



Πανεπιστήμιο Κρήτης
Τμήμα Φυσικής



FORTH

FOUNDATION FOR RESEARCH AND TECHNOLOGY - HELLAS

Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΘΕΡΜΟΧΡΩΜΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (VO_2) ΜΕ Η ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ»

Επιβλέποντες:

Δρ. Μπίνας Β., Forth – IESL

Δρ. Γκαγκαουδάκης Ε., Forth –
IESL

Επιτροπή:

Δρ. Μπίνας Β., Forth – IESL

Καθ. Μακρής Κ., Τμήμα Φυσικής

Δρ. Απεραθίτης Η., Forth – IESL

Εργαστηριακή Ομάδα: TCMD, FORTH-IESL

Ελένη Μάντσιου

A.M.: 4529

Ηράκλειο, Ιανουάριος 2021

[κενή σελίδα]

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή	7
1.1 Χρωμογενή Υλικά.....	7
1.2 Το Βανάδιο (V) και οι ιδιότητες των οξειδίων του Βαναδίου	8
1.2.1 Το πεντοξείδιο του Βαναδίου (V_2O_5).....	10
1.2.2 Το διοξείδιο του Βαναδίου (VO_2)	11
1.3 Τρόποι ενίσχυσης οπτικών ιδιοτήτων	16
1.4 Μέθοδοι σύνθεσης-εναπόθεσης του VO_2	18
1.4.1 Ανάπτυξη VO_2 μέσω διαλυμάτων	19
1.4.2 Ανάπτυξη VO_2 με αέρια εναπόθεση	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Πειραματική Διαδικασία	23
2.1 Αντιδραστήρια	23
2.2 Πειραματική Διαδικασία.....	24
2.2.1 Υδροθερμική Σύνθεση VO_2	24
2.2.2 Εναπόθεση VO_2	26
2.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού.....	31
2.3.1 Περίθλαση Ακτινών -X (XRD)	31
2.3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	34
2.3.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	35
2.3.4 Φασματοφωτόμετρο UV-Visible-Near IR (SPECTROSCOPY)	36
2.3.5 Ρυθμίσεις των οργάνων για προσδιορισμό χαρακτηριστικών	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Πειραματικά Αποτελέσματα.....	38
3.1 Επίδραση Αναγωγικών Παραγόντων.....	38
3.1.1 XRD Διαγράμματα	39
3.1.2 Μορφολογία.....	42
3.1.3 DSC Γραφήματα	45
3.2 Επίδραση Προσμίξεων	47

3.2.1 XRD Διαγράμματα	47
3.2.2 Μορφολογία.....	51
3.2.3 DSC Γραφήματα	57
3.3 Μέθοδοι Εναπόθεσης Θερμοχρωμικών Υλικών	59
3.3.1 Χρήση Αερογράφου.....	59
3.3.2 Χρήση της μεθόδου Drop Casting	60
3.3.3 Χρήση της μεθόδου Spin Coating	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Συμπεράσματα	72
Βιβλιογραφία	74

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας των περιορισμένων αποθεμάτων στις συμβατικές πηγές ενέργειας, η προσοχή πολλών ερευνητών έχει στραφεί στην ανάπτυξη υλικών υψηλής ενεργειακής απόδοσης. Ένας τρόπος για να πετύχουμε κτήρια ενεργειακής απόδοσης που θα συμβάλουν στην εξοικονόμηση ενέργειας είναι η τοποθέτηση παραθύρων με θερμοχρωμικές ιδιότητες. Τα θερμοχρωμικά υλικά έχουν την ικανότητα να ρυθμίζουν, από μόνα τους, ανάλογα με την θερμοκρασία τις οπτικές τους ιδιότητες και να μεταβάλουν το ποσοστό διέλευσης ή αντανάκλασης της ηλιακής ακτινοβολίας. Το διοξείδιο του βαναδίου (VO_2) είναι το πιο κατάλληλο υλικό για κατασκευή θερμοχρωμικών υμενίων, καθώς η κρίσιμη θερμοκρασία είναι στους 68°C πιο κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος από άλλα οξειδία μετάλλων. Για θερμοκρασίες χαμηλότερες της κρίσιμης θερμοκρασίας μετάβασης (T_c) βρίσκεται σε ημιαγώγιμη κατάσταση με μονοκλινής δομή (M) και μικρή απορρόφηση της υπέρυθρης (μεγάλο ποσοστό διέλευσης), ενώ σε υψηλότερες στην μεταλλική κατάσταση με τετραγωνική δομή ρουτιλίου (R) και μεγάλη αντανάκλαση της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Στη συγκεκριμένη εργασία συνθέσαμε VO_2 , μελετήσαμε τα δομικά, μορφολογικά και θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά του και στη συνέχεια εναποθέσαμε το VO_2 σε υποστρώματα για να μελετήσουμε τις οπτικές τους ιδιότητες. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε μέσω της υδροθερμικής διαδικασίας, κατά την οποία ως πηγή Βαναδίου χρησιμοποιήθηκε πεντοξείδιο του Βαναδίου (V_2O_5) και διάφοροι αναγωγικοί παράγοντες για την μετάβαση σε VO_2 . Έπειτα υποβλήθηκαν σε θερμική ανόπτηση σε κατάλληλο φούρνο υπό σταθερή ροή Αζώτου ώστε το τελικό προϊόν να έχει την επιθυμητή μορφολογία-κρυσταλλικότητα. Μελετήσαμε την επίδραση των διαφορετικών αναγωγικών και των προσμίξεων Βολφραμίου στα δομικά και θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά του VO_2 . Επίσης με τα συγκεκριμένα δείγματα μελετήσαμε την διασπορά και τις οπτικές ιδιότητες του VO_2 με διαφορετικά πολυμερή και διαλύτες, σε υποστρώματα τύπου fused silica και corning. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήσαμε για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων: X-Ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscope (SEM) και Ultra-Violet-Visible-Near Infrared Spectroscopy (Uv-Vis-NIR). Καταφέραμε να συνθέσουμε VO_2 με θερμοκρασία μετάβασης στους 62.41°C και υμένια με φωτεινή διαπερατότητα (T_{lum}) και τις δύο θερμοκρασίες κοντά στο 60% και απόδοση της ηλιακής διαπερατότητας (ΔT_{sol}) να φτάνει το 40%.

[κενή σελίδα]

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

Καθώς ο αριθμός του παγκόσμιου πληθυσμού μεγαλώνει, οι απαιτήσεις για ενέργεια αυξάνονται ραγδαία. Εξαιτίας των περιορισμένων αποθεμάτων στις συμβατικές πηγές ενέργειας, όπως του άνθρακα και του πετρελαίου, η προσοχή πολλών ερευνητών έχει στραφεί στην ανάπτυξη υλικών υψηλής ενεργειακής απόδοσης και στην χρήση ανανεώσιμων πηγών. Επίσης η καύση του άνθρακα, του πετρελαίου και του φυσικού αερίου ευθύνονται για το αυξημένο ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα που υπάρχει, το οποίο οδηγεί στην υπερθέρμανση του πλανήτη.

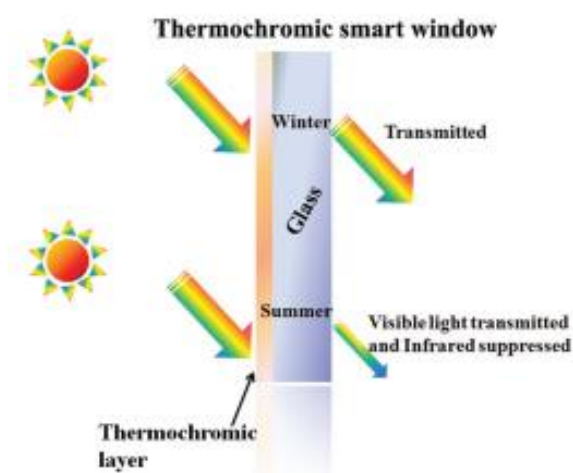
Τα κτήρια χρησιμοποιούν ένα μεγάλο ποσοστό από την ολική ενέργεια, συγκεκριμένα καταναλώνουν το 40% της συνολικής ενέργειας που δαπανάται και εκπέμπουν το 30% της ετήσιας εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα. Μεγάλο ποσοστό αυτής της ενέργειας που χρησιμοποιείται οφείλεται στην χρήση κλιματιστικών και άλλων μέσων θέρμανσης και για αυτό το λόγο γίνονται προσπάθειες τοποθετήσεις υλικών θερμικής μόνωσης τους τοίχους, επιστρώσεων στις οροφές και έξυπνων επιστρώσεων στα παράθυρα. Τα παράθυρα όμως αποτελούν το μέρος του κτηρίου με την λιγότερη ενεργειακή απόδοση. Ένας τρόπος για να πετύχουμε κτήρια ενεργειακής απόδοσης που θα συμβάλουν στην εξοικονόμηση ενέργειας είναι η τοποθέτηση παραθύρων με ηλεκτροχρωμικές, φωτοχρωμικές ή θερμοχρωμικές ιδιότητες.

1.1 Χρωμογενή Υλικά

Χρωμογενή ονομάζονται τα υλικά τα οποία μεταβάλλουν τις οπτικές τους ιδιότητες από εξωτερικά ερεθίσματα και χωρίζονται σε φωτοχρωμικά, ηλεκτροχρωμικά και θερμοχρωμικά. Τα φωτοχρωμικά απαιτούν φωτόνια για να πραγματοποιηθεί η μεταβολή, τα ηλεκτροχρωμικά υλικά έχουν υψηλό κόστος παραγωγής, η κατασκευή τους είναι αρκετά πολύπλοκη και απαιτείται ηλεκτρικό ρεύμα ή τάση για την λειτουργία τους, με αποτέλεσμα να περιορίζεται η χρήση τους. Αντίθετα τα θερμοχρωμικά υλικά έχουν την ικανότητα να ρυθμίζουν, από μόνα τους, ανάλογα με την θερμοκρασία τις οπτικές τους ιδιότητες όπως την μετάβαση από ένα χρώμα σε ένα άλλο ή το ποσοστό διέλευσης ή αντανάκλασης της ηλιακής ακτινοβολίας, δηλαδή της υπεριώδους (UV) του ορατού (Vis) και της υπέρυθρης (IR). Η μεταβολή αυτή οφείλεται σε αλλαγές στην δομή της ύλης

και μπορεί να είναι αναστρέψιμη ή μη αναστρέψιμη. Συγκεκριμένα η σύνθεση τέτοιων υλικών από οξείδια μεταβατικών μετάλλων έχουν την ικανότητα να επιτρέπουν την διέλευση περισσότερης ηλιακής ενέργειας σε χαμηλές θερμοκρασίες απ'ότι σε υψηλές.

Αυτό που χαρακτηρίζει ένα θερμοχρωμικό υλικό είναι η αλλαγή φάσης στην κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (τ_c) όπου από μονωτής γίνεται ημιαγωγός. Υπάρχουν αρκετά οργανικά και ανόργανα θερμοχρωμικά υλικά, όμως ένας μικρός αριθμός από αυτά αποτελούνται από νανοσωματίδια κατάλληλα για επίστρωση με μεγάλες επιφάνειες. Το διοξείδιο του βαναδίου (VO_2) είναι το πιο κατάλληλο υλικό για κατασκευή θερμοχρωμικών υμενίων, καθώς η κρίσιμη θερμοκρασία είναι στους 68°C πιο κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος από άλλα οξείδια μετάλλων όπως NiO , FeO , CuO κ.α. και επίσης ενώ εμφανίζει μεγάλη μείωση στην διαπερατότητα του υπέρυθρου, του ορατού παραμένει σταθερή. Για θερμοκρασίες χαμηλότερες της τ_c βρίσκεται σε ημιαγωγική κατάσταση με μονοκλινής δομή (M) και μικρή απορρόφηση της υπέρυθρης (μεγάλο ποσοστό διέλευσης), ενώ σε υψηλότερες στην μεταλλική κατάσταση με τετραγωνική δομή ρουτιλίου (R) και μεγάλη αντανάκλαση της υπέρυθρης ακτινοβολίας, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.

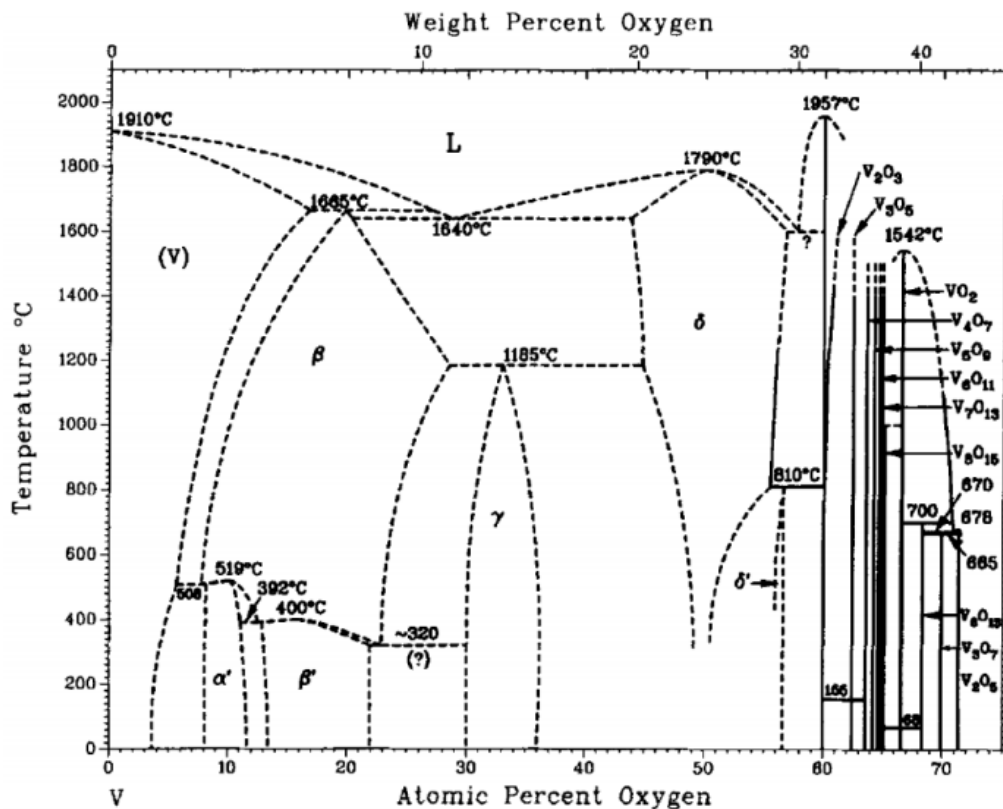


Εικόνα 1: Βασική λειτουργία έξυπνων παραθύρων με εναπόθεση θερμοχρωμικού υλικού

1.2 Το Βανάδιο (V) και οι ιδιότητες των οξειδίων του Βαναδίου

Το V ανήκει στα μεταβατικά μέταλλα και είναι το τέταρτο σε σειρά αφθονίας στο φλοιό της Γης μετά το Σίδηρο, το Τιτάνιο και το Μαγγάνιο. Περίπου το 80% από το Βανάδιο που παράγεται χρησιμοποιείται ως πρόσμιξη στο Χάλυβα εξαιτίας της υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό και σκληρότητα. Όσο αφορά τη μη μεταλλουργική του χρήση, συναντάται πάρα πολύ συχνά σε καταλύτες και σε μπαταρίες Λιθίου. Έχει Ατομικό Αριθμό $Z=23$ και ηλεκτρονική κατανομή $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^3$. Έτσι στον χημικό δεσμό συμμετέχουν και τα ηλεκτρόνια του 3d τροχιακού κάνοντας τον πιο ισχυρό και σχηματίζοντας πυκνές διατάξεις όπως για παράδειγμα τη μονοκλινή δομή. Το σύστημα Βανάδιο-Οξυγόνο (σε αντίθεση με τα μεταβατικά μέταλλα που βρίσκονται κοντά

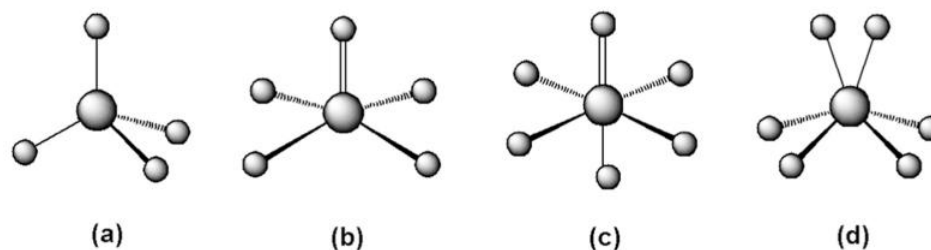
στον περιοδικό πίνακα όπως το Ti,Cr) μπορεί να εμφανιστεί σε 20 διαφορετικές φάσεις με το μέταλλο να βρίσκεται στις +5, +4,+3, +2 καταστάσεις οξείδωσης, από τις οποίες οι +5 και +4 είναι οι πιο σταθερές. Στην εικόνα 2 απεικονίζεται το διάγραμμα φάσης του συστήματος V-O υπό σταθερή πίεση.



Εικόνα 2: Διάγραμμα φάσης του συστήματος V-O υπό συγκεκριμένη πίεση

Τα κύρια οξείδια του Βαναδίου είναι το μονοξείδιο του Βαναδίου (VO, μοβ χρώμα), το σεσσοξείδιο του Βαναδίου (V₂O₃, πράσινο χρώμα με $\tau_c = -105^\circ \text{C}$), το διοξείδιο του Βαναδίου (VO₂, μπλέ χρώμα με $\tau_c = 68^\circ \text{C}$) και το πεντοξείδιο του Βαναδίου (V₂O₅, κίτρινο χρώμα με $\tau_c = 257^\circ \text{C}$). Όπως παρατηρούμε τα διαφορετικά οξείδια εμφανίζουν διαφορές στο χρώμα και στη θερμοκρασία μετάβασης. Απουσία οξυγόνων οδηγεί στο σχηματισμό άλλων οξειδίων όπως τα V₃O₇, V₄O₉ και V₆O₁₃ (με καταστάσεις οξείδωσης V⁵⁺ και V⁴⁺) και των V₆O₁₁, V₇O₁₃ και V₈O₁₅ (με καταστάσεις V⁴⁺ και V³⁺). Γενικά η ανάμειξη φάσεων χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, στην φάση Magneli (V_nO_{2n-1}) και στην Wadsley (V_nO_{2n+1}). Έτσι τα οξείδια του Βαναδίου παρουσιάζουν ένα μεγάλο πλήθος από

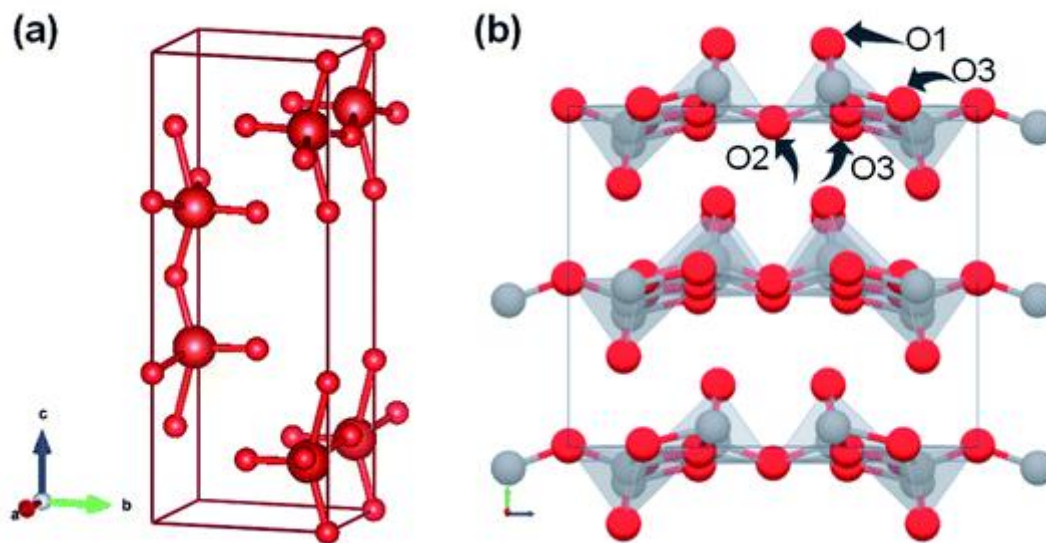
διαφορετικές στερεοχημείες: τετράεδρο, τριγωνικές πυραμίδες, τετραγωνικές πυραμίδες και οκτάεδρο, όπως παρουσιάζονται στην εικόνα 3.



Εικόνα 3: (a) τετράεδρο, (b) τετράγωνη πυραμίδα, (c) οκτάεδρο, (d) τριγωνική πυραμίδα

1.2.1 Το πεντοξείδιο του Βαναδίου (V_2O_5)

Σε αυτή τη φάση το Βανάδιο βρίσκεται σε οξείδωση +5, κάνοντας το αρκετά σταθερό σε σχέση με τα άλλα οξείδια. Ο κρύσταλλος αποτελείται από τετραγωνικές πυραμίδες VO_5 που χρηματίζουν επίπεδα μοιράζοντας εναλλάξ την “κορυφή” και την “βάση” της πυραμίδας. Οι πυραμίδες έχουν ένα V^{5+} στο κέντρο το οποίο σχηματίζει πέντε ισχυρούς δεσμούς με οξυγόνα και έναν ασθενή δεσμό Van derWaals με το έκτο οξυγόνο κατά τον άξονα c όπως παρατηρείται στην εικόνα 4(b). Ακόμα μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι υπάρχουν τρία διαφορετικά μήκη δεσμών στον κρύσταλλο. Το άτομο οξυγόνου O1 έχει μήκος δεσμού μόνο 0.154nm, το O2 λειτουργεί σαν γέφυρα και ενώνει δύο VO_5 τετραγωνικές πυραμίδες από την “βάση” τους με μήκος 0.177nm και παρόμοια, με το O3 ενώνονται τρία άτομα Βαναδίου από την “κορυφή” της κάθε πυραμίδας με διαφορετικά μήκη δεσμών: 0.188nm, 0.188nm και 0.202nm. Αντί αυτής της περιγραφής, αν προσθέσουμε άλλο ένα οξυγόνο (μήκος δεσμού 0.281nm) και λάβουμε υπόψη μας και τον ασθενή δεσμό μπορούμε να περιγράψουμε το μόριο ως παραμορφωμένο οκτάεδρο. Εξαιτίας αυτής της μοναδικής δομής χρησιμοποιείται σε έρευνες που ασχολούνται με την αποθήκευση ενέργειας. Συγκεκριμένα κάθε επίπεδο μπορεί να φιλοξενήσει μέχρι και τρία γραμμομόρια ιόντων Λιθίου για κάθε γραμμομόριο οξειδίου, κατατάσσοντας μεταξύ των υλικών με υψηλή χωρητικότητα φορτίου.



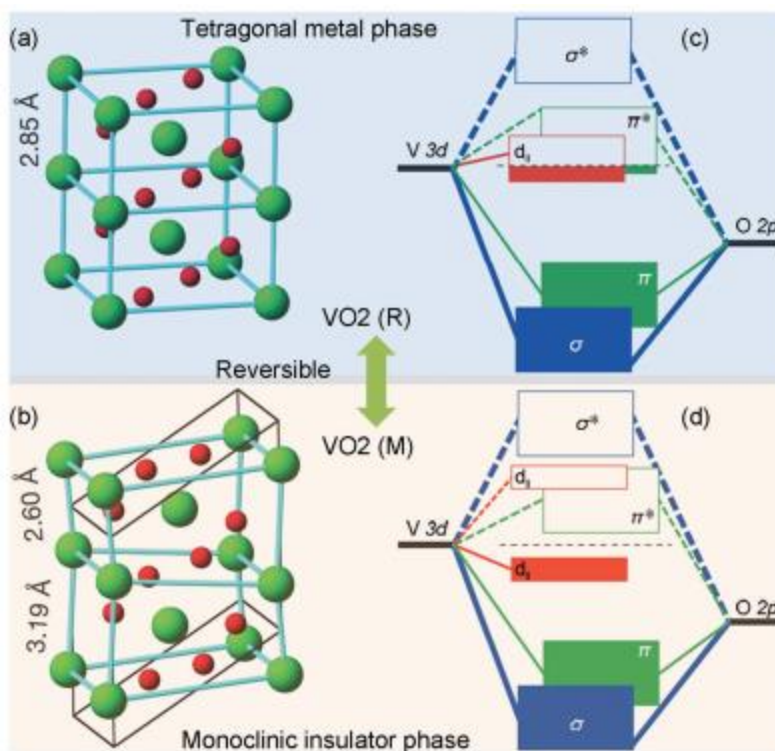
Εικόνα 4: (a) κρυσταλλική δομή του V_2O_5 , (b) το δισδιάστατο επίπεδο ac του V_2O_5 . Το τετραγωνικό πλαίσιο περιγράφει μια μοναδιαία κυψελίδα.

1.2.2 Το διοξείδιο του Βαναδίου (VO_2)

Το διοξείδιο του Βαναδίου χρησιμοποιήθηκε πρώτα το 1959 από τον F. J. Morin. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από την εικόνα 2, το VO_2 μπορεί να σχηματιστεί σε μια στενή περιοχή θερμοκρασιών και ποσοστό οξυγόνου και σε συνδυασμό με άλλες παραμέτρους όπως η πίεση και οι προσμίξεις δύσκολα παίρνουμε στον σχηματισμό μιας φάσης μόνο. Ακόμα παραπάνω από δέκα είδη κρυσταλλικών φάσεων έχουν ανακαλυφθεί όπως η μονοκλινης $VO_2(M)$ και η τετραγωνική ρουτιλίου $VO_2(R)$ που αποτελούν σταθερές φάσεις και άλλες μετασταθείς όπως $VO_2(B)$, $VO_2(A)$, $VO_2(C)$. Όμως από όλες τις κρυσταλλικές φάσεις που μπορούν να προκύψουν μόνο η μονοκλινης-τετραγωνική ρουτιλίου πραγματοποιεί την αλλαγή φάσης από αγωγό σε μονωτή (MIT: metal-to-insulation transformation), με σταθερή κρυσταλλική δομή για θερμοκρασίες μικρότερες των $68^\circ C$ να είναι η μονοκλινης(M), ενώ για υψηλότερες η τετραγωνική δομή ρουτιλίου(R). Εκτός από το VO_2 και άλλες φάσεις όπως η V_2O_3 και V_3O_5 είναι γνωστές για την ικανότητα αλλαγής φάσης από αγωγό σε μονωτή, αλλάζοντας την δομή τους και τις μαγνητικές ή οπτικές ιδιότητες τους, έχοντας όμως υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης.

Στην τετραγωνική δομή ρουτιλίου το κατιόν του Βαναδίου βρίσκεται σε οξείδωση +4, ανήκει στο space group $P4_2/mnm$ και τα άτομα του Βαναδίου βρίσκονται στις ισαπέχουσες θέσεις Wyckoff

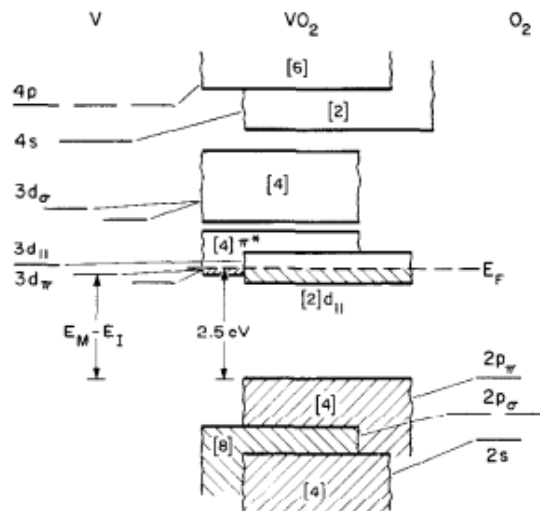
(4f), (0,0,0) και (1/2,1/2,1/2) που καταλαμβάνουν τις γωνίες και τις κεντρικές θέσεις της τετραγωνικής δομής του κρυστάλλου. Κάθε άτομο Βαναδίου περιβάλλεται από ένα οκτάεδρο ατόμων οξυγόνων (έξι O^{2-}) τα οποία βρίσκονται στις θέσεις $\pm(u,u,0)$ και $\pm(1/2+u,1/2-u,1/2)$, σχηματίζοντας κυψελίδα VO_6 . Έχει κρυσταλλικές παραμέτρους μοναδιαίας κυψελίδας $a=b=0.455$ nm, $c=0.286$ nm και όπως φαίνεται από την εικόνα 5(b) η απόσταση ανάμεσα σε γειτονικά V-V άτομα ισούται με 0.285nm. Ακόμα Όταν η θερμοκρασία είναι κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία, η δομή που θα αποκτήσει θα είναι η μονοκλινης με κρυσταλλικές με space group P21/c και παραμέτρους $a=0.575$ nm , $b=0.452$ nm, $c=0.538$ nm και $\beta=122.6^\circ$ όπως φαίνεται στον εικόνα 5(a) . Εξαιτίας του διπλασιασμού των ατόμων του Βαναδίου η απόσταση ανάμεσα σε γειτονικά V^{4+} - V^{4+} άτομα μπορεί να είναι 0.252nm ή 0.319nm σχηματίζοντας αλυσίδα ζιγκ-ζαγκ.



Εικόνα 5: Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής του VO₂ (a) στην μεταλλική και (b) στην ημιαγώγιμη κατάσταση. V: πράσινες μπάλες, O: κόκκινες μπάλες

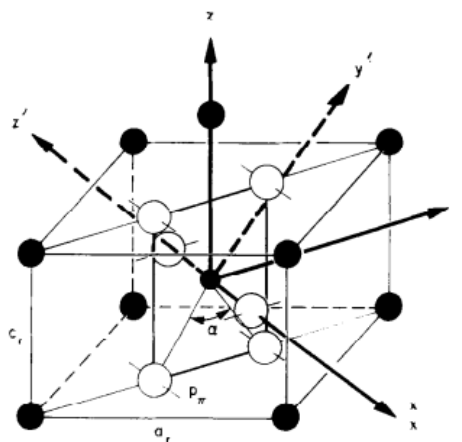
Ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό αποτελούν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του VO₂. Το Βανάδιο με ηλεκτρονιακή κατανομή [Ar],4s², 3d³ και το οξυγόνο με 1s², 2s², 2p⁴ σχηματίζουν το μόριο διοξειδίου του Βαναδίου δίνοντας το Βανάδιο 4 ηλεκτρόνια σε δύο οξυγόνα δημιουργώντας

V^{4+} και O^{2-} με το Οξυγόνο να έχει πλέον συμπληρωμένη και την 2p στοιβάδα ενώ το Βανάδιο να έχει ένα ηλεκτρόνιο στην 3d. Η εικόνα 6 δείχνει στα αριστερά τα ενεργειακά επίπεδα 3d, 4s, 4p του V^{4+} και στα δεξιά τα 2s, 2p του O^{2-} , καθώς επίσης και τον διαχωρισμό των 2p και 3d στοιβάδων.



Εικόνα 6: Ενεργειακές ζώνες του τετραγωνικού VO2.

