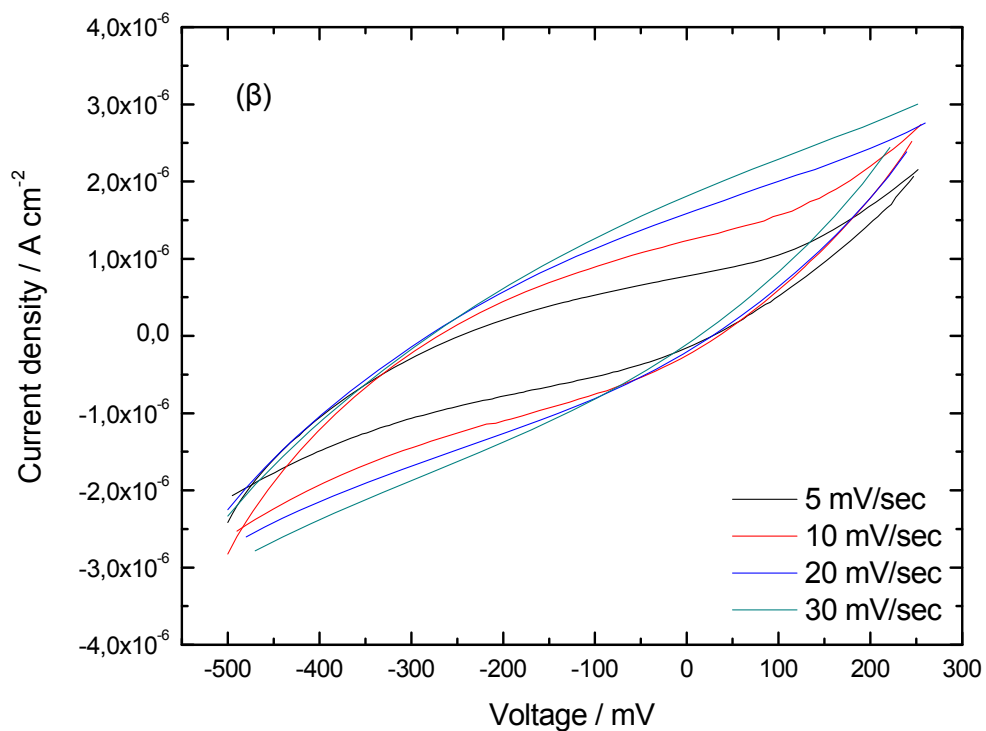
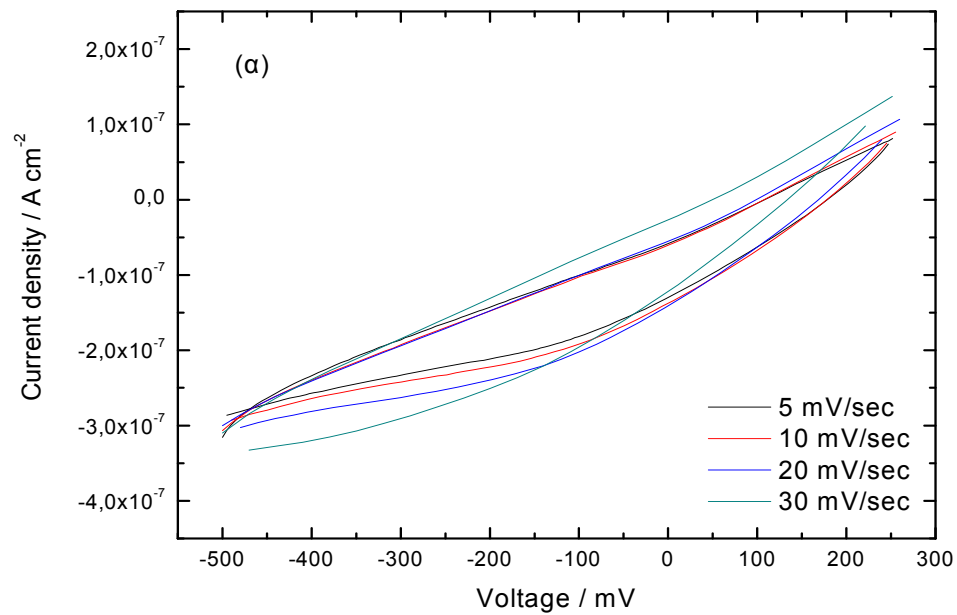
Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας για τον έλεγχο της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των οξειδίων του βαναδίου συναρτήσει της αναλογίας $\text{VCl}_4:\text{H}_2\text{O}$. Τα σχήματα 5.5 (α) και (β) παρουσιάζουν καμπύλες ρεύματος-τάσης για τα δείγματα που έχουν παρασκευαστεί στους $450\text{ }^\circ\text{C}$ με αναλογία $\text{VCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ 1:1 και 1:7 αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας ρυθμό σάρωσης 10 mV/s και εύρος τάσης -0.5 V έως $+0.25\text{ V}$. Παρατηρείται ότι στο οξείδιο με τη χαμηλότερη αναλογία $\text{VCl}_4:\text{H}_2\text{O}$, η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται από τον 1^ο στον 200^ο κύκλο, ωστόσο μειώνεται για μεγαλύτερο αριθμό κύκλων εξαιτίας πιθανής γήρανσης του δείγματος (σχήμα 5.5 (α)). Όσον αφορά τα οξείδια που έχουν παρασκευαστεί με τη μεγαλύτερη αναλογία $\text{VCl}_4:\text{H}_2\text{O}$, η πυκνότητα ρεύματος παραμένει σχεδόν σταθερή με την πάροδο των διαδοχικών κύκλων, το οποίο δηλώνει πως το δείγμα δεν παρουσιάζει γήρανση και έχει επαναλήψιμη συμπεριφορά (σχήμα 5.5 (β)).





