



**Ηλεκτροεναπόθεση οξειδίων
βαναδίου και μελέτη των ιδιοτήτων τους
για ηλεκτροχρωμικές επιστρώσεις**

Σαπουντζής Αντώνιος

**Πανεπιστήμιο Κρήτης
Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Δήμητρα Βερνάρδου για την βοήθεια και καθοδήγησή της καθόλη τη διάρκεια της ενασχόλησης μου με την εργασία. Σε όλες τις προκλήσεις που πρόεκυψαν, πάντα μπορούσα να βασιστώ στις πολύτιμες συμβουλές της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υπεύθυνους του εργαστηρίου χημείας στο ΤΕΙ Ηρακλείου για την πρόσβαση και χρήση των εγκαταστάσεων. Τέλος ιδιαίτερα πρέπει να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την στήριξη και συμπαράσταση που μου πρόσφεραν όλα αυτά τα χρόνια.

Ηράκλειο Ιανουάριος 2012

Σαπουντζής Αντώνιος

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο	5
Εισαγωγή	5
1.1 Οξείδια μετάλλων	5
1.2 Οξείδιο βαναδίου	5
1.2.1 Ιδιότητες-δομή V_2O_5	5
1.3 Εφαρμογές λεπτών υμενίων οξειδίων βαναδίου	6
1.3.1 Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα	6
1.3.2 Πλεονεκτήματα ηλεκτροχρωμικών παραθύρων	8
1.3.3 Μειονεκτήματα τωρινής τεχνολογίας ηλ.παραθύρων.....	8
1.4 Μέθοδοι παρασκευής οξειδίων βαναδίου	9
1.4.1 Σύστημα κολλοειδούς γέλης (sol-gel).....	9
1.4.2 Χημική εναπόθεση με χρήση ατμών (CVD).....	9
1.4.3 Χημική εναπόθεση μέσω διαλυμάτων (hydrothermal synthesis)	10
1.4.4 Βομβαρδισμός επιφανειών με σωματίδια (Sputtering)	10
1.4.5 Ηλεκτροεναπόθεση (electrodeposition).....	10
1.5 Σύγκριση μεθόδων παρασκευής.....	11
1.6 Βιβλιογραφία.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο	13
Πειραματική Διαδικασία	13
2.1 Εναπόθεση οξειδίου βαναδίου σε ITO με αντιδραστήριο vanadium pentoxide (V_2O_5)	13
2.2 Εναπόθεση οξειδίου βαναδίου σε ITO χρησιμοποιώντας vanadyl acetylacetonate ($VO(C_5H_7O_2)_2$).....	14
2.3 Γυαλί με επίστρωση ITO	14
2.4 Βιβλιογραφία.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο	17
Τεχνικές Χαρακτηρισμού Δειγμάτων	17
3.1 Φασματοσκοπία Raman	17
3.2 Οπτικό μικροσκόπιο.....	18
3.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	19
3.4 Φασματόμετρο	20
i. Απορρόφηση	20
ii. Διαπερατότητα	20
iii. Ανακλαστικότητα.....	20
3.5 Κυκλική Βολταμετρία.....	21
3.6 Βιβλιογραφία.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο	24
Εναπόθεση οξειδίου βαναδίου διάρκειας 30 λεπτών για διαφορετικά ρεύματα (V_2O_5)	24
4.1 Φασματοσκοπία Raman	24
4.2 Οπτικό μικροσκόπιο.....	25
4.3 SEM	25
4.4 Φασματομετρία	26

4.5 Κυκλική Βολταμετρία.....	26
4.6 Βιβλιογραφία.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο.....	31
Εναπόθεση οξειδίου βαναδίου διάρκειας 20 λεπτών για διαφορετικά ρεύματα (V₂O₅)	31
5.1 Φασματοσκοπία Raman	31
5.2 Οπτικό μικροσκόπιο.....	32
5.3 SEM	32
5.4 Φασματομετρία	33
5.5 Κυκλική Βολταμετρία.....	33
5.6 Βιβλιογραφία.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο.....	38
Εναπόθεση οξειδίου βαναδίου διάρκειας 10 λεπτών για διαφορετικά ρεύματα (V₂O₅)	38
6.1 Φασματοσκοπία Raman	38
6.2 Οπτικό μικροσκόπιο.....	39
6.3 SEM	39
6.4 Φασματομετρία	40
6.5 Κυκλική Βολταμετρία.....	40
6.6 Βιβλιογραφία.....	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο.....	45
Μελέτη της επίδρασης του χρόνου εναπόθεσης στην ηλεκτροεναπόθεση οξειδίου βαναδίου (V₂O₅)	45
7.1 Φασματοσκοπία Raman	45
7.2 Οπτικό μικροσκόπιο.....	47
7.3 SEM	48
7.4 Φασματομετρία	49
7.5 Κυκλική Βολταμετρία.....	50
7.6 Βιβλιογραφία.....	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο.....	59
Εναπόθεση οξειδίου βαναδίου διάρκειας 120 λεπτών για διαφορετικά ρεύματα (VO(C₅H₇O₂)₂) .	59
8.1 SEM	59
8.2 Φασματομετρία	60
8.3 Κυκλική Βολταμετρία.....	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο.....	64
Συμπεράσματα και μελλοντική εργασία.....	64
9.1 Συμπεράσματα	64
9.2 Μελλοντική εργασία	65

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Εισαγωγή

1.1 Οξείδια μετάλλων

Τα οξείδια μετάλλων είναι ενώσεις μεταλλικών χημικών στοιχείων με το οξυγόνο. Χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές λόγω των καταλυτικών και υπεραγώγιμων ιδιοτήτων τους. Επίσης έχουν διαφορετικές επιφανειακές δομές, επηρεάζοντας τις χημικές τους ιδιότητες καθιστώντας τα ιδανικά για μηχανικές, οπτικές, μαγνητικές και φωτοηλεκτροχημικές εφαρμογές. Κάποια από τα βασικά οξείδια είναι το οξείδιο βολφραμίου, το οξείδιο ψευδαργύρου, το οξείδιο τιτανίου και το οξείδιο βαναδίου με το οποίο θα ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία λόγω της μεταβολής της διαπερατότητας του υπό την χρήση ηλεκτρικής τάσης που βρίσκει εφαρμογή σε ηλεκτροχρωμικά παράθυρα. [1]

1.2 Οξείδιο βαναδίου

Το οξείδιο βαναδίου υπάρχει σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις. Οι πιο κύριες είναι οι παρακάτω:

- Vanadium (II) oxide (vanadium monoxide), VO
- Vanadium (III) oxide (vanadium sesquioxide ή trioxide), V₂O₃
- Vanadium (IV) oxide (vanadium dioxide), VO₂
- Vanadium (V) oxide (vanadium pentoxide), V₂O₅

Στην εργασία θα ασχοληθούμε με το V₂O₅ εξαιτίας των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών του.

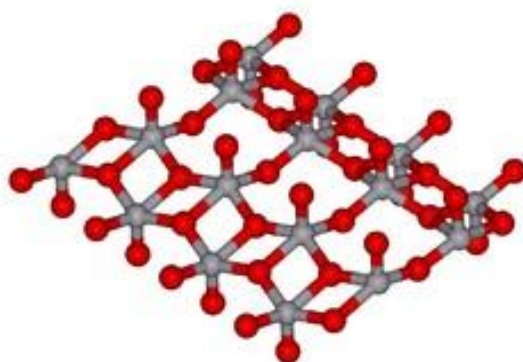
1.2.1 Ιδιότητες-δομή V₂O₅

Το πεντοξείδιο βαναδίου (V₂O₅) είναι η πιο σταθερή και κοινή μορφή οξειδίου βαναδίου που υπάρχει στη γη. Έχει πορτοκαλί/κίτρινο χρώμα (εικόνα 1.1) και διαλύεται ελαφρά {0.8 g/L (20 °C)} στο νερό. Είναι ημιαγώγιμο υλικό μεγάλου ενεργειακού χάσματος τύπου-n με μεγάλη αποθηκευτική ικανότητα ιόντων (20-30 mC/cm²) για χιλιάδες κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης καθώς και ικανοποιητική μεταβολή της διαπερατότητας σε ασφαλές

εύρος τάσης. Τέλος, η δομή πλέγματος του οξειδίου είναι ορθορομβική [2] όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.1 Σκόνη V_2O_5 [2]



Εικόνα 1.2 Δομή V_2O_5 [2]

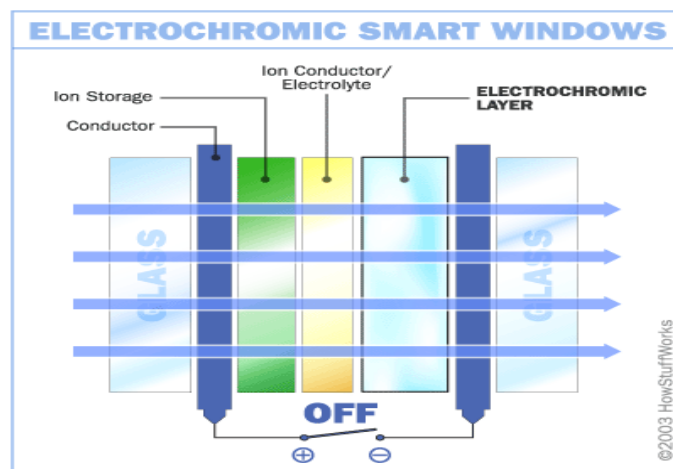
1.3 Εφαρμογές λεπτών υμενίων οξειδίων βαναδίου

1.3.1 Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα

Στα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα εφαρμόζοντας ηλεκτρικής τάσης μεταβάλλεται η διαπερατότητα τους. Το αποτέλεσμα είναι σημαντικός περιορισμό της ηλιακής ακτινοβολίας. Συχνά αναφέρονται και ως έξυπνα παράθυρα. Αυξάνοντας την τάση τους μειώνεται η διαπερατότητα εμποδίζοντας την ηλιακή ακτινοβολία (Ir, Vis, Uv). Ανάλογα με την τιμή της τάσης επιτυγχάνονται διαφορετικά επίπεδα έντασης χρώματος μεταξύ διαπερατής-μη διαπερατής κατάστασης. Η λειτουργία τους βασίζεται στα ηλεκτροχρωμικά υλικά. [3]

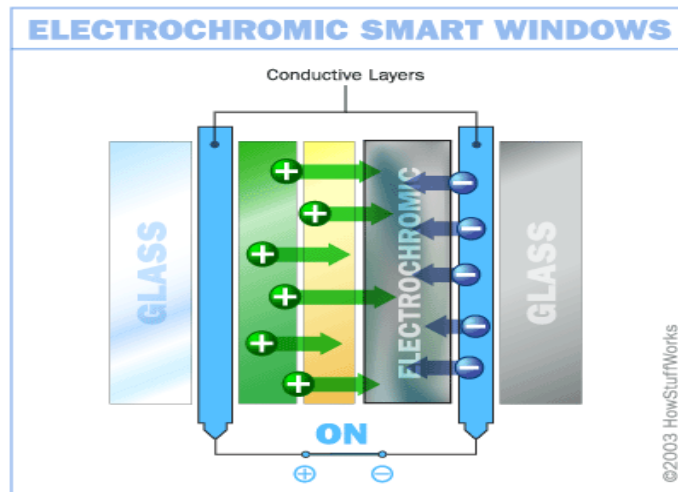
Η διάταξη αποτελείται από(βλέπε σχ.1.1):

- 1^ο πάνελ από γυαλί ή πλαστικό
- 1^ο στρώμα από αγώγιμο οξείδιο πχ ΙΤΟ
- Ηλεκτροχρωμική επιφάνεια πχ. Οξείδιο βαναδίου
- Ιοντικό αγωγό/ηλεκτρολύτη
- Αποθήκη ιόντων πχ αγώγιμο στρώμα άνθρακα
- 2^ο στρώμα από αγώγιμο οξείδιο
- 2^ο πάνελ από γυαλί ή πλαστικό



Σχήμα 1.1 Λειτουργία ηλεκτροχρωμικού παραθύρου χωρίς επίδραση τάσης [3]

Η πηγή είναι συνδεδεμένη με τα δύο στρώματα αγώγιμου οξειδίου, και υπό την επίδραση τάσης τα ιόντα οδηγούνται από την αποθήκη ιόντων περνώντας από τον ιοντικό αγωγό/διαλύτη, καταλήγοντας στην ηλεκτροχρωμική επιφάνεια. Η εισαγωγή ιόντων μεταβάλλει την διαπερατότητα του υλικού εμποδίζοντας την ηλιακή ακτινοβολία. Εφαρμόζοντας ανάστροφη τάση τα ιόντα επιστρέφουν στην αρχική τους θέση ελευθερώνοντας το φως, καθιστώντας το ικανό να διαπεράσει τη διάταξη. [4]



Σχήμα 1.2 Λειτουργία ηλεκτροχρωμικού παραθύρου με επίδραση τάσης [3]

1.3.2 Πλεονεκτήματα ηλεκτροχρωμικών παραθύρων

Το κόστος συντήρησης είναι ελάχιστο λόγω των μη κινητών μερών του. Η ενεργειακή κατανάλωση είναι μικρή και για περιορισμένο χρόνο. Τόσο όσο χρειάζεται για να γίνει η μεταβολή από διαπερατό σε μη διαπερατό. Με την χρήση έξυπνων παραθύρων δεν περιορίζεται η ορατότητα σε σχέση με πχ τις περσίδες. Επιπλέον με τη μεταβολή της τάσης μπορούμε να επιτύχουμε πολλαπλές καταστάσεις μεταξύ διάφανης και μη διάφανης κατάστασης μειώνοντας έτσι την ανάγκη για τεχνητό φωτισμό. Τέλος όσο αναφορά το αισθητικό κομμάτι οι εφαρμογές αυτές κερδίζουν τις εντυπώσεις σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα σκίασης. [4]

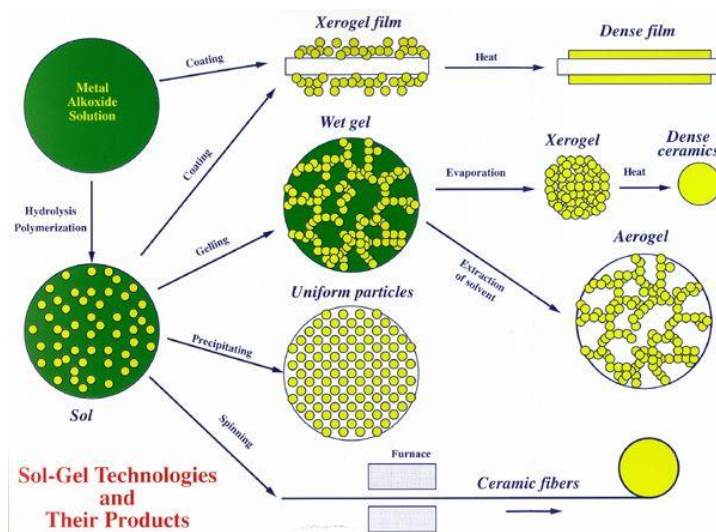
1.3.3 Μειονεκτήματα τωρινής τεχνολογίας ηλ.παραθύρων

Το ηλεκτροχρωμικό υλικό μετά από συνεχή εναλλαγή τάσης χάνει την ικανότητά του να αποθηκεύει το φορτίο, με αποτέλεσμα με το πέρασ του χρόνου να μειώνεται η αδιαφάνειά του. Επιπλέον η πολυπλοκότητα στην παραγωγή και την εγκατάσταση από εξειδικευμένο προσωπικό, είναι ένα από τα μειονεκτήματα των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων. Ως συνέπεια το κόστος αυξάνεται κατακόρυφα, έως και 2-3 φορές μεγαλύτερο σε σχέση με τα συμβατικά παράθυρα. [5]

1.4 Μέθοδοι παρασκευής οξειδίων βαναδίου

1.4.1 Σύστημα κolloειδούς γέλης (sol-gel)

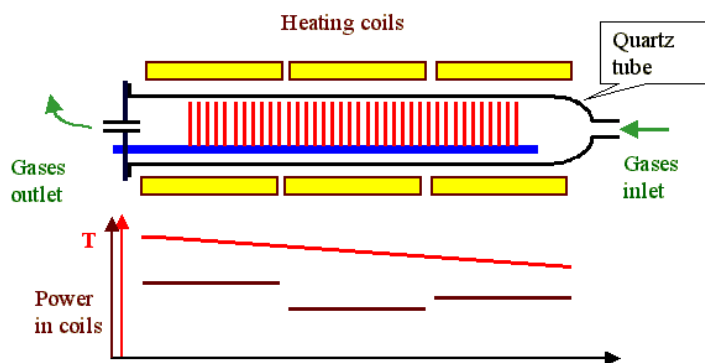
Η διαδικασία παρασκευής βασίζεται στην υδρόλυση και τον πολυμερισμό /συμπύκνωση αλκοξειδίων μετάλλων όπως Ti_2O_3 , Fe_3O_4 , Mo_9O_{26} και πολλές φάσεις του οξειδίου βαναδίου δίνοντας gel ως ενδιάμεσο προϊόν. Στην συνέχεια με ειδικές τεχνικές (φυγοκέντριση, ξήρανση) δημιουργείται το τελικό προϊόν. [6]



Σχήμα 1.3 Σύστημα κolloειδούς γέλης και προϊόντα [7]

1.4.2 Χημική εναπόθεση με χρήση ατμών (CVD)

Με την μέθοδο αυτή, πτητικά αντιδραστήρια έρχονται σε επαφή με το υπόστρωμα, αντιδρώντας στην επιφάνειά του για την δημιουργία της επιθυμητής επίστρωσης. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται ευρέως στην μικροηλεκτρονική για την εναπόθεση υλικών με διαφορετική δομή: άμορφη, πολυκρυσταλλική, μονοκρυσταλλική, κ.α. [8]



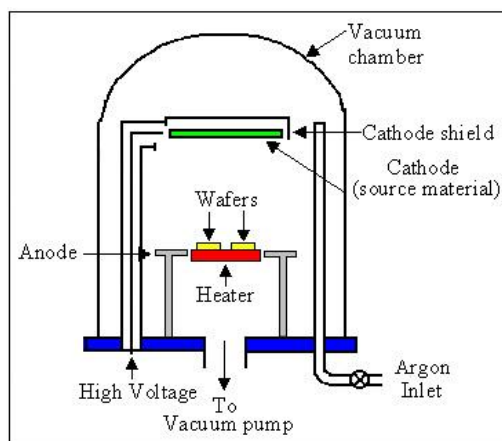
Σχήμα 1.4 CVD [9]

1.4.3 Χημική εναπόθεση μέσω διαλυμάτων (hydrothermal synthesis)

Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται για την παρασκευή λεπτών υμενίων σε υψηλές θερμοκρασίες με διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις μεταβάλλοντας απλά την θερμοκρασία, την συγκέντρωση και το είδος του διαλύτη. Χρησιμοποιείται ευρέως για την παρασκευή κρυστάλλων (quartz, gems, emeralds) αλλά και σε οπτικοηλεκτρονικές διατάξεις. [10]

1.4.4 Βομβαρδισμός επιφανειών με σωματίδια (Sputtering)

Η διάταξη αποτελείται από το θάλαμο υψηλού κενού, το στόχο και το υπόστρωμα. Αρχικά γίνεται έγχυση αδρανούς αερίου. Στην συνέχεια εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού μεταξύ στόχου και υποστρώματος. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στο θάλαμο επιταχύνονται ιονίζοντας τα άτομα του αδρανούς αερίου, τα οποία συγκρούονται με τον στόχο εξοστρακίζοντας άτομα. Έτσι δημιουργείται λεπτό υμένιο στο υπόστρωμα που βρίσκεται απέναντι [11].



