



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών  
και Φυσικών Επιστημών

---

Εναπόθεση και Μελέτη Οξειδίων του Βαναδίου σε  
Διηλεκτρικά Υποστρώματα

---

Διδακτορική διατριβή

**Μαριάνθη Α. Παναγοπούλου**

Φυσικός, ΜΔΕ

**Επιβλέπων:**

Ράπτης Ιωάννης  
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Νοέμβριος 2016





Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών  
και Φυσικών Επιστημών

---

Εναπόθεση και Μελέτη Οξειδίων του Βαναδίου σε  
Διηλεκτρικά Υποστρώματα

---

Διδακτορική διατριβή

**Μαριάνθη Α. Παναγοπούλου**

Φυσικός, ΜΔΕ

**Τριμελής συμβουλευτική επιτροπή**

Ράπτης Ιωάννης, Καθηγητής ΕΜΠ (επιβλέπων)

Τσουκαλάς Δημήτρης, Καθηγητής ΕΜΠ

Μπούκος Νίκος, Ερευνητής Α, ΕΚΕΦΕ «Δ»

**Επταμελής εξεταστική επιτροπή**

Ράπτης Ιωάννης, Καθηγητής ΕΜΠ (επιβλέπων)

Τσουκαλάς Δημήτρης, Καθηγητής ΕΜΠ

Μπούκος Νίκος, Ερευνητής Α, ΕΚΕΦΕ «Δ»

Κυριακίδης Γιώργος, Καθηγητής Πανεπ. Κρήτης, ΙΤΕ

Κουδουμάς Εμμανουήλ, Καθηγητής Α.Τ.Ε.Ι Κρήτης

Τσέτσερης Λεωνίδα, Αναπ. Καθηγητής ΕΜΠ

Ζεργιώτη Ιωάννα, Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Νοέμβριος 2016



# Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται τα δύο σημαντικότερα, από άποψη εφαρμογών, οξειδία του βαναδίου, το διοξείδιο ( $\text{VO}_2$ ) και το πεντοξείδιο ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλούς τεχνολογικούς τομείς, όπως σε ενεργειακά αποδοτικά παράθυρα κτηρίων καθώς και σε συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. Ο κύριος στόχος της παρούσας εργασίας είναι η δημιουργία λεπτών υμενίων οξειδίων του βαναδίου και η βελτιστοποίηση των ενδογενών χαρακτηριστικών τους, ώστε να γίνουν καταλληλότερα για βιομηχανικές εφαρμογές. Η εργασία αυτή περιλαμβάνει τον δομικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό των υλικών, όπως και την αξιολόγηση των οπτικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τους. Αντίστοιχος θεωρητικός σχολιασμός συνοδεύει τα πειραματικά αποτελέσματα, για την φυσική ερμηνεία τους. Η παρούσα διατριβή χωρίζεται σε δύο μέρη, ένα για κάθε οξείδιο.

Στο πρώτο μέρος, ασχολούμαστε με το διοξείδιο του βαναδίου, ένα υλικό με ιδιαίτερες ιδιότητες, το οποίο παρουσιάζει αλλαγή φάσης από ημιαγωγό σε μέταλλο με την επιβολή θερμοκρασιακών μεταβολών. Αυτό οδηγεί σε χαμηλή διαπερατότητα στο υπέρυθρο φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ παρατηρείται αύξησή της, στο ορατό. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται θερμοχρωμισμός και τα λεπτά αυτά υμένια είναι διαδεδομένα για την χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές. Εμείς, θα εστιάσουμε στην εφαρμογή του  $\text{VO}_2$  ως λειτουργική επίστρωση σε ενεργειακά αποδοτικά έξυπνα παράθυρα. Επομένως, είναι αναγκαίο να βελτιστοποιήσουμε τις οπτικές και θερμοχρωμικές του ιδιότητες, ώστε να καταστεί καταλληλότερο για πρακτικές εφαρμογές έξυπνων παραθύρων. Η ανάπτυξη των οξειδίων του βαναδίου πραγματοποιείται μέσω της τεχνικής του rf-sputtering. Αρχικά, εξετάζουμε την επίδραση των ενδιάμεσων στρωμάτων (buffer layers) και των παραμέτρων εναπόθεσης (θερμοκρασία υποστρώματος), στη συμπεριφορά των θερμοχρωμικών υμενίων. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν εμπορικά διαθέσιμα γυαλιά με επίστρωση  $\text{SnO}_2$ , ενώ σαν εναλλακτική επιλογή, χρησιμοποιήθηκαν γυαλιά με επίστρωση  $\text{ZnO}$ . Παράλληλα, στη μελέτη της επίδρασης του υποστρώματος στις ιδιότητες του διοξειδίου του βαναδίου, επιχειρήσαμε, με τις κατάλληλες μετατροπές στις παραμέτρους της εναπόθεσης, να αναπτύξουμε θερμοχρωμικά υμένια με χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος, τα οποία ενδεχομένως να είναι αποδοτικότερα σε εύκαμπτα υποστρώματα.

Η μελέτη, στη συνέχεια, εστιάζεται στην εισαγωγή μαγνήσιου ως πρόσμιξη στα λεπτά υμένια του  $\text{VO}_2$ . Παρατηρήθηκε πως η συγκέντρωση της πρόσμιξης επηρεάζει έντονα τις θερμοχρωμικές ιδιότητες των υμενίων, όπως η θερμοκρασία μετάβασης, η διαπερατότητα στο ορατό καθώς και η ικανότητα διαμόρφωσης της διαπερατότητας. Η ενίσχυση των οπτικών ιδιοτήτων οδηγεί σε διεύρυνση του οπτικού ενεργειακού χάσματος του υλικού, λόγω της παρουσίας του μαγνησίου και σχετίζεται με τις ενδοπλεγματικές ατέλειες που δημιουργούν τα άτομα της πρόσμιξης. Τα πειραματικά αποτελέσματα αποδεικνύουν την βελτίωση των ιδιοτήτων των υμενίων με πρόσμιξη μαγνησίου σε σχέση με το καθαρό, καθώς και την περαιτέρω ενίσχυση της απόδοσής τους με το συνδυασμό διαφορετικών ειδών ατελειών ή με χρήση των  $\text{ZnO}$  υποστρωμάτων, τα οποία βρέθηκαν καταλληλότερα για εφαρμογές έξυπνων παραθύρων.

Στο δεύτερο μέρος της διατριβής, επικεντρωνόμαστε στην εναπόθεση λεπτών υμενίων του πεντοξειδίου του βαναδίου ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) και εξετάζουμε την χρήση τους σε ηλεκτροχρωμικές εφαρμογές καθώς και σε μπατα-

ρίες ιόντων λιθίου. Δεδομένου ότι η λειτουργικότητα των εναποτιθέμενων λεπτών υμενίων εξαρτάται από τις ιδιότητες τους, οι οποίες είναι ευαίσθητες στις συνθήκες ανάπτυξης, είναι αναγκαίος ο συσχετισμός μεταξύ της δομής, των συνθηκών ανάπτυξης και των λειτουργικών ιδιοτήτων που προκύπτουν. Αρχικά προβαίνουμε σε παραμετρική μελέτη των επιστρώσεων, ελέγχοντας τις παραμέτρους ανάπτυξης αυτών, στην προκειμένη, την ροή οξυγόνου και την θερμοκρασία του υποστρώματος, οι οποίες διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην ενίσχυση των ηλεκτροχημικών και ηλεκτροχρωμικών ιδιοτήτων των υμενίων  $V_2O_5$ , τα οποία αναπτύχθηκαν μέσω rf-sputtering. Η συζήτηση των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται σε σχέση με τις δομικές και μορφολογικές αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της μελέτης των δύο παραμέτρων και των επιπτώσεών τους στις ιδιότητες των υμενίων, όπως η χωρητικότητα, η ηλεκτροχημική σταθερότητα, ο χρόνος απόκρισης και η απόδοση χρωματισμού.

Μετά τον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών ανάπτυξης, στις δύο επόμενες ενότητες του δευτέρου μέρους, ερευνούμε την πρόσμιξη του μαγνησίου και του βολφραμίου. Για πρώτη φορά πραγματοποιείται πρόσμιξη μαγνησίου στο πεντοξειδίου του βαναδίου, για εφαρμογές ηλεκτροχρωμικών παραθύρων και μπαταριών ιόντων λιθίου, η οποία αποδείχτηκε πως επηρεάζει σημαντικά τη λειτουργικότητα και τις ιδιότητες των υμενίων. Η ενσωμάτωση βολφραμίου στα υμένια  $V_2O_5$ , επηρεάζει επίσης έντονα τις ιδιότητες των τελικών υμενίων. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν υποδεικνύουν πως η ρύθμιση του ποσοστού μαγνησίου και βολφραμίου, αντίστοιχα, επιτρέπει την ανάπτυξη υμενίων  $V_2O_5$  με χαρακτηριστικά προσαρμοσμένα στην επιθυμητή εφαρμογή. Συνοψίζοντας, και τα δύο υλικά πρόσμιξης μπορούν να θεωρηθούν ως άριστες επιλογές, συγκριτικά με τις υπάρχουσες στη βιβλιογραφία, καθώς, ανάλογα με το ποσοστό πρόσμιξης, ενισχύονται οι ηλεκτροχημικές ή/και οι ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες του  $V_2O_5$ .

**Λέξεις Κλειδιά:**  $VO_2$ , θερμοχρωμισμός, ενεργειακά αποδοτικά παράθυρα,  $V_2O_5$ , μπαταρίες ιόντων λιθίου, ηλεκτροχρωμισμός, rf-sputtering, buffer layer, πρόσμιξη Mg, πρόσμιξη W.

# Abstract

In this dissertation the development and study of two most important vanadium oxides, vanadium dioxide ( $\text{VO}_2$ ) and vanadium pentoxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), in their pure and doped forms are presented. These materials are widely used in many technological areas, like energy-efficient building fenestrations and energy storage systems. The main interest of this work is fabricating vanadium oxide thin films and working towards optimizing their intrinsic characteristics and properties, in an attempt to make them better suited for industrial applications. This work comprises of structural and morphological characterization, optical and electrochemical evaluation. The experimental studies are accompanied by theoretical discussion towards a physical explanation of the observed behavior.

In the first half of the dissertation we study  $\text{VO}_2$ , a strong-correlated material, which undergoes a phase transition from semiconductor to metal, in response to temperature changes. This results in low transmission in the infrared (thermal) part of the spectrum, while preserving its transmittance in the visible. This phenomenon is called thermochromism and this kind of coatings find use in a wide range of applications. We will focus on the application of  $\text{VO}_2$  as a thermochromic coating for use in energy-efficient smart windows. Thus, a great need arises to optimize its optical and thermochromic properties, to be better suited for real smart window applications. This work focuses on the fabrication of vanadium dioxide thin layers via rf magnetron sputtering. In the first study, we investigate the influence of the buffer layer and deposition parameters (substrate temperature) employed, on the films thermochromic behavior. We have specifically chosen commercially available  $\text{SnO}_2$  coated glasses; while  $\text{ZnO}$  coated glasses have been proposed as an alternative choice. In parallel to the study of the substrate influence on the properties of  $\text{VO}_2$ , we also attempt, by properly tuning the sputtering parameters, to grow thermochromic films under low substrate temperatures, which might be more suitable for flexible substrates.

The study proceeds by introducing magnesium (Mg) doping in the  $\text{VO}_2$  thin films. Doping concentration is found to strongly affect the film thermochromic properties, namely the transition temperature, visible transmittance and transmittance modulation ability. The enhancement of the optical properties is accompanied by an optical bandgap widening induced by the Mg presence and is correlated with lattice defects, the dopant atoms introduce. The overall results suggest that moderately Mg-doped  $\text{VO}_2$  films perform better than undoped and that the performance can be further enhanced by combining different kind of defects or by choosing  $\text{ZnO}$  as a more suitable substrate for smart window applications.

In the second half of this dissertation work, we focus on the deposition of  $\text{V}_2\text{O}_5$  thin films and we examine their application on electrochromics and Li ion batteries, as well. Since the applicability of the deposited films depend on their properties, which are sensitive to the growth conditions, there is a great need for a correlation between growth conditions, structure, and resulting properties/ functionality. We first proceed in the parametric study of the films. Controlling the growth parameters, in our case oxygen flow and substrate temperature, is a critical issue for enhancing the electrochemical and electrochromic properties of vanadium pentoxide thin films grown by rf-sputtering. The findings are discussed in terms of structural and morphological changes occurring

during the two parameters studied and their impact in properties, namely capacity, cycling stability, response time and coloration efficiency.

By having define the optimum growth conditions, we invoke magnesium and tungsten doping, as the subject of the second and third study, respectively. Vanadium pentoxide is doped for the first time, regarding electrochromics and  $Li^+$  batteries applications and with respect to the literature, with magnesium which is found to greatly affect the films properties and functionality. Likewise, tungsten inclusion in  $V_2O_5$  films, strongly influences the properties of the final films. The obtained results clearly indicate that tuning of the Mg and W doping enables the growth of  $V_2O_5$  thin films with application-centered characteristics. Concluding, Mg as well as W can be considered an excellent choice of dopants, as compared to the ones reported in the literature, because depending on their content, they combine both enhanced electrochemical and electrochromic properties.

**Keywords:**  $VO_2$ , thermochromism, energy efficient windows,  $V_2O_5$ , Li-ion batteries, electrochromics, rf-sputtering, buffer layer, Mg-doping, W-doping.



*Στους Γονείς μου...*



# Ευχαριστίες

Κατά την διάρκεια αυτής της διατριβής είχα την χαρά να γνωρίσω και να συνεργαστώ με διάφορους επιστήμονες, οι οποίοι όλοι συνέβαλαν με τον δικό τους τρόπο στην διεξαγωγή αυτού του διδακτορικού. Θα ήθελα καταρχήν να ευχαριστήσω θερμά τον επιστημονικό μου υπεύθυνο και επιβλέποντά μου Καθηγητή Γιάννη Ράπτη για την χαρά που μου προσέφερε να συνεργάζομαι μαζί του. Πραγματικά πιστεύω ότι δεν θα μπορούσα να ζητήσω καλύτερο επιβλέποντα. Ήταν πάντα δίπλα μου με υπομονή, καλοσύνη και πλήρη υποστήριξη σε όλους τους τομείς. Με ενθάρυνε και με καθοδηγούσε καθημερινά και σε περιόδους δύσκολες, δείχνοντάς μου πάντα τεράστια εμπιστοσύνη. Κ. Ράπτη ειλικρινά ευχαριστώ για όλα. Οι ευχαριστίες μου επεκτείνονται στον Καθηγητή Δ.Τσουκαλά για την ερευνητική συνεργασία, την καθοδήγηση του και τις συμβουλές που μου έδινε όλα αυτά τα χρόνια. Θα ήθελα στην συνέχεια να ευχαριστήσω τα εξής πρόσωπα:

Τον ερευνητή του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος Δρ. Ν. Μπούκο ως μέλος της συμβουλευτικής μου επιτροπής και για την βοήθειά του σχετικά με πειραματικά ζητήματα. Τον Αν. Καθηγητή Λ. Τσέτσερη και τον Καθηγητή Ε. Λιαροκάπη για την διαθεσιμότητα, την προθυμία και τις συζητήσεις που κατά καιρούς κάναμε, καθώς και την Αν. Καθηγήτρια Ι. Ζεργιώτη για την καθημερινή τριβή. Ευχαριστώ επίσης τον Τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π. που με φιλοξένησε όλα αυτά τα χρόνια και όλα τα μέλη του για την ευχάριστη καθημερινή συναναστροφή.

Από το Α.Τ.Ε.Ι. Κρήτης τον Καθηγητή Ε. Κουδουμά για την άψογη συνεργασία και την πρόσβαση που μου παρείχε στα ερευνητικά τους εργαστήρια. Την Δρ. Δ. Βερνάρδου για την υποστήριξη, την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Τον Καθηγητή Ν. Κατσαράκη και τον Δρ. Δ. Λουλουδάκη για την συνεργασία, την φιλική επικοινωνία και τις συζητήσεις μας σε ερευνητικά θέματα. Από το Πανεπιστήμιο Κρήτης και το ΙΤΕ θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Γ. Κυριακίδη για την ερευνητική συνεργασία και την βοήθεια σε διάφορα θέματα, όπως επίσης και τον Δρ. Η. Απεραθίτη. Τον υποψήφιο διδάκτορα Μ. Γκαγκαουδάκη για την συνεργασία, τις μετρήσεις διαπερατότητας των θερμοχρωμικών υλικών, αλλά και την φιλική αλληλεπίδραση που έχουμε όλα αυτά τα χρόνια.

Φυσικά δεν θα μπορούσα να παραλήψω τα μέλη της ομάδας του κ.Τσουκαλά, που πλέον θεωρώ και δική μου, Δρ. Β. Σκοτάδη, Ε. Μιχελιάκη, Δ. Τσιαλούκη, Π. Μπούσουλα, Λ. Μαδιανό και Λ. Πατσιούρα για την καθημερινή επικοινωνία και το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας και συνύπαρξης. Ένα ειδικό και τεράστιο ευχαριστώ στον συμφοιτητή και φίλο μου Δρ. Σ. Σταθόπουλο για την αμέριστη συμπαράσταση και βοήθεια που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια. Στην Μ. Μακρύγιαννη και Σ. Παπάζογλου για την φιλία τους και την καθημερινή μας επαφή, συνεργασία και υποστήριξη. Πραγματικά η καθημερινότητα θα ήταν πολύ δύσκολη χωρίς την παρουσία τους και την φιλία τους. Ένα τεράστιο ευχαριστώ επίσης στους πολύ καλούς μου φίλους Ε. Σερπετζόγλου και Χ. Κύρου που ήταν πάντα δίπλα μου στις καλές και στις άσχημες στιγμές και πίστεψαν σε μένα. Τέλος δεν γίνεται να μην ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους καλούς μου φίλους για την αμέριστη υποστήριξη και υπομονή που μου δείχνουν όλα αυτά τα χρόνια.

Θα ήθελα κλείνοντας να ευχαριστήσω το ΕΣΠΑ-Συνεργασία και συγκεκριμένα το project EXOTHERMO για την εν μέρει χρηματοδότηση της διατριβής αυτής.



# Περιεχόμενα

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Εισαγωγή</b>                                      | <b>1</b>  |
| 1.1      | Εισαγωγή – Η Κατάσταση Σήμερα                        | 1         |
| 1.2      | Το Βανάδιο και τα Οξειδιά του                        | 2         |
| 1.3      | Έξυπνα Παράθυρα                                      | 3         |
| 1.4      | Θερμοχρωμισμός                                       | 4         |
| 1.4.1    | Ορισμός και Περιγραφή Φαινομένου                     | 4         |
| 1.4.2    | Θερμοχρωμικό Παράθυρο                                | 5         |
| 1.5      | Ηλεκτροχρωμισμός                                     | 7         |
| 1.5.1    | Ορισμός και Περιγραφή Φαινομένου                     | 7         |
| 1.5.2    | Ηλεκτροχρωμικό παράθυρο                              | 8         |
| 1.6      | Μπαταρίες  | 10        |
| 1.6.1    | Γενική Εισαγωγή                                      | 10        |
| 1.6.2    | Αρχή Λειτουργίας και Χαρακτηριστικά                  | 10        |
| 1.6.3    | Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου                              | 12        |
| <b>2</b> | <b>Τεχνικές και εργαλεία ανάπτυξης-χαρακτηρισμού</b> | <b>17</b> |
| 2.1      | RF magnetron sputtering                              | 17        |
| 2.2      | Σκέδαση ακτίνων X – XRD                              | 18        |
| 2.3      | Φασματοσκοπία micro-Raman                            | 20        |
| 2.4      | Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM/EDS)            | 21        |
| 2.5      | Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις                             | 22        |
| 2.5.1    | Παρεμβολή/Παρ-ένθεση (intercalation)                 | 22        |
| 2.5.2    | Κυκλική Βολταμετρία (Cyclic Voltammetry - CV)        | 23        |
| 2.5.3    | Χρονοαμπερομετρία (Chronoamperometry - CA)           | 26        |
| 2.5.4    | Ποτενσιομετρία (Potentiometry)                       | 26        |
| 2.5.5    | Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)         | 27        |
| 2.6      | Οπτικές Μετρήσεις Διαπερατότητας                     | 27        |
| 2.6.1    | Θερμοχρωμικές μετρήσεις                              | 27        |
| 2.6.2    | Ηλεκτροχρωμικές μετρήσεις                            | 27        |
| 2.7      | Υπολογισμός οπτικού χάσματος                         | 28        |
| 2.8      | Μαθηματικά Εργαλεία και Αξιολόγηση Εφαρμογών         | 28        |
| 2.8.1    | Θερμοχρωμικά Παράθυρα                                | 28        |
| 2.8.2    | Ηλεκτροχρωμικά Παράθυρα                              | 30        |
| 2.8.3    | Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου                              | 31        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>3</b> | <b>Διοξείδιο του Βαναδίου (VO<sub>2</sub>)</b>               | <b>35</b>  |
| 3.1      | Θεωρία   | 35         |
| 3.1.1    | Κρυσταλλική Δομή του VO <sub>2</sub>                         | 35         |
| 3.1.2    | Δομή Ενεργειακών Ζωνών του VO <sub>2</sub>                   | 37         |
| 3.1.3    | Μηχανισμοί Μετάβασης   | 39         |
| 3.1.4    | Doping του VO <sub>2</sub>                                   | 40         |
| 3.2      | Πειραματικό Μέρος  | 43         |
| 3.2.1    | Παραμετρική Μελέτη – Επίδραση υποστρώματος και θερμοκρασίας  | 43         |
| 3.2.2    | Πρόσμιξη Μαγνησίου (Mg - doping)                             | 50         |
| <b>4</b> | <b>Πεντοξείδιο του Βαναδίου (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)</b> | <b>67</b>  |
| 4.1      | Θεωρία   | 67         |
| 4.1.1    | Ιδιότητες και Χαρακτηριστικά                                 | 67         |
| 4.1.2    | Η κρυσταλλική δομή του V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>         | 68         |
| 4.1.3    | Η Ηλεκτρονιακή Δομή του V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>        | 70         |
| 4.1.4    | Lithiated phases   | 71         |
| 4.2      | Πειραματικό Μέρος  | 73         |
| 4.2.1    | Παραμετρική Μελέτη (Οξυγόνο και Θερμοκρασία Υποστρώματος)    | 73         |
| 4.2.2    | Πρόσμιξη Μαγνησίου (Mg-doping)                               | 84         |
| 4.2.3    | Πρόσμιξη Βολφραμίου (W-doping)                               | 94         |
| <b>5</b> | <b>Συμπεράσματα και Προοπτικές</b>                           | <b>109</b> |
| 5.1      | Συμπεράσματα   | 109        |
| 5.1.1    | Διοξείδιο του Βαναδίου                                       | 109        |
| 5.1.2    | Πεντοξείδιο του Βαναδίου                                     | 111        |
| 5.2      | Προοπτικές για μελλοντική μελέτη                             | 114        |

# Κατάλογος σχημάτων

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1.1  | Σύγκριση ενεργειακών υαλοπινάκων. . . . .   | 4  |
| 1.2  | Εναλλαγή χρώματος θερμοχρωμικού παραθύρου. . . . .  | 5  |
| 1.3  | Λειτουργία θερμοχρωμικής έξυπνης επίστρωσης. . . . .  | 6  |
| 1.4  | Φασματική διαπερατότητα θερμοχρωμικού παραθύρου σε θερμές και ψυχρές συνθήκες. . . . .                            | 6  |
| 1.5  | Αλλαγή διαπερατότητας ( $\Delta T$ ) και ανακλαστικότητας ( $\Delta R$ ) θερμοχρωμικού υμενίου. . . . .           | 7  |
| 1.6  | Απεικόνιση τυπικής ηλεκτροχρωμικής διάταξης (ECD). . . . .  | 8  |
| 1.7  | Λειτουργία ηλεκτροχρωμικού παραθύρου. . . . .   | 9  |
| 1.8  | Αρχή λειτουργίας μπαταρίας ιόντων λιθίου. . . . .   | 13 |
| 2.1  | Αρχή λειτουργίας RF-sputtering και co-sputtering. . . . .   | 18 |
| 2.2  | Αρχή λειτουργίας XRD. . . . .   | 19 |
| 2.3  | Σκέδαση ακτινοβολίας Raman - γραμμές Rayleigh, Stokes και Anti-Stokes. . . . .                                    | 21 |
| 2.4  | Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και αλληλεπίδραση δείγματος με δέσμη ηλεκτρονίων. . . . .                         | 22 |
| 2.5  | Αρχή λειτουργίας κυκλικής βολταμετρίας. . . . .   | 23 |
| 2.6  | Σύστημα τριών ηλεκτροδίων κυκλικής βολταμετρίας. . . . .  | 24 |
| 2.7  | Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας. . . . .   | 25 |
| 2.8  | Φάσματα ηλιακής ακτινοβολίας και ευαισθησία οφθαλμού. . . . .   | 29 |
| 3.1  | Τετραγωνική και μονοκλινής δομή του $\text{VO}_2$ . . . . .   | 36 |
| 3.2  | Κρυσταλλική δομή στις 2 φάσεις του $\text{VO}_2$ . . . . .  | 37 |
| 3.3  | Διαχωρισμός των d καταστάσεων. . . . .  | 38 |
| 3.4  | Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακών ζωνών του $\text{VO}_2$ . . . . .  | 38 |
| 3.5  | Απεικόνιση μηχανισμού Peierls. . . . .  | 40 |
| 3.6  | Πλέγμα μετάλλου και μονωτή τύπου Mott. . . . .  | 40 |
| 3.7  | Κρυσταλλική δομή μοναδιαίας κυψελίδας φάσης M1 και M2. . . . .  | 41 |
| 3.8  | Κρυσταλλική δομή $\text{VO}_2$ με πρόσμιξη. . . . .   | 42 |
| 3.9  | Εικόνες AFM $\text{VO}_2$ σε υποστρώματα $\text{SnO}_2$ και $\text{ZnO}$ και θερμοκρασίες 300 και 400 °C. . . . . | 44 |
| 3.10 | Διαγράμματα XRD $\text{VO}_2$ για θερμοκρασίες 300 και 400 °C. . . . .  | 44 |
| 3.11 | Διαγράμματα XRD $\text{VO}_2$ για υποστρώματα Si, $\text{SnO}_2$ και $\text{ZnO}$ . . . . .                       | 45 |
| 3.12 | Θερμοκρασιακά εξαρτημένες μετρήσεις micro-Raman $\text{VO}_2$ . . . . .   | 46 |
| 3.13 | Καμπύλες διαπερατότητας $\text{VO}_2$ για 400 και 300 °C σε διαφορετικά υποστρώματα. . . . .                      | 47 |
| 3.14 | Βρόχοι υστέρησης διαπερατότητας $\text{VO}_2$ σε $\text{SnO}_2$ και $\text{ZnO}$ για 400 και 300 °C . . . . .     | 47 |
| 3.15 | Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών $\text{VO}_2$ . . . . .   | 49 |
| 3.16 | Διάγραμμα ζωνών $\text{VO}_2$ υπό παρουσία κενών οξυγόνου. . . . .  | 50 |
| 3.17 | Διαγράμματα XRD καθαρού και Mg-doped $\text{VO}_2$ σε $\text{SnO}_2$ και $\text{ZnO}$ . . . . .                   | 51 |
| 3.18 | Εικόνες SEM Mg-doped $\text{VO}_2$ σε $\text{SnO}_2$ και $\text{ZnO}$ . . . . .                                   | 52 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 3.19 | Καμπύλες υστέρησης διαπερατότητας καθαρού και Mg-doped VO <sub>2</sub> σε SnO <sub>2</sub> και ZnO. . . . .            | 53  |
| 3.20 | Φάσματα Raman καθαρού και Mg-doped VO <sub>2</sub> σε SnO <sub>2</sub> και ZnO. . . . .                                | 54  |
| 3.21 | Καμπύλες UV-Vis-NIR διαπερατότητας καθαρού και Mg-doped VO <sub>2</sub> σε SnO <sub>2</sub> και ZnO. . . . .           | 55  |
| 3.22 | Φωτογραφίες υμενίων καθαρού και Mg-doped VO <sub>2</sub> σε ZnO. . . . .   | 56  |
| 3.23 | Διαφορά διαπερατότητας και οπτική διαπερατότητα Mg-doped VO <sub>2</sub> σε SnO <sub>2</sub> . . . . .                 | 56  |
| 3.24 | Ενεργειακά χάσματα καθαρού και Mg-doped VO <sub>2</sub> σε SnO <sub>2</sub> και ZnO. . . . .                           | 58  |
| 3.25 | Band structure VO <sub>2</sub> στην ημιαγώγιμη κατάσταση. . . . .  | 58  |
| 3.26 | Αναπαράσταση δομής Mg-doped VO <sub>2</sub> . . . . .  | 59  |
| 3.27 | Πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για Mg-doped VO <sub>2</sub> υμένια. . . . .   | 59  |
| 3.28 | Δομή μεταλλικής κατάστασης καθαρού και Mg-doped VO <sub>2</sub> . . . . .  | 60  |
| 3.29 | Δομή ημιαγώγιμης κατάστασης καθαρού και Mg-doped VO <sub>2</sub> . . . . .   | 60  |
|      |  |     |
| 4.1  | Απεικόνιση στρωματικής δομής V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .   | 68  |
| 4.2  | Απεικονίσεις δεσμών βαναδίου και οξυγόνου στο V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .                                  | 69  |
| 4.3  | Εκτεταμένη δομή V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> στον χώρο. . . . .   | 70  |
| 4.4  | Band structure διαφόρων τύπων EC οξειδίων. . . . .   | 71  |
| 4.5  | α- και ε-φάση εισαγωγής λιθίου στο V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .   | 72  |
| 4.6  | δ- και γ-φάση εισαγωγής λιθίου στο V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .   | 72  |
| 4.7  | Διαγράμματα XRD και Raman V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> με διαφορετικό ποσοστό O <sub>2</sub> . . . . .                | 74  |
| 4.8  | Εικόνες FESEM V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> με διαφορετικό ποσοστό O <sub>2</sub> . . . . .                            | 74  |
| 4.9  | Καμπύλες CV και φόρτισης/εκφόρτισης V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> συναρτήσει O <sub>2</sub> . . . . .                  | 76  |
| 4.10 | Καμπύλες ρεύματος-χρόνου και διαπερατότητας V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> συναρτήσει O <sub>2</sub> . . . . .          | 77  |
| 4.11 | Διαγράμματα XRD και Raman V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> σε διαφορετική T ανάπτυξης. . . . .                            | 79  |
| 4.12 | Εικόνες FESEM V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> σε διαφορετική T ανάπτυξης. . . . .  | 79  |
| 4.13 | Καμπύλες CV και φόρτισης/εκφόρτισης V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> συναρτήσει T. . . . .                                | 80  |
| 4.14 | Καμπύλες ρεύματος-χρόνου και διαπερατότητας V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> συναρτήσει T. . . . .                        | 81  |
| 4.15 | Ηλεκτρονιακές ζώνες και πυκνότητα καταστάσεων V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .                                  | 82  |
| 4.16 | Απεικόνιση στρώματος οξυγόνου στο V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .  | 83  |
| 4.17 | Εικόνες FESEM V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων με διαφορετικό ποσοστό Mg. . . . .                                 | 85  |
| 4.18 | Διαγράμματα XRD V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων με διαφορετικό ποσοστό Mg. . . . .                               | 86  |
| 4.19 | Φάσματα Raman V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων με διαφορετικό ποσοστό Mg. . . . .                                 | 86  |
| 4.20 | Καμπύλες CV και συντελεστής διάχυσης V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων συναρτήσει Mg. . . . .                      | 87  |
| 4.21 | Καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων συναρτήσει Mg. . . . .                              | 89  |
| 4.22 | Μείωση χωρητικότητας και Nyquist plots Mg-doped V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων. . . . .                         | 90  |
| 4.23 | Καμπύλες ρεύματος-χρόνου καθαρού και 2 at. % Mg-doped V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .                          | 91  |
| 4.24 | Φάσματα διαπερατότητας και οπτικού χάσματος Mg-doped V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων. . . . .                    | 92  |
| 4.25 | Φάσματα διαπερατότητας Mg-doped V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων σε διαφορετικές καταστάσεις χρωματισμού. . . . . | 93  |
| 4.26 | Διαγράμματα XRD και Raman W-doped V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων. . . . .                                       | 94  |
| 4.27 | Εικόνες FESEM W-doped V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων. . . . .   | 96  |
| 4.28 | Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας W-doped V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων. . . . .                                  | 97  |
| 4.29 | Καμπύλες εκφόρτισης και ειδικής χωρητικότητας vs κύκλων W-doped V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων. . . . .         | 98  |
| 4.30 | Διαγράμματα Nyquist W-doped V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων. . . . .   | 99  |
| 4.31 | Καμπύλες ρεύματος-χρόνου W-doped V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων. . . . .  | 100 |
| 4.32 | Διαγράμματα διαπερατότητας και ακμή απορρόφησης W-doped V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> υμενίων. . . . .                 | 101 |
| 4.33 | Πολυχρωμισμός σύνθετου υμενίου V:W = 2:1. . . . .  | 102 |



|      |  |     |
|------|--|-----|
| 4.34 | Οπτικό χάσμα W-doped $V_2O_5$ υμενίων. . . . .                             | 103 |
| 4.35 | Ενδοχασματικές καταστάσεις πολaronίων και φαινόμενο Burstein-Moss. . . . . | 104 |
| 5.1  | Σύνοψη μελέτης $VO_2$ . . . . .  | 111 |
| 5.2  | Σύνοψη μελέτης $V_2O_5$ . . . . .  | 114 |



# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

### 1.1 Εισαγωγή – Η Κατάσταση Σήμερα

Σήμερα, νέες λύσεις σχετικά με ενεργειακές εφαρμογές βρίσκονται διαρκώς στο προσκήνιο της έρευνας και της ανάπτυξης. Είτε πρόκειται για την προσπάθεια να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι εξοικονόμησης ενέργειας, είτε για την αξιοποίηση φυσικών πηγών ενέργειας (ηλιακή, αιολική και κυματική ενέργεια), είτε να ενισχυθεί η αποτελεσματικότητα των ήδη υφιστάμενων εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας. Η γενική ιδέα είναι η εκμετάλλευση της πλεονάζουσας ενέργειας που υπάρχει γύρω μας. Μια άλλη προσέγγιση αντί της εκμετάλλευσης της ενέργειας αυτής, είναι η μείωση της ενέργειας που χρησιμοποιούμε καθημερινά, όπου αυτό είναι εφικτό. Όταν πρόκειται για την κατανάλωση ενέργειας σε μορφή θέρμανσης/ψύξης σπιτιών ή χώρων γραφείου κλπ., μπορεί να εξοικονομηθεί έως και 17 % [1] αυτής χρησιμοποιώντας διαφορετικές επιστρώσεις ή έξυπνα υλικά πάνω στα παράθυρα [2]. Σε ένα επιστρωμένο παράθυρο, χρησιμοποιείται είτε μια επίστρωση χαμηλής εκπομπής (Low emissivity), είτε ηλιακού ελέγχου (solar control) για ψυχρά και ζεστά κλίματα, αντιστοίχως. Ως εκ τούτου, ένα παράθυρο που μπορεί να αλλάζει τις οπτικές ιδιότητες του σε μια δεδομένη θερμοκρασία, επίπεδο φωτισμού ή τάση, θα έχει μεγάλο πλεονέκτημα στη αγορά ενέργειας όπως αυτή διαμορφώνεται σήμερα. Τα παράθυρα αυτά ονομάζονται έξυπνα παράθυρα (smart windows) και η δυνατότητα μεταβολής των οπτικών τους ιδιοτήτων συσχετίζεται με κάποιο εξωτερικό ερέθισμα [3].

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες έξυπνων υλικών που βρίσκουν εφαρμογή στα προαναφερθέντα παράθυρα: Τα θερμοχρωμικά (Thermochromic), όπου οι οπτικές ιδιότητες αλλάζουν με την μεταβολή της θερμοκρασίας. Τα φωτοχρωμικά (Photochromic) που αλλάζουν μέσω των προσπιπτόντων φωτονίων [4] και τέλος τα ηλεκτροχρωμικά (Electrochromic) που αλλάζουν κατάσταση μέσω εφαρμοζόμενης τάσης. Στην παρούσα μελέτη θα ασχοληθούμε με τα θερμοχρωμικά και ηλεκτροχρωμικά υλικά.

Η κατανάλωση/παραγωγή ενέργειας που βασίζεται στην καύση ορυκτών καυσίμων αναμένεται να έχει σοβαρές μελλοντικές επιπτώσεις στην παγκόσμια οικονομία και την οικολογία. Η παραγωγή ηλεκτροχημικής ενέργειας εξετάζεται ως εναλλακτική πηγή ενέργειας/ισχύος εφόσον είναι σωστά σχεδιασμένη, ώστε να είναι πιο βιώσιμη και φιλική για το περιβάλλον. Συστήματα για ηλεκτροχημική αποθήκευση ενέργειας και μετατροπή της περιλαμβάνουν κυψέλες καυσίμου (fuel cells), μπαταρίες και ηλεκτροχημικούς πυκνωτές (ECs). Αν και η αποθήκευση ενέργειας και οι μηχανισμοί μετατροπής αυτής είναι διαφορετικοί, υπάρχουν «ηλεκτροχημικές ομοιότητες» στα τρία αυτά συστήματα.

Η ζήτηση για πηγές αποθήκευσης ενέργειας, υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, αυξάνεται με ταχείς ρυθμούς τα τελευταία χρόνια. Στην αύξηση αυτή έχουν συμβάλει αρκετά τα φορητά ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης, όπως φορητοί υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα, κάμερες, τα ηλεκτρικά οχήματα, οι δορυφόροι κλπ. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li-ion batteries - LIBs) έχουν επικρατήσει σε εφαρμογές όπως τα κινητά τηλέφωνα

και τα notebooks, από την πρώτη εισαγωγή τους στην αγορά το 1991 από την Sony Energetic Inc. [5]. Ως εκ τούτου, οι απαιτήσεις τόσο στην ενεργειακή πυκνότητα, όσο και στην πυκνότητα ισχύος έχουν γίνει υψηλότερες. Αυτό μεταφράζεται ως αυξημένη ζήτηση για μπαταρίες υψηλής απόδοσης, οι οποίες θα είναι ένα από τα κεντρικά αντικείμενα μελέτης της παρούσας εργασίας.