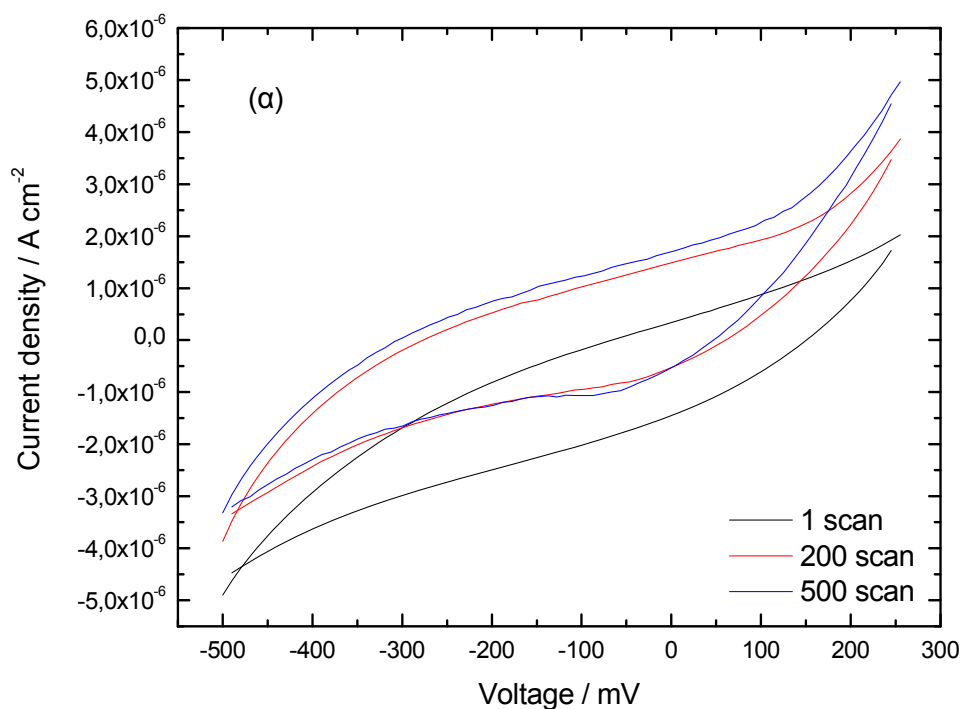
Σχήμα 5.5: Καμπύλες ρεύματος-τάσης για 1, 200 και 500 κύκλους για τα δείγματα παρασκευασμένα στους 450 °C με αναλογία $VCl_4:H_2O$, 1:1 (α) και 1:7 (β). Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας ήταν 1 cm^2 .