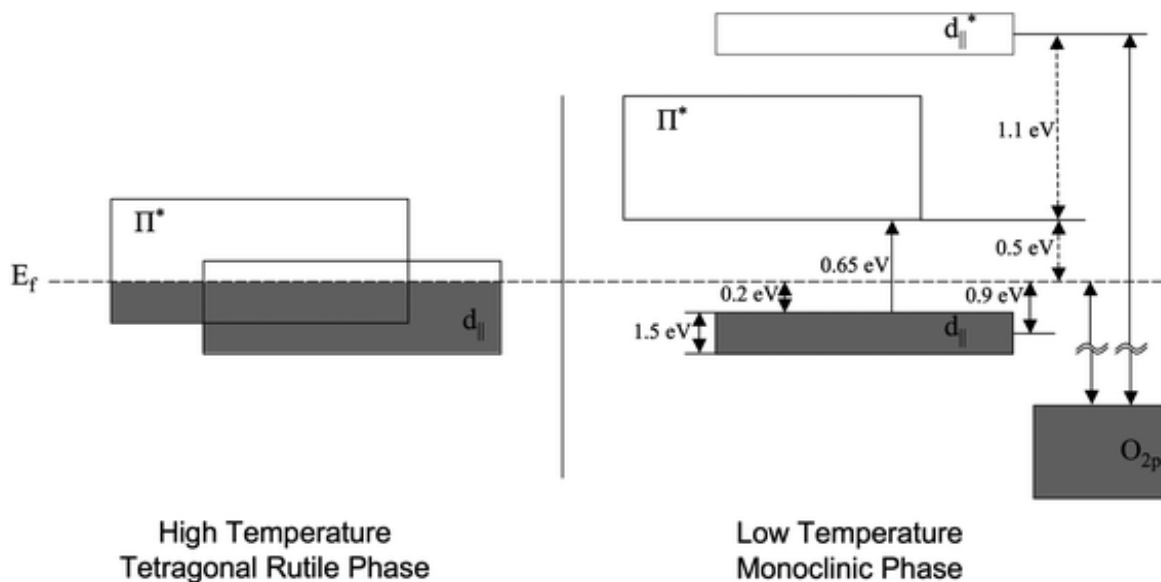
Για την τετραγωνική δομή ρουτιλίου τα κυβικά στοιχεία που δημιουργούν τα έξι γειτονικά άτομα οξυγόνου, χωρίζουν το 3d τροχιακό σε δύο λιγότερο σταθερές καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας τις εκφυλισμένες E_g και σε τρεις πιο σταθερές με χαμηλότερη ενέργεια καταστάσεις T_{2g} . Ακόμα τα δύο E_g τροχιακά χωρίζονται σε δύο d_σ (σ και σ^*) τροχιακά και τα τρία T_{2g} σε τρία τροχιακά, σε δύο d_π (π και π^* , το οποίο μπλέκεται με το ανιόν p_π) και στο $d_{||}$ (που ευθυγραμμίζεται με τον άξονα c), (Από την τετραγωνική δομή ρουτιλίου κάθε ανιόν έχει τρία ομοεπίπεδα γειτονικά κατιόντα με το p_π τροχιακά κάθετο σε αυτό το επίπεδο εικόνα 7).



Εικόνα 7: Τετραγωνική δομή ρουτιλίου με τους άσπρους κύκλους να αναπαριστούν O με προσανατολισμό p_π και τους μαύρους V.

Το οξυγόνο έχει τα ηλεκτρόνια σθένους του στο 2p τροχιακό με αποτέλεσμα να μην επηρεάζουν σημαντικά την αγωγιμότητα του μορίου. Αντίθετα από τις ενεργειακές ζώνες του Βαναδίου το ένα ηλεκτρόνιο που έχει απομένει στο 3d τροχιακό θα προτιμήσει να βρεθεί στην ζώνη $d_{||}$ η οποία αποτελεί και την χαμηλότερη ζώνη και προσδίδει τη μεταλλική συμπεριφορά.

Η αλλαγή από την μεταλλική στην ημιαγώγιμη κατάσταση απαιτεί δύο αλλαγές στην δομή των ζωνών, την ανύψωση της π^* ζώνης πάνω από την ενέργεια Fermi αφήνοντας την $d_{||}$ με τα μισά ηλεκτρόνια και τον διαχωρισμό της $d_{||}$ σε $d_{||}$ και $d_{||}^*$, όπως φαίνεται στην εικόνα 8. Για να ανέβει ενεργειακά η π^* απαιτείται η αποσταθεροποίηση της, με κρυσταλλογραφική παραμόρφωση που θα αυξήσει το χάσμα ανάμεσα στην π και π^* ζώνη, ή η σταθεροποίηση τουλάχιστον της μισής $d_{||}$, με κρυσταλλογραφική παραμόρφωση διπλασιάζοντας την μοναδιαία κυψελίδα ή και τα δύο. Έτσι έχουμε ως αποτέλεσμα την μετατροπή σε μονοκλινή δομή. Από την ενεργειακή μετατόπιση των ζωνών η μόνη πλέον κατειλημμένη ζώνη είναι η $d_{||}^*$, με ενεργειακό χάσμα 0,7eV και μονωτική συμπεριφορά.



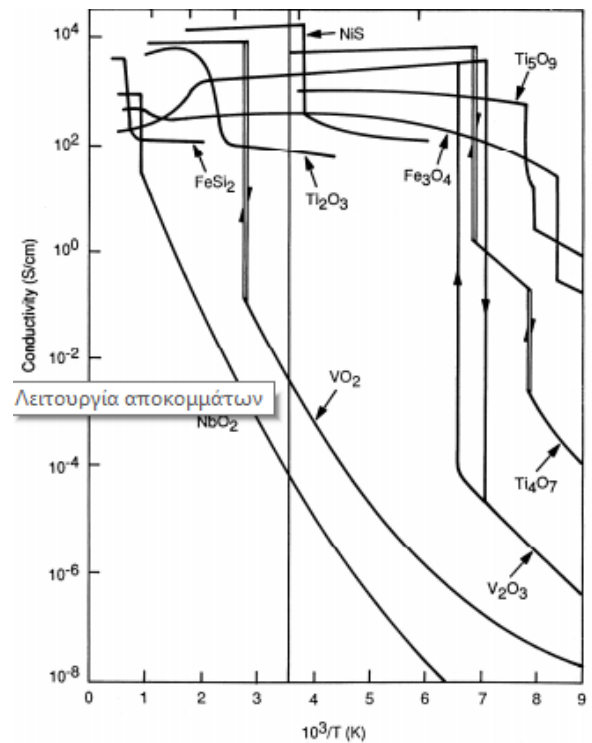
Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακών ζωνών του VO₂.

Το VO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή μπαταριών, ως υπερπυκνωτής και ως θερμοχρωμικό υλικό. Ειδικότερα για το τελευταίο στην μεταλλική κατάσταση απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία ενώ την διαδίδει στην ημιαγώγιμη, ρυθμίζοντας έτσι την θερμοκρασία σε έναν χώρο μπλοκάροντας την σε $T > T_c$ και επιτρέποντας την να περάσει μέσα από αυτό για $T < T_c$. Αυτό που συμβαίνει για πολλά οξειδία μετάλλων είναι η μεταβολή της ειδικής αγωγιμότητας με την θερμοκρασία όπως φαίνεται στην εικόνα 9.

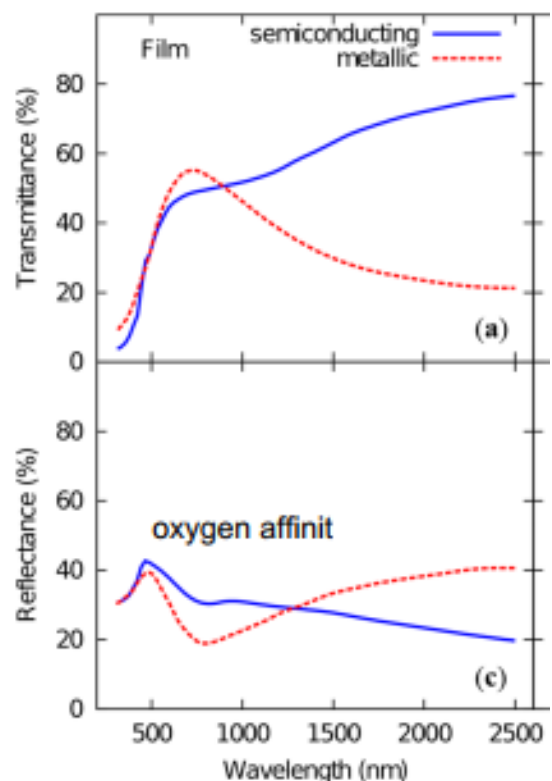
Για θερμοκρασίες μικρότερες της κρίσιμης, όπως έχουμε αναφέρει ήδη το VO₂ είναι μονωτής σε μονοκλινή φάση με την θέση των ιόντων του Βαναδίων να ευθύνονται για την θέση των ηλεκτρονίων σθένους. Αν αυξήσουμε την θερμοκρασία πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία, θα πραγματοποιηθεί ραγδαία αύξηση της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας μαζί με χαλάρωση του πλέγματος σε δομή ρουτιλίου. Τα μέταλλα χαρακτηρίζονται από χαμηλή ειδική αντίσταση (10^{-2} έως $10^{-6} \Omega \text{ cm}$) σε θερμοκρασία δωματίου και καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η ειδική αντίσταση αυξάνεται γραμμικά. Ημιαγωγοί και μονωτές έχουν υψηλότερη αντίσταση (10^3 έως $10^{17} \Omega \text{ cm}$) σε θερμοκρασία δωματίου με την ειδική αντίσταση να μειώνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Στην εικόνα 4 παρουσιάζονται οι πιο σημαντικές οπτικές του ιδιότητες και αφορούν ένα

λεπτό υμένιο VO₂. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε,



Εικόνα 9: Ειδική αγωγιμότητα συναρτήσει του αντίστροφου της θερμοκρασίας

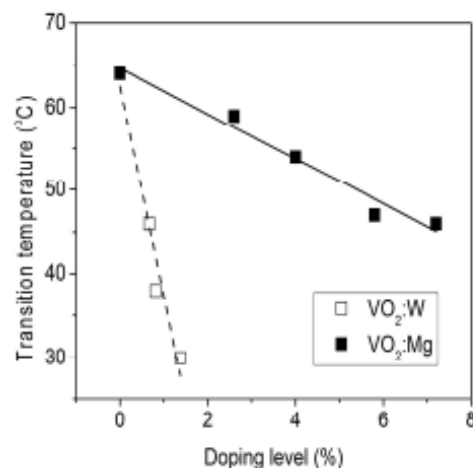


Εικόνα 10: (α) διάδοση του ακτινοβολίας, (β) αντανάκλαση της ακτινοβολίας για ένα υμένιο με πάχος 50nm

η διάδοση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι πολύ μεγαλύτερη στην ημιαγώγιμη κατάσταση για θερμοκρασίες μικρότερες τις κρίσιμης απ'ότι στην μεταλλική για θερμοκρασίες μεγαλύτερες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η συνολική ενέργεια που περνάει για μικρές θερμοκρασίες να είναι μεγαλύτερη από αυτή για μεγάλες και άρα έχουμε πετύχει το θερμοχρωμικό υλικό που επιθυμούμαι. Τέλος όπως ήταν αναμενόμενο η ανακλαστικότητα αυξάνεται μονοτονικά για μεγαλύτερα μήκη κύματος και θερμοκρασίες παραπάνω της κρίσιμης.

1.3 Τρόποι ενίσχυσης οπτικών ιδιοτήτων

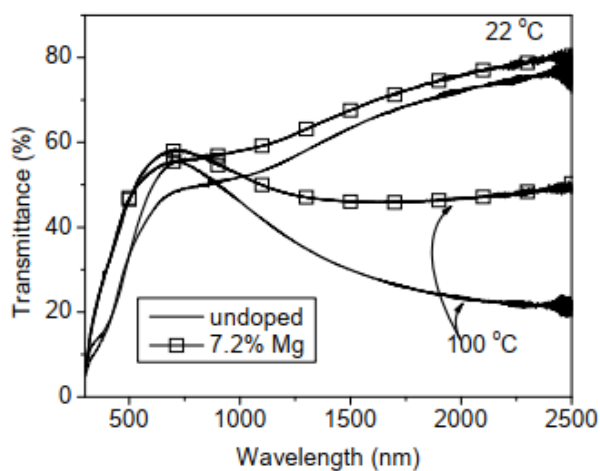
Η θερμοκρασία μετάβασης στους 68°C απέχει αρκετά από την θερμοκρασία δωματίου, η φωτεινή διαπερατότητα $T_{lum}=40\%$ και η απόδοση της ηλιακής διαπερατότητας $\Delta T_{sol}<10\%$ είναι κάποια από τα προβλήματα που η επιστημονική κοινότητα αντιμετωπίζει και η χρήση διοξειδίου του Βαναδίου δεν έχει ακόμα εφαρμοστεί. Αποδεκτές τιμές για την εφαρμογή του θα ήταν η $\tau_c \sim 25^{\circ}\text{C}$, η $T_{lum}>60\%$ και η ΔT_{sol} πολύ παραπάνω του 10% . Είναι γνωστό ότι η εισαγωγή άλλων στοιχείων όπως αυτή του Βολφραμίου (W) και του Μαγνησίου (Mg) ρίχνουν την τ_c και μειώνουν την T_c . Η εικόνα 11 δείχνει πως η τ_c μειώνεται ανάλογα με το ποσοστό των πρόσθετων ατόμων, και πως τελικά πετυχαίνουμε να έχουμε θερμοκρασία μετάβασης πολύ κοντά σε αυτή του δωματίου. Όπως είδαμε στην εικόνα 10 η μεγαλύτερη απορρόφηση συμβαίνει για μήκος κύματος $0,5-0,6\mu\text{m}$ το οποίο σχετίζεται με το μικρό ενεργειακό χάσμα. Αν μπορούσαμε να μειώσουμε την απορρόφηση του ορατού, θα αυξήσουμε την διαπερατότητα του. Πρακτική λύση αυτό το πρόβλημα βρίσκει με την αντικατάσταση κάποιων Βαναδίων με Μαγνήσια και άρα την αύξηση του ενεργειακού χάσματος, όπως φαίνεται στην εικόνα 12. Εκτός από Μαγνήσιο μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα μέταλλα όπως Ψευδάργυρος (Zn) και Τέρβιο (Tb) και επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι είναι σημαντικό το μέγεθος των σωματιδίων να μην ξεπερνάει τα 20nm για να αποφύγουμε την σκέδαση της οπτικής ακτινοβολίας.



Εικόνα 11: Η θερμοκρασία μετάβασης από την ημιαγώγιμη στην μεταλλική κατάσταση συναρτήσει του W και του Mg

Το Βολφράμιο θεωρείται ένα από τα πιο αποτελεσματικά στοιχεία προσμίξεων για ελάττωση της τ_c κατά 40°C περίπου. Ο μηχανισμός πίσω από αυτό το αποτέλεσμα έχει ως εξής:

όταν άτομα Βολφραμίου εισέρθουν στο πλέγμα του VO₂, συμβαίνει η αντίδραση $2V^{4+} + W^{4+} = 2V^{3+} + W^{6+}$. Για να παραμείνει σταθερό το συνολικό φορτίο, σχηματίζονται καινούργια ζευγάρια $V^{3+}-V^{4+}$ και $V^{3+}-W^{6+}$. Αυτά τα ζεύγη δημιουργούν ομοιοπολικό δεσμό μοιράζοντας το πρώτο ένα ηλεκτρόνιο και το δεύτερο δύο ηλεκτρόνια. Η έλλειψη του απευθείας δεσμού $V^{4+}-V^{4+}$ μειώνει το ενεργειακό χάσμα και την κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης. Στην εικόνα 13 παρουσιάζεται μια σειρά προσμίξεων με τις αντίστοιχες οπτικές μετρήσεις.



Εικόνα 12: Φάσμα διάδοσης ενός υμενίου πάχους 50nm με και χωρίς προσθήκη δοτών Mg για $T > T_c$ και $T < T_c$.

Dopant	Limit	Effect on τ_c	Effect on T_{lum}	Effect on ΔT_{sol}	Buffer layer	AR coating	Effect on T_{lum}	Effect on ΔT_{sol}
Eu ³⁺	4 at%	↓6.5 °C/at%	↑	↑	—	ZrO ₂	↑18.2%	—
Mg ²⁺	7 at%	↓3 °C/at%	↑	↑	—	Al _x O _y	—	—
W ⁶⁺	2.5 at%	↓23 °C/at%	↓	↓	TiO ₂	TiO ₂	↓2.9%	↑1.6%
F ⁻	2.1 at%	↓20 °C/at%	N.A.	N.A.			↑16.9%	↑1.5%
Mo ⁶⁺	2.5 at%	↓12 °C/at%	↑	↓			↑3.2%	↑5.4%
Nb ⁵⁺	4 at%	↓8 °C/at%	↓	↓			↑0.6%	↑3.9%
p ³⁻	1 at%	↓13 °C/at%	N.A.	N.A.			↑24.9%	↓1%
Fe ³⁺	1.4 at%	↓6 °C/at%	N.A.	N.A.				
Sb ³⁺	7 at%	↓1 °C/at%	↑	N.A.	SiN _x	SiN _x	Highest ↑6.65%	Highest ↑3.4%
Zr ⁴⁺	11 at%	N.A.	↑	↑	WO ₃	WO ₃	↑17.4%	↓1.8%

Εικόνα 14: Επιπτώσεις προσμίξεων στις οπτικές ιδιότητες του VO₂.

Εικόνα 13: Επιπτώσεις στις οπτικές ιδιότητες του VO₂ με χρήση ανακλαστικών επιστρώσεων και buffer layer.

Ένας άλλος τρόπος ενίσχυσης της οπτικής διαπερατότητας είναι η δημιουργία πολυεπίπεδων δομών. Η χρήση στρώμα απομόνωσης (buffer layer) βοηθάει οι προσμίξεις του υποστρώματος (για παράδειγμα ιόντα Νατρίου από γυαλιά Νατρίου-Ασβεστίου) να μην διαχυθούν στο διοξείδιο του Βαναδίου κατά την εναπόθεση, ακόμα χρησιμοποιείται σαν βάση για επιταξιακή ανάπτυξη υμενίων VO₂, όπως επίσης και ως λεπτή επίστρωση που διευκολύνει την κρυστάλλωση του VO₂ κάτω από δύσκολες συνθήκες όπως η εναπόθεση υπό χαμηλή θερμοκρασία. Τέτοια υλικά είναι τα SiN_x, ZnO, Cr₂O₃, TiO₂ και SnO₂ και έχουν βελτιώσει την ηλιακή διαπερατότητα κατά 4.4% και την φωτεινή διαπερατότητα 9.6%. Παρά την ευρεία χρήση τους, ο βασικότερος λόγος εναπόθεσης τους είναι δημιουργία υψηλής ποιότητας λεπτών υμενίων VO₂ διότι το πάνω επίπεδο των επιστρώσεων παραμένει να είναι το VO₂. Η εναπόθεση ανακλαστικών επιστρώσεων από οξείδια μετάλλων όπως τα ZrO₂, SiN_x, TiO₂, WO₃ βελτιώνουν τις οπτικές ιδιότητες του υμενίου και μειώνουν την αλληλεπίδραση με το O₂ της ατμόσφαιρας αποτρέποντας την οξείδωση σε V₂O₅. Όπως μπορούμε να στην παρακάτω εικόνα 14 η αύξηση της μίας παραμέτρου συχνά συναντάται με μείωση της άλλης. Είναι σημαντικό στις επόμενες μελέτες να κατανοήσουν την συσχέτιση ώστε να πετύχουν ισορροπία και στις δύο παραμέτρους.

1.4 Μέθοδοι Σύνθεσης-Εναπόθεσης του VO₂

Η σύνθεση νανοσωματιδίων VO₂ μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο. Ακόμα η διαδικασία μπορεί να αποτελείται από ένα ή και περισσότερα βήματα και η διαφορετικές συνθήκες επηρεάζουν τη μορφολογία και τη δομή του τελικού προϊόντα οποία έχουν επίδραση στα χαρακτηριστικά της φάσης μετάβασης.

Ανάλογα με το μέσο αντίδρασης, οι μέθοδοι ανάπτυξης του διοξειδίου του Βαναδίου χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, στις μεθόδους που βασίζονται στην αέρια εναπόθεση (gas-based deposition) και σε αυτές που βασίζονται στη χρήση διαλυμάτων (solution-based deposition). Οι συνθήκες σύνθεσης που θα επιλέξουμε με την κάθε κατηγορία επηρεάζει την μορφολογία και την δομή του τελικού προϊόντος το οποίο έχει αντίκτυπο στα χαρακτηριστικά της φάσης μετάβασης. Παρακάτω θα επικεντρωθούμε στην ανάπτυξη με χρήση διαλυμάτων.

1.4.1 Ανάπτυξη VO₂ μέσω διαλυμάτων

Η σύνθεση VO₂ που βασισμένη σε διαλύματα είναι μια οικονομική λύση που δεν απαιτεί ακριβό εξοπλισμό, προσφέρει ακριβή αποτελέσματα και ευελιξία, όμως για την παραγωγή του τελικού προϊόντος απαιτούνται αρκετά βήματα και δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα. Χωρίζεται στις εξής μεθόδους: υγρής γέλης (sol-gel), υδροθερμική (hydrothermal), ηλεκτροχημική (electrochemical) και αυτή με τη βοήθεια των πολυμερών (polymer-assisted).

- Υγρή Γέλη (sol-gel)

Η διαδικασία της υγρής γέλης είναι μια τυπική τεχνική υγρής-χημείας που χρησιμοποιείται για την σύνθεση υλικών, έχοντας στο αρχικό διάλυμα κολλοειδή πρόδρομη ουσία. Εξαιτίας της ικανότητας να επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο των χημικών συστατικών που προστίθενται, ακόμα και για μικρές ποσότητες, αυτή η μέθοδος μας δίνει την δυνατότητα να συνθέσουμε VO₂ υμένα με προσμείξεις άλλων υλικών, κάνοντας την ευθέως γνωστή. Η βασική ιδέα είναι η δημιουργία ενός δικτύου οξειδίων από μια αντίδραση πολυμερισμού με την διάλυση της πρόδρομης ουσίας σε ένα υγρό μέσο. Τα πρώτα χρόνια χρησιμοποιούσαν το VO(OC₃H₇)₃ ως πρόδρομη ουσία, όμως πλέον συνηθίζεται να χρησιμοποιείται κάποιο τετρασθενές αλκοξείδιο του βαναδίου όπως το τετραβουτοξείδιο του βαναδίου χωρίς όμως μεγάλη επιτυχία καθώς κοστίζει αρκετά και απαιτείται υψηλή θερμοκρασία ανόπτησης σε αδρανή ατμόσφαιρα. Η εναπόθεση τους πάνω σε επιφάνεια πραγματοποιείται με την μέθοδο dip-coating ή spin-coating.

- Υδροθερμική (hydrothermal)

Η υδροθερμική σύνθεση αποτελεί άλλη μια κοινή διαδικασία σύνθεσης νανοδομών καθώς επιτρέπει την δημιουργία μοναδικών μορφολογιών σε νανοκλίμακα. Σε αντίθεση με άλλες μεθόδους που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες για αντιδράσεις στερεάς κατάστασης, τώρα χρησιμοποιούμε υγρά διαλύματα σε χαμηλές θερμοκρασίες κάνοντας την ευαίσθητη σε διάφορες παραμέτρους κατά την σύνθεση όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση, η πίεση και τα αναγωγικά μέσα. Αυτοί οι παράμετροι επηρεάζουν την μορφολογία και την φάση των υλικών και συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί ότι για το VO₂ το pH αλλάζει την μορφολογία ενώ η πίεση την φάση. Η τυπική διαδικασία που γίνεται για αυτή τη μέθοδο περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα. Αρχικά η πηγή Βαναδίου αντιδρά με το αναγωγικό μέσο, κάποιο οργανικό οξύ, σε χαμηλή θερμοκρασία. Από αυτή την υδροθερμική σύνθεση ο σχηματισμός μη καθαρών φάσεων VO₂(A) και VO₂(B), που δεν

εμφανίζει θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά, είναι αναπόφευκτη και έτσι πολλές έρευνες έχουν εστιάσει στην παραγωγή καθαρής VO₂ (M/R) φάσης. Έχουν γίνει προσπάθειες αυξάνοντας τον χρόνο και την θερμοκρασία αντίδρασης όπως επίσης και ρυθμίζοντας το pH, προσθέτοντας θειικό οξύ, ή ακόμα προσθέτοντας δότες στο αρχικό διάλυμα. Καμία από αυτές τις προσπάθειες δεν έχει καταφέρει το επιθυμητό αποτέλεσμα. Μια άλλη μέθοδος έχει γίνει ευρέως γνωστή, η μετατροπή της πρόδρομης ουσίας (V₂O₅, ένυδρο VO₂, μετασταθή VO₂), όταν βρίσκεται σε στερεή κατάσταση, σε VO₂ επιθυμητής μορφολογίας και ονομάζεται θερμική ανόπτηση (annealing). Ανακαλύφθηκε από τους Valmalette και Gavarrì το 1998 θερμαίνοντας τα δείγματα σε θερμοκρασίες 400-600° C υπό ροή Αργού. Παρατήρησαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό σκόνης VO₂(B) μετασχηματίστηκε σε VO₂(R) σε την εξής μεθοδολογία: 1) διαταράσσοντας τις VO₆ οκταεδρικές δομές σε VO₂(B) στους 390-430° C και 2) με την διευθέτηση εκ νέου των VO₆ οκταεδρικών δομών σε VO₂(R) στους 430-470° C. Τα σωματίδια που τελικά σχηματίζονται έχουν μοναδική μορφολογία και που δύσκολα πετυχαίνεται με μεθόδους απευθείας ανάπτυξης χάρη αφθονία μορφών του VO₂(B). Επίσης την μορφολογία του VO₂ την επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό οι αναλογίες της πηγής Βαναδίου με του αγωγικού παράγοντα. Ως πρόδρομη ουσία Βαναδίου χρησιμοποιείται πολύ συχνά το πεντοξείδιο του Βαναδίου (V₂O₅), όπως επίσης και τα VOSO₄, NH₄VO₃, ενώ ως αναγωγικό μέσο το οξαλικό οξύ (C₂H₂O₄). Έχοντας συνθέσει το VO₂ η εναπόθεση του πάνω σε μια επιφάνεια μπορεί να γίνει με την αναμείξεις του με κάποιο διαλύτη (π.χ. πολυμερή) που δεν χρειάζεται υψηλή θερμοκρασία για τον σχηματισμό υμένων. Στην εικόνα 15 παρουσιάζονται οι διαφορετικές συνθήκες θερμικής ανόπτησης για μετασταθής φάσης VO₂, ένυδρο VO₂ και πηγές Βαναδίου κατά την υδροθερμική σύνθεση για τον τελικό σχηματισμό τετραγωνικής δομής ρουτιλίου.

Precursor	Annealing temperature for the transformation to rutile phase (°C)	Annealing time (min)	Atmosphere
VO ₂ (B) ^{44,45,49}	450–550	60–180	Inert gas/vacuum
VO ₂ (A) ^{48,50}	400–700	60–180	Inert gas/vacuum
VO ₂ (D) ^{51,52}	300–450	60–180	Inert gas/vacuum
VO ₂ (P) ⁵³	400	1	Inert gas
VO ₂ ·H ₂ O ⁵⁴	620	1440	Inert gas
V ₂ O _{5-δ} ⁵⁵	500	60	5% H ₂ :95% N ₂
V ₂ O ₅ ^{56,57}	450–480	18–720	10% H ₂ :90% Ar/vacuum
V ⁵⁸	450	10	Low pressure O ₂
Hydric VO ₂ (P) ⁵⁹	250–600	180	Inert gas
VO ₂ H _x (0 < x < 1) ³⁸	260–350	10–25	Air/inert gas

Εικόνα 15: Συνθήκες θερμικής ανόπτησης για μετασταθής φάσης VO₂, ένυδρο VO₂ και πηγές Βαναδίου κατά την υδροθερμική σύνθεση για τον τελικό σχηματισμό τετραγωνικής δομής ρουτιλίου.

- Ηλεκτροχημική (electrochemical)

Η εναπόθεση διοξειδίου του Βαναδίου με τη βοήθεια πολυμερών μας προσφέρει πολυκρυσταλλικές δομές υψηλής ποιότητας, χωρίς να απαιτείται ο ακριβός εξοπλισμός της μεθόδου της υγρής γέλης. Η τεχνική που ακολουθείτε περιλαμβάνει τον συνδυασμό ενός μεταλλικού ιόντος, ενός πολυμερή και ενός αναγωγικού μέσου εξασφαλίζοντας ομοιογενή κατανομή των μεταλλικών ιόντων και τον σχηματισμό ομογενούς υμενίου. Πιο συγκεκριμένα τα στοιχεία που αναφέρθηκαν παραπάνω δημιουργούν ένα διάλυμα που εναποτίθεται σε μια επιφάνεια με την μέθοδο dip-coating ή spin-coating. Το πιο κοινό πολυμερές είναι το PVP-Poly(vinylpyrrolidone) και το PEG-poly(ethylene glycol).

- με τη βοήθεια των πολυμερών (polymer-assisted)

Η ηλεκτροχημική διαδικασία μπορεί να αναπτύξει λεπτά υμένια σε υποστρώματα με περίπλοκη γεωμετρία. Σύμφωνα με έρευνα μπορεί να αναπτυχθούν νανοδομές διοξειδίου του Βαναδίου χρησιμοποιώντας καθοδική εναπόθεση από ένα διάλυμα VO_2 με νερό. Η εναπόθεση γίνεται με ανόπτηση στους 520°C για μικρό χρονικό διάστημα σε περιβάλλον αζώτου παίρνουμε κρυσταλλοποίηση του νανοκρυσταλλικού VO_2 υμενίου. Πιο απλή διαδικασία αποτελεί η ηλεκτροεναπόθεση που βασίζεται στην αναγωγή του V^{5+} : υγρό διάλυμα που περιέχει πεντοξείδιο του Βαναδίου και αμμωνία (NaOH) αντιδρά με τριαιθανολαμίνη. Στη συνέχεια ψήνεται στους 400°C για μικρό χρονικό διάστημα.

1.4.2 Ανάπτυξη VO_2 με αέρια εναπόθεση

Η συγκεκριμένη τεχνική χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, αυτή με την χρήση χημικών ατμών (Chemical Vapor Deposition-CVD) και φυσικών ατμών (Physical Vapor Deposition-PVD). Από αυτές η CVD αποτελεί πιο οικονομική και εύκολη λύση για την σύνθεση υμενίου με χημικές αντιδράσεις. Ανάλογα με το πρόδρομο διάλυμα που χρησιμοποιείται χωρίζεται σε MOCVD-metal organic chemical vapor deposition, σε AACVD-aerosol assisted chemical vapor deposition και σε APCVD-atmospheric pressure chemical vapor deposition. Η PVD περιλαμβάνει συνήθως τέσσερα βήματα, εξάχνωση-μεταφορά-αντίδραση-εναπόθεση κάνοντας την χρονοβόρα, όμως είναι ικανή να συνθέσει υπέρλεπτα υμένια σε χαμηλή θερμοκρασία και υμένια πολλών στρωμάτων. Τα υλικά που θέλουμε να εναποθέσουμε είναι τις περισσότερες φορές μέταλλα

στερεής κατάστασης τα οποία βομβαρδίζονται από πηγή υψηλής ενέργειας (δέσμη ηλεκτρονίων ή ιόντων) κάτω από μειωμένη πίεση.