Στις τρεις εφαρμογές που προ-αναφέρθηκαν, πρωταγωνιστικό ρόλο παίζουν τα υλικά που χρησιμοποιούνται, αφού η επιτυχία και η απόδοση των εφαρμογών εξαρτώνται από τις ιδιότητες των υλικών. Πιο συγκεκριμένα τα υλικά αυτά ανήκουν στην οικογένεια των οξειδίων των μετάλλων μετάβασης. Τα οξείδια των μετάλλων μετάβασης ξεχωρίζουν για τις πλούσιες δομικές, φυσικές και χημικές τους ιδιότητες [6]. Μεταξύ αυτών τα οξείδια του βαναδίου αντιπροσωπεύουν μια σημαντική κατηγορία υλικών που είναι ευρέως μελετημένα και χρησιμοποιούνται σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα στην μελέτη που θα ακολουθήσει, θα επικεντρωθούμε στα δύο πιο γνωστά οξείδια του βαναδίου, το διοξείδιο του βαναδίου ( $\text{VO}_2$ ) και το πεντοξείδιο του βαναδίου ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

Το κείμενο είναι χωρισμένο σε 5 κεφάλαια. Στο Κεφάλαιο 1 θα γίνει μια γενική εισαγωγή στο βανάδιο και τα οξειδιά του, καθώς και θα περιγραφούν οι τρεις βασικές εφαρμογές με τις οποίες θα ασχοληθούμε σε όλη την μελέτη. Στο Κεφάλαιο 2 περιγράφεται η μέθοδος παρασκευής των υλικών, μαζί με τις μεθόδους χαρακτηρισμού των ιδιοτήτων τους. Παρουσιάζονται τα μαθηματικά εργαλεία που χρησιμοποιούνται σε κάθε εφαρμογή ξεχωριστά για την αξιολόγησή της. Το Κεφάλαιο 3 αναφέρεται στο διοξείδιο του βαναδίου. Παρουσιάζεται αναλυτικά η θεωρία πίσω από τις ιδιότητες του οξειδίου αυτού, καθώς και η πειραματική μελέτη (παραμετρική μελέτη ανάπτυξης και εισαγωγή προσμίξεων Mg) που είναι προσανατολισμένη σε εφαρμογές έξυπνων θερμοχρωμικών παραθύρων. Στο Κεφάλαιο 4 θα γίνει αντίστοιχη παρουσίαση για το πεντοξείδιο του βαναδίου. Η μελέτη σχετικά με αυτό επικεντρώνεται σε ηλεκτροχρωμικά έξυπνα παράθυρα, καθώς και σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Και εδώ, όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι υποενότητες της μελέτης είναι η παραμετρική μελέτη ανάπτυξης, καθώς και η εισαγωγή προσμίξεων Mg και W. Τέλος, στο Κεφάλαιο 5 θα καταλήξουμε σε μια σύνοψη των αποτελεσμάτων και τι αντίκτυπο έχουν στα μέχρι σήμερα δεδομένα και θα παρουσιάσουμε κάποιες ιδέες για μελλοντική μελέτη.

## 1.2 Το Βανάδιο και τα Οξειδιά του

Το βανάδιο ανακαλύφθηκε το 1801 στο Μεξικό από τον Ισπανό μεταλλειολόγο Andres Manuel del Rio Y Fernandez, αλλά λανθασμένα θεωρήθηκε ως ακάθαρτο χρώμιο [7]. Αργότερα το 1830, ο Σουηδός χημικός N. G. Sefstrom ανακάλυψε για 2η φορά το στοιχείο σε μία ένωση σιδήρου και το ονόμασε προς τιμήν της θεάς Vanadis – η σκανδιναβική θεά της ομορφιάς και γονιμότητας, επίσης γνωστή με το όνομα Freyja – εξαιτίας των όμορφων πολύχρωμων ενώσεων που σχημάτιζε.

Το βανάδιο είναι το 22<sup>ο</sup> πιο άφθονο στοιχείο και ευρέως κατανεμημένο στον φλοιό της γης (αποτελεί το 0.02 % του φλοιού) [8]. Έχει βρεθεί σε περίπου 152 διαφορετικά ορυκτά. Οι κύριες πηγές βαναδίου είναι ορυχεία στην Αυστραλία (10 %), Κίνα (8 %), USA (8 %), Νέα Ζηλανδία (4 %), Ρωσία (21 %) και Νότια Αφρική (44 %) [9]. Η ετήσια παραγωγή βαναδίου παγκόσμια φτάνει τους 40000 τόνους. Το 85 % αυτού χρησιμοποιείται σαν προσθετικό στο ασφάλι, καθώς προσδίδει αντικραδασμικές ιδιότητες. Είναι επίσης βασικό μέταλλο στην αεροδιαστημική βιομηχανία, καθώς εγγυάται χαμηλή πυκνότητα, υψηλή αντοχή και αντίσταση στις υψηλές θερμοκρασίες και το στρες. Κράματα Ti-V-Al χρησιμοποιούνται στις τουρμπίνες αεροσκαφών και στα συστήματα προσγείωσης των αεροπλάνων. Άλλες χρήσεις του βαναδίου είναι σε κεραμικά και στα ηλεκτρονικά. Τα άλατα του βαναδίου είναι γνωστά για το έντονο πορτοκαλί και μπλε τους χρώμα και χρησιμοποιούνται στα κεραμικά και σαν βαφές υφασμάτων και δέρματος [9]. Τέλος, το βανάδιο χρησιμοποιείται για εφαρμογές μπαταριών και σαν επίστρωση στα έξυπνα παράθυρα.

Η κατανομή ηλεκτρονίων του βαναδίου έχει ως εξής  $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ . Οι βασικές καταστάσεις οξείδωσης είναι

οι +2, +3, +4 και +5 [8] και μπορεί να υπάρχει σε μορφή τετραέδρου ( $\text{VO}_4$ ), πενταέδρου ( $\text{VO}_5$ ) και οκταέδρου ( $\text{VO}_6$ ) στον χώρο και έχει την τάση να σχηματίζει polyoxoanions [10]. Τα ορυκτά που περιέχουν  $\text{V}^{5+}$  βρίσκονται σχεδόν πάντα χρωματισμένα και ας μην έχουν κανένα d ηλεκτρόνιο. Τα ορυκτά αυτά παρατηρούνται σε πολλά διαφορετικά χρώματα (καφέ-κόκκινο, κίτρινο, πράσινο και πορτοκαλί), αφού το  $\text{V}^{5+}$  συχνά αντιδρά με ελάχιστες ποσότητες  $\text{V}^{4+}$  ή άλλα μεταβατικά μέταλλα. Η κατάσταση  $\text{V}^{4+}$  ( $d_1$ ) είναι επίσης σταθερή και βρίσκεται συνήθως σε δομή τετραγωνικής πυραμίδας ή ψευδο-οκταεδρικής, ως ένα απομονωμένο κατιόν. Οι περισσότερες ενώσεις που περιέχουν βαναδίο (IV) έχουν ένα πράσινο-μπλε χρώμα. Οι πιο σημαντικές οξειδωτικές καταστάσεις του βαναδίου είναι η  $\text{V}^{5+}$  (V - κίτρινο χρώμα) και η  $\text{V}^{4+}$  (IV - μπλε χρώμα) [11].

Τα κύρια οξείδια του βαναδίου είναι τα  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  και  $\text{VO}$ . Στα οξείδια αυτά η κύρια κατάσταση οξειδωσης του βαναδίου μεταβάλλεται από το 5+ στο 2+. Μεταξύ των  $\text{V}_2\text{O}_5$  και  $\text{VO}_2$  παρατηρείται μια διαδοχή από φάσεις  $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ . Μεγαλύτερη αναγωγή προς το  $\text{V}_2\text{O}_3$  οδηγεί σε πιο εξωτικά οξείδια μικτού σθένους, όπως τα  $\text{V}_4\text{O}_7$ ,  $\text{V}_5\text{O}_9$  και  $\text{V}_7\text{O}_{13}$ , που έχουν τον γενικό τύπο  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  (Magneli phases). Το διάγραμμα φάσης βαναδίου-οξυγόνου περιλαμβάνει επίσης οξείδια μεικτού σθένους που περιέχουν 2 καταστάσεις οξειδωσης, όπως το  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ , με  $\text{V}^{5+}$  και  $\text{V}^{4+}$ , καθώς και μια σειρά από οξείδια μεταξύ του  $\text{VO}_2$  και του  $\text{V}_2\text{O}_3$  ( $\text{V}_8\text{O}_{15}$ ,  $\text{V}_7\text{O}_{13}$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{11}$ , κλπ.) που περιέχουν  $\text{V}^{4+}$  και  $\text{V}^{3+}$ . Τα οξείδια μεικτού σθένους δημιουργούνται με την εισαγωγή ατελειών κενού οξυγόνου. Αν ο αριθμός των κενών θέσεων οξυγόνου ξεπεράσει μια συγκεκριμένη τιμή, τα κενά τείνουν να συσχετίζονται και να δημιουργούν κρυσταλλογραφικά επίπεδα διάτμησης και στη συνέχεια αποβάλλονται μέσω της αναδιοργάνωσης των μονάδων συντονισμού  $\text{V} - \text{O}$ . Έτσι το αποτέλεσμα είναι μια σειρά οξειδίων με συγγενική στοιχειομετρία, όπως οι φάσεις Magneli με  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  και οι φάσεις Wadsley με  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  [12].

### 1.3 Έξυπνα Παράθυρα

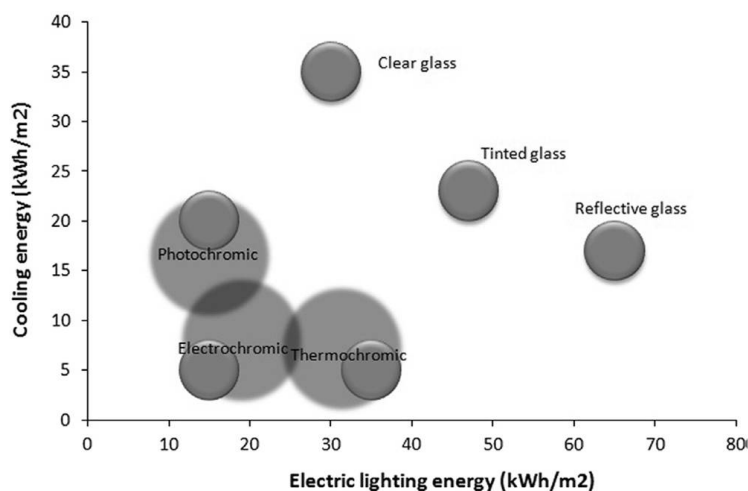
Ως «έξυπνα παράθυρα» ορίζουμε έναν τύπο παραθύρων που περιορίζει εν μέρει την ανεπιθύμητη ηλιακή ακτινοβολία και βοηθά τα κτήρια να διατηρήσουν υψηλά επίπεδα ενεργειακή απόδοσης. Η ενεργειακή απόδοση μπορεί να βελτιωθεί αυξάνοντας το θερμικό κέρδος σε ψυχρές καιρικές συνθήκες και μειώνοντας το σε θερμές καιρικές συνθήκες, προσαρμόζοντας δυναμικά τις οπτικές ιδιότητες του παραθύρου [13]. Προσθέτοντας ένα ελεγχόμενο απορροφητικό στρώμα στην επιφάνεια του γυαλιού, οι οπτικές ιδιότητες αυτού μπορούν να μεταβληθούν ελέγχοντας την προσπίπτουσα ροή θερμότητας. Για τον λόγο αυτό, τα έξυπνα παράθυρα οδηγούν σε χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και χαμηλές ηλεκτρικές απαιτήσεις του κτηρίου.

Υπάρχει μια μεγάλη γκάμα προϊόντων σχετικά με τις επιλογές των σύγχρονων ευφυών τζαμιών για σκοπούς εξοικονόμησης ενέργειας. Σε αυτά περιλαμβάνονται οι Low-e επιστρώσεις [14], επιστρώσεις της μορφής διηλεκτρικό/μέταλλο/διηλεκτρικό (D/M/D films) [15] και οι μεταβαλλόμενης ανακλαστικότητας διατάξεις που περιλαμβάνουν τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα (ECW) [16], τα γυαλιά υγρών κρυστάλλων, τις συσκευές περιορισμένων σωματιδίων (suspended-particles, SPD) και τα θερμοχρωμικά παράθυρα (TCW) [17].

Οι επιστρώσεις χαμηλής εκπομπής (Low-E) είναι φασματικά επιλεκτικές επιστρώσεις που επιτρέπουν την διέλευση του ορατού μέρους του φάσματος και αποκλείουν τις περιοχές του υπεριώδους (UV) και του υπέρυθρου (IR) που αυξάνουν την θερμοκρασία [18]. Εξαιτίας της υψηλής ανακλαστικότητάς της στο IR, αυτού του είδους η επίστρωση έχει μελετηθεί εκτενώς τις τελευταίες 2 δεκαετίες. Υπάρχουν 2 είδη Low-E επιστρώσεων: οι σκληρές επικαλύψεις που βασίζονται στο οξείδιο του κασσιτέρου ( $\text{SnO}_2$ ) και οι μαλακές επικαλύψεις που στηρίζονται στον άργυρο. Οι πρώτες αν και έχουν χαμηλότερη διαπερατότητα, έχουν μεγαλύτερη ανακλαστικότητα στο IR. Η χαμηλή τους διαπερατότητα στο ορατό μπορεί να ενισχυθεί, χρησιμοποιώντας κάποια ανακλαστική επίστρωση, όπως το  $\text{SiO}_2$  [14].

Οι διατάξεις μεταβαλλόμενης ανακλαστικότητας κατηγοριοποιούνται σε παθητικές και ενεργητικές. Στα παθητικά συστήματα, η διαδικασία εναλλαγής ενεργοποιείται αυτόματα με βάση τις συνθήκες του περιβάλλο-

ντος. Οι συνθήκες αυτές μπορεί να είναι το φως για τα φωτοχρωμικά παράθυρα, ή η θερμοκρασία/θεرمότητα για τα θερμοχρωμικά παράθυρα. Από την άλλη πλευρά, τα ενεργητικά συστήματα απαιτούν κάποιον εξωτερικό μηχανισμό ενεργοποίησης για να πραγματοποιήσουν την μεταβολή. Για παράδειγμα, η ηλεκτρική ενέργεια είναι ο μηχανισμός ενεργοποίησης για τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα. Τα ενεργητικά συστήματα προσφέρουν συμπληρωματικές επιλογές σε σχέση με τα παθητικά, αν και τα περιορίζει η εξάρτησή τους από την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας και καλωδίωσης. Στην κατηγορία των χρωμικών υλικών, που είναι η πιο συχνή στις εφαρμογές έξυπνων παραθύρων, ανήκουν τα ηλεκτροχρωμικά, θερμοχρωμικά, γκαζοχρωμικά και φωτοχρωμικά υλικά. Στην εργασία αυτή θα ασχοληθούμε με τα δύο πρώτα είδη χρωμικών υλικών, τα θερμοχρωμικά και τα ηλεκτροχρωμικά.



Σχήμα 1.1: Σύγκριση ενέργειας φωτισμού και ψύξης μεταξύ διαφορετικών τύπων υαλοπινάκων [19].

Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζονται καθαρά, φιμέ και ανακλαστικά γυαλιά, μαζί με τρεις χρωμογόνες τεχνολογίες υαλοπινάκων και συγκρίνονται ως προς την απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια φωτισμού και ψύξης. Όπως είναι εμφανές τα ηλεκτροχρωμικά και θερμοχρωμικά παράθυρα απαιτούν την λιγότερη ενέργεια ψύξης, με τα ηλεκτροχρωμικά να απαιτούν και χαμηλότερη ενέργεια για φωτισμό. Από την άλλη πλευρά, η ανάγκη για καλωδίωση των ηλεκτροχρωμικών και η αυξημένη ικανότητα των θερμοχρωμικών να διατηρούν καλή οπτική διαπερατότητα (με την εισαγωγή κατάλληλων προσμίξεων), καθώς και η απλή τους δομή, τα καθιστά μια πολύ καλή και οικονομική εναλλακτική σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά.

## 1.4 Θερμοχρωμισμός

### 1.4.1 Ορισμός και Περιγραφή Φαινομένου

Το διοξείδιο του βαναδίου είναι ένα υλικό που υπόκειται σε μια αντιστρεπτή μετάβαση από ημιαγωγό σε μέταλλο (semiconductor-to-metal) στους 68 °C. Για θερμοκρασίες πάνω από την θερμοκρασία μετάβασης, το VO<sub>2</sub> έχει τετραγωνικό πλέγμα και θεωρείται μεταλλικής συμπεριφοράς, με μεγάλη ανακλαστικότητα στην υπέρυθη ακτινοβολία. Για θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας μετάβασης, έχει μονοκλινή δομή, θεωρείται μονωτής/ημιαγωγός και είναι διαφανές στο υπέρυθρο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται θερμοχρωμισμός και ανακαλύφθηκε από τον Morin το 1959 [20]. Το θερμοχρωμικό φαινόμενο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών όπως σε αισθητήρες, σε φωτονικούς κρυστάλλους, σε IR-bolometers, καθώς και σε υαλοπίνακες για ενεργειακά αποδοτικές εφαρμογές [3].

### 1.4.2 Θερμοχρωμικό Παράθυρο

Ένας αποτελεσματικός τρόπος για την μείωση της ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνεται από τα κλιματιστικά είναι η εφαρμογή επιστρώσεων ηλιακού ελέγχου στα τζάμια των παραθύρων, τα λεγόμενα «έξυπνα παράθυρα». Λόγω του ότι απαιτείται διαφάνεια για τον καλό φωτισμού ενός χώρου, η πλειοψηφία των έξυπνων παραθύρων σχεδιάζονται ώστε να ελέγχουν έξυπνα την ποσότητα του φωτός και της θερμότητας (κυρίως το υπέρυθρο μέρος του φάσματος) που εισάγεται στον χώρο, ως απόκριση σε ένα εξωτερικό ερέθισμα, όπως στην συγκεκριμένη περίπτωση που θα μελετήσουμε, η θερμότητα (**thermochromic**).

Ένα θερμοχρωμικό έξυπνο παράθυρο, βασίζεται σε ένα λειτουργικό στρώμα διοξειδίου του βαναδίου και έχει δύο βασικά χαρακτηριστικά. Πρώτον, μπορεί να αντιδρά στην θερμοκρασία του περιβάλλοντος, κάνοντας αντιστρεπτές δομικές αλλαγές από μια διαφανή στο IR ημιαγώγιμη κατάσταση, σε μια μεταλλική που «κόβει» το υπέρυθρο. Δεύτερον, η διαπερατότητα στο ορατό μένει σχεδόν ανεπηρέαστη. Τα θερμοχρωμικά παράθυρα δεν είναι μέχρι σήμερα εμπορικά διαθέσιμα, εν αντιθέση με τα ηλεκτροχρωμικά, αλλά έχουν προχωρήσει πάρα πολύ ως προς την μελέτη.

Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτει ένα θερμοχρωμικό παράθυρο είναι τα εξής:

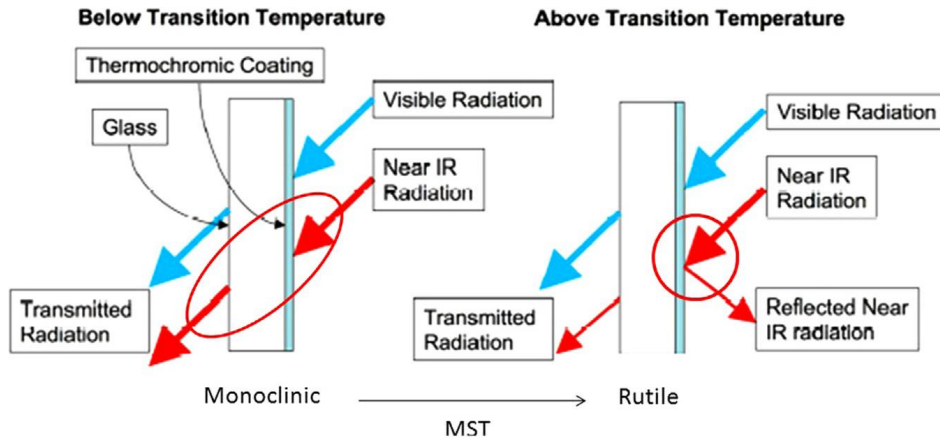
1. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η αλλαγή να έχει τιμή κοντά στην θερμοκρασία δωματίου
2. Η διαπερατότητα του υλικού στο ορατό πρέπει να ξεπερνά το 40 % για πρακτικές εφαρμογές
3. Η διαμόρφωση της ηλιακής ενέργειας θα πρέπει να είναι πάνω από 10 %

Τα θερμοχρωμικά υλικά, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, αλλάζουν χρώμα ως απόκριση στην εναλλαγή της θερμοκρασίας. Τα θερμοχρωμικά παράθυρα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2, είναι ένα είδος γυαλιού που έχει πάνω κάποιο θερμοχρωμικό υλικό που μπορεί να μειώσει τις ενεργειακές απαιτήσεις ενός κτηρίου, αλλάζοντας την ανακλαστικότητα και την διαπερατότητα του και περιορίζοντας την ανεπιθύμητη ηλιακή ενέργεια [21].



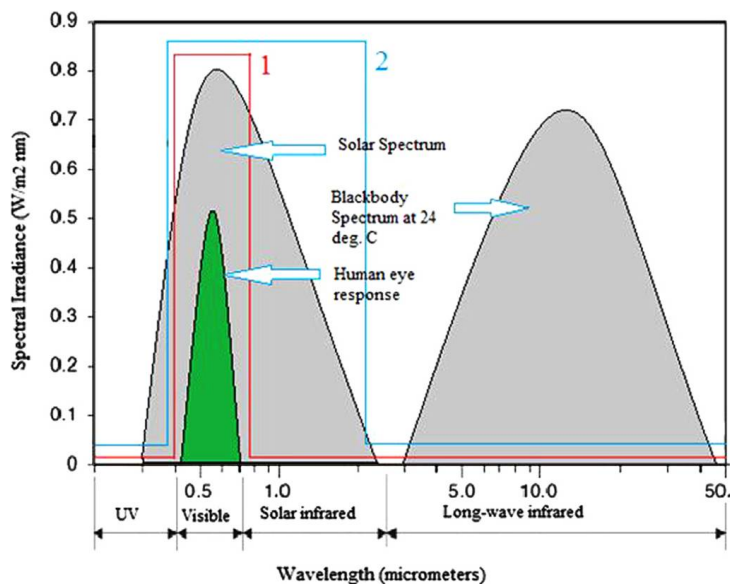
Σχήμα 1.2: Διαδοχική εναλλαγή χρώματος ενός θερμοχρωμικού πολυστρωματικού παραθύρου [22].

Το θερμοχρωμικό (TC) λεπτό φιλμ βρίσκεται αρχικά στην μονοκρινή του κατάσταση (ψυχρή φάση) σε χαμηλές θερμοκρασίες (συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου). Τα μονοκρινή υλικά συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί, με μειωμένη ανακλαστικότητα ειδικά στην περιοχή του κοντινού υπέρυθρου μέρους του φάσματος (NIR). Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πέραν ενός συγκεκριμένου σημείου, το TC υλικό αλλάζει από μονοκρινές σε τετραγωνική (rutile) πλεγματική κατάσταση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «metal to semiconductor transition» (MST). Στην τετραγωνική κατάσταση (θερμή φάση) το υλικό αντιδρά ως ημι-μέταλλο, ανακλώντας ένα μεγάλο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, Σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας μιας θερμοχρωμικής έξυπνης επίστρωσης [23].

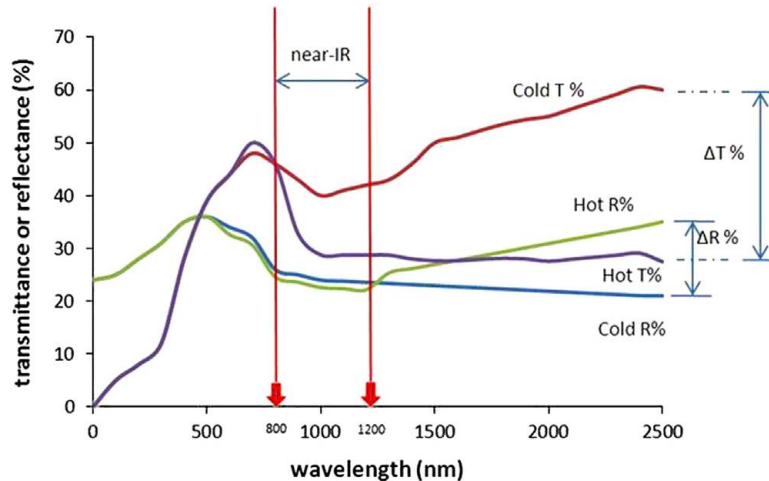
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4, η πλειονότητα της απολαβής θερμότητας του ηλιακού φάσματος συμβαίνει στην περιοχή του κοντινού υπέρυθρου (NIR - 800 με 1200 nm). Η κόκκινη γραμμή (line 1) υποδεικνύει την διαπερατότητα ενός τέλειου θερμοχρωμικού παραθύρου στην ψυχρή κατάσταση.



Σχήμα 1.4: Η φασματική διαπερατότητα ενός τέλειου θερμοχρωμικού παραθύρου σε θερμές και ψυχρές κλιματικές συνθήκες [24].

Το ορατό φως πρέπει να περνά και το κοντινό υπέρυθρο να ανακλάται. Η ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος πρέπει επίσης να ανακλάται ξανά προς τα μέσα. Η προσέγγιση αυτή μέσω της διαπερατότητας οδηγεί σε μείωση της θερμότητας από τον ήλιο και μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα κλίματα. Η μπλε γραμμή (line 2) δείχνει την διαπερατότητα ενός τέλειου θερμοχρωμικού παραθύρου στην θερμή κατάσταση. Η ορατή και κοντινή υπέρυθη ακτινοβολία διαπερνούν το παράθυρο, ενώ η ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος ανακλάται προς το εσωτερικό. Αυτή η κατάσταση είναι ιδανική για κλίματα ψυχρά, όπου η θέρμανση από τον ήλιο είναι επιθυμητή. Για τον λόγο αυτό, τα θερμοχρωμικά παράθυρα σε υψηλές θερμοκρασίες μειώνουν την NIR και far-IR διαπερατότητα, ενώ στις χαμηλές θερμοκρασίες επιτρέπουν σε αυτά τα μέρη της ηλικής ακτινοβολίας να περάσουν, Σχήμα 1.5.





Σχήμα 1.5: Χαρακτηριστική αλλαγή διαπερατότητας ( $\Delta T$ ) και ανακλαστικότητα ( $\Delta R$ ) ενός θερμοχρωμικού υμενίου [25].

Η MST μετάβαση είναι πλήρως αναστρέψιμη και προκαλεί μεγάλες μεταβολές στις ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του υλικού στο κοντινό υπέρυθρο.

## 1.5 Ηλεκτροχρωμισμός

### 1.5.1 Ορισμός και Περιγραφή Φαινομένου

Ως Ηλεκτροχρωμισμός ορίζεται η ικανότητα ενός υλικού να αλλάζει χρώμα όταν υπόκειται σε αλλαγή της οξειδοαναγωγικής του κατάστασης, με την «αλλαγή» του χρώματος να συμβαίνει στο υπεριώδες, στο ορατό ή/και στο υπέρυθρο μέρος του φάσματος [26]. Ο όρος αυτός χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1961 [27] για να περιγράψει τις ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες του οξειδίου του βολφραμίου ( $WO_3$ ).

Τα ηλεκτροχρωμικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτρονικές οθόνες και σε μεταβλητές διαπερατότητας έξυπνα παράθυρα. Ο Lampert [28] μελέτησε ένα μεγάλο φάσμα ηλεκτροχρωμικών υλικών, οργανικών και ανόργανων, στο πλαίσιο της ανάπτυξης ενός οπτικού κλείστρου για ενεργειακά αποδοτικά παράθυρα. Αρκετά οξείδια μετάλλων μετάπτωσης διαθέτουν ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες [29]: μείωση διαπερατότητας με την εισαγωγή ιόντων σε οξείδια των Ti, Nb, Mo, Ta και W και αύξηση της στα οξείδια των Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh και Ir. Μεταξύ αυτών το τριοξείδιο του βολφραμίου ( $WO_3$ ) θεωρείται το καλύτερο ηλεκτροχρωμικό υλικό. Παρουσιάζει υψηλή αποδοτικότητα χρωματισμού (Coloration Efficiency), λογική σταθερότητα και σχετικά χαμηλό κόστος. Βέβαια, το έντονο μπλε του χρώμα στην αναγωγική κατάσταση δεν είναι τόσο ευνοϊκό για εφαρμογές σε κτήρια όσο ένα ουδέτερο γκρι ή ένα bronze. Ως εκ τούτου, η ανάγκη για υλικά που εμφανίζουν διαφορετικό χρώμα από εκείνο του  $WO_3$  διευρύνει το φάσμα των λειτουργιών των ηλεκτροχρωμικών υλικών.

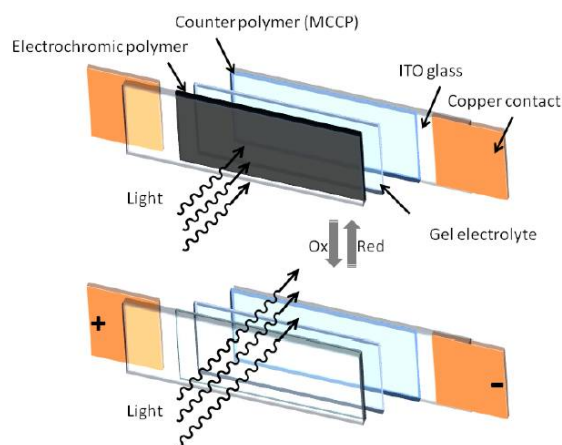
Το πεντοξείδιο του βαναδίου έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον στον τομέα των ηλεκτροχρωμικών τις τελευταίες δεκαετίες. Το οξείδιο αυτό έχει την ιδιαιτερότητα ότι εισάγοντας φορτίο αυξάνεται η διαπερατότητά του στο UV και στο χαμηλό μέρος του οπτικού φάσματος, ενώ μειώνεται η διαπερατότητά του στο κομμάτι των μεγάλων μηκών κύματος του οπτικού φάσματος και στο κοντινό υπέρυθρο [30]. Οι γενικές ηλεκτροχρωμικές απαιτήσεις είναι οι εξής:

- Ελάχιστη αναλογία αντίθεσης 5:1 μεταξύ της καθαρής κατάστασης (bleached) και της χρωματισμένης (colored)
- Καλή διάρκεια ζωής (> 100000 κύκλοι)

- Συνεχή μεταβολή οπτικής διαπερατότητας, ανακλαστικότητας και απορρόφησης μεταξύ της bleached και colored καταστάσης.
- Χρόνοι χρωματισμού και αποχρωματισμού μερικά δευτερόλεπτα
- Αλλαγή κατάστασης με εφαρμοζόμενη ισχύ στο διάστημα 1 - 5 V
- Μεγάλη περιοχή με οπτική διαύγεια
- Συνεχή απόδοση για πάνω από 20 με 30 χρόνια
- Αποδεκτό κόστος

Οι ηλεκτροχρωμικές διατάξεις (ECDs), είναι ηλεκτροχημικά κελιά μέσα στο οποία συμβαίνουν οξειδο-αναγωγικές αντιδράσεις που προκαλούν μια αντιστρεπτή αλλαγή στην απορρόφηση /διαπερατότητα ή στην ανακλαστικότητα του ηλεκτροχρωμικού υλικού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Στα τυπικά ECDs που περιέχουν συζευγμένα ηλεκτροχρωμικά πολυμερή, το πολυμερικό φιλμ εναποτίθεται πάνω σε ένα υπόστρωμα ηλεκτροδίου, όπως το indium doped tin oxide (ITO) πάνω σε γυαλί, και καθιστούν το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode). Σε ένα άλλο κομμάτι ITO, ένα άλλο υλικό εναποτίθεται και καθιστά το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Το υλικό αυτό χρησιμεύει ως πηγή εξισορρόπησης φορτίου για την οξειδοαναγωγική αντίδραση, αλλά μπορεί επίσης να χρησιμεύει σαν συμπληρωματικό στοιχείο χρωματισμού.

Μεταξύ των δύο αυτών ηλεκτροδίων, απαιτείται ένας ηλεκτρολύτης για την μεταφορά φορτίου. Ο ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι υψηλά αγώγιμος, ώστε να επιτρέπει την ελεύθερη κίνηση των ιόντων καθώς επίσης και διαφανής στο επιθυμητό μήκος κύματος, για απορροφητικά/διαπερατά τύπου παράθυρα, ώστε το ηλεκτροχρωμικό υλικό να μπορεί να επιδείξει το επιθυμητό χρώμα. Πρέπει επιπλέον να είναι χημικά σταθερός, ώστε να αποτρέψει ανεπιθύμητες αντιδράσεις και να αντέχει το ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται στο ηλεκτροχρωμικό υλικό. Η αναπαράσταση μιας τυπικής ECD παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.6 που ακολουθεί.



Σχήμα 1.6: Απεικόνιση μιας τυπικής ηλεκτροχρωμικής διάταξης (ECD) [31].

### 1.5.2 Ηλεκτροχρωμικό παράθυρο

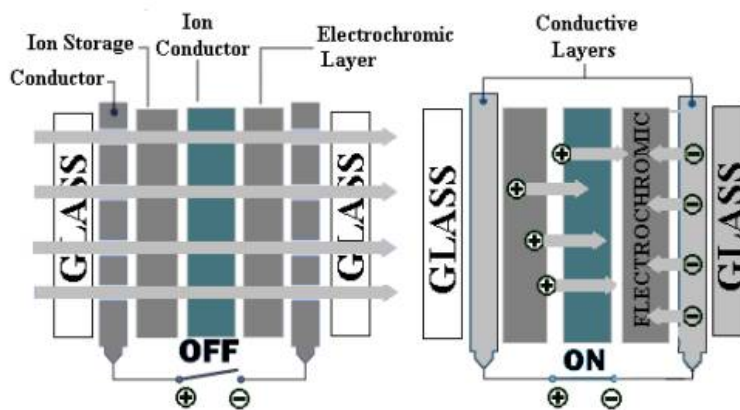
Ηλεκτροχρωμισμός είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ένα υλικό γίνεται λιγότερο διαπερατό (ανακλώντας το φως) ή περισσότερο διαπερατό (αφήνοντας το φως να περάσει), αποκρινόμενο σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Το ηλεκτροχρωμικό παράθυρο είναι ένα σάντουιτς συγκεκριμένων υλικών μεταξύ 2 υαλοπινάκων ή πλαστικών, όπως φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 1.7):

- Γυαλί ή πλαστικό
- Αγωγίμο οξείδιο
- Ηλεκτροχρωμικό στρώμα
- Αγωγός ιόντων / ηλεκτρολύτης
- Αποθήκη ιόντων
- Αγωγίμο οξείδιο
- Γυαλί ή πλαστικό

Ένα EC έξυπνο παράθυρο μπορεί να κατασκευαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε μια ή πολλαπλές επιστρώσεις μπορούν να εναποτεθούν πάνω σε ένα υπόστρωμα. Ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού, το έξυπνο παράθυρο μπορεί να λειτουργεί με διαφορετικό τρόπο. Για την βελτίωση της απόδοσης, το EC υλικό μπορεί να συνδυαστεί με κατάλληλη επίστρωση low-E ή ηλιακού ελέγχου, ανάλογα με τις εκάστοτε απαιτήσεις. Οι επιστρώσεις αυτές λέγονται επίσης διαφανείς αγωγοί (transparent conductors - TC) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές οθονών για κινητά τηλέφωνα, κάμερες και τηλεοράσεις [3]. Το ηλεκτροχρωμικό έξυπνο παράθυρο λειτουργεί σαν μπαταρία λεπτών υμενίων, με το υλικό να χρωματίζεται ή να αποχρωματίζεται καθώς φορτίζεται/εκφορτίζεται. Δεν χρειάζεται συνεχή εφαρμογή τάσης αφού οι καταστάσεις χρωματισμού και αποχρωματισμού είναι σταθερές.

Το υπόστρωμα επιστρώνεται με ένα διαφανές αγωγίμο (TC) υλικό, όπως είναι το Indium tin oxide (ITO) ή το  $\text{SnO}_2$ . Το στρώμα αυτό είναι απαραίτητο για την εφαρμογή της τάσης, χωρίς να μειώνεται η διαπερατότητα στο ορατό. Τα φιλμ του ITO επιστρώνονται με EC υλικά. Σε μία ολοκληρωμένη εφαρμογή, ένα ανοδικό και ένα καθοδικό ηλεκτροχρωμικό υλικό εναποτίθεται σε κάθε υπόστρωμα. Η καθοδική πλευρά χρωματίζεται όταν ιόντα εισάγονται στο πλέγμα του υλικού, ενώ η ανοδική όταν τα ιόντα εξέρχονται. Η αναστρεψιμότητα αυτού του φαινομένου είναι απαραίτητη για την λειτουργία του έξυπνου παραθύρου.

Απαραίτητο στοιχείο για την λειτουργία της διάταξης αυτής είναι ένας ιοντικά αγωγίμος ηλεκτρολύτης, στην περιοχή του οποίου γίνεται η μεταφορά ιόντων και ηλεκτρονίων. Ο ηλεκτρολύτης χρειάζεται χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και αποτελείται από ένα κατιόν ( $X^+$ ) και ένα ανιόν ( $X^-$ ). Τυπικά κατιόντα είναι το υδρογόνο και το λίθιο, που λόγω του μικρού τους μεγέθους έχουν ενισχυμένη κινητικότητα. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι υγρό, τζελ [32] ή και στερεό (Chromo Genics).



Σχήμα 1.7: Λειτουργία ενός ηλεκτροχρωμικού παραθύρου [33].

Για την πειραματική μελέτη των ηλεκτροχρωμικών υλικών και διατάξεων, συνήθως χρησιμοποιείται ένα half cell που αποτελείται από το υπόστρωμα που έχει ένα στρώμα ITO και ένα στρώμα από το ηλεκτροχρωμικό υλικό. Χρειάζεται επίσης ένας υγρός ηλεκτρολύτης, στον οποίο είναι εμβαπτισμένα ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα ηλεκτρόδιο μέτρησης μαζί με το υπό μελέτη σύστημα.

## 1.6 Μπαταρίες

### 1.6.1 Γενική Εισαγωγή

Στις μπαταρίες η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από την μετατροπή χημικής ενέργειας μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής μεταξύ ανόδου και καθόδου. Οι αντιδράσεις στην άνοδο συμβαίνουν σε χαμηλότερο δυναμικό σε σχέση με της καθόδου, για αυτό χρησιμοποιούνται οι όροι αρνητικό και θετικό ηλεκτρόδιο (πλην και συν πόλοι της μπαταρίας). Το πιο αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι η άνοδος, ενώ το πιο θετικό η κάθοδος. Οι μπαταρίες είναι κλειστά συστήματα, με την άνοδο και την κάθοδο να είναι το μέσο μεταφοράς φορτίου και να παίζουν τον ρόλο των ενεργών μαζών στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Με άλλα λόγια η αποθήκευση και η μετατροπή ενέργειας, συμβαίνουν μέσα στον ίδιο όγκο.