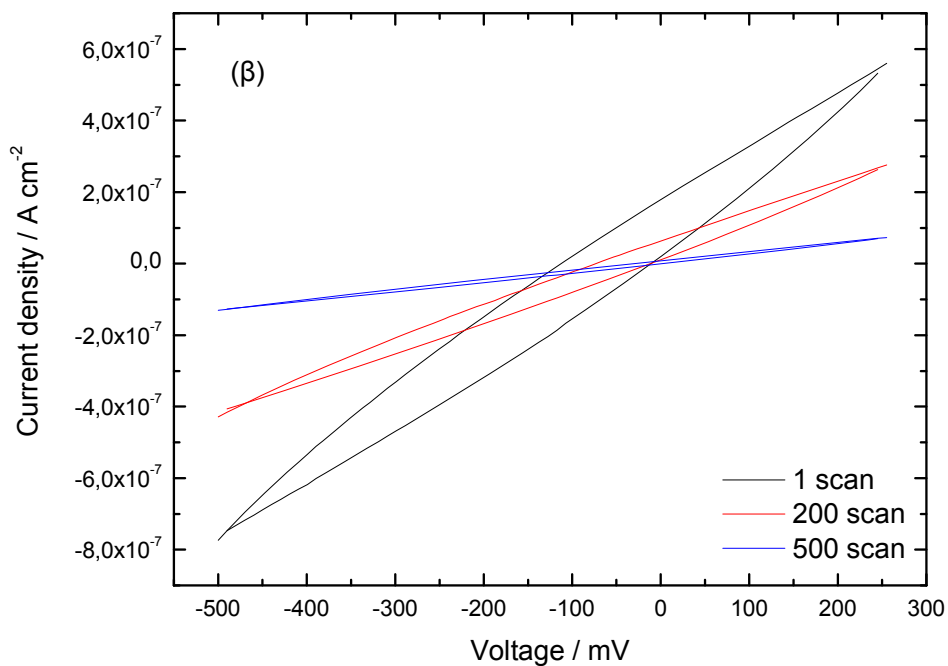
Στο σχήμα 5.6 (α) και (β) φαίνονται οι καμπύλες ρεύματος-τάσης σε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης για τα οξειδία που έχουν παρασκευαστεί με αναλογίες $VCl_4:H_2O$ 1:1 και 1:7, αντίστοιχα. Σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή της έντασης (κάθοδος και άνοδος) παρουσιάζει αύξηση όσο ο ρυθμός σάρωσης μεγαλώνει. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στην αύξηση των εισερχόμενων και εξερχόμενων κατιόντων λιθίου με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης. Ωστόσο, οι καμπύλες με ρυθμό σάρωσης 20 και 30 mV/sec δεν κλείνουν στο σημείο που ξεκίνησαν το οποίο δηλώνει ότι η διαδικασία δεν είναι αντιστρέψιμη.



Σχήμα 5.5: Καμπύλες ρεύματος-τάσης για 1 κύκλο και ρυθμό σάρωσης 5, 10, 20 και mV/sec για τα δείγματα που έχουν παρασκευαστεί στους 450 °C με αναλογία VC₁₄:H₂O, 1:1 (α) και 1:7 (β). Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας ήταν 1 cm².