Η εικόνα 16 παρουσιάζει συνοπτικά τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά, που έχουμε ήδη αναφέρει παραπάνω, για την σύνθεση και την εναπόθεση του VO₂. Την θερμοκρασία που απαιτείται για τον σχηματισμό διοξειδίου του Βαναδίου και τα πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα της κάθε διαδικασίας.

Methods	T (°C)	Advantages	Disadvantages
CVD	APCVD	450, 550	<ul style="list-style-type: none"> • Complex equipment • Difficult to achieve controllable stoichiometry
	AA/APCVD	500–600	
	EACVD	530	
PVD	ICMS	400–600	<ul style="list-style-type: none"> • Reduced pressure or vacuum • Expensive equipment • Lower growth rate
	Pulsed-DC MS	450	
	HiPIMS	300	
	PLD	550	
	Electron Beam Evaporation	500	
	Atomic Layer Deposition	150	
	OAD	550	
Sol-gel	400–600	<ul style="list-style-type: none"> • Fine controlling of chemical compositions • Low cost • Feasible for metal doping • Complete coverage of the substrate • Even thickness 	<ul style="list-style-type: none"> • Specific precursors required • Not easy with very large areas of glass
Hydrothermal	180–280	<ul style="list-style-type: none"> • Unique morphology and structure control • Low temperature • Cost effective 	<ul style="list-style-type: none"> • Ununiformed • Low purity • Multiple steps
PAD	400–600	<ul style="list-style-type: none"> • Easy and inexpensive process • Homogeneous distribution of metal ions • Uniform metal oxide films 	<ul style="list-style-type: none"> • Not easy with very large areas of glass
Electrochemical method	400–550	<ul style="list-style-type: none"> • Conducting substrate with complex geometries • Helpful for device fabrication 	

Εικόνα 16: Σύνοψη των σημαντικότερων χαρακτηριστικών για την σύνθεση VO₂.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Πειραματική Διαδικασία

2.1 Αντιδραστήρια

Το VO₂ παρασκευάστηκε μέσω της υδροθερμικής διαδικασίας, χρησιμοποιώντας για πηγή βαναδίου στερεό V₂O₅ και μια σειρά από αναγωγικούς παράγοντες που παρουσιάζονται στον πίνακα 1, μαζί με τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά τους. Για τη σειρά δειγμάτων που προσθέσαμε δότες χρησιμοποιήσαμε Βολφραμικό οξύ (H₂WO₄). Για τη διασπορά της σκόνης VO₂ χρησιμοποιήσαμε ποικίλοι διαλύτες και πολυμερή σε συνδυασμούς που θα αναλυθούν παρακάτω. Polydimethylsiloxane (PDMS) (ELASTOSIL E43) από την εταιρία Wacker , Polyvinylpyrrolidone (PVP) Mw 40000, Triton X-100 Cmc: 0,2-0,9 mM, Polyvinyl butyral (PVB) , Polyacrylonitrile (PAN) Mw 150000, Terpeneol το οποίο είναι μείγμα τριών ισομερών από την εταιρία Sigma-Aldrich, Propylene Glycol, 1,2-Propanediol (PG) καθαρότητας 99%, από την εταιρία MERCK, 3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilane (Silane coupling agent) καθαρότητας 97% από την εταιρία alfa aesar, Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) από την εταιρία Serva, Ethyl Cellulose (EC) με 5% toluene και ethOH από την εταιρία TCI και Dimethylformamide (DMF) που προμηθευτήκαμε από το εργαστήριο του Καθ. Αναστασιάδη Σ. και της Δρ. Χρυσσοπούλου Κ. στο IESL-FORTH..

Πίνακας 1.

ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ (g/mol)	ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ	ΕΤΑΙΡΙΑ	
ΠΗΓΗ ΒΑΝΑΔΙΟΥ	vanadium (V) oxide	V ₂ O ₅	181.88	98%	Sigma-Aldrich
ΑΝΑΓΩΓΙΚΟΙ	Acetic acid	CH ₃ COOH	60.05	>99.8%	Fluka

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ	Glycolic acid	C ₂ H ₄ O ₃	76.05	99%	Sigma-Aldrich	
	Oxalic acid	C ₂ H ₂ O ₄	126.07	≥99%	Sigma-Aldrich	
	Succinic acid	C ₄ H ₆ O ₄	118.09	≥99%	Sigma-Aldrich	
	Citric acid	C ₆ H ₈ O ₇	210.14	N/A	Sigma-Aldrich	
	Stearic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	248.48	95%	Sigma-Aldrich	
	Terephthalic acid	C ₈ H ₆ O ₄	166.13	98%	Sigma-Aldrich	
	Ethylenediaminetetraacetic acid - EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	292.30	N/A	Serva	
	2,2'-(Ethylenedithio)diacetic acid - EDDA	C ₆ H ₁₀ O ₄ S ₂	210.27	≥97%	Sigma-Aldrich	
	L-Ascorbic acid	C ₆ H ₈ O ₆	176.12	99.7-100.5%	Sigma-Aldrich	
	Tartaric acid	C ₄ H ₆ O ₆	150.09	≥99%	Fisher Chemical	
	ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ	Tungstic acid	H ₂ WO ₄	249,87	≥99%	Fluka

2.2 Πειραματική διαδικασία σύνθεσης

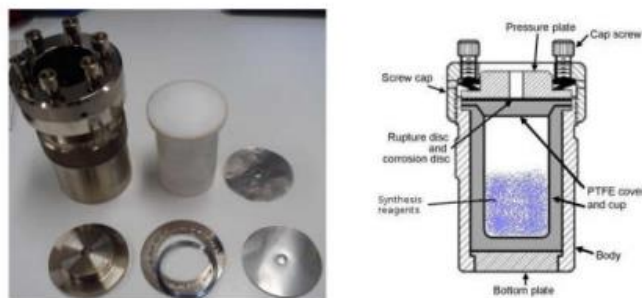
2.2.1 Υδροθερμική Σύνθεση VO₂

Η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε για την σύνθεση του VO₂ περιλαμβάνει τα εξής βήματα. Αρχικά ορισμένη ποσότητα πεντοξειδίου του Βαναδίου (0.365 g) και συγκεκριμένη ποσότητα από κάποιο αναγωγικό παράγοντα μαζί με 40mL απιονισμένου νερού αναδεύονται για 15-

20 min, ώσπου το πορτοκαλί χρώμα του διαλύματος να γίνει τελικά λαδί. Η ποσότητα από το εκάστοτε αναγωγικό παράγοντα προκύπτει από τον 1:4 γραμμομοριακό λόγο V_2O_5 προς το αναγωγικό μέσο. Συγκεκριμένα για $m_{V_2O_5}=0.365g$ και $Mr=181.88g/mol$ τα mol της πηγής Βαναδίου είναι $n=0.002mol$. Για την αναλογία που επιθυμούμαι (1:4) η μάζα του αναγωγικού παράγοντα που θα πρέπει να προσθέσουμε δίνεται από τον τύπο:

$$m_{acid} = n_{V_2O_5} \cdot 4 \cdot Mr_{acid} = 0.008 \cdot Mr_{acid}.$$

Στη συνέχεια αν το τελικό VO_2 που θέλουμε να συνθέσουμε επιθυμούμαι να περιέχει προσμίξεις, προσθέτουμε την ανάλογη ποσότητα Βολφραμικού οξέος και ανακατεύουμε για άλλα 20min, όπου το τελικό διάλυμα έχει πράσινο-καφέ. Οι αναλογίες που χρησιμοποιήσαμε: 1%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% κατά mol V_2O_5 προς το H_2WO_4 και με όμοιο τρόπο όπως αναγράφεται παραπάνω η μάζα που πρέπει να προσθέσουμε στην κάθε περίπτωση υπολογίζεται $m_{H_2WO_4} = n_{V_2O_5} \cdot x\% \cdot Mr_{H_2WO_4} = 0.49974 \cdot x\%$. Παρατήρηση, όσο αυξάνεται η ποσότητα H_2WO_4 , το χρώμα του διαλύματος γίνεται λίγο πιο άσπρο. Στον πίνακα 2 αναγράφονται οι ποσότητες των στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν. Μια ακόμα σημαντική παρατήρηση, αν ο αναγωγικός παράγοντας που χρησιμοποιήθηκε δεν είναι στερεός αλλά διάλυμα, τα ml που αντιστοιχούν από την αναλογία 1:4 αφαιρούνται από τον όγκο απιονισμένου νερού, ώστε ο τελικός όγκος να παραμένει ίδιος. Έπειτα το πρόδρομο διάλυμα μεταφέρετε σε αυτόκλειστο Parr Teflon 4748 χωρητικότητας 125 ml από ανοξείδωτο χάλυβα και στη συνέχεια σε φούρνο στου $220^\circ C$ για 12 ώρες. Όταν τελειώσει η υδροθερμική διαδικασία, το αυτόκλειστο Parr Teflon ψύχεται φυσικά σε θερμοκρασία δωματίου και το προϊόν έχει συνήθως σκούρο μπλε χρώμα. Τα στερεά κομμάτια χωρίζονται από το διάλυμα μέσω φυγοκέντρισης για 40min στις 4000RPM/RCF, σε ένα Hettich ZENTRIFUGEN ROTOFIX 32 A και το ίζημα στη συνέχεια υπέστη ξήρανση στους $80^\circ C$ για 4 ώρες υπό δυναμικό κενό. Τέλος για να πάρουμε το VO_2 στην φάση τετραγωνική ρουτιλίου, πρέπει να υποστεί θερμική ανόπτηση στους $700^\circ C$ για 2 ώρες, υπό σταθερή ροή Αζώτου με ρυθμό θέρμανσης $5^\circ C/min$ και ροή 3ml/min.



Εικόνα 17: Φωτογραφία του αυτόκλειστου Parr Teflon 4748

Πίνακας 2.

ΟΥΣΙΕΣ	ΜΑΖΑ/ΟΓΚΟ
Acetic acid	8 ml
Glycolic acid	0.608 g
Oxalic acid	1.015 g
Succinic acid	0.944 g
Citric acid	1.680 g
Stearic acid	2.275 g
Terephthalic acid	1.333 g
Ethylenediaminetetraacetic acid - EDTA	2.346 g
2,2'-(Ethylenedithio)diacetic acid - EDDA	1.687 g
L-Ascorbic acid	1.413 g
Tartaric acid	1.204 g
Tungstic acid	1% - 0.005 g 10% - 0.050 g 20% - 0.100 g 30% - 0.150 g 40% - 0.200 g 50% - 0.250 g

2.2.2 Εναπόθεση VO₂

Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήσαμε τις σκόνες VO₂ που συνθέσαμε με την παραπάνω διαδικασία και δοκιμάσαμε έντεκα διαφορετικούς τρόπους εναπόθεσης αλλάζοντας τα στοιχεία του διαλύματος αλλά και το τρόπο εναπόθεσης τους (αερογράφος, drop casting, spin coating) πάνω σε υποστρώματα τύπου fused silica και corning. Οι διαδικασίες που ακολουθήσαμε για την σύνθεση των υμενίων VO₂ περιλαμβάνουν τα εξής βήματα:

- PDMS

Αρχικά 0.100g PDMS και 0.100g VO₂ διαλύθηκαν σε 20ml ethylacetate (1g/100ml) και το μίγμα τοποθετήθηκε στο sonicator (επεξεργασία σε υπερήχους) για 11 ώρες και 15 λεπτά. Στη συνέχεια με **αερογράφο** εναποθέσαμε το διάλυμα σε γυαλιά τύπου fused silica. Κάθε επιφάνεια (2.5 x 2.5cm²) έχει περίπου 1ml διαλύματος και στέγνωσε σε θερμοκρασία δωματίου.

- PVP

- Αρχικά 0.050g VO₂ και 5ml απιονισμένου νερού τοποθετούνται στο sonicator για 30min και στη συνέχεια αναδεύονται για άλλα 30min. Έπειτα προστίθεται 0.062g PVP και το διάλυμα αναδεύεται για ακόμα 2h και 30min. Θέλουμε ο λόγος VO₂/PVP=0.8 για να έχουμε καλύτερη διασπορά. Τέλος με την μέθοδο **drop casting** εφαρμόσαμε 4, 5 και 6 σταγόνες από το διάλυμα VO₂-PVP σε διαφορετικά υποστρώματα fused silica (2.5 x 2.5 cm²). Για να απομακρύνουμε το απιονισμένο νερό το θερμαίνουμε στους 50° C για 3h και 30min.

- Αρχικά 0.050g VO₂ και 5ml απιονισμένου νερού τοποθετούνται στο sonicator για 30min και στη συνέχεια αναδεύονται για άλλα 30min. Έπειτα προστίθεται 0.062g PVP και το διάλυμα αναδεύεται για ακόμα 2h και 30min. Θέλουμε ο λόγος VO₂/PVP=0.8 για να έχουμε καλύτερη διασπορά. Τέλος με την μέθοδο **spin coating** εναποθέσαμε το διάλυμα VO₂-PVP σε υποστρώματα τύπου fused silica (2.5 x 2.5 cm²). Οι παράμετροι που αλλάζαμε αφορούν τον αριθμό των επιστρώσεων (δύο ή τρεις) και την ταχύτητα-χρόνο περιστροφής: 1)1° βήμα 700rpm για 10s με

επιτάχυνση 700rpm, 2^ο βήμα 3000rpm για 30s με επιτάχυνση 700rpm, 2) 1000rpm για 10s με επιτάχυνση 500rpm. Για να απομακρύνουμε το απιονισμένο νερό θερμαίνουμε τα υποστρώματα στους 75° C για 30min.

- Αρχικά 0.050g VO₂ και 0.0025g PVP μαζί με 4ml ethanol, τοποθετούνται σε γουδί και αλέθονται. Στη συνέχεια το διάλυμα αναδεύεται για 22h και τοποθετείται στη φυγόκεντρο μαζί με άλλο 1ml αιθανόλης για 15-20min στις 4000RPM/RCF. Καθώς το ίζημα που πήραμε ήταν αρκετά παχύρευστο και δεν γινόταν σωστή εναπόθεση στο υπόστρωμα, το αραιώσαμε με ορισμένη ποσότητα από το υπερκείμενο υγρό που πήραμε από τη φυγοκέντριση. Τέλος με την μέθοδο **spin coating** εναποθέσαμε το διάλυμα VO₂-PVP σε υποστρώματα τύπου fused silica (2.5 x 2.5 cm²). Οι παράμετροι που αλλάζαμε αφορούν τον αριθμό των επιστρώσεων (μία ή δύο) και τον αριθμό των σταγόνων του υπερκείμενου υγρού για αραιώση, κρατώντας την ταχύτητα-χρόνο περιστροφής σταθερή: 1^ο βήμα 700rpm για 10s με επιτάχυνση 700rpm, 2^ο βήμα 3000rpm για 30s με επιτάχυνση 700rpm. Για να απομακρύνουμε την αιθανόλη θερμαίνουμε τα υποστρώματα στους 75° C για 30min.
- Αρχικά 0.050g VO₂ και 0.0025g PVP μαζί με 4ml ethanol, τοποθετούνται στο sonicator για 4h, στη συνέχεια το διάλυμα αναδεύεται για 40h και τοποθετείται στη φυγόκεντρο μαζί με άλλο 1ml αιθανόλης για 15-20min στις 4000RPM/RCF. Καθώς το ίζημα που πήραμε ήταν αρκετά παχύρευστο και δεν γινόταν σωστή εναπόθεση στο υπόστρωμα, το αραιώσαμε με ορισμένη ποσότητα από το υπερκείμενο υγρό που πήραμε από τη φυγοκέντριση. Τέλος με την μέθοδο **spin coating** εναποθέσαμε το διάλυμα VO₂-PVP σε υποστρώματα τύπου fused silica (2.5 x 2.5 cm²). Οι παράμετροι που αλλάζαμε αφορούν τον αριθμό των επιστρώσεων (μία ή δύο) και τον αριθμό των σταγόνων του υπερκείμενου υγρού για αραιώση, κρατώντας την ταχύτητα-χρόνο περιστροφής σταθερή: 1^ο βήμα 700rpm για 10s με επιτάχυνση 700rpm, 2^ο βήμα 3000rpm για 30s με επιτάχυνση 700rpm. Για να απομακρύνουμε την αιθανόλη θερμαίνουμε τα υποστρώματα στους 75° C για 30min.

- Αρχικά 0.050g VO₂ και 4ml ethanol τοποθετούνται στο sonicator για 10min. Έπειτα προστίθεται 0.020g EDTA και στη συνέχεια αναδεύονται για 10min. Στη συνέχεια προσθέτουμε και 0.750g PVP και ξανά αναδεύουμε για άλλα 15-20min. Τέλος με την μέθοδο **spin coating** εναποθέσαμε το διάλυμα VO₂-PVP σε υποστρώματα τύπου fused silica και corning (2.5 x 2.5 cm²). Οι παράμετροι που αλλάζαμε αφορούν τον αριθμό των επιστρώσεων (δύο, τρεις ή τέσσερις) και την ταχύτητα-χρόνο περιστροφής: 1)1^ο βήμα 700rpm για 10s με επιτάχυνση 700rpm, 2^ο βήμα 3000rpm για 30s με επιτάχυνση 700rpm, 2) 500rpm για 10s με επιτάχυνση 500rpm. Οι σταγόνες που ρίχναμε κάθε φορά στο κέντρο του γυαλιού ήταν 10. Για να απομακρύνουμε την αιθανόλη θερμαίνουμε τα υποστρώματα στους 75° C για 30min.

- Αρχικά 0.050g VO₂ και 4ml ethanol τοποθετούνται στο sonicator για 10min. Έπειτα προστίθεται 265ml silane coupler agent και στη συνέχεια αναδεύονται για 10min. Στη συνέχεια προσθέτουμε και 0.750g PVP και ξανά αναδεύουμε για άλλα 20min. Τέλος με την μέθοδο **spin coating** εναποθέσαμε το διάλυμα VO₂-PVP σε υποστρώματα τύπου fused silica και corning (2.5 x 2.5 cm²). Οι παράμετροι που αλλάζαμε αφορούν τον αριθμό των επιστρώσεων (δύο, τρεις ή πέντε) και την ταχύτητα-χρόνο περιστροφής: 1)1^ο βήμα 700rpm για 10s με επιτάχυνση 700rpm, 2^ο βήμα 3000rpm για 30s με επιτάχυνση 700rpm, 2) 500rpm για 10s με επιτάχυνση 500rpm. Οι σταγόνες που ρίχναμε κάθε φορά στο κέντρο του γυαλιού ήταν 10. Για να απομακρύνουμε την αιθανόλη θερμαίνουμε τα υποστρώματα στους 75° C για 30min.

- PVB
 - Αρχικά 0.050g VO₂ και 4ml ethanol τοποθετούνται στο sonicator για 10min. Έπειτα προστίθεται 0.750g PVB και στη συνέχεια αναδεύονται για 20min. Σε αυτό το σημείο παρατηρήσαμε ότι το διάλυμα ήταν αρκετά παχύρευστο και δεν είχαμε τη διασπορά που επιθυμούσαμε. Για αυτό το λόγο προσθέσαμε άλλο 1ml ethanol και το αναδεύσαμε για 15min. Τέλος με την μέθοδο **spin coating** εναποθέσαμε το διάλυμα VO₂-PVP σε υποστρώματα τύπου fused silica και corning (2.5 x 2.5 cm²). Οι παράμετροι που αλλάζαμε αφορούν τον αριθμό των επιστρώσεων (μία, δύο ή τρεις)

και την ταχύτητα-χρόνο περιστροφής: 1)1^ο βήμα 700rpm για 10s με επιτάχυνση 700rpm, 2^ο βήμα 3000rpm για 30s με επιτάχυνση 700rpm, 2) 500rpm για 10s με επιτάχυνση 500rpm. Η ποσότητα που ρίχναμε κάθε φορά στο κέντρο του γυαλιού δεν μπορούσε να μετρηθεί με σταγόνες διότι το διάλυμα ήταν παχύρευστο. Για να απομακρύνουμε την αιθανόλη θερμαίνουμε τα υποστρώματα στους 75° C για 30min.

- Αρχικά 0.050g VO₂ και 1.5ml ethanol τοποθετούνται στο sonicator για 10min. Έπειτα προστίθεται 2.5ml PG και στη συνέχεια αναδεύονται για 10-15min. Ακόμα προσθέσαμε 0.050g PVB και το διάλυμα αναδεύτηκε για άλλα 40min, διότι το διάλυμα δεν είχε την ομογενοποίηση που επιθυμούσαμε. Τέλος με την μέθοδο **spin coating** εναποθέσαμε το διάλυμα VO₂-PVP σε υποστρώματα τύπου fused silica και corning (2.5 x 2.5 cm²). Οι παράμετροι που αλλάζαμε αφορούν τον αριθμό των επιστρώσεων (δύο, τρεις ή τέσσερις) και την ταχύτητα-χρόνο περιστροφής: 1)1^ο βήμα 700rpm για 10s με επιτάχυνση 700rpm, 2^ο βήμα 3000rpm για 30s με επιτάχυνση 700rpm, 2) 500rpm για 10s με επιτάχυνση 500rpm. Οι σταγόνες που ρίχναμε κάθε φορά στο κέντρο του γυαλιού ήταν 10. Για να απομακρύνουμε την αιθανόλη θερμαίνουμε τα υποστρώματα στους 75° C για 30min.

- PAN

Σε αυτή τη διαδικασία για να πετύχουμε την καλύτερη διασπορά, χωρίσαμε το τελικό διάλυμα σε δύο μέρη. Στο πρώτο προσθέσαμε 5ml DMF, 0.600g PAN και το αφήσαμε να αναδεύεται για 24h, μέχρι να γίνει διάφανη πάστα. Στο δεύτερο προσθέσαμε 0.5ml DMF, 0.030g VO₂ και το αφήσαμε στο sonicator 1h. Στη συνέχεια προσθέσαμε το πρώτο στο δεύτερο και αφήσαμε το τελικό διάλυμα να αναδεύεται για 2h. Τέλος με την **μέθοδο spin coating** εναποθέσαμε το διάλυμα VO₂-PVP σε υποστρώματα τύπου fused silica (2.5 x 2.5 cm²). Οι παράμετροι που αλλάζαμε αφορούν τον αριθμό των επιστρώσεων (μία, δύο ή τρεις) και την ταχύτητα-χρόνο περιστροφής: 1)1^ο βήμα 700rpm για 10s με επιτάχυνση 700rpm, 2^ο βήμα 3000rpm για 30s με επιτάχυνση 700rpm, 2) 500rpm για 10s με επιτάχυνση 500rpm. Οι σταγόνες που ρίχναμε κάθε φορά στο κέντρο του γυαλιού ήταν 10-15. Για να απομακρύνουμε τον διαλύτη θερμαίνουμε τα υποστρώματα στους 75° C για 30min.

- EC

Σε αυτή τη διαδικασία για να πετύχουμε την καλύτερη διασπορά, χωρίσαμε το τελικό διάλυμα σε δύο μέρη. Στο πρώτο προσθέσαμε 0.2302g EC σε 10ml terpineol και το αφήσαμε να αναδεύεται στους 60° C για 1h, για να ομογενοποιηθεί το μείγμα. Στο δεύτερο προσθέσαμε 0.050g VO₂, 3ml ethanol και το αφήσαμε στο sonicator 10h. Στη συνέχεια προσθέσαμε το πρώτο στο δεύτερο και αφήσαμε το τελικό διάλυμα να αναδεύεται για 20min. Τέλος με την μέθοδο **spin coating** εναποθέσαμε το διάλυμα VO₂-PVP σε υποστρώματα τύπου fused silica και corning (2.5 x 2.5 cm²). Οι παράμετροι που αλλάζαμε αφορούν τον αριθμό των επιστρώσεων (δύο ή τρεις) και την ταχύτητα-χρόνο περιστροφής: 1) 1^ο βήμα 700rpm για 10s με επιτάχυνση 700rpm, 2^ο βήμα 3000rpm για 30s με επιτάχυνση 700rpm, 2) 500rpm για 10s με επιτάχυνση 500rpm. Οι σταγόνες που ρίχναμε κάθε φορά στο κέντρο του γυαλιού ήταν 10. Για να απομακρύνουμε τον διαλύτη θερμαίνουμε τα υποστρώματα στους 75° C για 30min.

- Χωρίς πολυμερή

Αρχικά 0.050g VO₂ και 2.5ml απιονισμένο νερό τοποθετούνται στο sonicator για 10min. Έπειτα προστίθεται 1.5ml PG και στη συνέχεια αναδεύονται για 10-15min. Έπειτα προσθέσαμε 1 σταγόνα triton-X και το διάλυμα αναδεύτηκε για άλλα 20min. Τέλος με την μέθοδο **spin coating** εναποθέσαμε το διάλυμα σε υποστρώματα τύπου fused silica και corning (2.5 x 2.5 cm²). Οι παράμετροι που αλλάζαμε αφορούν τον αριθμό των επιστρώσεων (δύο, τρεις ή τέσσερις) και την ταχύτητα-χρόνο περιστροφής: 1) 1^ο βήμα 700rpm για 10s με επιτάχυνση 700rpm, 2^ο βήμα 3000rpm για 30s με επιτάχυνση 700rpm, 2) 500rpm για 10s με επιτάχυνση 500rpm. Οι σταγόνες που ρίχναμε κάθε φορά στο κέντρο του γυαλιού ήταν 10. Για να απομακρύνουμε την αιθανόλη θερμαίνουμε τα υποστρώματα στους 75° C για 30min.

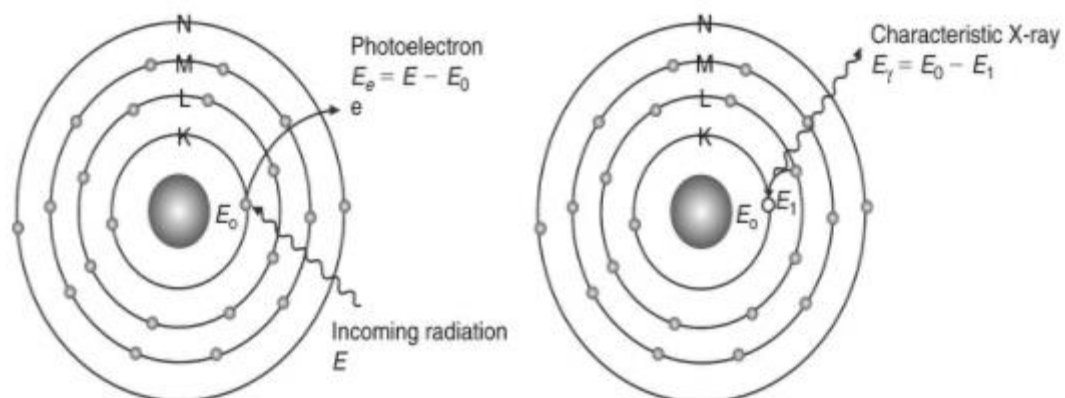
2.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

2.3.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΚΩΝ-X (XRD)

Η περίθλαση ακτινών-X (XRD, X-Ray Diffraction) είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται σε υλικά για να προσδιορίσουμε την κρυσταλλικότητα και την χημική σύσταση των υλικών. Αυτή η

τεχνική δουλεύει ακτινοβολώντας την ύλη με προσπίπτουσες ακτίνες-X και στη συνέχεια μετρώντας τις εντάσεις και τις γωνίες σκέδασης των ακτινών X που βγαίνουν από το υλικό.

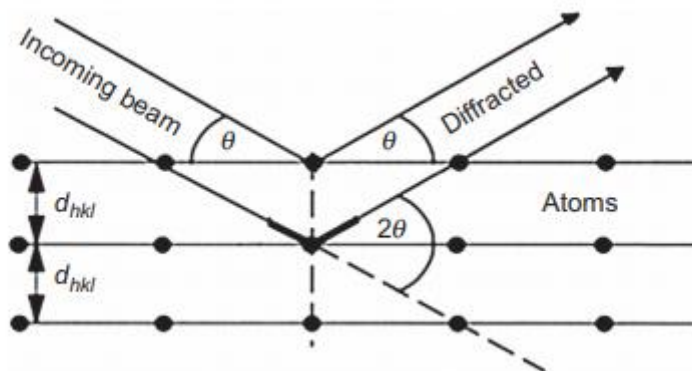
Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Roentgen, είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα πολύ υψηλής ενέργειας με μήκος κύματος που κυμαίνεται μεταξύ $0.1-10\text{\AA}$. Η παραγωγή τους μπορεί να γίνει με χρήση σφραγισμένων σωλήνων ή περιστρεφόμενης ανόδου. Και δύο τρόποι παράγουν ακτίνες -X με την ίδια αρχή, προσκρούοντας ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας στην επιφάνεια ενός στόχου (μέταλλο) με μεγάλο αριθμό ατόμων και την παραγωγή από τον στόχο ακτινών -X. Τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας δημιουργούνται θερμαίνοντας ένα νήμα Βολφραμίου σε κενό και αυξάνουμε την ταχύτητα τους μέσω ενός πεδίου υψηλού δυναμικού. Τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια προκαλούν δύο φαινόμενα που οδηγούν στη δημιουργία των ακτινών. Το πρώτο είναι η επιβράδυνση των ηλεκτρονίων που οδηγεί στην εκπομπή φωτονίων ακτινών -X με συνεχής κατανομή μήκους κύματος (ονομάζεται Bremsstrahlung) και το δεύτερο είναι ο ιονισμός των ατόμων του στόχου με την εκπομπή ηλεκτρονίων από εσωτερικές στοιβάδες. Για να αποκτήσει το άτομο μια πιο σταθερή κατάσταση, τα κενά που έχουν δημιουργηθεί στο εσωτερικό καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας. Η ενεργειακή διαφορά των δύο στοιβάδων ελευθερώνεται σε μορφή φωτονίων συγκεκριμένης ενέργειας (ακτίνες -X).