Σχήμα 1.5 Sputtering [12]

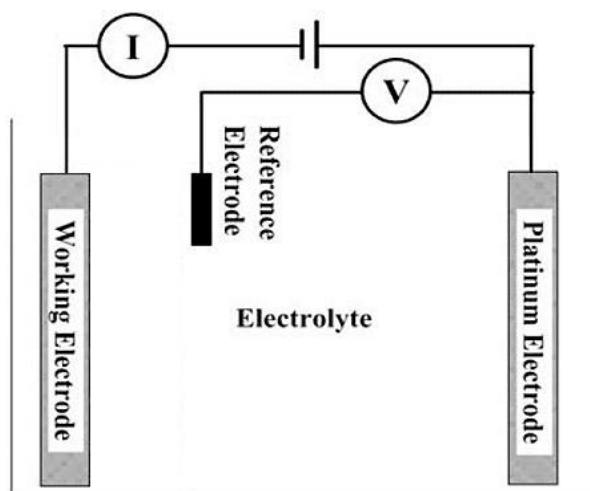
1.4.5 Ηλεκτροεναπόθεση (electrodeposition)

Η ηλεκτροεναπόθεση χρησιμοποιείται εδώ και πολλά χρόνια στο βιομηχανικό τομέα για καθαρισμό μεταλλικών επιφανειών αλλά και επιμετάλλωση (πχ επίχρυσα κοσμήματα). Τα τελευταία χρόνια με την εξέλιξη των μεθόδων χαρακτηρισμού, έχει στραφεί το επιστημονικό ενδιαφέρον σε αυτή την τεχνική λόγω της κατασκευής νανοδομών επάνω σε αγωγίμες επιφάνειες με σκοπό τη χρήση σε μικρό-οπτικό ηλεκτρονικές διατάξεις.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι το χαμηλό κόστος, ότι δεν απαιτεί επικίνδυνα αντιδραστήρια και ότι είναι χαμηλή η θερμοκρασία εναπόθεσης (θερμοκρασία δωματίου). Επιπλέον μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλες επιφάνειες άρα σε μαζική παραγωγή.

Το προαπαιτούμενο της μεθόδου είναι η αγώγιμη επιφάνεια προς εναπόθεση. Εφαρμόζοντας διαφορά τάσης μεταξύ του ηλεκτροδίου (πλατίνα) και του δείγματος τα φορτισμένα σωματίδια στο διάλυμα επιταχύνονται και εναποτίθενται επάνω στο δείγμα [13]-[15].

Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην προσθήκη ηλεκτρονίων στην κάθοδο όπου πραγματοποιείται η αναγωγή και στην απώλεια ηλεκτρονίων στην άνοδο όπου λαμβάνει χώρα η οξείδωση. [16]



Σχήμα 1.6 Ηλεκτροχημική κυψελίδα [17]

1.5 Σύγκριση μεθόδων παρασκευής

Με την τεχνική εναπόθεσης όπως το βομβαρδισμό σωματιδίων παράγονται υψηλής καθαρότητας επιστρώσεις, αλλά απαιτείται σύστημα υψηλού κενού αυξάνοντας το κόστος παραγωγής. Επίσης το τελικό προϊόν από την χημική εναπόθεση μέσω ατμών, διαμορφώνεται μέσω πολλών παραμέτρων που αυξάνουν την δυσκολία της μεθόδου. Τα αντιδραστήρια είναι επιβλαβή για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Ωστόσο, το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μπορούμε να παρασκευάσουμε επιστρώσεις χρησιμοποιώντας πολλά αντιδραστήρια ταυτόχρονα, πράγμα που είναι αδύνατο με τις άλλες τεχνικές.

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι η ηλεκτροεναπόθεση είναι μια προσιτή, ασφαλής και ανέξοδη τεχνική παρασκευής επιστρώσεων. Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων μπορούν να ελεγχθούν απλά για παράδειγμα με τον ηλεκτρολύτη, την ένταση και το χρόνο εναπόθεσης.

1.6 Βιβλιογραφία

- [1] http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_Properties_of_Transition_Metal_Oxides
- [2] http://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium%28V%29_oxide
- [3] <http://home.howstuffworks.com/home-improvement/construction/green/smart-window4.htm>
- [4] http://en.wikipedia.org/wiki/Smart_glass
- [5] http://www.consumerenergycenter.org/home/windows/windows_future.html
- [6] <http://www.solgel.com/articles/August00/thermo/Guzman.htm#5>
- [7] <http://sariyusriati.wordpress.com/2008/10/21/sol-gel-technology/>
- [8] http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition
- [9] http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/elmat_en/kap_6/backbone/r6_3_2.html
- [10] http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrothermal_synthesis
- [11] http://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition
- [12] <http://wwwold.ece.utep.edu/research/webedl/cdte/Fabrication/pictures/sputter.htm>
- [13] <http://en.wikipedia.org/wiki/Electroplating>
- [14] http://en.wikipedia.org/wiki/Electrolytic_cell
- [15] <http://en.wikipedia.org/wiki/Voltammetry>
- [16] <http://www.msm.cam.ac.uk/dmg/nanofen/electrodeposition.shtml>
- [17] <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0401/Bera-0401.html>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Πειραματική Διαδικασία

2.1 Εναπόθεση οξειδίου βαναδίου σε ΙΤΟ με αντιδραστήριο vanadium pentoxide (V_2O_5)

Αντιδραστήρια:

- Μεθανόλη (CH_3OH)
- Vanadium pentoxide (V_2O_5)
- Απιονισμένο νερό (H_2O)
- Γυαλί με επίστρωση ΙΤΟ

Όργανα/εργαλεία:

- Ζυγός Ακριβείας 0,001 g
- Φούρνος
- Σπάτουλα
- Μαγνήτης ανάδευσης
- Ογκομετρικός κύλινδρος 100 ml
- Ποτήρι ζέσεως 100 ml

Η πειραματική διαδικασία της εναπόθεσης των δειγμάτων χωρίζεται σε τρία στάδια:

Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η παρασκευή του διαλύματος. Συγκεκριμένα η διαδικασία περιλαμβάνει την ανάδευση 0,453 g vanadium pentoxide (V_2O_5) με 60 ml μεθανόλης και 20 ml απιονισμένου νερού σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml. Η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος είναι 0,03 M. Η διάλυση της ουσίας γίνεται με την βοήθεια του αναδευτήρα. Η ανάδευση είναι αναγκαία σε όλη τη διάρκεια της εναπόθεσης για την αποφυγή καταβύθισης της ουσίας.

Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την εναπόθεση οξειδίου με τη βοήθεια της ηλεκτροχημικής κυψελίδας. Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι το ΙΤΟ και ο ηλεκτρολύτης είναι το διάλυμα που φτιάχτηκε στο πρώτο στάδιο. Η εναπόθεση επιτυγχάνεται διατηρώντας σταθερή την ένταση μεταβάλλοντας το χρόνο εναπόθεσης.

Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο πραγματοποιείται η ξήρανση του δείγματος με την τοποθέτησή του στους 60 °C για δέκα λεπτά.

2.2 Εναπόθεση οξειδίου βαναδίου σε ΙΤΟ χρησιμοποιώντας vanadyl acetylacetonate ($\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$)

Αντιδραστήρια:

- Μεθανόλη (CH_3OH)
- Vanadyl acetylacetonate ($\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$)
- Γυαλί με επίστρωση ΙΤΟ

Όργανα/εργαλεία:

- Ζυγός Ακριβείας 0,001 g
- Φούρνος
- Σπάτουλα
- Μαγνήτης ανάδευσης
- Ογκομετρικός κύλινδρος 100 ml
- Ποτήρι ζέσεως 100 ml

Η πειραματική διαδικασία της εναπόθεσης των δειγμάτων χωρίζεται σε τρία στάδια, έτσι όπως περιγράφεται στην παραπάνω παράγραφο:

Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η παρασκευή του διαλύματος. Συγκεκριμένα, η διαδικασία περιλαμβάνει ανάδευση 0,9348 g vanadyl acetylacetonate με 80 ml μεθανόλης σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml. Το διάλυμα που προκύπτει έχει συγκέντρωση 0,04 M. Η διάλυση της ουσίας επιτυγχάνεται με την βοήθεια του αναδευτήρα. Η ανάδευση διαρκεί πέντε λεπτά μέχρι την πλήρη διάλυση της ουσίας.

Το δεύτερο στάδιο αφορά την εναπόθεση οξειδίου με τη βοήθεια της ηλεκτροχημικής κυψελίδας. Στη περίπτωση αυτή, ο ηλεκτρολύτης είναι το διάλυμα που παρασκευάστηκε προηγουμένως και το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι το ΙΤΟ πάνω στο οποίο θα γίνει η εναπόθεση του οξειδίου σε θερμοκρασία δωματίου.

Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο πραγματοποιείται η ξήρανση του δείγματος. Μετά την εναπόθεση, το δείγμα τοποθετείται σε φούρνο στους 60°C για δέκα λεπτά.

2.3 Γυαλί με επίστρωση ΙΤΟ

Όλες οι εναποθέσεις έγιναν σε γυαλί με επίστρωση ΙΤΟ (Indium Tin Oxide). Ο λόγος είναι οι εξαιρετικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητές του. Συγκεκριμένα, έχει πολύ υψηλή διαπερατότητα και δεν επηρεάζει τους οπτικούς χαρακτηρισμούς των δειγμάτων. Επιπλέον, είναι αγωγίμο στο ηλεκτρικό ρεύμα, αναγκαία προϋπόθεση για την πραγματοποίηση εναποθέσεων και χαρακτηρισμού με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας.

Το ΙΤΟ είναι ένα στερεό διάλυμα αποτελούμενο από οξείδιο ινδίου (In_2O_3) και οξείδιο κασσιτέρου (SnO_2) σε συνήθη περιεκτικότητα κατά βάρος 90 % και 10 % αντίστοιχα. Βρίσκει χρήση σε πάνελ οθονών, οθονών αφής, οθόνη ηλεκτρονικού χαρτιού, LEDs, φωτοβολταϊκά πάνελ, ηλεκτροχρωμικά παράθυρα, αισθητήρες και άλλες οπτικοηλεκτρονικές διατάξεις.[1]

2.4 Βιβλιογραφία

[1] http://en.wikipedia.org/wiki/Indium_tin_oxide

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

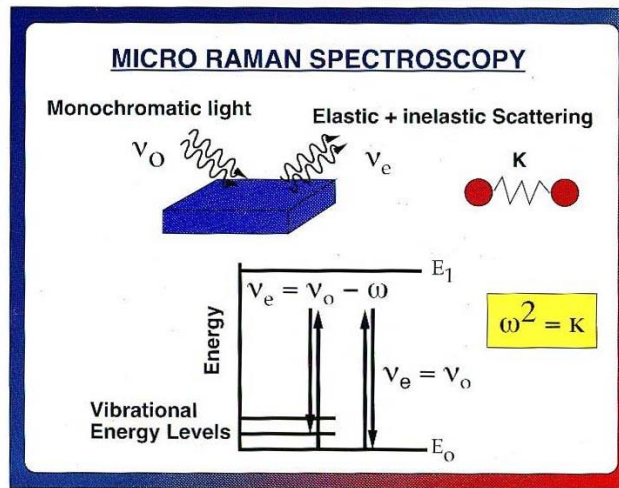
Τεχνικές Χαρακτηρισμού Δειγμάτων

Για το χαρακτηρισμό των οπτικών, δομικών, μορφολογικών, ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω τεχνικές:

- Η φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy) για την ταυτοποίηση του δείγματος.
- Η κυκλική βολταμετρία (Cyclic voltammetry) για τον προσδιορισμό της επαναληψιμότητας και της αντιστρεψιμότητας του ηλεκτροδίου σε συνεχείς κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης.
- Το οπτικό μικροσκόπιο για τον προσδιορισμό του ποσοστού κάλυψης του οξειδίου στο υπόστρωμα.
- Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) για την μικροσκοπική μελέτη της επιφάνειας του δείγματος δηλαδή τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της.
- Το φασματόμετρο για την εύρεση της διαπερατότητας και της ανακλαστικότητας των δειγμάτων.

3.1 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια φασματοσκοπική τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη των δονήσεων, των περιστροφών και άλλων χαμηλών συχνότητας λειτουργιών σε ένα σύστημα. Βασίζεται στην ανελαστική σκέδαση (σκέδαση Raman) μονοχρωματικού φωτός, συνήθως από laser με μήκος κύματος στο ορατό, ελαφρώς υπέρυθρο ή ελαφρώς υπεριώδες. Η δέσμη φωτός διαχέεται μέσα στο δείγμα, σχήμα 3.1 [1], αλληλεπιδρά με τις μοριακές δονήσεις και με τα φωτόνια με αποτέλεσμα την αλλαγή στην ενέργεια των φωτονίων της δέσμης φωτός που εξέρχεται από το δείγμα. Η αλλαγή αυτή δίνει πληροφορίες για τη δονητική λειτουργία του δείγματος και κατά συνέπεια τη δομή των μορίων. [2]



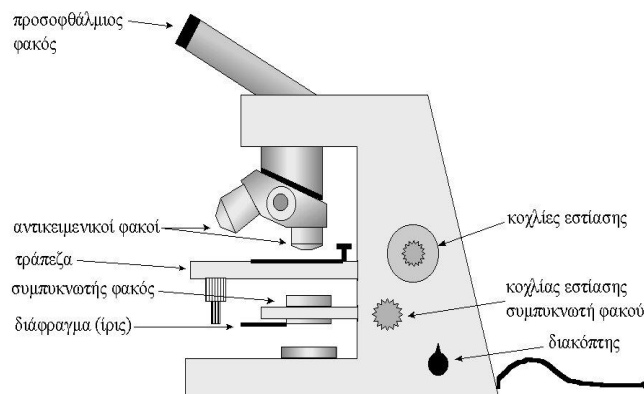
Σχήμα 3.1 Σχηματική αναπαράσταση φασματοσκοπίας Raman [1]

3.2 Οπτικό μικροσκόπιο

Το οπτικό μικροσκόπιο (σχήμα 3.2) [3] είναι ένα εργαλείο που βοηθά στην παρατήρηση αντικειμένων, μεγέθους μέχρι 0,1 μm . Η καλή μικροσκοπηση εξαρτάται από τρία πράγματα:

- τη διακριτική ικανότητα του μικροσκοπίου
- τη μεγέθυνση του μικροσκοπίου
- την αντίθεση ανάμεσα στα μέρη του αντικειμένου

Αναλυτικά, η διακριτική ικανότητα είναι η "ικανότητα" του μικροσκοπίου να δείχνει δύο πολύ κοντινά σημεία ως δύο καθαρά ξεχωριστά σημεία, ενώ η μεγέθυνση δείχνει πόσες φορές μπορεί το μικροσκόπιο να μεγεθύνει το είδωλο του αντικειμένου. Τέλος, τα μέρη του αντικειμένου γίνονται διακριτά (και επομένως ορατά), όταν υπάρχει επαρκής αντίθεση μεταξύ τους. [4]

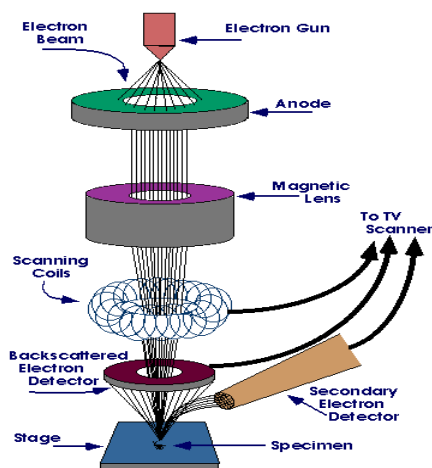


Σχήμα 3.2 Σχηματική αναπαράσταση οπτικού μικροσκοπίου [3]

3.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (σχήμα 3.3) [5] χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια αντί φώς για τον σχηματισμό της εικόνας με αποτέλεσμα να έχει τα εξής πλεονεκτήματα έναντι των οπτικών μικροσκοπίου: [6]

- Μεγάλο βάθος πεδίου
- Ακριβής εστίαση
- Μεγάλη μεγέθυνση



Σχήμα 3.3 Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.[5]

Η αρχή λειτουργίας του μικροσκοπίου βασίζεται στη δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία ακολουθεί μια κάθετη διαδρομή μέσα από το μικροσκόπιο και εστιάζεται από τους μαγνητικούς φακούς στο επίπεδο που βρίσκεται το δείγμα προς ανάλυση. Ο θάλαμος του μικροσκοπίου βρίσκεται σε υψηλό κενό για την αποτροπή συγκρούσεων της δέσμης ηλεκτρονίων με μόρια του αέρα. Στη συνέχεια, η δέσμη ηλεκτρονίων αλληλεπιδρά με το δείγμα και τα ηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια από επανειλημμένες τυχαίες σκεδάσεις και απορροφήσεις. Η ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ της δέσμης ηλεκτρονίων και του δείγματος έχει ως αποτέλεσμα την ανάκλαση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας από ελαστική σκέδαση, την εκπομπή των δευτερογενών ηλεκτρονίων από ανελαστική σκέδαση και την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, οι οποίες μπορούν να ανιχνευθούν από εξειδικευμένους ανιχνευτές που υπάρχουν στο μικροσκόπιο. Το σήμα ενισχύεται και προβάλλεται σε φθορίζουσα εικόνα για παρακολούθηση ή φωτογράφιση. [7]

3.4 Φασματόμετρο

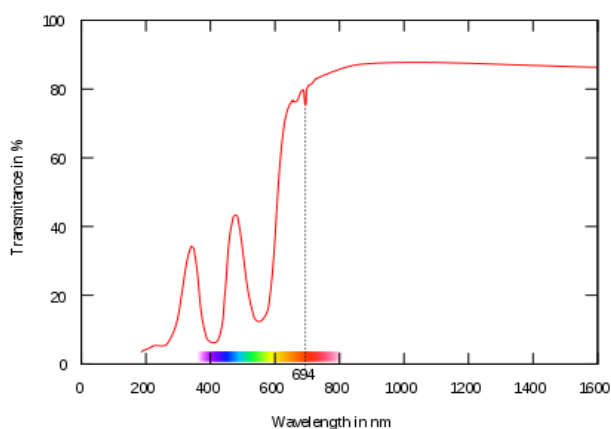
Το φασματόμετρο είναι μια συσκευή στην οποία πραγματοποιούνται οπτικοί χαρακτηρισμοί όπως απορρόφηση, διαπερατότητα και ανακλαστικότητα. Η συσκευή αποτελείται από πηγή φωτός, μονοχρωμάτορα, ανιχνευτή και ενισχυτή σήματος. Αναλυτικά:

i. Απορρόφηση

Η απορρόφηση δίνεται από τη σχέση: $A_{\lambda} = \log_{10}(I_0 / I)$ όπου I_0 είναι η ένταση της δέσμης φωτός πριν εισέλθει στο δείγμα και I είναι η ένταση της δέσμης όταν εξέλθει από το δείγμα. Η απορρόφηση δίνει πληροφορίες για το πάχος του δείγματος και για τη συγκέντρωση των στοιχείων απορρόφησης [8].

ii. Διαπερατότητα

Η διαπερατότητα δίνεται από τη σχέση: $\lambda_{\tau} = (I_0 / I)$ όπου I_0 είναι η ένταση της δέσμης φωτός πριν εισέλθει στο δείγμα και I είναι η ένταση της δέσμης όταν εξέλθει από το δείγμα. Η διαπερατότητα μεταβάλλεται εκθετικά σε σχέση με το πάχος και τη συγκέντρωση των στοιχείων απορρόφησης. [9] Η διαπερατότητα ενός δείγματος δίνεται σε ποσοστό % (σχήμα 3.4) .