Στη συνέχεια, τα σχήματα 5.6 (α) και (β) παρουσιάζουν καμπύλες ρεύματος-τάσης για τα παρασκευασμένα δείγματα στους 500 και 550 °C αντίστοιχα, με αναλογία $VCl_4:H_2O$ 1:7. Παρατηρείται αύξηση του ρεύματος από τον 1^ο στον 200^ο κύκλο για το δείγμα στους 500 °C, το οποίο μπορεί να συσχετίζεται με αλλαγές στην οξειδωτική κατάσταση του βαναδίου όταν το ηλεκτρόδιο βρίσκεται σε ανοιχτό κύκλωμα. Έτσι, χρειάζεται να πραγματοποιηθούν αρκετοί κύκλοι για την ηλεκτροχημική σταθεροποίηση του ηλεκτροδίου⁽⁷⁾. Από την άλλη, το δείγμα που παρασκευάστηκε στους 550 °C παρουσιάζει μείωση της έντασης με την πάροδο των σαρώσεων, το οποίο ίσως να οφείλεται στη γήρανση του δείγματος.

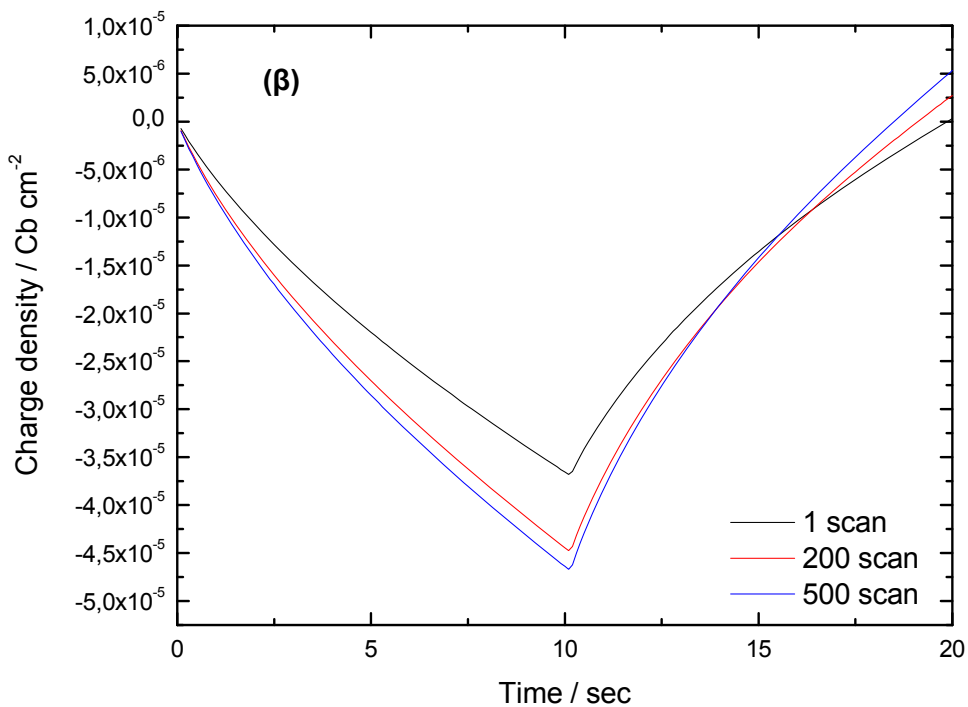
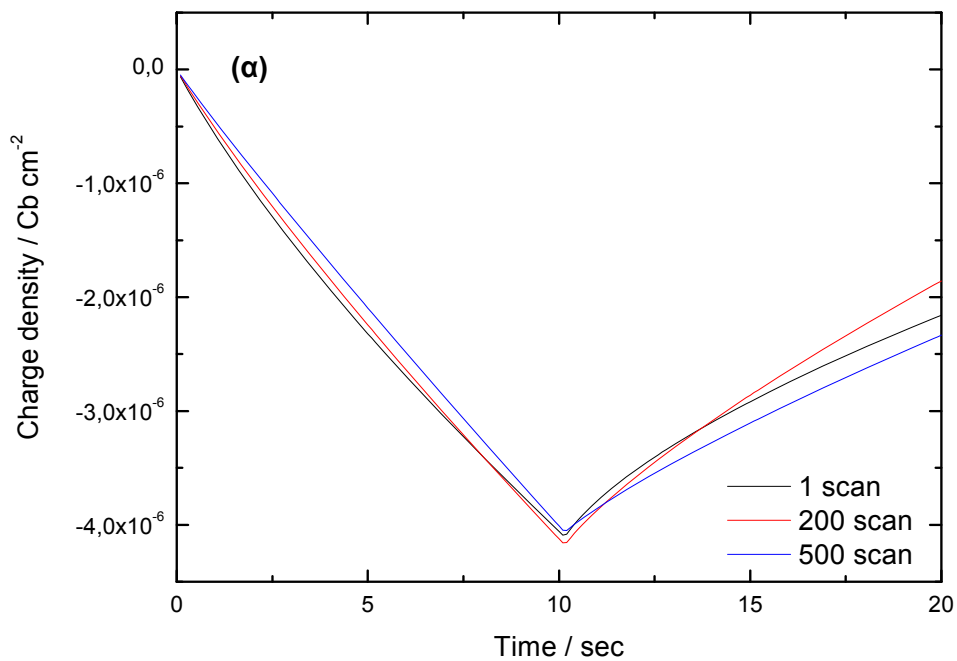