### 1.6.2 Αρχή Λειτουργίας και Χαρακτηριστικά

Μπαταρία ονομάζουμε την διάταξη που μετατρέπει χημικό δυναμικό σε ηλεκτρική ενέργεια, μέσω Faradaic αντιδράσεων, οι οποίες περιλαμβάνουν ετερογενή μεταφορά φορτίου που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου [34]. Αποτελείται από 3 βασικά στοιχεία: μια άνοδο, μια κάθοδο και τον ηλεκτρολύτη. Μπορεί να έχει ένα ή και περισσότερα ηλεκτρικά συνδεδεμένα ηλεκτροχημικά κελιά, που έχουν επαφές για να παρέχουν ηλεκτρική ενέργεια. Κατηγοριοποιούνται σε 2 γενικές ομάδες:

1. τις πρωτεύουσες που είναι μίας χρήσης και συναρμολογούνται στην φορτισμένη τους κατάσταση, και
2. τις δευτερεύουσες που μπορούν να επαναφορτιστούν αρκετές φορές, επανερχόμενες στην αρχική τους φορτισμένη κατάσταση μέσω ρεύματος αντίθετης φοράς από την εκφόρτιση.

Ως γενικός κανόνας, το πραγματικό ενεργειακό περιεχόμενο μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας είναι το 25 % της θεωρητικής της τιμής, ενώ για μιας χρήσης μπαταρίες το ποσοστό αυτό φτάνει το 50 % και παραπάνω. Η διαφορά μεταξύ θεωρητικής και πρακτικής τιμής στην ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας σχετίζεται με διάφορους παράγοντες που περιλαμβάνουν:

1. αδρανή μέρη του συστήματος όπως αγωγίματα διαλύματα, συλλέκτες ρεύματος, δοχεία κλπ. που είναι απαραίτητα για την λειτουργία του,
2. εσωτερικές αντιστάσεις των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη που προκαλούν εσωτερικές απώλειες και
3. περιορισμένη χρήση των ενεργών μαζών, όπως για παράδειγμα η παθητικοποίηση των ηλεκτροδίων τα κάνει μερικώς ηλεκτροχημικά ανενεργά.

Η άνοδος είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο του κελιού και σχετίζεται με τις οξειδωτικές χημικές αντιδράσεις που απελευθερώνουν ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα. Η κάθοδος είναι το θετικό ηλεκτρόδιο που σχετίζεται με αντιδράσεις αναγωγής και δέχεται ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα. Ενεργή μάζα είναι το υλικό που παράγει ηλεκτρικό ρεύμα μέσω μιας χημικής αντίδρασης εντός της μπαταρίας. Ο ηλεκτρολύτης είναι το υλικό που παρέχει ιονική αγωγιμότητα μεταξύ του θετικού και αρνητικού ηλεκτροδίου. Εκφόρτιση είναι η λειτουργία

κατά την οποία η μπαταρία παρέχει ηλεκτρική ενέργεια σε ένα εξωτερικό φορτίο. Φόρτιση είναι η διαδικασία στην οποία η μπαταρία επανέρχεται στην αρχικής της φορτισμένη κατάσταση, αλλάζοντας την φορά του ρεύματος.

Υπάρχει μια ακολουθία κριτηρίων που απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει μια μπαταρία [34]:

1. **Μηχανική και Χημική Σταθερότητα.** Τα υλικά πρέπει να διατηρούν τις μηχανικές του ιδιότητες και την χημική τους δομή, σύσταση και επιφάνεια σε βάθος χρόνου και σε εύρος θερμοκρασιών, όσο το δυνατόν περισσότερο. Αρχικά τα εμπορικά συστήματα χρησιμοποιούσαν υλικά που υπάρχουν στην φύση. Σήμερα χρησιμοποιούνται συνθετικά υλικά που αυξάνουν την ζωή και την σταθερότητα των μπαταριών. Περιορισμοί στην μηχανική και χημική σταθερότητα προκύπτουν λόγω αντίδρασης με τον ηλεκτρολύτη, όπως μη αναστρέψιμες μεταβολές φάσης και διάβρωση, απομόνωση των ενεργών υλικών, κακή αγωγιμότητα αυτών κλπ.
2. **Ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας.** Τα αντιδρώντα πρέπει να έχουν επαρκές ενεργειακό περιεχόμενο ώστε να παρέχουν ένα χρήσιμο επίπεδο τάσης και ρεύματος που μετρούνται σε μονάδες Wh/kg. Επιπλέον, θα πρέπει να είναι ικανά να παρέχουν υψηλές τιμές ηλεκτρικής ενέργειας (W/kg). Αυτό προϋποθέτει ότι η κινητική της αντίδρασης είναι γρήγορη χωρίς σημαντικά κινητικά εμπόδια.
3. **Εύρος Θερμοκρασιών Λειτουργίας.** Για εφαρμογές στρατιωτικές και αυτοκίνησης, το εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας είναι  $-50$  με  $85$  °C. Για εφαρμογές γενικής χρήσης το εύρος μειώνεται σε  $0$  -  $40$  °C.
4. **Αυτό-εκφόρτιση.** Αυτή ορίζεται ως η απώλεια της απόδοσης όταν η μπαταρία δεν είναι σε χρήση. Ένα αποδεκτό ποσοστό απώλειας ενέργειας εξαρτάται από την εφαρμογή και την χημεία του συστήματος. Από την άλλη μεριά, οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μπορούν να αποκαταστήσουν ηλεκτρικά την κατάσταση λειτουργίας τους και γενικά έχουν γρηγορότερη απώλεια χωρητικότητας κατά την αποθήκευση.
5. **Μορφή της καμπύλης εκφόρτισης.** Η μορφή της καμπύλης αυτής μπορεί να είναι επίπεδη ή με κλίση, ανάλογα με την προβλεπόμενη χρήση. Για την λειτουργία μιας ηλεκτρονικής συσκευής, μια επίπεδη και σταθερή καμπύλη εκφόρτισης είναι το ιδανικό. Μια καμπύλη με κλίση προτιμάται σε εφαρμογές που ο προσδιορισμός της κατάσταση φόρτισης (state-of-charge) κρίνεται απαραίτητος.
6. **Κόστος.** Το κόστος μιας μπαταρίας καθορίζεται από τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της.
7. **Ασφάλεια.** Όλες οι εμπορικές μπαταρίες πρέπει να είναι ασφαλείς σε κανονικές καταστάσεις λειτουργίας και να μην παρουσιάζουν κανένα κίνδυνο κάτω από ήπιες συνθήκες κακοποίησης. Το κελί της μπαταρίας δεν θα πρέπει να έχει διαρροές επικίνδυνων υλικών και δεν θα πρέπει επίσης τα υλικά αυτά να είναι εύφλεκτα.
8. **Ικανότητα Επαναφόρτισης και Παροχής Ενέργειας.** Τα ενεργά υλικά πρέπει να είναι ικανά να αποκαθιστούνται στην αρχική τους κατάσταση (κρυσταλλική δομή, χημική σύνθεση κλπ.) με αναστροφή του ρεύματος (φόρτιση). Μετά την επαναφόρτιση με ανάποδη ροή ρεύματος, το υλικό των ηλεκτροδίων πρέπει να μπορεί να δώσει το ίδιο ποσοστό εκφόρτισης, διατηρώντας τα ίδια επίπεδα τάσης. Πολύ λίγα χημικά συστήματα επιδεικνύουν το χαρακτηριστικό αυτό.
9. **Κύκλος Ζωής.** Δεν είναι αρκετό για ένα χημικό σύστημα να επαναφορτίζεται και να παράγει ενέργεια για να χαρακτηριστεί ως επαναφορτιζόμενο σύστημα. Ένα εμπορικό κελί θα πρέπει να είναι ικανό για πλήρη εκφόρτιση και πλήρη επαναφόρτιση, το λιγότερο για 300 φορές, χωρίς να χάνει πάνω από το 20

% της χωρητικότητάς του. Αυτό προϋποθέτει ένα πολύ σταθερό σύστημα και αναστρέψιμες αντιδράσεις ηλεκτροδίων.

10. **Χρόνος Φόρτισης.** Ο χρόνος φόρτισης μιας μπαταρίας εξαρτάται άμεσα από την χρήση. Η φόρτιση εντός 15 λεπτών είναι αποδεκτή για πολλές εφαρμογές. Ωστόσο, η γρήγορη φόρτιση επιβάλλει ένα στρες στην σταθερότητα των αντιδράσεων των ηλεκτροδίων, που ενδέχεται να μειώσει τον χρόνο ζωής της μπαταρίας. Οι περισσότερες μπαταρίες απαιτούν 3 με 8 ώρες για πλήρη φόρτιση για να διατηρήσουν τον προβλεπόμενο χρόνο ζωής τους. Ο μικρότερος αυτός ρυθμός φόρτισης επιτρέπει στα άτομα και στα μόρια να βρίσκουν τις σωστές τους θέσεις μέσα στο υλικό που φορτίζει.
11. **Προστασία υπερ-φόρτισης/υπερ-εκφόρτισης.** Όταν μια μπαταρία εξαναγκάζεται να βγει από τα θερμοδυναμικά όρια τάσης της, η πορεία των αντιδράσεων γίνεται ασταθής. Μη αντιστρεπτές νέες αντιδράσεις μπορεί να συμβούν και νέες ενώσεις να σχηματιστούν. Το γεγονός αυτό βλάπτει τα ενεργά υλικά και είτε μειώνει των χωρητικότητα, είτε καθιστά το σύστημα μη λειτουργικό.

### 1.6.3 Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου

Τα τελευταία 40 περίπου χρόνια έχει υπάρξει αυξανόμενο ενδιαφέρον για νέους τύπους επαναφορτιζόμενων μπαταριών που βασίζονται στην αναστρέψιμη εισχώρηση μικρών μεταλλικών κατιόντων όπως το λίθιο, μέσα σε οξειδία μετάλλων μετάβασης, χωρίς χημική διάσπαση δεσμών. Οι μπαταρίες αυτές παρουσιάζουν υψηλή πυκνότητα φορτίου και η αντιστρέψιμη φύση της διαδικασίας οδηγεί σε καλές κυκλικές ιδιότητες. Και τα δύο αυτά χαρακτηριστικά κάνουν τις μπαταρίες αυτές οικονομικά ελκυστικές.

Η έρευνα για κελιά υψηλής πυκνότητας ενέργειας οδήγησε αναπόφευκτα στο λίθιο, το οποίο είναι το ελαφρύτερο και το πιο ηλεκτροθετικό από τα αλκαλικά μέταλλα [35]. Η θεωρητική ενεργειακή πυκνότητα του μετάλλου του λιθίου είναι η υψηλότερη, με τιμή 3.89 Ah/g. Υπήρξαν όμως αρκετές δυσκολίες που συσχετίζονται με την χρήση του λιθίου και έκαναν πάνω από 40 χρόνια να ξεπεραστούν μέχρι την εισαγωγή του στην αγορά. Κρίσιμος σταθμός στην ιστορία των μπαταριών ήταν τα μέσα της δεκαετίας του '80, όπου ανακαλύφθηκε η ικανότητα του άνθρακα να εισάγει λίθιο στο πλέγμα του [5]. Η Sony ήταν η πρώτη εταιρεία που εμπορευματοποίησε αυτού του είδους την μπαταρία και την εισήγαγε στην αγορά το 1991. Από τότε οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν επικρατήσει στην αγορά των φορητών κελιών.

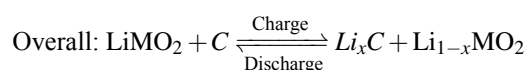
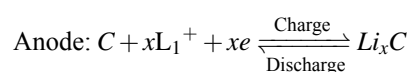
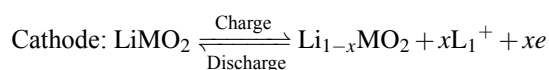
Τα κελιά αυτά χρησιμοποιούν μία άνοδο λιθίου (κάποιο μέταλλο ή πιο συχνά γραφίτη) και ένα οξείδιο μετάλλου μετάβασης για κάθοδο. Ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται οργανικά πολυμερή με καλή ιονική αγωγιμότητα ( $10^{-2} - 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$ ). Τα υλικά καθόδου που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν τα  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  και το  $\text{V}_2\text{O}_5$ , στο οποίο θα επικεντρωθούμε στην μελέτη αυτή. Αυτά τα υλικά έχουν όλα δομή που αποτελείται είτε από 2-D στρώματα ή από 3-D κοιλότητες που επιτρέπουν την παρεμβολή/εισχώρηση μικρών μεταλλικών κατιόντων. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου μετακινεί τα ιόντα λιθίου από την άνοδο, μέσω του ηλεκτρολύτη, καθιστώντας τα παρένθετα άτομα στην κάθοδο (Intercalation reaction).

Μια μπαταρία αποτελείται από ένα ή περισσότερα κελιά, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους παράλληλα ή σειριακά, ανάλογα με τις απαιτήσεις κάθε εφαρμογής. Το πιο απλό ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από την άνοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο), την κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο) και τον ηλεκτρολύτη. Αυτή την στιγμή στην αγορά όταν λέμε κελιά ιόντων λιθίου, αναφερόμαστε σε κελιά που το υλικό ανόδου τους είναι βασισμένο στον άνθρακα (πχ γραφίτης) και μέσα στο οποίο μπορούν να εισαχθούν και εξαχθούν τα  $\text{Li}^+$ , μέσω της διαδικασίας φόρτισης/εκφόρτισης. Το υλικό της καθόδου είναι κάποιο λιθιωμένο οξείδιο μετάλλου μετάπτωσης στο οποίο επίσης μπορούν να μπεινοβγαίνουν τα ιόντα λιθίου, ως παρένθετα άτομα.

Οι ηλεκτρολύτες που συναντώνται στις μπαταρίες αυτές είναι υγροί ηλεκτρολύτες που αποτελούνται από κάποιο άλας λιθίου διαλυμένο σε άνυδρο οργανικό διαλύτη. Ένα από τα πιο γνωστά και συχνά χρησιμοποιούμενο άλας του λιθίου είναι το  $\text{LiClO}_4$ , το οποίο θα χρησιμοποιηθεί και στην παρούσα μελέτη. Ο πιο συχνός

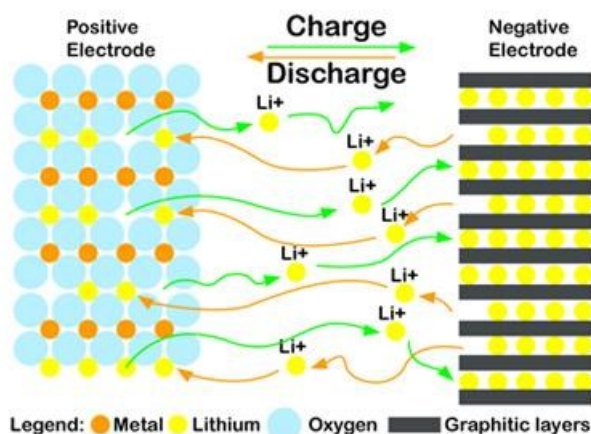
διαλύτης του  $\text{LiClO}_4$  είναι το Propylene carbonate (PC). Ο διαλύτης αυτός έχει καλή αγωγιμότητα και ηλεκτροχημική σταθερότητα ως προς την εξαιρετικά οξειδωτική κάθοδο.

Η ποιότητα του ηλεκτρολύτη είναι πολύ σημαντική για ένα κελί  $\text{Li}^+$ . Κατά την διαδικασία φόρτισης, όταν τα ιόντα λιθίου εισάγονται στο υλικό της ανόδου (άνθρακας), το διάλυμα του ηλεκτρολύτη ανάγεται και σχηματίζει ένα στρώμα αδρανοποίησης (passivation) πάνω στην άνοδο, το οποίο έχει ονομαστεί solid electrolyte interface (SEI) [36]. Αν και ο μηχανισμός δημιουργίας του SEI δεν έχει εξηγηθεί πλήρως, γενικά θεωρείται πως το SEI είναι ένας μονωτής ηλεκτρονίων και επιτρέπει στα ιόντα λιθίου να εισχωρούν ελεύθερα [37]. Έτσι το SEI σταθεροποιεί την άνοδο με τον λιθωμένο άνθρακα, γεγονός στο οποίο οφείλεται η επιτυχία των κελιών  $\text{Li}^+$ . Οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων έχουν ως εξής [35]:



Όπου το  $\text{LiMO}_2$  αντιπροσωπεύει το λιθωμένο οξείδιο μετάλλου μετάβασης. Οι βασικές παράμετροι για την αξιολόγηση της απόδοσης μιας μπαταρίας περιλαμβάνουν την πυκνότητα ενέργειας και ισχύος, την τάση του κελιού, την διατήρηση του φορτίου και τον κύκλο ζωής της.

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν την μεγαλύτερη ενέργεια από όλα τα άλλα συστήματα. Δυστυχώς στην φόρτιση το λίθιο έχει την τάση να δημιουργεί ποώδη ιζήματα και δενδρίτες σε συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες. Αυτό μειώνει τον χρόνο ζωής της μπαταρίας στους 100-150 κύκλους, και αυξάνει τον κίνδυνο για περιστατικό ασφαλείας.



Σχήμα 1.8: Αρχή λειτουργίας μιας μπαταρίας ιόντων λιθίου [38].

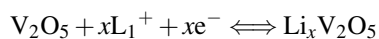
Η αρχή λειτουργίας των μπαταριών λιθίου περιγράφεται στο Σχήμα 1.8. Η άνοδος (πηγή ιόντων λιθίου) με την κάθοδο (εκεί όπου καταλήγουν τα ιόντα λιθίου) παρουσιάζουν θετική οξειδοαναγωγική συμπεριφορά, δημιουργώντας κυψελίδα μεταφοράς λιθίου. Οι άνοδοι διαχωρίζονται από τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος διαδραματίζει τον ρόλο του αγωγού των ιόντων λιθίου. Επίσης, διαχωρίζει την ιοντική και ηλεκτρονική μεταφορά. Κατά την φόρτιση, τα ιόντα λιθίου απελευθερώνονται από την κάθοδο και διαδίδονται προς την άνοδο όπου και παρεντίθενται. Ενώ κατά την εκφόρτιση τα ιόντα, αποσπώνται από την άνοδο και εισέρχονται στην κάθοδο. Τα

υλικά που χρησιμοποιούνται για την κάθοδο θα πρέπει να τηρούν τα παρακάτω κριτήρια, ώστε να επιτύχουν υψηλή πυκνότητα ενέργειας (μεταφραζόμενη σε  $\text{Wh L}^{-1}$ ) [39]:

1. μεγάλο αριθμό διαθέσιμων φορέων ανά μάζα και ανά μονάδα όγκου
2. μεγάλη τάση κυψελίδας, που προέρχεται από το υψηλό και χαμηλό δυναμικό
3. υψηλή επαναληψιμότητα των ηλεκτροχρωμικών αντιδράσεων τόσο στην κάθοδο όσο και στην άνοδο, για εκατοντάδες κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης
4. σταθερότητα, π.χ. να μην υφίστανται γήρανση ύστερα από κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης
5. χαμηλό κόστος, και
6. φιλικά προς το περιβάλλον

Αυτή την στιγμή στην αγορά υπάρχουν 3 υλικά που χρησιμοποιούνται ως υλικά καθόδου στις μπαταρίες λιθίου: το  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Μεταξύ αυτών, το  $\text{LiCoO}_2$  είναι το πιο δημοφιλές εξαιτίας της κατασκευαστικής του απλότητας. Το σύστημα του  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  έχει μελετηθεί εκτενώς και εμφανίζει εξαιρετική επαναληψιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου για  $1 > x > 0.5$ . Η ειδική χωρητικότητα του υλικού αυτού περιορίζεται στο εύρος  $137 - 140 \text{ mAh g}^{-1}$  αν και η θεωρητική τιμή του είναι  $273 \text{ mAh g}^{-1}$  [40]. Αν και έχει καλές ηλεκτροχημικές ιδιότητες και είναι απλό στην παρασκευή, είναι πολύ ακριβό και υψηλά τοξικό. Από την άλλη μεριά, η αναστρέψιμη χωρητικότητα του  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  είναι υψηλότερη του  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , αφού η ποσότητα του λιθίου που μπορεί να εισέλθει/εξέρθει κατά τους redox κύκλους είναι περίπου 0.55 σε σύγκριση με το 0.5 του  $\text{LiCoO}_2$ , επιτρέποντας στην ειδική χωρητικότητα να είναι υψηλότερη του  $150 \text{ mAh g}^{-1}$  [41]. Η παρασκευή του όμως είναι αρκετά περίπλοκη. Σε σχέση με τα προαναφερθέντα το  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  είναι λιγότερο τοξικό και υπάρχει σε αφθονία. Θεωρητικά το  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  επιτρέπει την εισαγωγή/εξαγωγή  $0 < x < 2$  ιόντων λιθίου. Οι τιμές χωρητικότητάς του περιορίζονται στο εύρος  $< 120 - 125 \text{ mAh g}^{-1}$  και παρουσιάζει σημαντική μείωση χωρητικότητας σε θερμοκρασίες  $50 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$  [42].

Η εισαγωγή νέων υλικών με χαρακτηριστικά υψηλότερης απόδοσης, προσφέρει την ελευθερία ενσωμάτωσης νέας λειτουργικότητας σε ήδη υπάρχοντα προϊόντα ή στην δημιουργία νέων. Οι περιορισμοί στα υλικά καθόδου έχουν διεγείρει έντονη ερευνητική δραστηριότητα με στόχο την ανακάλυψη νέων υλικών για χρήση στις μπαταρίες λιθίου. Το πεντοξείδιο του βαναδίου έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον διότι προσφέρει χαμηλό κόστος, εύκολη σύνθεση και υψηλές ενεργειακές πυκνότητες. Το  $\text{V}_2\text{O}_5$  χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά σαν υλικό καθόδου την δεκαετία του 1970 και έκτοτε έχει γίνει το κέντρο πολλών μελετών και έρευνας. Η ηλεκτροχημική εισαγωγή /παρεμβολή ιόντων λιθίου συμβαίνει ταυτόχρονα με μια εισαγωγή ηλεκτρονίων αντιστάθμισης, σχηματίζοντας βαναδικά κράματα σύμφωνα με την αντίδραση :



Ωστόσο η παρένθετη λειτουργικότητα και ο ρυθμός φόρτισης/εκφόρτισης του  $\text{V}_2\text{O}_5$  περιορίζονται από τον χαμηλό συντελεστή διάχυσης των ιόντων λιθίου ( $10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) στο πλέγμα του  $\text{V}_2\text{O}_5$  [43]. Για τον λόγο αυτό μεγάλος αριθμός μελετών έχουν πραγματοποιηθεί και πραγματοποιούνται ως προς την βελτίωση της δομής του  $\text{V}_2\text{O}_5$  ώστε οι τελικές του ιδιότητες να είναι ενισχυμένες. Στο Κεφάλαιο 4 αυτής της διατριβής παρουσιάζεται μια μελέτη της εξάρτησης των φυσικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων λεπτών επιστρώσεων  $\text{V}_2\text{O}_5$ , (που έχουν αναπτυχθεί με ιοντοβολή), από τις παραμέτρους ανάπτυξης, όπως η θερμοκρασία υποστρώματος και η περιεκτικότητα οξυγόνου, κατά το στάδιο της εναπόθεσης.



# Βιβλιογραφία

- [1] C. G. Granqvist. “Oxide electrochromics: Why, how, and whither”. Στο: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92.2 (2008), σσ. 203–208.
- [2] H. Ye κ.ά. “The route to a perfect window”. Στο: *Renewable energy* 55 (2013), σσ. 448–455.
- [3] C. G. Granqvist. “Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review”. Στο: *Solar energy materials and solar cells* 91.17 (2007), σσ. 1529–1598.
- [4] H. Durr και H. Bouas-Laurent. *Photochromism: molecules and systems*. Gulf Professional Publishing, 2003.
- [5] Y. Nishi, M. Wakihara και O. Yamamoto. “Lithium ion batteries”. Στο: *Wiley-VCH, Tokyo/Weinheim* 181 (1998).
- [6] C. N. R. Rao και B. Raveau. “Transition metal oxides.” Στο: (1995).
- [7] G. Hoppe, J. Siemroth και F. Damaschun. “Alexander von Humboldt und die Entdeckung des Vanadiums”. Στο: *Chemie der Erde* 50 (1990), σσ. 81–94.
- [8] A. Butler. “Vanadium”. Στο: *Chemical and engineering news* 81.36 (2003), σσ. 72–72.
- [9] L. Perron. “Vanadium”. Στο: *Natural Resources Canada, Minerals & Resources Sector, Canada Minerals Yearbook* (2001), σσ. 59–1.
- [10] M. Schindler, F. C. Hawthorne και W. H. Baur. “Crystal chemical aspects of vanadium: polyhedral geometries, characteristic bond valences, and polymerization of (VO<sub>n</sub>) polyhedra”. Στο: *Chemistry of Materials* 12.5 (2000), σσ. 1248–1259.
- [11] N. N. Greenwood και Alan A. Earnshaw. “Chemistry of the Elements”. Στο: (1984).
- [12] S. Surnev, M. G. Ramsey και F. P. Netzer. “Vanadium oxide surface studies”. Στο: *Progress in surface science* 73.4 (2003), σσ. 117–165.
- [13] F. Asdrubali και G. Baldinelli. “Theoretical modelling and experimental evaluation of the optical properties of glazing systems with selective films”. Στο: 2.2 (2009), σσ. 75–84.
- [14] E. Hammarberg και A. Roos. “Antireflection treatment of low-emitting glazings for energy efficient windows with high visible transmittance”. Στο: *Thin Solid Films* 442.1 (2003), σσ. 222–226.
- [15] S. M. A. Durrani κ.ά. “Dielectric/Ag/dielectric coated energy-efficient glass windows for warm climates”. Στο: *Energy and Buildings* 36.9 (2004), σσ. 891–898.
- [16] C. G. Granqvist. *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier, 1995.
- [17] C. M. Lampert. “Chromogenic smart materials”. Στο: *Materials today* 7.3 (2004), σσ. 28–35.
- [18] S. B. Sadineni, S. Madala και R. F. Boehm. “Passive building energy savings: A review of building envelope components”. Στο: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15.8 (2011), σσ. 3617–3631.
- [19] M. Kamalisarvestani κ.ά. “Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows”. Στο: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 26 (2013), σσ. 353–364.
- [20] F. J. Morin. “Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature”. Στο: *Physical Review Letters* 3.1 (1959), σ. 34.
- [21] I. P. Parkin και T. D. Manning. “Intelligent thermochromic windows”. Στο: *J. Chem. Educ* 83.3 (2006), σ. 393.
- [22] P. de Wilde και M. Van Der Voorden. “Providing computational support for the selection of energy saving building components”. Στο: *Energy and Buildings* 36.8 (2004), σσ. 749–758.

- [23] P. Kiria, G. Hyettb και R. Binionsa. “Solid state thermochromic materials”. Στο: *Adv. Mat. Lett* 1.2 (2010), σσ. 86–105.
- [24] R. McCluney και F. S. E. Center. “Fenestration solar gain analysis”. Στο: *Florida Solar Energy Center/University of Central Florida* (1996).
- [25] M. Saeli κ.ά. “Energy modelling studies of thermochromic glazing”. Στο: *Energy and Buildings* 42.10 (2010), σσ. 1666–1673.
- [26] R. J. Mortimer. “Electrochromic materials”. Στο: *Annual review of materials research* 41 (2011), σσ. 241–268.
- [27] P. Monk, R. Mortimer και D. Rosseinsky. *Electrochromism and electrochromic devices*. Cambridge University Press, 2007.
- [28] C. M. Lampert. “Electrochromic materials and devices for energy efficient windows”. Στο: *Solar Energy Materials* 11.1-2 (1984), σσ. 1–27.
- [29] C. G. Granqvist κ.ά. “Recent advances in electrochromics for smart windows applications”. Στο: *Solar energy* 63.4 (1998), σσ. 199–216.
- [30] A. M. Andersson, C. G. Granqvist και J. R. Stevens. “Electrochromic  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ /polymer laminate/ $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$  device: toward an all-solid-state smart window”. Στο: *Applied optics* 28.16 (1989), σσ. 3295–3302.
- [31] P. Shi. *Synthetic control of light absorption in conjugated polymers*. University of Florida, 2011.
- [32] A. Georg και A. Georg. “Electrochromic device with a redox electrolyte”. Στο: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93.8 (2009), σσ. 1329–1337.
- [33] M. Oltean. “Switchable glass: a possible medium for evolvable hardware”. Στο: *First NASA/ESA Conference on Adaptive Hardware and Systems (AHS’06)*. IEEE. 2006, σσ. 81–87.
- [34] M. Winter και R. J. Brodd. “What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?” Στο: *Chemical reviews* 104.10 (2004), σσ. 4245–4270.
- [35] S. Hossain και D. Linden. “Handbook of Batteries”. Στο: *McGraw-Hill, New York* 70 (1995), σ. 71.
- [36] E. Peled. “The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems□ the solid electrolyte interphase model”. Στο: *Journal of The Electrochemical Society* 126.12 (1979), σσ. 2047–2051.
- [37] M. Broussely, Ph. Biensan και B. Simon. “Lithium insertion into host materials: the key to success for Li-ion batteries”. Στο: *Electrochimica Acta* 45.1 (1999), σσ. 3–22.
- [38] Clean Energy Institute - University of Washington. *Lithium Ion Battery*. 2016. url: <http://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/battery-technology/> (επίσκεψη 01/10/2016).
- [39] M. Winter κ.ά. “Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries”. Στο: *Advanced materials* 10.10 (1998), σσ. 725–763.
- [40] T. Ohzuku και A. Ueda. “Why transition metal (di) oxides are the most attractive materials for batteries”. Στο: *Solid State Ionics* 69.3 (1994), σσ. 201–211.
- [41] T. Ohzuku, A. Ueda και M. Nagayama. “Electrochemistry and structural chemistry of  $\text{LiNiO}_2$  (R3m) for 4 volt secondary lithium cells”. Στο: *Journal of The Electrochemical Society* 140.7 (1993), σσ. 1862–1870.
- [42] M. M. Thackeray. “Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries”. Στο: *Journal of The Electrochemical Society* 142.8 (1995), σσ. 2558–2563.
- [43] E. Potiron κ.ά. “Electrochemically synthesized vanadium oxides as lithium insertion hosts”. Στο: *Electrochimica acta* 45.1 (1999), σσ. 197–214.

## Κεφάλαιο 2

# Τεχνικές και εργαλεία ανάπτυξης-χαρακτηρισμού

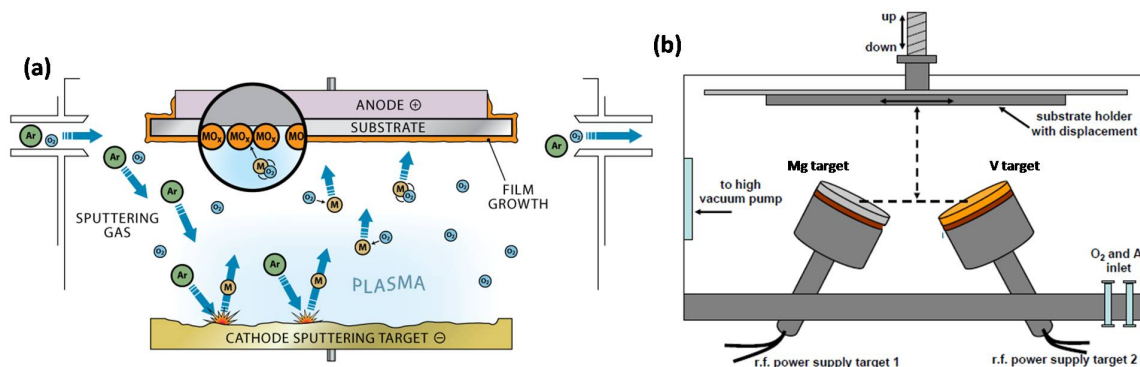
Το διοξείδιο του βαναδίου εμφανίζει αρκετά μεγάλη δυσκολία στη σύνθεσή του, λόγω των πολλών σταθερών φάσεων οξειδωσης που έχει το βανάδιο. Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκε το reactive RF magnetron sputtering ως τεχνική εναπόθεσης για την κατασκευή λεπτών υμενίων  $\text{VO}_2$  και  $\text{V}_2\text{O}_5$ , πάνω σε διαφόρων ειδών υποστρώματα. Για τον χαρακτηρισμό των υμενίων χρησιμοποιήθηκαν αρκετές τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως αυτές θα περιγραφούν στη συνέχεια. Για τον δομικό χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκε σκέδαση ακτίνων-X (XRD) και μετρήσεις σκέδασης Raman. Για την επιφανειακή και μορφολογική ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές μικροσκοπίας SEM και AFM. Ο προσδιορισμός της σύστασης και στοιχειομετρίας των υλικών έγινε μέσω EDS. Για την αξιολόγηση των θερμοχρωμικών, ηλεκτροχρωμικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οπτικές μετρήσεις διαπερατότητας, καθώς και κυκλική βολταμετρία και άλλες ηλεκτροχημικές τεχνικές, όπως θα δούμε στην συνέχεια. Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγράψουμε πέρα από τις τεχνικές που αναφέρθηκαν, όλα εκείνα τα μαθηματικά εργαλεία που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων των υλικών.

### 2.1 RF magnetron sputtering

Με τον όρο ιοντοβολή (sputtering) περιγράφεται το φαινόμενο κατά το οποίο η επιφάνεια ενός υλικού-στόχου βομβαρδίζεται με επιταχυνόμενα ιόντα, αποκολλώντας άτομα από την επιφάνεια του υλικού-στόχου. Απέναντι από τον στόχο τοποθετείται το υπόστρωμα, στο οποίο επικάθονται τα αποκολλημένα άτομα του στόχου και τελικά σχηματίζουν το υπό-μελέτη υμένιο. Όλη η διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσα σε ένα θάλαμο κενού. Στον θάλαμο εισέρχεται αδρανές αέριο, στην περίπτωσή μας αργό (Ag), το οποίο ιονίζεται με την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων και δημιουργεί πλάσμα. Ένας μόνιμος μαγνήτης ορίζει γραμμές μαγνητικής ροής κάθετες στο εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο από την πηγή RF και παράλληλες προς την επιφάνεια του στόχου. Το μαγνητικό πεδίο εντοπίζεται και ενισχύει το πλάσμα στο σημείο ακριβώς πάνω από τον στόχο, παγιδεύοντας ηλεκτρόνια κοντά στην επιφάνεια του στόχου. Αυτή η μαγνητική επίδραση (magnetron effect) ενισχύει την σύγκρουση των ιόντων του αργού με το στόχο αυξάνοντας τον ρυθμό εναπόθεσης.

Ενώ τα ιόντα του αργού συγκρούονται με τον στόχο μεταλλικού βαναδίου και άτομα αποκολλώνται από την επιφάνειά του, στον θάλαμο εισάγεται ένα ενεργό αέριο, στην περίπτωσή μας οξυγόνο (reactive sputtering), τα άτομα του οποίου κάνουν δεσμούς με τα άτομα του βαναδίου και τελικά στο υπόστρωμα επικάθεται οξείδιο του βαναδίου. Η ροή του οξυγόνου και του αργού ελέγχεται από έναν ξεχωριστό ελεγκτή ροής μάζας (mass

flow controller) για κάθε αέριο. Η ισχύς της διαδικασίας προσαρμόζεται αναλόγως, ώστε να ελέγχεται ο ρυθμός εναπόθεσης του υλικού. Ελέγχοντας την ποσότητα του υλικού που αποκολλάται από τον στόχο και τα αέρια που βρίσκονται μέσα στον θάλαμο η σύνθεση και το πάχος του φιλμ μπορεί να επιτευχθεί με μεγάλη ακρίβεια. Επίσης μπορούν να γίνουν εναποθέσεις με προσμίξεις τοποθετώντας ένα δεύτερο στόχο μέσα στον θάλαμο. Το επιθυμητό ποσοστό των προσμίξεων μπορεί να επιτευχθεί με ακρίβεια ελέγχοντας το σχετικό μέγεθος των στόχων και την σχέση των αντίστοιχων ισχύων. Η τυπική μέση ενέργεια των ατόμων που βάλλονται είναι 5-10 eV, ανάλογα με την ατομική τους μάζα, την φύση του στόχου και τον τύπο και ενέργεια των ιόντων που βομβαρδίζουν [1]. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται ένα σύστημα RF Sputtering καθώς και η αρχή λειτουργίας του.



Σχήμα 2.1: (αριστερά) Αρχή λειτουργίας RF-sputtering, (δεξιά) απεικόνιση συστήματος co-sputtering για ταυτόχρονη εναπόθεση 2 υλικών [2].

Το RF Sputtering θεωρείται από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές ως προς την ανάπτυξη οξειδίων του βαναδίου ( $\text{VO}_2$  και  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Η μέθοδος αυτή προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα όπως την ικανότητα να παράγει ομοιόμορφες επιστρώσεις, έχει καλή αποδοτικότητα και μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλη κλίμακα. Προσφέρει επίσης μεγάλο έλεγχο ως προς τις ιδιότητες των παραγόμενων υμενίων, ελέγχοντας τις διάφορες παραμέτρους ανάπτυξης. Έχει όμως και διάφορα σοβαρά μειονεκτήματα όπως για παράδειγμα αργό ρυθμό εναπόθεσης, φτωχή προσκόλληση στο υπόστρωμα και χρειάζεται ακριβό εξοπλισμό. Σε σύγκριση με το DC sputtering, το RF μπορεί και λειτουργεί σε χαμηλότερες τάσεις και χαμηλότερες μερικές πιέσεις αερίων, ενώ ταυτόχρονα αποδίδει μεγαλύτερους ρυθμούς εναπόθεσης και το πιο σημαντικό όλων, δίνει την δυνατότητα χρήσης μονωτικού (κεραμικού) στόχου [3].

## 2.2 Σκέδαση ακτίνων X – XRD

Η σκέδαση ακτίνων X (X-ray diffraction - XRD) είναι μια ισχυρή, μη-καταστρεπτική τεχνική για τον χαρακτηρισμό της κρυσταλλικότητας ενός υλικού. Παρέχει πληροφορίες για την δομή, την φάση, τον προτιμηταίο προσανατολισμό των κρυστάλλων (υφή - texture) και άλλες δομικές παραμέτρους, όπως το μέγεθος κρυσταλλίτη, τυχόν τάσεις και κρυσταλλικές ατέλειες.