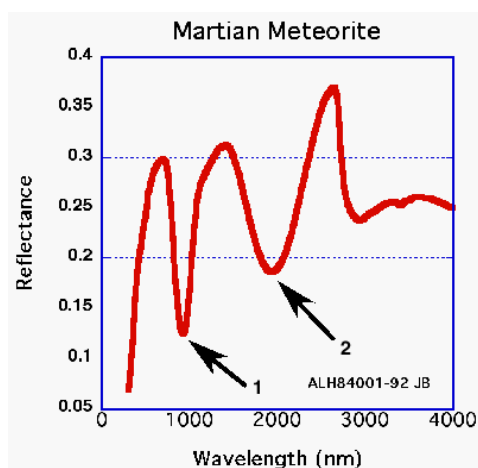
Σχήμα 3.4 Μεταβολή διαπερατότητας συναρτήσει του μήκους κύματος.[9]

iii. Ανακλαστικότητα

Η ανακλαστικότητα δίνεται από τη σχέση: $\rho(\lambda) = \frac{G_{refl}(\lambda)}{G_{incid}(\lambda)}$ όπου $G_{refl}(\lambda)$ και $G_{incid}(\lambda)$ είναι

η ανακλώμενη και η προσπίπτουσα φασματική (ανά μήκος κύματος) ένταση ακτινοβολίας αντίστοιχα. [10] Η ανακλαστικότητα μας δίνει πληροφορίες σχετικά με το πόση ενέργεια μπορεί να απορροφήσει το δείγμα (ανά μήκος κύματος). (σχήμα 3.5) [11] Επιπλέον μπορούμε

να βρούμε το χρώμα και τη φωτεινότητα του δείγματος από το σημείο αύξησης της ανακλαστικότητας στο φάσμα.



Σχήμα 3.5 Μεταβολή ανακλαστικότητας συναρτήσει του μήκους κύματος.[11]

3.5 Κυκλική Βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια μέθοδος που μετρά το ηλεκτροχημικό δυναμικό. Παρέχει πληροφορίες για μία οξειδωτική ή αναγωγική διαδικασία που πραγματοποιείται σε ένα δείγμα. Η διάταξη αποτελείται από τη μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής (H/Y) στην οποία είναι συνδεδεμένη η ηλεκτροχημική κυψελίδα. Η κυψελίδα (εικόνα 3.6) αποτελείται από τα εξής:

- ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode)
- ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode)
- βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode)

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει γνωστό και σταθερό δυναμικό [12], ενώ στο ηλεκτρόδιο εργασίας τοποθετείται το δείγμα προς μελέτη/εναπόθεση. Όσον αφορά το βοηθητικό ηλεκτρόδιο αποτελείται συνήθως από πλατίνα (Pt), το οποίο δρα ως δότης/δέκτης ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα τη δημιουργία συστήματος καθόδου/ανόδου μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού. [13]

Το ρεύμα μετριέται συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού, το οποίο μεταβάλλεται από μία αρχική τιμή σε μία τελική και επιστρέφει στην αρχική του τιμή. Η αντιστρεπτή οξειδοαναγωγική αντίδραση πρέπει να είναι αρκετά γρήγορη έτσι ώστε τόσο τα

αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα να είναι σε ισορροπία στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας καθώς το δυναμικό του βοηθητικού ηλεκτροδίου αλλάζει με τον χρόνο. [14]-[15]



Εικόνα 3.6 Ηλεκτροχημική κυψελίδα.

3.6 Βιβλιογραφία

[1] <http://thefutureofthings.com/news/1260/spectroscopy-finds-early-tooth-decay.html>

[2] http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy

[3] <http://www.aua.gr/fasseas/optika%20mikroskopia.htm>

[4] users.sch.gr/minopetros/Laboratory/org%20microscope.pdf

[5] <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>

[6] Διάλεξη 9 του μαθήματος Δομικής κ' χημική ανάλυση υλικών-Δ. Βερνάρδου

[7] http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope

[8] <http://en.wikipedia.org/wiki/Absorbance>

[9] <http://en.wikipedia.org/wiki/Transmittance>

[10] <http://en.wikipedia.org/wiki/Reflectivity>

[11] <http://ser.sese.asu.edu/SPECTRA/>

[12] http://en.wikipedia.org/wiki/Reference_electrode

[13] http://en.wikipedia.org/wiki/Counter_electrode

[14] http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry

[15] http://www.chem.uoa.gr/courses/instrumental/instrumental_potanim.htm

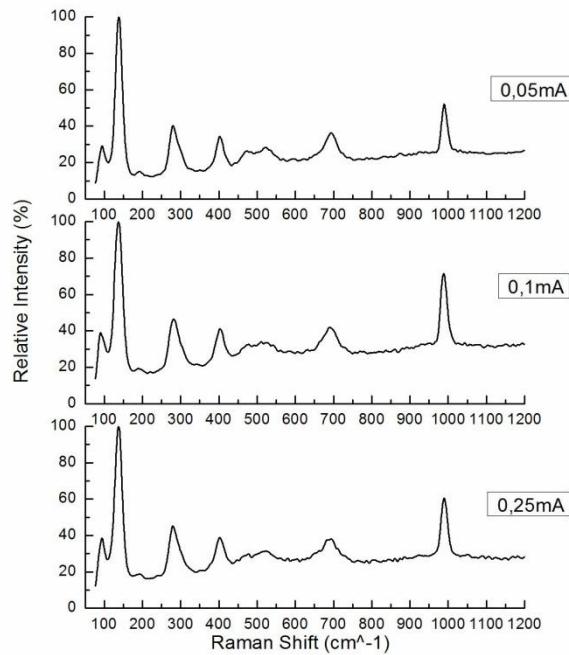
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Εναπόθεση οξειδίου βαναδίου διάρκειας 30 λεπτών για διαφορετικά ρεύματα (V_2O_5)

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζεται η πρώτη σειρά πειραμάτων κατά την οποία παρασκευάστηκαν δείγματα οξειδίου βαναδίου σε ΙΤΟ σε θερμοκρασία δωματίου για ρεύματα 0,05 mA, 0,1 mA και 0,25 mA με χρόνο εναπόθεσης 30 λεπτών.

4.1 Φασματοσκοπία Raman

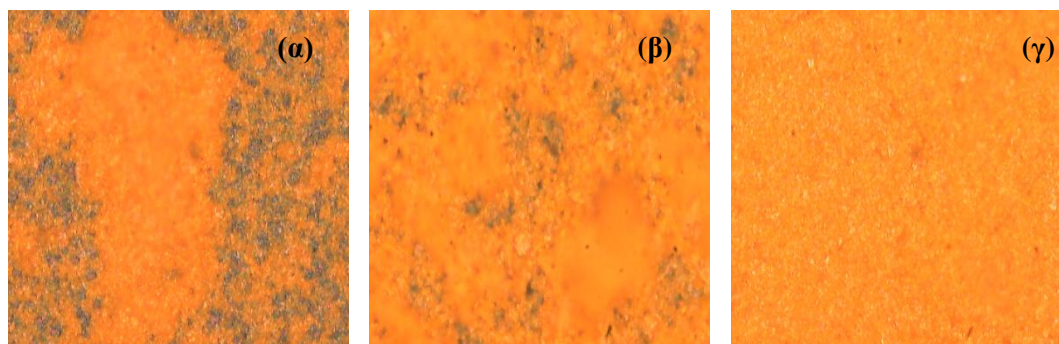
Παρακάτω παρουσιάζονται τα Raman φάσματα, στο διάγραμμα 4.1, για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ρεύμα 0,05 mA, 0,1 mA και 0,25 mA αντίστοιχα για χρόνο εναπόθεσης 30 λεπτών. Σε όλα τα φάσματα παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές V_2O_5 στα 145 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 284 cm^{-1} , 404 cm^{-1} , 482 cm^{-1} , 525 cm^{-1} , 698 cm^{-1} , 994 cm^{-1} . [1] Παρατηρείται ότι παρά την αλλαγή του ρεύματος εναπόθεσης τα φάσματα δεν παρουσιάζουν σημαντικές αλλαγές.



Διάγραμμα 4.1 Φάσματα Raman οξειδίου βαναδίου για ρεύματα 0,05 mA, 0,1 mA, 0,25 mA και χρόνο εναπόθεσης 30 λεπτά.

4.2 Οπτικό μικροσκόπιο

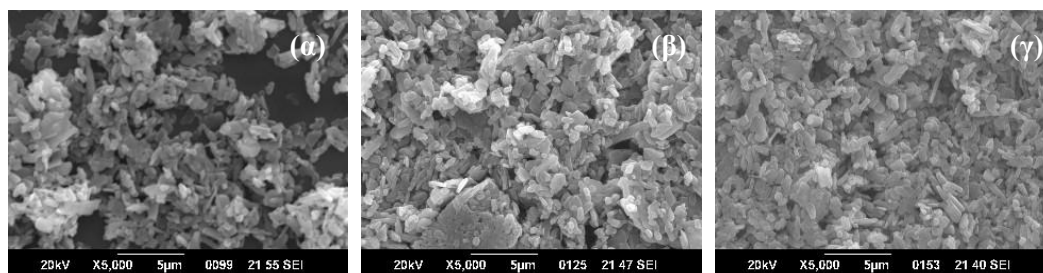
Στην εικόνα 4.1 παρουσιάζονται εικόνες οπτικού μικροσκοπίου για τα δείγματα V_2O_5 . Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ρεύμα κατά την διάρκεια της ηλεκτροεναπόθεσης, η κάλυψη του υποστρώματος είναι μεγαλύτερη. Αυτή η συμπεριφορά δηλώνει πιθανώς ότι το φορτίο που ανταλλάσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι ανάλογο της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, όπως θα περίμενε κανείς σε μια φαραδική διαδικασία (περισσότερο εναποθετημένο υλικό).



Εικόνα 4.1 Οπτικό μικροσκόπιο για τα δείγματα με ρεύματα 0,05 mA (α), 0,1 mA (β) και 0,25 mA (γ) αντίστοιχα.

4.3 SEM

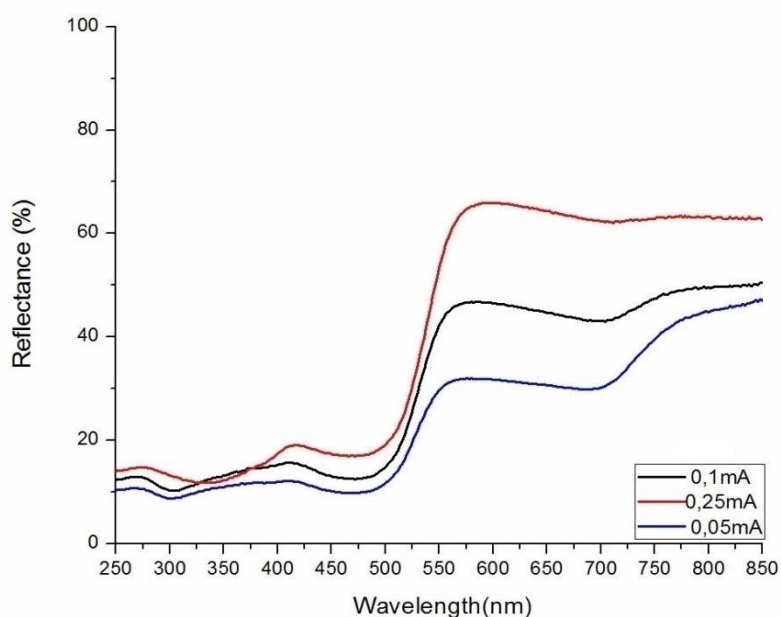
Εικόνες SEM δειγμάτων οξειδίου βαναδίου εναποθετημένα σε ITO χρησιμοποιώντας ρεύματα 0,05 mA (α), 0,1 mA (β) και 0,25 mA (γ) για 30 λεπτά παρουσιάζονται στην εικόνα 4.2. Τα δείγματα αποτελούνται κυρίως από επιμήκη σωματίδια της τάξης του μικρο, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους σε τυχαίες κατευθύνσεις σχηματίζοντας μια πορώδη επιφάνεια. Η αύξηση του ρεύματος παρουσιάζει μια αναμενόμενη αύξηση εναποθετημένου υλικού όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω. Έτσι περιμένει κανείς ότι το δείγμα εναποθετημένο για 0,25 mA θα έχει τις καλύτερες ηλεκτροχημικές ιδιότητες διότι το φορτίο θα έχει μεγαλύτερη πρόσβαση στη πορώδη επιφάνεια.



Εικόνα 4.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για τα δείγματα με ρεύματα 0,05 mA (α), 0,1 mA (β) και 0,25 mA (γ) αντίστοιχα.

4.4 Φασματομετρία

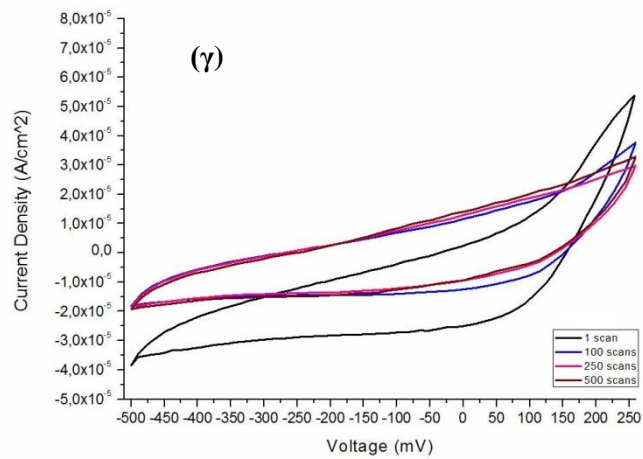
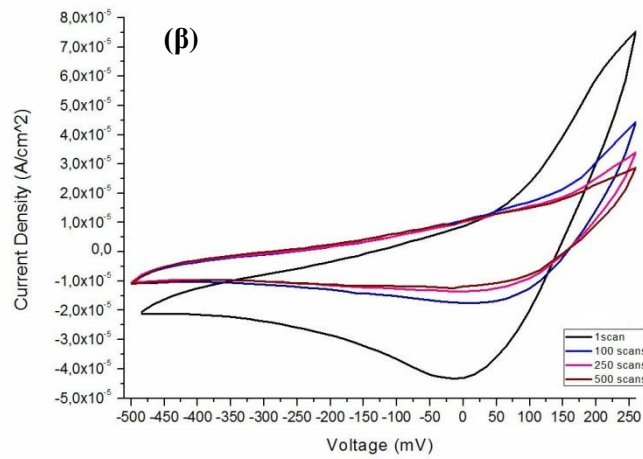
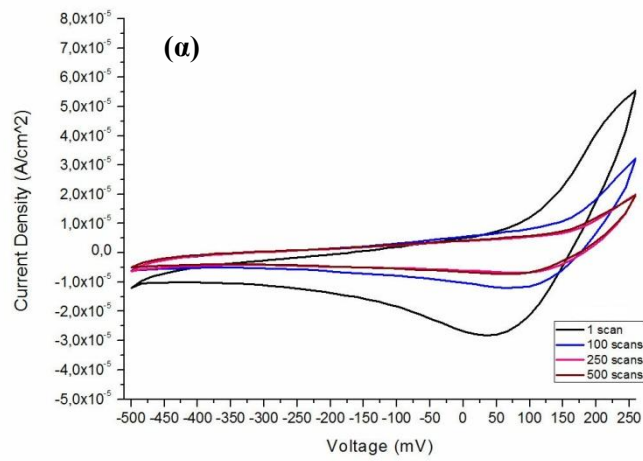
Στο διάγραμμα 4.2 παρουσιάζεται η ανακλαστικότητα των δειγμάτων συναρτήσει του μήκους κύματος. Παρατηρείται ότι από τα 250 nm έως τα 500 nm περίπου, η τιμή της ανακλαστικότητας είναι παρόμοια μεταξύ των δειγμάτων, ενώ πάνω από τα 500 nm αυξάνεται και για τα τρία.



Διάγραμμα 4.2 Ανακλαστικότητα δειγμάτων συναρτήσει του μήκους κύματος.

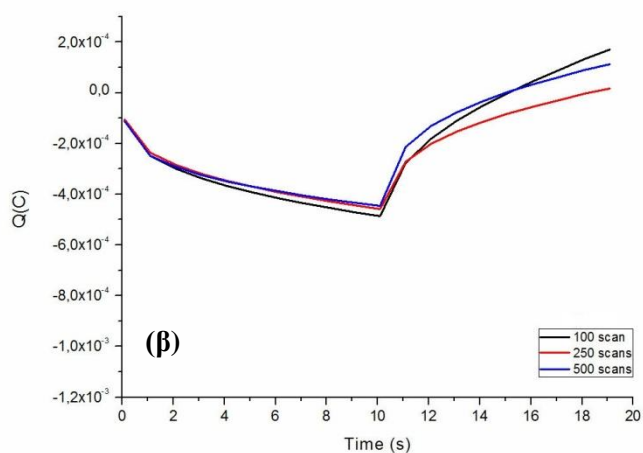
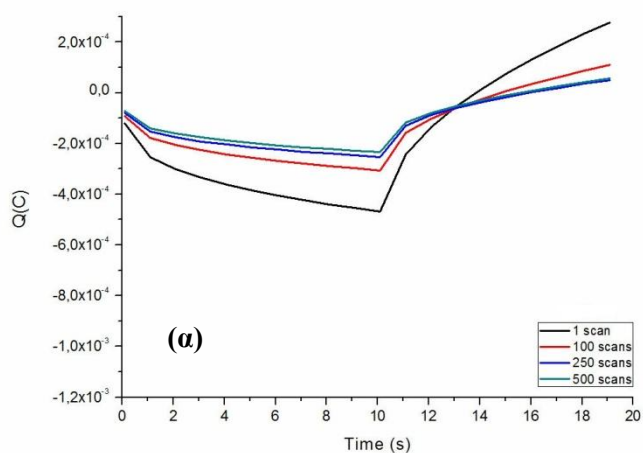
4.5 Κυκλική Βολταμετρία

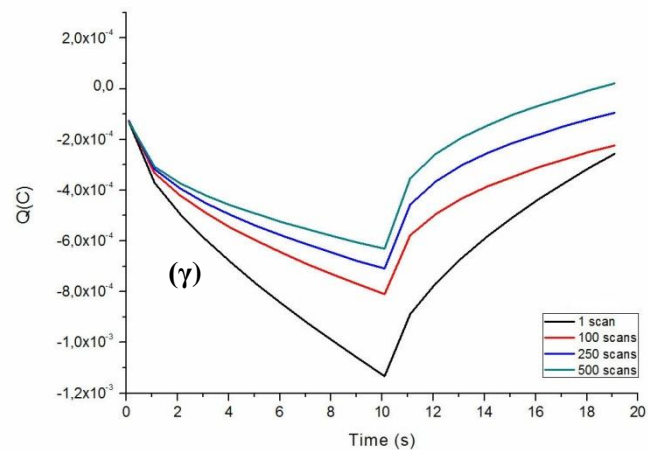
Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις (διάγραμμα 4.3) παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος-τάσης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν για ρεύματα 0,05 mA, 0,1 mA και 0,25 mA. Παρατηρείται ότι το ρεύμα μειώνεται από την 1^η στην 100^η σάρωση για όλα τα δείγματα, ενώ παραμένει σταθερό μέχρι τις 500 σαρώσεις μόνο για το 0,05 mA όπως φαίνεται από την σχεδόν πλήρη ταύτιση των καμπύλων. Το μεγαλύτερο ρεύμα εμφανίζεται στο δείγματα των 0,1mA και 0,25mA.