Σχήμα 5.6: Καμπύλες ρεύματος-τάσης για 1, 200 και 500 κύκλους για τα δείγματα παρασκευασμένα στους 500 (α) και 550 °C (β) με αναλογία $VCl_4:H_2O$ 1:7. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας ήταν 1 cm^2 .

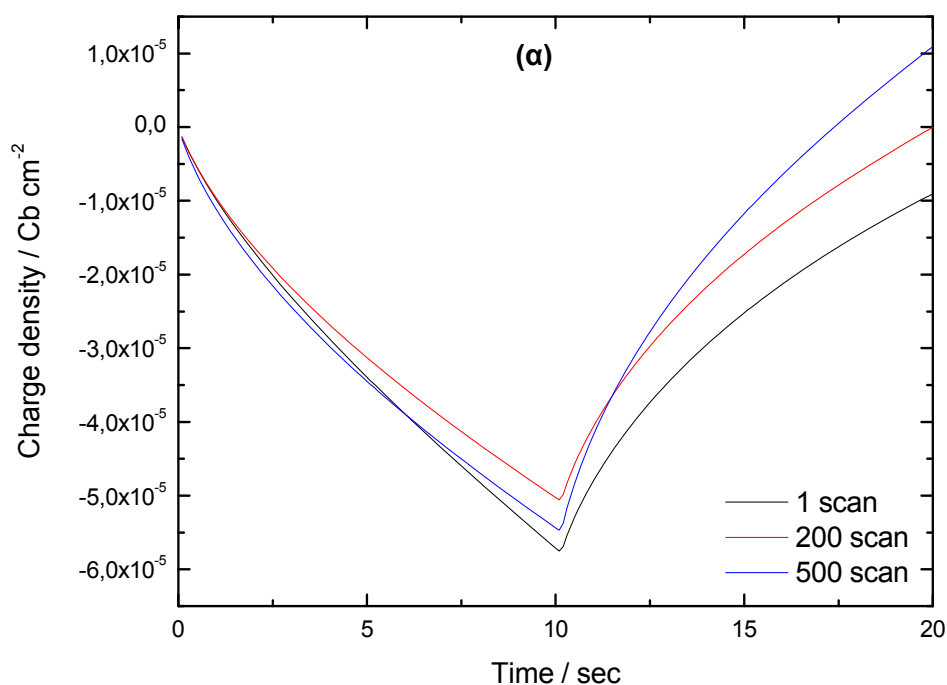
5.5 Μετρήσεις φόρτισης / εκφόρτισης

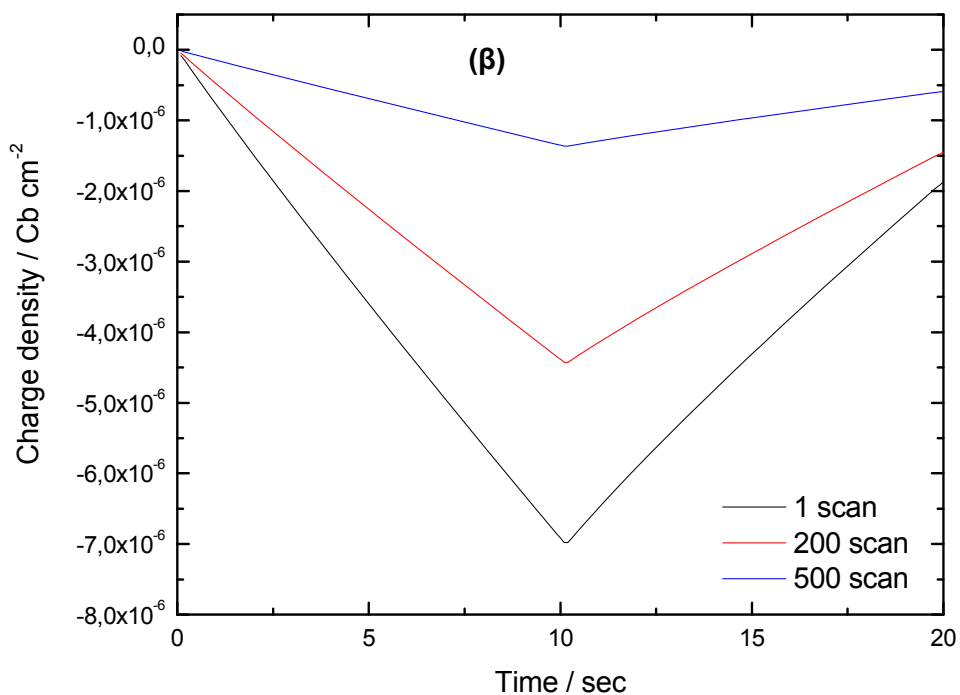
Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις εισαγωγής-εξαγωγής κατιόντων λιθίου συναρτήσει του χρόνου. Τα σχήματα 5.7 (α) και (β) παρουσιάζουν καμπύλες φορτίου-χρόνου με βήμα 10 sec για τα δείγματα που έχουν παρασκευαστεί στους 450 °C με αναλογία $VCl_4:H_2O$ 1:1 και 1:7, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι το εισερχόμενο φορτίο είναι σχεδόν το ίδιο ($4 \times 10^{-6} \text{ Cb cm}^{-2}$) για το δείγμα με τη μικρότερη αναλογία $VCl_4:H_2O$, ωστόσο το φορτίο που εξάγεται είναι σχετικά μικρό (για παράδειγμα, κύκλος 1 $1,5 \times 10^{-6} \text{ Cb cm}^{-2}$) συγκριτικά με το εισερχόμενο δηλώνοντας ότι η διαδικασία δεν είναι αντιστρέψιμη. Όσο μεγαλώνει η αναλογία σε 1:7, το φορτίο που εισάγεται αυξάνεται από τον 1^ο ($3,67 \times 10^{-5} \text{ Cb cm}^{-2}$) στον 200^ο ($4,48 \times 10^{-5} \text{ Cb cm}^{-2}$) κύκλο όπου παραμένει σχεδόν σταθερό για περισσότερους κύκλους. Στη περίπτωση αυτή, το φορτίο που εξάγεται είναι σχεδόν το ίδιο με αυτό που εισάγεται, το οποίο δηλώνει ότι το δείγμα δεν έχει υποστεί γήρανση και ότι η διαδικασία είναι αντιστρέψιμη.