Όταν μια μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X, με μήκος κύματος  $\lambda$  της τάξης μεγέθους των πλεγματικών αποστάσεων  $d$ , εισέρχεται σε ένα κρυσταλλικό υλικό υπό γωνία  $\theta$ , παράγονται κορυφές σκέδασης των ακτίνων X λόγω ενισχυτικής συμβολής της μονοχρωματικής δέσμης, καθώς αυτή σκεδάζεται πάνω σε κάθε πλεγματικό επίπεδο που βρίσκεται σε συγκεκριμένες γωνίες. Η ενισχυτική συμβολή παράγει κορυφές σκέδασης σύμφωνα

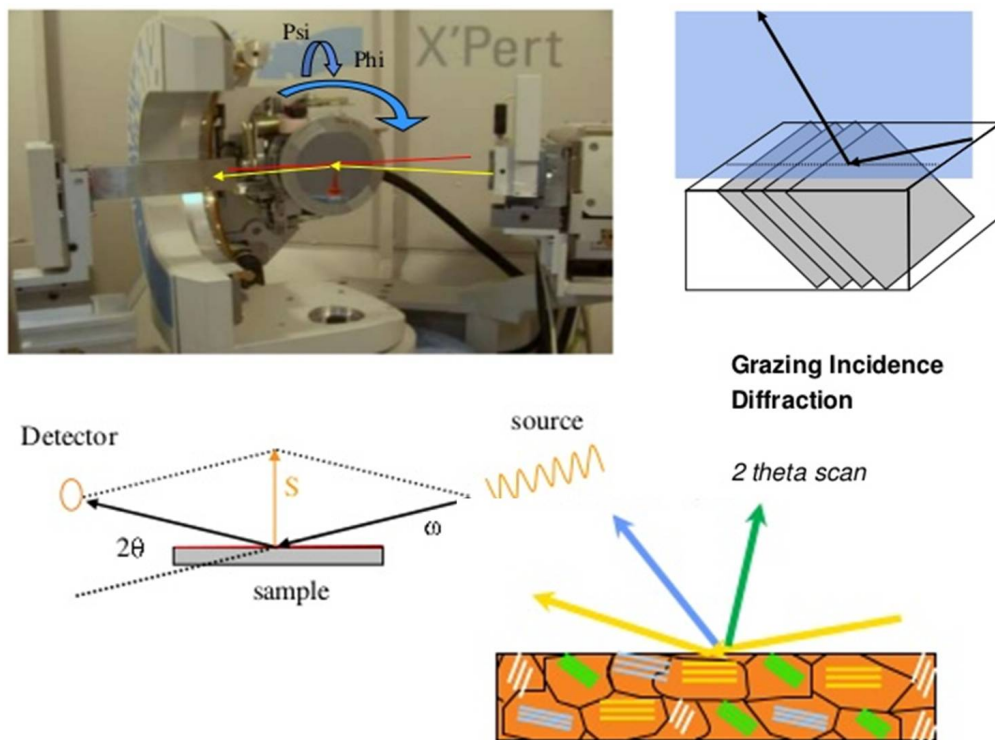
με τον νόμο του Bragg,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Αλλάζοντας την γωνία  $\theta$ , η συνθήκη του Bragg ικανοποιείται για διάφορες αποστάσεις  $d$  σε ένα πολυκρυσταλλικό υλικό. Κάνοντας το γράφημα της γωνιακής θέσης και των εντάσεων των κορυφών που καταγράφονται, προκύπτει ένα pattern, χαρακτηριστικό του υλικού. Το πλήρες εύρος του μισού του μεγίστου (full width at half maximum - FWHM),  $\Delta(2\theta)$  (σε radians), είναι ένα μέτρο του μεγέθους του κρυσταλλίτη  $d$  σε ένα πολυκρυσταλλικό φιλμ, όπως περιγράφεται από το νόμο του Scherrer:

$$b = \frac{0.89\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (2.2)$$

Στο Σχήμα 2.2 φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση ενός διαθλασιμέτρου XRD, όπως και στην δική μας περίπτωση, με πηγή ακτίνων X μια λυχνία χαλκού  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) και έναν ανιχνευτή.



Σχήμα 2.2: Σύστημα XRD και αρχή λειτουργίας του [Panalytical].

Ο τύπος της σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι  $2\theta$  scan (grazing incident) και είναι μια παραλλαγή του κλασικού  $\theta - 2\theta$ . Το δείγμα στρέφεται κατά  $\theta$  και ο ανιχνευτής κινείται διατηρώντας σχέση  $2\theta$  με το επίπεδο του διαθλασιμέτρου. Στο  $\theta - 2\theta$  scan οι ανακλάσεις από τα επίπεδα που είναι παράλληλα στην επιφάνεια του δείγματος είναι αυτά που καταγράφονται και βοηθούν στον καθορισμό του προσανατολισμού κατά μήκος της διεύθυνσης ανάπτυξης ενός επιταξιακού φιλμ. Στην  $2\theta$  γεωμετρία που χρησιμοποιήσαμε εμείς σε όλα τα δείγματα, η γωνία  $\theta$  μεταξύ του δείγματος και του επιπέδου του οργάνου διατηρείται σταθερή και πολύ μικρή. Χρησιμοποιήσαμε γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  των ακτίνων  $0.5^\circ$  (οι ακτίνες μπαίνουν όσο το δυνατόν πιο παράλληλα, ώστε να βρίσκονται στην επιφάνεια του φιλμ και να μην εισέρχονται στο υπόστρωμα). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για λεπτά πολυκρυσταλλικά υμένα. Ο ανιχνευτής σαρώνει κανονικά κατά  $2\theta$  και

έτσι καταγράφονται διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα.

Για την παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο XRD της Panalytical X'Pert με πηγή ακτίνων λυχνία Cu Ka1 ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), γωνία πρόσπτωσης  $\theta/\omega = 0.5^\circ$  για όλα τα δείγματα, περιοχή σάρωσης  $2\theta \rightarrow 10 - 80^\circ$ , step size =  $0.05^\circ$  και time per step = 2.5 sec.

### 2.3 Φασματοσκοπία micro-Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι από τις πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές για την μελέτη της δομής και της δυναμικής των υλικών. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στη μη-ελαστική σκέδαση του φωτός, σε μία διαδικασία κατά την οποία μονοχρωματική δέσμη φωτός εισέρχεται στο υπό μελέτη υλικό και αναλύεται κατά συχνότητες η διάχυτη ακτινοβολία που σκεδαζείται από το υλικό. Στη σκεδαζόμενη ακτινοβολία ανιχνεύονται ζεύγη ζωνών σκέδασης σε συμμετρικές αποστάσεις, στο πεδίο συχνοτήτων, ως προς τη συχνότητα της μονοχρωματικής προσπίπτουσας (διεγείρουσας) ακτινοβολίας. Οι απόλυτες διαφορές συχνοτήτων των ζωνών αυτών από τη συχνότητα της διεγείρουσας, αποδεικνύεται ότι αντιστοιχούν σε συχνότητες διαφόρων διεγέρσεων του υλικού (ταλαντωτικές, περιστροφικές, πλασμονικές, συζευγμένες διεγέρσεις, κ.α.). Οι εντάσεις των ζωνών αυτών εξαρτώνται από τη μεταβολή της πολωσιμότητας κατά την υπό μελέτη διέγερση, παρέχοντας, μαζί με τις αντίστοιχες συχνότητες σημαντικές πληροφορίες για τη δομή των εξεταζόμενων υλικών, μέσω της εξάρτησης των διεγέρσεων, από τη χημεία και τη δομή των υλικών.

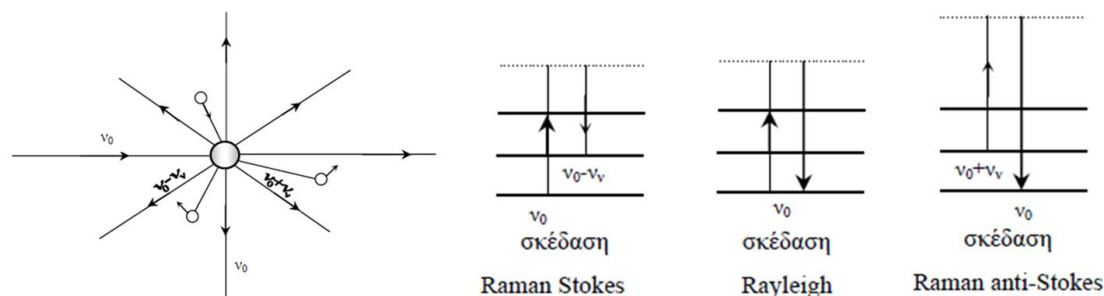
Σε μία κλασική ηλεκτροδυναμική περιγραφή της σκέδασης Raman, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία περιγράφεται από την πόλωση  $\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{a}(\vec{r}, t) \vec{E}_i(\vec{r}, t)$  που επάγεται στο υλικό, ως αποτέλεσμα της μονοχρωματικής προσπίπτουσας ακτινοβολίας  $\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)}$  σε συνδυασμό με την πολωσιμότητα  $\vec{a}(\vec{r}, t)$  του υλικού. Η πολωσιμότητα είναι τανυστικό μέγεθος, λόγω ενδεχόμενης ανισοτροπίας του υλικού, ενώ είναι γενικά συνάρτηση της θέσης, λόγω ανομοιογένειας ή περιοδικότητας του υλικού, και συνάρτηση του χρόνου λόγω, π.χ., κάποιας διέγερσης που χαρακτηρίζεται από κυματάνυσμα και συχνότητα  $(\vec{q}, \omega_0)$ . Για μικρού πλάτους διεγέρσεις, η πολωσιμότητα γράφεται με τη μορφή αναπτύγματος Taylor  $\vec{a}(\vec{r}, t) = \vec{a}_0 + \left( \frac{\partial \vec{a}}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q(\vec{r}, t)$  ως προς το πλάτος  $Q_0$  της διέγερσης  $Q(\vec{r}, t) = Q_0 e^{i(\pm \vec{q} \cdot \vec{r} \pm \omega_0 t)}$ . Το αποτέλεσμα του συνδυασμού της διεγείρουσας ακτινοβολίας με την πολωσιμότητα του υλικού είναι:

$$\begin{aligned} \vec{P}(\vec{r}, t) &= \vec{a}(\vec{r}, t) \vec{E}_i(\vec{r}, t) = \left[ \vec{a}(\vec{r}, t) = \vec{a}_0 + \left( \frac{\partial \vec{a}}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q(\vec{r}, t) \right] \left[ \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} \right] \\ \vec{P}(\vec{r}, t) &= \vec{a}_0 \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} + \vec{E}_0 \left( \frac{\partial \vec{a}}{\partial Q} \right)_{Q=0} e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} Q_0 e^{i(\pm \vec{q} \cdot \vec{r} \pm \omega_0 t)} \\ \vec{P}(\vec{r}, t) &= \vec{P}_0(\vec{r}) e^{(-i\omega_i t)} + \vec{E}_0 Q_0 \left( \frac{\partial \vec{a}}{\partial Q} \right)_{Q_0} e^{i[(\vec{k}_i \pm \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i \pm \omega_0) t]} \end{aligned}$$

Ο πρώτος όρος της προηγούμενης σχέσης, που χαρακτηρίζεται από τη συχνότητα  $\omega_i$  της διεγείρουσας ακτινοβολίας, αντιστοιχεί στην ελαστική σκέδαση (Rayleigh). Ο επόμενος όρος, που χαρακτηρίζεται από συχνότητες  $\omega_i \pm \omega_0$  και κυματάνυσμα  $\vec{k}_i \pm \vec{q}$ , αντιστοιχεί στη μη-ελαστική σκέδαση Raman (ζώνες Antistokes και Stokes, αντίστοιχα).

Το φαινόμενο αυτό, σε μία κβαντομηχανική περιγραφή, απεικονίζεται ως αλληλεπίδραση των φωτονίων της διεγείρουσας δέσμης, με τα φωνόνια (πλεγματικές ταλαντώσεις) του υλικού. Ένα μικρό ποσοστό ( $10^{-6} - 10^{-9}$ ) των φωτονίων της προσπίπτουσας (διεγείρουσας) ακτινοβολίας αλληλεπιδρά μη-ελαστικά με τις διεγέρσεις (ταλαντώσεις) του υλικού και, ανάλογα με το αν απορροφά μία υπάρχουσα ταλάντωση ή διεγείρει μια νέα ταλάντωση, έχουμε εκπομπή ενός σκεδαζόμενου φωτονίου με συχνότητα  $\omega_{sc} = \omega_i \pm \omega_0$  και κυματάνυσμα

$\vec{k}_{sc} = \vec{k}_i \pm \vec{q}$ , αντίστοιχα. Τα πρόσημα  $\pm$  αντιστοιχούν στις μετατοπίσεις συχνότητας των ζωνών Antistokes και Stokes, η δεύτερη εκ των οποίων είναι η συνήθως καταγραφόμενη σε ένα πείραμα φασματοσκοπίας Raman. Η απεικόνιση αυτών των διαδικασιών σε ένα ενεργειακό διάγραμμα φαίνεται στο Σχήμα 2.3.



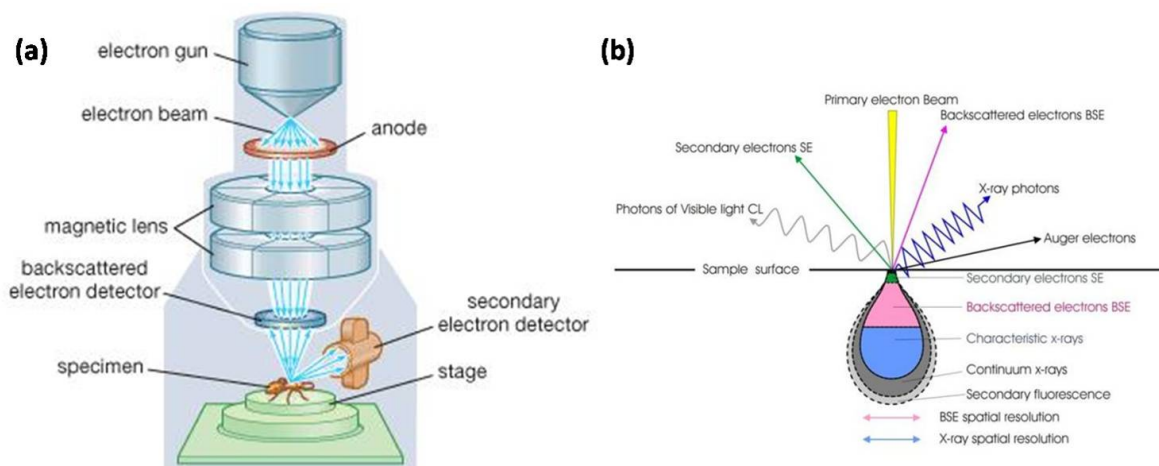
Σχήμα 2.3: Σκέδαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας από ένα δείγμα. Γραμμές Rayleigh, Stokes και anti-Stokes.

Στο Σχήμα 2.3, οι μετατοπίσεις αυτές της συχνότητας  $\nu_v$  από αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας  $\nu_0$ , αντιπροσωπεύουν την ενεργειακή διαφορά μεταξύ προσπίπτοντος και σκεδαζόμενου φωτονίου, ισοδυναμούν δε με τη διαφορά μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων δόνησης του μορίου. Η φασματοσκοπία Raman μετράει αυτές ακριβώς τις ενεργειακές διαφορές, κάθε μια από τις οποίες προέρχεται από τη διέγερση μιας ορισμένης κανονικής μορφής δόνησης του συγκεκριμένου μορίου. Έτσι οι κανονικές μορφές δόνησης που προκαλούν μεταβολή στην πολωσιμότητα του υπό μελέτη χημικού είδους ονομάζονται Raman ενεργές και είναι αυτές που δίνουν το φάσμα Raman.

Για τις μετρήσεις Raman χρησιμοποιήθηκε σύστημα Micro-Raman T64000 της Jobin-Yvon, με laser ιόντων αργού  $Ar^+$ , μήκους κύματος 514.5 nm. Οι μετρήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας φακούς εστίασης  $100\times$  και  $40\times$  far-field. Στο σύστημα προσαρμόστηκε κυψελίδα ελέγχου θερμοκρασίας (θέρμανσης και ψύξης) για την μελέτη των θερμοχρωμικών ιδιοτήτων των δειγμάτων μέσω θερμοκρασιακών μετρήσεων micro-Raman, όπως θα δούμε στο πειραματικό μέρος.

## 2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM/EDS)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) είναι μια τεχνική που επιτρέπει την απεικόνιση αντικειμένων στην μικρο- και νάνο-κλίμακα. Είναι μια από τις πιο γνωστές τεχνικές για την μελέτη επιφανειακής μορφολογίας και τοπογραφίας. Σε ένα σύστημα SEM μια λεπτά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει όλη την επιφάνεια του δείγματος παράγοντας δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης και χαρακτηριστικές ακτίνες X. Τα σήματα αυτά συλλέγονται από ανιχνευτές και συνθέτουν εικόνες του δείγματος. Η ανελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων που προκαλείται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων του δείγματος και των προσπίπτοντων ηλεκτρονίων της δέσμης, καταλήγει στην εκπομπή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας κοντά από την επιφάνεια του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά που εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος είναι γνωστά ως δευτερογενή ηλεκτρόνια. Η απεικόνιση δευτερογενών ηλεκτρονίων παρέχει υψηλής ανάλυσης εικόνα της λεπτής επιφανειακής μορφολογίας. Τα ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης παράγονται από τις ελαστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του δείγματος και της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων. Κάποια από τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια μπορεί να συγκρουστούν με κάποιον ατομικό πυρήνα και να αναπηδήσουν. Συγκρίνοντας με τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν υψηλότερη ενέργεια και είναι γνωστά ως ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης. Η απεικόνιση ηλεκτρονίων οπισθοσκέδασης χρησιμοποιείται για στοιχειακή ανάλυση, καθώς και για επιφανειακή τοπογραφία.



Σχήμα 2.4: Αναπαράσταση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και αλληλεπίδραση δείγματος με προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων [4, 5].

Η παραγώμενες ακτίνες X αποτελούν την βάση της φασματοσκοπίας ακτίνων X ενεργειακής διασποράς (Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS/ EDX)). Το EDS είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της στοιχειακής σύνθεσης ενός υλικού. Χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα σε συνδυασμό με το SEM. Τα περισσότερα από τα χημικά στοιχεία μπορούν να ταυτοποιηθούν μέσω του EDS. Οι ακτίνες X παράγονται σε μια περιοχή περίπου 2 microns σε βάθος. Ο μόνος ίσως περιορισμός είναι το κατά πόσον ο συγκεκριμένος τύπος ανιχνευτή μπορεί και καταγράφει μαλακές ακτίνες X των ελαφρών στοιχείων.

Για την περίπτωση μη αγώγιμων δειγμάτων, μια αγώγιμη επίστρωση είναι απαραίτητη πάνω από το υλικό για να αποφεύγεται η φόρτιση. Το πρόβλημα αυτό λύνεται με τη μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης εκπομπής πεδίου (Field Emission Scanning Electron Microscope - FESEM). Στο FESEM, η πηγή ηλεκτρονίων είναι μια κάθοδος εκπομπής πεδίου η οποία παρέχει μια στενότερη δέσμη, με αποτέλεσμα τόσο τη βελτιωμένη χωρική ανάλυση, καθώς και την ελαχιστοποίηση φόρτισης του δείγματος. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε σύστημα FESEM (FEI Nova NanoSEM 230), με τάση επιτάχυνσης 2 - 15 kV και δευτερογενή ή/και ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης ανάλογα με το υπό μελέτη υλικό.

## 2.5 Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις χωρίζονται σε 3 βασικές κατηγορίες:

- **Βολταμετρία:** το ρεύμα καταγράφεται ενώ η τάση αλλάζει με σταθερό ρυθμό
- **Αμπερομετρία:** καταγράφεται το ρεύμα του συστήματος συναρτήσει του χρόνου
- **Ποτενσιομετρία:** καταγράφεται η διαφορά δυναμικού των ηλεκτροδίων

Στην συνέχεια θα περιγραφεί η βασική θεωρία της κυκλικής βολταμετρίας αναλυτικά, καθώς είναι απαραίτητο στην κατανόηση των χαρακτηριστικών των μετρήσεων και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Στην θεωρία αυτή στηρίζονται και οι άλλες κατηγορίες μετρήσεων της ηλεκτροχημείας.

### 2.5.1 Παρεμβολή/Παρ-ένθεση (intercalation)

Παρ-ένθεση ή παρεμβολή ονομάζεται η αντιστρεπτή εισαγωγή ενός μορίου ή ιόντος σε ενώσεις υλικών που έχουν στρωματική (ή φυλλόμορφη) δομή (layers). Η εισαγωγή των παρένθετων στοιχείων διευρύνει την



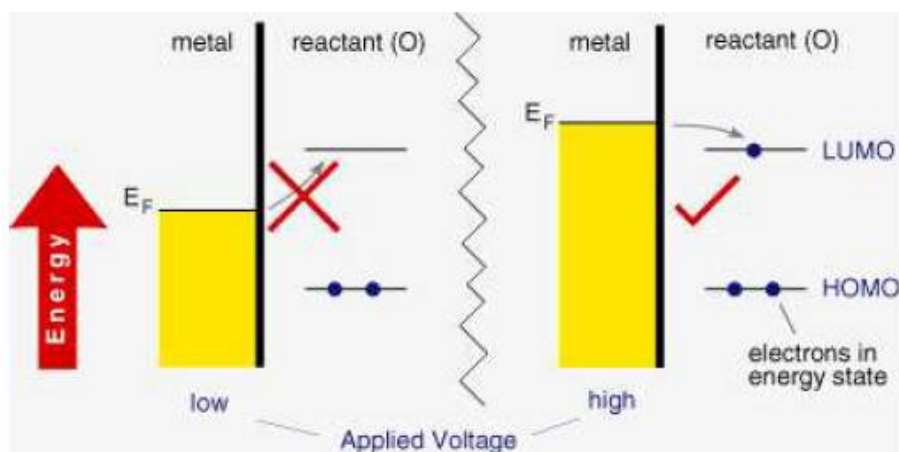
απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών στρωμάτων του υλικού φιλοξενίας, υπερνικώντας τις αντίστοιχες δυνάμεις van der Waals. Η ενέργεια που απαιτείται για την υπερνίκηση αυτών των δυνάμεων παρέχεται από τη μεταφορά φορτίου μεταξύ του υλικού φιλοξενίας και του εισερχόμενου υλικού, δηλαδή την οξειδοαναγωγή (redox). Το φαινόμενο αναλύεται με περίθλαση ακτίνων-X, δεδομένου ότι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων αυξάνεται. Αναλύεται επίσης μέσω ηλεκτρικής αγωγιμότητας, αφού η ανταλλαγή φορτίου μεταβάλλει τον αριθμό των φορέων φορτίου.

Η μια αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η ανοδική (anodic), κατά την οποία το μέταλλο οξειδώνεται, ελευθερώνοντας ηλεκτρόνια στο μέταλλο. Η δεύτερη αντίδραση είναι η καθοδική (cathodic), κατά την οποία τα ιόντα του διαλύματος ( $O_2$ ,  $H^+$ ) ανάγονται, αφαιρώντας ηλεκτρόνια από το μέταλλο.

## 2.5.2 Κυκλική Βολταμετρία (Cyclic Voltammetry - CV)

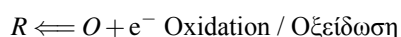
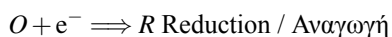
### Εισαγωγή στις βασικές έννοιες

Η Κυκλική Βολταμετρία είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική για την ανάκτηση πληροφοριών που σχετίζονται με ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Μια τέτοιου είδους αντίδραση (ηλεκτρόλυση) περικλείει την ανταλλαγή φορτίου μεταξύ ενός ηλεκτροδίου και ενός υλικού βρισκόμενο σε κάποιο διάλυμα. Για να γίνει η μεταφορά φορτίου θα πρέπει να επιβληθεί κάποια τάση, μέσω της οποίας θα δοθεί ενέργεια στο σύστημα και θα μετακινηθεί το επίπεδο Fermi.



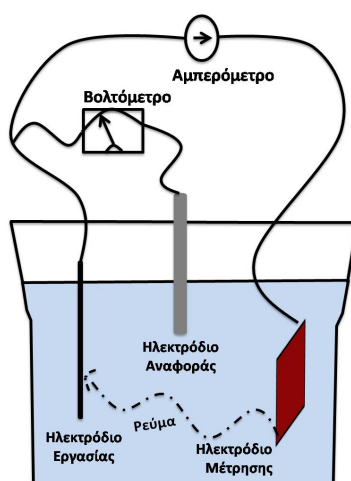
Σχήμα 2.5: Αρχή λειτουργίας κυκλικής βολταμετρίας.

Στο Σχήμα 2.5 φαίνεται το επίπεδο Fermi ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου, μαζί με τα HOMO και LUMO τροχιακά ενός μορίου (O) σε ένα διάλυμα. Στο αριστερό μέρος, το επίπεδο Fermi βρίσκεται χαμηλότερα από το LUMO του μορίου, άρα είναι ενεργειακά δυσμενές για ένα ηλεκτρόνιο να πάει από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο στο μόριο του διαλύματος. Ωστόσο, στο δεξί μέρος του σχήματος, το επίπεδο Fermi είναι πάνω από το LUMO του μορίου, οπότε το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταπηδήσει. Αυτό ονομάζεται αναγωγή (reduction) του μορίου του διαλύματος. Το αν θα λάβει χώρα η διαδικασία εξαρτάται από την κινητική της αντίδρασης μεταφοράς  $e^-$ . Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι 2:



Το αναγωγικό ρεύμα εξαρτάται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, την επιφανειακή συγκέντρωση του αντιδρόντος, την σταθερά ταχύτητας για την μεταφορά ηλεκτρονίων και την σταθερά Faraday. Εξ ορισμού το αναγωγικό ρεύμα είναι αρνητικό ενώ το ρεύμα οξειδωσης θετικό. Η διαφορά στο πρόσημο δείχνει ότι το ρεύμα κινείται σε αντίθετη κατεύθυνση. Η ταχύτητα της μεταφοράς των ηλεκτρονίων είναι ανάλογη με το εκθετικό της εφαρμοζόμενης τάσης. Το συμπέρασμα αυτό είναι η βάση της τεχνικής που ονομάζεται βολταμετρία. Ρυθμίζοντας την τάση που εφαρμόζεται στο σύστημα, ο ρυθμός της ηλεκτρόλυσης μεταβάλλεται και αλλάζει το ρεύμα το οποίο και καταγράφεται.

### Σύστημα 3 ηλεκτροδίων (3 electrode cell)



Σχήμα 2.6: Σύστημα τριών ηλεκτροδίων μέτρησης κυκλικής βολταμετρίας.

Το πρώτο από τα τρία ηλεκτρόδια (Σχήμα 2.6) είναι το προς μέτρηση υλικό το οποίο ονομάζεται ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) και έρχεται σε άμεση επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτρόδιο αυτό συνδέεται με ένα εξωτερικό κύκλωμα και είναι αυτό που ελέγχει την ροή του ρεύματος. Ο ηλεκτρολύτης είναι  $\text{LiClO}_4$  διαλυμένο σε propylene carbonate (PC) σε συγκέντρωση 1 M. Στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αυτού λαμβάνουν χώρα τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα (αναγωγή και οξείδωση) προς μελέτη. Το δεύτερο λειτουργικό ηλεκτρόδιο είναι το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode). Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυτού είναι γνωστό και σταθερό, ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ως αναφορά για να μετρηθούν τα δυναμικά των άλλων ηλεκτροδίων που βρίσκονται στο cell. Στην δική μας περίπτωση χρησιμοποιήθηκε  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Τέλος το τρίτο ηλεκτρόδιο είναι το ηλεκτρόδιο μέτρησης (auxiliary ή counter electrode), το οποίο χρησιμοποιείται ως πηγή ή καταβόθρα ηλεκτρονίων, έτσι ώστε το ρεύμα να μπορεί να περνά από το εξωτερικό κύκλωμα, στο cell. Στην περίπτωσή μας το ηλεκτρόδιο αυτό είναι από πλατίνα (Pt). Εφαρμόζοντας συγκεκριμένη τάση στο ηλεκτρόδιο εργασίας, ξεκινάει η ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτρολύτη. Το ρεύμα που παρατηρούμε στο ηλεκτρόδιο, θα περάσει μέσα από το ηλεκτρόδιο μέτρησης για ισορροπία. Στο ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν θα περάσει καθόλου ρεύμα.

### CV μετρήσεις

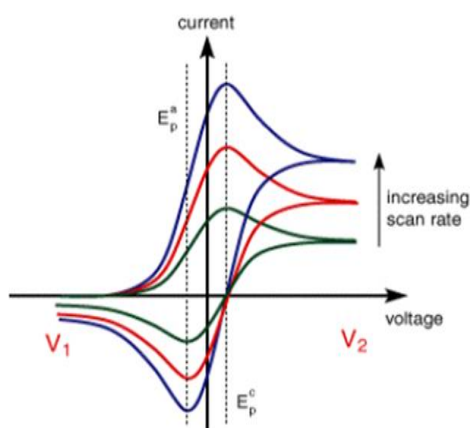
Μέσω της τεχνικής της κυκλικής βολταμετρίας συγκεντρώνουμε πληθώρα πληροφοριών σχετικά με την περιοχή δυναμικού όπου λαμβάνουν χώρα οι οξειδοαναγωγικές διαδικασίες, την αντιστρεψιμότητα και τον τύπο των διαδικασιών, καθώς και την φύση των προϊόντων που προκύπτουν. Μια redox αλλαγή στο υλικό συνοδεύεται πάντα από κίνηση ιόντων από και προς τον ηλεκτρολύτη ώστε να διατηρηθεί η ουδετερότητα του φορτίου.

Οι redox αντιδράσεις που συνοδεύονται από παροχή ή πρόσληψη ιόντων, ονομάζονται intercalation και de-intercalation αντίστοιχα. Σημαντικά στοιχεία που προκύπτουν από την κυκλική βολταμετρία είναι [6]:

- **Peak potential ( $E_p$ ):** είναι χαρακτηριστικό του είδους του υλικού που οξειδοαναγεται. Εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες, όπως τον ρυθμό σάρωσης και την συγκέντρωση των ιόντων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Εξαρτάται επίσης από την κρυσταλλικότητα του υλικού, το μέγεθος των σωματιδίων και την ομοιομορφία τους, καθώς και την παρέκκλιση από την στοιχειομετρία.
- **peak current ( $I_p$ ) + charge under the peak ( $Q_p$ ):** Το συνολικό φορτίο που πέρασε από το ηλεκτόδιο εργασίας εξαιτίας μια ηλεκτροχημικής αντίδρασης, είναι ανάλογο της πραγματικής ποσότητας του αντιδρώντος που εμπλέκεται στην αντίδραση, σύμφωνα με το νόμο του Faraday. Το  $I_p$  εξαρτάται από το σχήμα της κορυφής

Στην κυκλική βολταμετρία (CV) τάση εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας και το αντίστοιχο ρεύμα που περνάει μεταξύ αυτού και του ηλεκτροδίου μέτρησης, καταγράφεται. Η τάση σαρώνεται μεταξύ 2 τιμών ( $V_1 \rightarrow V_2$ ) με σταθερό ρυθμό (2.7). Όταν φτάσει την τιμή  $V_2$ , η σάρωση αντιστρέφεται και η τάση σαρώνεται μέχρι το  $V_1$ . Το ρεύμα σχεδιάζεται ως συνάρτηση της τάσης. Η σάρωση ξεκινά από αρνητικές τιμές τάσεις όπου δεν υπάρχει καθόλου ροή ρεύματος (Ισορροπία στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου). Καθώς η τάση σαρώνεται προς θετικότερες τιμές (προς πιο αναγωγικές τιμές), η ισορροπία στην επιφάνεια του υλικού αρχίζει να διαταράσσεται και κάποιο ρεύμα αρχίζει να ρέει. Το ρεύμα μεγαλώνει καθώς η τάση συνεχίζει να αυξάνεται, η θέση ισορροπίας μετακινείται προς τα δεξιά, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μεταφορά περισσότερου φορτίου. Κάποια στιγμή το ρεύμα διέρχεται από μια μέγιστη τιμή (peak), αφού έχει αναπτυχθεί επαρκώς ένα στρώμα διάχυσης πάνω από το ηλεκτρόδιο, έτσι ώστε η ροή των αντιδρώντων προς το ηλεκτρόδιο δεν είναι αρκετά γρήγορη για να ικανοποιήσει την εξίσωση του Nerst.

Στο Σχήμα 2.7 φαίνονται οι καμπύλες CV μιας αντιστρέψιμης αντίδρασης μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου. Αν ο ρυθμός σάρωσης μεταβληθεί, το αποκρινόμενο ρεύμα θα αλλάξει επίσης. Κάθε καμπύλη έχει ακριβώς την ίδια μορφή, αλλά το ολικό ρεύμα αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης.



Σχήμα 2.7: Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας που δείχνουν την σάρωση μεταξύ 2 τιμών τάσης, καθώς και την εξάρτηση των καμπυλών από τον ρυθμό σάρωσης.

Αυτό μπορεί να εξηγηθεί αν σκεφτούμε το μέγεθος του στρώματος διάχυσης και τον χρόνο που χρειάζεται για να καταγραφεί η σάρωση. Η καμπύλη θα πάρει περισσότερο χρόνο να καταγραφεί καθώς ο ρυθμός σάρωσης μειώνεται. Έτσι το μέγεθος του στρώματος διάχυσης πάνω από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου θα είναι διαφορετικό ανάλογα με τον ρυθμό σάρωσης που θα χρησιμοποιηθεί. Σε μια αργή σάρωση το στρώμα διάχυσης

θα αναπτυχθεί πολύ περισσότερο πάνω στο ηλεκτρόδιο σε σύγκριση με μια γρήγορη σάρωση. Έτσι η ροή προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι μικρότερη για τις αργές σαρώσεις σε σχέση με τις γρήγορες. Καθώς το ρεύμα είναι ανάλογο της ροής προς το ηλεκτρόδιο, το μέτρο του ρεύματος θα είναι μικρότερο στις αργές σαρώσεις και αντίστοιχα. Ένα άλλο σημείο που πρέπει να αναφερθεί είναι η θέση του μεγίστου του ρεύματος. Το μέγιστο υπάρχει σε κάποια συγκεκριμένη τάση, καθώς η τάση σαρώνει την περιοχή ενεργειών των μοριακών τροχιακών που εμπλέκονται στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, και είναι χαρακτηριστικό των αντιδράσεων του ηλεκτροδίου, που έχουν ταχεία κινητική μεταφοράς ηλεκτρονίων. Οι γρήγορες αυτές διαδικασίες, συχνά αναφέρονται ως αντιστρέψιμες αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων. Σε περίπτωση που οι διαδικασίες αυτές είναι αργές (slow reaction kinetics), η εφαρμοζόμενη τάση δεν αρκεί για να επέλθει ισορροπία στο σύστημα γρήγορα. Στην περίπτωση αυτή οι καμπύλες σάρωσης θα έχουν την ίδια μορφή, αλλά σε αντίθεση με τις αντιστρεπτές αντιδράσεις, η θέση του μεγίστου του ρεύματος είναι μετατοπισμένο ανάλογα με την σταθερά ρυθμού αναγωγής (και τον ρυθμό σάρωσης). Αυτό συμβαίνει διότι το ρεύμα χρειάζεται περισσότερο χρόνο να αντιδράσει στην εφαρμοζόμενη τάση σε σχέση με την αντιστρέψιμη περίπτωση.

Καθώς η τάση σαρώνεται κατά την αντίστροφη φορά ( $V_2 \rightarrow V_1$ ) επιστρέφουμε στις θέσεις ισορροπίας μετατρέποντας το προϊόν σε αντιδρόν. Η ροή του ρεύματος τώρα είναι από το διάλυμα πίσω στο ηλεκτρόδιο. Για μια αντιστρεπτή ηλεκτροχημική αντίδραση το γράφημα CV έχει κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά:

1. Η διαφορά τάσης μεταξύ των κορυφών του ρεύματος εξαρτάται από τον ρυθμό διάχυσης του αναλύτη
2. Η θέση των κορυφών της τάσης δεν εξαρτάται από τον ρυθμό σάρωσης
3. Ο λόγος των κορυφών του ρεύματος (αναγωγής και οξείδωσης) είναι μονάδα
4. Οι κορυφές του ρεύματος είναι ανάλογες του τετραγώνου του ρυθμού σάρωσης

### 2.5.3 Χρονοαμπερομετρία (Chronoamperometry - CA)

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

### 2.5.4 Ποτενσιομετρία (Potentiometry)

Μετρά παθητικά το δυναμικό του ηλεκτρολύτη μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς (σταθερό δυναμικό) και του ηλεκτροδίου εργασίας (το δυναμικό του αλλάζει με την σύσταση του δείγματος). Ως εκ τούτου, η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων δίνει μια εκτίμηση της σύνθεσης του δείγματος. Μια παραλλαγή της ποτενσιομετρίας είναι η χρονοποτενσιομετρία, η οποία συνίσταται στη χρήση σταθερού ρεύματος και μετρά το δυναμικό συναρτήσει του χρόνου. Η τεχνική αυτή μας επιτρέπει τον υπολογισμό του πιο βασικού και χαρακτηριστικού μεγέθους για την αξιολόγηση μιας μπαταρίας, την **χωρητικότητα φόρτισης και εκφόρτισης** αυτής (**charge/discharge capacity**).

### 2.5.5 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Η Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης είναι μια από τις πιο διαδεδομένες ηλεκτροχημικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό των παραμέτρων διάβρωσης ενός υλικού. Η χρησιμότητα της φασματοσκοπίας εμπέδησης έγκειται στην ικανότητα διάκρισης των διηλεκτρικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των μεμονωμένων συνεισφορών των στοιχείων υπό διερεύνηση. Είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική και μπορεί να δώσει πληροφορίες, ανεξάρτητες από τον χρόνο, σχετικά με τις ιδιότητες αλλά και για τις τρέχουσες διαδικασίες, όπως η διάβρωση ή την εκφόρτιση μιας μπαταρίας, όπως και για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις σε fuel cells, μπαταρίες κλπ. Εφαρμόζοντας ένα AC δυναμικό στο cell, το ρεύμα που περνάει μέσα από αυτό καταγράφεται.

Στις μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης, το σύστημα διαταράσσεται από ρεύμα ή δυναμικό ημιτονοειδούς μορφής, μικρού πλάτους τέτοιο ώστε η απόκριση να περιλαμβάνει μόνο τους όρους πρώτης τάξης της σειράς Taylor της μη γραμμικής σχέσης ρεύματος-δυναμικού. Το διάγραμμα που προκύπτει έχει ως άξονα x το πραγματικό μέρος της εμπέδησης και ως y το φανταστικό. Το διάγραμμα αυτό ονομάζεται Nyquist plot. Από τη μορφή του Nyquist plot μπορούμε να πάρουμε πληροφορία για το κύκλωμα RC στο οποίο προσαρμόζεται το υπο μελέτη σύστημα. Τα περισσότερα από τα στοιχεία του κυκλώματος είναι κοινά ηλεκτρικά στοιχεία, όπως αντιστάσεις, πυκνωτές κλπ. Τα στοιχεία του μοντέλου δίνουν μια φυσική εξήγηση για την ηλεκτροχημεία του συστήματος.