Εικόνα 18: Παραγωγή ακτινών-X

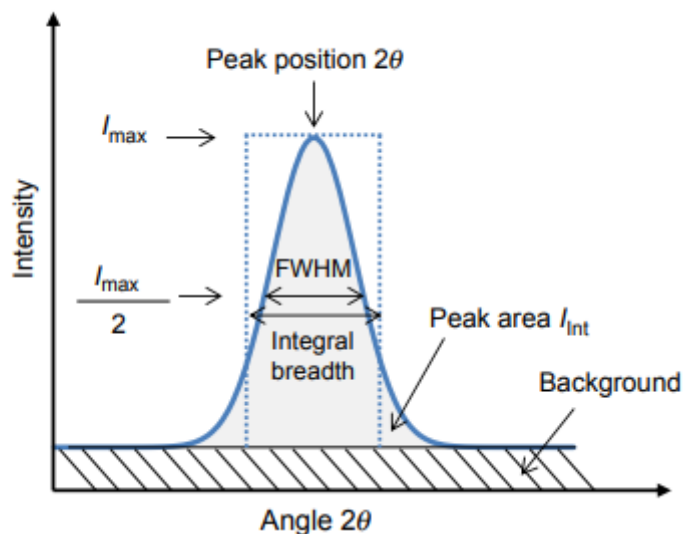
Όταν φωτόνια ακτινών-X πέσουν σε υλικό, συμβαίνουν αρκετές αλληλεπιδράσεις που οδηγούν σε διαφορετικά φαινόμενα σκέδασης και απορρόφησης. Ένα από αυτά είναι η διάδοση των διεγερμένων ηλεκτρονίων των ατόμων προς όλες τις κατευθύνσεις. Εξαιτίας όμως της περιοδικότητας των κρυσταλλικών δομών φαινόμενα ενισχυτική και καταστρεπτικής συμβολής θα οδηγήσουν σε χαρακτηριστικά φαινόμενο περίθλασης που μπορούν να μελετηθεί για να πάρουμε

πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή του υλικού. Η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή για άτομα περιοδικής διάταξης δίνεται από τον νόμο του Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta)$, όπου n είναι η τάξη περίθλασης, λ είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης, d_{hkl} είναι η απόσταση δύο επιπέδων με τους ίδιους δείκτες Miller και θ η γωνία πρόσπτωσης. Όταν ικανοποιείται αυτή η συνθήκη η ένταση του περιθλώμενου κύματος αντιστοιχεί σε κορυφή στο φάσμα περίθλασης που λαμβάνει ο μετρητής. Κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο με συγκεκριμένους αριθμούς Miller. Αν το υλικό μας είναι πολυκρυσταλλικό και άμορφο (διαφορετικό θ), περίθλαση συμβαίνει για κάθε πλεγματικό επίπεδο και κατεύθυνση που ικανοποιεί τον παραπάνω νόμο δημιουργώντας και άλλες κορυφές στο φάσμα. Η συνολική ένταση περίθλασης (I_{hkl}) κάθε κυψελίδας περιγράφεται από το άθροισμα των εντάσεων περίθλασης κάθε ξεχωριστού ατόμου.



Εικόνα 19: Γεωμετρικές συνθήκες για περίθλαση από πλεγματικά επίπεδα.

Ένα όργανο XRD προσδιορίζει τις γωνίες στις οποίες συμβαίνει περίθλαση, προσδιορίζοντας τα δεδομένα περίθλασης συναρτήσει γωνιών 2θ . Το πλάτος της κορυφής της περισσότερες φορές χαρακτηρίζεται από το FWHM (Full Width at Half Maximum) που αντιστοιχεί στο πλάτος στα μισά της μέγιστης έντασης και δείχνει τη κρυσταλλικότητα του υλικού. Το μέγεθος του κρυσταλλίτη κάθε κρυσταλλικού επίπεδο υπολογίζεται από τη σχέση $D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$ σε nm, με $K=0.9$ αδιάστατη ποσότητα, λ το μήκος κύματος των παραγόμενων ακτινών -X του οργάνου, B το πλάτος από το FWHM και θ η γωνία περίθλασης.



Εικόνα 20: Κορυφή περίθλασης με απεικόνιση του FWHM, του υπόβαθρου και της μέγιστης έντασης

2.3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

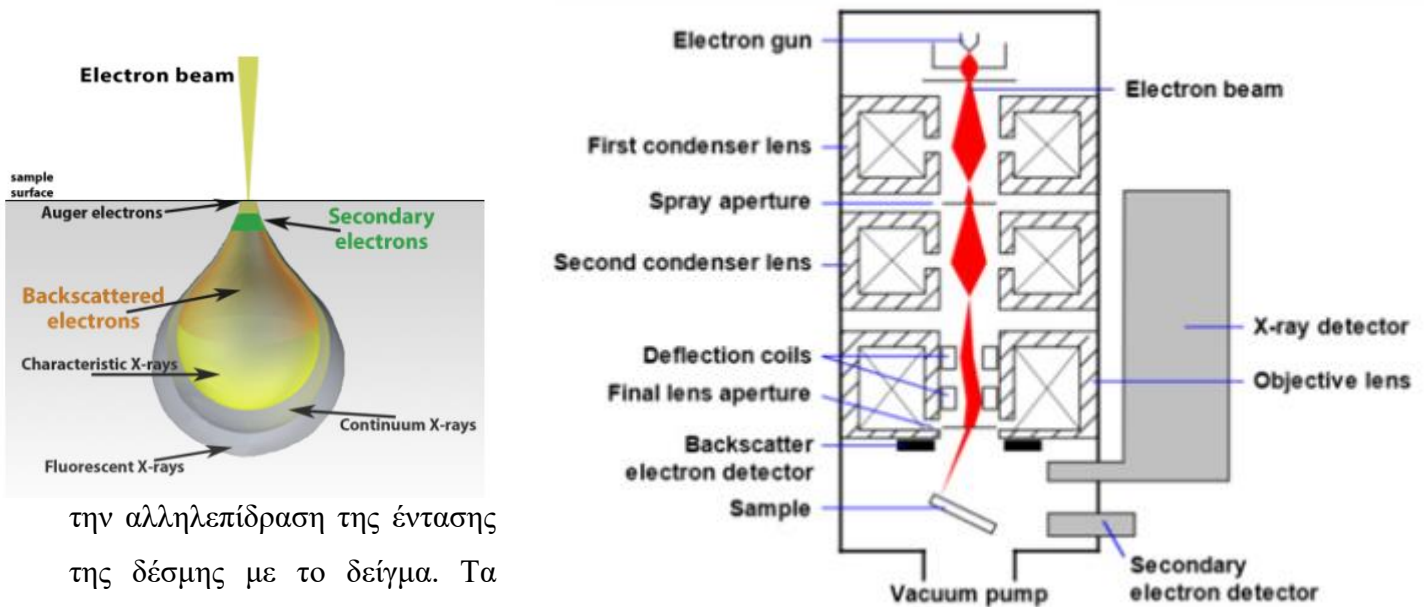
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) αποτελεί μια χρήσιμη τεχνική που χρησιμοποιείται στην χημεία και στην ανάλυση υλικών, πού μέσω δέσμης σάρωσης αναλύει την δομή της επιφάνειας και την χημική σύσταση των δειγμάτων. Το ανθρώπινο μάτι μπορεί να διακρίνει δύο σημεία αν απέχουν μεταξύ τους τουλάχιστον 0.2 mm, και με τη χρήση φακού ή διάταξη φακών (μικροσκόπιο) η απόσταση αυτή μπορεί να μεγαλώσει. Σύγχρονα ηλεκτρονικά μικροσκόπια μπορούν να μεγεθύνουν μέχρι και 1000x, όμως η διακριτική ικανότητα του μικροσκοπίου που εξαρτάται από τον αριθμό - ποιότητα των φακών και το μήκος κύματος της δέσμης είναι αυτή που καθορίζει την μεγέθυνση. Όταν κατάλαβαν ότι το μήκος κύματος των οπτικών μικροσκοπίων αποτελεί το όριο της διακριτικής ικανότητας, ανακαλύφθηκαν τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια με πολύ μικρότερο μήκος κύματος και άρα καλύτερη ανάλυση.

Ένα μικροσκόπιο ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης αποτελείται από:

- Πηγή ηλεκτρονίων
- Κολώνες στις οποίες τα ηλεκτρόνια διέρχονται από μαγνητικούς φακούς
- Ανιχνευτή ηλεκτρονίων
- Θάλαμος του δείγματος

- Υπολογιστή για την ανάλυση της εικόνας

Τα ηλεκτρόνια παράγονται στην κορυφή της κολώνας, επιταχύνουν καθώς περάνε από την διάταξη φακών ώστε να παράγουμε εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων που θα χτυπήσει την επιφάνεια του δείγματος. Τόσο στην κολώνα όσο και στον θάλαμο του δείγματος δημιουργείται κενό. Η εικόνα που θα πάρουμε είναι αποτέλεσμα οπισθοσκεδαζόμενων, δευτερογενών, Auger ηλεκτρονίων και ακτινών -X που ανιχνεύονται από έναν ή περισσότερους ανιχνευτές σήματος. Όταν η δέσμη ηλεκτρονίων πέσει στην επιφάνεια του δείγματος, διεισδύει στο δείγμα σε βάθος μερικών μμ. Η μέγιστη διακριτική ικανότητα στο SEM περιορίζεται από αρκετούς παράγοντες όπως το μέγεθος της δέσμης και



την αλληλεπίδραση της έντασης της δέσμης με το δείγμα. Τα περισσότερα μικροσκόπια αυτού του τύπου παρέχουν διακριτική ικανότητα μεταξύ 1-20nm.

Εικόνα 21: Απεικόνιση της αλληλεπίδρασης της ύλης με τη δέσμη.

Εικόνα 22: Διάταξη ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης

2.3.3 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης μετράει θερμοκρασίες και ροές θερμότητας που σχετίζονται με θερμικές μεταβάσεις του υλικού. Συνήθως χρησιμοποιείται για μετρήσεις πολλών ιδιοτήτων τόσο σε οργανικά όσο και σε ανόργανα υλικά. Μερικές από τις ιδιότητες είναι η κρυστάλλωση, η τήξη, η σταθερότητα του υλικού και η αλλαγή φάσης. Σε αυτή τη τεχνική, η διαφορά ποσοστού θερμότητας που χρειάζεται για να αυξήσουμε/μειώσουμε τις θερμοκρασίες του δείγματος και ενός δείγματος αναφοράς μετρούνται συναρτήσει της θερμοκρασίας και το πρόγραμμα ανάλυσης είναι σχεδιασμένο ώστε να αλλάζει την θερμοκρασία του δείγματος γραμμικά με τον χρόνο. Κρατώντας την διαφορά θερμοκρασιών του υλικού και του δείγματος αναφοράς, κατά τη θέρμανση του πρώτου μπορούμε να συγκρίνουμε τον ρυθμό μεταβολής του. Όταν το δείγμα απορροφάει ενέργεια, ο ρυθμός μεταβολής είναι μεγαλύτερος και συμβαίνει ενδόθερμη αντίδραση, ενώ όταν εκπέμπεται θερμότητα ο ρυθμός είναι μικρότερος και συμβαίνει εξώθερμη αντίδραση. Η ίδια διαδικασία μπορεί να γίνει και κατά τη ψύξη του υλικού.

Για να προσδιορίσουμε την κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης T_c , στην αλλαγή φάσεις χρησιμοποιούμε την εξίσωση $T_c = \frac{T_H + T_C}{2}$. T_H είναι η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης κατά τη θέρμανση που αντιστοιχεί στην κορυφή της ενδόθερμης καμπύλης και T_C είναι η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης κατά τη ψύξη που αντιστοιχεί στην κορυφή της εξώθερμης καμπύλης. Για να προσδιορίσουμε το πλάτος της καμπύλης υστέρησης των δύο θερμοκρασιών, χρησιμοποιούμε την εξίσωση $\Delta T_c = |T_H - T_C|$.

2.3.4 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ UV-Visible-Near IR (SPECTROSCOPY)

Το φασματοφωτόμετρο UV/VIS/NIR χρησιμοποιείται για οπτικές μετρήσεις (διαπερατότητα, αντανάκλαση και απορρόφηση) υγρών και στερεών. Μπορεί να εφαρμοστεί σε ημιαγώγιμα υλικά, σε γυαλιά με επιστρώσεις και σε πολλά άλλα. Το εύρος του μήκους κύματος που λειτουργεί είναι από 175nm έως 3300nm και οι οπτικές ιδιότητες χαρακτηρίζονται συναρτήσει του μήκους κύματος. Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από τέσσερα βασικά μέρη, την πηγή που παρέχει ακτινοβολία στο επιθυμητό εύρος μήκους κύματος, έναν διακόπτη επιλογής του μήκους κύματος που παρέχει περιορισμένο φάσμα του λ όταν εξέρχεται από αυτόν το φως της πηγής, έναν ανιχνευτή που μετατρέπει την ακτινοβολία σε ηλεκτρικό σήμα και τέλος έναν συλλέκτη ο οποίος ενισχύει και επεξεργάζεται αναλογικό και ψηφιακό σήμα. Οι διακόπτες επιλογής που αναφέραμε παραπάνω

μπορεί να είναι μονοχρωμάτορες (monochromators), φωτόμετρα με φίλτρα (filter photometers), συμβολόμετρα (interferometers) και πρίσμα (prism). Ως ανιχνευτές χρησιμοποιούνται phototubes που βρίσκονται σε κενό και αποτελούνται από κάθοδο φτιαγμένη από υλικό που εκπέμπει ηλεκτρόνια όταν ακτινοβοληθεί με φωτόνια (ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται είναι ανάλογος της ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας) και από PMTs μια συσκευή που μετράει ακτινοβολία χαμηλής ισχύος. Για να μετρήσουμε την διαπερατότητα ενός στερεού υλικού, η διάταξη του φασματοφωτόμετρου δημιουργεί δύο δέσμες με την μία να κατευθύνεται σε ένα σημείο αναφοράς και την άλλη προς το δείγμα. Καθώς το μήκος κύματος σαρώνει όλο το φάσμα, το φώς που έχει διαπεράσει το δείγμα συγκρίνεται με αυτό της δέσμης αναφοράς. Η διαφορά μεταξύ αυτών των εντάσεων σχεδιάζεται αφαιρώντας τους θορύβους στο υπόβαθρο.

Στη συγκεκριμένη εργασία μετρήσατε την διαπερατότητα γυαλιών με επιστρώσεις στους 25° C και στους 90° C, δηλαδή σε θερμοκρασία μικρότερη και μεγαλύτερη της κρίσιμης.. Για να το πετύχουμε αυτό τοποθετήσαμε μέσα στο φασματοφωτόμετρο ειδικό δειγματοφορέα με δύο ηλεκτρικές αντιστάσεις και ρυθμίζαμε την θερμοκρασία του δείγματος από έναν ελεγκτή θερμοκρασίας. Τέλος οι θερμοχρωμικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν ένα υλικό υπολογίζονται από τους τύπους:

- Φωτεινή διαπερατότητα:
$$Tr_{lum} = \frac{\int \Phi_{lum}(\lambda, T) \cdot Tr(\lambda, T) \cdot d\lambda}{\int \Phi_{lum}(\lambda, T) \cdot d\lambda}$$

με $\Phi_{lum}(\lambda, T)$ να είναι η τυπική συνάρτηση φωτεινής απόδοσης για την ανθρώπινη όραση, $Tr(\lambda, T)$ η διαπερατότητα που μετρήσαμε σε θερμοκρασία T, λ το μήκος κύματος και T η θερμοκρασία.

- Απόδοση της φωτεινής διαπερατότητας:

$$\Delta Tr_{lum}(\%) = [Tr_{lum}(\lambda, 25^\circ C) - Tr_{lum}(\lambda, 90^\circ C)]\%$$

- Ηλιακή διαπερατότητα:
$$Tr_{sol} = \frac{\int \Phi_{sol}(\lambda, T) \cdot Tr(\lambda, T) \cdot d\lambda}{\int \Phi_{sol}(\lambda, T) \cdot d\lambda}$$

με $\Phi_{sol}(\lambda, T)$ να είναι το φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας για μάζα αέρα 1.5.

- Απόδοση της ηλιακής διαπερατότητας:

$$\Delta Tr_{sol}(\%) = [Tr_{sol}(\lambda, 25^\circ C) - Tr_{sol}(\lambda, 90^\circ C)]\%$$

Η φωτεινή και η ηλιακή διαπερατότητα εξαρτάται από το πάχος της επίστρωσης, όσο αυξάνουμε το πάχος του υλικού η διαπερατότητα μειώνεται εξαιτίας της απορρόφησης.

2.3.5 ΡΥΘΜΙΣΕΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΩ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ

Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των υλικών μας είναι τύπου..... με χαρακτηριστική κορυφή για την παραγωγή ακτινών X την, με μήκος κύματος $\lambda=0.154\text{nm}$. Το εύρος του 2θ που πήραμε μετρήσεις ήταν $10-80^\circ$ με βήμα $0.05^\circ /\text{sec}$. Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των δειγμάτων στην παρούσα εργασία, είναι ένα μικροσκόπιο Jeol 7000, η εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρονίων του οποίου έχει ενέργεια 15 KeV. Τέλος το φασματοφωτόμετρο είναι τύπου Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR με ελεγκτή θερμοκρασίας έναν ACUSHNET FP-900. Η ακρίβεια στη μέτρηση της θερμοκρασίας ήταν 0.1°C , με εύρος σάρωσης $\lambda = 250-2500 \text{ nm}$ με βήμα 2nm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Πειραματικά Αποτελέσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλύσουμε τα πειραματικά αποτελέσματα-μετρήσεις που έχουμε πάρει από τα όργανα που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Χωρίζεται σε τρεις ενότητες, στη πρώτη παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από υλικά για τα οποία κατά τη σύνθεση τους χρησιμοποιήσαμε διαφορετικούς αναγωγικούς παράγοντες, στη δεύτερη θα αναλύσουμε την επίδραση των δοτών (Βολφραμικό οξύ) σε θερμοχρωμικά υλικά VO₂ με συγκεκριμένο αναγωγικό παράγοντα το οξαλικό οξύ και στη τρίτη και τελευταία θα παρουσιάσουμε τις οπτικές ιδιότητες γυαλιών με επιστρώσεις θερμοχρωμικών υλικών αλλάζοντας παραμέτρους όπως τη μέθοδο εναπόθεσης και τα συστατικά του διαλύματος.

3.1 Επίδραση Αναγωγικών Παραγόντων

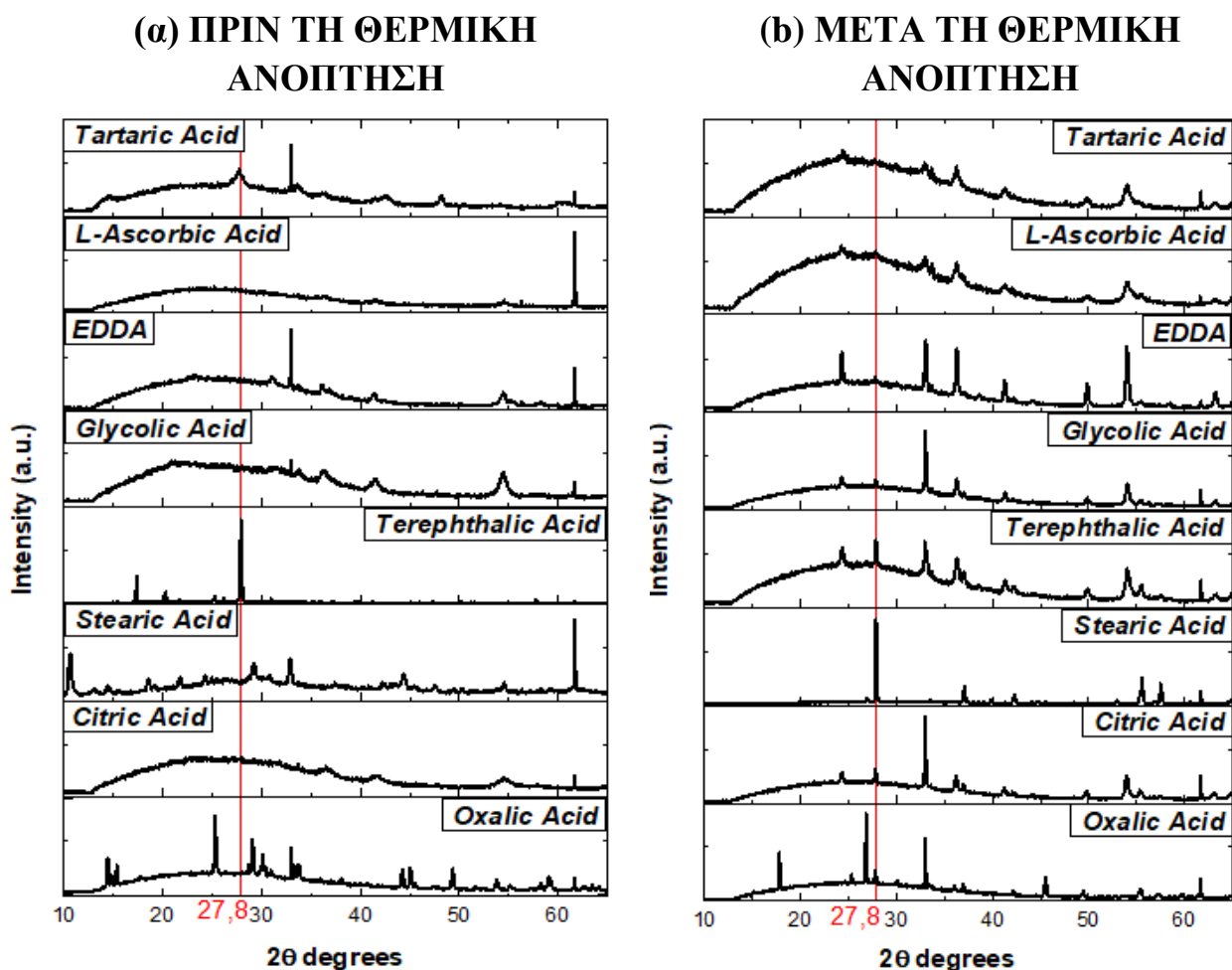
Σε αυτή την ενότητα θα ασχοληθούμε με την επίδραση των αναγωγικών παραμέτρων στις θερμοχρωμικές ιδιότητες του VO₂. Θα αναλύσουμε τα φάσματα περίθλασης ακτινών -X πριν και μετά την θερμική ανόπτηση των υλικών, θα παρουσιάσουμε εικόνες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης και θα αντλήσουμε πληροφορίες από το DSC.

Στον πίνακα 1, της ενότητας 2.1 – Αντιδραστήρια, παρουσιάζονται οι ουσίες-αναγωγικοί παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις συνθέσεις του διοξειδίου του Βαναδίου. Για κάποιες από αυτές τις ουσίες δεν καταφέραμε να πάρουμε το τελικό υλικό που επιθυμούσαμε. Συγκεκριμένα για τα Sussinic, Acetic και Stearic Acid κατά τη θερμική ανόπτηση, στους 700° C για 2h υπό ροή αζώτου, όλη ή σχεδόν όλη η ποσότητα της σκόνης κόλλησε στις κεραμικές θήκες που είχαν τοποθετηθεί, οι θήκες ήταν αρκετά τάλαιπωριμένες. Για το Sussinic Acid, δεν έμεινε καθόλου ποσότητα και δεν έγιναν μετρήσεις XRD – μετά τη θερμική ανόπτηση, SEM και DSC. Για το Acetic Acid, έμεινε ελάχιστη ποσότητα ικανή να γίνουν μετρήσεις μόνο στο SEM και για το Stearic Acid, με την ποσότητα σκόνης που είχαμε τελικά πραγματοποιήσαμε μετρήσεις XRD – μετά τη θερμική ανόπτηση και SEM. Άλλο ένα υλικό που χρησιμοποιήθηκε αλλά δεν έδωσε διοξείδιο του Βαναδίου είναι το EDTA, για το οποίο το ίζημα που είχαμε πάρει μετά την υδροθερμική σύνθεση στους 220° C για 12h και την φυγοκέντριση, δεν στέγνωσε στη διαδικασία ξήρανσης στους 80° C για 4h υπό κενό. Το υλικό που πήραμε δεν ξεκολλούσε από τα τοιχώματα και ήταν κολλώδης. Τέλος για το δείγμα με Terephthalic Acid το ίζημα που είχαμε πάρει μετά την υδροθερμική σύνθεση στους 220° C για 12h

περιείχε λίγους πορτοκαλί κόκκους, ένδειξη ότι η αναγωγή από V^{5+} σε V^{4+} δεν έγινε πλήρως. Ακόμα κατά τη θερμική ανόπτηση μέσα στο θάλαμο του φούρνου εναποτέθηκε άσπρη σκόνη στα τοιχώματα. Η άσπρη σκόνη πιστεύουμε ότι προέρχεται από τα άτομα που οξέος που δεν πήραν μέρος στην σύνθεση του VO_2 , διότι αυτό το οξύ όταν θερμαίνεται άνω των $402^\circ C$ παρουσιάζει μετάβαση εξάχνωσης, με αποτέλεσμα κατά τη ψύξη να στερεοποιηθεί σε διάφορα σημεία.

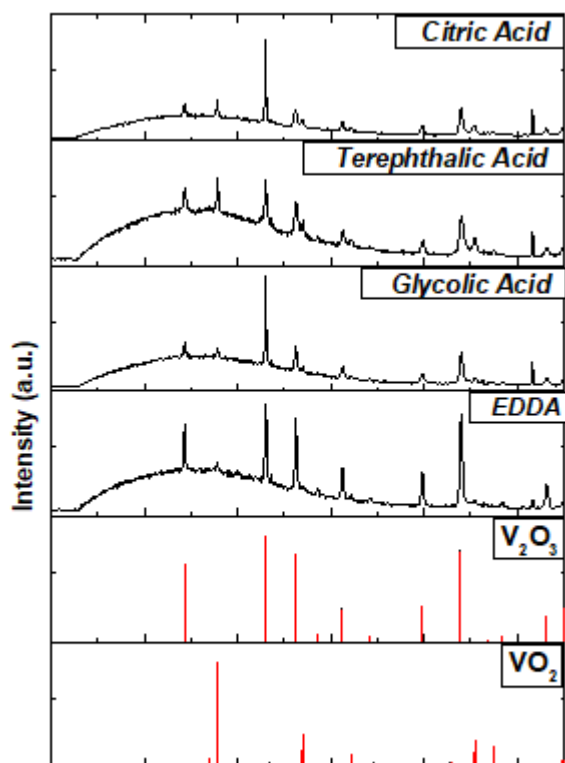
3.1.1 XRD Διαγράμματα

Το περιθλασίμετρο του χρησιμοποιήθηκε μας έδωσε αποτελέσματα για το φάσμα περίθλασης από $2\theta = 10^\circ$ έως 80° με βήμα $0.05^\circ / \text{sec}$. Η βάση πάνω στην οποία τοποθετείται το υλικό αποτελείται από Πυρίτιο με αποτέλεσμα να παίρνουμε μια επιπλέον κορυφή στις $2\theta = 69,07^\circ$, αυτή του Πυριτίου, πολύ μεγάλης έντασης, αδυνατότητας στη συνέχεια να διακρίνουμε το φάσμα του VO_2 . Για αυτό το λόγο στα παρακάτω διαγράμματα ο άξονας x είναι από $10-65^\circ$.



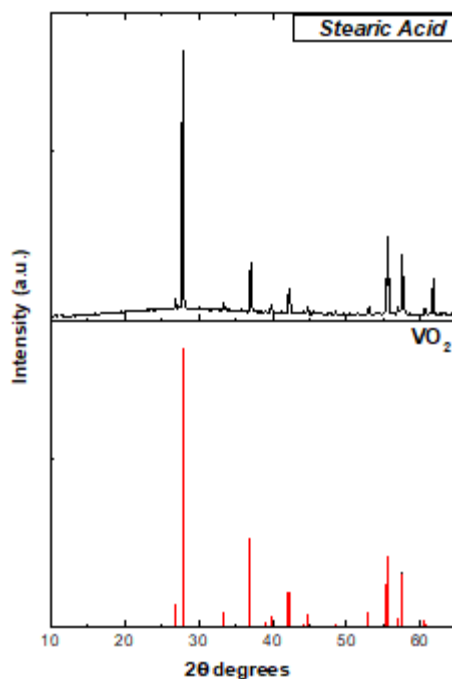
Εικόνα 23: (α) Φάσμα περίθλασης ακτίνων -X των δειγμάτων VO_2 πριν τη θερμική ανόπτηση στους $700^\circ C$, (β) Φάσμα περίθλασης ακτίνων -X των δειγμάτων VO_2 μετά τη θερμική ανόπτηση στους $700^\circ C$, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς αναγωγικούς παράγοντες.

Στην εικόνα 23, παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης από τη σκόνη VO_2 που συνθέσαμε πριν υποστούν θερμική ανόπτηση (αριστερά) και μετά (δεξιά). Για τα δείγματα με Oxalic, Citric, Stearic, Terephthalic και Glycolic Acid από το φάσμα απορρόφησης μετά τη θερμική ανόπτηση παρατηρούμε κορυφή στις 27.8° που αντιστοιχεί στη μονοκλινή φάση. Για να επιβεβαιώσουμε τις θερμοχρωμικές ιδιότητες σε αυτά και να τις αποκλείσουμε από τα υπόλοιπα δείγματα θα κοιτάξουμε την ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων.

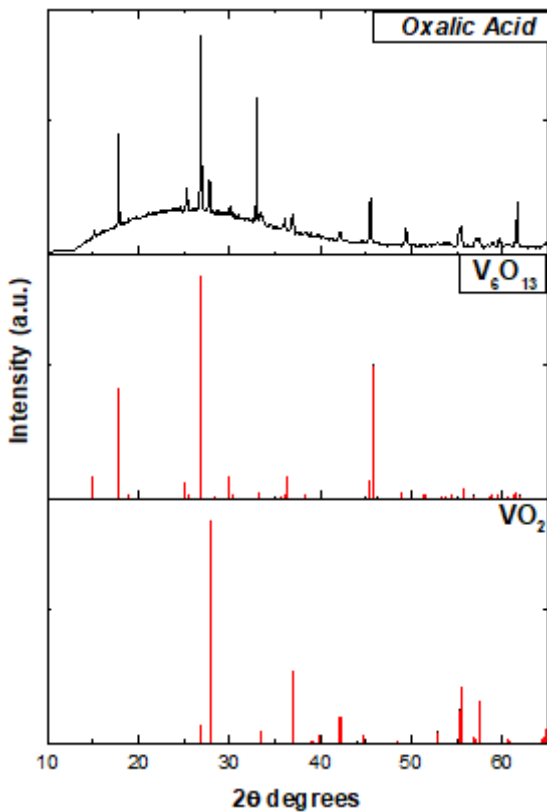


Εικόνα 24: φάσμα περίθλασης ακτίνων -X για VO_2 με Citric, Terephthalic, Glycolic και EDDA acid ως αναγωγικό μέσο, με τις κορυφές ταυτοποίησης $\text{VO}_2(\text{P}21/\text{c})$ και $\text{V}_2\text{O}_3(\text{R}-3\text{c})$.

Για το δείγμα που χρησιμοποιήσαμε Stearic Acid παρατηρούμε τον σχηματισμό μόνο της μονοκλινούς φάσης VO_2 ($\text{P}21/\text{c}$ (M) με $a=5.75\text{\AA}$, $b=4.52\text{\AA}$, $c=5.38\text{\AA}$ στις $2\theta=27.85^\circ$ με κρυσταλλική διεύθυνση (011)



Εικόνα 25: φάσμα περίθλασης ακτίνων -X για VO_2 με Oxalic acid ως αναγωγικό μέσο, με τις κορυφές ταυτοποίησης $\text{VO}_2(\text{P}21/\text{c})$.



Εικόνα 26: φάσμα περίθλασης ακτίνων -X για VO₂ με Oxalic acid ως αναγωγικό μέσο, με τις κορυφές ταυτοποίησης VO₂(P21/c) και V₆O₁₃(C2/m).