Σχήμα 5.7: Καμπύλες φορτίου-χρόνου για 1, 200 και 500 κύκλους για τα δείγματα παρασκευασμένα με αναλογία $VCl_4:H_2O$, 1:1 (α) και 1:7 (β) στους 450 °C. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας ήταν 1 cm^2 .

Το σχήμα 5.8 (α) και (β) παρουσιάζει καμπύλες φορτίου-χρόνου για τα δείγματα που έχουν παρασκευαστεί με αναλογία $\text{VCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ 1:7 στους 500 (α) και 550 °C (β), αντίστοιχα. Το εισερχόμενο φορτίο για το δείγμα στους 500 °C αυξάνεται από $5,77 \times 10^{-5} \text{Cb cm}^{-2}$ (1^ο κύκλο) σε $5 \times 10^{-5} \text{Cb cm}^{-2}$ (200^ο κύκλο) και τέλος σε $5,46 \times 10^{-5} \text{Cb cm}^{-2}$ (500^ο κύκλο) και έχει παρόμοια τιμή με το εξερχόμενο φορτίο σε κάθε περίπτωση. Όσον αφορά το δείγμα στους 550 °C, το φορτίο που εισάγεται-εξάγεται μειώνεται με την πάροδο των κύκλων, το οποίο δηλώνει ότι το δείγμα έχει υποστεί γήρανση.





Σχήμα 5.8: Καμπύλες φορτίου-χρόνου για 1, 200 και 500 κύκλους για τα δείγματα παρασκευασμένα με αναλογία $\text{VCl}_4:\text{H}_2\text{O}$, 1:7 στους 500°C (α) και 550°C (β). Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας ήταν 1 cm².

5.6 Βιβλιογραφία

1. Lee, S.H., Cheong, H.M., Je Seong, M., Liu, P., Edwin Tracy, C., Mascarenhas, A., Roland Pitts, J., Deb, S.K., 2003. "Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin film" *Solid State Ionics*, Volume 165, Issue 1-4, p. 111-116.
2. Abello, L., Husson, E., Repelin Y., Lucazeau, G., 1983. "Vibrational spectra and valence force field of crystalline V_2O_5 " *Spectrochim. Acta A-M.*, Volume 39, Issue 7, p.641-651.
3. Julien, C., Nazri, G.A., Bergstrom, O., 1997. "Raman Scattering Studies of Microcrystalline V_6O_{13} " *Phys. Stat. Sol.*, Volume 201, Issue 1, p.319-326.
4. Crouch, C.H., Carey, J.E., Warrender, J.M., Aziz, M.J., Mazur, E., Génin, F.Y., 2004. 'Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon' *Appl. Phys. Lett.*, Volume 84, Issue 11, p. 1850-1852.
5. M.B. Sahana, C. Sudakar, C. Thapa, G. Lawes, V.M. Naik, R.J. Baird, G.W. Auner, R. Naik, K.R. Padmanabhan, *Materials Science and Engineering B* 143 (2007) 42–50.
6. Younkin, R., Carey, J.E., Mazur, E., Levinson, J.A., Friend, C.M., 2003. 'Infrared absorption by conical silicon microstructures made in a variety of background gases using femtosecond-laser pulses' *J. Appl. Phys.*, Volume 93, Issue 5, p. 2626-2629.
7. Menezes, W.G., Reis, D.M., Benedetti, T.M., Oliveira, M.M., Soares, J.F., Torresi, R.M., Zarbin, A.J.G., 2009. 'V₂O₅ nanoparticles obtained from a synthetic bariandite-like vanadium oxide: Synthesis, characterization and electrochemical behaviour in an ionic liquid' *J. Colloid Interf. Sci.*, Volume 337, Issue 2, p. 586–593.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΠΙΛΟΓΟΣ

6.1 Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο αυτής την εργασίας παρουσιάζεται η κατασκευή ενός συστήματος χημικής εναπόθεσης μέσω ατμών, τα προβλήματα που παρουσιάστηκαν στον τρόπο λειτουργίας του και η προσέγγιση που ακολουθήθηκε για την επίλυσή τους.