Διάγραμμα 4.3 Καμπύλες ρεύματος-τάσης οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο για 0,05 mA (α), 0,1 mA (β), 0,25 mA (γ) σε ITO για χρόνο εναπόθεσης 30 λεπτά.

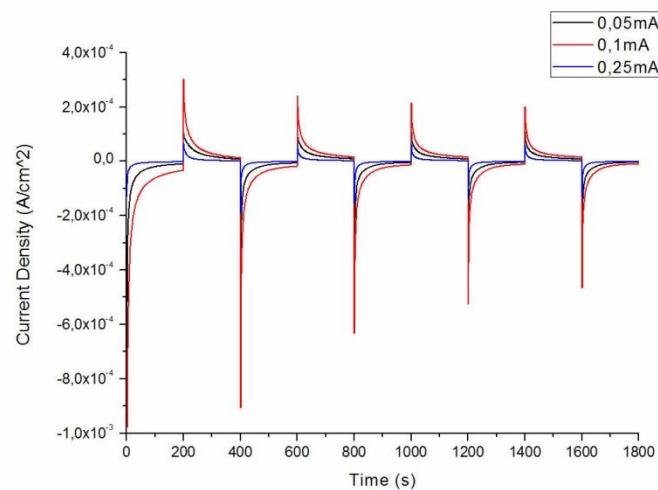
Το φορτίο που εισέρχεται κατά τη διάρκεια της φόρτισης υπολογίζεται από τις καμπύλες φορτίου – χρόνου (διάγραμμα 4.4) που παρατίθενται παρακάτω. Παρατηρείται ότι το φορτίο είναι μεγαλύτερο για το δείγμα των 0,25 mA, κάτι που θα περίμενε κανείς όπως ήδη διατυπώθηκε παραπάνω. Ωστόσο μειώνεται με την πάροδο των σαρώσεων, το οποίο δηλώνει είτε πιθανή γήρανση του υλικού είτε απομάκρυνση του οξειδίου από τον ηλεκτρολύτη. Αντιθέτως για το δείγμα των 0,1mA η τιμή του φορτίου παραμένει σχεδόν σταθερή με την πάροδο των σαρώσεων.





Διάγραμμα 4.4 Καμπύλες φορτίου-χρόνου οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο για 0,05 mA (α), 0,1 mA (β), 0,25 mA (γ) σε ΙΤΟ για χρόνο εναπόθεσης 30 λεπτά.

Το διάγραμμα 4.5 παρουσιάζει τη μεταβολή του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου για την 1^η σάρωση σε όλα τα δείγματα. Παρατηρείται ότι το ρεύμα είναι μεγαλύτερο για το 0,1 mA, το οποίο συμφωνεί με τις καμπύλες ρεύματος-τάσης που παρουσιάστηκαν παραπάνω.



Διάγραμμα 4.5 Καμπύλες ρεύματος-χρόνου οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο για 0,05 mA, 0,1 mA και 0,25 mA σε ΙΤΟ για χρόνο εναπόθεσης 30 λεπτά.

4.6 Βιβλιογραφία

[1] Electrochemical and structural properties of V₂O₅ thin films prepared by DC Sputtering
C. Navone, J. P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, R. Salot, Proceedings of the
International Workshop “Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and
Testing” (2004).

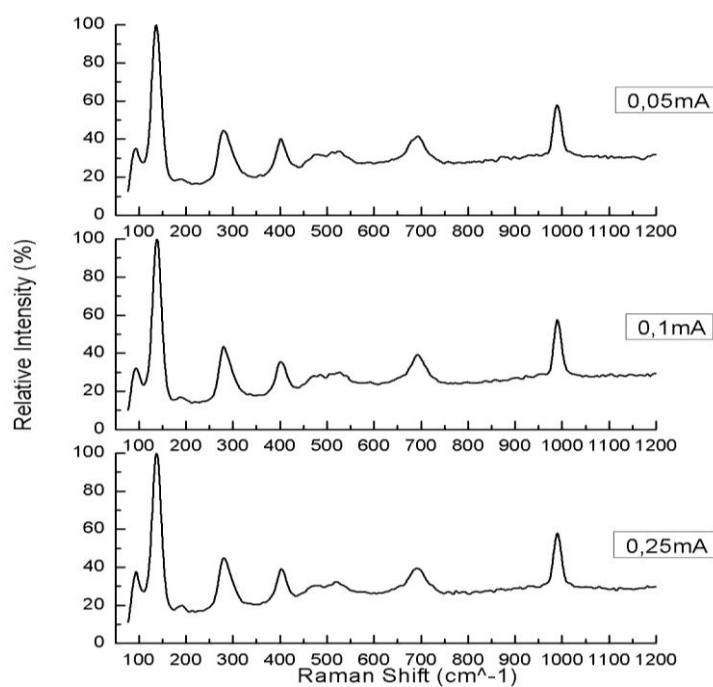
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Εναπόθεση οξειδίου βαναδίου διάρκειας 20 λεπτών για διαφορετικά ρεύματα (V_2O_5)

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζεται η δεύτερη σειρά πειραμάτων κατά την οποία παρασκευάστηκαν δείγματα οξειδίου βαναδίου σε ΙΤΟ σε θερμοκρασία δωματίου για ρεύματα 0,05 mA, 0,10 mA και 0,25 mA με χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτών.

5.1 Φασματοσκοπία Raman

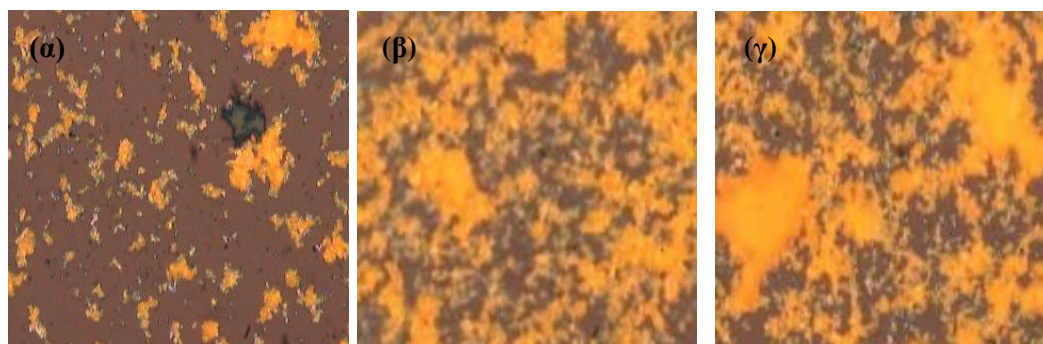
Στο διάγραμμα 5.1 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ρεύματα 0,05 mA, 0,1 mA και 0,25 mA αντίστοιχα για χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτών. Σε όλα τα φάσματα παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές V_2O_5 στα 145 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 284 cm^{-1} , 404 cm^{-1} , 482 cm^{-1} , 525 cm^{-1} , 698 cm^{-1} , 994 cm^{-1} . [1] Επίσης τα φάσματα δεν παρουσιάζουν σημαντικές αλλαγές παρά την αύξηση του ρεύματος εναπόθεσης.



Διάγραμμα 5.1 Φάσματα Raman οξειδίου βαναδίου για ρεύματα 0,05 mA, 0,1 mA, 0,25 mA και χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτά

5.2 Οπτικό μικροσκόπιο

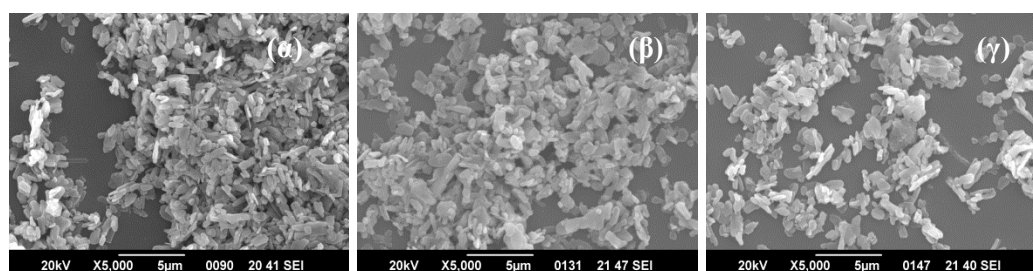
Στην εικόνα 5.1 παρουσιάζονται εικόνες οπτικού μικροσκοπίου για τα δείγματα V_2O_5 . Με την αύξηση του ρεύματος παρατηρείται, η τάση του εναποθετημένου υλικού να δημιουργεί μεγαλύτερα συσσωματώματα. Ωστόσο, η κάλυψη του οξειδίου είναι παρόμοια στα δείγματα των 0,1mA και 0,25mA.



Εικόνα 5.1 Οπτικό μικροσκόπιο για τα δείγματα με ρεύματα 0,05mA(α), 0,1 mA (β) και 0,25 mA (γ) αντίστοιχα.

5.3 SEM

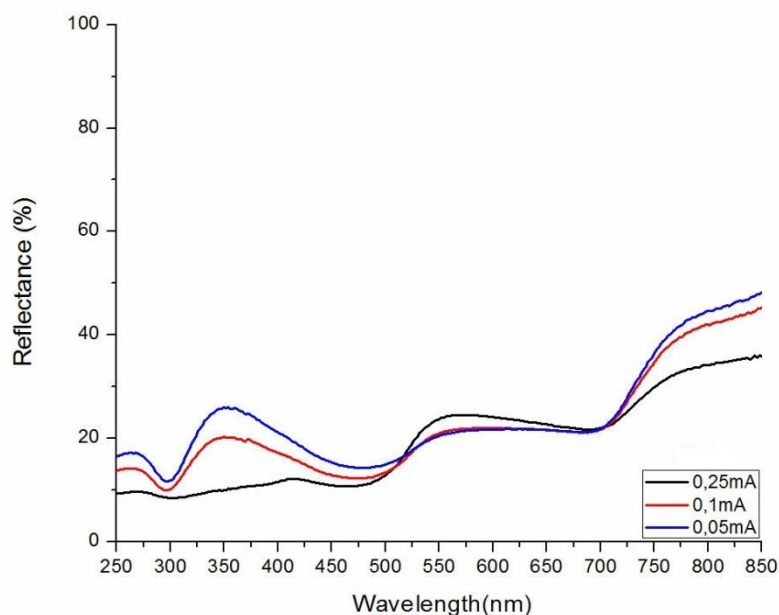
Στην εικόνα 5.2 παρουσιάζονται εικόνες SEM δειγμάτων οξειδίου βαναδίου εναποθετημένα σε ΙΤΟ χρησιμοποιώντας ρεύματα 0,05 mA (α), 0,1 mA (β) και 0,25 mA (γ) για 20 λεπτά. Τα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοια δομή με εκείνα που παρασκευάστηκαν για 30 λεπτά. Επιπλέον, η αύξηση του ρεύματος δεν παρουσιάζει αύξηση του εναποθετημένου υλικού όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω.



Εικόνα 5.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για τα δείγματα με ρεύματα 0,05 mA (α), 0,1 mA (β) και 0,25 mA (γ) αντίστοιχα.

5.4 Φασματομετρία

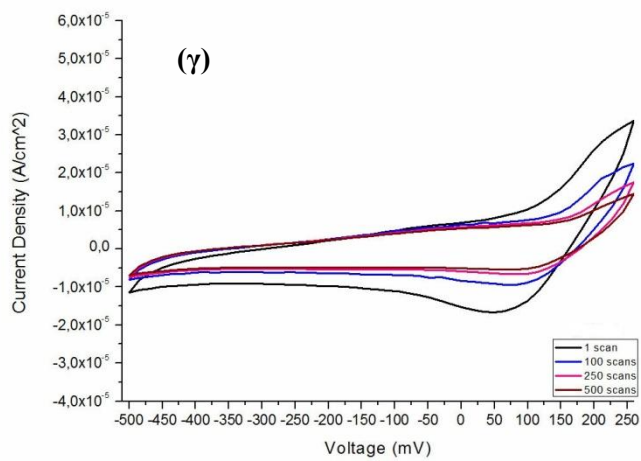
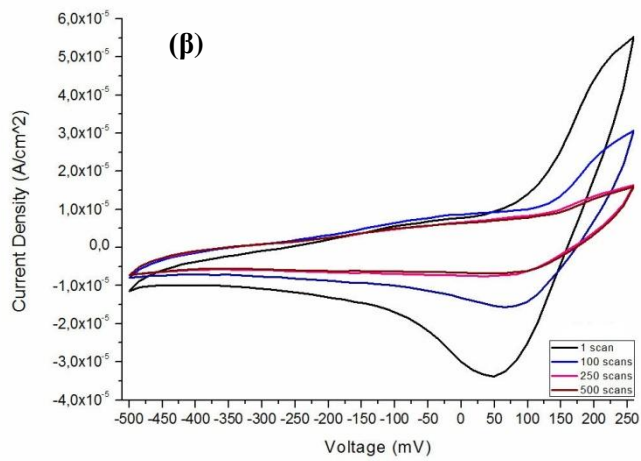
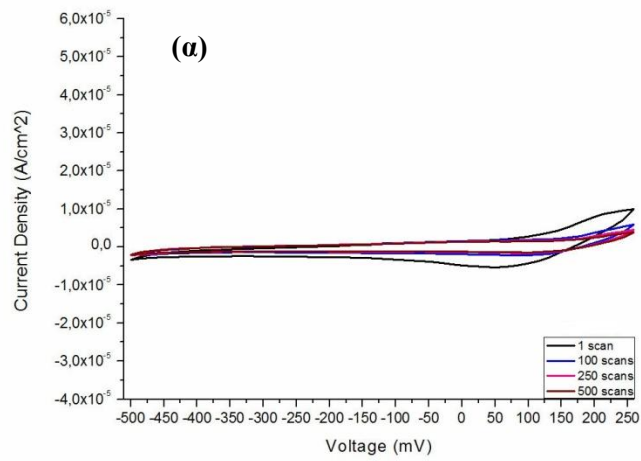
Η ανακλαστικότητα των δειγμάτων συναρτήσει του μήκους κύματος παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.2. Παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν χαμηλή ανακλαστικότητα. Τα δείγματα με 0,05 mA και 0,1 mA αντίστοιχα εμφανίζουν παρόμοια ανακλαστικότητα σε αντίθεση με το δείγμα των 0,25 mA .



Διάγραμμα 5.2 Ανακλαστικότητα δειγμάτων συναρτήσει του μήκους κύματος.

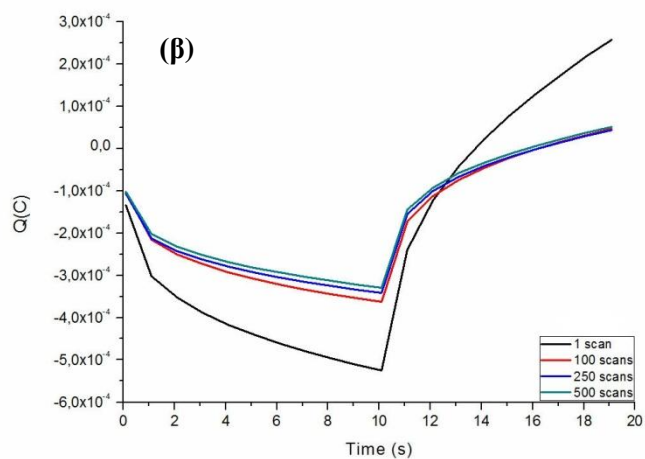
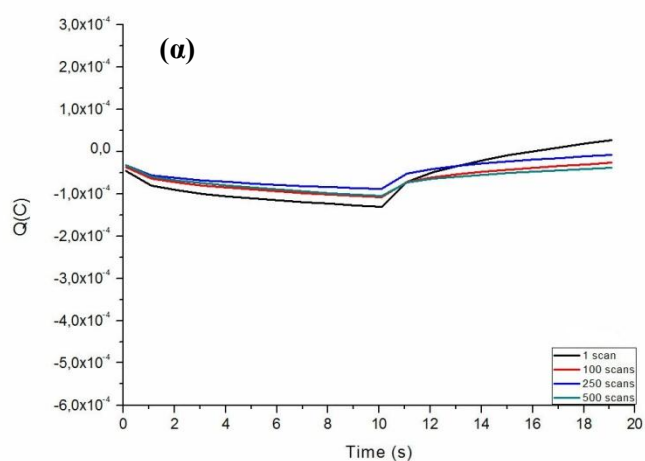
5.5 Κυκλική Βολταμετρία

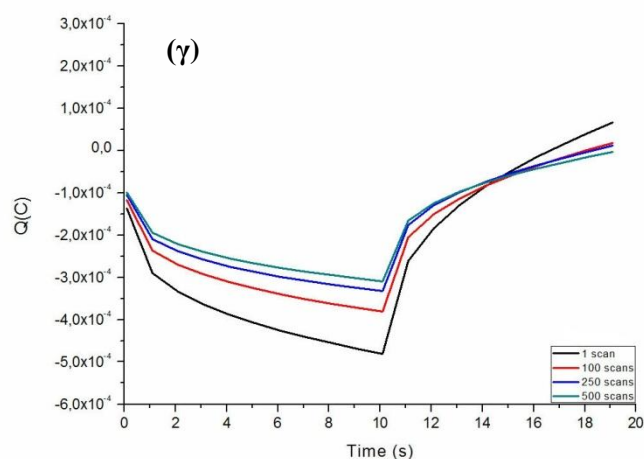
Οι καμπύλες ρεύματος-τάσης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν για ρεύματα 0,05 mA, 0,1 mA και 0,25 mA παρουσιάζονται στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις (διάγραμμα 5.3). Παρατηρείται ότι το ρεύμα μειώνεται από την 1^η στην 100^η σάρωση και παραμένει σταθερό μέχρι τις 500 σαρώσεις. Τα δείγματα για 0,1 και 0,25 mA παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές ρεύματος, το οποίο αναμένεται παρατηρώντας τις επιφάνειες τους (εικόνα 5.2).