Ενώ για το δείγμα που χρησιμοποιήσαμε Oxalic Acid παρατηρούμε τον σχηματισμό της μονοκλινούς φάσης V₆O₁₃ (C2/m με $a=11.96 \text{ \AA}$, $b=3.71 \text{ \AA}$ και $c=10.07 \text{ \AA}$) και της μονοκλινούς φάσης VO₂ (P21/c (M) με $a=5.75 \text{ \AA}$, $b=4.52 \text{ \AA}$, $c=5.38 \text{ \AA}$ στις $2\theta=27.85^\circ$ με κρυσταλλική διεύθυνση (011)

Κατά την υδροθερμική σύνθεση από την αρχική ένωση της πηγής Βαναδίου (V₂O₅) μέχρι τη σύνθεση του VO₂ συμβαίνει ο σχηματισμός άλλων οξειδίων του Βαναδίου. Η σχέση που ακολουθούν είναι αυτή του Wadsley (V_nO_{2n+1}) και έτσι έχουμε τον σχηματισμό των οξειδίων V₂O₅→V₃O₇→V₄O₉→V₆O₁₃→VO₂. Το V₆O₁₃ που παρατηρείται στο δείγμα με Oxalic acid είναι αποτέλεσμα της μη πλήρους αναγωγής του V⁵⁺ σε V⁴⁺. Η φάση όμως V₂O₃ προκύπτει αν συνεχίσουμε την διαδικασία της αναγωγή και μειώσουμε τον αριθμό οξειδωσης σε +3.

Για να μελετήσουμε πως επιδρούν οι αναγωγικοί παράγοντες στην κρυσταλλικότητα και στο μέγεθος του κρυσταλλίτη, προσαρμόσαμε καμπύλη Gauss στα δείγμα που έδειξαν κορυφή στις 27.8° μέσω του προγράμματος Origin. Βρήκαμε το FWHM (Full Width at Half Maximum) που αντιστοιχεί στο πλάτος στα μισά της μέγιστης έντασης και δείχνει τη κρυσταλλικότητα του υλικού και εκτιμήσαμε το μέγεθος του κρυσταλλίτη από τη σχέση $D = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos\theta}$. Τα αποτελέσματα αναγράφονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 2.

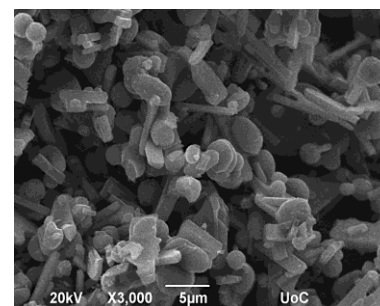
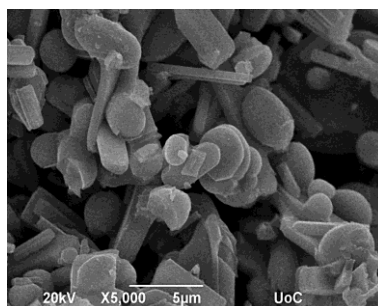
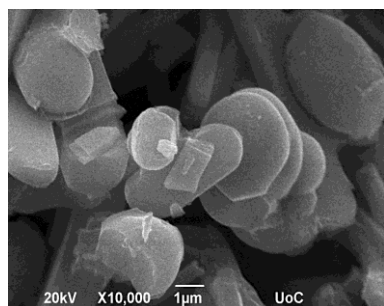
Αναγωγικοί Παράγοντες	FWHM ($\cdot 10^{-3}$)	Μέγεθος Κρυσταλλίτη D (nm)
Stearic acid	2.44	58.35
Glycolic acid	2.97	48.02
Oxalic acid	3.29	43.41
Terephthalic acid	3.30	43.27
Citric acid	3.62	39.43
EDDA	3.90	36.62

Μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλίτη και αυξημένη κρυσταλλικότητα παρουσιάζει το δείγμα με Stearic acid, αντίθετα μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη και μειωμένη κρυσταλλικότητα έχει το δείγμα με EDDA. Μπορούμε να πούμε ότι η χρήση διαφορετικών αναγωγικών μέσων στην υδροθερμική σύνθεση επηρεάζει το μέγεθος του κρυσταλλίτη και την κρυσταλλικότητα.

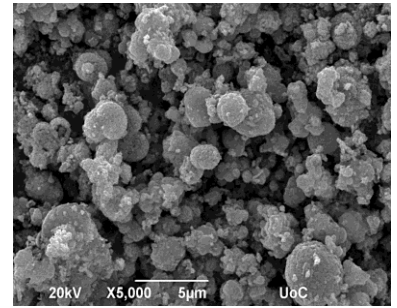
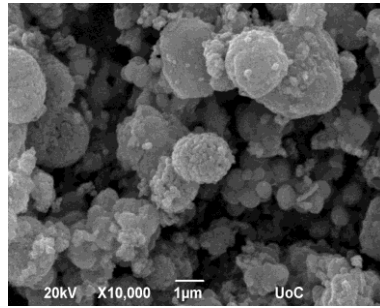
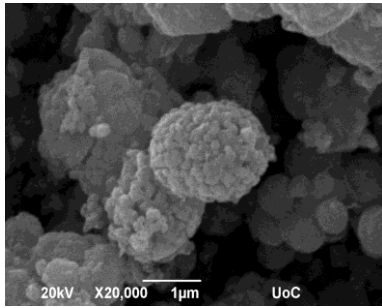
3.1.2 Μορφολογία

Η μορφολογία των 9 υλικών που έχουμε συνθέσει και έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση στους 700° C υπό ροή Αζώτου, θα αναλυθεί από με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης και παρουσιάζονται παρακάτω.

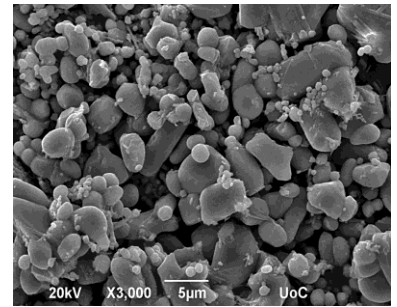
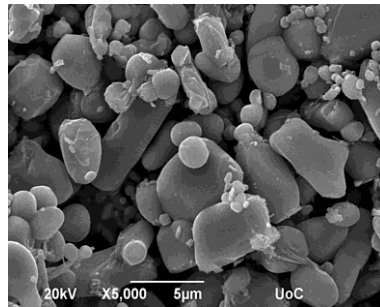
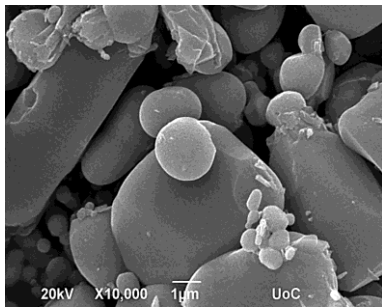
Oxalic Acid



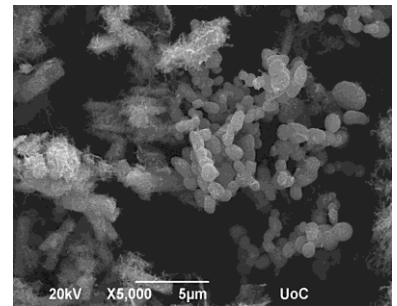
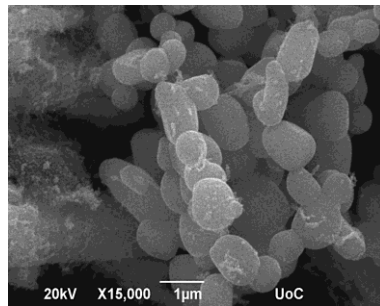
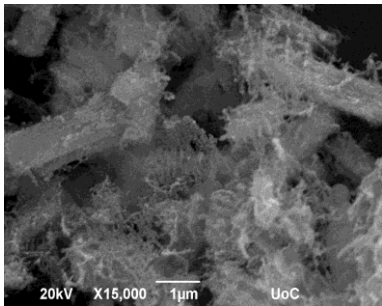
Citric Acid



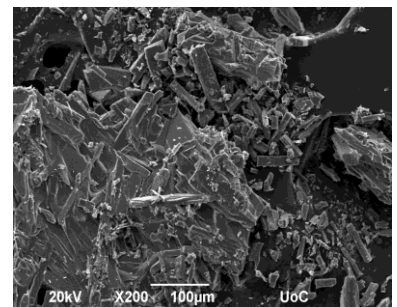
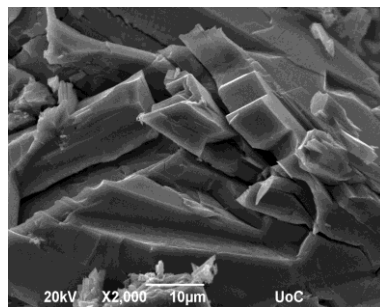
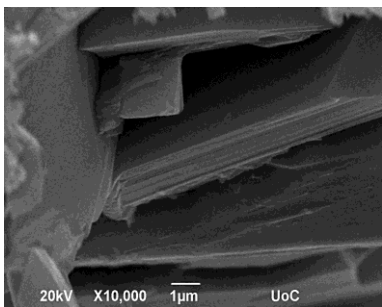
Stearic Acid



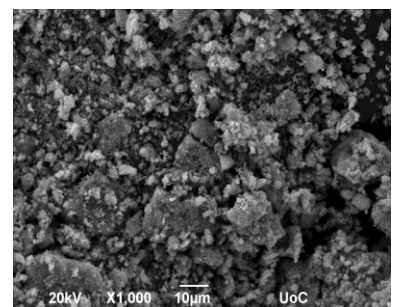
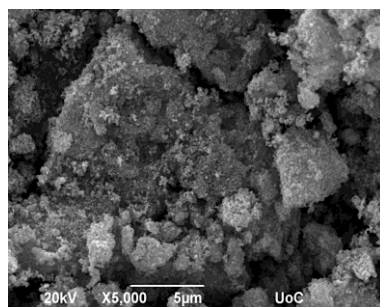
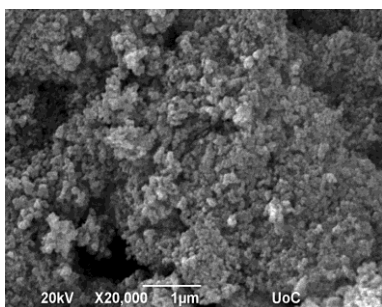
Terephthalic Acid

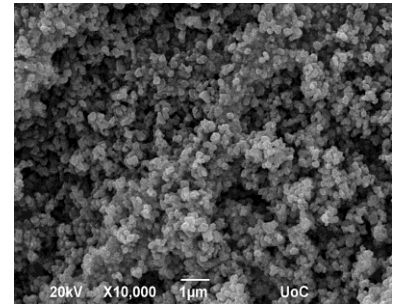
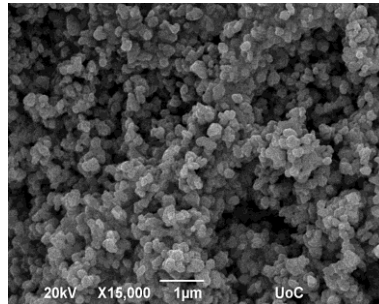
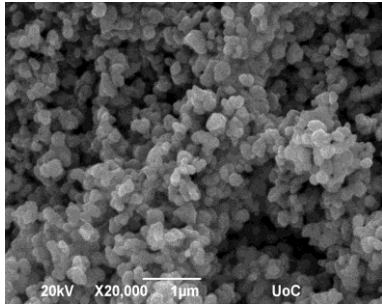
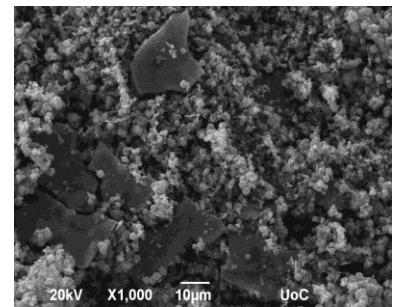
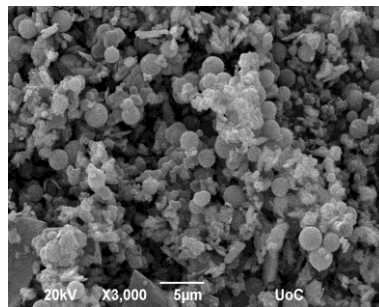
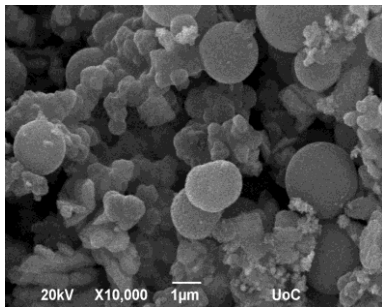
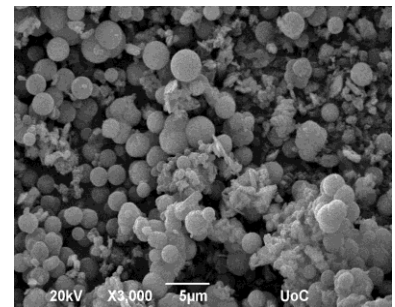
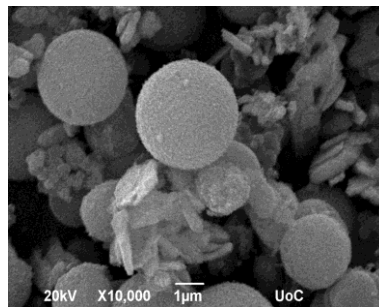
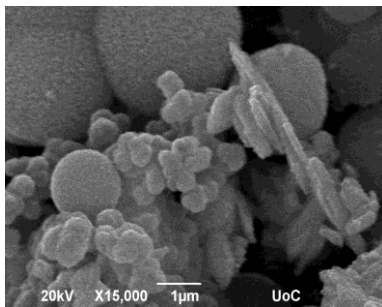


Acetic Acid



Glycolic Acid



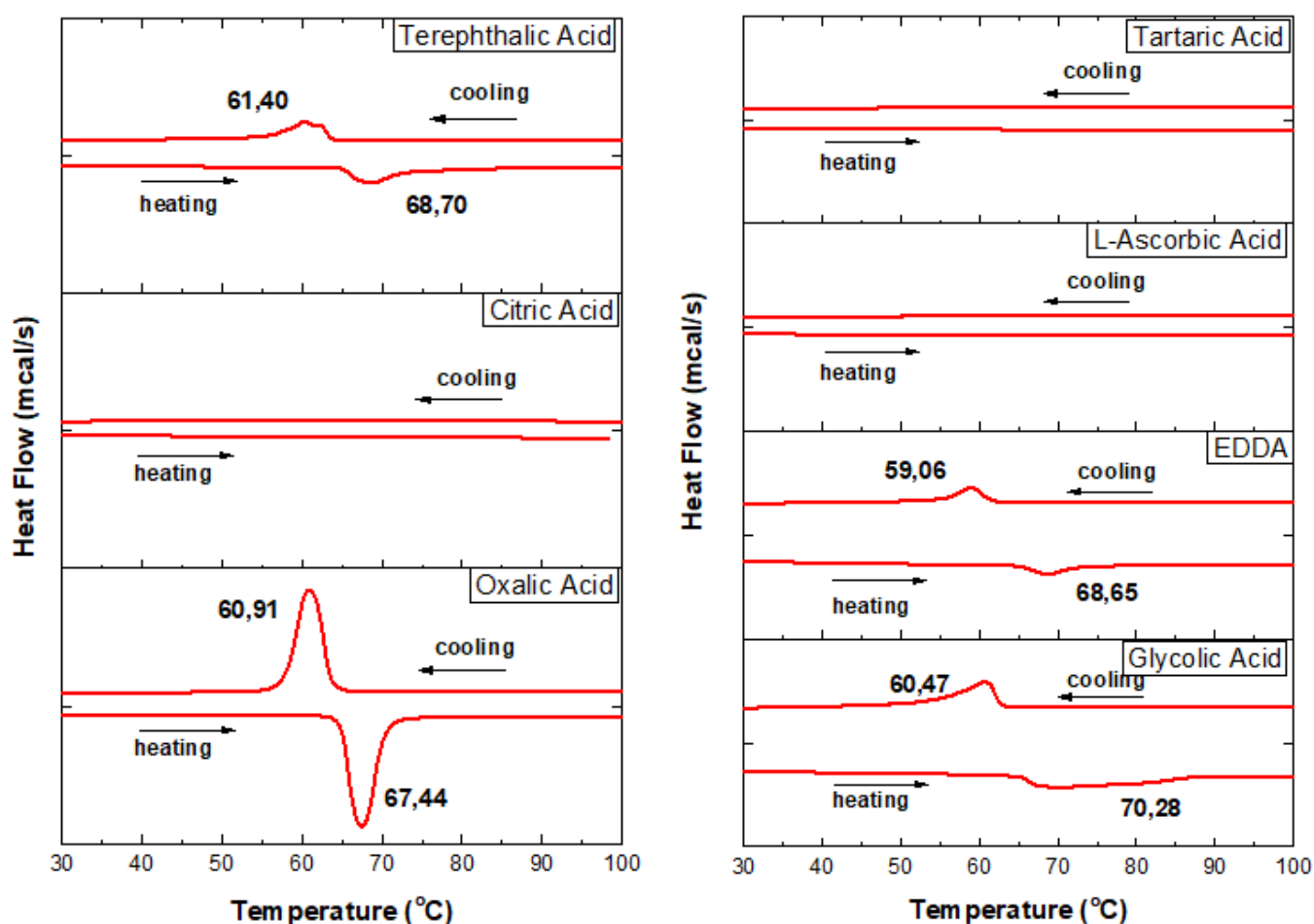
EDDA**L-Ascorbic Acid****Tartaric Acid**

Εικόνα 27: Εικόνες SEM των δειγμάτων VO₂, με χρήση διαφορετικών αναγωγικών μέσων

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM εύκολα διαπιστώνουμε την μεγάλη ποικιλία σε σχήματα-δομές και μέγεθος σωματιδίων. Η κύρια μορφολογία του δείγματος με Oxalic είναι σφαιρίδια των 2-3µm και ράβδοι μήκους 5-10µm. Για το δείγμα με Citric έχουμε τον σχηματισμό μικρών σωματιδίων, τα οποία δημιουργούν συσσωματώματα διαμέτρου 1-2µm και μεγαλύτερων δομών, που από μόνα τους είναι 1-3µm. Με τη προσθήκη Stearic η σκόνη VO₂ που συνθέσαμε αποτελείται από συνδυασμό σφαιριδίων διαμέτρου 0.5-2µm, τετραγωνικών δομών 5µm και ράβδων μεγαλύτερου μήκους. Στο δείγμα με Terephthalic acid βλέπουμε ράβδους με δομές σαν σφουγγάρι γύρω τους και σφαιρίδια διαμέτρου 1µm. Αντίθετα για το δείγμα με Acetic παρατηρούμε μεγάλες λείες πλάκες και αρκετά μικρότερα κομμάτια χωρίς καθορισμένη δομή, στα οποία όμως είναι εύκολα παρατηρήσιμο ότι αποτελούνται από πολλά επίπεδα. Ο κύριος σχηματισμός των δειγματος με Glycolic και EDDA

είναι πολύ μικρά σωματίδια που διατάσσονται σε συσσωματώματα. Ακόμα για το δείγμα με L-Ascorbic έχουμε σχηματισμούς σφαιρικών δομών μαζί με δομών χωρίς καθορισμένο σχήμα των 1-2μm και μεγάλων κομματιών των 15-20μm. Τέλος το Tartaric προσφέρει στα δείγματα κυρίως το σχηματισμό τέλειων σφαιριδίων διαμέτρου 1-2μm.

3.1.3 DSC Γραφήματα



Εικόνα 28: Διαγράμματα DSC X των δειγμάτων VO₂ μετά τη θερμική ανόπτηση στους 700° C, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς αναγωγικούς παράγοντες.

Στην εικόνα 28, παρουσιάζονται τα διαγράμματα DSC για μετρήσεις που έγιναν κατά τη ψύξη του υλικού (εξώθερμη διαδικασία) και κατά τη θέρμανση (ενδόθερμη διαδικασία). Για να προσδιορίσουμε την κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης τ_c , θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση $\tau_c = \frac{T_H + T_C}{2}$ και για να προσδιορίσουμε το πλάτος της καμπύλης υστέρησης των δύο θερμοκρασιών, χρησιμοποιούμε την εξίσωση $\Delta T_c = |T_H - T_C|$, που προσδιορίσαμε στο Κεφάλαιο 2. Ακόμα για να προσδιορίσουμε πόσο απότομη είναι η μετάβαση από την τετραγωνική δομή στην μονοκλινή θα βρούμε το FWHM (Full Width at Half Maximum), προσαρμόσαμε καμπύλη Gauss μέσω του προγράμματος Origin στις καμπύλες θέρμανσης και ψύξης για όσα υλικά έδειξαν θερμοχρωμικές ιδιότητες, δηλαδή κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης. Τα αποτελέσματα αναγράφονται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4.

Αναγωγικό Παράγοντες	T_C (°C)	T_H (°C)	τ_c (°C)	ΔT_c (°C)	FWHM_C	FWHM_H
Glycolic acid	60.47	70.29	65.37	9.81	5.27	18.10
Oxalic acid	60.51	67.43	64.17	6.52	3.49	3.34
Terephthalic acid	61.37	68.70	65.04	7.34	4.85	5.28
EDDA	59.06	68.65	63.85	9.58	4.16	5.09

Οι θερμοκρασίες μετάβασης των υλικών είναι αρκετά κοντά με την μικρότερη να προκύπτει από το VO₂ με EDDA ($\tau_c=63.85^\circ \text{C}$) και την μεγαλύτερη από το VO₂ με Glycolic acid ($\tau_c=65.37^\circ \text{C}$). Ακόμα από το FWHM προκύπτει ότι πιο απότομη μετάβαση από την τετραγωνική δομή στην μονοκλινή κάνει το VO₂ με Oxalic acid, το οποίο αν παρατηρήσουμε τα διαγράμματα DSC βλέπουμε ότι οι κορυφές του είναι πιο έντονες ένδειξη ότι το υλικό είναι πιο κρυσταλλικό. Η ένταση στις κορυφές των υπολοίπων δειγμάτων είναι περίπου ίσες, αλλά το VO₂ με Glycolic acid εμφανίζει FWHM στη διαδικασία θέρμανσης πολύ μεγάλο με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιεί απότομη μετάβαση όπως επιθυμούμε.

3.2 Επίδραση Προσμίξεων

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει στη θεωρία στο κεφάλαιο 1.3, ότι η εισαγωγή άλλων στοιχείων, όπως αυτή του Βολφραμίου (W), ρίχνουν την τ_c και η μείωση είναι ανάλογα με το ποσοστό των πρόσθετων ατόμων. Το Βολφράμιο θεωρείται ένα από τα πιο αποτελεσματικά στοιχεία προσμίξεων για ελάττωση της τ_c κατά 40° C περίπου. Όταν εισέλθουν άτομα Βολφραμίου στο πλέγμα VO₂, δεν έχουμε πλέον απευθείας δεσμού V⁴⁺-V⁴⁺, με αποτέλεσμα να μειωθεί το ενεργειακό χάσμα και η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης.

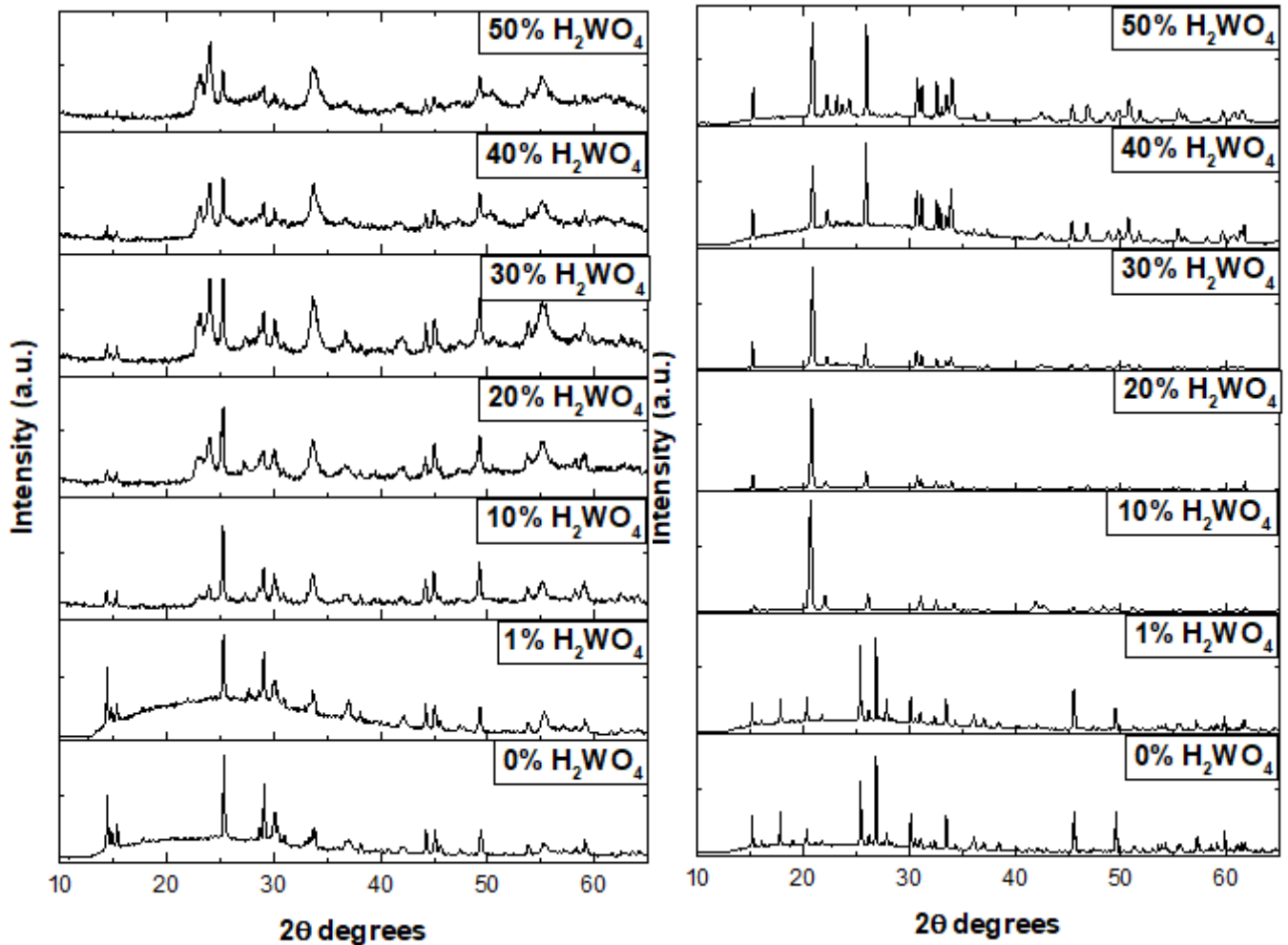
Σε αυτή την ενότητα θα ασχοληθούμε με την επίδραση του H₂WO₄ στις θερμοχρωμικές ιδιότητες του VO₂, για τις αναλογίες 1%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% κατά mol του H₂WO₄. Θα αναλύσουμε τα φάσματα περίθλασης ακτίνων -X πριν και μετά την θερμική ανόπτηση των υλικών, θα παρουσιάσουμε εικόνες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης μαζί με την ανάλυση από τον διασκορπισμό της ενέργειας με ακτίνες -X (energy-dispersive X-ray / EDX) που δίνει πληροφορίες για τη χημική σύσταση του υλικού και θα αντλήσουμε πληροφορίες από το DSC.

3.2.1 XRD Διαγράμματα

Όταν άτομα Βολφραμίου εισέρθουν στο πλέγμα του VO₂, επειδή έχουν μεγαλύτερη ακτίνα από τα άτομα του Βαναδίου, θα παραμορφώσουν το επίπεδο. Αυτή η παραμόρφωση θα αυξήσει την απόσταση μεταξύ των επιπέδων d_{hkl} , άρα από την συνθήκη Bragg για ενισχυτική συμβολή ($n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta)$), οι γωνίες θ στο φάσμα περίθλασης ακτίνων -X θα είναι μετατοπισμένες προς μικρότερες γωνίες. Αν έχουμε αυτή τη μετατόπιση μπορούμε να καταλάβουμε ότι όντως τα άτομα Βολφραμίου έχουν εισχωρήσει στο πλέγμα του VO₂.

**(α) ΠΡΙΝ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ
ΑΝΟΠΤΗΣΗ**

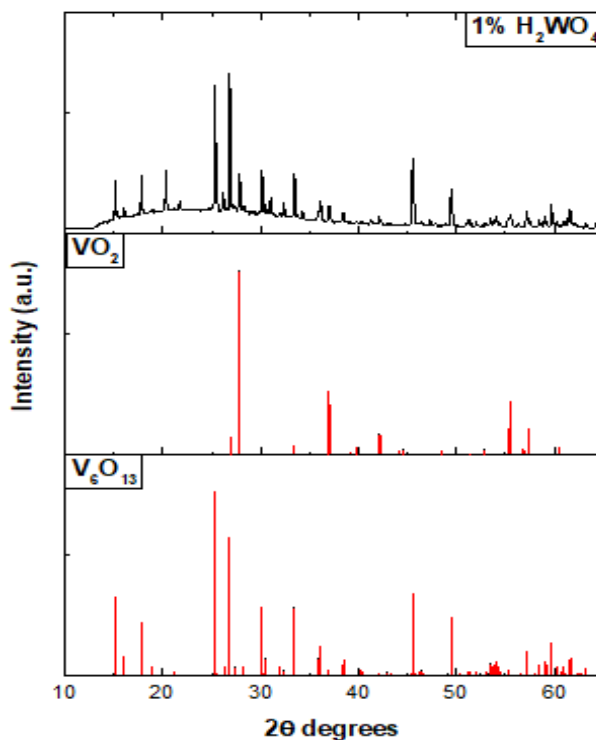
**(β) ΜΕΤΑ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ
ΑΝΟΠΤΗΣΗ**



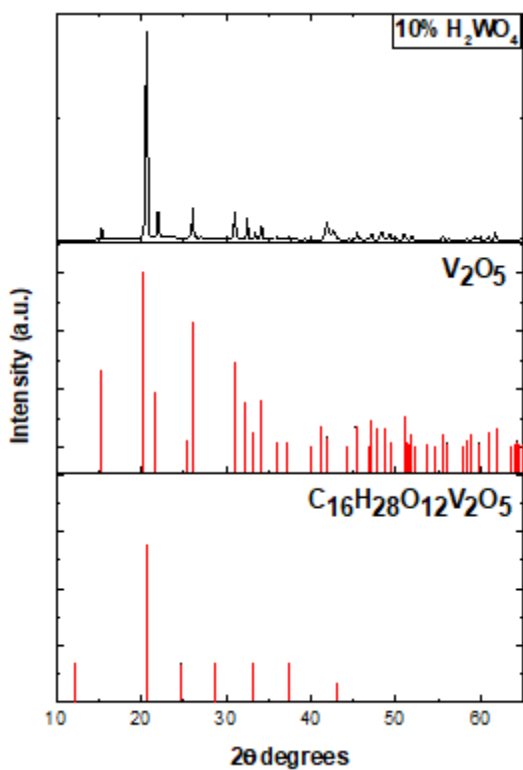
Εικόνα 29: Φάσματα περίθλασης ακτίνων -X διαφορετικών ποσοστών H₂WO₄ για υδροθερμική σύνθεση VO₂, (α) πριν τη θερμική ανόπτηση, (β) μετά τη θερμική ανόπτηση στους 700° C.