Το σύστημα παρέχει τη δυνατότητα να γίνουν εναποθέσεις σε μεγάλο μεγέθους υποστρώματα (25cm μήκος X 7cm πλάτος) και σε θερμοκρασίες έως και 800°C.

Για την αξιολόγηση της λειτουργικότητας του συστήματος έγιναν δύο σειρές εναποθέσεων. Στην πρώτη σειρά κρατήθηκε σταθερή θερμοκρασία στο υπόστρωμα (450°C) και διαφοροποιήθηκαν οι ροές των αντιδρώντων, ώστε να έχουμε διαφορετικές τελικές αναλογίες (1:1 έως 1:7) στα δείγματά μας και για να ελέγξουμε τη δυνατότητα της σωστής ρύθμισης των ροών. Στη δεύτερη σειρά κρατήθηκε σταθερή η αναλογία των αντιδρώντων στο 1:7 και διαφοροποιήθηκε η θερμοκρασία από 450°C έως 550°C στο υπόστρωμα για να ελέγξουμε την σταθερότητα του συστήματος σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και την αντοχή του σε αυτές. Μέσω των παραπάνω δοκιμών επιβεβαιώσαμε ότι σε όλη τη διάρκεια των εναποθέσεων οι ροές και οι θερμοκρασίες παρέμεναν σταθερές.

Από τα αποτελέσματα των τεχνικών χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήσαμε μπορούμε να πούμε ότι το σύστημα το οποίο κατασκευάσαμε είναι λειτουργικό, ενώ έγινε δυνατή η παρασκευή δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου (V_2O_5), τα οποία να έχουν ηλεκτροχημικές ιδιότητες.

Ειδικά το δείγμα που παρασκευάστηκε με αναλογία $VCl_4:H_2O$ 1:7 στους 500°C παρουσιάζει επαναλήψιμη συμπεριφορά στις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας, στις καμπύλες φορτίου-χρόνου εμφανίζει το εισερχόμενο με το εξερχόμενο φορτίο παρόμοιες τιμές και από τις μετρήσεις Raman δείχνει ότι είναι V_2O_5 .

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «Ανάπτυξη συστήματος εναπόθεσης μέσω ατμών και εναπόθεση επιστρώσεων οξειδίων βαναδίου για χρήση σε έξυπνα παράθυρα» εκπονήθηκε στο διατμηματικό εργαστήριο «Κέντρο Τεχνολογίας Υλικών και Λειζερ , ΚΤΥΛ» της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών (Σ.Τ.ΕΦ.) του ΑΤΕΙ Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κατσαράκη Νίκο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Γενικού Τμήματος του ΑΤΕΙ Κρήτης, για την ανάθεση του θέματος αυτής της διατριβής, την επιστημονική καθοδήγηση και βοήθεια του σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της.

Την κα. Βερνάρδου Δήμητρα, ως συν-επιβλέπουσα, Συμβασιούχος Καθηγήτρια του ΑΤΕΙ Κρήτης για την βοήθεια της στην κατασκευή – λειτουργία του συστήματος καθώς και στον χαρακτηρισμό των δειγμάτων.

Τον κ. Σπανάκη Εμμανουήλ για την βοήθεια του στον χαρακτηρισμό και τον εύστοχο σχολιασμό των αποτελεσμάτων .

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τη σύζυγό μου Βαγγελιώ και τα παιδιά μου Νίκο, Σταύρο και Μάνο για την συμπαράσταση και την υπομονή τους όλα τα χρόνια που ασχολούμε με τις σπουδές μου αυτές.