Διάγραμμα 5.3 Καμπύλες ρεύματος-τάσης οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο για 0,05 mA (α), 0,1 mA (β), 0,25 mA (γ) σε ΙΤΟ για χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτά.

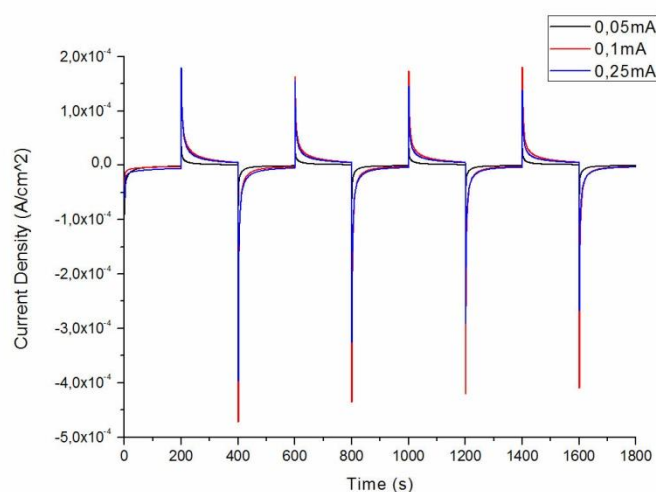
Ο υπολογισμός του φορτίου που εισέρχεται κατά τη διάρκεια της φόρτισης υπολογίζεται από τις καμπύλες φορτίου – χρόνου που παρατίθενται παρακάτω (διάγραμμα 5.4). Το φορτίο είναι μεγαλύτερο για τα δείγματα των 0,1 mA και 0,25 mA κάτι που θα περίμενε κανείς όπως ήδη διατυπώθηκε παραπάνω. Μειώνεται αρχικά αλλά παραμένει σταθερό καθόλη την διάρκεια των σαρώσεων.





Διάγραμμα 5.4 Καμπύλες φορτίου-χρόνου οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο για 0,05 mA (α), 0,1 mA (β), 0,25 mA (γ) σε ΙΤΟ για χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτά.

Το διάγραμμα 5.5 παρουσιάζει τη μεταβολή του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου για την 1^η σάρωση σε όλα τα δείγματα. Παρατηρείται ότι το ρεύμα είναι μεγαλύτερο για τα 0,1 mA και 0,25 mA, το οποίο συμφωνεί με τις καμπύλες ρεύματος-τάσης που παρουσιάστηκαν παραπάνω.



Διάγραμμα 5.5 Καμπύλες ρεύματος-χρόνου οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο για 0,05 mA, 0,1 mA και 0,25 mA σε ΙΤΟ για χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτά.

5.6 Βιβλιογραφία

[1] Electrochemical and structural properties of V₂O₅ thin films prepared by DC Sputtering C. Navone, J. P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, R. Salot, Proceedings of the International Workshop “Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing” (2004).

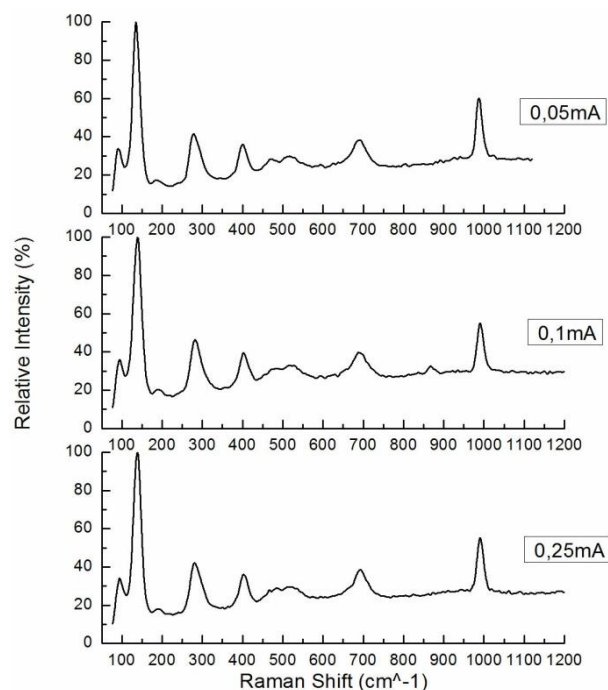
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

Εναπόθεση οξειδίου βαναδίου διάρκειας 10 λεπτών για διαφορετικά ρεύματα (V_2O_5)

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζεται η τρίτη σειρά πειραμάτων κατά την οποία παρασκευάστηκαν δείγματα οξειδίου βαναδίου σε ΙΤΟ σε θερμοκρασία δωματίου για ρεύματα 0,05 mA, 0,1 mA και 0,25 mA με χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτών.

6.1 Φασματοσκοπία Raman

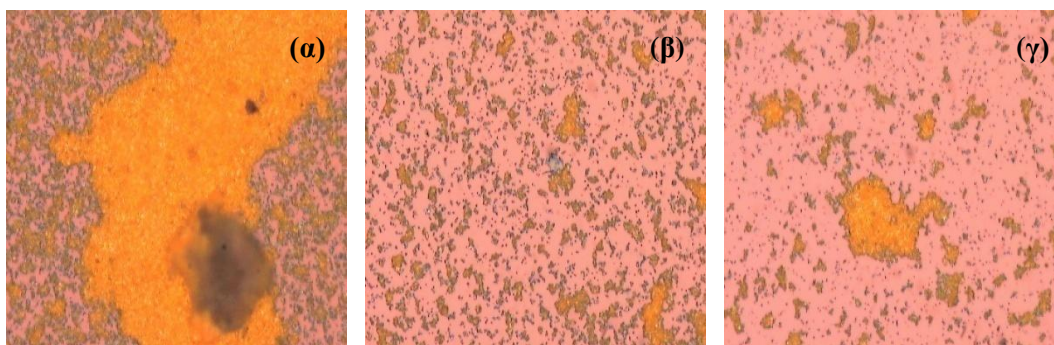
Στο διάγραμμα 6.1 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ρεύματα 0,05 mA, 0,1 mA και 0,25 mA αντίστοιχα για χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτών. Σε όλα τα φάσματα παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές V_2O_5 στα 145 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 284 cm^{-1} , 404 cm^{-1} , 482 cm^{-1} , 525 cm^{-1} , 698 cm^{-1} , 994 cm^{-1} [1]. Συνεπώς ανεξαρτήτως ρεύματος εναπόθεσης, το υλικό επίστρωσης είναι V_2O_5 .



Διάγραμμα 6.1 Φάσματα Raman οξειδίου βαναδίου για ρεύματα 0,05 mA, 0,1 mA, 0,25 mA και χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτά

6.2 Οπτικό μικροσκόπιο

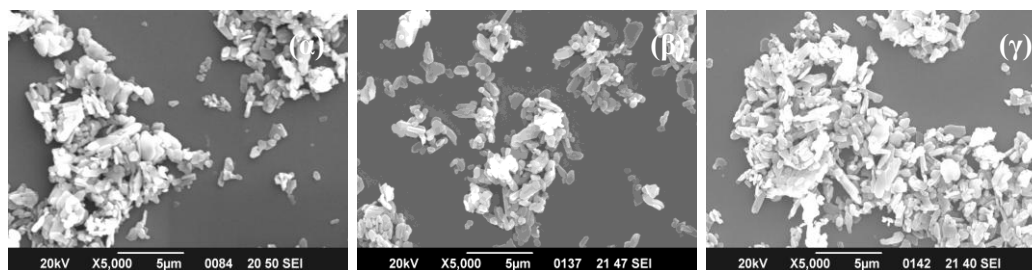
Στην εικόνα 6.1 παρουσιάζονται εικόνες οπτικού μικροσκοπίου για τα δείγματα V_2O_5 . Παρατηρείται ότι όσο μεγαλώνει το ρεύμα που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, η κάλυψη του υποστρώματος είναι μικρότερη, κάτι το οποίο έρχεται σε αντίθεση με τα αντίστοιχα δείγματα που παρασκευάστηκαν για 30 λεπτά.



Εικόνα 6.1 Οπτικό μικροσκόπιο για τα δείγματα με ρεύματα 0,05 mA (α), 0,1 mA (β) και 0,25 mA (γ) αντίστοιχα.

6.3 SEM

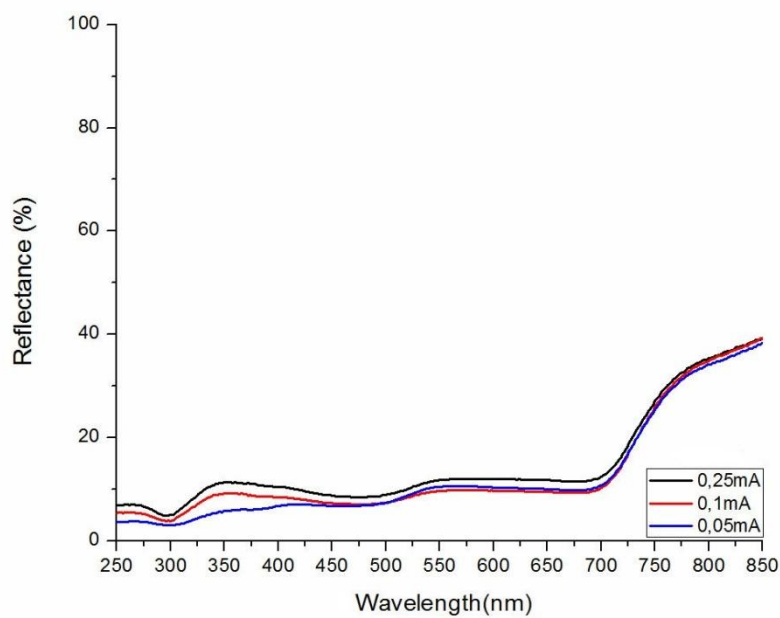
Εικόνες SEM δειγμάτων οξειδίου βαναδίου εναποθετημένα σε ITO χρησιμοποιώντας ρεύματα 0,05 mA (α), 0,1 mA (β) και 0,25 mA (γ) για 10 λεπτά παρουσιάζονται στην εικόνα 6.2. Τα δείγματα αποτελούνται κυρίως από επιμήκη σωματίδια της τάξης του μικρο, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους σε τυχαίες κατευθύνσεις σχηματίζοντας μια πορώδη επιφάνεια όπως στην περίπτωση των 30 λεπτών. Ωστόσο, παρατηρείται ότι η κάλυψη του οξειδίου δεν αυξάνεται με την αύξηση ρεύματος, το οποίο επιβεβαιώνεται και από το οπτικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 6.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για τα δείγματα με ρεύματα 0,05 mA (α), 0,1 mA (β) και 0,25 mA (γ) αντίστοιχα.

6.4 Φασματομετρία

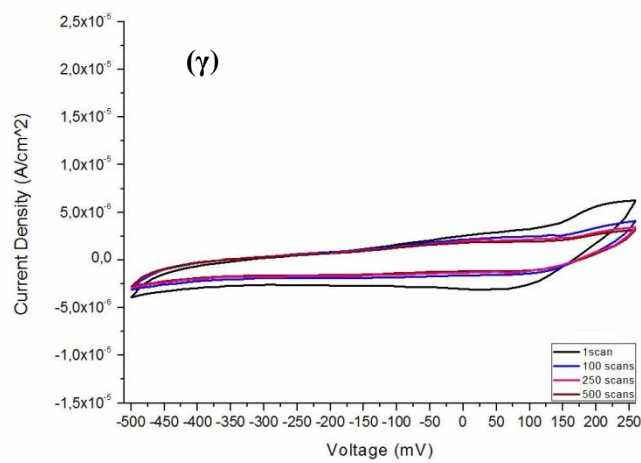
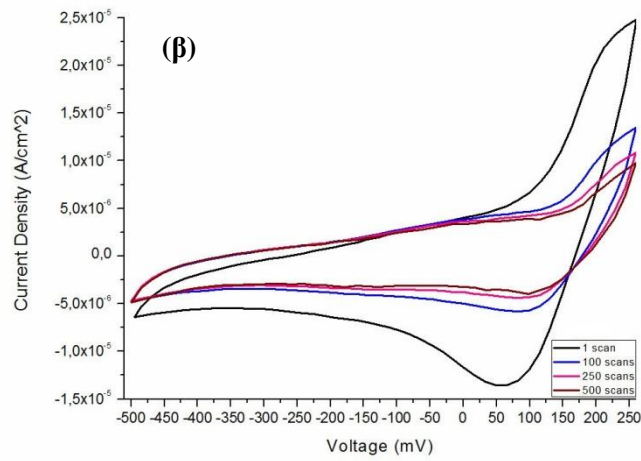
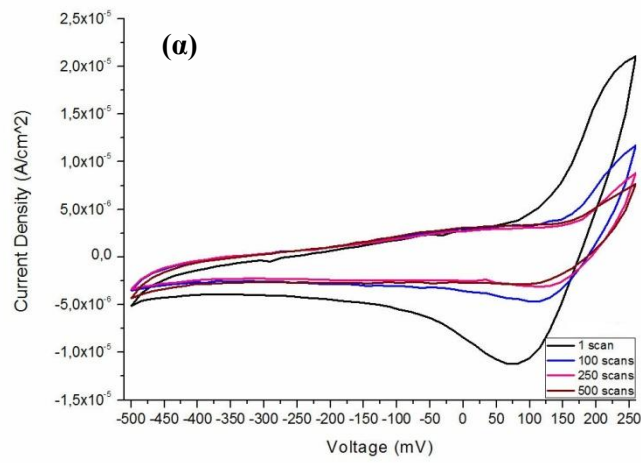
Στο διάγραμμα 6.2 παρουσιάζεται η ανακλαστικότητα των δειγμάτων συναρτήσει του μήκους κύματος. Παρατηρείται σε όλο το εύρος του φάσματος η τιμή της ανακλαστικότητας ότι είναι παρόμοια μεταξύ των δειγμάτων.



Διάγραμμα 6.2 Ανακλαστικότητα δειγμάτων συναρτήσει του μήκους κύματος.

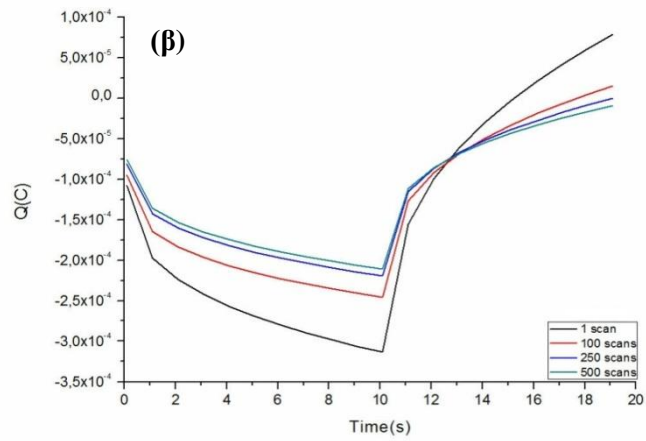
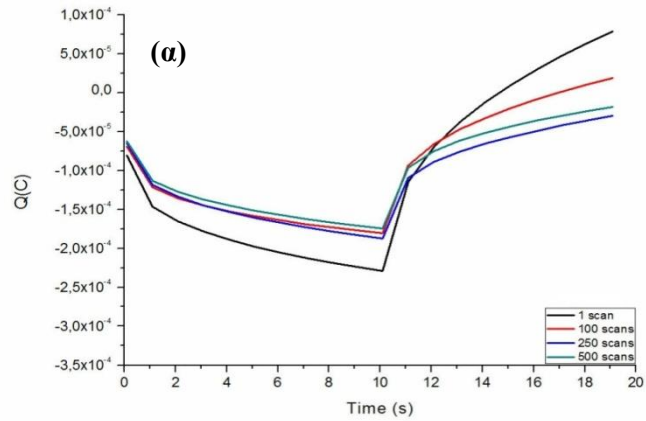
6.5 Κυκλική Βολταμετρία

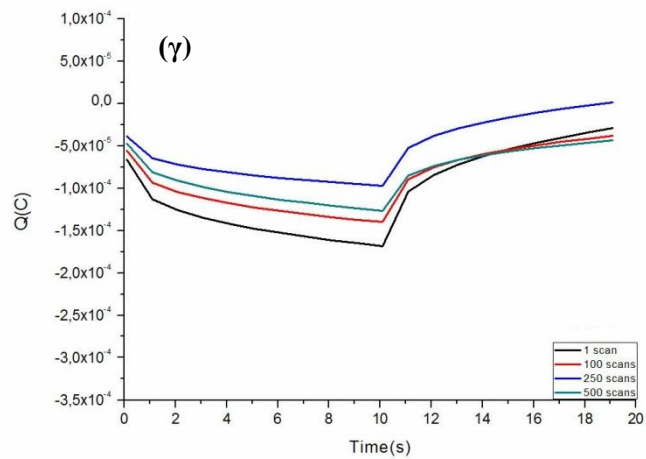
Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις (διάγραμμα 6.3) παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος-τάσης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν για ρεύματα 0,05 mA, 0,1 mA και 0,25 mA. Παρατηρείται ότι το ρεύμα μειώνεται από την 1^η στην 100^η σάρωση, ενώ παραμένει σταθερό μέχρι τις 500 σαρώσεις για όλα τα δείγματα. Επιπλέον, το ρεύμα είναι μικρότερο σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα των 30 λεπτών, κάτι το οποίο αναμένει κανείς παρατηρώντας τις εικόνες SEM (εικόνα 6.2), οι οποίες παρουσιάζουν μικρότερη κάλυψη του υποστρώματος.



Διάγραμμα 6.3 Καμπύλες ρεύματος-τάσης οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο για 0,05 mA (α), 0,1 mA (β), 0,25 mA (γ) σε ITO για χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτά.

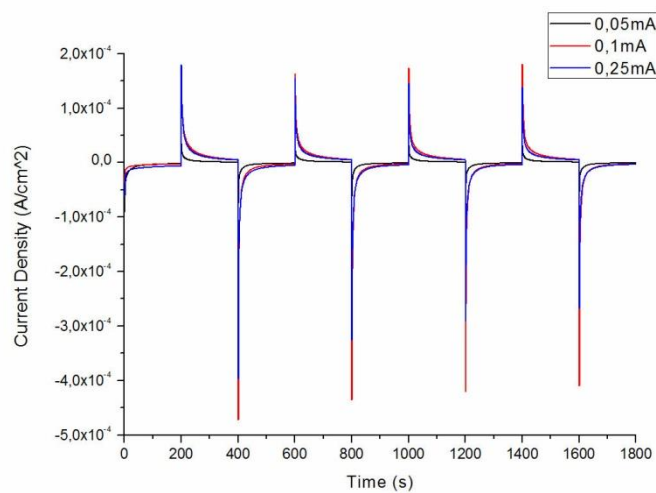
Από τις καμπύλες φορτίου – χρόνου που παρατίθενται παρακάτω (διάγραμμα 6.4) υπολογίζεται το φορτίο που εισέρχεται κατά τη διάρκεια της φόρτισης. Παρατηρείται ότι το φορτίο είναι μεγαλύτερο για το δείγμα των 0,1 mA. Με την πάροδο των σαρώσεων, το φορτίο μειώνεται ως ένα σημείο, το οποίο δηλώνει ότι απαιτείται χρόνος σταθεροποίησης του δείγματος.