## 2.6 Οπτικές Μετρήσεις Διαπερατότητας

### 2.6.1 Θερμοχρωμικές μετρήσεις

Η οπτική διαπερατότητα των εναποτιθέμενων υμενίων, για την περίπτωση του διοξειδίου του βαναδίου ( $\text{VO}_2$ ) μετρήθηκε χρησιμοποιώντας ένα Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR φασματοφωτόμετρο. Η διαπερατότητα των δειγμάτων καταγράφηκε για το εύρος μηκών κύματος 250 – 2500 nm. Οι μετρήσεις διαπερατότητας που έγιναν είναι 2 ειδών:

1. Τα δείγματα μετρήθηκαν σε όλο το εύρος του φάσματος σε θερμοκρασία δωματίου και στην συνέχεια στους 90 °C, όπου έχει γίνει η θερμοχρωμική μετάβαση του υλικού και έχουν αλλάξει οι οπτικές του ιδιότητες. Από τα φάσματα αυτά παίρνουμε πληροφορία για την μέγιστη διαπερατότητα στο ορατό  $\text{vis}$  (είναι ουσιαστικά το μέγιστο του  $T_{\text{lum}}$ ), όπως επίσης και για το IR switching.
2. Επιλέγοντας συγκεκριμένο μήκος κύματος (μέσα στην περιοχή του υπερύθρου, όπου η θερμοχρωμική αλλαγή είναι εντονότερη – έχουμε επιλέξει το  $\lambda = 2000$  nm), καταγράφεται η διαπερατότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας για 2 διαδρομές, θέρμανση και ψύξη. Το προκύπτον διάγραμμα είναι ο βρόχος υστέρησης της διαπερατότητας.

### 2.6.2 Ηλεκτροχρωμικές μετρήσεις

Για την περίπτωση του πεντοξειδίου του βαναδίου ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), έγιναν ex-situ μετρήσεις διαπερατότητας σε ένα φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer Lambda 950 UV-VIS σε εύρος μηκών κύματος 300-1000 nm. Πάνω στο δείγμα εφαρμόζοταν αρνητική και μετά θετική τάση, και αφού άλλαζε χρώμα, μεταφερόταν για μετρήσεις διαπερατότητας. Το διάγραμμα που προκύπτει για κάθε δείγμα απεικονίζει την διαπερατότητά του για διαφορετική κατάσταση χρωματισμού (bleached και coloration state).

## 2.7 Υπολογισμός οπτικού χάσματος

Ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης  $\alpha$  σχετίζεται με το φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης  $k$ , ως εξής  $\alpha = 4\pi k/\lambda$  και έτσι το οπτικό χάσμα (Optical band gap)  $E_g$  μπορεί να προσδιοριστεί από την σχέση:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2.3)$$

όπου  $h$  είναι η σταθερά του Planck,  $h\nu$  είναι η ενέργεια του φωτονίου και  $A$  είναι μια σταθερά. Ο εκθέτης  $n$  εξαρτάται από την φύση της οπτικής μετάβασης, παίρνοντας τις τιμές 1/2, 1/3, 2, 2/3 για έμμεση-επιτρεπόμενη, έμμεση-απαγορευμένη, άμεση-επιτρεπόμενη και άμεση απαγορευμένη οπτική μετάβαση [7]. Το διάγραμμα  $(h\nu)^n$  συναρτήσει της ενέργειας  $h\nu$  (γνωστό ως Tauc plot) προσδιορίζει την τιμή του χάσματος στο σημείο που το γραμμικό κομμάτι της καμπύλης τέμνει τον άξονα  $x$ .

## 2.8 Μαθηματικά Εργαλεία και Αξιολόγηση Εφαρμογών

### 2.8.1 Θερμοχρωμικά Παράθυρα

Για την αξιολόγηση ενός θερμοχρωμικού παραθύρου τα μεγέθη που ενδιαφέρουν και υπολογίζονται είναι τα εξής:

- Η διαφορά διαπερατότητας στο υπεριώδες μέρος του φάσματος (IR switching): το βέλτιστο είναι να έχει μεγάλη τιμή
- Η θερμοκρασία μετάβασης (transition temperature): πρέπει να έχει τιμή κοντά στην θερμοκρασία δωματίου για να είναι πρακτικά αξιοποιήσιμη
- Το πλάτος υστέρησης της μετάβασης (hysteresis width), που δείχνει πόσο έντονη/γρήγορη είναι η μετάβαση: το ιδανικό είναι να έχει αρκετά μικρή τιμή
- Η διαπερατότητα στο ορατό (visible transmittance): όσο υψηλότερη τιμή, τόσο πιο πρακτικό το παράθυρο
- Η οπτική απόδοση στο ορατό (luminous transmittance modulation): ιδανικά υψηλή τιμή
- Η οπτική απόδοση σε όλο το ηλιακό φάσμα (solar transmittance modulation): ιδανικά υψηλή τιμή
- Το χρώμα της επίστρωσης να μην είναι απαγορευτικό για αισθητικούς λόγους

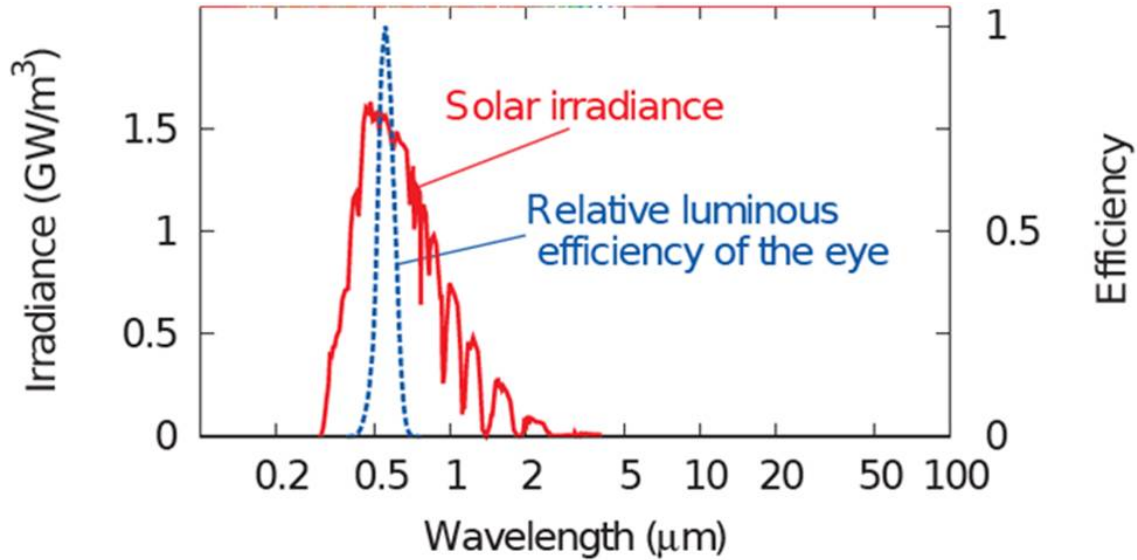
**IR switching:** Ως IR switching ορίζουμε την διαφορά στην διαπερατότητα (μεταξύ ημιαγωγικής και μεταλλικής κατάστασης) για συγκεκριμένο μήκος κύματος, και συνήθως στην περιοχή του NIR:

$$\Delta T\%(\lambda) = \%(\lambda, 25^\circ C) - \%(\lambda, 90^\circ C) \quad (2.4)$$

**Transition temperature:** Από το βρόγχο υστέρησης της διαπερατότητας ,σχεδιάζοντας τις πρώτες παραγωγούς του κλάδου θέρμανσης και ψύξης και κάνοντας προσαρμογή με μια Γκαουσιανή συνάρτηση, παίρνουμε την ακρότατη τιμή για κάθε μία από αυτές. Ο μέσος όρος τους προσδιορίζει την θερμοκρασία μετάβασης (**Transition temperature** -  $T_c$ ) του υλικού.

**Hysteresis width:** Η διαφορά των τιμών των ακροτάτων προσδιορίζει το πλάτος υστέρησης της μετάβασης (**Hysteresis width**).

**Οπτική Απόδοση:** Η ηλιακή ενέργεια χωρίζεται σε τρεις περιοχές:  $\lambda < 0.4 \mu\text{m}$  το υπεριώδες (UV),  $\lambda > 0.7 \mu\text{m}$  το κοντινό υπέρυθρο (NIR) το οποίο συμβάλλει στην ηλιακή θερμότητα και το διάστημα  $0.4 < \lambda < 0.7 \mu\text{m}$  που είναι το ορατό μέρος του φάσματος, όπου στα  $0.555 \mu\text{m}$  η ευαισθησία του ανθρώπινου ματιού είναι μέγιστη, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.8.



Σχήμα 2.8: Φάσματα απόδοσης του ανθρώπινου ματιού στο ορατό, μαζί με την ηλιακή ακτινοβολία που εισέρχεται στην ατμόσφαιρα [8].

Τα κύρια χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα παράθυρο είναι τα εξής: να επιτρέπει την οπτική επαφή, να αφήνει το φως της ημέρας να διέρχεται και να ελέγχει σε κάποιο βαθμό την εισερχόμενη θερμότητα. Οι λειτουργίες αυτές επιτυγχάνονται αφήνοντας ή μπλοκάροντας μέρη του ηλιακού και υπέρυθρου φάσματος. Για τον λόγο αυτό ορίζουμε τις ολοκληρωμένες, ως προς το μήκος κύματος, ιδιότητες ενός παραθύρου, την διαπερατότητα στο ορατό (Luminous transmittance)  $T_{lum}$  και την ηλιακή διαπερατότητα (solar transmittance)  $T_{sol}$ , ως εξής:

$$T_{(lum,sol)}(\tau) = \int (\phi_{(lum,sol)}(\lambda)(\lambda, \tau)d\lambda) / \int (\phi_{(lum,sol)}(\lambda)d\lambda) \quad (2.5)$$

όπου  $lum$  είναι απόδοση του ανθρώπινου ματιού στο ορατό, και  $sol$  είναι το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας όταν ο ήλιος βρίσκεται σε γωνία  $37^\circ$  πάνω από τον ορίζοντα (αντιστοιχεί σε αέρια μάζα 1.5 ή AM 1.5). Τα φάσματα των  $lum$  και  $sol$  φαίνονται στο Σχήμα 2.8.

Για ένα πρακτικό παράθυρο, το βέλτιστο είναι να μειώσουμε την διαπερατότητα του παραθύρου στην φασματική περιοχή του υπέρυθρου, ενώ ταυτόχρονα να κρατήσουμε υψηλή διαπερατότητα στο ορατό για να υπάρχει επαρκής φωτισμός και να είναι το παράθυρο ενεργειακά αποδοτικό. Μειώνοντας λοιπόν τη διαπερατότητα του παραθύρου για μήκη κύματος μεταξύ  $0.7 < \lambda < 50 \mu\text{m}$  και διατηρώντας υψηλή διαπερατότητα στο  $0.4 < \lambda < 0.7 \mu\text{m}$  (δλδ υψηλή  $T_{lum}$ ), η εσωτερική απώλεια θερμότητας ή το κέρδος ηλιακής θερμότητας μπορεί να περιοριστεί δραστικά διατηρώντας παράλληλα καλές see-through ιδιότητες.

**Υποστρώματα χαμηλής εκπομπής (Low-E):** Οι επιστρώσεις χαμηλού συντελεστή εκπομπής και οι επιστρώσεις ηλιακού ελέγχου είναι οι δυο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες επιστρώσεις για έλεγχο της ηλιακής ακτινοβολίας. Ένας εξιδανικευμένος ορισμός είναι ο εξής:

$$\text{low-E} \rightarrow T(l) = 1 \quad \text{για} \quad 0.4 < \lambda < 3\mu\text{m}$$

$$R(l) = 1 \quad \text{για} \quad 3 < \lambda < 50\mu\text{m}$$

$$\text{solar control} \rightarrow T(l) = 1 \quad \text{για} \quad 0.4 < \lambda < 0.7\mu\text{m}$$

$$R(l) = 1 \quad \text{για} \quad 0.7 < \lambda < 50\mu\text{m}$$

Οι Low-E επιστρώσεις χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σε πιο ψυχρά κλίματα, όπου το επιθυμητό είναι η ηλιακή θερμότητα να εισέρχεται στον χώρο ώστε αυτός να ζεσταίνεται, αλλά να μην αφήνουν την εσωτερική θερμότητα να διαφύγει από το παράθυρο προς τα έξω (μικρές θερμικές απώλειες). Οι επιστρώσεις ηλιακού ελέγχου από την άλλη πλευρά, είναι σχεδιασμένες για θερμότερα κλίματα, όπου είναι αναγκαίος ο περιορισμός της ηλιακής θερμότητας. Και τα δύο αυτά είδη των επιστρώσεων ανακλούν το υπέρυθρο, που σε αυτό οφείλεται η θέρμανση, και έχουν χαμηλή συνολική ολοκληρωμένη ισχύ θερμικής εκπομπής  $E_{\text{therm}}$ . Ένα απλό γυαλί απορροφά ισχυρά στην περιοχή του υπέρυθρου για  $\lambda > 3 \mu\text{m}$  και έχει μεγάλο  $E_{\text{therm}} = 0.87$ . Όταν πάνω σε αυτό επιστρώνεται ένα low-E ή solar control υμένιο, η  $E_{\text{therm}}$  μειώνεται κατά πολύ, αγγίζοντας τιμές  $E_{\text{therm}} \approx 0.2$  και  $75 \% < T_{\text{lum}} < 80 \%$  [9]. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα διαφόρων ειδών, που θα περιγραφούν αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο και συνοπτικά είναι γυαλί με επίστρωση  $\text{SnO}_2$  (εμπορικό προϊόν – K-glass), το οποίο θεωρείται Low-E υπόστρωμα και το δεύτερο είναι γυαλί με επίστρωση  $\text{ZnO}$ .

### 2.8.2 Ηλεκτροχρωμικά Παράθυρα

Τα βασικά χαρακτηριστικά και κριτήρια αξιολόγησης για ένα ηλεκτροχρωμικό παράθυρο είναι:

- Η αντίθεση στη διαπερατότητα πριν και μετά την ηλεκτροχημική διεργασία (contrast value): πρέπει να έχει μεγάλη τιμή
- Ο χρόνος απόκρισης (response time) : πρέπει να έχει μικρή τιμή
- Η πυκνότητα φορτίου (charge density) : πρέπει να έχει μικρή τιμή
- Η διαφορά στην οπτική πυκνότητα (optical density) : πρέπει να έχει μεγάλη τιμή
- Ο συντελεστής χρωματισμού (coloration efficiency) : πρέπει να έχει μεγάλη τιμή
- Το χρώμα της επίστρωσης και στις δυο καταστάσεις χρωματισμού να είναι αισθητικά ανεκτό

**Αντίθεση Διαπερατότητας (Contrast value):** Η μεγαλύτερη τιμή αντίθεσης διαπερατότητας σε κάποιο συγκεκριμένο μήκος κύματος, ορίζεται ως εξής:

$$\Delta T\%(\lambda) = T_{\text{max}}(\%)T_{\text{min}}(\%) \quad (2.6)$$

**Χρόνος Απόκρισης (Response time):** Από τις χρονοαμπερομετρικές μετρήσεις (καμπύλες  $I - t$ ) μπορούμε να υπολογίσουμε τον χρόνο απόκρισης του συστήματος  $t_c$ , ο οποίος ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για το επιπλέον ρεύμα να μειωθεί στο 10 % της απόλυτης τιμής του [10].



**Πυκνότητα φορτίου (Charge density):** Η πυκνότητα φορτίου που μπήκε ή βγήκε από το υλικό υπολογίζεται από την ολοκλήρωση των καμπύλων ρευματος-χρόνου (χρονοαμπερομετρία).

$$q = \int Idt \quad (2.7)$$

**Οπτική Πυκνότητα (Optical density):** Όταν ιόντα λιθίου εισάγονται μέσα στο πλέγμα του υλικού (εφαρμογή αρνητικής τάσης), αυτό χρωματίζεται μεταβαίνοντας στο λεγόμενο coloration state. Αντίστοιχα, αναστρέφοντας την τάση, τα ιόντα εξέρχονται του υλικού και αυτό επιστρέφει/μεταβαίνει στο bleached state. Η διαφορά στην οπτική πυκνότητα του υλικού αυτού υπολογίζεται μέσω των δεδομένων διαπερατότητας στις 2 διαφορετικές καταστάσεις, ως εξής:

$$\Delta OD = \ln\left(\frac{T_{\text{bleached}}}{T_{\text{colored}}}\right) \quad (2.8)$$

**Απόδοση Χρωματισμού (Coloration Efficiency):** Η απόδοση χρωματισμού (Coloration Efficiency - CE) είναι ένα βασικό χαρακτηριστικό με βάση το οποίο αξιολογούμε ένα έξυπνο παράθυρο σε σχέση με την οπτική διαμόρφωση που προσφέρει. Όσο υψηλότερη τιμή έχει το CE, τόσο καλύτερη η ηλεκτροχρωμική απόκριση του υλικού. Για τον υπολογισμό του χρησιμοποιούμε τον λόγο της διαφοράς στην οπτική πυκνότητα προς την ποσότητα του φορτίου που πρέπει να εισέλθει για να αλλάξει χρώμα το υλικό.

$$\eta = \frac{\Delta OD}{q} = \frac{1}{q} \ln\left(\frac{T_{\text{bleached}}}{T_{\text{colored}}}\right) \quad (2.9)$$

Το q αντιστοιχεί στην μέση τιμή της πυκνότητας φορτίου που εισήλθε.

### 2.8.3 Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου

Οι κύριες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν μια μπαταρία είναι:

- Η πυκνότητα ρεύματος στην άνοδο και την κάθοδο: πρέπει να έχει μεγάλη τιμή
- Η χωρητικότητα φόρτισης/εκφόρτισης (charge/discharge capacity): πρέπει να έχει μεγάλη τιμή
- Η χωρητικότητα αυτή να διατηρείται για πολλούς κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης της μπαταρίας (capacity retention)
- Η πυκνότητα φορτίου (charge density): πρέπει να έχει μεγάλη τιμή
- Ο συντελεστής διάχυσης (diffusion coefficient): πρέπει να έχει μεγάλη τιμή
- Οι αντιστάσεις που προκύπτουν από την μοντελοποίηση της φασματοσκοπίας εμπέδησης: πρέπει να έχουν μικρές τιμές

**Συντελεστής Διάχυσης (Diffusion Coefficient):** Η σχέση μεταξύ της κορυφής του ρεύματος ( $i_p$ ) και της ρίζας του ρυθμού σάρωσης ( $v^{1/2}$ ) σε μια καμπύλη CV παρέχει πληροφορίες για διάφορα χαρακτηριστικά της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, όπως οι διαδικασίες που ελέγχονται από φαινόμενα διάχυσης (diffusion-controlled) και μεταφοράς φορτίου (charge transfer) [11]. Τοποθετώντας σε διάγραμμα τις τιμές  $i_p$  και  $v^{1/2}$  μια γραμμική εξάρτηση είναι εμφανής, η οποία δείχνει ότι η διαδικασία εισαγωγής και εξαγωγής ιόντων λιθίου είναι ελεγχόμενη από φαινόμενα διάχυσης. Από την εξάρτηση αυτή λοιπόν του ρεύματος από τον ρυθμό σάρωσης, μπορεί

να υπολογιστεί ο συντελεστής διάχυσης μέσω της εξίσωσης Randles – Sevcik [12]:

$$D^{1/2} = \frac{i_p}{2.72 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times C_0 \times \nu^{1/2}} \quad (2.10)$$

όπου D είναι ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων λιθίου,  $i_p$  είναι η κορυφή του ρεύματος (ανοδική ή κα-  
θοδική), n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων (1 στην περίπτωση προς μελέτη),  $C_0$  η συγκέντρωση των ενεργών  
ιόντων στον ηλεκτρολύτη (επίσης ισούται με 1) και  $\nu_0$  ρυθμός σάρωσης.

# Βιβλιογραφία

- [1] S. Beke. “A review of the growth of  $V_2O_5$  films from 1885 to 2010”. Στο: *Thin Solid Films* 519.6 (2011), σσ. 1761–1771.
- [2] url: [http://lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/images/c/ce/Sputter\\_Deposition.png](http://lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/images/c/ce/Sputter_Deposition.png).
- [3] J. E. Mahan. “Physical vapor deposition of thin films”. Στο: *Physical Vapor Deposition of Thin Films* (2000), σ. 336.
- [4] url: <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>.
- [5] url: <http://www.gla.ac.uk/schools/ges/research/researchfacilities/isaac/services/scanningelectronmicroscopy/>.
- [6] T. Grygar κ.ά. “Electrochemical analysis of solids. A review”. Στο: *Collection of Czechoslovak chemical communications* 67.2 (2002), σσ. 163–208.
- [7] J. Tauc, A. R. Grigorovici και Vancu. “Optical properties and electronic structure of amorphous germanium”. Στο: *physica status solidi (b)* 15.2 (1966), σσ. 627–637.
- [8] C. G. Granqvist κ.ά. “Electrochromics and thermochromics for energy efficient fenestration: Functionalities based on nanoparticles of  $In_2O_3$ : Sn and  $VO_2$ ”. Στο: *Thin Solid Films* 559 (2014), σσ. 2–8.
- [9] C. G. Granqvist. “Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review”. Στο: *Solar energy materials and solar cells* 91.17 (2007), σσ. 1529–1598.
- [10] D. Vernardou κ.ά. “A study of the electrochemical performance of vanadium oxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapour deposition”. Στο: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95.10 (2011), σσ. 2842–2847.
- [11] A. J. Bard και L. R. Faulkner. “Fundamentals and applications”. Στο: *Electrochemical Methods, 2nd ed.; Wiley: New York* (2001).
- [12] S. R. Bathe και P. S. Patil. “Electrochromic characteristics of fibrous reticulated  $WO_3$  thin films prepared by pulsed spray pyrolysis technique”. Στο: *Solar energy materials and solar cells* 91.12 (2007), σσ. 1097–1101.



## Κεφάλαιο 3

# Διοξειδίο του Βαναδίου ( $\text{VO}_2$ )

### 3.1 Θεωρία

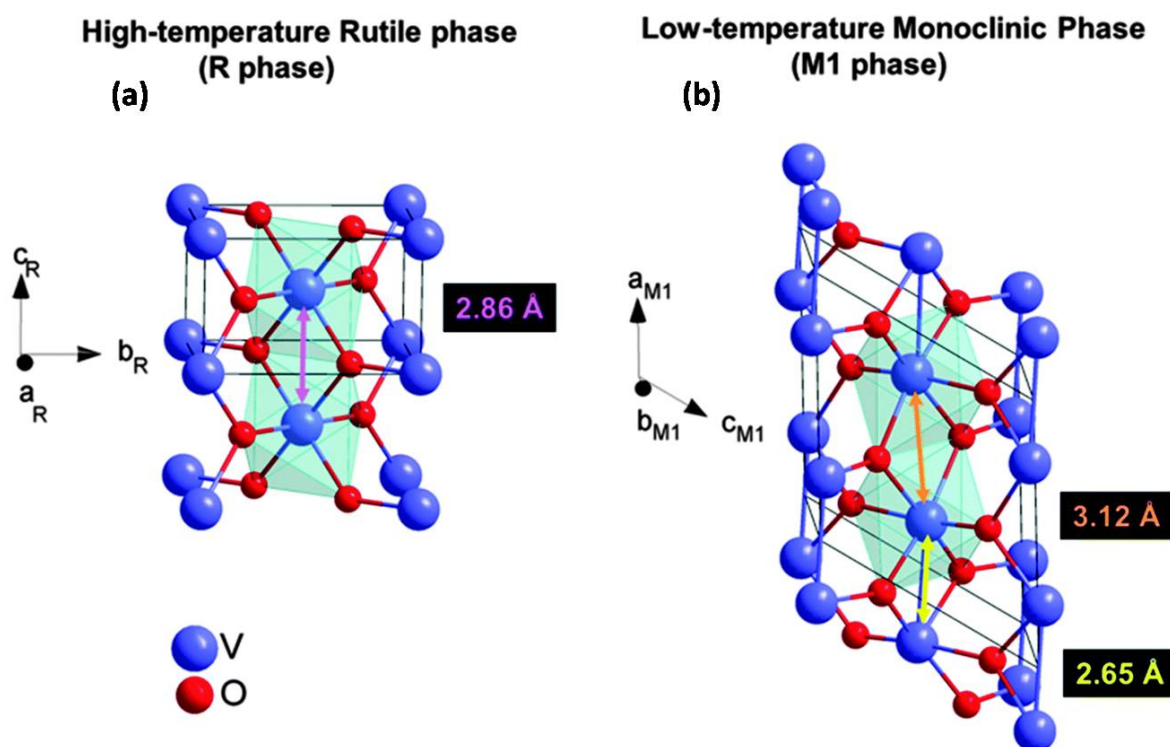
Στα ισχυρά συσχετιζόμενα συστήματα ηλεκτρονίων, η παρατηρούμενη ηλεκτρονική και δομική συμπεριφορά προκύπτει από την σύνθετη αλληλεπίδραση μεταξύ πολλαπλών, και μερικές φορές αντικρουόμενων βαθμών ελευθερίας. Ως αποτέλεσμα, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ποικιλία ασυνήθιστων συμπεριφορών, όπως υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγιμότητα, ιδιαίτερες μαγνητικές ιδιότητες, καθώς και μεταβάσεις μονωτή-μετάλλου. Το διοξειδίο του βαναδίου είναι ένα ισχυρά συσχετιζόμενο υλικό που έχει μελετηθεί έντονα από την επιστημονική κοινότητα για πάνω από μισό αιώνα. Το 1959, ο Morin [1] παρατήρησε σε κρυστάλλους διοξειδίου του βαναδίου ( $\text{VO}_2$ ) μια αντιστρεπτή semiconductor-to-metal μετάβαση (SMT) σε μια κρίσιμη θερμοκρασία περί τους  $68^\circ\text{C}$ . Κάτω από την θερμοκρασία μετάβασης το υλικό είναι ημιαγωγός μικρού χάσματος ( $0.65\text{ eV}$ ) με μονοκλινές πλέγμα. Πάνω από τους  $68^\circ\text{C}$  το υλικό μεταβάλλει το πλέγμα του σε τετραγωνικό (τύπου  $\text{TiO}_2$ ) και παρουσιάζει μεταλλικές ιδιότητες. Η διάρκεια της μετάβασης είναι της κλίμακας του nano-pico second. Η μετάβαση αυτή συνοδεύεται από αλλαγές στην ηλεκτρική αντίσταση του υλικού, στην διαπερατότητα και ανακλαστικότητα στο υπέρυθρο, κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Για παράδειγμα, ένα φιλμ  $\text{VO}_2$  στην υπέρυθρη περιοχή έχει πολύ μικρή διαπερατότητα στην μεταλλική φάση, αλλά πολύ υψηλή στην ημιαγωγική. Αυτό έχει οδηγήσει στην ενσωμάτωση του υλικού σε πολλές εφαρμογές, όπως (IR)-switching ή bolometric συσκευές [2], και ειδικά σε εφαρμογές για «έξυπνα» παράθυρα [3].

#### 3.1.1 Κρυσταλλική Δομή του $\text{VO}_2$

Ο  $1^{\text{st}}$  τάξης δομικός μετασχηματισμός που υφίσταται το  $\text{VO}_2$ , όταν η θερμοκρασία ξεπερνά μια κρίσιμη θερμοκρασία, συνίσταται στην αλλαγή από μονοκλινή δομή σε θερμοκρασία δωματίου ( $T < T_c$ ), σε τετραγωνική όταν βρίσκεται σε θερμοκρασία πάνω από την  $T_c$  ( $T > T_c$ ). Στην τετραγωνική φάση το  $\text{VO}_2$  εκδηλώνει μεταλλικά χαρακτηριστικά, ενώ στην μονοκλινή συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός και έχει παραμορφωμένο πλέγμα. Στη συνέχεια θα δούμε αναλυτικά την κρυσταλλική δομή της κάθε ξεχωριστής φάσης του  $\text{VO}_2$ .

Στην κατάσταση υψηλής θερμοκρασίας, το μεταλλικό  $\text{VO}_2$  έχει δομή rutile (Σχήμα 3.1(a)), η οποία συνιστά ένα απλό τετραγωνικό πλέγμα (space group  $P4_2/mnm$ ). Τα άτομα του βαναδίου βρίσκονται σε ισαπέχουσες θέσεις Wyckoff ( $4f$ ),  $(0, 0, 0)$  και  $(1/2, 1/2, 1/2)$  και κάθε άτομο V περιβάλλεται από ένα οκτάεδρο ατόμων οξυγόνου,  $\text{VO}_6$ , που μοιράζεται τις ακμές του με άλλα και καταλαμβάνει τις θέσεις στα σημεία  $\pm(u, u, 0)$ ,  $\pm(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$  [4]. Η δομή rutile μπορεί εναλλακτικά να προσομοιωθεί ως ένα τετραγωνικό χωροκεντρωμένο πλέγμα που δημιουργείται από μεταλλικά άτομα, όπου κάθε άτομο βαναδίου (V) περιβάλλεται από ένα οκτάεδρο οξυγόνων (6 άτομα O). Τα οκτάεδρα κεντράρονται με βάση της γωνίες τους και το κέντρο της κυψελίδας,

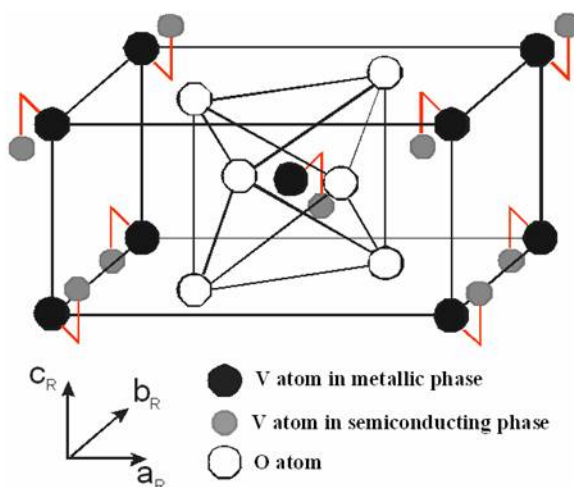
και στρέφονται κατά  $90^\circ$  ως προς τον τετραγωνικό  $c$ -άξονα. Αυτό έχει ως συνέπεια, η συμμετρία του πλέγματος να μειώνεται σε απλή τετραγωνική. Έτσι, η μοναδιαία κυψελίδα περιέχει 2 άτομα βαναδίου. Τα οκτάεδρα μοιράζονται μια ακμή κατά μήκος του rutile  $c$ -άξονα, και σχηματίζουν αλυσίδες κατά μήκος του άξονα αυτού, οι οποίες είναι και αυτές συζευγμένες μοιράζοντας τα γωνιακά οξυγόνα τους. Κάθε οκτάεδρο έχει ορθορομβική συμμετρία. Λόγω του διαφορετικού προσανατολισμού των οκταέδρων που έχουν ως κέντρο την γωνία και το κέντρο της rutile κυψελίδας, ο τοπικός  $z$  άξονας, δείχνει εναλλάξ κατά μήκος της (110) και της (110) κατεύθυνσης. Σε αντίθεση με τη συνήθη προσαρμογή των  $x$  και  $y$  αξόνων παράλληλα στους δεσμούς βαναδίου-οξυγόνου, αυτοί έχουν στραφεί κατά περίπου  $45^\circ$  με βάση τον  $z$  άξονα, ώστε να είναι αντιστοίχως παράλληλοι και κάθετοι στον rutile  $c$ -άξονα. Η απόσταση μεταξύ 2 ατόμων βαναδίου (V — V) κατά μήκος του  $c$ -άξονα είναι σταθερή στα  $2.86 \text{ \AA}$ .



Σχήμα 3.1: Οι δύο κρυσταλλογραφικές δομές του διοξειδίου του βαναδίου ( $\text{VO}_2$ ): (a) η τετραγωνική/rutile (R) πάνω από την θερμοκρασία μετάβασης  $T_c$ , και (b) η μονοκλινής M1 κάτω από την  $T_c$ . Οι μεγάλες μπλε σφαίρες αντιστοιχούν σε άτομα βαναδίου (V), ενώ οι μικρές κόκκινες σε άτομα οξυγόνου (O). Οι σκιασμένες περιοχές οριοθετούν οκτάεδρα που σχηματίζουν τα οξυγόνα του πλέγματος [5].

Στην κατάσταση χαμηλής θερμοκρασίας το  $\text{VO}_2$  αποκτά μονοκλινές (Σχήμα 3.1(b)) κρυσταλλικό πλέγμα (space group  $P2_1/c$ ). Σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$  το πλέγμα έχει παραμέτρους μοναδιαίας κυψελίδας:  $a = 5.75 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.52 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.38 \text{ \AA}$  και  $\beta = 122.60^\circ$ . Το πλέγμα αυτό είναι το αποτέλεσμα της παραμόρφωσης και διπλασιασμού σε μέγεθος, της υψηλής θερμοκρασίας μεταλλικής τετραγωνικής φάσης. Η δομή περιλαμβάνει ζεύγη  $V^{4+} - V^{4+}$ , με εναλλασόμενες μικρότερες ( $0.265 \text{ nm}$ ) και μεγαλύτερες ( $0.312 \text{ nm}$ ) αποστάσεις, κατά μήκος του μονοκλινούς  $a$ -άξονα, έχοντας ελαφριά κλίση ως προς τον rutile  $c$ -άξονα. Η καθαρή  $\text{VO}_2$  φάση αναφέρεται στην βιβλιογραφία ως M1, διότι κατά την εισαγωγή προσμίξεων στο  $\text{VO}_2$  δημιουργείται μια άλλη μονοκλινής κατανομή, η M2 (space group  $C2/m$ ). Η μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από 4 μονάδες. Τα άτομα του βαναδίου και τα 2 διαφορετικά είδη οξυγόνου, καταλαμβάνουν της γενικές θέσεις Wyckoff:  $\pm(x, y, z)$  και  $\pm(x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$ . Η αγώγιμη μονοκλινής φάση χαρακτηρίζεται από ένα ζευγάρι των ατόμων βαναδίου κατά μήκος του  $c$ -άξονα, το οποίο οδηγεί σε διπλασιασμό του μεγέθους της κυψελίδας. Κατά μήκος του  $c$ -άξονα υπάρχουν

εναλλάξ μικρές και μεγάλες αποστάσεις μετάλλου-μετάλλου.



Σχήμα 3.2: Κρυσταλλική δομή στις 2 φάσεις του VO<sub>2</sub> [6, 7].

Την ίδια στιγμή, κάθε ζευγάρι βαναδίου έχει μια κλίση ως προς τον c-άξονα, με τα άτομα βαναδίου να μην βρίσκονται πλέον στο κέντρο του παραμορφωμένου οκταέδρου οξυγόνων. Στο Σχήμα 3.2 φαίνεται η μετακίνηση των θέσεων των ατόμων του βαναδίου από την μεταλλική (μαύρες σφαίρες) στην ημιαγώγιμη κατάσταση (γκρι σφαίρες). Τα άτομα του βαναδίου διμερίζονται κατά μήκος της αλυσίδας, διπλασιάζοντας την κυψελίδα και της δίνουν μια εγκάρσια κλίση. Αυτός ο συνδυασμός των V — V αναγκάζει τα O-οκτάεδρα να παραμορφώνονται και να στρέφονται ελαφρά [4]. Στον Πίνακα 3.1 φαίνονται τα δομικά χαρακτηριστικά των δύο φάσεων του διοξειδίου του βαναδίου.

Πίνακας 3.1: Περίληψη της δομής και των χαρακτηριστικών του VO<sub>2</sub> στις δυο φάσεις.

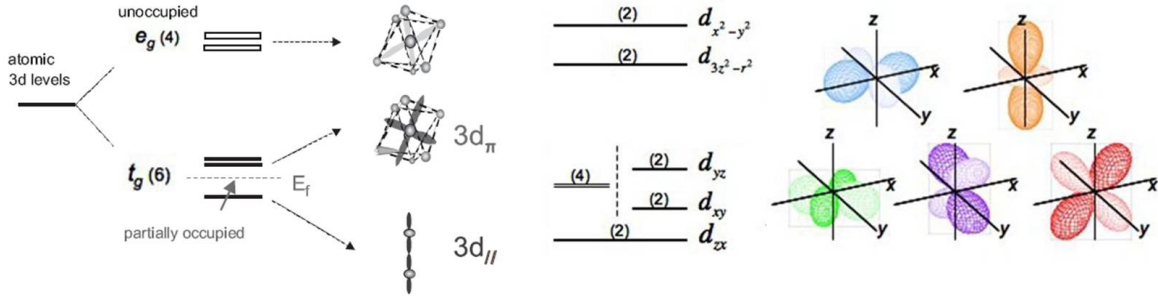
| Φάση                              | Space group          | Σταθερές πλέγματος (Å)                 |
|-----------------------------------|----------------------|--|
| Μονοκλινής (παραμορφωμένο rutile) | P2 <sub>1</sub> /c   | $\alpha = 5.751, b = 4.537, c = 5.382$ |
| Τετραγωνικό rutile                | P4 <sub>2</sub> /mnm | $\alpha = b = 4.554, c = 2.855$        |

### 3.1.2 Δομή Ενεργειακών Ζωνών του VO<sub>2</sub>

Στο Σχήμα 3.3 φαίνεται το ενεργειακό διάγραμμα του VO<sub>2</sub> όπως παρουσιάστηκε αρχικά από τον Goodenough [8] και από τον Cavalleri [9] στη συνέχεια. Τα άτομα του βαναδίου (V) έχουν την δομή [Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>3</sup> και κάνουν δεσμούς με 2 άτομα οξυγόνου (O) με δομή 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>. Παραχωρούν 4 e<sup>-</sup> για να γεμίσουν τα O 2p τροχιακά, δημιουργώντας V<sup>4+</sup> κατιόντα με 1 e<sup>-</sup> σθένους κοντά στην στάθμη Fermi. Τα ηλεκτρόνια των πλήρως κατειλημμένων τροχιακών O 2p είναι τώρα ισχυρά δεμένα και βρίσκονται αρκετά κάτω από την στάθμη Fermi, χωρίς να συμβάλουν σημαντικά στην αγωγιμότητα. Το ένα ηλεκτρόνιο που απομένει για κάθε V<sup>4+</sup> κατιόν, καταλαμβάνει το χαμηλότερο από τα 3d επίπεδα, αφήνοντας το VO<sub>2</sub> με 3d<sup>1</sup>. Οι ζώνες στα μεταλλικά στοιχεία μετάπτωσης δημιουργούνται υπό την ισχυρή επιρροή ανισότροπων κρυσταλλικών πεδίων. Τα ενεργειακά εκφυλισμένα 3d επίπεδα ενός απομονωμένου V<sup>4+</sup> κατιόντος, διαχωρίζονται στο VO<sub>2</sub> από τα κυβικά και ορθορομβικά στοιχεία του οκταεδρικού πεδίου που δημιουργούν τα 6 περιβάλλοντα οξυγόνα [10]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργούνται καταστάσεις υψηλής ενέργειας 2 επιπέδων (e<sub>g</sub>) και χαμηλής ενέργειας 3 επιπέδων καταστάσεις (t<sub>2g</sub>). Οι t<sub>2g</sub>, που βρίσκονται κοντά στην στάθμη Fermi, σπάνε στις 3d<sub>||</sub> καταστάσεις

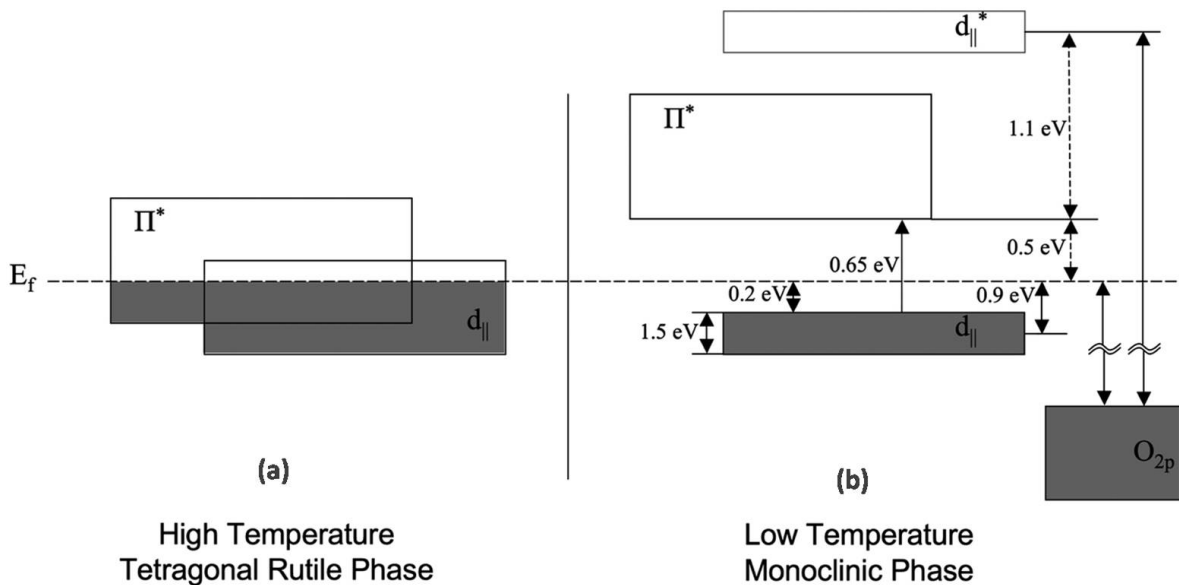
3.1. ΘΕΩΡΙΑ

(βρίσκονται κατά μήκος του rutile c-άξονα και διακατέχονται από ισχυρό metal-metal bonding) και στις υπολειπόμενες  $3d_{\pi}$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3. Έτσι, το μοναδικό ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην χαμηλότερη d ζώνη, την  $3d_{||}$  και αυτός είναι ο λόγος που η R (tetragonal rutile) φάση του  $\text{VO}_2$  είναι μεταλλική.