Στην εικόνα 29, παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης από τα δείγματα VO₂ που συνθέσαμε πριν υποστούν θερμική ανόπτηση (αριστερά) και μετά (δεξιά). Από την ταυτοποίηση των παραπάνω διαγραμμάτων, εικόνες 30-33, για τα δείγματα μετά τη θερμική ανόπτηση έχουμε τον σχηματισμό κυρίως των φάσεων VO₂, WO₃ και C₁₆H₂₈O₁₂ V₂O₅.

Πιο αναλυτικά αναφέρουμε, για την υδροθερμική σύνθεση VO_2 με 1% κατά mol H_2WO_4 , προέκυψαν οι σχηματισμοί της μονοκλινούς φάσης VO_2 (P21/c (M) με $a=5.75\text{\AA}$, $b=4.52\text{\AA}$, $c=5.38\text{\AA}$ στις $2\theta=27.85^\circ$ με κρυσταλλική διεύθυνση (011)) και της μονοκλινούς φάσης V_6O_{13} (C2/m με $a=12,92\text{\AA}$, $b=3.68\text{\AA}$, $c=10,13\text{\AA}$).

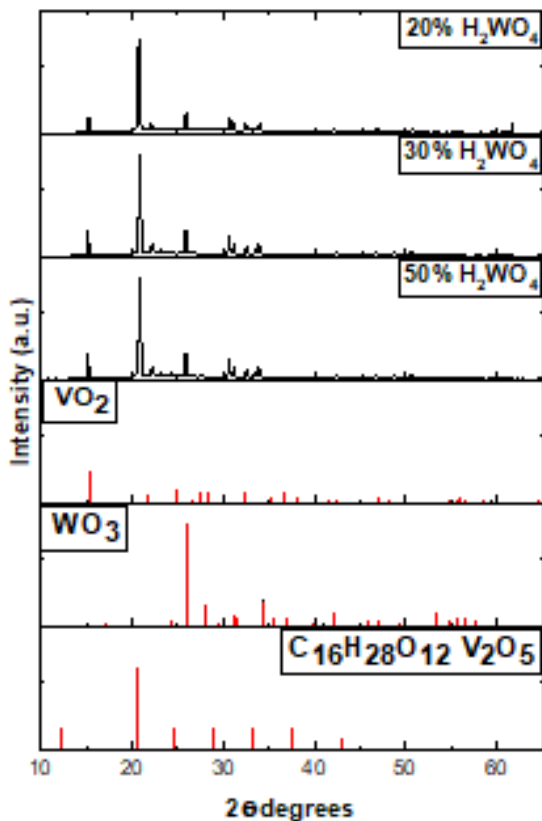


Εικόνα 30: φάσμα περίθλασης ακτίνων -X για 1% H_2WO_4 με τις κορυφές ταυτοποίησης VO_2 (P21/c) και V_6O_{13} (C2/m).



Εικόνα 31: φάσμα περίθλασης ακτίνων -X για 10% H_2WO_4 με τις κορυφές ταυτοποίησης V_2O_5 (Pmn21) και $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$.

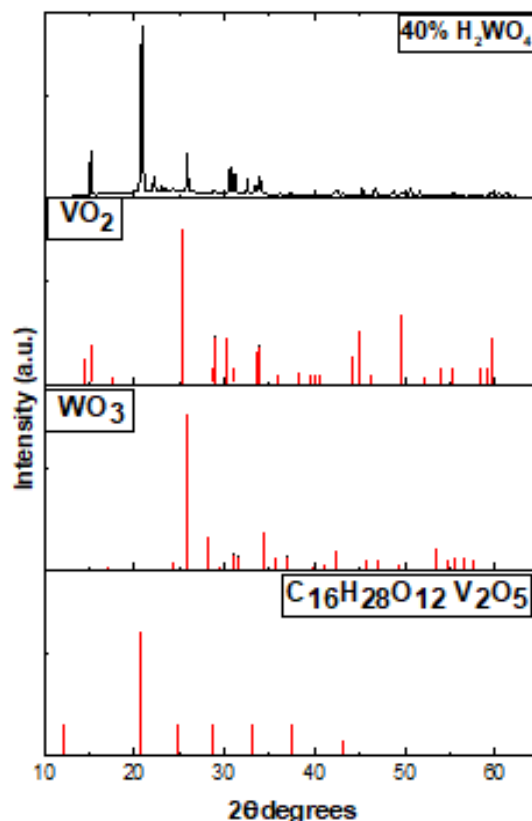
Για την υδροθερμική σύνθεση VO_2 με 10% κατά mol H_2WO_4 , προέκυψαν οι σχηματισμοί της ρομβοειδής φάσης V_2O_5 (Pmn21 με $a=11.54\text{\AA}$, $b=4.38\text{\AA}$, $c=3.57\text{\AA}$) και της $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$.



Εικόνα 32: φάσμα περίθλασης ακτίνων -X για 10%, 20% και 50% H_2WO_4 με τις κορυφές ταυτοποίησης $VO_2(P2/c)$, $WO_3(P21/a)$ και $C_{16}H_{28}O_{12} \cdot V_2O_5$.

Για την υδροθερμική σύνθεση VO_2 με 40% κατά mol H_2WO_4 , προέκυψαν οι σχηματισμοί της μονοκλινούς φάσης VO_2 ($C2/m$ με $a=12.03\text{\AA}$, $b=3.69\text{\AA}$, $c=6.42\text{\AA}$ στις $2\theta=25,28^\circ$), της μονοκλινούς φάσης WO_3 ($P21/a$ με $a=6.15\text{\AA}$, $b=4.57\text{\AA}$, $c=5.31\text{\AA}$) και της $C_{16}H_{28}O_{12} \cdot V_2O_5$.

Για την υδροθερμική σύνθεση VO_2 με 20%, 30% και 50% κατά mol H_2WO_4 , προέκυψαν οι σχηματισμοί της μονοκλινούς φάσης VO_2 ($C2/m$ με $a=12.03\text{\AA}$, $b=3.69\text{\AA}$, $c=6.42\text{\AA}$ στις $2\theta=25.28^\circ$ και $P2/m$ με $a=9.06\text{\AA}$, $b=5.80\text{\AA}$, $c=4.52\text{\AA}$ στις $2\theta=27.40^\circ$ με κρυσταλλική διεύθυνση (-201)), της μονοκλινούς φάσης WO_3 ($P21/a$ με $a=6.15\text{\AA}$, $b=4.57\text{\AA}$, $c=5.31\text{\AA}$) και της $C_{16}H_{28}O_{12} \cdot V_2O_5$.



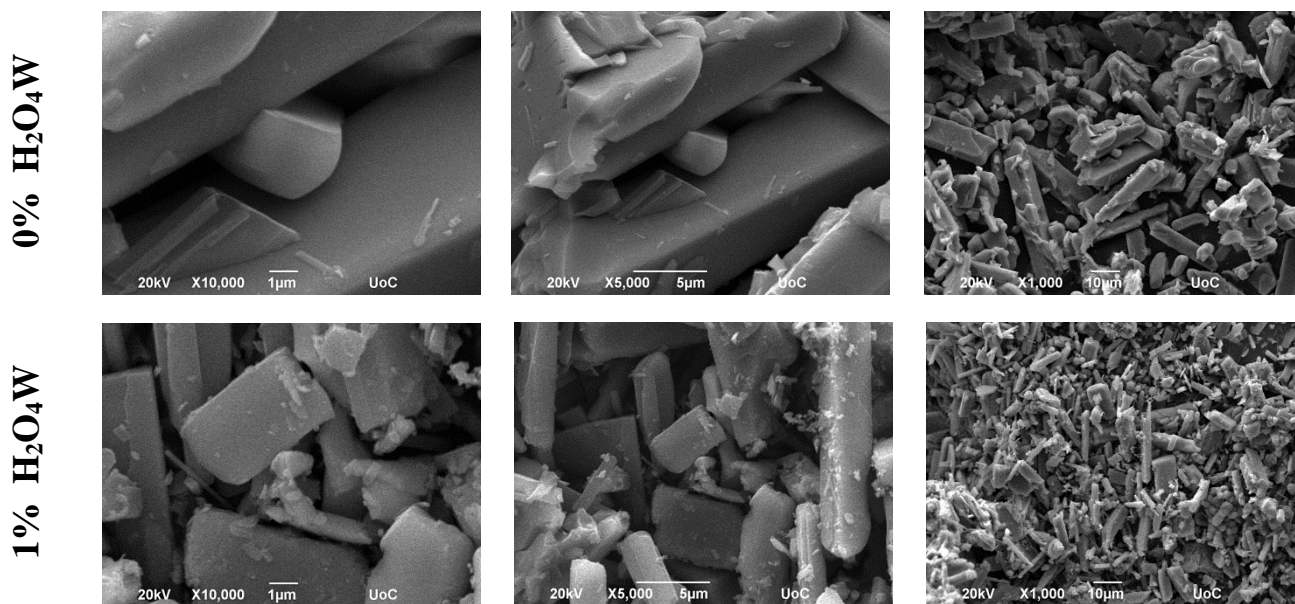
Εικόνα 33: φάσμα περίθλασης ακτίνων -X για 40% H_2WO_4 με τις κορυφές ταυτοποίησης $VO_2(C2/m)$, $WO_3(P21/a)$ και $C_{16}H_{28}O_{12} \cdot V_2O_5$.

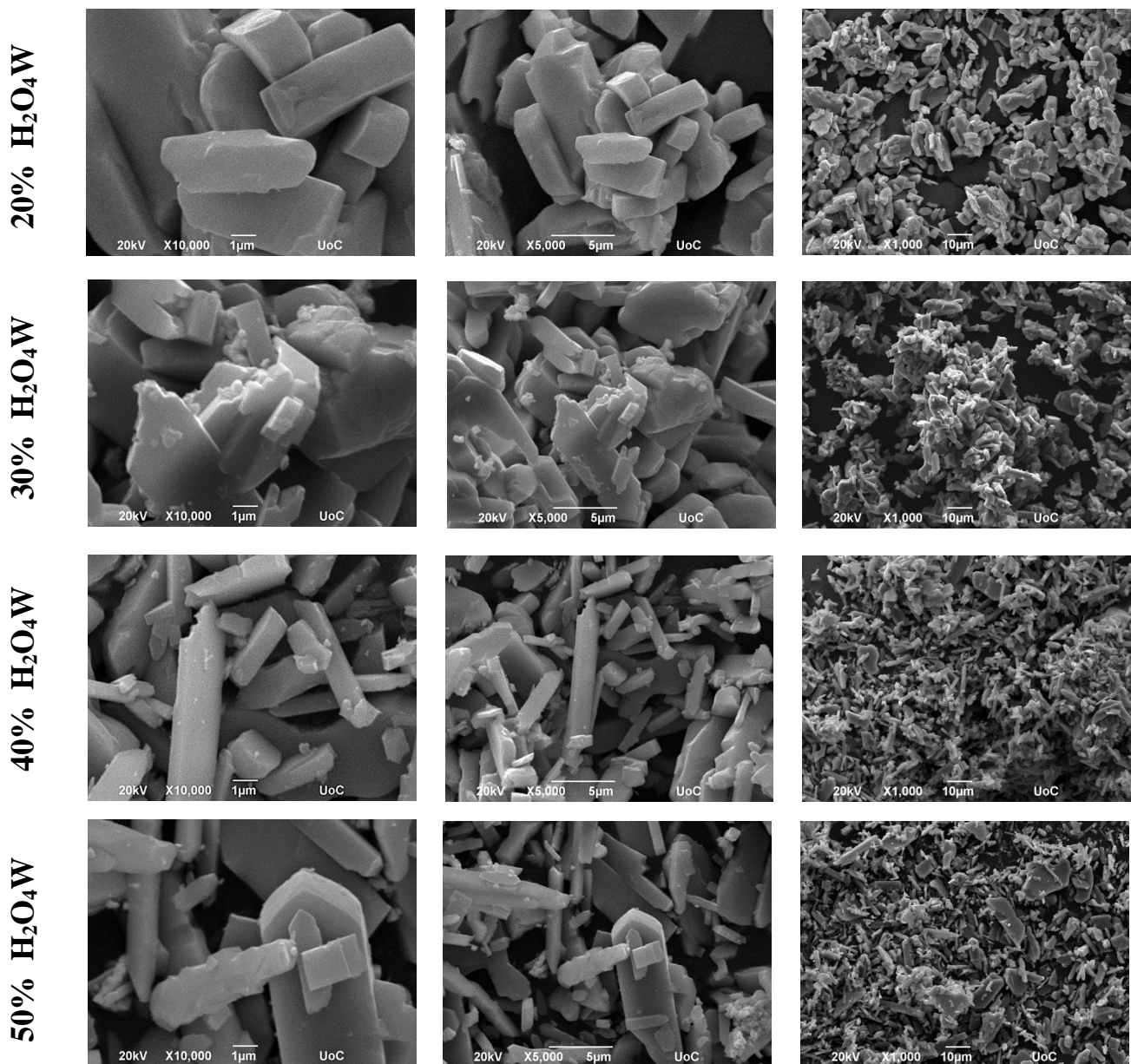
Κατά την υδροθερμική σύνθεση από την αρχική ένωση της πηγής Βαναδίου (V_2O_5) μέχρι τη σύνθεση του VO_2 συμβαίνει ο σχηματισμός άλλων οξειδίων του Βαναδίου. Η σχέση που ακολουθούν είναι αυτή του Wadsley (V_nO_{2n+1}) και έτσι έχουμε τον σχηματισμό των οξειδίων $V_2O_5 \rightarrow V_3O_7 \rightarrow V_4O_9 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow VO_2$. Το V_6O_{13} που παρατηρείται στο δείγμα με 1% H_2WO_4 και τα $C_{16}H_{28}O_{12} \cdot V_2O_5$, V_2O_5 που υπάρχουν σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα είναι αποτέλεσμα της μη πλήρους αναγωγής του V^{5+} σε V^{4+} .

Για να μελετήσουμε την κρυσταλλικότητα και το μέγεθος του κρυσταλλίτη, προσαρμόσαμε καμπύλη Gauss στο δείγμα που έδειξε κορυφή στις 27.8° μέσω του προγράμματος Origin. Βρήκαμε το $FWHM = 2.50 \cdot 10^{-3}$ και μέγεθος του κρυσταλλίτη $D = 57.16nm$.

3.2.2 Μορφολογία

Η μορφολογία των 6 δειγμάτων που έχουμε συνθέσει, με διαφορετική αναλογία V_2O_5/H_2WO_4 κατά mol, και έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση στους $700^\circ C$ υπό ροή Αζώτου, θα αναλυθεί από με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης και παρουσιάζονται παρακάτω. Επιπλέον θα χρησιμοποιήσουμε τις εικόνες από το SEM για ένα δείγμα με 0% H_2O_4W ως δείγμα αναφοράς για να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα.



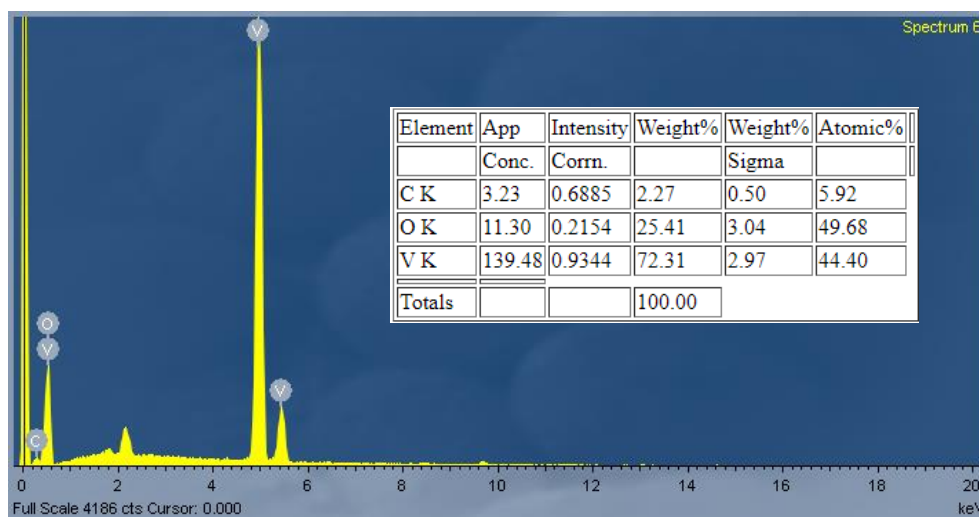


Εικόνα 34: Εικόνες SEM για δείγματα με 0%, 1%, 10%, 20%, 30%, 40% και 50% κατά mol προσθήκης H₂WO₄, μετά τη θερμική ανόπτηση.

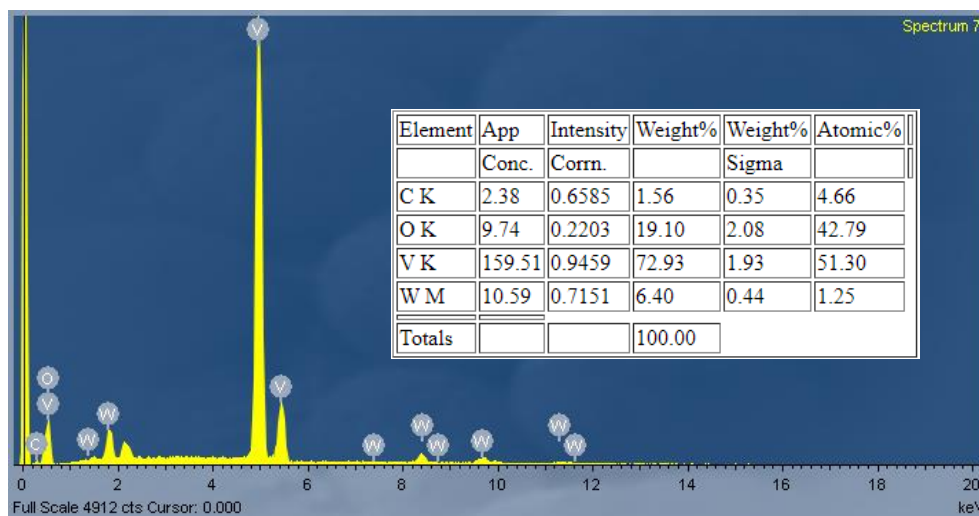
Αρχικά παρατηρούμε ότι το σχήμα των σωματιδίων δεν διαφέρει για τα διαφορετικά ποσοστά H₂WO₄, με το κύριο σχήμα των σωματιδίων να είναι ράβδοι που σε κάποια σημεία δημιουργούν συσσωματώματα. Ακόμα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι και με το 1% H₂WO₄ το μέγεθος των σωματιδίων είναι μικρότερο σε σύγκριση με το δείγμα που δεν εμπεριέχει προσμίξεις. Για το 0% H₂WO₄ το μήκος των ράβδων ξεκινάει από περίπου 20μm και για τα υπόλοιπα δείγματα από 5μm. Όμως καθώς αυξάνουμε το ποσοστό δεν παρατηρούμε περαιτέρω μείωση των σωματιδίων.

Χρησιμοποιώντας το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης μπορούμε να εκμεταλευτούμε μια ακόμα αρχή λειτουργίας του τον διασκορπισμό της ενέργειας με ακτίνες $-X$ (energy-dispersive X-ray / EDX). Με το EDX μπορούμε εύκολα και γρήγορα να πάρουμε πληροφορίες για τη χημική σύσταση του υλικού, από τι στοιχεία αποτελείται καθώς και σε τι συγκέντρωση. Είναι ικανό να ανιχνεύσει στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του Βορίου ($Z=5$) ακόμα και αν η συγκέντρωση είναι μικρότερη του 0.1%. Η λειτουργία του βασίζεται στην εξής φαινόμενο, όταν η δέσμη ηλεκτρονίων του SEM πέσει στο δείγμα, ηλεκτρόνια εκπέμπονται από τα άτομα που αποτελούν την επιφάνεια του δείγματος. Οι κενές θέσεις θα καλυφθούν με ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας και θα συμβεί εκπομπή ακτινών $-X$ οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο.

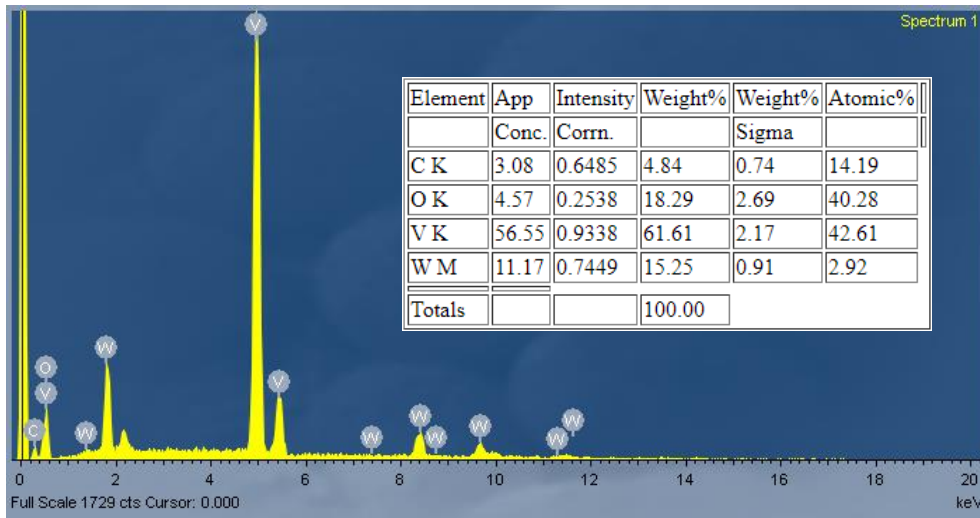
1% H_2O_4W



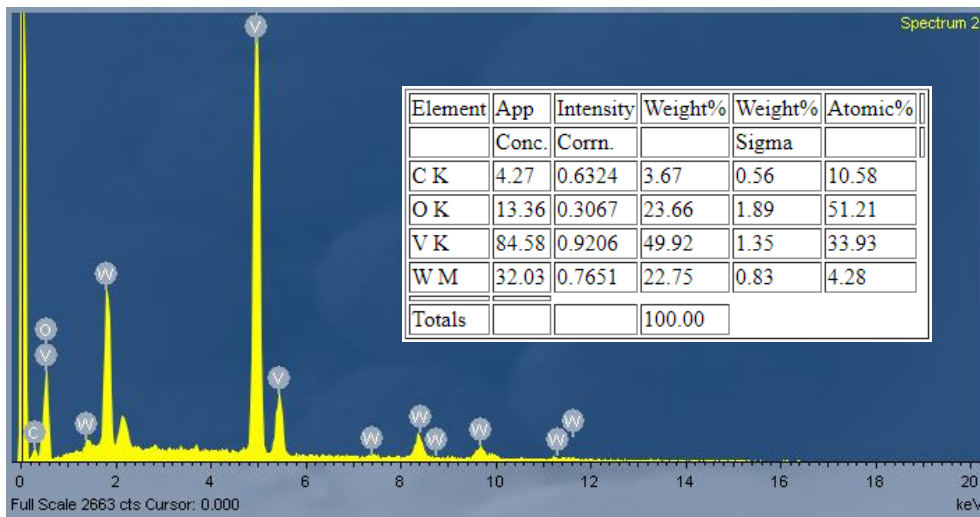
10% H_2O_4W



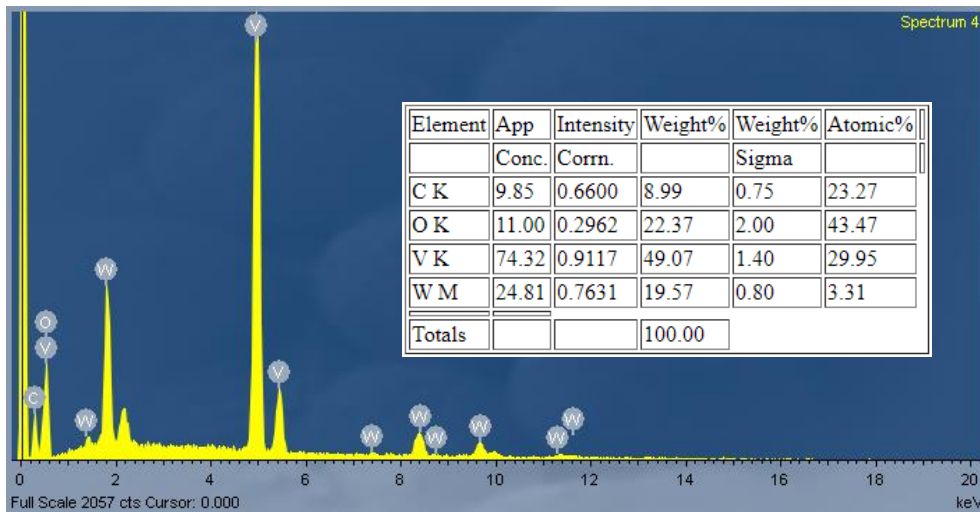
20% H₂O₄W



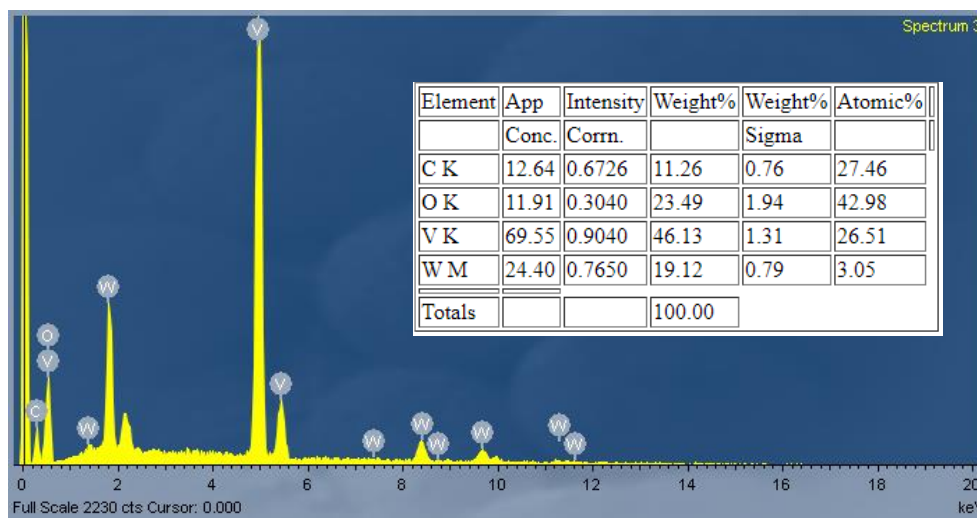
30% H₂O₄W



40% H₂O₄W



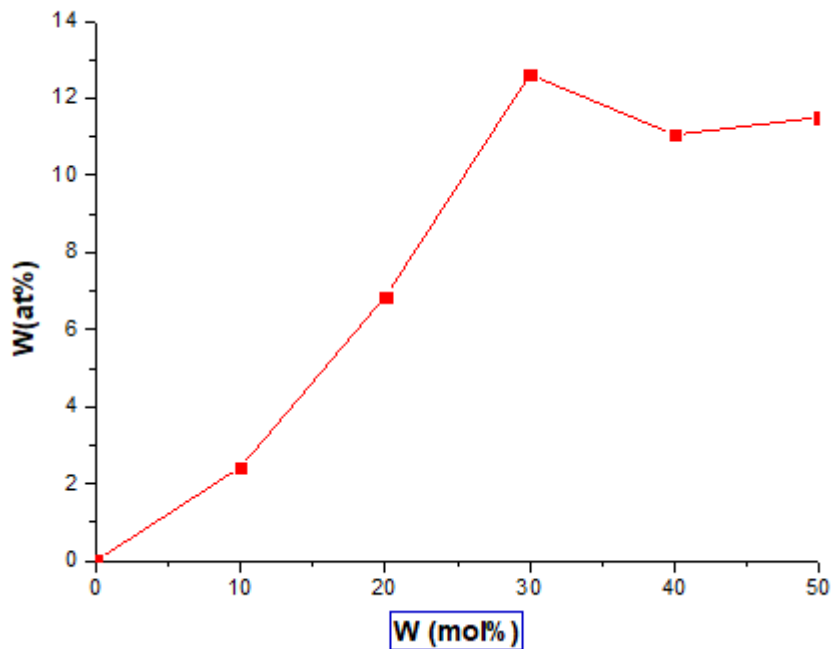
50% H₂O₄W



Σχεδόν όλα τα δείγματα με προσμίξεις Βολφραμίου, από τις μετρήσεις πήραμε άτομα Βαναδίου και Βολφραμίου, Οξυγόνου και Άνθρακα, με το Οξυγόνο και το Βανάδιο να αποτελούν τα κύρια στοιχεία. Συγκεκριμένα για το ποσοστό πρόσμιξης 1% δεν βρέθηκαν άτομα Βολφραμίου πιθανών εξαιτίας του μικρού ποσοστού. Για τα υπόλοιπα ποσοστά παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνουμε το ποσοστό κατά mol δεν αυξάνεται και το ποσοστό κατά άτομα Βολφραμίου. Δεν μπορούμε όμως να βγάλουμε συμπεράσματα κατευθείαν διότι και η συγκέντρωση του Βαναδίου μεταβάλλεται. Στον πίνακα 5 αναγράφονται οι τιμές της συγκέντρωσης του Βολφραμίου αναλογικά μόνο με Βανάδιο.

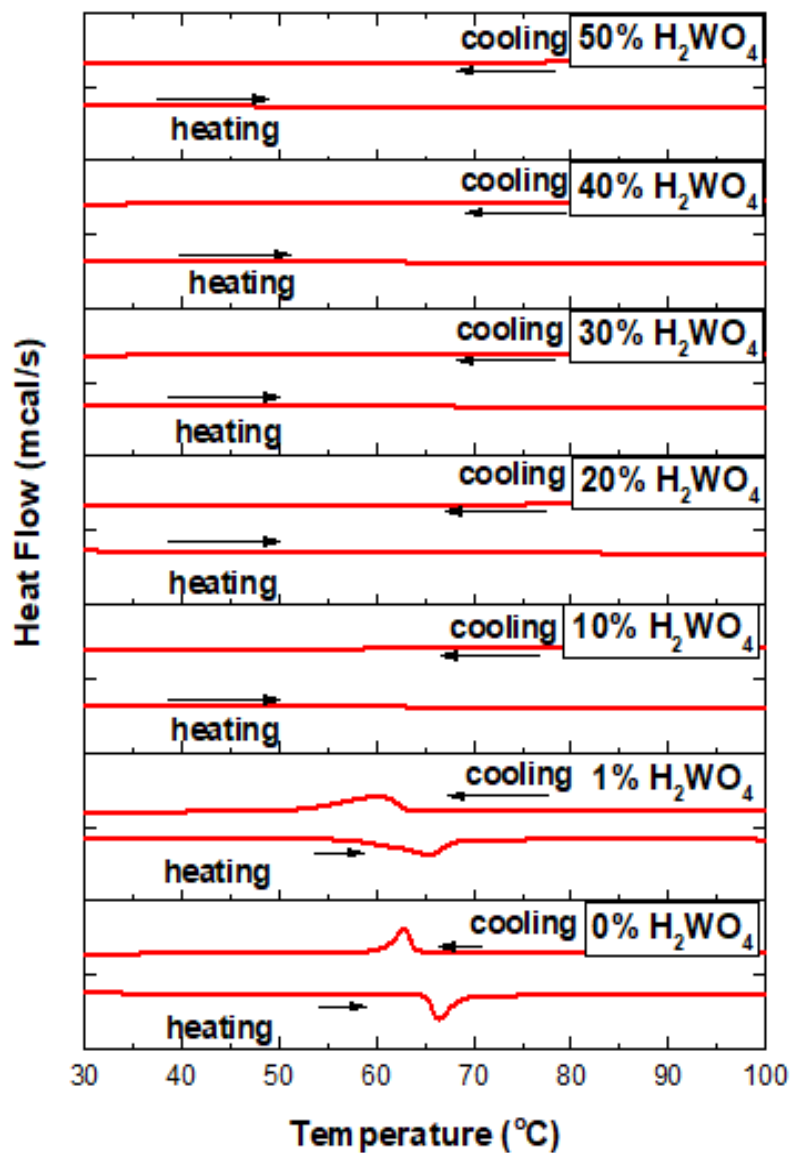
Πίνακας 5.