Διάγραμμα 6.4 Καμπύλες φορτίου-χρόνου οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο για 0,05 mA (α), 0,1 mA (β), 0,25 mA (γ) σε ΙΤΟ για χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτά.

Το διάγραμμα 6.5 παρουσιάζει τη μεταβολή του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου για την 1^η σάρωση σε όλα τα δείγματα. Παρατηρείται ότι το ρεύμα είναι μεγαλύτερο για το δείγμα με 0,1 mA το οποίο συμφωνεί με τις καμπύλες ρεύματος-τάσης που παρουσιάστηκαν παραπάνω.



Διάγραμμα 6.5 Καμπύλες ρεύματος-χρόνου οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο για 0,05 mA, 0,1 mA και 0,25 mA σε ΙΤΟ για χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτά.

6.6 Βιβλιογραφία

[1] Electrochemical and structural properties of V₂O₅ thin films prepared by DC Sputtering C. Navone, J. P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, R. Salot, Proceedings of the International Workshop “Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing” (2004).

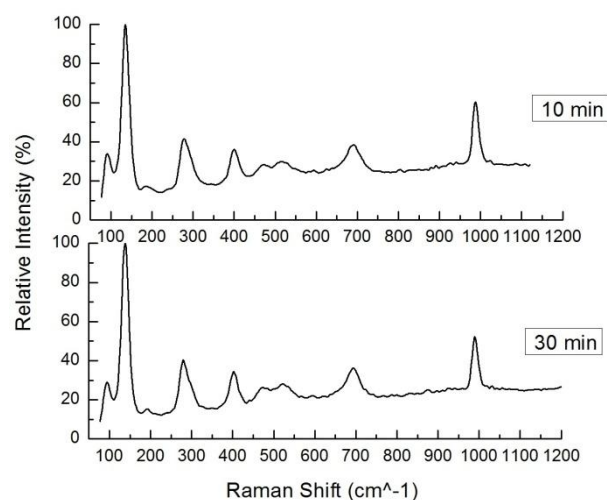
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

Μελέτη της επίδρασης του χρόνου εναπόθεσης στην ηλεκτροεναπόθεση οξειδίου βαναδίου (V_2O_5)

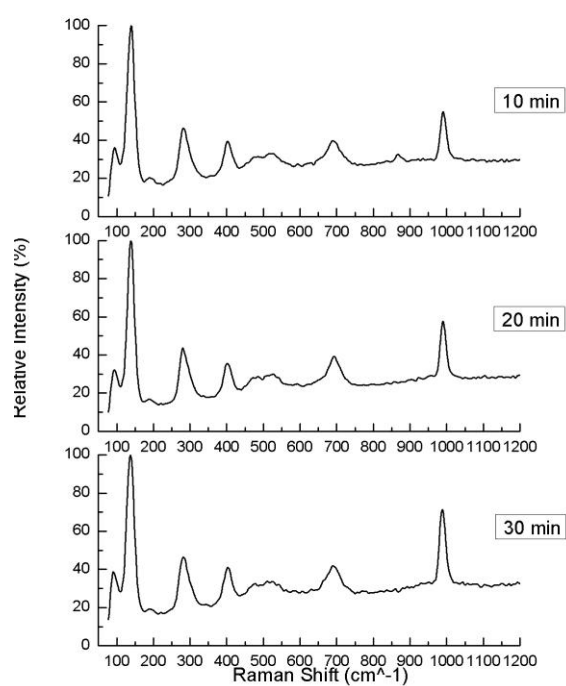
Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζεται η σειρά πειραμάτων κατά την οποία παρασκευάστηκαν δείγματα οξειδίου βαναδίου σε ΙΤΟ σε θερμοκρασία δωματίου με χρόνο εναπόθεσης 10, 20 και 30 λεπτών. Ο σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η μελέτη της επίδρασης του χρόνου στην ηλεκτροεναπόθεση για διαφορετικά ρεύματα (0,05mA, 0,1mA και 0,25mA)

7.1 Φασματοσκοπία Raman

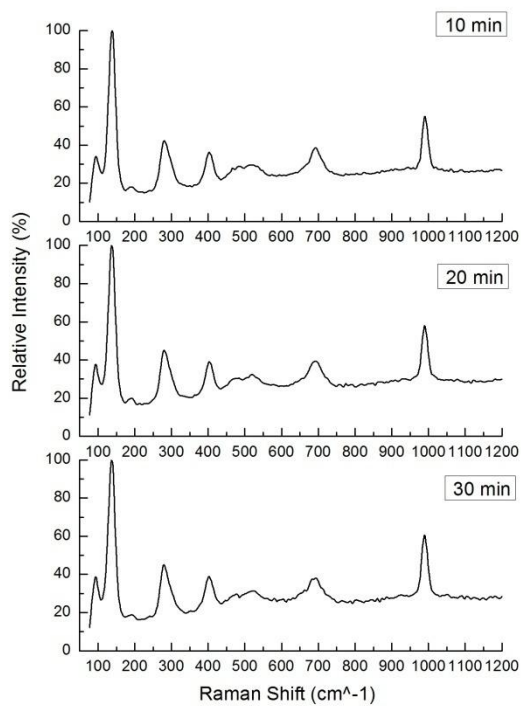
Στα διαγράμματα 7.1-7.3 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ρεύμα 0,05 mA, 0,1mA και 0,25mA για χρόνο εναπόθεσης 10, 20 και 30 λεπτών αντίστοιχα. Το δείγμα των 0,05mA-20 λεπτά απουσιάζει από τις μετρήσεις λόγω μη ικανοποιητικής εναπόθεσης. Σε όλα τα φάσματα παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές V_2O_5 στα 145 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 284 cm^{-1} , 404 cm^{-1} , 482 cm^{-1} , 525 cm^{-1} , 698 cm^{-1} , 994 cm^{-1} [1]. Επίσης τα φάσματα δεν παρουσιάζουν σημαντικές αλλαγές παρά την αύξηση του χρόνου εναπόθεσης.



Διάγραμμα 7.1 Φάσματα Raman οξειδίου βαναδίου για ρεύμα 0,05 mA και χρόνο εναπόθεσης 10 και 30 λεπτά



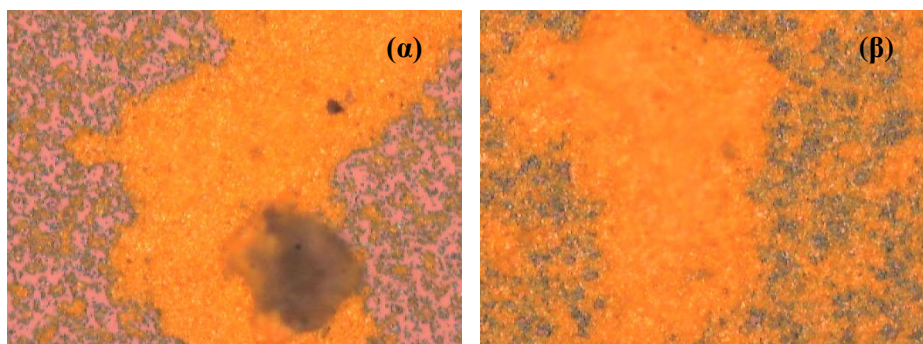
Διάγραμμα 7.2 Φάσματα Raman οξειδίου βαναδίου για ρεύμα 0,1 mA και χρόνο εναπόθεσης 10, 20 και 30 λεπτά.



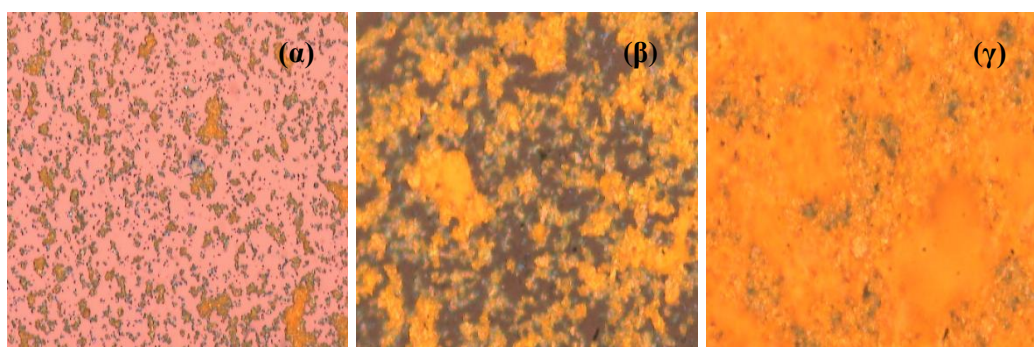
Διάγραμμα 7.3 Φάσματα Raman οξειδίου βαναδίου για ρεύμα 0,25 mA και χρόνο εναπόθεσης 10, 20 και 30 λεπτά.

7.2 Οπτικό μικροσκόπιο

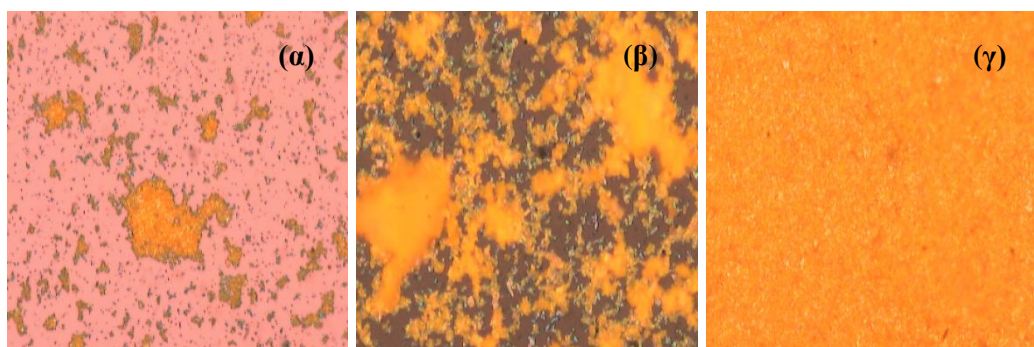
Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες οπτικού μικροσκοπίου (7.1-7.3) για τα δείγματα V_2O_5 . Παρατηρείται ότι καθώς μεγαλώνει ο χρόνος εναπόθεσης, η κάλυψη του υποστρώματος αυξάνεται ανεξάρτητα από το ρεύμα που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 7.1 Οπτικό μικροσκόπιο για τα δείγματα με χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτών (α) και 30 λεπτών (β) αντίστοιχα για ρεύμα 0,05mA.



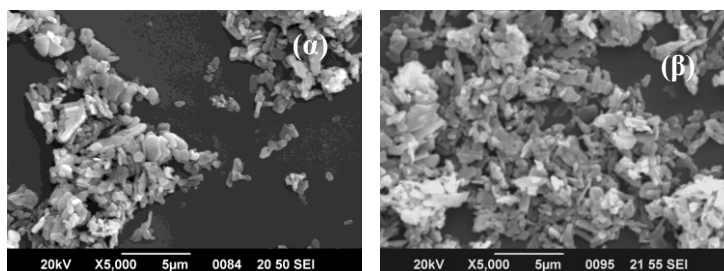
Εικόνα 7.2 Οπτικό μικροσκόπιο για τα δείγματα με χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτών (α), 20 λεπτών (β) και 30 λεπτών (γ) αντίστοιχα για ρεύμα 0,1mA.



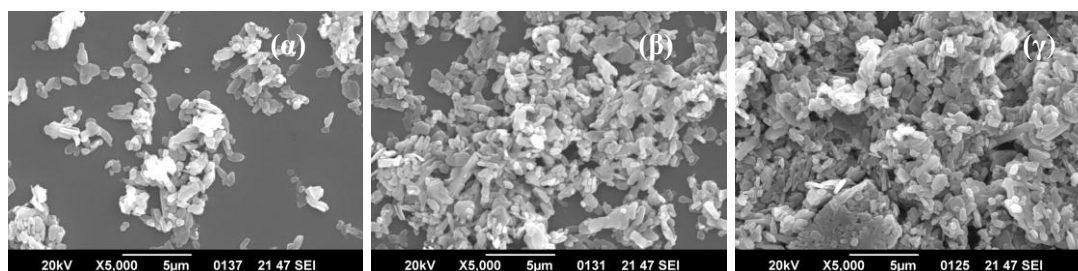
Εικόνα 7.3 Οπτικό μικροσκόπιο για τα δείγματα με χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτών (α), 20 λεπτών (β) και 30 λεπτών (γ) αντίστοιχα για ρεύμα 0,25mA.

7.3 SEM

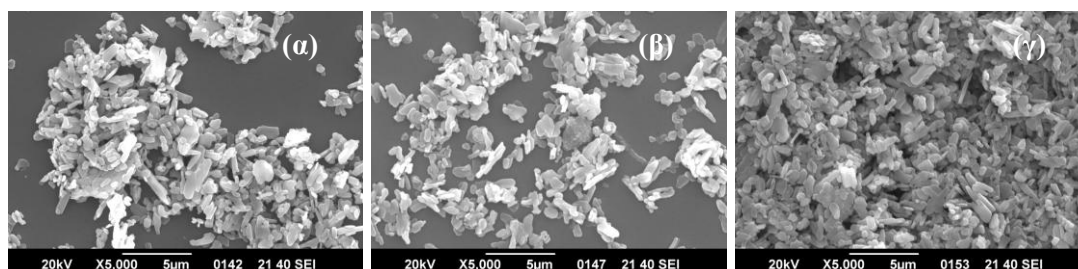
Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες SEM (εικόνες 7.4-7.6) δειγμάτων οξειδίου βαναδίου εναποθετημένα σε ITO χρησιμοποιώντας διαφορετικά ρεύματα (0,05mA, 0,1mA, 0,25mA) και χρόνο εναπόθεσης 10, 20 και 30 λεπτών αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι η κάλυψη του οξειδίου είναι μεγαλύτερη σε όλα τα δείγματα των 30 λεπτών το οποίο επιβεβαιώνεται και από το οπτικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 7.4 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για τα δείγματα με ρεύμα 0,05 mA για χρόνο 10 λεπτών (α) και 30 λεπτών (β) αντίστοιχα.



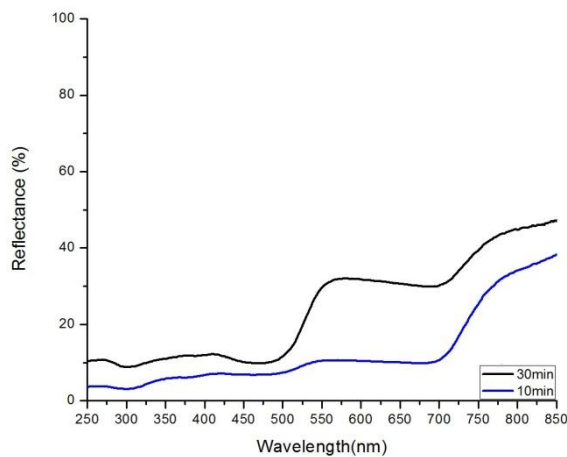
Εικόνα 7.5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για τα δείγματα με ρεύμα 0,1 mA για χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτών (α), 20 λεπτών (β) και 30 λεπτών (γ) αντίστοιχα.



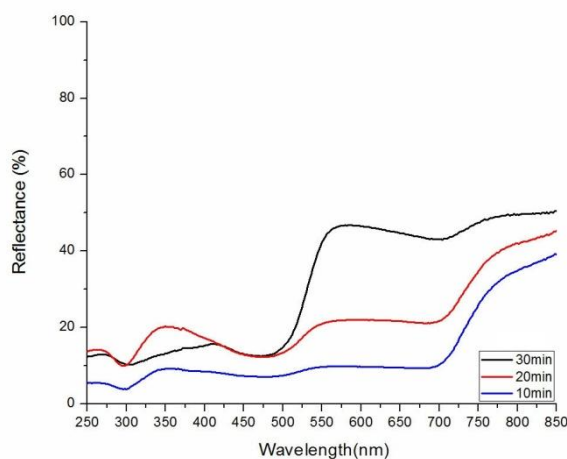
Εικόνα 7.6 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για τα δείγματα με ρεύμα 0,25 mA και χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτών (α), 20 λεπτών (β) και 30 λεπτών (γ) αντίστοιχα.

7.4 Φασματομετρία

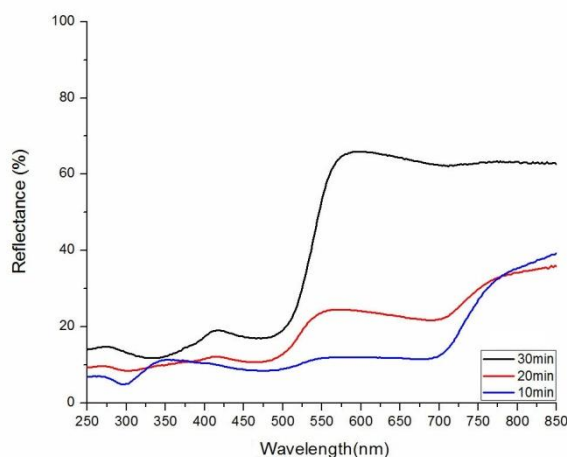
Η ανακλαστικότητα των δειγμάτων παρουσιάζεται, στα διαγράμματα 7.4-7.6, συναρτήσει του μήκους κύματος. Όλα τα δείγματα των 30 λεπτών εμφανίζουν μεγαλύτερη ανακλαστικότητα ανεξαρτήτως ρεύματος.



Διάγραμμα 7.4 Ανακλαστικότητα δειγμάτων με ρεύμα 0,05mA συναρτήσει του μήκους κύματος.



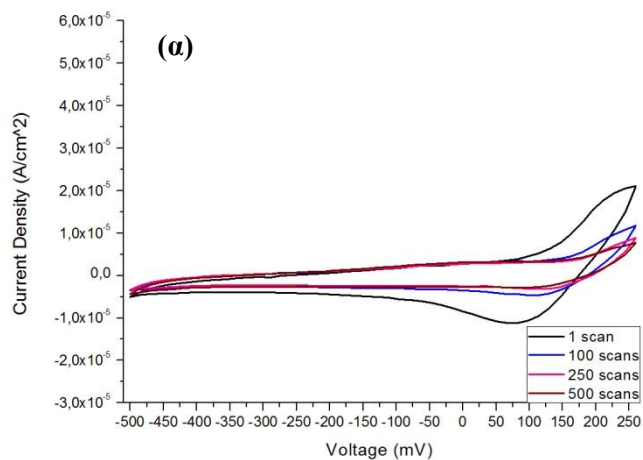
Διάγραμμα 7.5 Ανακλαστικότητα δειγμάτων με ρεύμα 0,1mA συναρτήσει του μήκους κύματος.