Σχήμα 3.3: Διαχωρισμός των d καταστάσεων λόγω κρυσταλλικών πεδίων. Στην παρένθεση φαίνεται ο εκφυλισμός τους και τέλος φαίνεται η απεικόνιση του σχήματος των τροχιακών [8, 9].

Στην μονοκлинή  $M_1$  φάση, τα V—V ζευγάρια που είναι παράλληλα στον c-άξονα και η κλίση τους, προκαλούν 2 πολύ σημαντικά φαινόμενα. Πρώτον, τον διαχωρισμό της  $3d_{||}$  σε χαμηλής ενέργειας πλήρως κατειλημμένες δεσμικές (bonding) και υψηλής ενέργειας κενές αντιδεσμικές (antibonding) καταστάσεις. Δεύτερον, οι μη δεσμικές  $3d_{\pi}$  ( $V_d - O_p$ ) μετακινούνται σε υψηλότερη ενέργεια λόγω της αυξημένης αλληλοεπικάλυψης τους με τις O 2p καταστάσεις, που δημιουργείται από την κλίση των V—V ζευγαριών. Έτσι το ένα d ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει την  $3d_{||}$ -δεσμική κατάσταση, δημιουργώντας ένα χάσμα τύπου Peierls. Το χάσμα αυτό είναι της τάξης των 0.7 eV και ανοίγει μεταξύ των δεσμιακών  $3d_{||}$  και των άλλων  $t_{2g}$  ( $3d_{\pi}$ ). Ο διαχωρισμός των  $3d_{||}$  αντιστοιχεί σε  $\sim 2.5$  eV, ενώ η  $3d_{\pi}$  ανεβαίνει κατά  $\sim 0.5$  eV [4], όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών του  $\text{VO}_2$  στην μεταλλική κατάσταση (a) και στην ημιαγώγιμη (b) μετά την μετάβαση [11].

Στην ημιαγώγιμη κατάσταση ( $T < T_c$ ) τα άτομα του βαναδίου (V atoms), όπως αναφέρθηκε παραπάνω, διμερίζονται και συστρέφονται κατά μήκος του άξονα c, προκαλώντας το τετραγωνικό πλέγμα να παραμορφωθεί σε μονοκλινές. Η ζώνη  $3d_{||}$  σπάει σε δύο υποζώνες, την υψηλή  $d_{||}^*$  και την χαμηλή  $d_{||}$  band, όπως φαίνεται στο



Σχήμα 3.4. Η χαμηλή  $d_{||}$  ζώνη είναι πλήρως κατειλημμένη, αφήνοντας την  $\pi^*$  τελείως άδεια. Έτσι δημιουργούνται 3 χαρακτηριστικά χάσματα: το χάσμα  $E_{g2}$  ( $\sim 0.65$  eV) που αναφέρεται στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ της χαμηλής  $d_{||}$  και της  $\pi^*$ , το  $E_{g1}$  που είναι το χάσμα μεταξύ του O 2p και του  $\pi^*$ , και το  $E_{g3}$  που είναι το χάσμα μεταξύ της χαμηλής  $d_{||}$  και της υψηλής  $d_{||}^*$ .

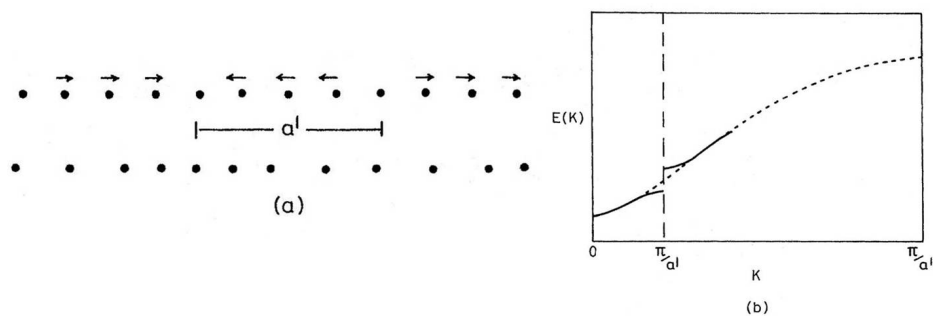
### 3.1.3 Μηχανισμοί Μετάβασης

Αντικείμενο πολλών συζητήσεων σχετικά με την θερμοχρωμική μετάβαση του διοξειδίου του βαναδίου, έχει αποτελέσει το αν οι δομικές αλλαγές είναι αποκλειστικά υπεύθυνες για την μονωτική φύση της φάσης χαμηλής θερμοκρασίας ή αν φαινόμενα συσχετισμού παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο [12–14]. Ο ισχυρός διμερισμός, καθώς και το γεγονός ότι η φάση αυτή δεν είναι μαγνητική, υποδεικνύει ότι το VO<sub>2</sub> είναι μια τυπική περίπτωση ενός μονωτή τύπου Peierls. Όμως κατά την εισαγωγή ατόμων πρόσμιξης (φάση M2), μόνο τα μισά άτομα V διμερίζονται. Η φάση αυτή όμως είναι και πάλι μονωτική παρά το χαμηλό ποσοστό διμερισμού, κάτι που μπορεί να σημαίνει ότι το VO<sub>2</sub> έχει συμπεριφορά μονωτή τύπου Mott-Hubbard. Πολλοί ερευνητές προτείνουν ότι η άπωση Coulomb παίζει επίσης πολύ σημαντικό ρόλο στη διεύρυνση του χάσματος. Ο Πίνακας 3.2 δείχνει τα χαρακτηριστικά αυτής της αλλαγής φάσης τα οποία είναι σε συνέπεια ή όχι με κάθε έναν από τους δύο μηχανισμούς Peierls και Mott-Hubbard.

Πίνακας 3.2: Σύγκριση των κλασσικών μηχανισμών μετάβασης μετάλλου-μονωτή Peierls και Mott-Hubbard, για την περίπτωση του VO<sub>2</sub> [15].

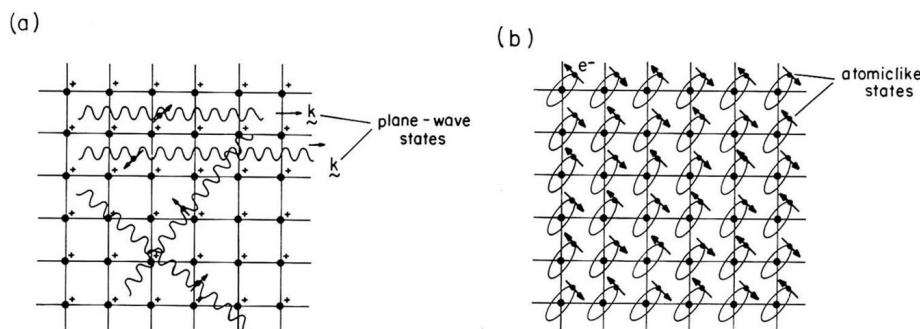
| Χαρακτηριστικά της μετάβασης | Μετάβαση Peierls   | Αλληλεπίδραση Mott-Hubbard  |
|------------------------------|--|---|
| Συνεπής με:                  | - Διπλασιασμός μοναδιαίας κυψελίδας<br>- Διμερισμός ατόμων μετάλλου<br>- Έντονη πλεγματική αλλαγή      | - Ύπαρξη M2 φάσης<br>- Μείωση εύρους ζωνών d<br>- Πολύ γρήγορη μετάβαση φάσης |
| Ασυνεπής με:                 | - Μεγάλο χάσμα (0.7 eV)<br>- Άλμα αγωγιμότητας $10^{-2}$ - $10^{-3}$<br>φορές μικρότερη από το πείραμα | - Δομική αλλαγή<br>- Phonon softening   |

Σε αυτές τις αναλύσεις φαίνεται πως είναι γενικά αποδεκτό ότι τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της μετάβασης σχετίζονται με το γεγονός ότι τα 3d τροχιακά του βαναδίου, των οποίων ο εκφυλισμός έχει μερικώς αρθεί από το κρυσταλλικό πεδίο, υβριδίζονται με διαφορετικό τρόπο με τα τροχιακά 2p του οξυγόνου (ανάλογα με την συμμετρία των πρώτων). Ειδικότερα από τα τελικώς προκύπτοντα υβριδικά τροχιακά, το  $3d_{||}$  (μικρού εύρους, ανισοτροπικό, με ισχυρές αλληλεπικαλύψεις κατά μήκος του άξονα-c) και το  $3d_{\perp}$  (μεγαλύτερου εύρους και περισσότερο ισοτροπικό, με προσανατολισμό προς τα γειτονικά άτομα οξυγόνου), αναμένεται να ανταποκρίνονται με διαφορετικό τρόπο είτε σε αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου (σημαντικές μόνο για την στενή ζώνη  $3d_{||}$ ), είτε σε μια παραμόρφωση πλέγματος [16]. Στο μοντέλο του Goodenough [8], η πλεγματική παραμόρφωση (συστροφή-tilting) στην M1 φάση, ανεβάζει την αντιδεσμική  $3d_{\perp}$  ζώνη πάνω από το επίπεδο Fermi και αφήνει την  $3d_{||}$  ημικατειλημμένη. Το σημείο διαφωνίας όσον αφορά τον μηχανισμό μετάβασης έγκειται στο αν ο επιπλέον διαχωρισμός της ζώνης  $3d_{||}$  προέρχεται από την σύζευξη των ζευγαριών V — V κατά μήκος του rutile c-άξονα — όπως στον μηχανισμό Peierls [8, 17] — ή από το άνοιγμα ενός χάσματος συσχέτισης λόγω του εντοπισμού φορέων — όπως στον μηχανισμό — Mott-Hubbard [10, 18]. Ο μηχανισμός Peierls αναφέρεται σε μια αστάθεια στην κανονική επιφάνεια Fermi, ενός μονοδιάστατου μετάλλου, σύμφωνα με τον οποίο ένα ενεργειακό χάσμα ανοίγει στην επιφάνεια Fermi λόγω παραμορφώσεων στο πλέγμα που αλλάζει την περιοδικότητα του κρυστάλλου [19].



Σχήμα 3.5: Απεικόνιση του μηχανισμού Peierls (a) Περιοδική παραμόρφωση πλέγματος και (b) η επίδρασή της στις ενεργειακές ζώνες [19].

Στο μοντέλο Mott-Hubbard [20] επισημαίνεται πως εάν η αλληλεπίδραση Coulomb, μεταξύ των ηλεκτρονίων είναι αρκετά ισχυρή, τότε τα ηλεκτρόνια σε ένα στερεό θα πρέπει να εντοπίζονται επί των ατόμων. Η ποιοτική αυτή αλλαγή στην φύση των μονο-ηλεκτρονιακών καταστάσεων από ελεύθερα διαδιδόμενα (μη-εντοπισμένα) σε σχεδόν ατομικά (εντοπισμένα) αποτελεί μια μετάβαση μετάλλου-μονωτή, γνωστή ως μετάβαση Mott. Η διάκριση μεταξύ ενός κανονικά μεταλλικού και ενός μονωτικού τύπου Mott συστήματος, φαίνεται στο Σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6: (a) Κανονικό μέταλλο: το πλέγμα ιόντων και τα επίπεδα κύματα του κυματανύσματος  $\sim k$  που αντισπροσωπεύουν τις καταστάσεις ελεύθερων ηλεκτρονίων. (b) μονωτής Mott: ατομικό πλέγμα με εντοπισμένα ηλεκτρόνια, ένα για κάθε άτομο [20].

Σχετικά με την συγκεκριμένη περίπτωση του  $\text{VO}_2$ , διάφοροι ερευνητές [16], επεσήμαναν μερικές ελλείψεις στην περιγραφή της μετάβασης με βάση το μοντέλο των Mott-Hubbard μόνο του. Μια από αυτές προκύπτει από την παραμόρφωση του πλέγματος (την ζικ-ζακ κλίση των ατόμων του βαναδίου), που είναι απαραίτητη για την άρση του  $3d_{||} - 3d_{\perp}$  εκφυλισμού και συνεπάγεται, με βάση τη συμμετρία, την δημιουργία ζεύγους  $V - V$ . Ο μηχανισμός Mott-Hubbard δεν μπορεί να σπάσει καμιά κρυσταλλογραφική συμμετρία. Ο Raquet [16] ισχυρίζεται ότι ο διμερισμός και η πλεγματική παραμόρφωση είναι επακόλουθα της συσχέτισης, προκειμένου να σταθεροποιηθεί ενεργειακά το σύστημα. Επιπλέον, η εξαφάνιση της μαγνητικής επιδεκτικότητας στην M1 φάση προτείνει κάποιον μηχανισμό διμερισμού του σπιν, που προέρχεται επίσης από την δημιουργία ζεύγους  $V - V$ , όπως το μαγνητικό ανάλογο της αστάθειας Peierls γνωστό ως μετάβαση “spin-Peierls”.

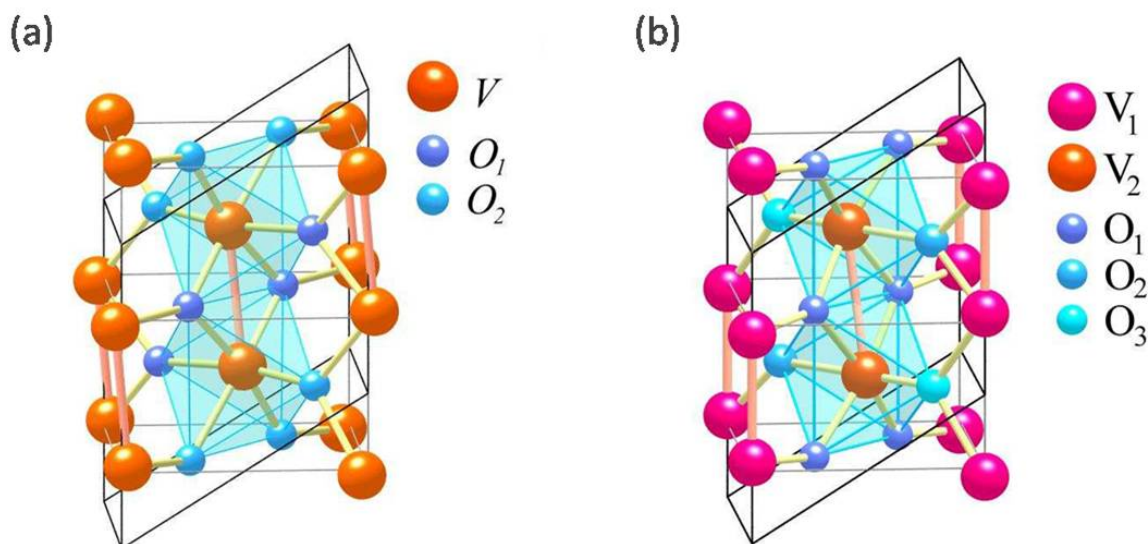
### 3.1.4 Doping του $\text{VO}_2$

Η εισαγωγή προσμίξεων στο σύστημα του διοξειδίου του βαναδίου βοηθά στην ρύθμιση του πλάτους, της κλίσης και της θερμοκρασίας της μετάβασης του υλικού. Η μετάβαση φάσης του  $\text{VO}_2$  συμβαίνει λόγω αλλαγής του πλέγματος και της ηλεκτρονιακής δομής του. Η εισαγωγή της πρόσμιξης έχει βρεθεί ότι παρέχει επιπλέον

ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, τα οποία είναι υπεύθυνα για την ομαλότερη μετάβαση στην μεταλλική κατάσταση. Σχετικά τώρα με την δομή του νέου συστήματος, το άτομο X (άτομο της πρόσμιξης) φαίνεται να αντικαθιστά κάποιο άτομο V. Λόγω της αντικατάστασης αυτής, ο διμερισμός σπάει, κάτι το οποίο οδηγεί σε εξομάλυνση της μονωτικής φάσης και έτσι μειώνεται η απαιτούμενη ενέργεια αλλαγής φάσης για το ντοπαρισμένο πλέον  $\text{VO}_2$ . Η μειωμένη ενέργεια που θα χρειαστεί το σύστημα για να κάνει την μετάβαση, θα επιτρέψει σε περισσότερα διμερή  $\text{V} - \text{V}$  να διατηρηθούν ανέπαφα. Αυτό οδηγεί το σύστημα σε ταχύτερη ανάκαμψη κυρίως με την συμβολή των επιπλέον φορέων που προέρχονται από το X και του κατεστραμένου, από το X, διμερισμού.

Το μέγεθος και το φορτίο του ατόμου της πρόσμιξης, καθώς και η πυκνότητα φορέων ηλεκτρονίων, είναι παράγοντες οι οποίοι έχουν βρεθεί να επηρεάζουν την θερμοκρασία μετάβασης του  $\text{VO}_2$ . Προσμίξεις με ατομική ακτίνα (atomic radii) μεγαλύτερη του ιόντος  $\text{V}^{4+}$ , ή που δημιουργούν  $\text{V}^{5+}$  ατέλειες στο πλέγμα, προκαλούν μείωση της  $T_c$ , κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως για παράδειγμα τα υψηλού σθένους μεταλλικά ιόντα του βολφραμίου ( $\text{W}^{6+}$ ), νιοβίου ( $\text{Nb}^{5+}$ ), μολυβδενίου ( $\text{Mo}^{5+}$ ) και τιτανίου ( $\text{Ti}^{4+}$ ) (donor doping with higher-valence ions). Αντιθέτως, τα μέταλλα με μικρότερη ιοντική ακτίνα αυξάνουν την  $T_c$ , όπως είναι τα χαμηλού σθένους μεταλλικά ιόντα του αλουμινίου ( $\text{Al}^{3+}$ ) και του χρωμίου ( $\text{Cr}^{3+}$ ) (acceptor doping with lower-valence ions) [21]. Θα θεωρήσουμε για παράδειγμα την εισαγωγή ιόντων βολφραμίου μέσα στο πλέγμα του διοξειδίου του βαναδίου. Καθώς ένα ιόν W (VI) αντικαθιστά ένα ιόν V (IV), λαμβάνει χώρα ένας μηχανισμός μεταφοράς φορτίου. Ο μηχανισμός αυτός θεωρείται ότι γίνεται είτε μέσω εισαγωγής επιπλέον ηλεκτρονίων στην d-ζώνη του βαναδίου, είτε/και λόγω της μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας του βολφραμίου επί του βαναδίου [22].

Κατά την εισαγωγή ατόμων η μονοκλινής κατάσταση του  $\text{VO}_2$  δεν είναι πια η M1, αλλά μια νέα παρεμφερής δομή, η M2. Στην M2 φάση, το  $\text{VO}_2$  κρυσταλλώνεται σε κεντρωμένο μονοκλινές πλέγμα (space group  $\text{C2/m}$ ). Σε αντίθεση με την μονοκλινή M1 δομή, η μονοκλινής γωνία παραμορφώνει το επίπεδο βάσης της αρχικής rutile κυψελίδας και ως εκ τούτου έχουμε μια παραμορφωμένη M1 φάση. Εδώ τώρα υπάρχουν 2 είδη μεταλλικών ατόμων και 3 είδη οξυγόνων. Η φάση αυτή μπορεί να προκληθεί επίσης με την εφαρμογή μονοαξονικής πίεσης κατά μήκος της διεύθυνσης (110) [4].

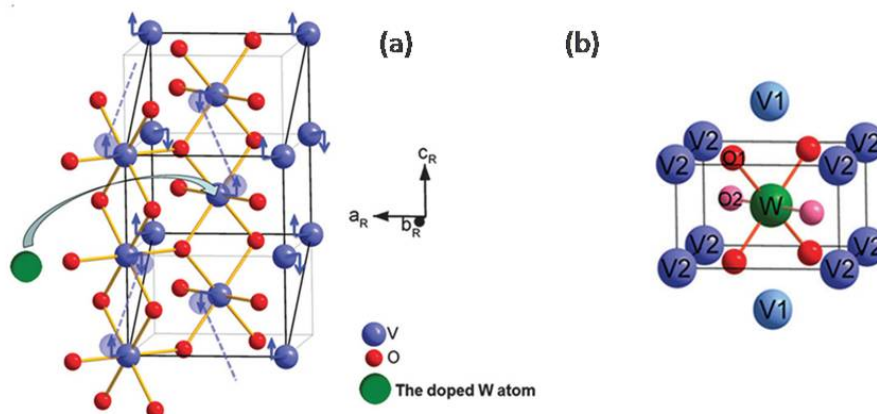


Σχήμα 3.7: Κρυσταλλική δομή μοναδιαίας κυψελίδας (a) M1 και (b) M2 φάσης του  $\text{VO}_2$  [4].

Τα άτομα του βαναδίου  $V_1$  και  $V_2$  εντοπίζονται στις γωνίες και στα κέντρα, αντιστοίχως, των υποκείμενα στοιβαγμένων rutile κυψελίδων. Άτομα οξυγόνου τύπου  $O_1$  βρίσκονται στις κορυφές των οκταέδρων και περιβάλλονται από τα άτομα βαναδίου  $V_1$ . Είναι αυτά που συνδέουν τα ισημερινά επίπεδα των οκταέδρων που είναι στο κέντρο των ατόμων βαναδίου  $V_2$ . Αντίθετα, τα άτομα οξυγόνου τύπου  $O_2$  και  $O_3$  είναι ισημερινά άτομα

για τα  $V_1$  και άτομα κορυφής για τα  $V_2$ . Δεδομένου ότι τα τελευταία μετατοπίζονται κατά μήκος του άξονα  $O_2 - V_2 - O_3$ , δημιουργούνται 2 διαφορετικοί μήκους γωνιακοί δεσμοί  $V_2O$  [4]. Ωστόσο, σε αντίθεση με την M1 φάση, το βασικό μοντέλο παραμόρφωσης δεν υλοποιείται για το σύνολο των αλυσίδων ατόμων του βαναδίου. Μόνο οι μισές αλυσίδες ( $V_1$ ) διμερίζονται, ενώ οι άλλες μισές ( $V_2$ ) υφίστανται την τύπου ζικ-ζακ μετατόπιση χωρίς να διμερίζονται καθόλου. Σαν αποτέλεσμα δημιουργούνται 2 διαφορετικοί δεσμοί  $V_1 - V_1$  με μήκος 2.538 και 3.259 Å, ενώ υπάρχει μόνο ένας δεσμός  $V_2 - V_2$  με μήκος 2.933 Å. Μέσα στα οκτάεδρα που περιβάλλονται από τα  $V_1$ , οι 2 ακραίες  $V_1 - O_1$  αποστάσεις είναι 1.868 Å. Λόγω του διμερισμού  $V - V$  μέσα σε αυτές τις αλυσίδες, δημιουργούνται 2 μικρού μήκους δεσμοί  $V_1 - O_2$  με 1.852 Å και 2 μεγάλου μήκους δεσμοί  $V_1 - O_3$  με 2.089 Å. Αντιθέτως, στα οκτάεδρα που περιβάλλονται από τα κεκλιμένα άτομα βαναδίου, οι 4 ισημερινοί  $V_2 - O_1$  δεσμοί έχουν παρόμοια μήκος μεταξύ 1.931 και 1.974 Å. Την ίδια στιγμή, οι αποστάσεις μεταξύ των κεντρικών  $V_2$  ατόμων και των ακραίων  $O_2$  και  $O_3$  γίνονται δυσανάλογες και παίρνουν τις τιμές 2.127 και 1.726 Å.

Η εισαγωγή προσμίξεων τύπου δότη/δέκτη, σχετίζεται με αλλαγές στην πυκνότητα ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας του  $VO_2$ , που επηρεάζουν την δομή των ενεργειακών ζωνών και την ενέργεια ενεργοποίησης, και έτσι μεταβάλλουν την  $T_c$  [23]. Από την άλλη πλευρά, άλλοι ερευνητές επιμένουν στον ρόλο της δομικής αλλαγής που προκαλεί η πρόσμιξη στο πλέγμα του  $VO_2$ . Οι Booth et al. [24] παρουσίασαν, μέσω τεχνικών απορρόφησης ακτίνων-X, ότι η σημαντική διεύρυνση των επιπέδων (110)R και (11'0)R που προκλήθηκε από την εισαγωγή ιόντων W, καταστρέφει το Peierls- ζευγάρι των ιόντων V, λόγω της μειωμένης επικάλυψης των  $d_{||}$  τροχιακών, που οδηγεί σε μείωση της  $T_c$ . Κατέληξαν λοιπόν στο συμπέρασμα πως η επίδραση των ιόντων  $W^{6+}$  στις γειτονικές κυψελίδες, έχει μόνο δομική φύση. Βέβαια, η εξήγηση για το πως οι τάσεις στα επίπεδα σπάνε το Peierls- ζευγάρι των ιόντων είναι ασαφής. Οι Tang et al. [25] μέσω μαγνητικών μετρήσεων, υποστήριξαν πως κάθε ιόν W που προστίθεται, σπάει έναν ομοιοπολικό δεσμό  $V^{4+} - V^{4+}$  και δημιουργεί ζευγάρια  $V^{3+} - W^{6+}$  και  $V^{3+} - V^{4+}$  για εξισορρόπηση φορτίου. Επιπλέον, γύρω από το ιόν του W δημιουργείται τοπικά δομή rutile (Σχήμα 3.8), άσχετα αν το  $VO_2$  έχει μονοκλινή δομή για χαμηλές συγκεντρώσεις πρόσμιξης. Έτσι οι τοπικές αυτές δομές, θα δράσουν ως σημεία πυρήνωσης κατά της διάρκειας της αλλαγής φάσης.



Σχήμα 3.8: (a) Η σχέση μεταξύ της κρυσταλλικής δομής της φάσης R και M1. Τα βέλη δείχνουν την μετατόπιση των ιόντων V στην M1 φάση (b) Το σχηματικό διάγραμμα της δομής ρουτιλίου γύρω από ένα άτομο πρόσμιξης W [5].

## 3.2 Πειραματικό Μέρος

### 3.2.1 Παραμετρική Μελέτη – Επίδραση υποστρώματος και θερμοκρασίας

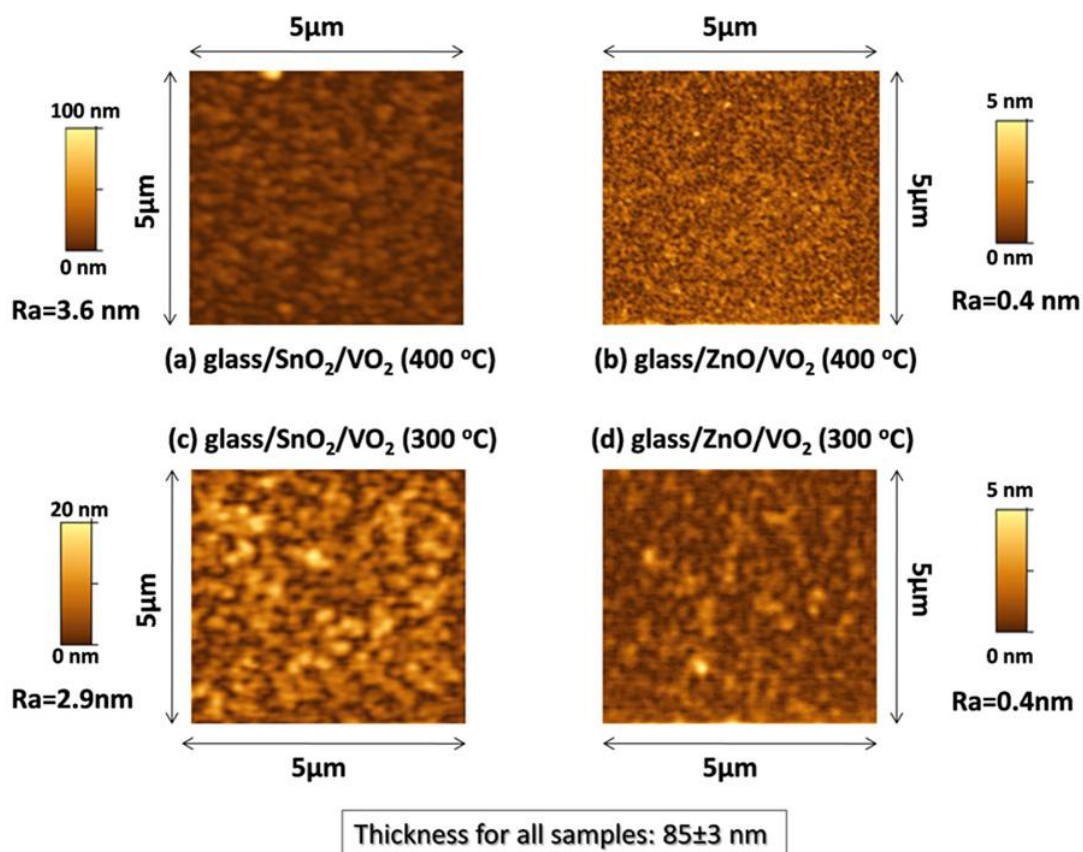
Στην μελέτη αυτή, κατασκευάστηκαν λεπτά υμένια VO<sub>2</sub>, μέσω της τεχνικής RF magnetron sputtering, πάνω σε διάφορα είδη υποστρωμάτων (glass/ZnO, glass/SnO<sub>2</sub>, glass, Si). Δοκιμάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν διάφορες συνθήκες εναπόθεσης, ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες για να την παρασκευή λεπτών επιστρώσεων με καλά θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά, πριν προχωρήσουμε στην μελέτη εισαγωγής προσμίξεων. Το RF sputtering είναι μια τεχνική που σχετίζεται με μέτριες προς υψηλές θερμοκρασίες ανάπτυξης [26–28], οι οποίες δεν είναι συμβατές με εύκαμπτα υποστρώματα. Για τον λόγο αυτό η μελέτη αυτή έχει 2 στόχους:

1. Την μελέτη της επίδρασης του υποστρώματος στις θερμοχρωμικές ιδιότητες του VO<sub>2</sub>, και
2. Να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας υποστρώματος, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλων ειδών υποστρώματα.

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής: εμπορικό απλό γυαλί (amorphous silica-float glass), γυαλί με επίστρωση SnO<sub>2</sub> ως buffer layer (K-glass, Pilkington), γυαλί με επίστρωση ZnO σαν buffer layer και Si. Τα υποστρώματα αυτά επιλέχθηκαν, παρά την μη πλεγματική συμβατότητα με το VO<sub>2</sub>, λόγω της πιθανής τους χρήση σε εφαρμογές θερμοχρωμικών παραθύρων. Το γυαλί με την επίστρωση SnO<sub>2</sub> (πάχος 400 nm) είναι ένα εμπορικό προϊόν χαμηλής εκπομπής που χρησιμοποιείται ήδη στην βιομηχανία. Το γυαλί με την επίστρωση ZnO (πάχος 50 nm) επιλέχθηκε να μελετηθεί ως εναλλακτική πρόταση στο εμπορικό προϊόν. Λόγω της διαφορετικής συμμετρίας πλέγματος και τις παραμέτρους μοναδιαίας κυψελίδας των διαφορετικών buffer layers, η μορφολογία του φιλμ VO<sub>2</sub> επηρεάζεται έντονα από την επιλογή του υποστρώματος.

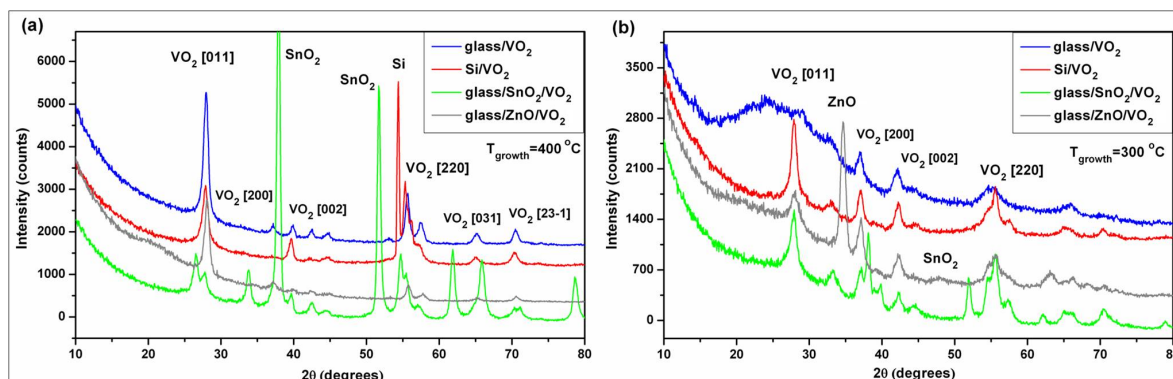
Έγιναν 2 σειρές εναποθέσεων λεπτών επιστρώσεων VO<sub>2</sub> με διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος. Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν είναι 400 °C και 300 °C, με την δεύτερη να είναι μια από τις χαμηλότερες θερμοκρασίες ανάπτυξης στην βιβλιογραφία, που αποδίδει θερμοχρωμικό VO<sub>2</sub> μέσω τεχνικής RF sputtering, χωρίς κάποιο περαιτέρω post-growth annealing treatment [26, 29]. Χρησιμοποιήθηκε μεταλλικός στόχος βαναδίου και ο θάλαμος εκκενώθηκε στα  $2 \times 10^{-3}$  Pa και οι εναποθέσεις έγιναν σε ατμόσφαιρα Ar και O<sub>2</sub> και  $8.5$  με  $8.9 \times 10^{-1}$  Pa μερική πίεση αερίων. Η ισχύς του RF ήταν σταθερή στα 100 W, ώστε να επιτύχουμε χαμηλό ρυθμό εναπόθεσης για πιο ομαλά υμένια. Το ποσοστό του οξυγόνου πρέπει υποχρεωτικά να βρίσκεται στα στενά όριο του 1.5 - 2.5 %, ώστε να επιτευχθεί η IV κατάσταση οξείδωσης του βαναδίου. Τα πάχη όλων των δειγμάτων κυμάνθηκαν μεταξύ 83 και 88 nm, όπως μετρήθηκαν μέσω επιφανειακής προφίλομετρίας. Σχετικά με την θερμοκρασία εναπόθεσης, το πιο κοινό εύρος θερμοκρασιών για την επίτευξη μονοφασικών θερμοχρωμικών λεπτών υμενίων VO<sub>2</sub> με βάση την τεχνική του RF-sputtering είναι 400 με 500 °C, όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία [27, 30]. Θερμοκρασίες εναπόθεσης κάτω από 400 °C δεν αρκούν για την δημιουργία VO<sub>2</sub> και είναι απαραίτητο να γίνει post annealing treatment σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία των 400 °C είναι το κάτω όριο θερμοκρασίας και για άλλες τεχνικές παρασκευής VO<sub>2</sub>, όπως ALD, CVD κλπ. τεχνικές [26, 29, 31, 32].

Το βανάδιο γενικά έχει ένα πλούσιο φάσμα οξειδίων (λόγω των διαφορετικών καταστάσεων οξείδωσης που διαθέτει), με το VO<sub>2</sub> να είναι την ίδια στιγμή χημικά σταθερό και να παρουσιάζει μια αλλαγή φάσης κοντά στη θερμοκρασία δωματίου. Λόγω λοιπόν των πολλαπλών καταστάσεων οξείδωσης, η επίτευξη της 4<sup>th</sup> φάσης VO<sub>2</sub> απαιτεί ακριβή έλεγχο του ποσοστού του οξυγόνου μέσα σε ένα πολύ μικρό εύρος. Η απαίτηση αυτή είναι ακόμα μεγαλύτερης σημασίας όταν η θερμοκρασία ανάπτυξης κατεβαίνει χαμηλότερα σε τιμή. Για τον δομικό χαρακτηρισμό των υμενίων χρησιμοποιήθηκε XRD και φασματοσκοπία micro-Raman, προκειμένου να ελεγχθεί ο μονοφασικός τους χαρακτήρας. Η μορφολογία τους και η τραχύτητα μελετήθηκαν μέσω τεχνικής AFM. Στο Σχήμα 3.9 φαίνονται οι αντίστοιχες εικόνες AFM, για υμένια που αναπτύχθηκαν σε 2 διαφορετικά υποστρώματα (glass/SnO<sub>2</sub> και glass/ZnO) και για 2 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος (400 °C και 300 °C).



Σχήμα 3.9: Εικόνες AFM για λεπτά υμένα  $\text{VO}_2$  που εναποτέθηκαν σε 2 διαφορετικά υποστρώματα ( $\text{SnO}_2$  και  $\text{ZnO}$ ) και 2 διαφορετικές θερμοκρασίες εναπόθεσης ( $300$  °C και  $400$  °C).