Συγκέντρωση W (mol%)	Συγκέντρωση W (at.%)
10	2.43
20	6.85
30	12.61
40	11.05
50	11.50



Αρχικά πρέπει να αναφέρουμε ότι η παρουσία Βολφραμίου στο EDX αποτελεί επιβεβαίωση ότι τα άτομα των προσμίξεων έχουν εισέλθει στην δομή του υλικού. Όμως από το παραπάνω διάγραμμα, εικόνα , βλέπουμε ότι η εξάρτηση του ποσοστού κατά mol και κατά άτομα δεν είναι αυτή που περιμέναμε. Μία πιθανή εξήγηση είναι αν υποθέσουμε ότι η προσθήκη Βολφραμίου στη δομή του VO_2 δεν γίνεται ομοιόμορφη σε μεγάλο βαθμό με αποτέλεσμα η μία μέτρηση σε ένα τυχαίο σημείο του δείγματος να μην είναι ενδεικτική.

3.1.3 DSC Γραφήματα



Εικόνα 35: Διαγράμματα DSC X των δειγμάτων VO₂ μετά τη θερμική ανόπτηση στους 700° C, χρησιμοποιώντας διαφορετικό ποσοστό H₂WO₄.

Στην εικόνα 35, παρουσιάζονται τα διαγράμματα DSC για μετρήσεις που έγιναν κατά τη ψύξη του υλικού (εξώθερμη διαδικασία) και κατά τη θέρμανση (ενδόθερμη διαδικασία). Για να

προσδιορίσουμε την κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης τ_c , θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση $\tau_c = \frac{T_H + T_C}{2}$ και για να προσδιορίσουμε το πλάτος της καμπύλης υστέρησης των δύο θερμοκρασιών, χρησιμοποιούμε την εξίσωση $\Delta T_C = |T_H - T_C|$, που προσδιορίσαμε στο Κεφάλαιο 2. Ακόμα για να προσδιορίσουμε πόσο απότομη είναι η μετάβαση από την τετραγωνική δομή στην μονοκλινή θα βρούμε το FWHM (Full Width at Half Maximum), προσαρμόσαμε καμπύλη Gauss μέσω του προγράμματος Origin στις καμπύλες θέρμανσης και ψύξης για όσα υλικά έδειξαν θερμοχρωμικές ιδιότητες, δηλαδή κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης. Τα αποτελέσματα αναγράφονται στον πίνακα 6.

Πίνακας 6.

Αναγωγικό Παράγοντες	T_C (°C)	T_H (°C)	τ_c (°C)	ΔT_c (°C)	FWHM_C	FWHM_H
0% H ₂ WO ₄	62.80	66.43	64.61	3.63	1.95	2.10
1% H ₂ WO ₄	59.37	65.44	62.41	6.07	6.39	6.40

Οι θερμοκρασίες μετάβασης των υλικών είναι αρκετά κοντά με την μεγαλύτερη να προκύπτει από το VO₂ με 0% H₂WO₄ ($\tau_c=64.61^\circ\text{C}$) και την μικρότερη από το VO₂ με 1% H₂WO₄ ($\tau_c=62,41^\circ\text{C}$), άλλα βλέπουμε ότι η προσθήκη H₂WO₄ ρίχνει τη κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης. Όμως από το FWHM προκύπτει ότι πιο απότομη μετάβαση από την τετραγωνική δομή στην μονοκλινή κάνει το VO₂ με 0% H₂WO₄, το οποίο αν παρατηρήσουμε τα διαγράμματα DSC βλέπουμε ότι οι κορυφές του είναι πιο έντονες ένδειξη ότι το υλικό είναι πιο κρυσταλλικό.

3.3 Μέθοδοι Εναπόθεσης Θερμοχρωμικών Υλικών

Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιάσουμε τις οπτικές ιδιότητες γυαλιών με επιστρώσεις θερμοχρωμικών υλικών αλλάζοντας παραμέτρους όπως τη μέθοδο εναπόθεσης και τα συστατικά του διαλύματος. Θα χωρίσουμε αρχικά την ανάλυση με βάση το τρόπο εναπόθεσης τους (αερογράφος, drop casting, spin coating) και για κάθε μέθοδο το είδος του πολυμερή που χρησιμοποιήσαμε. Οι οπτικές ιδιότητες θα παρουσιαστούν με μετρήσεις που έγιναν από το Φασματοφωτόμετρο UV-Vis-NIR. Για υμένια που έδειξαν μεταβολή στην διαπερατότητα, να είναι μεγαλύτερη για μικρές θερμοκρασίες και μικρότερη για μεγαλύτερες θερμοκρασίες, θα κάνουμε περαιτέρω ανάλυση.

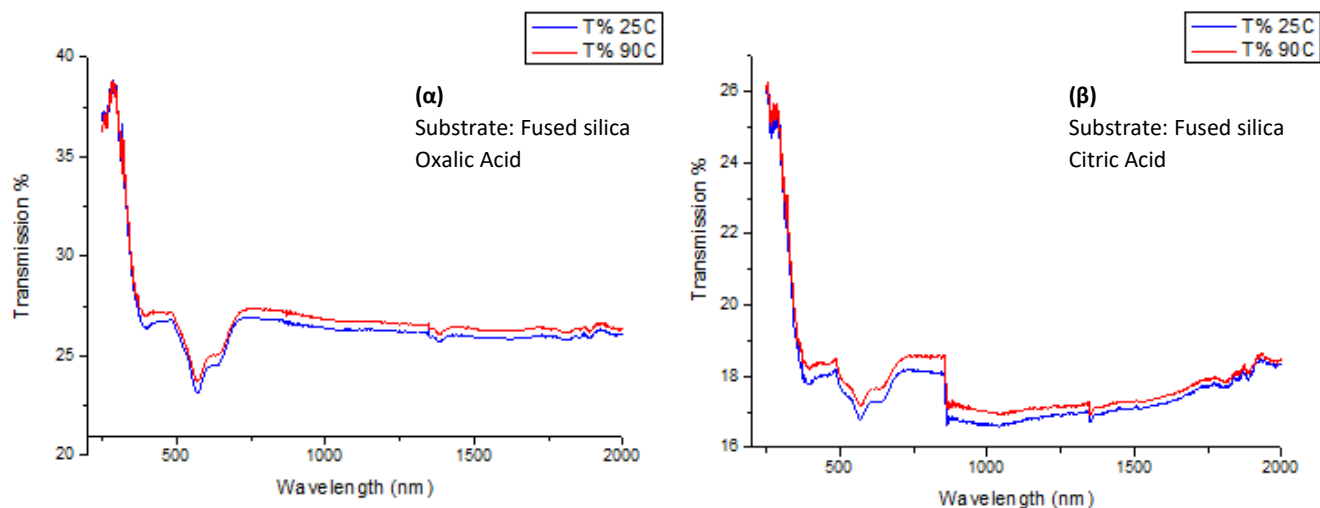
3.3.1 Χρήση Αερογράφου

Με τη συγκεκριμένη μέθοδο μπορούμε να πετύχουμε ομοιόμορφη εναπόθεση διαλύτη σε όλη την επιφάνεια και μπορούμε να ρυθμίσουμε την ποσότητα που θέλουμε να έχει πάνω η επιφάνεια. Όπως έχουμε αναφέρει ήδη στο Κεφάλαιο 2 το διάλυμα που παρασκευάσαμε αποτελείται από PDMS, σκόνη VO₂ και ethylacetate. Η περιεκτικότητα είναι 1%w/v για το σύνολο των στερεών στοιχείων, τα οποία βρίσκονται σε αναλογία 1:1. Για την εναπόθεση του διαλύματος σε τέσσερις επιφάνειες 2.5x2.5 cm² ο αερογράφος γέμισε με 5ml, ώστε κάθε επιφάνεια να έχει περίπου 1ml υλικού στην επιφάνεια του (λίγη ποσότητα χάνεται έξω από το γυαλί και μέσα στο όργανο). Για σκόνη VO₂ χρησιμοποιήσαμε ορισμένη ποσότητα από τα δείγματα που συνθέσαμε χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό παράγοντα Oxalic και Citric Acid. Ενδεικτική εικόνα για την εναπόθεση με τη χρήση αερογράφου αποτελεί η εικόνα



Εικόνα 36: Γυαλί τύπου fused silica με επίστρωση θερμοχρωμικού υλικού με χρήση αερογράφου.

Παρακάτω τα αποτελέσματα των οπτικών μετρήσεων με Φασματοφωτόμετρο UV-Vis-NIR:



Εικόνα 37: Η διαπερατότητα στους 25° C απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και στους 90° C με την κόκκινη, για υλικό με (α) Oxalic acid (b) Citric acid για αναγωγικά μέσα.

Με τη συγκεκριμένη διαδικασία όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε δεν καταφέραμε να κατασκευάσουμε επιστρώσεις που να διατηρούν τις θερμοχρωμικές ιδιότητες της σκόνης VO₂. Η διαπερατότητα σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνεται αντί να μειώνεται.

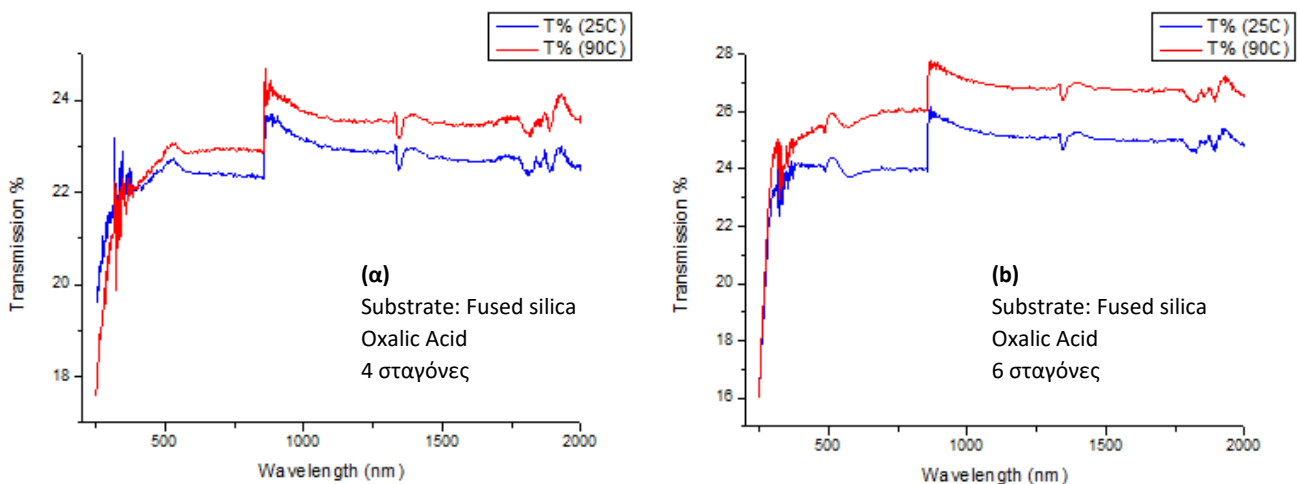
3.3.2 Χρήση της μεθόδου Drop Casting

Η συγκεκριμένη τεχνική είναι εύκολη και γρήγορη όμως δεν γίνεται να δημιουργήσει ομοιόμορφη επίστρωση και να ελέγξουμε το πάχος. Τα διαλύματα που συνθέσαμε αποτελούνται από PVP, σκόνη VO₂ και απιονισμένο νερό. Για να πετύχουμε καλύτερη διασπορά, θέλουμε τη συγκεκριμένη αναλογία VO₂/PVP=0.8 του πολυμερούς με το VO₂. Για την εναπόθεση του διαλύματος σε επιφάνειες 2.5x2.5 cm² εφαρμόσαμε 4, 5 ή 6 σταγόνες. Για σκόνη VO₂ χρησιμοποιήσαμε ορισμένη ποσότητα από τα δείγματα που συνθέσαμε χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό παράγοντα Oxalic και Citric Acid. Ενδεικτική εικόνα για την εναπόθεση με τη μέθοδο Drop casting αποτελεί η εικόνα



Εικόνα 38: Γυαλί τύπου fused silica με επίστρωση θερμοχρωμικού υλικού με Drop casting.

Τα γυαλιά με VO_2 , που για την υδροθερμική σύνθεση χρησιμοποιήσαμε Citric acid, έδωσαν 0% διαπερατότητα και στις δύο θερμοκρασίες. Με το συγκεκριμένο διοξείδιο του Βαναδίου εφαρμόσαμε 4, 5 και 6 σταγόνες σε διαφορετικά υποστρώματα χωρίς να αλλάξει η διαπερατότητα. Παρακάτω τα αποτελέσματα των οπτικών μετρήσεων με Φασματοφωτόμετρο UV-Vis-NIR:



Εικόνα 39: Η διαπερατότητα στους 25° C απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και στους 90° C με την κόκκινη, για VO_2 με Oxalic acid για αναγωγικά μέσα με (α) 4 σταγόνες (β) 6 σταγόνες.

Με τη συγκεκριμένη διαδικασία όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε πάλι δεν καταφέραμε να κατασκευάσουμε επιστρώσεις που να διατηρούν τις θερμοχρωμικές ιδιότητες της σκόνης VO_2 . Η διαπερατότητα σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνεται αντί να μειώνεται. Ακόμα αν δούμε το ποσοστό διαπερατότητας μεταξύ των δύο διαγραμμάτων παρατηρούμε ότι, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία, το ποσοστό για το γυαλί με 6 σταγόνες είναι μεγαλύτερο από αυτό με τις 4 σταγόνες, ενώ περιμένουμε όσο μεγαλύτερη ποσότητα διαλύματος έχουμε εναποθέσει στο γυαλί η διαπερατότητα να μειώνεται. Αυτό μπορεί να συμβαίνει γιατί όπως αναφέραμε στην αρχή και μπορούμε να

παρατηρήσουμε και στις εικόνες η εναπόθεση του υλικού δεν είναι ομοιόμορφη, μεγαλύτερη ποσότητα υλικού συσσωρεύεται στην περιφέρεια του κύκλου και λιγότερη στο κέντρο και δεν μπορούμε να ελέγξουμε το πάχος της επίστρωσης, άλλες φορές το διάλυμα μπορεί να απλώσει στην επιφάνεια περισσότερο. Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι μετά από ορισμένου μήνες από την κατασκευή τους, στα γυαλιά με 4 και 5 σταγόνες από VO₂ με Citric acid ξεκόλλησαν και έφυγαν κομμάτια.

3.3.3 Χρήση της μεθόδου Spin Coating

Η συγκεκριμένη τεχνική είναι εύκολη και μπορεί να δημιουργήσει ομοιόμορφη επίστρωση πάνω σε μία επιφάνεια. Κρατώντας σταθερές παραμέτρους όπως η ταχύτητα, ο χρόνος περιστροφής και η ποσότητα διαλύματος γίνεται να επαναλάβουμε την διαδικασία και να κατασκευάσουμε ίδιες επιστρώσεις.

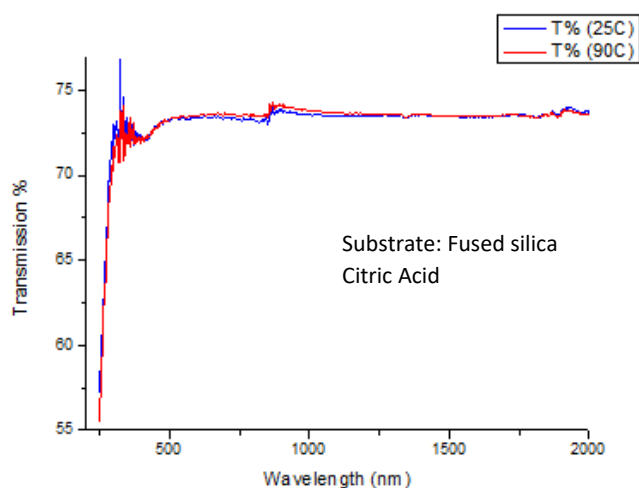
- PVP

- Τα διαλύματα που συνθέσαμε αποτελούνται από PVP, σκόνη VO₂ και απιονισμένο νερό. Για να πετύχουμε καλύτερη διασπορά, θέλουμε τη συγκεκριμένη αναλογία VO₂/PVP=0.8 του πολυμερούς με το VO₂. Για την εναπόθεση του διαλύματος σε επιφάνειες 2.5x2.5 cm² εφαρμόσαμε ταχύτητα-χρόνο περιστροφής: 1^ο βήμα 700rpm για 10s με επιτάχυνση 700rpm, 2^ο βήμα 3000rpm για 30s με επιτάχυνση 700rpm. Για σκόνη VO₂ χρησιμοποιήσαμε ορισμένη ποσότητα από τα δείγματα που συνθέσαμε χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό παράγοντα Oxalic και Citric Acid. Ενδεικτική εικόνα για την εναπόθεση με τη μέθοδο Spin coating αποτελεί η εικόνα



Εικόνα 40: Γυαλί τύπου fused silica με επίστρωση θερμοχρωμικού υλικού με Spin coating

Παρακάτω τα αποτελέσματα των οπτικών μετρήσεων με Φασματοφωτόμετρο UV-Vis-NIR:



Εικόνα 41: : Η διαπερατότητα στους 25° C απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και στους 90° C με την κόκκινη, για VO₂ με Citric acid για αναγωγικό μέσο

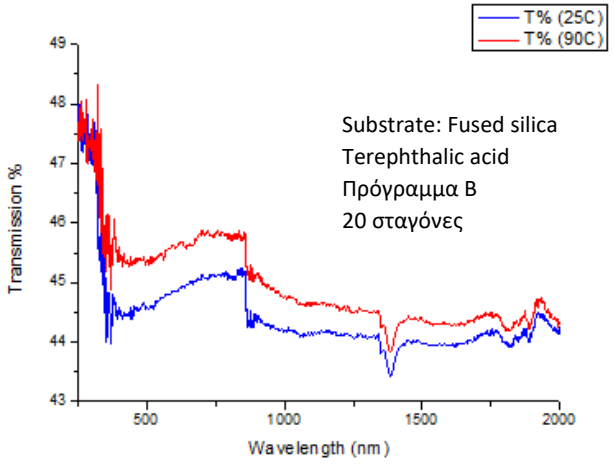
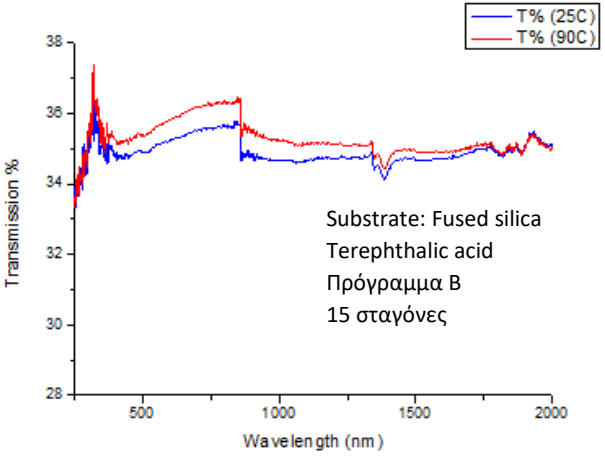
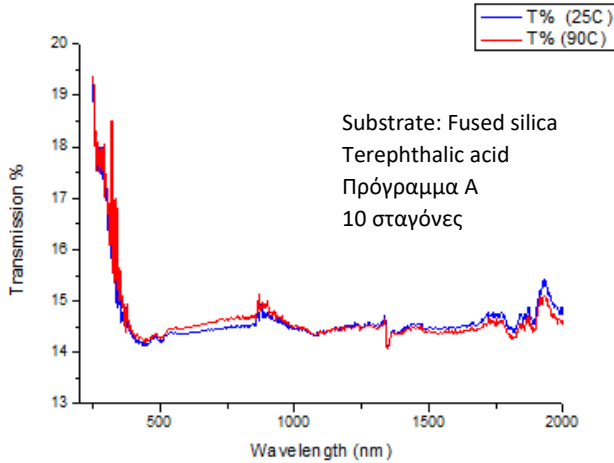
Με τη συγκεκριμένη διαδικασία όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε δεν καταφέραμε να κατασκευάσουμε επιστρώσεις που να διατηρούν τις θερμοχρωμικές ιδιότητες της σκόνης VO₂. Η διαπερατότητα σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνεται ή παραμένει ίδια αντί να μειώνεται.

- Τα διαλύματα που συνθέσαμε αποτελούνται από PVP, σκόνη VO₂ και αιθανόλη. Στο κεφάλαιο 2 αναλύουμε την πειραματική διαδικασία δύο διαλυμάτων με τα ίδια υλικά αλλά με τη διαφορά ότι το ένα τοποθετείται στο sonicator και το άλλο σε γουδί. Αρχικά θα αναλύσουμε τις οπτικές μετρήσεις για γυαλιά που η επίστρωση είναι από υλικό που έχει τοποθετηθεί στο sonicator. Για την εναπόθεση του διαλύματος σε επιφάνειες 2.5x2.5 cm² εφαρμόσαμε δύο προγράμματα (A) 1^ο βήμα 700rpm για 10s με επιτάχυνση 700rpm, 2^ο βήμα 3000rpm για 30s με επιτάχυνση 700rpm και (B) 1^ο βήμα 500rpm για 10s με επιτάχυνση 500rpm, 2^ο βήμα 1000rpm για 20s με επιτάχυνση 500rpm. Για σκόνη VO₂ χρησιμοποιήσαμε ορισμένη ποσότητα από τα δείγματα που συνθέσαμε χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό παράγοντα Oxalic, Citric, Terephthalic, Glycolic, EDDA, L-Ascorbic και Tartaric Acid. Ακόμα όπως έχουμε ήδη αναφέρει το ίζημα που πήραμε μετά τη φυγοκέντριση ήταν αρκετά παχύρευστο και δεν γινόταν σωστή εναπόθεση στο υπόστρωμα, το αραιώσαμε με ορισμένη ποσότητα (σταγόνες) από το υπερκείμενο υγρό που πήραμε από τη φυγοκέντριση. Εικόνα για την εναπόθεση με τη μέθοδο Spin coating :

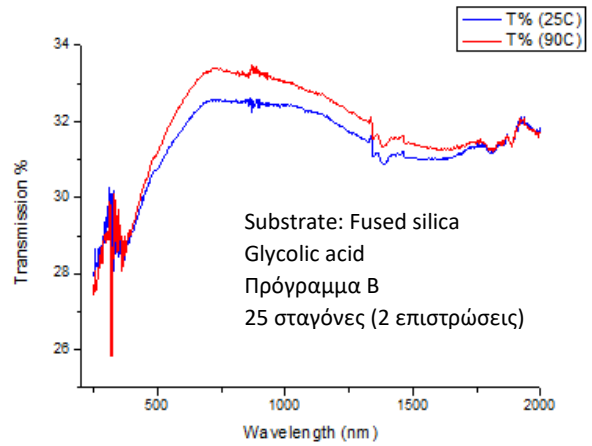
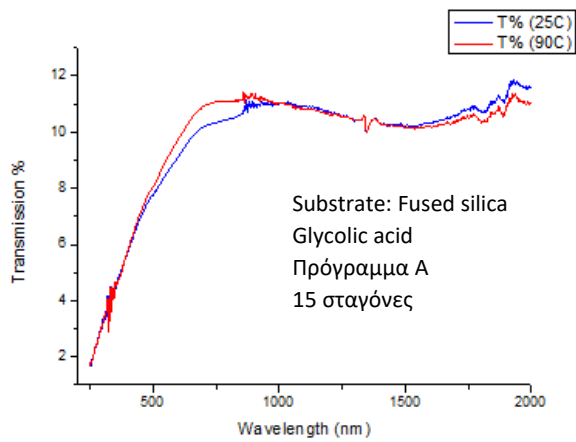


Εικόνα 42: Γυαλί τύπου fused silica με επίστρωση θερμοχρωμικού υλικού με Spin coating (α) Glycolic (b) L-Ascorbic (c) Tartaric acid.

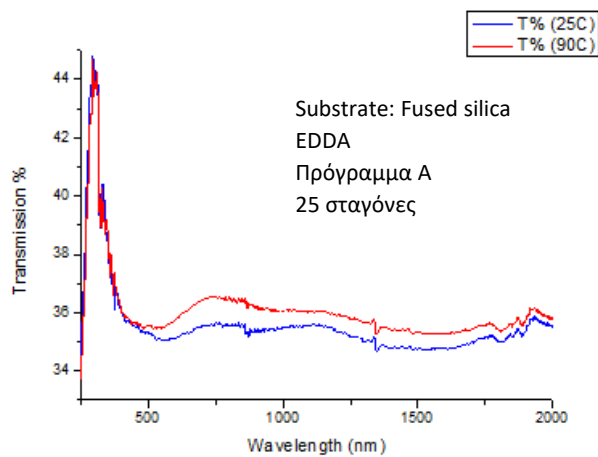
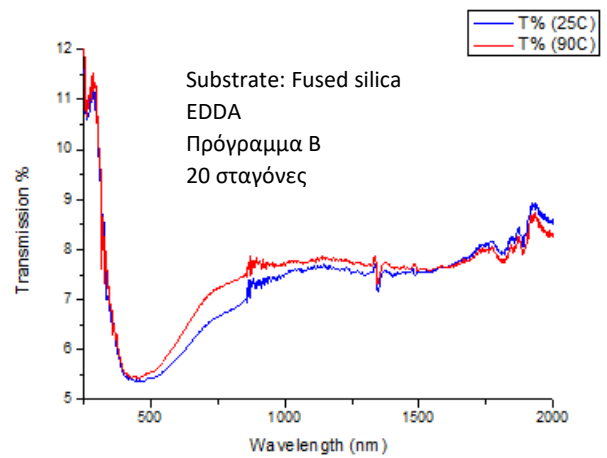
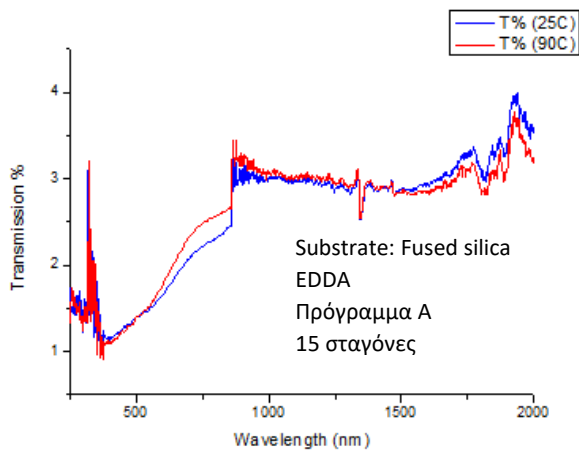
Παρακάτω τα αποτελέσματα των οπτικών μετρήσεων με Φασματοφωτόμετρο UV-Vis-NIR:



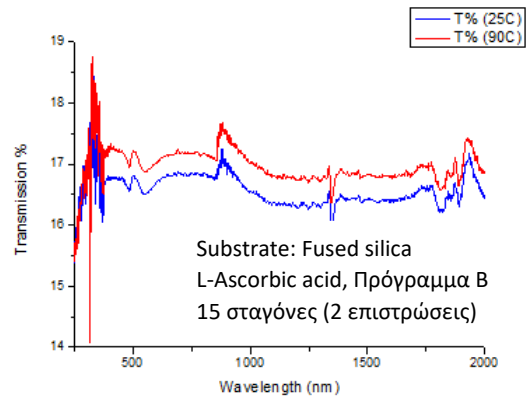
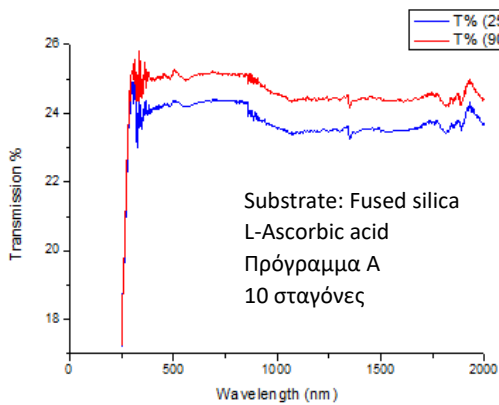
Εικόνα 43: Η διαπερατότητα στους 25° C απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και στους 90° C με την κόκκινη, για VO₂ με Terephthalic acid για αναγωγικό μέσο



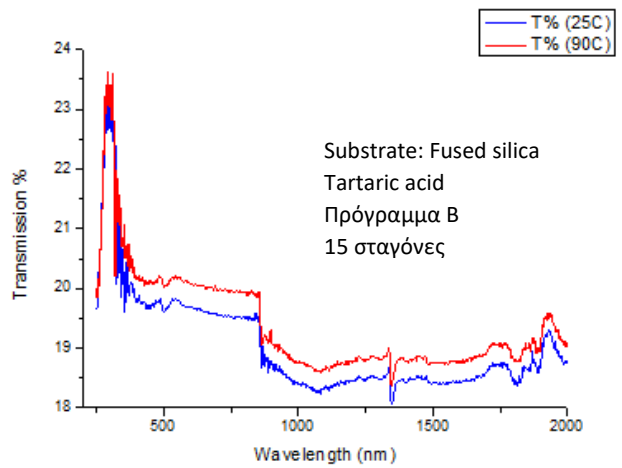
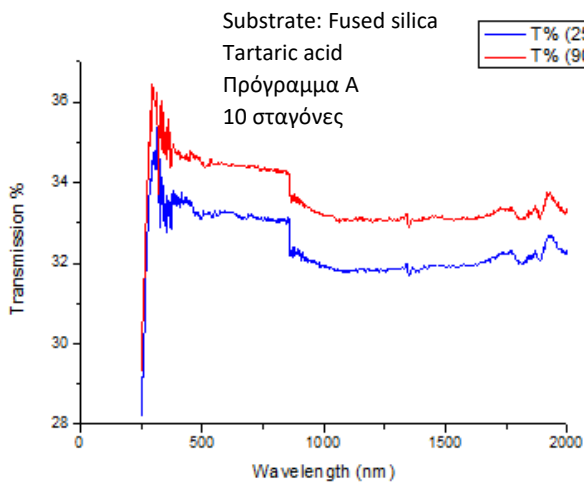
Εικόνα 44: Η διαπερατότητα στους 25° C απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και στους 90° C με την κόκκινη, για VO₂ με Glycolic acid για αναγωγικό μέσο