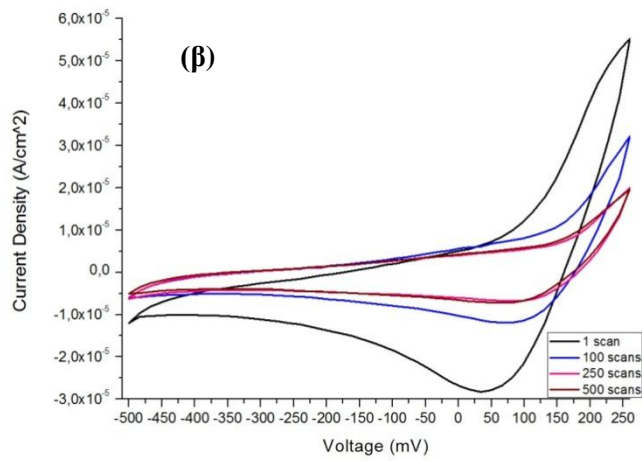


Διάγραμμα 7.6 Ανακλαστικότητα δειγμάτων με ρεύμα 0,25mA συναρτήσει του μήκους κύματος.

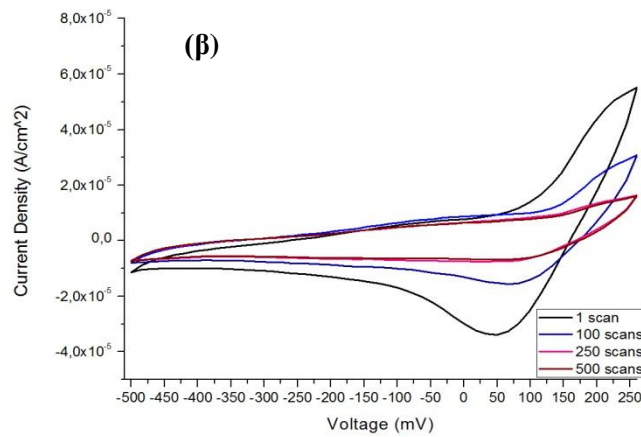
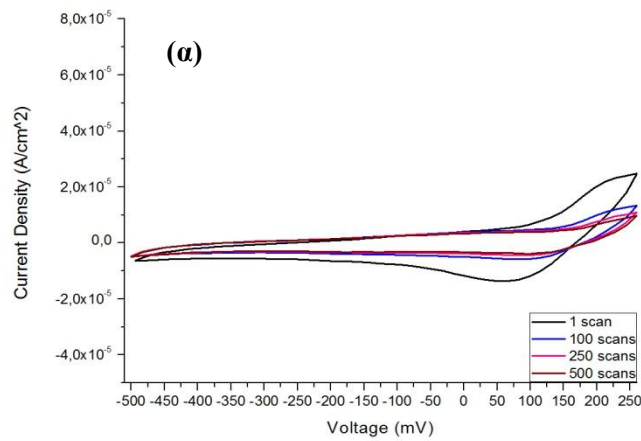
7.5 Κυκλική Βολταμετρία

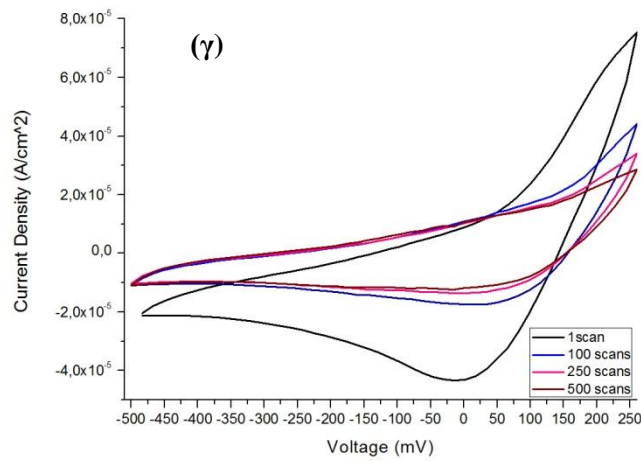
Οι καμπύλες ρεύματος-τάσης (7.9-7.11) παρουσιάζονται στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις. Αναφέρονται στα δείγματα για ρεύμα 0,05 mA, 0,1mA και 0,25mA και χρόνο εναπόθεσης 10, 20 και 30 λεπτών αντίστοιχα. Σε όλα τα δείγματα το ρεύμα μειώνεται σε μεγάλο βαθμό από την 1^η στην 100^η σάρωση, ενώ μετά από συνεχείς σαρώσεις μέχρι τις 500, σταθεροποιείται. Επιπλέον, το ρεύμα είναι μεγαλύτερο στα δείγματα των 30 λεπτών κάτι το οποίο αναμένει κανείς παρατηρώντας τις εικόνες SEM (εικόνες 7.4-7.6), οι οποίες παρουσιάζουν μεγαλύτερη κάλυψη του υποστρώματος.



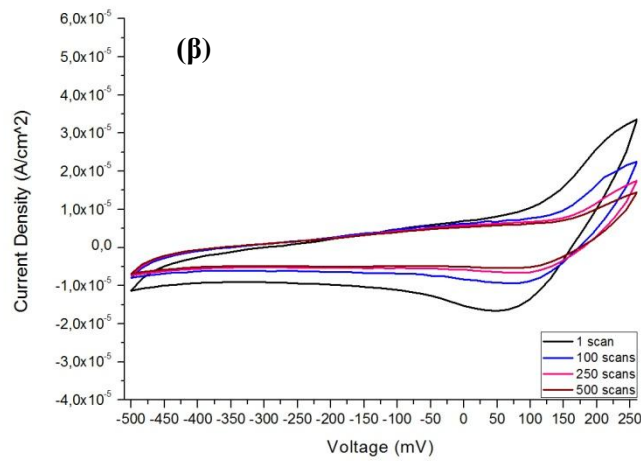
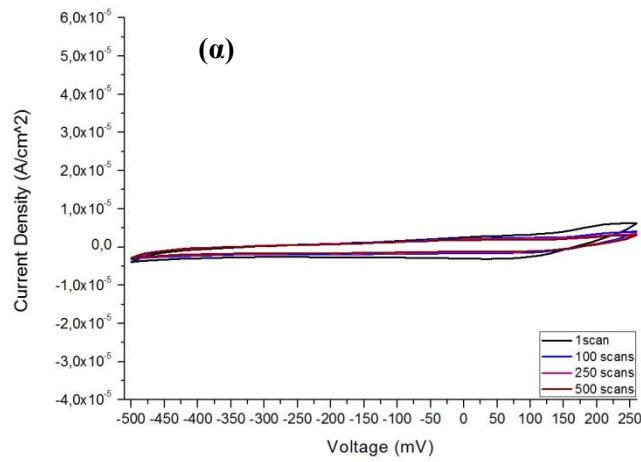


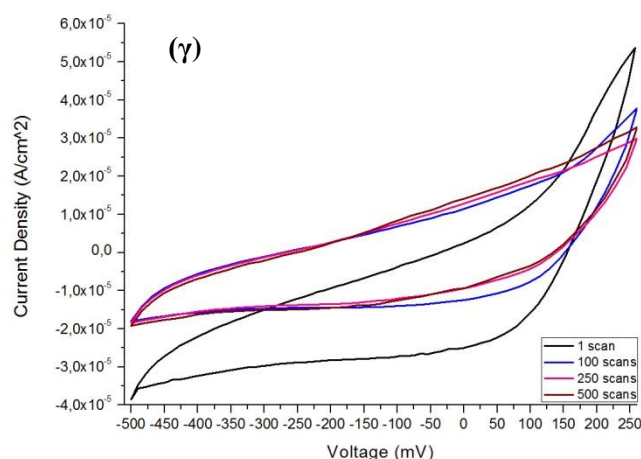
Διάγραμμα 7.7 Καμπύλες ρεύματος-τάσης οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ρεύμα 0,05 mA για χρόνο 10 λεπτών (α) και 30 λεπτών (β) αντίστοιχα.





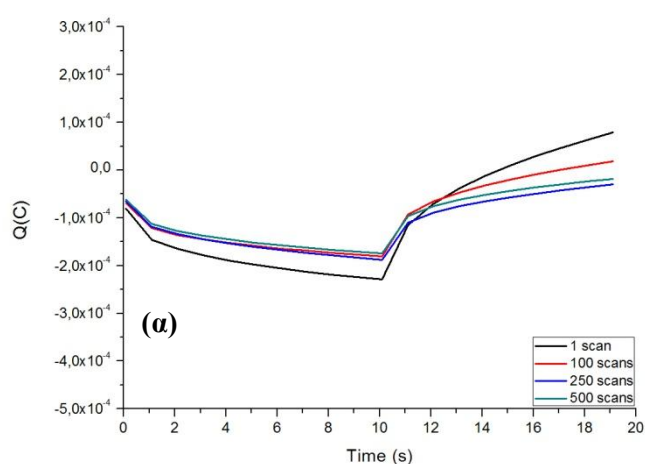
Διάγραμμα 7.8 Καμπύλες ρεύματος-τάσης οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ρεύμα 0,1 mA για χρόνο 10 λεπτών (α), 20 λεπτών (β) και 30 λεπτών (γ) αντίστοιχα.

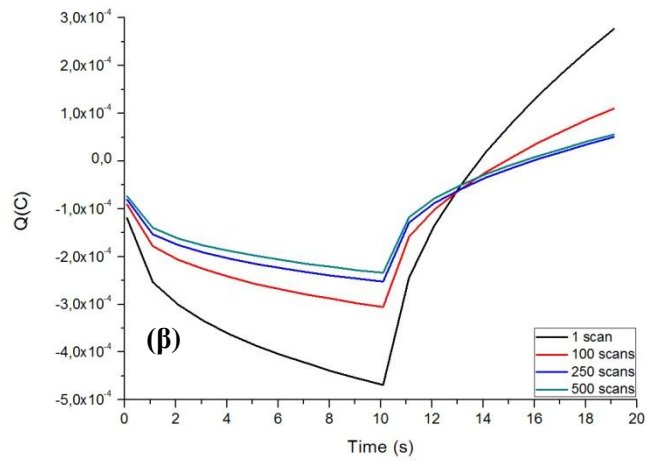




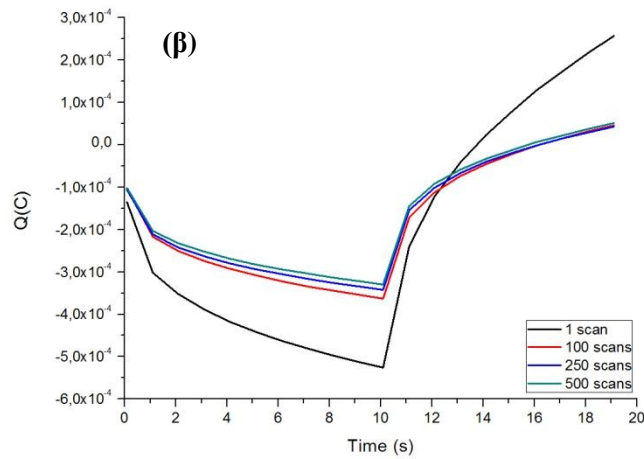
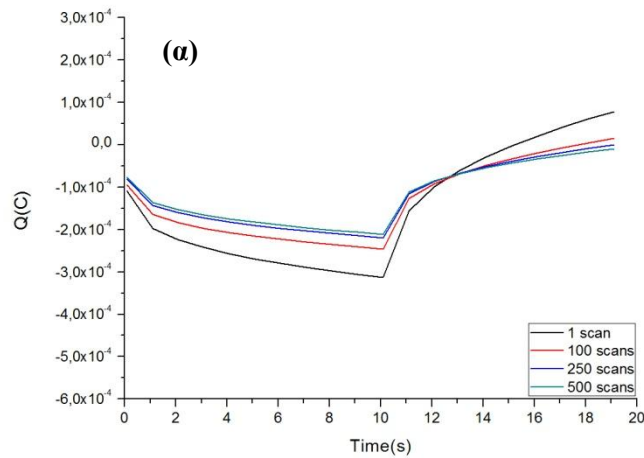
Διάγραμμα 7.9 Καμπύλες ρεύματος-τάσης οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ρεύμα 0,25 mA για χρόνο 10 λεπτών (α), 20 λεπτών (β) και 30 λεπτών (γ) αντίστοιχα.

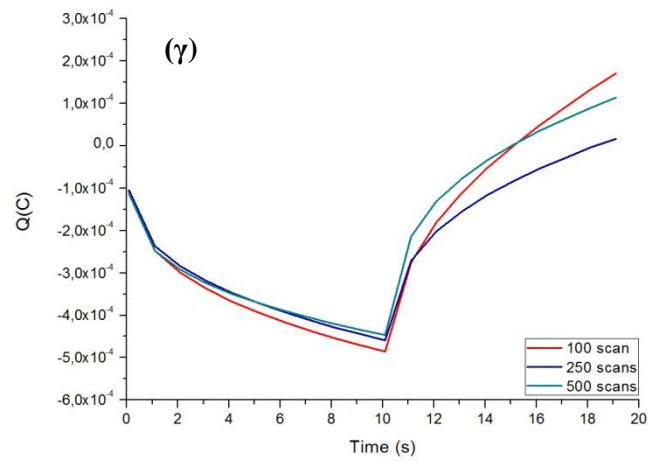
Παρακάτω παρατίθενται οι καμπύλες φορτίου-χρόνου (7.10-7.12). Βάση αυτών υπολογίζεται το φορτίο που εισέρχεται κατά τη διάρκεια της φόρτισης. Παρατηρείται ότι το φορτίο είναι μεγαλύτερο για το δείγμα των 30 λεπτών. Όπως και στις παραπάνω καμπύλες ρεύματος-τάσης, το φορτίο μειώνεται από την 1^η στην 100^η σάρωση σε όλα τα δείγματα. Ωστόσο ενώ τα δείγματα των 30 λεπτών εμφανίζουν μεγαλύτερο φορτίο, τα δείγματα των 20 λεπτών είναι πιο σταθερά στις πολλαπλές σαρώσεις.



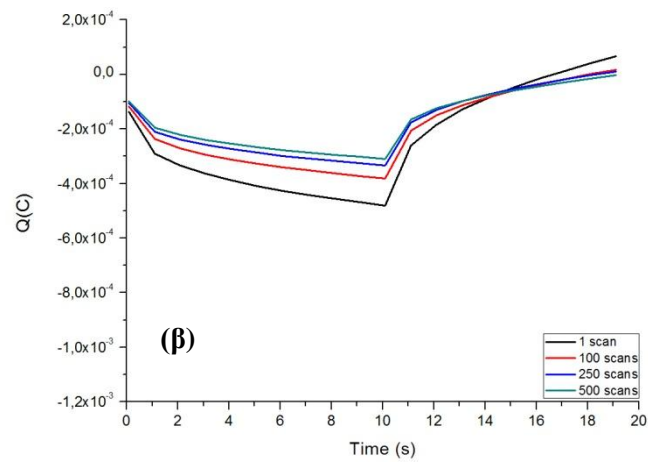
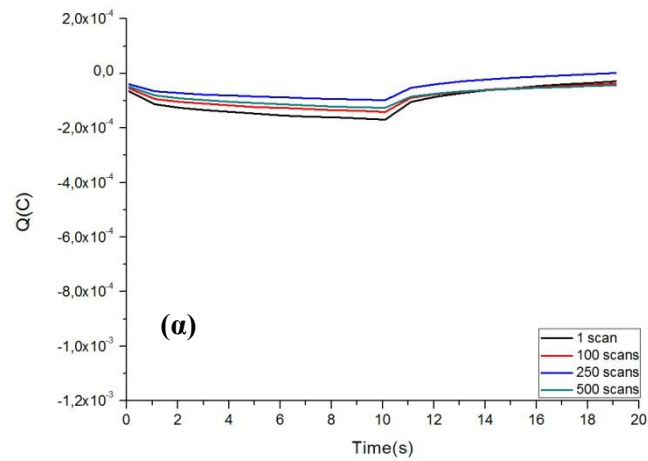


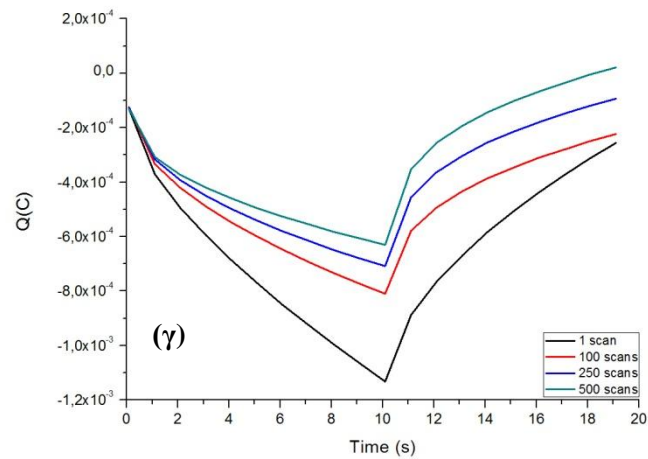
Διάγραμμα 7.10 Καμπύλες φορτίου-χρόνου οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ρεύμα 0,05 mA για χρόνο 10 λεπτών (α) και 30 λεπτών (β) αντίστοιχα.





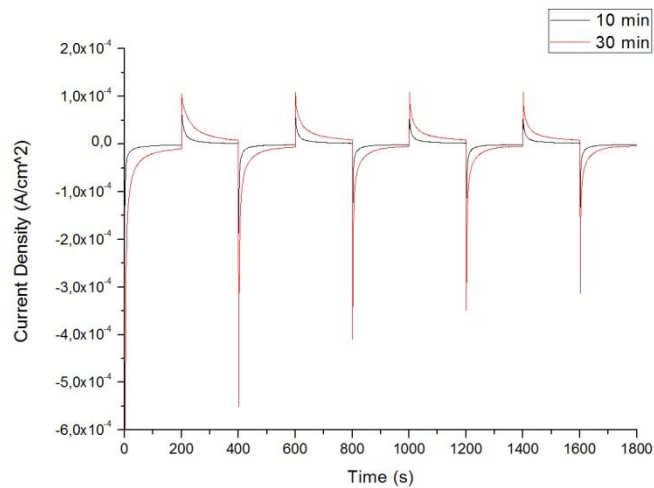
Διάγραμμα 7.11 Καμπύλες φορτίου-χρόνου οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ρεύμα 0,1 mA για χρόνο 10 λεπτών (α), 20 λεπτών (β) και 30 λεπτών (γ) αντίστοιχα.



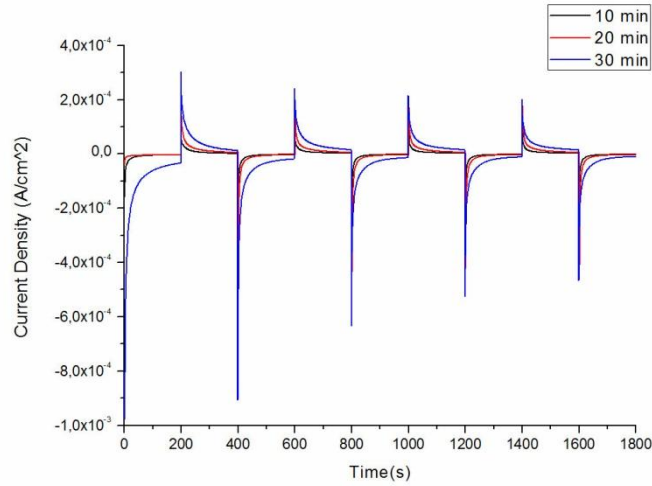


Διάγραμμα 7.12 Καμπύλες φορτίου-χρόνου οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ρεύμα 0,25 mA για χρόνο 10 λεπτών (α), 20 λεπτών (β) και 30 λεπτών (γ) αντίστοιχα.