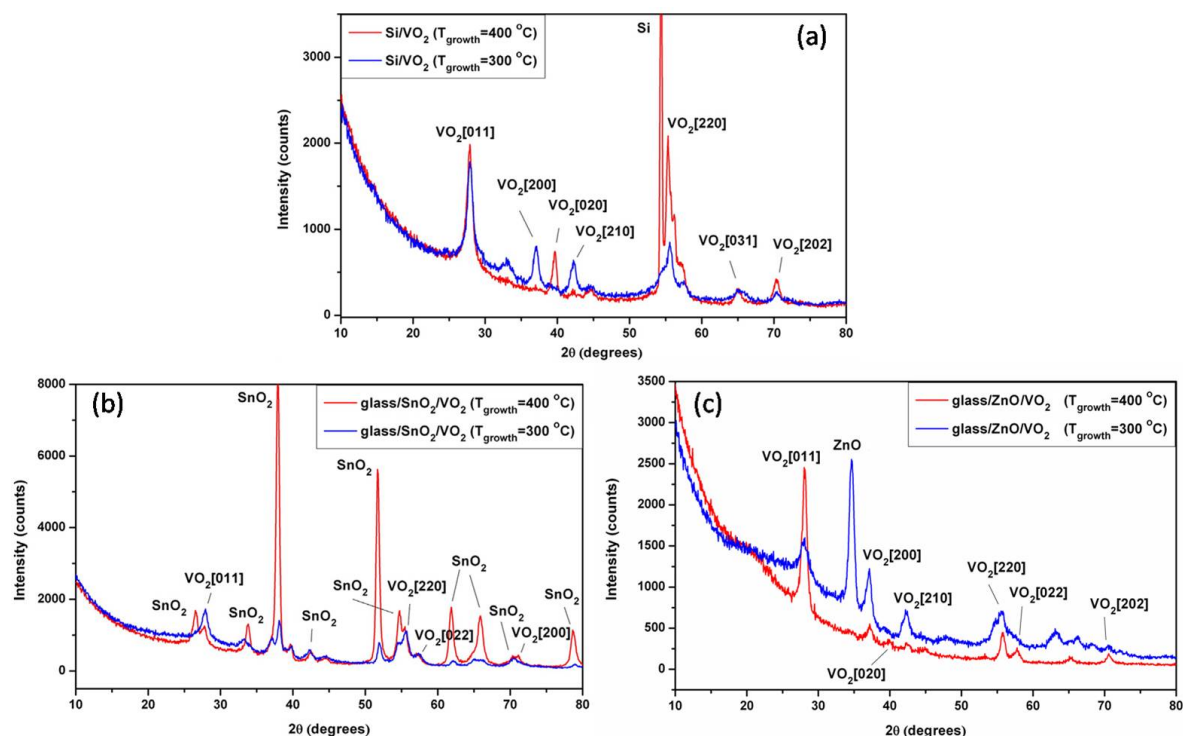
Η ποσοτική εκτίμηση της επιφανειακής ποιότητας δίνεται από τις τιμές της μέσης τραχύτητας ( $R_a$ ), οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.9. Για την περίπτωση του υποστρώματος  $\text{ZnO}$  η τραχύτητα υπολογίστηκε λιγότερο από  $0.5$  nm, ενώ αντίστοιχα του υποστρώματος  $\text{SnO}_2$  βρέθηκε 7 - 9 φορές μεγαλύτερη. Οι εικόνες AFM επίσης δείχνουν πως η χαμηλότερη θερμοκρασία ανάπτυξης, δεν επηρεάζει (αν όχι, οριακά, βελτιώνει) την ποιότητα της επιφάνειας και για τα 2 υποστρώματα.



Σχήμα 3.10: Διαγράμματα XRD για τα  $\text{VO}_2$  φιλμ που εναποτέθηκαν σε διαφορετικά υποστρώματα σε θερμοκρασία ανάπτυξης (a)  $400$  °C και (b)  $300$  °C.

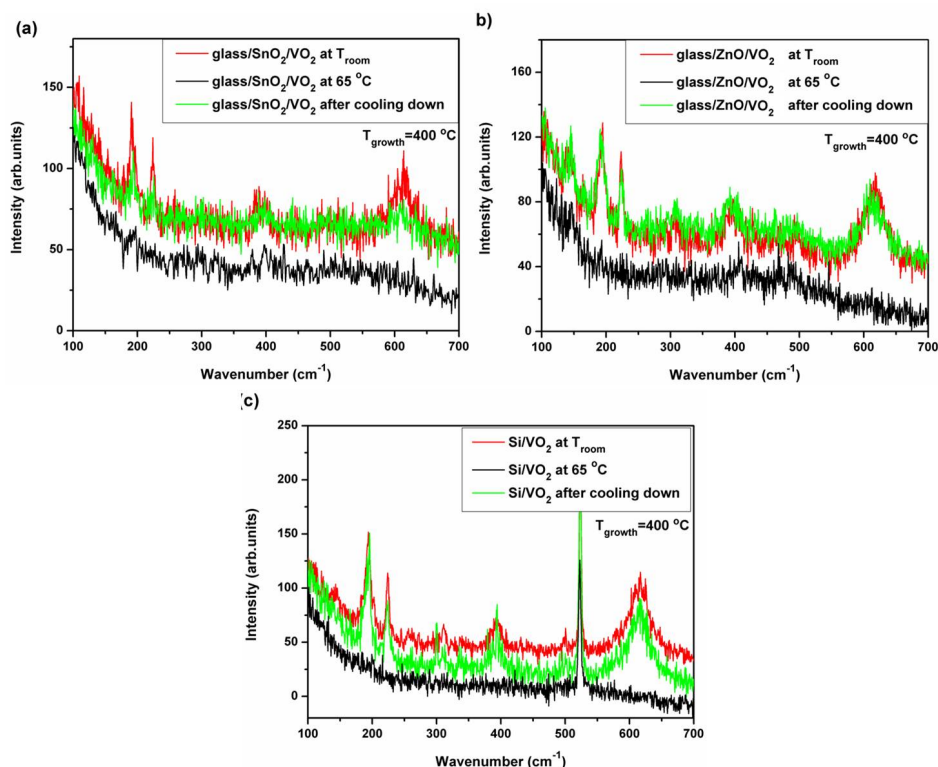
Τα διαγράμματα σκέδασης ακτίνων X παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.10 για όλα τα υποστρώματα και για

τις 2 διαφορετικές θερμοκρασίες ανάπτυξης. Μονοκλινές και πολυκρυσταλλικό  $\text{VO}_2$  παρουσιάζεται για όλα τα δείγματα. Για την θερμοκρασία εναπόθεσης των  $400^\circ\text{C}$  εμφανίζονται οι κορυφές με την μεγαλύτερη ένταση και το μικρότερο εύρος, οι οποίες αντιστοιχούν σε μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλίτη, σε συμφωνία με τους Arranuo et al. [33]. Προτιμητέος προσανατολισμός κατά μήκος του επιπέδου (011) ξεχωρίζει και για τις 2 θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.11: Διαγράμματα XRD για τα  $\text{VO}_2$  υμένια που εναποτέθηκαν σε 2 θερμοκρασίες και σε υπόστρωμα (a) Si, (b)  $\text{SnO}_2$ , (c) ZnO.

Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD για κάθε υπόστρωμα ξεχωριστά, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ανάπτυξης. Για θερμοκρασία ανάπτυξης  $400^\circ\text{C}$ , όσον αφορά το υπόστρωμα Si (Σχήμα 3.11(a)), επιτυγχάνεται καλύτερης κρυσταλλικότητας φιλμ, εν αντιθέσει με τους  $300^\circ\text{C}$ , όπου το φιλμ εμφανίζεται πιο πολυκρυσταλλικού χαρακτήρα με κορυφές χαμηλότερης έντασης και κρυσταλλίτες μικρότερου μεγέθους. Χάνεται επίσης ο προτιμητέος προσανατολισμός των κρυσταλλιτών του φιλμ. Σχετικά με το υπόστρωμα  $\text{SnO}_2$  (Σχήμα 3.11(b)), οι περισσότερες κορυφές του XRD διατηρούν την ένταση και το προφίλ τους και για τις 2 θερμοκρασίες. Στην περίπτωση του υποστρώματος ZnO (Σχήμα 3.11(c)), οι κορυφές περίθλασης από κάποια κρυσταλλικά επίπεδα που παρουσιάζονται για χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος, εξαφανίζονται για  $T = 400^\circ\text{C}$ , και όσες παραμένουν έχουν μικρότερο εύρος και ενισχυμένη ένταση, υποδεικνύοντας την καλύτερη κρυσταλλικότητα του υμενίου για την περίπτωση των  $400^\circ\text{C}$ .

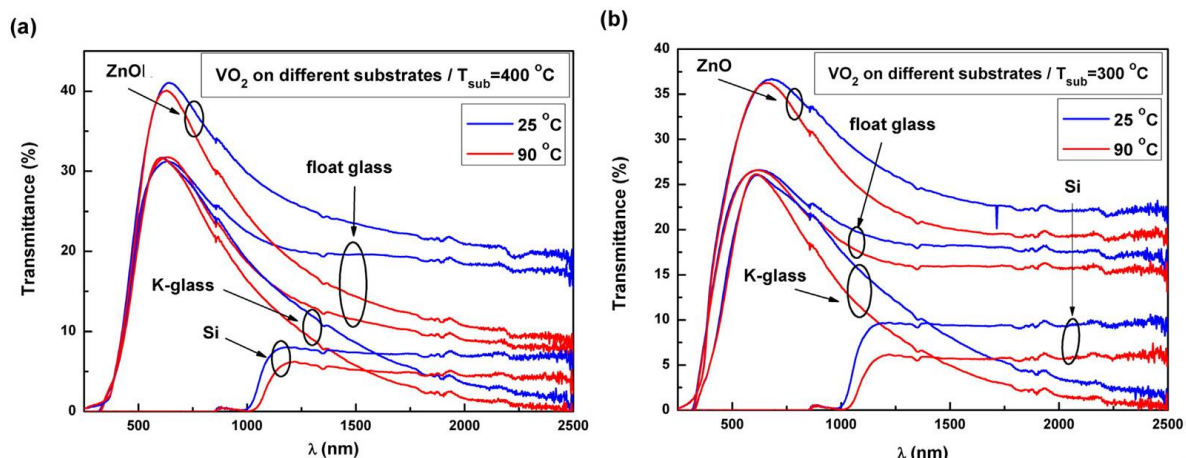


Σχήμα 3.12: Θερμοκρασιακά εξαρτημένες μετρήσεις micro-Raman για 3 διαφορετικά υποστρώματα (a) SnO<sub>2</sub>, (b) ZnO και (c) Si.

Όσον αφορά το δομικό χαρακτηρισμό μέσω micro-Raman, φάσματα μετρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, σε θερμοκρασία υψηλότερη της θερμοκρασίας μετάβασης και μετά την επιστροφή τους στους 25 °C. Με τον τρόπο αυτό επιβεβαιώνουμε την μετάβαση στην μεταλλική φάση του υλικού και την αντιστρέψιμη φύση της, με την επάνοδο σε ημιαγώγιμη κατάσταση κατά την επαναφορά σε θερμοκρασία δωματίου. Στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman με μεταβλητή θερμοκρασία για 3 υποστρώματα. Συγκρίνοντας μεταξύ των 2 buffer layers, το ZnO παρουσιάζει οριακά καλύτερο φάσμα, ως προς τον λόγο S/N.

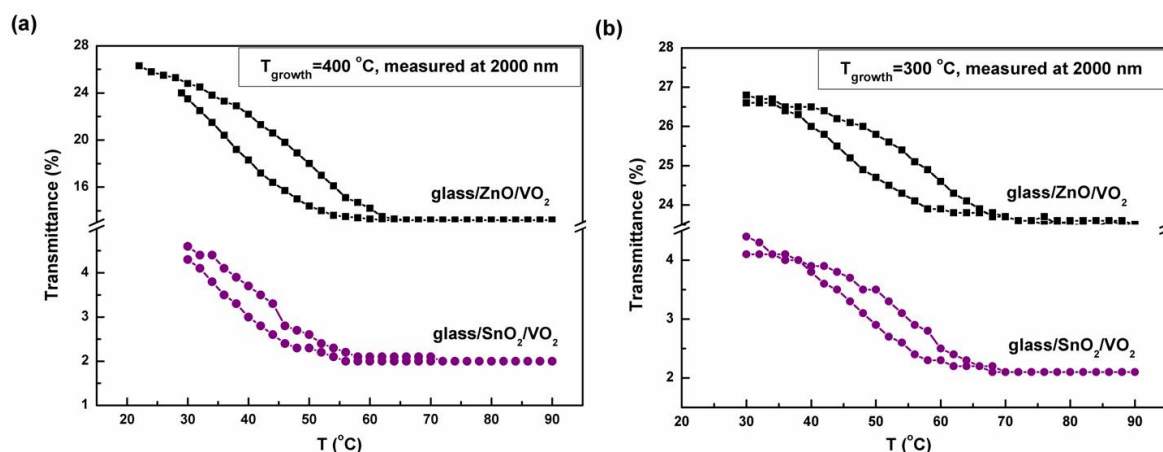
Η θερμοχρωμική συμπεριφορά των υμενίων για 2 διαφορετικές θερμοκρασίες ανάπτυξης, σε διαφορετικά υποστρώματα, μελετήθηκε με οπτικές μετρήσεις διαπερατότητας. Στο Σχήμα 3.13 παρουσιάζεται η διαπερατότητα ως συνάρτηση του μήκους κύματος στο εύρος 250 με 2500 nm, σε θερμοκρασία 25 °C και 90 °C, ώστε να παρατηρηθεί η διαφορά των οπτικών ιδιοτήτων πριν και μετά τη μετάβαση των υμενίων VO<sub>2</sub>.





Σχήμα 3.13: Καμπύλες διαπερατότητας των εναποτιθέμενων φιλμ για θερμοκρασίες ανάπτυξης (a) 400 °C και (b) 300 °C, σε διαφορετικά υποστρώματα.

Από το Σχήμα 3.13 (a,b) φαίνεται ότι το υπόστρωμα ZnO συμβάλει σε υψηλότερη διαπερατότητα στο ορατό,  $T_{\text{lum}}$ , σε σχέση με τα άλλα υποστρώματα. Η μέγιστη διαπερατότητα στο ορατό μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας εναπόθεσης, ανεξαρτήτως υποστρώματος. Επιπλέον, το υπόστρωμα ZnO παρουσιάζει την μεγαλύτερη αντίθεση στην διαπερατότητα στο υπέρυθρο (IR-switching) και για τις 2 θερμοκρασίες ανάπτυξης, με την μεγαλύτερη να παρουσιάζεται στην περίπτωση των 400 °C. Το IR-switching επίσης μειώνεται για μείωση της θερμοκρασίας ανάπτυξης. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν βρόχοι υστέρησης της διαπερατότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας σε σταθερό μήκος κύματος 2000 nm, και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.14. Η θερμοκρασία μετάβασης και το πλάτος υστέρησης της μετάβασης των φιλμ υπολογίστηκαν με βάση τα δεδομένα του Σχήματος 3.14, όπως έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 2, και παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3.3.



Σχήμα 3.14: Βρόχοι υστέρησης διαπερατότητας για 2 διαφορετικά buffer layers και 2 διαφορετικές θερμοκρασίες ανάπτυξης.

Το πλάτος υστέρησης της μετάβασης του  $\text{VO}_2$  φαίνεται να εξαρτάται έντονα από το είδος του υποστρώματος και όχι από την θερμοκρασία ανάπτυξης. Αυτό μας κάνει να συμπεραίνουμε ότι η μορφολογία των υμενίων επηρεάζεται εντονότερα από το υπόστρωμα πάνω στο οποίο θα γίνει η εναπόθεση και όχι τόσο από την θερμοκρασία του, σε συμφωνία με τις μετρήσεις XRD και την τραχύτητα όπως προέκυψε από τις μετρήσεις AFM. Τώρα σχετικά με την κλίση της υστέρησης, αυτή φαίνεται να εξαρτάται και από το είδος του υποστρώματος,

### 3.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

αλλά και από την θερμοκρασία ανάπτυξης. Σύμφωνα με τους Klimov et al. [34] οι πιο απότομες κλήσεις σχετίζονται σε στενότερη κατανομή μεγέθους των κόκκων του υλικού. Ως εκ τούτου, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι σε υψηλότερη θερμοκρασία ανάπτυξης έχουμε μικρότερη διασπορά μεγέθους κόκκων. Σχετικά με το buffer layer, η μικρότερη κατανομή μεγέθους κόκκων αποδίδεται στο ZnO. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τις εικόνες AFM στο Σχήμα 3.9. Πιο συγκεκριμένα, τα (a)-(b) παρουσιάζουν μικρότερη κατανομή μεγέθους (μικρότερο pseudocolor scale) σε σχέση με τα (c)-(d), αντίστοιχα; Το ίδιο ισχύει και για τα (b)-(d) ως προς τα (a)-(c).

Πίνακας 3.3: Θερμοχρωμικά αποτελέσματα των λεπτών υμενίων VO<sub>2</sub> που εναποτέθηκαν σε διαφορετικά buffer layers και θερμοκρασίες ανάπτυξης.

| T <sub>growth</sub> (°C) | Substrate/Buffer Layer           | T <sub>c</sub> (°C) | T <sub>lum</sub> (%) | Slope (%/°C) | ΔT <sub>c</sub> (°C) | ΔT <sub>r</sub> (%) |
|--------------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------|--------------|----------------------|---------------------|
| 400                      | Glass/SnO <sub>2</sub> (k-glass) | 44                  | 32                   | -0.105       | 6                    | 2.6                 |
| 400                      | Glass/ZnO                        | 43                  | 41                   | -0.45        | 10                   | 13.2                |
| 300                      | Glass/SnO <sub>2</sub> (k-glass) | 53                  | 26                   | -0.077       | 6                    | 2.3                 |
| 300                      | Glass/ZnO                        | 52                  | 37                   | -0.106       | 10                   | 3                   |

Τέλος, σχετικά με την θερμοκρασία μετάβασης των φιλμ, μια μείωση παρατηρείται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ανάπτυξης. Τα υμένια που εναποτέθηκαν στους 300 °C παρουσιάζουν χαμηλή τιμή T<sub>c</sub>, περίπου στους 53 °C, ενώ αυτή μειώνεται ακόμα 10 °C, φτάνοντας στην τιμή των 43 °C για τα υμένια που αναπτύχθηκαν στους 400 °C. Οι μειωμένες αυτές τιμές, σε σχέση με τους 68 °C της βιβλιογραφίας για το bulk VO<sub>2</sub>, μπορούν να εξηγηθούν αν λάβουμε υπόψη μας ότι η μορφή του υλικού σαν λεπτό υμένιο γενικά έχει χαμηλότερες τιμές θερμοκρασίας μετάβασης [1, 30, 35]. Υπάρχει επίσης κάποια συνεισφορά από κενές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies), οι οποίες δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης και επηρεάζουν έντονα την μετάβαση του υλικού [8]. Μια άλλη παράμετρος που παίζει ρόλο είναι οι εσωτερικές και θερμοκρασιακές τάσεις μεταξύ του φιλμ και του υποστρώματος. Από την άλλη πλευρά, η θερμοκρασία μετάβασης φαίνεται να μην επηρεάζεται έντονα από το είδος του υποστρώματος, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.3.

**- Θεωρητική συζήτηση για το καθαρό VO<sub>2</sub>:** Το buffer layer ενδέχεται να βελτιώσει τις θερμοχρωμικές ιδιότητες του VO<sub>2</sub> όταν έχει δομικές διαφορές (lattice mismatch) με το φιλμ διοξειδίου του βαναδίου. Στην συγκεκριμένη περίπτωση τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν έχουν τις εξής παραμέτρους πλέγματος σε σχέση με το VO<sub>2</sub>:

$$\text{VO}_2(\text{τετραγωνικό}) : = 0.4554 \text{ nm}, \quad c = 0.2856 \text{ nm}$$

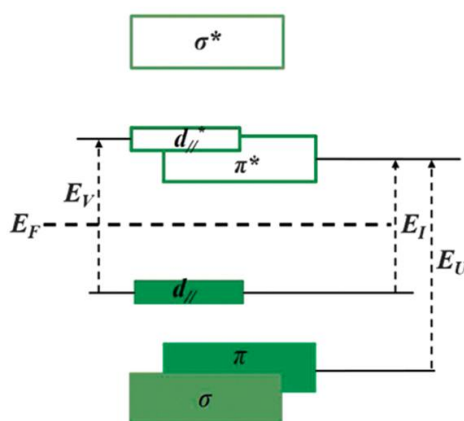
$$\text{ZnO}(\text{εξαγωνικό}) : = 0.325 \text{ nm}, \quad c = 0.5201 \text{ nm}$$

$$\text{SnO}_2(\text{τετραγωνικό}) : = 0.4738 \text{ nm}, \quad c = 0.3187 \text{ nm}$$

Λόγω της διαπαφής των ετεροδομών (διαπαφή μεταξύ VO<sub>2</sub> και buffer layer), το οπτικό χάσμα του VO<sub>2</sub> διευρύνεται με αποτέλεσμα να παρατηρείται ενίσχυση της διαπερατότητας στο ορατό [36]. Λόγω της μεγαλύτερης πλεγματικής διαφοράς μεταξύ ZnO και VO<sub>2</sub>, το οπτικό χάσμα έχει μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με την περίπτωση του SnO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>. Για το λόγο αυτό καταγράφουμε υψηλότερες τιμές διαπερατότητας στο ορατό για την περίπτωση του ZnO buffer layer.

Το lattice mismatch μεταξύ του φιλμ και του υποστρώματος (ή του buffer layer) προκαλεί τάση στο σύ-

στημα, η οποία με τη σειρά της διευκολύνει την αλλαγή φάσης του υλικού [37]. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής ( $\alpha$ ) του υποστρώματος επηρεάζει επίσης την μετάβαση του θερμοχρωμικού υλικού, καθώς και την θερμοκρασία στην οποία θα συμβεί αυτή. Κατά την εναπόθεση του υλικού η θερμοκρασία του θαλάμου είναι πολύ πάνω από την θερμοκρασία μετάβασης, άρα το υλικό εναποτίθεται με τετραγωνικό πλέγμα στο buffer layer. Κατά την διάρκεια της ψύξης, το υπόστρωμα/ buffer layer συστέλλεται με βάση το δικό του συντελεστή θερμικής διαστολής. Ο όγκος του υμενίου που εναποτέθηκε θα συρρικνωθεί επίσης με βάση το δικό του  $\alpha$ . Αλλά το υμένιο περιορίζεται από το υπόστρωμα/buffer layer λόγω της μεγάλης διαφοράς στο πάχος. Με αυτόν τον τρόπο επηρεάζονται οι επιφανειακές τάσεις του υμενίου λόγω της θερμικής συστολής του υποστρώματος. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία ανάπτυξης του υλικού, τόσο μεγαλύτερες είναι οι τάσεις που δημιουργούνται στο φιλμ όταν επανέρχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το μήκος του c-άξονα, δηλαδή η απόσταση μεταξύ των ιόντων βαναδίου V<sup>4+</sup> — V<sup>4+</sup>, μειώνεται. Καθώς τα ιόντα βαναδίου έρχονται πιο κοντά, αυξάνεται η επικάλυψη των d τροχιακών τους, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η R-φάση του VO<sub>2</sub> [38] και άρα να μειώνεται η θερμοκρασία μετάβασης. Η μείωση της θερμοκρασίας μετάβασης αποδίδεται στις εσωτερικές τάσεις του φιλμ. Η ολική τάση του φιλμ είναι ένας συνδυασμός της θερμικής τάσης που προέρχεται από την διαφορά στους συντελεστές θερμικής διαστολής μεταξύ του φιλμ και του υποστρώματος, καθώς και των εσωτερικών τάσεων που προκύπτουν από την πλεγματική ασυμφωνία [39]. Η επιλογή του είδους του υποστρώματος/buffer layer επηρεάζει επίσης την διεύρυνση των βρόχων υστέρησης της διαπερατότητας, δηλαδή το πλάτος υστέρησης της μετάβασης, λόγω διαφοράς στα όρια των κόκκων (grain boundaries) και γενικότερα στο διαφορετικό μέγεθος κρυσταλλιτών.

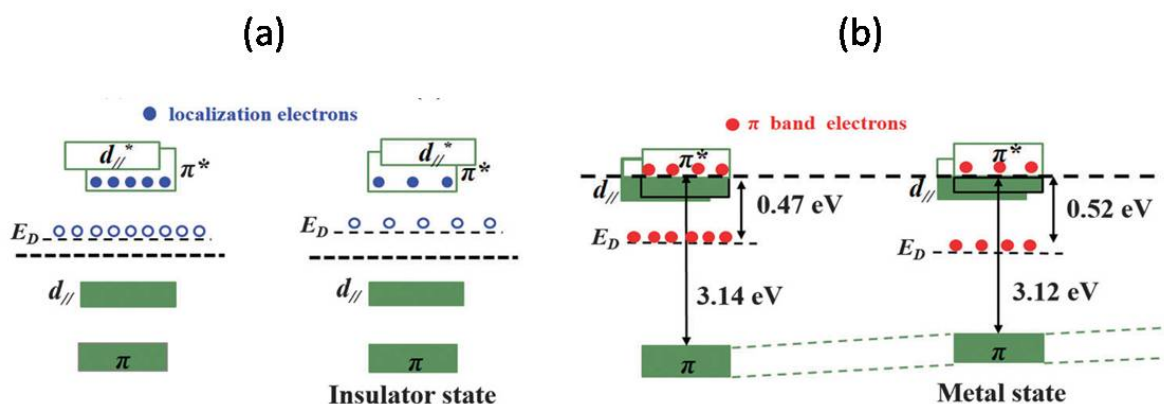


Σχήμα 3.15: Διάγραμμα ζωνών για τις μεταβάσεις που αντιστοιχούν στις τρεις φασματικές περιοχές [40].

Στο Σχήμα 3.15 βλέπουμε τις μεταβάσεις μεταξύ των ζωνών για τις 3 περιοχές του φάσματος. Σύμφωνα με τους Zhang et al. [40], για την ημιαγώγιμη κατάσταση, η διαφορά της διαπερατότητας στην περιοχή του υπερύθρου ( $E_I$ ) αποδίδεται στην μετάβαση από την  $3d_{||}$  στην  $\pi^*$  ζώνη, και αναφέρεται γενικά στην βιβλιογραφία ως  $E_{g2}$  με τιμή 0.5 - 0.6 eV [41]. Η περιοχή του ορατού ( $E_V$ ) σχετίζεται με μεταβάσεις από την πλήρως κατηλλειμένη V  $3d_{||}$  στην κενή V  $3d_{||}^*$  ζώνη. Η απόσταση των ζωνών αυτών αναφέρεται ως  $E_{g1}$  και έχει τιμές στο εύρος 0.62–1.82 eV [41]. Τέλος, η περιοχή του υπεριώδους σχετίζεται με υψηλότερες ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από την χαμηλότερα κατηλλειμένη O  $2p$   $\pi$  ζώνη στην κενή  $\pi^*$  ( $E_U$ ) [42]. Τα δύο «ύπο-χάσματα»  $E_{g1}$  και  $E_{g2}$  συνθέτουν το οπτικό χάσμα  $E_g$  του διοξειδίου του βαναδίου. Μετά την μετάβαση, όπου αίρεται πλέον ο διαχωρισμός μεταξύ των  $3d_{||}$  ζωνών, και η  $3d_{||}$  αλληλοεπικαλύπτεται με την  $\pi^*$  και το χάσμα του υλικού εξαφανίζεται μεταβαίνοντας σε μεταλλική κατάσταση.

Για την περίπτωση των μη-στοιχειομετρικών υμενίων VO<sub>2</sub>, δηλαδή, όταν υπάρχουν κενές θέσεις οξυγόνου

(oxygen vacancies), το χάσμα  $E_g$  μειώνεται. Σε αυτά τα φιλμ η πιο εύκολη μετάβαση του υλικού, οφείλεται στην ύπαρξη ατελειών στην μεταλλική κατάσταση. Οι ατέλειες αυτές σχηματίζουν ενδιάμεσες ενεργειακές στάθμες  $E_D$  (donor level), εντός του χάσματος του υλικού και συγκεκριμένα μεταξύ των ζωνών  $\pi$  και  $\pi^*$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.16(a). Η στάθμη  $E_D$  βρίσκεται πολύ κοντά στην στάθμη Fermi ( $E_F$ ) και η πυκνότητα ηλεκτρονίων λόγω των κενών θέσεων οξυγόνου είναι μεγάλη. Ηλεκτρόνια μεταφέρονται από την ενδιάμεση αυτή στάθμη στην ζώνη  $\pi^*$ . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να «διευρύνεται» η ζώνη αγωγιμότητας και να μειώνεται το χάσμα του υλικού, μειώνοντας ταυτόχρονα και την θερμική ενέργεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η μετάβαση. Ως εκ τούτου, έχουμε πρόωρη εμφάνιση της μετάβασης του  $\text{VO}_2$  και η θερμοκρασία μετάβασης του μειώνεται [43, 44]. Καθώς οι κενές θέσεις οξυγόνου μειώνονται (Σχήμα 3.16(b)), η  $E_D$  απομακρύνεται από την στάθμη Fermi και η πυκνότητα των έξτρα ηλεκτρονίων μειώνεται. Αυτό σημαίνει μεγαλύτερη θερμοκρασία μετάβασης από την προηγούμενη περίπτωση. Άρα τελικά η εισαγωγή κενών θέσεων οξυγόνου προκαλεί delocalization των ηλεκτρονίων, τα οποία μπορούν να παγιδευτούν στην ζώνη  $\pi^*$  και να μειώσουν την θερμοκρασία μετάβασης.



Σχήμα 3.16: Διάγραμμα ζωνών για την (a) ημιαγώγιμη και (b) μεταλλική κατάσταση του  $\text{VO}_2$ , όταν υπάρχουν oxygen vacancies [40].

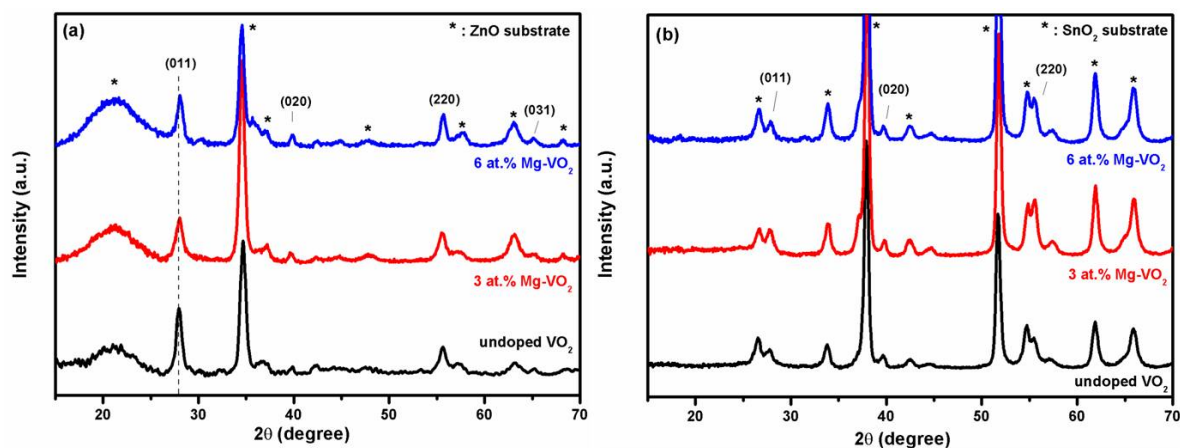
Κατά την αλλαγή φάσης στην μεταλλική κατάσταση Σχήμα 3.16(b-αριστερά), η δεσμική  $d_{//}$  ζώνη θα αλληλοεπικαλυφθεί με την μη-δεσμική  $d_{//}^*$  κατά μήκος της  $E_F$  και η ζώνη  $\pi^*$  θα κατέβει ενεργειακά. Επιπλέον θα μειωθεί η επικάλυψη των 2p τροχιακών του οξυγόνου και των 3d τροχιακών του βαναδίου, λόγω της καταστροφής του διμερισμού των ζευγαριών V—V, καθιστώντας τα τροχιακά  $d_{//}$  και  $\pi^*$  μερικώς κατειλημμένα. Ως εκ τούτου, η στάθμη  $E_D$  θα μετατοπιστεί κάτω από την  $E_F$  και θα είναι κατειλημμένη από ηλεκτρόνια που θα έχουν μεταφερθεί από την ζώνη  $\pi$ , μετά την MIT. Τα ηλεκτρόνια αυτά θα μετακινηθούν στην  $\pi^*$  ζώνη για να έρθει το σύστημα σε ισορροπία λόγω θερμικής διέγερσης. Βέβαια, τα ηλεκτρόνια που συμβάλλουν στην ζώνη  $\pi^*$  είναι λίγα και μπορούν να αγνοηθούν. Καθώς μειώνονται οι κενές θέσεις οξυγόνου, η στάθμη των ατελειών απομακρύνεται από την  $E_F$  (Σχήμα 3.16(b-δεξιά)) και η ζώνη  $\pi$  ανεβαίνει ενεργειακά [45].

### 3.2.2 Πρόσμιξη Μαγνησίου (Mg - doping)

Στην συγκεκριμένη μελέτη κατασκευάσαμε λεπτά υμένα διοξειδίου του βαναδίου με προσμίξη μαγνησίου, διαφόρων ποσοστών συγκέντρωσης. Η παρασκευή των δειγμάτων έγινε με την τεχνική του co-sputtering με ταυτόχρονη εναπόθεση βαναδίου και μαγνησίου. Χρησιμοποιήθηκαν 2 ειδών υποστρώματα για την μελέτη αυτή, γυαλιά επικαλυμμένα με επίστρωση  $\text{SnO}_2$  και με επίστρωση ZnO. Τα  $\text{SnO}_2/\text{glass}$  υποστρώματα επιλέχθηκαν διότι είναι εμπορικά διαθέσιμα (Low-E k-glass της Pilkington) και χρησιμοποιούνται ήδη στην βιομηχανία υάλου και σε real-time εφαρμογή σε κτήρια. Τα υποστρώματα ZnO/glass χρησιμοποιήθηκαν ως εναλλακτική επιλογή για εφαρμογή σε ενεργειακά αποδοτικά παράθυρα. Οι διαστάσεις των υποστρωμάτων είναι 2.5 cm ×

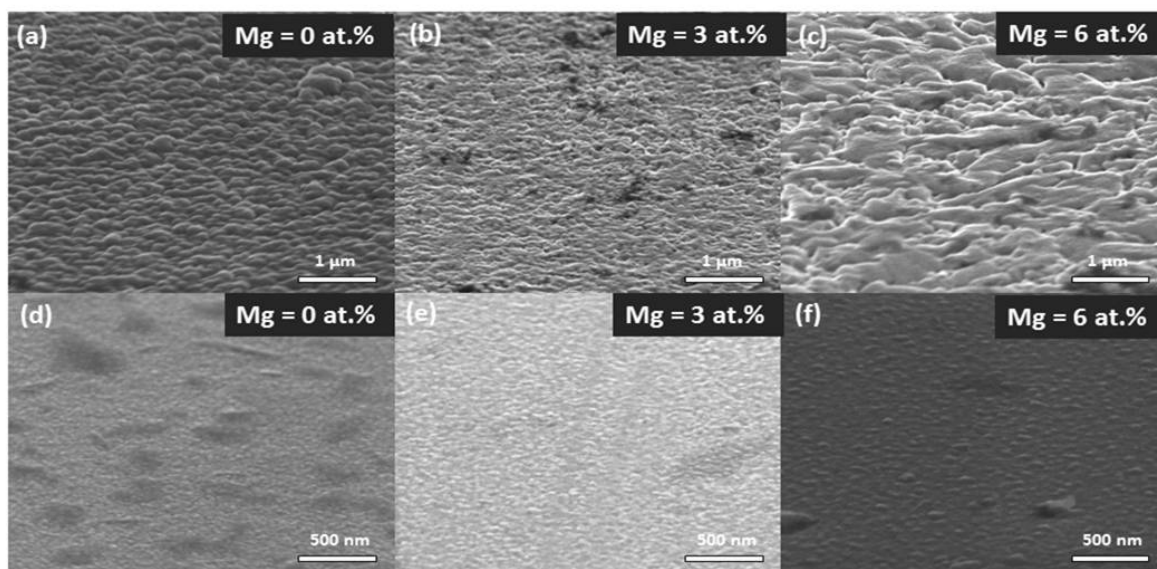
2.5 cm × 4 mm. Η θερμοκρασία εναπόθεσης/υποστρώματος ήταν σταθερή στους 400 °C για όλες τις εναποθέσεις, ώστε να επιτευχθεί καλή κρυσταλλικότητα για τα προκύπτοντα φιλμ. Η RF ισχύς που εφαρμόστηκε στον στόχο του βαναδίου ήταν πάντα 140 W, ενώ στον στόχο μαγνησίου κυμάνθηκε μεταξύ 5-20 W. Η ροή του οξυγόνου ήταν χαμηλή, της τάξης του 2 %, ώστε να επιτευχθεί η *in situ* κατάσταση οξειδωσης του βαναδίου. Το πάχος για όλα τα φιλμ που προέκυψαν μετρήθηκε μέσω επιφανειακής προφίλομετρίας (Veeco Dektak 150 stylus profiler) και βρέθηκε ίσο με 70 ± 5 nm. Η ατομική at. % συγκέντρωση της πρόσμιξης Mg μετρήθηκε μέσω EDS και υπολογίστηκε ως εξής : Mg/Mg+V. Επιλέξαμε να μελετήσουμε 2 συγκεντρώσεις Μαγνησίου και να συγκρίνουμε με το καθαρό υλικό, τις περίπου 3 και 6 at. %.

Αρχικά έγινε μελέτη των δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των εναποτιθέμενων δειγμάτων πάνω σε ZnO/glass και SnO<sub>2</sub>/glass. Στο Σχήμα 3.17 παρουσιάζονται οι εικόνες XRD του καθαρού VO<sub>2</sub> και των 3 και 6 at. % Mg-doped VO<sub>2</sub> φιλμ. Όλα τα υμένια έχουν πολυκρυσταλλική δομή VO<sub>2</sub>, χωρίς να φαίνεται κάποια άλλη φάση οξειδίου του βαναδίου. Οι κορυφές που επισημαίνονται αντιστοιχούν στην μονοκλινή κατάσταση του VO<sub>2</sub>, με την εντονότερη κορυφή στην θέση 2θ = 27.9° που δείχνει τον προτιμηταίο προσανατολισμό των υμενίων ως προς το επίπεδο (011). Οι υπόλοιπες κορυφές που εμφανίζονται (επισημαίνονται με αστερίσκο) αντιστοιχούν στα υποστρώματα πάνω στα οποία έγινε η εναπόθεση. Δεν παρουσιάζεται κάποια έντονη δομική αλλαγή λόγω της παρουσίας της πρόσμιξης Mg, λόγω της χαμηλής του περιεκτικότητας. Μια πολύ μικρή μετατόπιση της (011) προς μεγαλύτερες γωνίες διαφαίνεται (από 27.92 ° πάει στις 28.05°), η οποία μπορεί να αποδοθεί στην μικρή παραμόρφωση του πλέγματος του VO<sub>2</sub> λόγω του Mg.



Σχήμα 3.17: Διαγράμματα XRD του καθαρού και των Mg-doped VO<sub>2</sub> thin υμενίων πάνω σε υπόστρωμα (a) ZnO και (b) SnO<sub>2</sub>.