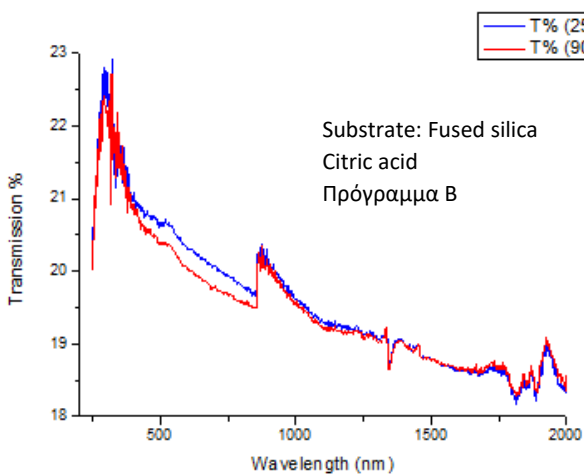
Εικόνα 45: Η διαπερατότητα στους 25° C απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και στους 90° C με την κόκκινη, για VO₂ με EDDA για αναγωγικό μέσο



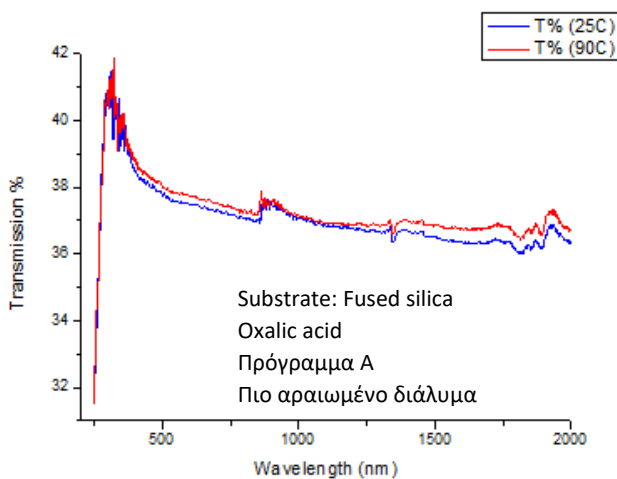
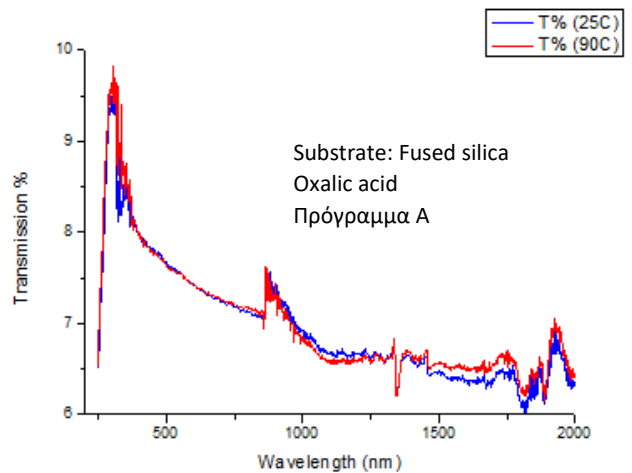
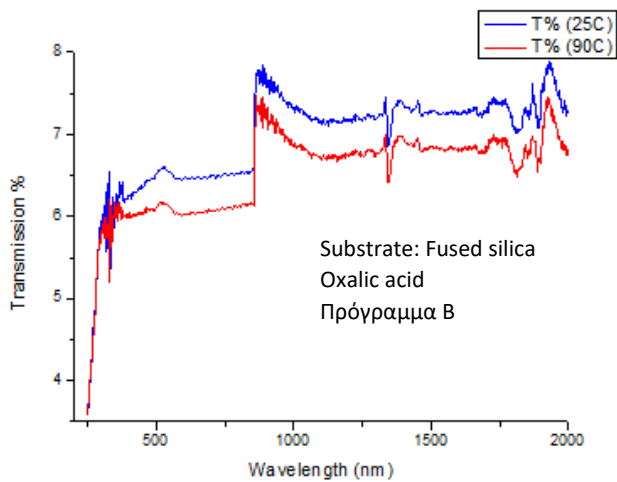
Εικόνα 48: Η διαπερατότητα στους 25° C απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και στους 90° C με την κόκκινη, για VO₂ με L-Ascorbic acid για αναγωγικό μέσο



Εικόνα 46: Η διαπερατότητα στους 25° C απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και στους 90° C με την κόκκινη, για VO₂ με Tartaric acid για αναγωγικό μέσο



Εικόνα 47: Η διαπερατότητα στους 25° C απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και στους 90° C με την κόκκινη, για VO₂ με Citric acid για αναγωγικό μέσο



Εικόνα 49: Η διαπερατότητα στους 25° C απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και στους 90° C με την κόκκινη, για VO₂ με Oxalic acid για αναγωγικό μέσο

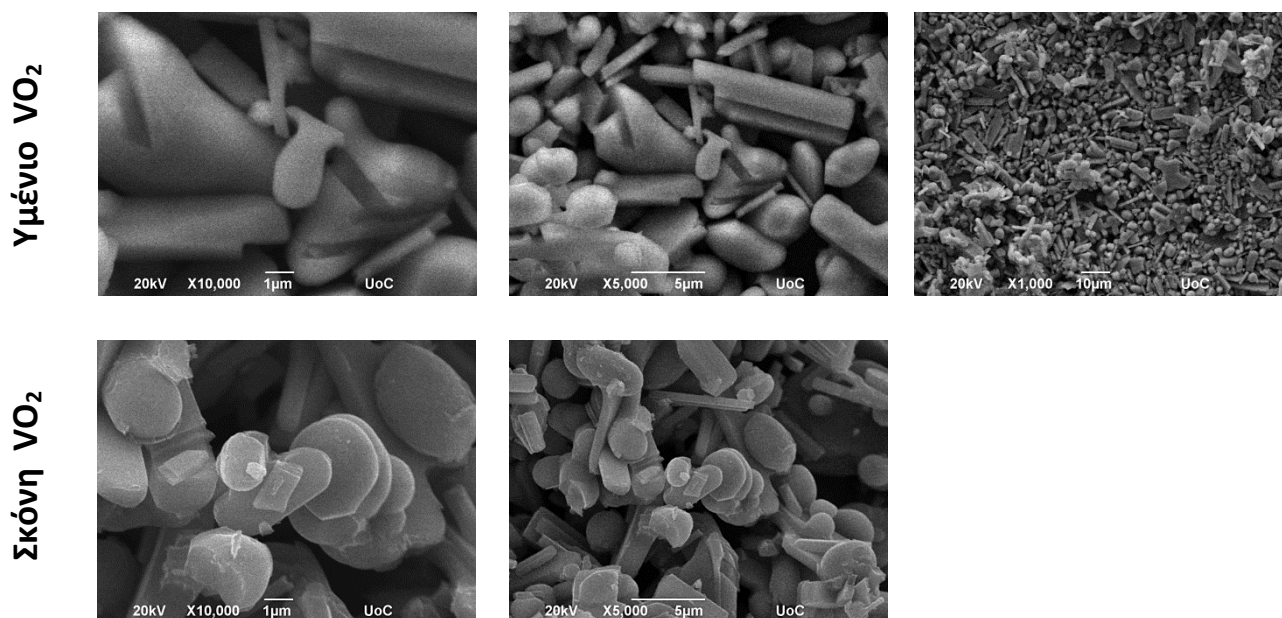
Από τις παραπάνω οπτικές μετρήσεις της διαπερατότητας καταφέραμε να κατασκευάσουμε επιστρώσεις που να διατηρούν τις θερμοχρωμικές ιδιότητες της σκόνης VO₂ μόνο σε ένα γυαλί. Για το γυαλί τύπου fused silica πάνω στην επιφάνεια του οποίου εναποθέσαμε διάλυμα με VO₂ που για την υδροθερμική σύνθεση χρησιμοποιήσαμε Oxalic acid ως αναγωγικό μέσο, θα υπολογίσουμε τη φωτεινή διαπερατότητα (Tr_{lum}), την απόδοση της φωτεινής διαπερατότητας (ΔTr_{lum}), την ηλιακή διαπερατότητα (Tr_{sol}) και την απόδοση της ηλιακής διαπερατότητας (ΔTr_{sol}). Εφαρμόζοντας του τύπους που αναλύσαμε στο Κεφάλαιο 2.3.4 βρίσκουμε:

- $Tr_{lum} (25^\circ C) = 6.50642$
 $Tr_{lum} (90^\circ C) = 6.08123$
 $\Delta Tr_{lum} = 0.42514$

- $Tr_{sol} (25^\circ C) = 6.77008$
 $Tr_{sol} (90^\circ C) = 6.36505$
 $\Delta Tr_{sol} = 0,40503$

Στο Κεφάλαιο 1 αναφέραμε ότι κάποια από τα προβλήματα που η επιστημονική κοινότητα αντιμετωπίζει και η χρήση διοξειδίου του Βαναδίου δεν έχει ακόμα εφαρμοστεί είναι οι τιμές της φωτεινής διαπερατότητας $T_{lum}=40\%$ και της απόδοσης της ηλιακής διαπερατότητας $\Delta T_{sol}<10\%$. Από τα παραπάνω δεδομένα βλέπουμε ότι η φωτεινή διαπερατότητα και τις δύο θερμοκρασίες είναι κοντά στο 60% αλλά η απόδοση της ηλιακής διαπερατότητας φτάνει το 40%.

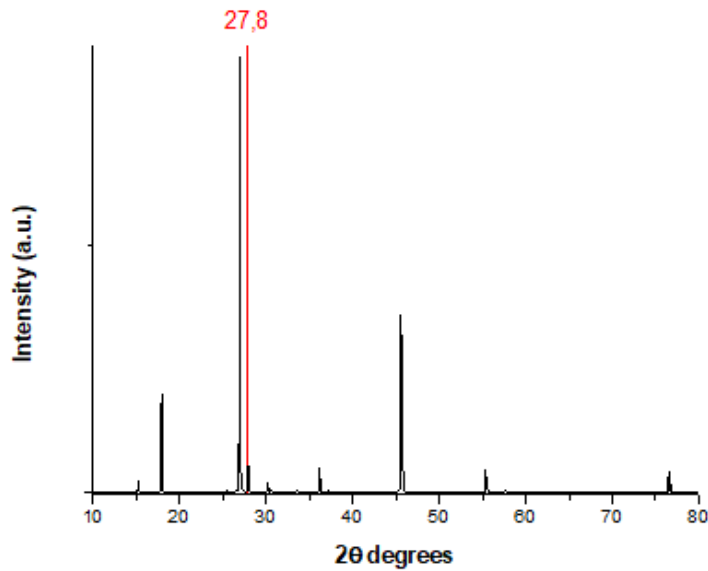
Στη συνέχεια η μορφολογία της επίστρωσης, θα αναλυθεί από με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. Θα συγκρίνουμε τις εικόνες της επίστρωσης με αυτές τις σκόνης VO_2 από την οποία παρασκευάστηκε το διάλυμα.



Εικόνα 50: Εικόνες SEM για υμένιο VO_2 και η αντίστοιχη σκόνη VO_2 .

Παρατηρούμε ότι τα σωματίδια στο υμένιο δεν έχουν τόσο “έντονες” γωνίες και το μέγεθος τους δεν άλλαξε. Δηλαδή το διάλυμα όταν στέγνωσε κόλλησε γύρω από τα σωματίδια λειαινοντας τις δομές τους σχηματίζοντας μια μεμβράνη γύρω τους με πολύ μικρό πάχος.

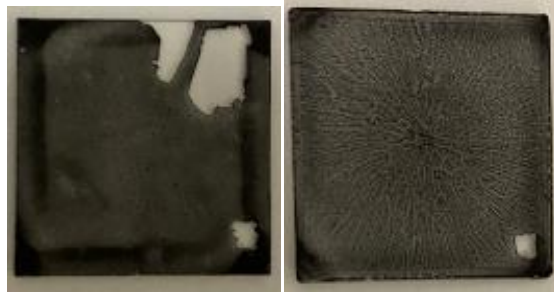
Ακόμα θα αναλύσουμε το φάσμα περίθλασης ακτινών $-X$, και θα υπολογίσουμε το μέγεθος του κρυσταλλίτη.



Εικόνα 51: Φάσματα περίθλασης ακτινών -X για γυαλί με θερμοχρωμική επίστρωση VO₂/PVP.

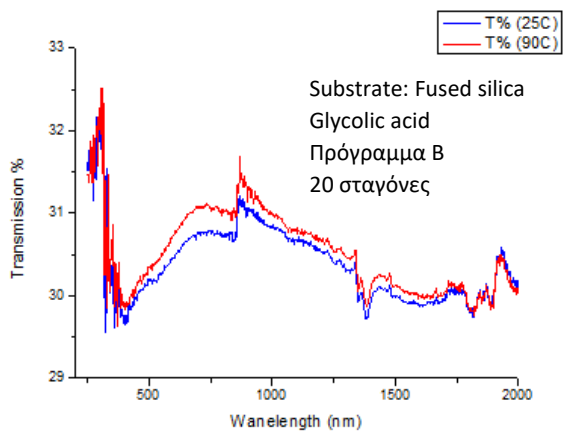
Για να εκτιμήσουμε το μέγεθος του κρυσταλλίτη για τη κορυφή στις $2\theta = 27,8^\circ$ κάνουμε χρήση της εξίσωσης $D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$ (nm), με $K=0.9$ αδιάστατη ποσότητα, λ το μήκος κύματος των παραγόμενων ακτινών -X του οργάνου, B το πλάτος από το FWHM και θ η γωνία περίθλασης. Υπολογίσαμε τις τιμές, $\text{FWHM} = 0.12072^\circ$ και $D = 67.766$ nm

- Στη συνέχεια θα αναλύσουμε τις οπτικές μετρήσεις για γυαλιά που η επίστρωση είναι από υλικό που έχει τοποθετηθεί στο γουδί. Για την εναπόθεση του διαλύματος σε επιφάνειες 2.5×2.5 cm² εφαρμόσαμε δύο προγράμματα (A) 1^ο βήμα 700grms για 10s με επιτάχυνση 700grms, 2^ο βήμα 3000grms για 30s με επιτάχυνση 700grms και (B) 1^ο βήμα 500grms για 10s με επιτάχυνση 500grms, 2^ο βήμα 1000grms για 20s με επιτάχυνση 500grms. Για σκόνη VO₂ χρησιμοποιήσαμε ορισμένη ποσότητα από τα δείγματα που συνθέσαμε χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό παράγοντα Terephthalic, Glycolic, EDDA, L-Ascorbic και Tartaric Acid. Ακόμα όπως έχουμε ήδη αναφέρει το ίζημα που πήραμε μετά τη φυγοκέντριση ήταν αρκετά παχύρρεστο και δεν γινόταν σωστή εναπόθεση στο υπόστρωμα, το αραιώσαμε με ορισμένη ποσότητα (σταγόνες) από το υπερκείμενο υγρό που πήραμε από τη φυγοκέντριση. Εικόνα για την εναπόθεση με τη μέθοδο Spin coating :

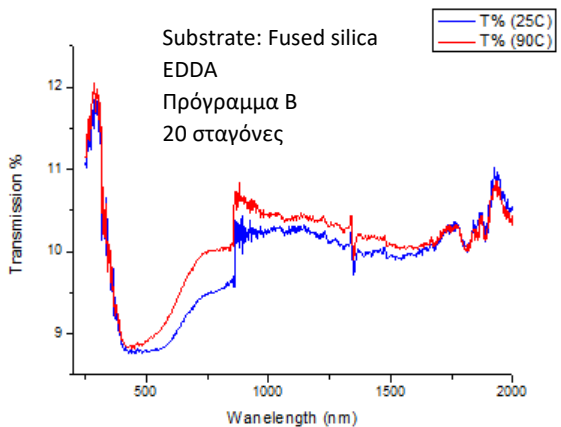
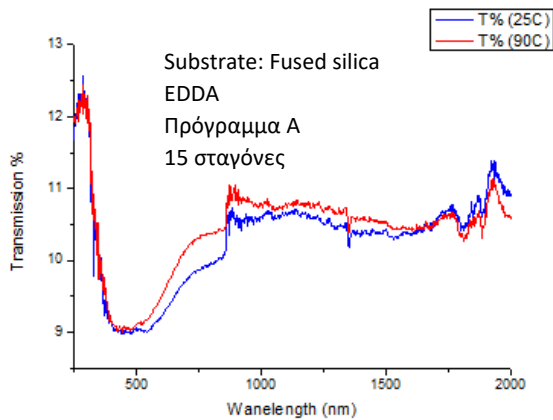


Εικόνα 52: Γυαλί τύπου fused silica με επίστρωση θερμοχρωμικού υλικού με Spin coating (α) EDDA (b) Glycolic acid.

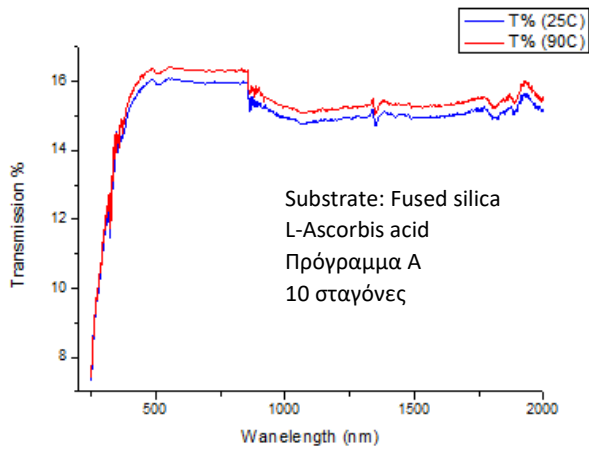
Παρακάτω τα αποτελέσματα των οπτικών μετρήσεων με Φασματοφωτόμετρο UV-Vis-NIR:



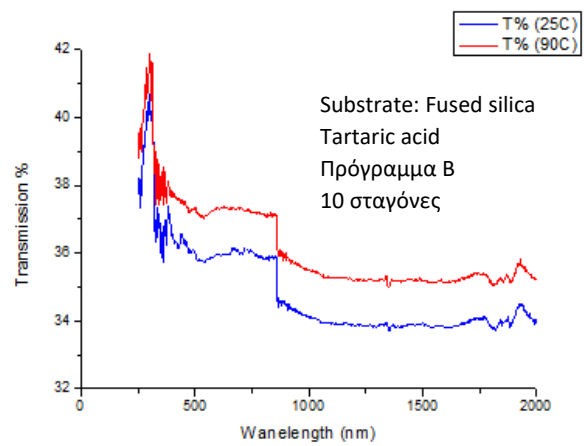
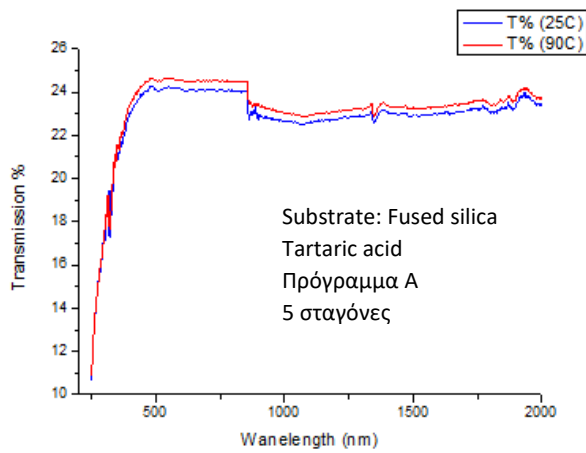
Εικόνα 53: : Η διαπερατότητα στους 25° C απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και στους 90° C με την κόκκινη, για VO₂ με Glycolic acid για αναγωγικό μέσο



Εικόνα 54: Η διαπερατότητα στους 25° C απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και στους 90° C με την κόκκινη, για VO₂ με EDDA για αναγωγικό μέσο.



Εικόνα 55: Η διαπερατότητα στους 25° C απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και στους 90° C με την κόκκινη, για VO₂ με L-Ascorbic acid για αναγωγικό μέσο.



Εικόνα 56: Η διαπερατότητα στους 25° C απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και στους 90° C με την κόκκινη, για VO₂ με Tartaric acid για αναγωγικό μέσο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Συμπεράσματα

- Η ανάλυση των δειγμάτων του διοξειδίου του Βαναδίου, με χρήση διαφόρων αναγωγικών παραγόντων έδειξε ότι η εισαγωγή Stearic Acid στην υδροθερμική σύνθεση παράγει διοξειδίου του Βαναδίου στη φάση που επιθυμούμε την μονοκλινή VO_2 (M). Η χρήση Citric, Terephthalic και Glycolic και EDDA Acid εκτός από τον σχηματισμό την μονοκλινούς, έδωσαν ενώσεις V_2O_3 που προκύπτει αν συνεχίσουμε την διαδικασία της αναγωγή και μειώσουμε τον αριθμό οξείδωσης σε +3. Και τέλος με Oxalic Acid εκτός από την ταυτοποίηση της μονοκλινούς φάσης (M), έγινε και της V_6O_{13} που είναι αποτέλεσμα της μη πλήρους αναγωγής του V^{5+} σε V^{4+} .
- Αυξημένη κρυσταλλικότητα και μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλίτη έδωσε το δείγμα με Stearic acid με τα υπόλοιπα να δίνουν μέγεθος κρυσταλλίτη από 10-20 nm μικρότερο.
- Οι θερμοκρασίες μετάβασης κυμαίνονται από 65.37-63.85° C. Με προσθήκη EDDA πετύχαμε τη μικρότερη θερμοκρασία μετάβασης και το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη, ενώ με Glycolic acid τη μεγαλύτερη θερμοκρασία μετάβασης και το μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλίτη.
- Από την ανάλυση των δειγμάτων του διοξειδίου του Βαναδίου με προσθήκη προσμίξεων παρατηρούμε ότι μόνο το δείγμα με 1% H_2WO_4 έδειξε ταυτοποίηση της μονοκλινούς φάσης (M)
- Το σχήμα των σωματιδίων δεν διαφέρει για τα διαφορετικά ποσοστά, με το κύριο σχήμα των σωματιδίων να είναι ράβδοι που σε κάποια σημεία δημιουργούν συσσωματώματα. Όμως το μέγεθος των σωματιδίων σε σύγκριση με δείγμα που δεν περιέχει H_2WO_4 έδειξε ότι μειώνεται. Μεταξύ των δειγμάτων με H_2WO_4 δεν παρατηρήθηκε αλλαγή στο μέγεθος ανεξάρτητα από το ποσοστό.
- Με προσθήκη 1% H_2WO_4 πετύχαμε να μειώσουμε τη θερμοκρασία μετάβασης στους 62.41° C.
- Συγκρίνοντας τους διαφορετικούς τρόπους εναπόθεσης, η χρήση της μεθόδου Drop casting δεν έδωσε ομογενή υμένια σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Η χρήση αερογράφου ή της μεθόδου Spin coating αποτελούν προτιμότερες τεχνικές εναπόθεσης θερμοχρωμικών υλικών.

- Υμένια που να διατηρούν της θερμοχρωμικές ιδιότητες της σκόνης VO₂ πετύχαμε με την παρασκευή διαλύματος που περιέχει PVP, σκόνη VO₂ (με Oxalic acid) και αιθανόλη. Η εναπόθεση έγινε με Spin coating και μετρήσαμε φωτεινή διαπερατότητα (Tr_{lum}) και τις δύο θερμοκρασίες κοντά στο 60% και απόδοση της ηλιακής διαπερατότητας (ΔTr_{sol}) να φτάνει το 40%.

Βιβλιογραφία

Κεφάλαιο 1:

- Shufen Wang, Minsu Liu, Lingbing Kong, Yi Long, Xuchuan Jiang, Aibing Yu (2016) Recent progress in VO₂ smart coatings: Strategies to improve the thermochromic properties. *Progress in Materials Science*, 81, pp.1-54
- Claes G. Granqvist, Gunnar A. Niklasson (2016). Thermochromic Oxide-Based Thin Films and Nanoparticle Composites for Energy-Efficient Glazings. *Buildings*, 7(3)
- Ming Li, Shlomo Magdassi, Yanfeng Gao, and Yi Long (2017). Hydrothermal Synthesis of VO₂ Polymorphs: Advantages, Challenges and Prospects for the Application of Energy Efficient Smart Windows. *Advance science news*
- Zewei Shao, Xun Cao, Hongjie Luo, Ping Jin (2018). Recent progress in the phase-transition mechanism and modulation of vanadium dioxide materials. *Asia Materials*, 10, pp.581-605
- Meyer, J., Zilberberg, K., Riedl, T., & Kahn, A. (2011). Electronic structure of Vanadium pentoxide: An efficient hole injector for organic electronic materials. *Journal of Applied Physics*, 110(3), pp.033710.
- Shi, R., Shen, N., Wang, J., Wang, W., Amini, A., Wang, N., & Cheng, C. (2019). Recent advances in fabrication strategies, phase transition modulation, and advanced applications of vanadium dioxide. *Applied Physics Reviews*, 6(1), pp.011312.
- Li, M., Magdassi, S., Gao, Y., & Long, Y. (2017). Hydrothermal synthesis of VO₂ polymorphs: advantages, challenges and prospects for the application of energy efficient smart windows. *Small*, 13(36), pp.1701147.
- Wang, S., Owusu, K. A., Mai, L., Ke, Y., Zhou, Y., Hu, P., ... & Long, Y. (2018). Vanadium dioxide for energy conservation and energy storage applications: Synthesis and performance improvement. *Applied Energy*, 211, pp.200-217.
- Amiri, V., Roshan, H., Mirzaei, A., & Sheikhi, M. H. (2020). A Review of Nanostructured Resistive-Based Vanadium Oxide Gas Sensors. *Chemosensors*, 8(4), pp.105.
- Vernardou, D., Drosos, C., Kafizas, A., Pemble, M. E., & Koudoumas, E. (2020). Towards High Performance Chemical Vapour Deposition V₂O₅ Cathodes for Batteries Employing Aqueous Media. *Molecules*, 25(23), pp.5558.

- Shao, Z., Cao, X., Luo, H., & Jin, P. (2018). Recent progress in the phase-transition mechanism and modulation of vanadium dioxide materials. *NPG Asia Materials*, 10(7), pp.581-605.
- Surca, A. K., Dražić, G., & Mihelčić, M. (2020). Spectroelectrochemistry in the investigation of sol–gel electrochromic V₂O₅ films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 95(3), pp. 587-598.
- Goodenough, J. B. (1971). The two components of the crystallographic transition in VO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 3(4), pp.490-500.
- Granqvist, C. G., & Niklasson, G. A. (2017). Thermochromic oxide-based thin films and nanoparticle composites for energy-efficient glazings. *Buildings*, 7(1), pp.3.
- Tang, C., Georgopoulos, P., Fine, M. E., Cohen, J. B., Nygren, M., Knapp, G. S., & Aldred, A. (1985). Local atomic and electronic arrangements in W_xV_{1-x}O₂. *Physical Review B*, 31(2), pp.1000.
- Yin, S., Riapanitra, A., & Asakura, Y. (2018). Nanomaterials for infrared shielding smart coatings. *Functional Materials Letters*, 11(05), pp.1830004.
- Joshi, S., Smieszek, N., & Chakrapani, V. (2020). Effects of charge fluctuation and charge regulation on the phase transitions in stoichiometric VO₂. *Scientific reports*, 10(1), pp.1-14.
- Kianfar, E. (2019). Recent advances in synthesis, properties, and applications of vanadium oxide nanotube. *Microchemical Journal*, 145, pp.966-978.
- Wang, S., Liu, M., Kong, L., Long, Y., Jiang, X., & Yu, A. (2016). Recent progress in VO₂ smart coatings: Strategies to improve the thermochromic properties. *Progress in Materials Science*, 81, pp.1-54.
- Xie, Y. M., Zhao, X. P., Mofid, S. A., Tan, J. Y., Jelle, B. P., & Yang, R. G. Influence of shell materials on the optical performance of VO₂ core–shell nanoparticle–based thermochromic films. *Materials Today Nano*, 13, pp.100102.
- Warwick, M. E., & Binions, R. (2014). Advances in thermochromic vanadium dioxide films. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(10), pp.3275-3292.
- Natarajan, S., Kim, S. J., & Aravindan, V. (2020). Restricted lithiation into a layered V₂O₅ cathode towards building “rocking-chair” type Li-ion batteries and beyond. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(19), pp.9483-9495.

- Vu, T. D., Chen, Z., Zeng, X., Jiang, M., Liu, S., Gao, Y., & Long, Y. (2019). Physical vapour deposition of vanadium dioxide for thermochromic smart window applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(8), pp.2121-2145.

Κεφάλαιο 2:

- Liang, S., Shi, Q., Zhu, H., Peng, B., & Huang, W. (2016). One-step hydrothermal synthesis of W-doped VO₂ (M) nanorods with a tunable phase-transition temperature for infrared smart windows. *ACS omega*, 1(6), pp.1139-1148.
- Wu, S., Tian, S., Liu, B., Tao, H., Zhao, X., Palgrave, R. G., ... & Parkin, I. P. (2018). Facile synthesis of mesoporous VO₂ nanocrystals by a cotton-template method and their enhanced thermochromic properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 176, pp.427-434.
- Guo, D., Ling, C., Wang, C., Wang, D., Li, J., Zhao, Z., ... & Jin, H. (2018). Hydrothermal one-step synthesis of highly dispersed M-phase VO₂ nanocrystals and application to flexible thermochromic film. *ACS applied materials & interfaces*, 10(34), pp.28627-28634.
- Wang, D., Guo, D., Zhao, Z., Ling, C., Li, J., Hong, S., ... & Jin, H. (2019). Surface modification-assisted solvent annealing to prepare high quality M-phase VO₂ nanocrystals for flexible thermochromic films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200, pp.110031.
- Li, K., Li, M., Xu, C., Luo, Y., & Li, G. (2020). VO₂ (M) nanoparticles with controllable phase transition and high nanothermochromic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 816, pp.152655.
- Li, B., Liu, J., Tian, S., Liu, B., Yang, X., Yu, Z., & Zhao, X. (2020). VO₂-ZnO composite films with enhanced thermochromic properties for smart windows. *Ceramics International*, 46(3), pp.2758-2763.
- Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 81-124). Woodhead Publishing.
- Hansson, M., Berg, G., & Isaksson, M. (2009). Determination of iodine in vivo and in vitro by X-ray fluorescence analysis: methodology and applications. *Comprehensive Handbook of Iodine: Nutritional, Biochemical, Pathological and Therapeutic Aspects*, pp.29.
- Xygkis, M., Gagaoudakis, E., Zouridi, L., Markaki, O., Aperathitis, E., Chrissopoulou, K., ... & Binas, V. (2019). Thermochromic Behavior of VO₂/Polymer Nanocomposites for Energy Saving Coatings. *Coatings*, 9(3), pp.163.

- BROWN, C. W. (2000). *ULTRAVIOLET, VISIBLE, and NEAR-INFRARED SPECTROPHOTOMETERS*. *Applied Spectroscopy Reviews*, 35(3), pp. 151–173
- Differential Scanning Calorimetry (DSC). Photometrics [online]. [Accessed 20 January 2020]. Available at: [Differential Scanning Calorimetry \(DSC\) – PhotoMetrics](#)
- Principle of Differential Scanning Calorimetry (DSC).hitachi [online]. [Accessed 20 January 2020]. Available at: [Principle of Differential Scanning Calorimetry \(DSC\) : Hitachi High-Tech GLOBAL \(hitachi-hightech.com\)](#)
- Scanning Electron Microscopy. Nanoscience [online]. [Accessed 20 January 2020]. Available at: [Scanning Electron Microscopy - Nanoscience Instruments](#)