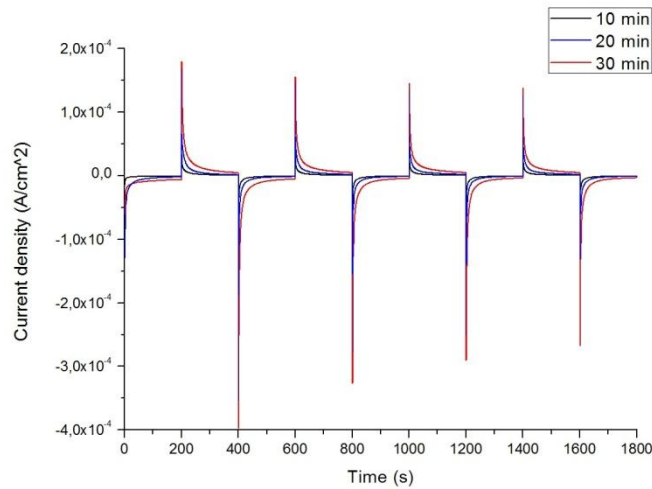
Η μεταβολή του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου για την 1^η σάρωση σε όλα τα δείγματα παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα.(7.13-7.15) Παρατηρείται ότι το ρεύμα είναι μεγαλύτερο για τα δείγματα των 30 λεπτών, το οποίο συμφωνεί με τις καμπύλες ρεύματος-τάσης που παρουσιάστηκαν παραπάνω.



Διάγραμμα 7.13 Καμπύλες ρεύματος-χρόνου οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ρεύμα 0,05 mA για χρόνο 10 λεπτών (α), και 30 λεπτών (β) αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7.14 Καμπύλες ρεύματος-χρόνου οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ρεύμα 0,1 mA για χρόνο 10 λεπτών (α), 20 λεπτών (β) και 30 λεπτών (γ) αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7.15 Καμπύλες ρεύματος-χρόνου οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ρεύμα 0,25 mA για χρόνο 10 λεπτών (α), 20 λεπτών (β) και 30 λεπτών (γ) αντίστοιχα.

7.6 Βιβλιογραφία

[1] Electrochemical and structural properties of V₂O₅ thin films prepared by DC Sputtering C. Navone, J. P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, R. Salot, Proceedings of the International Workshop “Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing” (2004).

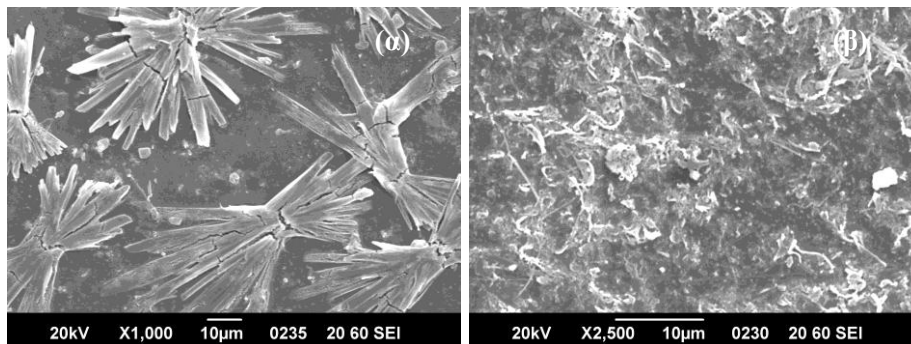
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

Εναπόθεση οξειδίου βαναδίου διάρκειας 120 λεπτών για διαφορετικά ρεύματα ($\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$)

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζεται η τελευταία σειρά πειραμάτων κατά την οποία παρασκευάστηκαν δείγματα οξειδίου βαναδίου σε υπόστρωμα ΙΤΟ σε θερμοκρασία δωματίου για ρεύματα 0,5 mA και 0,7 mA με χρόνο εναπόθεσης 120 λεπτών. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε Vanadyl acetylacetonate για την παρασκευή του ηλεκτρολύτη. Ο χαρακτηρισμός φασματοσκοπίας Raman δεν ήταν εφικτός λόγω της ελλιπής κάλυψης του υποστρώματος με οξείδιο βαναδίου

8.1 SEM

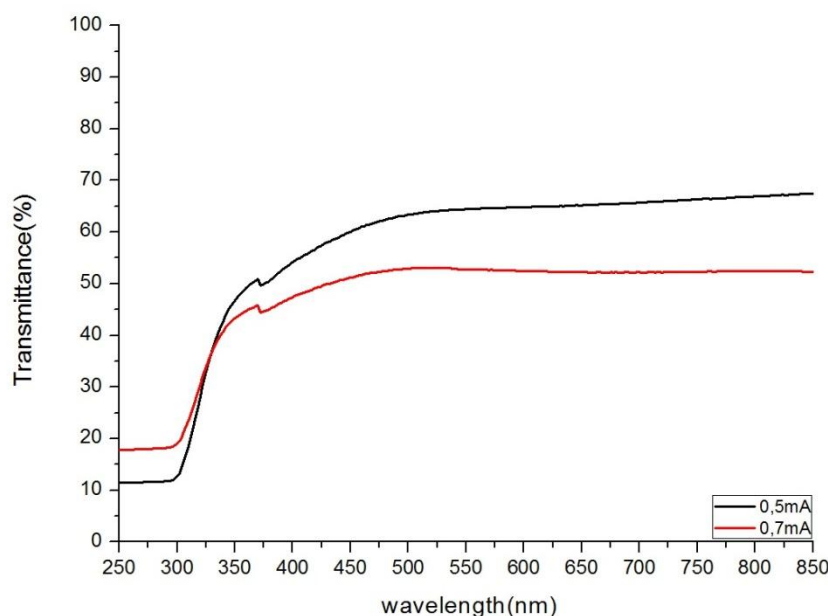
Στην εικόνα 8.1 παρουσιάζονται εικόνες SEM δειγμάτων οξειδίου βαναδίου εναποθετημένο σε ΙΤΟ χρησιμοποιώντας ρεύματα 0,5 mA (α), 0,7 mA (β) για 120 λεπτά. Το δείγμα των 0,5 mA αποτελείται από μεγάλες δομές σε αστεροειδή μορφή χωρίς πλήρη κάλυψη του υποστρώματος. Η αύξηση του ρεύματος παρουσιάζει μια αναμενόμενη αύξηση εναποθετημένου υλικού με μια τελείως διαφορετική δομή έναντι αυτής στα 0,5 mA κάτι το οποίο είναι δύσκολο να εξηγηθεί στην παρούσα φάση. Στη δεύτερη περίπτωση όμως που το υπόστρωμα είναι πλήρως καλυμμένο με το οξείδιο, θα περιμένει κανείς να έχει καλύτερες ηλεκτροχημικές ιδιότητες.



Εικόνα 8.1 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για τα δείγματα με ρεύματα 0,5 mA (α) και 0,7 mA (β) αντίστοιχα.

8.2 Φασματομετρία

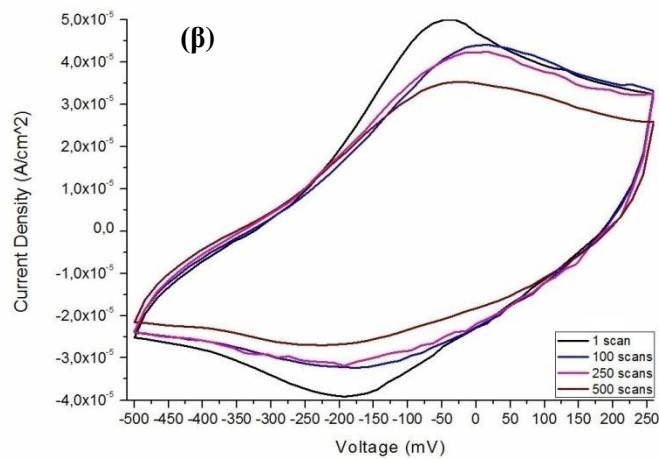
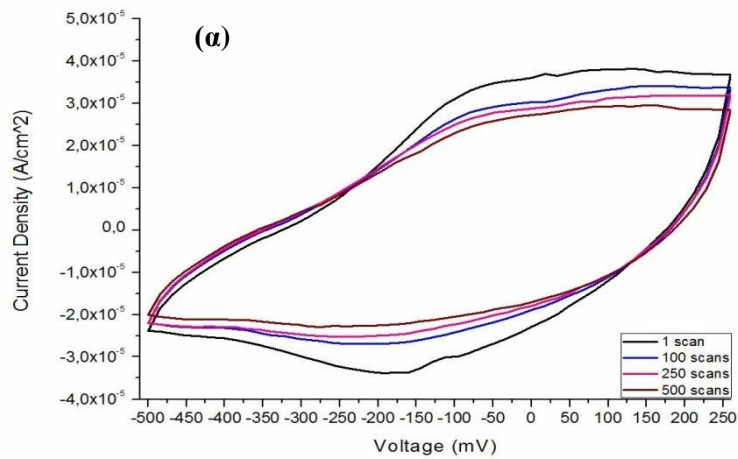
Στο διάγραμμα 8.1 παρουσιάζεται η διαπερατότητα των δειγμάτων συναρτήσει του μήκους κύματος. Σε αντίθεση με τις εναποθέσεις στα προηγούμενα κεφάλαια μετράμε την διαπερατότητα αντί της ανακλαστικότητας λόγω του μικρού πάχους του οξειδίου. Παρατηρείται ότι από τα 250 nm έως τα 300 nm περίπου, η τιμή της διαπερατότητας είναι μικρή και για τα δύο δείγματα, ενώ πάνω από τα 300 nm αυξάνεται και παραμένει σταθερή έως τα 850 nm. Η μικρή διαπερατότητα του δείγματος με 0,7 mA οφείλεται στην πλήρη κάλυψή του με οξείδιο του βαναδίου όπως ήδη παρατηρήθηκε παραπάνω.



Διάγραμμα 8.1 Διαπερατότητα δειγμάτων συναρτήσει του μήκους κύματος.

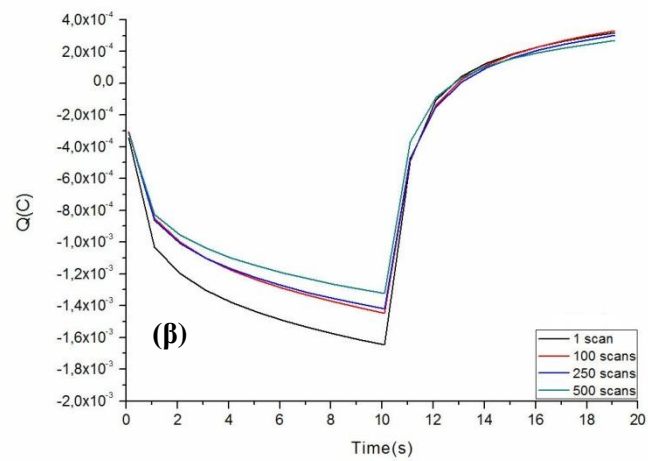
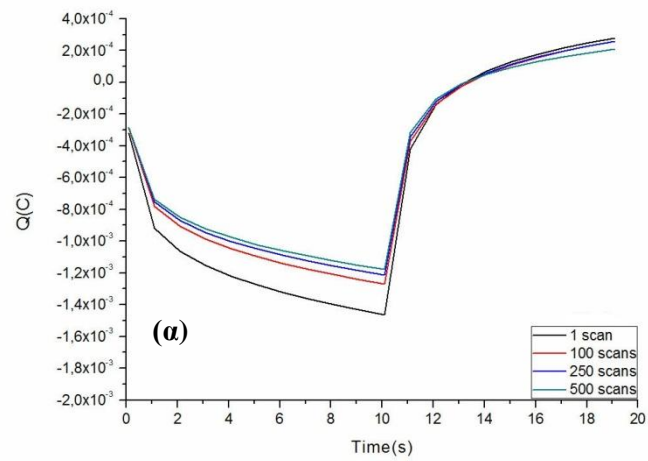
8.3 Κυκλική Βολταμετρία

Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις (διάγραμμα 8.2) παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος-τάσης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν για ρεύματα 0,5 mA και 0,7 mA. Το δείγμα των 0,7mA εμφανίζει μεγαλύτερο ρεύμα, κάτι το αναμενόμενο λόγω της πλήρους κάλυψης του υποστρώματος με οξείδιο.



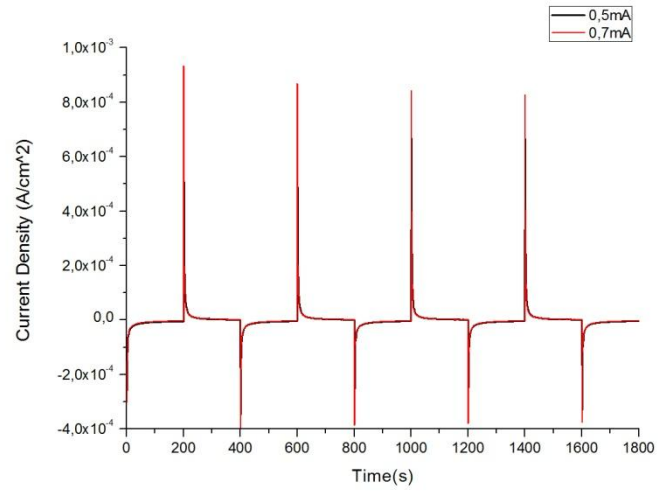
Διάγραμμα 8.2 Καμπύλες ρεύματος-τάσης οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο για 0,5 mA (α), 0,7 mA (β) σε ΙΤΟ για χρόνο εναπόθεσης 120 λεπτά.

Παρακάτω παρατίθενται οι καμπύλες φορτίου – χρόνου (διάγραμμα 8.3). Παρατηρείται ότι το φορτίο είναι μεγαλύτερο για το δείγμα των 0,7 mA κάτι που θα περίμενε κανείς όπως ήδη διατυπώθηκε παραπάνω. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν μικρή μείωση με την πάροδο των σαρώσεων, το οποίο δείχνει ότι το οξείδιο δεν απομακρύνεται από το δείγμα καθιστώντας το ανθεκτικό στις επαναλαμβανόμενες σαρώσεις σε αντίθεση με τα δείγματα που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας V_2O_5 ως αντιδραστήριο.



Διάγραμμα 8.3 Καμπύλες φορτίου-χρόνου οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο για 0,5 mA (α), 0,7 mA (β) σε ΙΤΟ για χρόνο εναπόθεσης 120 λεπτά.

Το διάγραμμα 8.4 παρουσιάζει τη μεταβολή του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου για την 1^η σάρωση σε όλα τα δείγματα. Παρατηρείται ότι το ρεύμα είναι μεγαλύτερο για το 0,7 mA, το οποίο συμφωνεί με τις καμπύλες ρεύματος-τάσης που παρουσιάστηκαν παραπάνω.



Διάγραμμα 8.4 Καμπύλες ρεύματος-χρόνου οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο για 0,5 mA και 0,7 mA σε ITO για χρόνο εναπόθεσης 120 λεπτά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο

Συμπεράσματα και μελλοντική εργασία

9.1 Συμπεράσματα

Στην εργασία πραγματοποιήθηκαν εναποθέσεις οξειδίου του βαναδίου σε υπόστρωμα ΙΤΟ με διαφορετικά ρεύματα και χρόνους εναπόθεσης σε θερμοκρασία δωματίου. Ο σκοπός της εργασίας αυτής ήταν να μελετήσουμε τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του οξειδίου καθώς και να επιτύχουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σχέση με τις άλλες τεχνικές εναπόθεσης, οι οποίες είναι δαπανηρές και πολύπλοκες.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα όλων των πειραματικών χαρακτηρισμών μπορούμε να καταλήξουμε σε κάποια γενικά συμπεράσματα:

Όλα τα δείγματα στα οποία πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός φασματοσκοπίας Raman, έδειξαν ότι ανεξαρτήτως ρεύματος ή χρόνου εναπόθεσης εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές του V_2O_5 .

Η οπτική μικροσκοπία έδειξε ότι υπό σταθερό χρόνο, αυξάνοντας το ρεύμα, η κάλυψη του υποστρώματος είναι μεγαλύτερη. Ωστόσο, για χαμηλούς χρόνους εναπόθεσης ανεξάρτητα από το ρεύμα που χρησιμοποιήθηκε, η διαφορά στην κάλυψη μεταξύ των δειγμάτων περιορίζεται. Ειδικά στην περίπτωση του μικρού χρόνου εναπόθεσης παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει καλή κάλυψη ανεξαρτήτως ρεύματος.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα του οπτικού μικροσκοπίου. Επιπλέον, παρατηρήσαμε ότι στη περίπτωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με το αντιδραστήριο V_2O_5 , η επίστρωση αποτελείται από επιμήκη σωματίδια σχηματίζοντας πορώδη επιφάνεια με ικανοποιητική κάλυψη του υποστρώματος. Ενώ, στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με $VO(acac)_2$ παρατηρήσαμε σωματίδια με αστεροειδείς δομές και μικρή κάλυψη του υποστρώματος, όπου με την αύξηση του ρεύματος η μορφολογία των δειγμάτων αλλάζει.

Η φασματομετρία έδειξε ότι τα δείγματα με την μεγαλύτερη κάλυψη εμφανίζουν μεγαλύτερη ανακλαστικότητα. Στην περίπτωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με $VO(acac)_2$, το δείγμα με τα σωματίδια αστεροειδής δομής εμφανίζει μεγαλύτερη διαπερατότητα κυρίως λόγω την μικρής κάλυψης του υποστρώματος.

Τέλος η κυκλική βολταμετρία έδειξε ικανοποιητικά αποτελέσματα (μεγαλύτερο ρεύμα και φορτίο) για τα δείγματα με την μεγαλύτερη κάλυψη και κατά συνέπεια πορώδη

επιφάνεια. Το δείγμα με αντιδραστήριο $\text{VO}(\text{acac})_2$ και μικρότερο ρεύμα εναπόθεσης δεν εμφανίζει τα επιθυμητά αποτελέσματα, πιθανών λόγω της ελλιπής κάλυψης.

9.2 Μελλοντική εργασία

Η ηλεκτροεναπόθεση είναι μία νέα τεχνική με μεγάλα περιθώρια βελτίωσης και μελέτης. Για αυτό τον λόγο είναι σημαντικό να γίνουν εναποθέσεις με άλλα αντιδραστήρια και αγώγιμα υποστρώματα. Επιπλέον, εναποθέσεις σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία δωματίου θα βοηθούσε για την παρατήρηση αλλαγών στην δομή του οξειδίου. Τέλος, μια σημαντική παράμετρος είναι το pH του διαλύματος. Συνεπώς ο έλεγχός του θα μπορούσε να αποδειχτεί αναγκαίος για τη βελτίωση των εναποθέσεων.