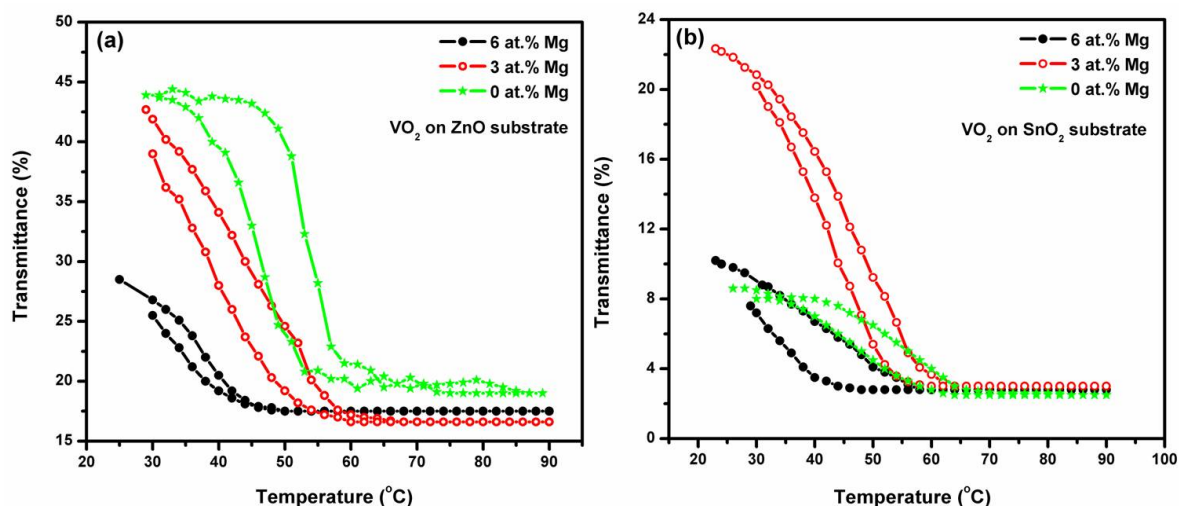
Όταν εισάγεται Mg στο πλέγμα του VO<sub>2</sub>, αυτό αντικαθιστά ένα άτομο V, κατά την επικρατούσα άποψη. Η μοναδιαία κυψελίδα του VO<sub>2</sub> στην φάση M1 αποτελείται από 4 άτομα V και 8 άτομα O [46]. Λόγω της διαφοράς σθένους μεταξύ V και Mg, δημιουργούνται κενές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies) γύρω από τις θέσεις που βρίσκονται τα άτομα Mg και έτσι η μετάβαση του υλικού γίνεται πιο εύκολα, όπως είναι γνωστό από την βιβλιογραφία [47]. Οι κενές θέσεις οξυγόνου παραμορφώνουν ελαφρά το πλέγμα του VO<sub>2</sub> και προκαλούν μια μετατόπιση στις κορυφές των διαγραμμάτων XRD κατά 0.13° περίπου. Επιλέγοντας την πιο ισχυρή κορυφή (011), υπολογίστηκε το μέγεθος κρυσταλλίτη για κάθε φιλμ, μέσω του νόμου του Scherrer και παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.4.



Σχήμα 3.18: Εικόνες SEM (υπό κλίση 60°) για διαφορετικά ποσοστά Mg στε υμένια VO<sub>2</sub> που έχουν εναποτεθεί σε (a), (b), (c) SnO<sub>2</sub> και (d), (e), (f) ZnO υπόστρωμα.

Μορφολογικές πληροφορίες για τα δείγματα πάρθηκαν μέσω εικόνων FESEM. Στο Σχήμα 3.18 φαίνονται οι επιφάνειες των δειγμάτων υπό κλίση 60 μοιρών για να διακρίνονται καλύτερα τα χαρακτηριστικά τους. Η εισαγωγή των ατόμων μαγνησίου έχει ισχυρή επίπτωση στην επιφανειακή μορφολογία των υμενίων, η οποία φαίνεται ότι εξαρτάται εντονότερα από το υπόστρωμα. Καθώς αυξάνεται το ποσοστό του μαγνησίου στο πλέγμα του VO<sub>2</sub>, αυτό επιφέρει αποπροσανατολισμό των κόκκων, οι οποίοι γίνονται μικρότεροι για το 3 at. % ποσοστό Mg, ενώ για την περίπτωση του 6 at. % ποσοστού Mg φαίνεται να τείνουν να συσσωματωθούν και να αυξάνουν το μέγεθός τους. Αυτή η μη-μονοτονικότητα της εξέλιξης της επιφανειακής τοπολογίας συνάδει με την παρόμοια συμπεριφορά του μεγέθους κρυσταλλίτη, όπως αυτός υπολογίστηκε προηγουμένως. Η επιφάνεια των φιλμ για το υπόστρωμα ZnO είναι πολύ ομαλή με μικρή τραχύτητα και οι κόκκοι είναι μικροί σε μέγεθος. Αντίθετα για το SnO<sub>2</sub> ως υπόστρωμα η επιφάνεια έχει αισθητά μεγαλύτερη τραχύτητα και οι κόκκοι είναι πιο μεγάλοι.

Η θερμοχρωμική απόδοση των Mg-doped υμενίων ως προς την θερμοκρασία μετάβασης, χαρακτηρίστηκε μέσω βρόχων διαπερατότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, καθώς και θερμοκρασιακά εξαρτημένες μετρήσεις micro-Raman. Όλα τα φιλμ με προσμίξεις μαγνησίου παρουσίασαν την αναμενόμενη θερμοχρωμική συμπεριφορά. Στο Σχήμα 3.19 παρουσιάζονται για το καθαρό, το 3 και το 6 at. % Mg-doped VO<sub>2</sub>, δεδομένα διαπερατότητας που λήφθηκαν αυξάνοντας και μειώνοντας την θερμοκρασία με σταθερό ρυθμό 2 °C/min στα λ = 2000 nm. Από τις καμπύλες υστέρησης, μπορούμε να υπολογίσουμε την θερμοκρασία μετάβασης T<sub>c</sub> και την θερμική υστέρηση, ως το πλάτος μεταξύ του κλάδου θέρμανσης και του κλάδου ψύξης.



Σχήμα 3.19: Καμπύλες υστέρησης διαπερατότητας για το καθαρό και με ποσμίξεις Mg υμένια πάνω σε (a) ZnO και (b) SnO<sub>2</sub> υποστρώματα.

Η μέση θερμοκρασία μετάβασης για το δείγμα με 3 at. % συγκέντρωση Mg υπολογίστηκε και για τα δύο υποστρώματα  $42 \pm 1.5$  °C. Αντίστοιχα για το δείγμα με 6 at. % συγκέντρωση Mg, η  $T_c$  βρέθηκε να είναι  $35 \pm 0.7$  °C. Η τιμή αυτή είναι η χαμηλότερη που έχει καταγραφεί μέχρι στιγμής στην βιβλιογραφία για ένα φιλμ VO<sub>2</sub> με πρόσμιξη Mg [48, 49]. Η θερμοκρασία μετάβασης για το καθαρό VO<sub>2</sub> φιλμ μετρήθηκε να είναι  $50 \pm 1$  °C. Είναι καλά τεκμηριωμένο ότι καθώς το ποσοστό της πρόσμιξης μαγνησίου αυξάνεται, η  $T_c$  μειώνεται 2-3 K ανά at. % Mg [47, 49]. Αυτό το είδος της μείωσης οφείλεται κυρίως στο σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου (oxygen vacancies). Ως εκ τούτου, στην περίπτωση μας όπου το καθαρό φιλμ παρουσιάζει εκ κατασκευής μειωμένη  $T_c$ , λόγω των μορφολογικών αλλαγών που επιβάλλει το υπόστρωμα, του πάχους του φιλμ, των εσωτερικών τάσεων και των κενών θέσεων οξυγόνου [50], συμπεραίνουμε ότι η παρουσία των ατόμων της πρόσμιξης συμβάλει σε περαιτέρω μείωση της αρχικής θερμοκρασίας μετάβασης. Έτσι συνδυάζοντας διαφορετικού είδους ατέλειες, μπορούμε να μειώσουμε/προσαρμόσουμε την θερμοκρασία μετάβασης σε επιθυμητές τιμές.

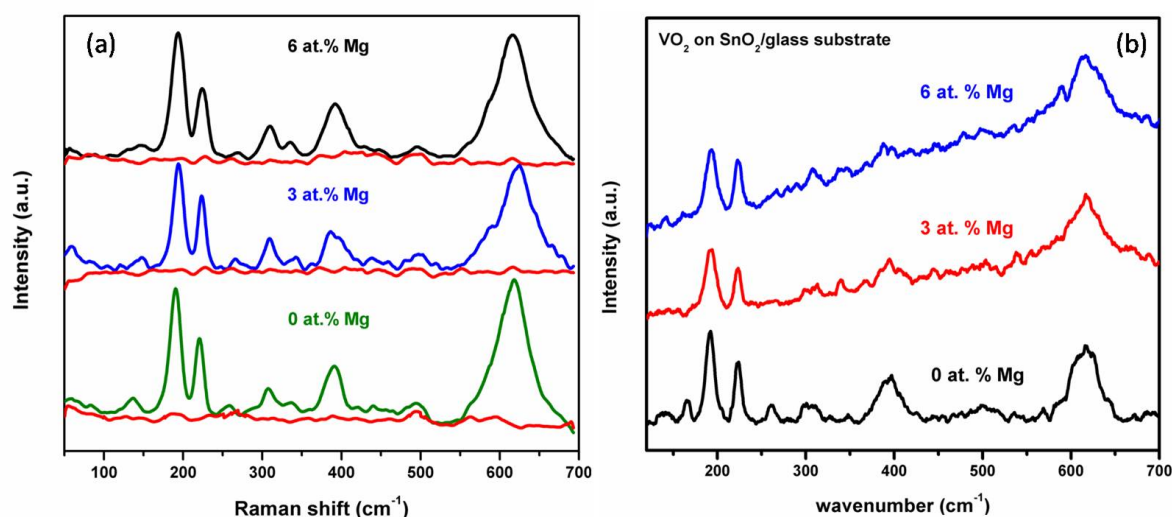
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.19 η μετάβαση MIT όλων των δειγμάτων παρουσιάζει υστέρηση. Το πλάτος της υστέρησης παρουσιάζει εξάρτηση από την μορφολογία των υμενίων και των υποστρωμάτων. Στον Πίνακα 3.4 βρίσκονται οι τιμές της διαπερατότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως αυτές μετρήθηκαν. Είναι εμφανές από τα δεδομένα που εξάχθηκαν από τους βρόχους υστέρησης της διαπερατότητας ότι αυξάνοντας το ποσοστό Mg στο πλέγμα του VO<sub>2</sub>, το NIR switching στα 2000 nm ενισχύεται σημαντικά, για την περίπτωση του SnO<sub>2</sub> υποστρώματος, φτάνοντας σε μέγιστο για την περίπτωση του 3 at. % συγκέντρωση Mg. Για την περίπτωση του ZnO παρουσιάζει συγκρίσιμες τιμές για το καθαρό και το 3 at. % Mg δείγμα. Με την περαιτέρω αύξηση του Mg, η διαμόρφωση στο IR μειώνεται, όπως ήταν αναμενόμενο [47, 49].

### 3.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πίνακας 3.4: Δομικά και Θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά των υμενίων.

| Mg content (at. %)          | Crystallite size (nm) | T <sub>c</sub> (°C) | Hysteresis width (°C) | ΔΓ (%) (λ = 2000 nm) |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| 0 (ZnO/glass)               | 9.6                   | 49.6                | 7.7                   | 25.4                 |
| 0 (SnO <sub>2</sub> /glass) | 10.6                  | 50.7                | 7.8                   | 6.5                  |
| 3 (ZnO/glass)               | 8.5                   | 40.7                | 6.4                   | 26.1                 |
| 3 (SnO <sub>2</sub> /glass) | 9.4                   | 43.5                | 4.3                   | 19.4                 |
| 6 (ZnO/glass)               | 11.1                  | 34.4                | 3.5                   | 11                   |
| 6 (SnO <sub>2</sub> /glass) | 11                    | 35.8                | 8.2                   | 6.1                  |

Την ίδια στιγμή, η εισαγωγή της συγκεκριμένης πρόσμιξης επηρεάζει έντονα το πλάτος υστέρησης, μειώνοντας τις τιμές του σε σύγκριση με το καθαρό VO<sub>2</sub>, για την περίπτωση του ZnO, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.4. Για το SnO<sub>2</sub> υπόστρωμα η τάση αντιστρέφεται. Το φιλμ με το μεγαλύτερο ποσοστό πρόσμιξης φαίνεται να παρουσιάζει μεγαλύτερη υστέρηση. Αφού το Mg μειώνει την θερμοκρασία μετάβασης, μπορούμε να θεωρήσουμε το 3 at. % Mg ως το βέλτιστο ποσοστό μαγνησίου ώστε να ενισχυθούν οι θερμοχρωμικές ιδιότητες του VO<sub>2</sub>, όσο αναφορά την IR διαμόρφωση και το πλάτος υστέρησης της μετάβασης, σε συνδιασμό με μειωμένη θερμοκρασία μετάβασης.



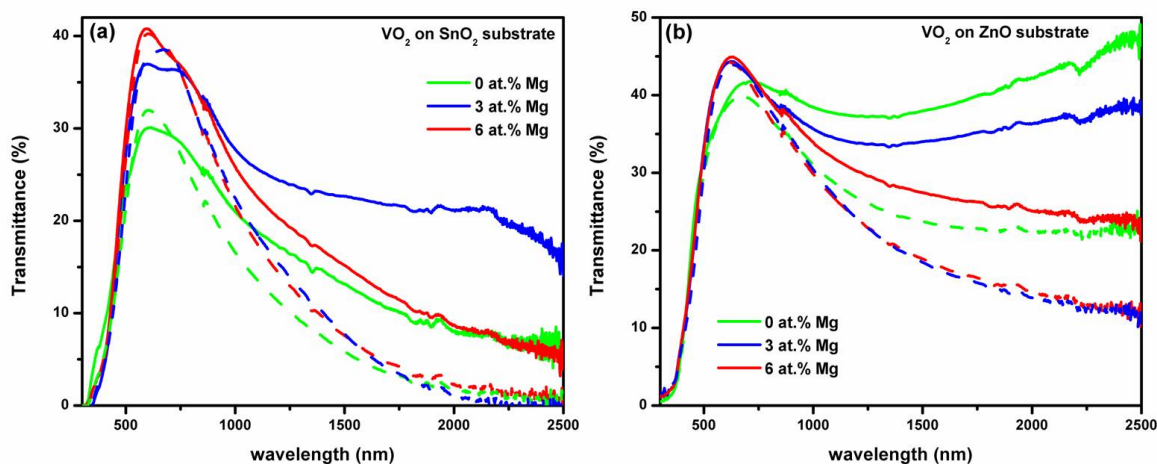
Σχήμα 3.20: Φάσματα Raman του καθαρού και των Mg-doped VO<sub>2</sub> υμενίων, πάνω σε ZnO/glass (αριστερά), σε θερμοκρασία δωματίου και στους 70 °C (featureless κόκκινη γραμμή) και πάνω σε SnO<sub>2</sub>/glass (δεξιά).

Μετρήσεις micro-Raman ως συνάρτηση της θερμοκρασίας διεξήχθησαν για να εξετάσουμε την θερμοχρωμική μετάβαση και τις δομικές αλλαγές των Mg-doped VO<sub>2</sub> λεπτών υμενίων. Το φάσμα Raman του κάθε φιλμ σε θερμοκρασία δωματίου και στους 70 °C, παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.20 και για τα 2 υποστρώματα. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις για την M1 ημιαγώγιμη κατάσταση του VO<sub>2</sub>, μπορούν να παρατηρηθούν στα φάσματα στην θερμοκρασία δωματίου. Οι κορυφές που βρίσκονται στις θέσεις 194, 223, 391, 492, και 618 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν στην Ag symmetry mode, ενώ οι κορυφές 262 και 307 αντιστοιχούν στην Bg [51, 52]. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι κορυφές μειώνονται σε ένταση, μέχρι που εξαφανίζονται εντελώς (κόκκινες γραμμές στο Σχήμα 3.20). Αυτό είναι μια άμεση ένδειξη ότι το φιλμ βρίσκεται στην μεταλλική τετραγωνική του φάση. Τα φάσματα Raman για το υπόστρωμα του SnO<sub>2</sub> έχουν την ίδια συμπεριφορά, αλλά με μικρότερες εντάσεις και λόγω S/N, καθώς και υπόβαθρο που αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού της πρόσμιξης, λόγω της μεγαλύτερης



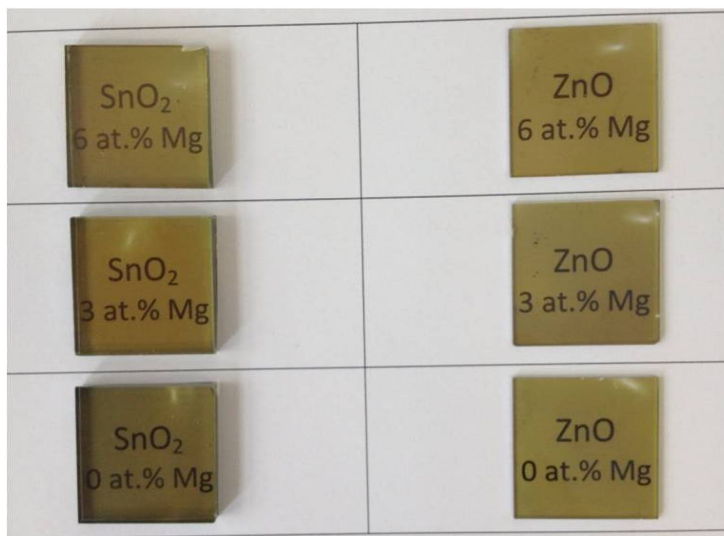
επιφανειακής τραχύτητας των συγκεκριμένων δειγμάτων.

Στην συνέχεια έγιναν μετρήσεις διαπερατότητας για την μελέτη της θερμοχρωμικής απόδοσης των φιλμ. Οι μετρήσεις έγιναν στο εύρος 250 με 2500 nm και σε 2 θερμοκρασίες, σε θερμοκρασία δωματίου ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) και σε θερμοκρασία υψηλότερη από την  $T_c$  ( $90\text{ }^\circ\text{C}$ ), ώστε να παρατηρήσουμε το οπτικό switching στην περιοχή του υπέρυθρου. Στο Σχήμα 3.21(a,b) παρουσιάζονται τα δεδομένα διαπερατότητας της ημιαγώγιμης και μεταλλικής φάσης των τριών δειγμάτων που έχουν εναποτεθεί σε διαφορετικό υπόστρωμα. Η ημιαγώγιμη κατάσταση παρουσιάζει υψηλή διαπερατότητα στο NIR, ενώ η μεταλλική κατάσταση έχει διαπερατότητα που μειώνεται μονότονα στην NIR περιοχή.



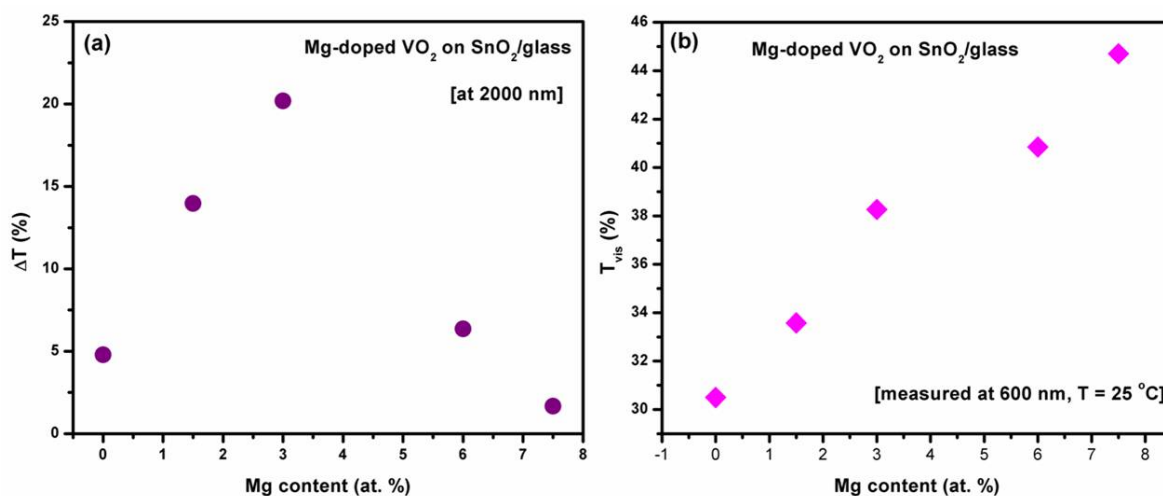
Σχήμα 3.21: Καμπύλες UV-Vis-NIR διαπερατότητας των ντοπαρισμένων και του καθαρού υμενίου μετρούμενες σε θερμοκρασία  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (συνεχής γραμμή) και  $90\text{ }^\circ\text{C}$  (διακεκομένη γραμμή) πάνω σε υποστρώματα (a)  $\text{SnO}_2$  και (b)  $\text{ZnO}$ .

Συγκρίνοντας την διαπερατότητα του καθαρού και των Mg-doped δειγμάτων, για την περίπτωση του  $\text{SnO}_2$  υποστρώματος (Σχήμα 3.21(a)), καταγράφεται ενίσχυση της διαπερατότητας στο ορατό (luminous transmittance) καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του Mg. Ταυτόχρονα δημιουργείται ένα red shift του μήκους κύματος της κορυφής της διαπερατότητας. Η ενίσχυση της οπτικής απόδοσης είναι γνωστό ότι σχετίζεται με διεύρυνση του οπτικού χάσματος και μείωση της φασματικής απορρόφησης στο εύρος του ορατού [53]. Φωτογραφίες των δειγμάτων φαίνονται παρακάτω στο Σχήμα 3.22, όπου βελτίωση στην διαπερατότητα του ορατού είναι ήδη διακριτή για την περίπτωση του  $\text{ZnO}$  υποστρώματος.



Σχήμα 3.22: Φωτογραφίες των δειγμάτων, όπου η βελτίωση στην διαπερατότητα του ορατού είναι ήδη διακριτή για την περίπτωση του ZnO υποστρώματος.

Η αύξηση της μέγιστης διαπερατότητας στο ορατό δεν είναι τόσο διακριτή για την περίπτωση των υμενίων που αναπτύχθηκαν πάνω σε υπόστρωμα ZnO (Σχήμα 3.21(b), ίσως λόγω της μικρής επιφανειακής τραχύτητας των υμενίων. Είναι επίσης ξεκάθαρο ότι τα υμένια πάνω σε ZnO έχουν πάντα ενισχυμένη οπτική διαπερατότητα σε σχέση με το SnO<sub>2</sub> υπόστρωμα. Η διαμόρφωση στο NIR είναι βελτιωμένη για το φιλμ με 3 at. % Mg σε σχέση με το καθαρό φιλμ. Αυξάνοντας παραπάνω το ποσοστό του Mg, το θερμοχρωμικό switching μειώνεται όπως ήταν αναμενόμενο. Παρά την μάλλον χαμηλή διαπερατότητα στο IR του καθαρού VO<sub>2</sub> φιλμ σε συνδιασμό με το SnO<sub>2</sub> υπόστρωμα, η πρόσμιξη μαγνησίου καταφέρνει να αποκαταστήσει αρκετά υψηλή διαπερατότητα σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ ταυτόχρονα μειώνει την θερμοκρασία μετάβασης και διατηρεί σε υψηλές τιμές την μεταβολή της διαπερατότητας ( $\Delta T$  %) μεταξύ θερμοκρασίας δωματίου και υψηλότερης από αυτή. Στο επόμενο Σχήμα 3.23 παρουσιάζεται η διαμόρφωση στα 2000 nm, για την περίπτωση του υποστρώματος SnO<sub>2</sub>, για διαφορετικά ποσοστά μαγνησίου, καθώς και η μεταβολή της διαπερατότητας στο ορατό ως συνάρτηση του ποσοστού του μαγνησίου.



Σχήμα 3.23: (a) Διαφορά διαπερατότητας  $\Delta T$  % πριν και μετά την μετάβαση, σε  $\lambda = 2000$  nm, και (b) Οπτική διαπερατότητα στα 600 nm, ως συνάρτηση του διαφορετικού ποσοστού Mg για την περίπτωση του SnO<sub>2</sub> υποστρώματος.

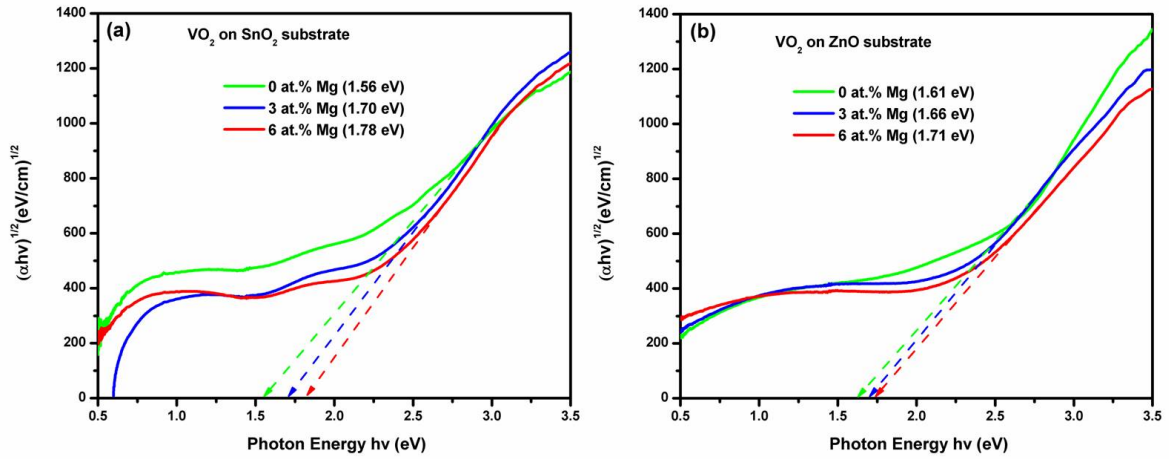
Τα φιλμ χαρακτηρίστηκαν επίσης ως προς την ολοκληρωμένη, ως προς το μήκος κύματος, luminous και solar διαπερατότητα, χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 2.5 (Κεφάλαιο 2) και ως προς την απόδοση ηλιακής διαμόρφωσης,  $T_{sol}$ . Οι φασματικές περιοχές που χρησιμοποιήθηκαν για τις αξιολογήσεις είναι 360 - 750 nm και 280 - 2500 nm για τις  $T_{lum}$  και  $T_{sol}$ , αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών συνοψίζονται στον Πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5: Οπτικά χαρακτηριστικά του καθαρού και των ντοπαρισμένων με Mg υμενίων VO<sub>2</sub>.

| Mg content (at. %)          | $T_{lum}$ (%) |       | $\Delta T_{lum}$ (%) | $T_{sol}$ (%) |       | $\Delta T_{sol}$ (%) |
|-----------------------------|---------------|-------|----------------------|---------------|-------|----------------------|
|                             | 25 °C         | 90 °C |                      | 25 °C         | 90 °C |                      |
| 0 (ZnO/glass)               | 36.20         | 35.38 | 0.82                 | 35.08         | 30.05 | 5.03                 |
| 0 (SnO <sub>2</sub> /glass) | 27.72         | 27.62 | 0.10                 | 21.60         | 20.56 | 1.04                 |
| 3 (ZnO/glass)               | 40.57         | 39.22 | 1.35                 | 34.70         | 30.24 | 4.46                 |
| 3 (SnO <sub>2</sub> /glass) | 34.1          | 33.30 | 0.80                 | 27.59         | 23.73 | 3.86                 |
| 6 (ZnO/glass)               | 40.63         | 40.03 | 0.60                 | 33.27         | 30.42 | 2.85                 |
| 6 (SnO <sub>2</sub> /glass) | 37.47         | 36.14 | 1.33                 | 27.17         | 24.52 | 2.65                 |

Οι αναφερόμενες τιμές της  $T_{lum}$  δείχνουν μια αυξητική τάση, καθώς αυξάνεται το ποσοστό του μαγνησίου, όπως έχει παρατηρηθεί και αλλού [54]. Τα υμενία που αναπτύχθηκαν πάνω σε υποστρώματα ZnO παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές σε σχέση με τα υμενία πάνω σε υποστρώματα SnO<sub>2</sub>. Η ενίσχυση της διαπερατότητας στο ορατό και η μετατόπιση είναι πολύ πιο έντονη για την περίπτωση του υποστρώματος SnO<sub>2</sub>. Σχετικά με το υπόστρωμα ZnO, η  $T_{lum}$  αυξάνεται μεταξύ του καθαρού και των ντοπαρισμένων φιλμ, αν και φαίνεται πως η αύξηση της συγκέντρωσης της πρόσμιξης δεν επηρεάζει την περαιτέρω αύξηση της διαπερατότητας. Επιπλέον, το μαγνήσιο ως πρόσμιξη επηρεάζει άμεσα τις τιμές της  $T_{sol}$ , ενισχύοντάς τες, όσον αφορά το υπόστρωμα SnO<sub>2</sub>. Η απόδοση ηλιακής διαμόρφωσης  $T_{sol}$  μεταξύ του καθαρού και του φιλμ με 3 at. % πρόσμιξη Mg, παρουσιάζει σημαντική βελτίωση, όσον αφορά το υπόστρωμα SnO<sub>2</sub>, η οποία μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στην πρόσμιξη μαγνησίου, ενώ για το υπόστρωμα ZnO διατηρεί σχεδόν την ίδια τιμή. Το φιλμ με 6 at. % πρόσμιξη Mg παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές  $T_{sol}$ . Είναι γνωστό ότι οι  $T_{lum}$  και  $T_{sol}$  παρουσιάζουν αντίθετες συμπεριφορές ως προς την αύξηση της πρόσμιξης μαγνησίου. Τα καθαρά φιλμ έχουν καλύτερη διαμόρφωση ηλιακής διαπερατότητας σε σχέση με τα ντοπαρισμένα [54, 55], αλλά φαίνεται επίσης να εξαρτάται από δομικές ατέλειες και μορφολογικές αλλαγές [47]. Σε γενικές γραμμές, τα φιλμ που αναπτύχθηκαν σε υπόστρωμα ZnO κατέχουν βελτιωμένα χαρακτηριστικά όσον αφορά την θερμοχρωμική τους απόδοση και τις οπτικές τους ιδιότητες. Αξίζει να σημειωθεί ότι και για τα 2 υποστρώματα, η ακμή απορρόφησης παρουσιάζει ένα blue shift καθώς αυξάνεται η ποσότητα του Mg, υποδεικνύοντας διεύρυνση του οπτικού χάσματος. Επιπλέον, η πρόσμιξη μαγνησίου ενισχύει κάποια από τα εγγενή χαρακτηριστικά των υμενίων VO<sub>2</sub>, εισάγοντας ατέλειες που μειώνουν την θερμοκρασία μετάβασης και διευρύνοντας το οπτικό χάσμα, που επηρεάζει με τη σειρά του την διαπερατότητα στο ορατό.

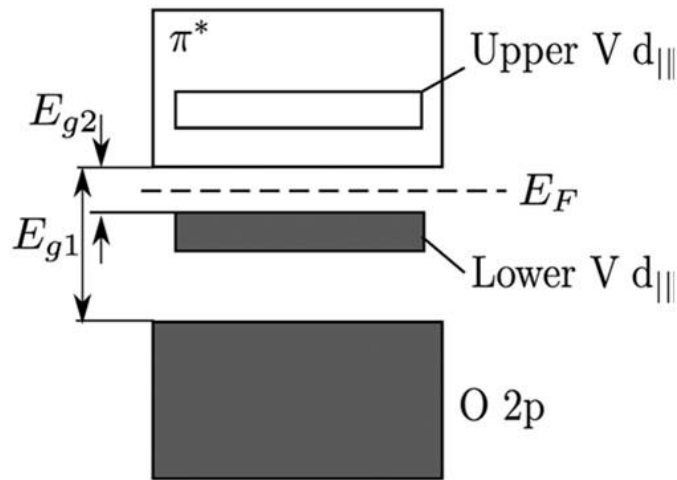
Πιο συγκεκριμένα, η ενίσχυση της  $T_{lum}$  σχετίζεται με διεύρυνση του χάσματος που συμβαίνει σταδιακά με την εισαγωγή του μαγνησίου. Η συσχέτιση αυτή προκύπτει σαν αποτέλεσμα παραπάνω ανάλυσης των οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων. Στη συνέχεια, θα προχωρήσουμε στην εκτίμηση του χάσματος του καθαρού και των ντοπαρισμένων υμενίων, χρησιμοποιώντας τα οπτικά δεδομένα και υπολογίζοντας τον συντελεστή απορρόφησης ( $\alpha$ ) ως συνάρτηση της ενέργειας. Για τον υπολογισμό υποθέσαμε έμμεσα επιτρεπόμενες οπτικές μεταβάσεις. Οι μετρούμενες τιμές παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.24(a,b) και για τα 2 υποστρώματα.



Σχήμα 3.24: Συντελεστής απορρόφησης ως συνάρτηση της ενέργειας για φιλμ VO<sub>2</sub> με διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης Mg σε υποστρώματα (a) SnO<sub>2</sub> και (b) ZnO, που υποδεικνύουν το ενεργειακό χάσμα των υλικών.

Το οπτικό χάσμα του VO<sub>2</sub> περιλαμβάνει ένα μεγάλο  $E_{g1}$  με τιμή περίπου από τα 1.6 μέχρι τα 2.0 eV, που σχετίζεται με την luminous διαπερατότητα και ένα μικρό  $E_{g2}$  στα 0.5 eV, που σχετίζεται με την θερμοκρασία μετάβασης [6, 47, 49]. Καθώς αυξάνεται το ποσοστό του μαγνησίου, το οπτικό χάσμα διευρύνεται και το  $E_{g1}$  μετακινείται προς υψηλότερες ενέργειες. Η διαφορά είναι πιο έντονη για την περίπτωση των υμενίων που έχουν εναποτεθεί σε υπόστρωμα SnO<sub>2</sub> (Σχήμα 3.24(a)), σε συμφωνία με τις μετρήσεις διαπερατότητας που παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 3.21. Το  $E_{g1}$  έχει αρχική τιμή, για την περίπτωση του καθαρού φιλμ, την τιμή 1.56 eV και καταλήγει στην τιμή 1.78 eV για το φιλμ με το περισσότερο μαγνήσιο, παρουσιάζοντας μια ταυτόχρονη ενίσχυση της  $T_{lum}$ . Για τα φιλμ στο υπόστρωμα ZnO (Σχήμα 3.24(b)) η διεύρυνση του χάσματος δεν είναι τόσο έντονη, γι' αυτό και η διαφορά στις τιμές της  $T_{lum}$  είναι μικρότερη. Η διεύρυνση του χάσματος μπορεί να συσχετιστεί επίσης με το παρατηρούμενο blue shift της ακμής απορρόφησης που φαίνεται στα δεδομένα της διαπερατότητας.

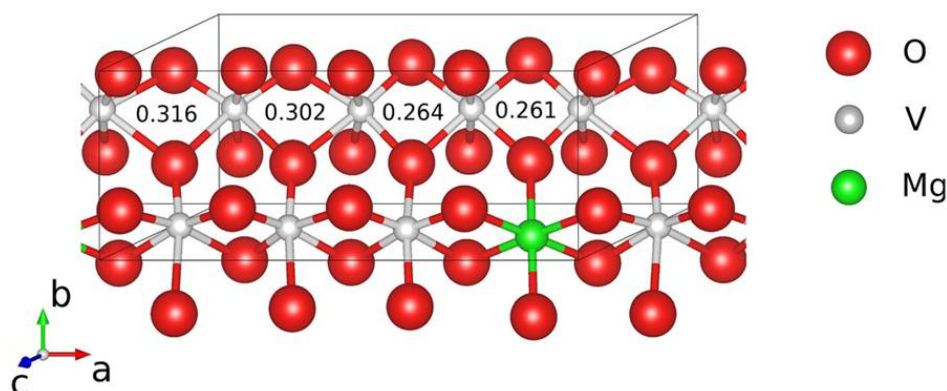
**- Θεωρητική συζήτηση για το Mg-doped VO<sub>2</sub>:** Ας δούμε αρχικά πως διαμορφώνονται τα 2 οπτικά χάσματα για την περίπτωση του διοξειδίου του βαναδίου, βλέποντας την ηλεκτρονιακή δομή τους στο Σχήμα 3.25.



Σχήμα 3.25: Το band structure του VO<sub>2</sub> για την ημιαγώγιμη κατάσταση [6].

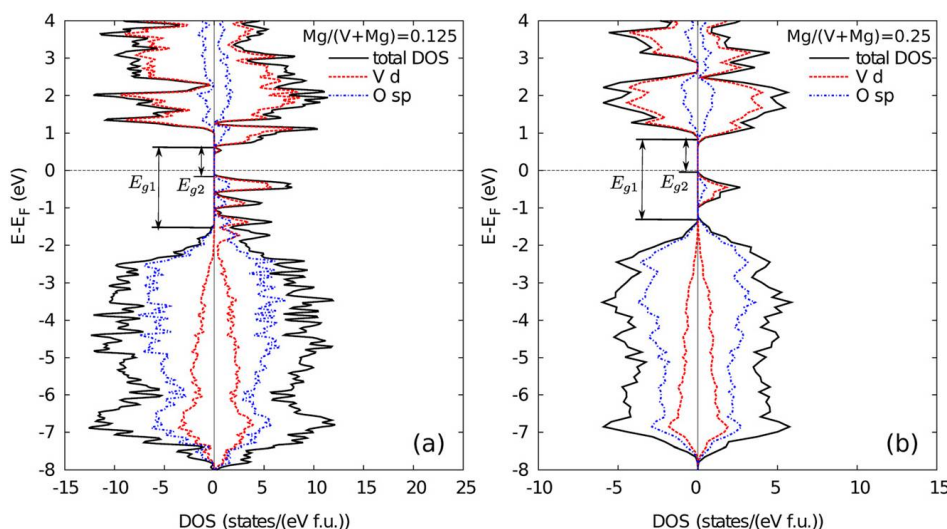
Το πεδίο του κρυστάλλου σπάει όπως έχουμε πει την V 3d  $t_{2g}$  σε  $d_{||}$  και  $\pi^*$  και ο επιπλέον διμερισμός των ατόμων V, σπάει το  $d_{||}$  σε lower V  $d_{||}$  και upper V  $d_{||}$ . Το lower V  $d_{||}$  είναι πλήρως κατειλημμένο, ενώ το  $\pi^*$  είναι άδειο. Όπως βλέπουμε και στο σχήμα το  $E_{g1}$  είναι το χάσμα μεταξύ O 2p και  $\pi^*$ , ενώ το  $E_{g2}$  είναι το χάσμα μεταξύ του lower V  $d_{||}$  και του  $\pi^*$ . Οι τιμές που υπολογίζει η θεωρία για το καθαρό VO<sub>2</sub> είναι  $E_{g1} = 1.67$  eV και  $E_{g2} = 0.5$  eV.

Σύμφωνα με τους Hu et al. [56], η μοναδιαία κυψελίδα του καθαρού VO<sub>2</sub> στην M1 κατάσταση αποτελείται από 4 άτομα V και 8 άτομα O. Για να προσομοιώσουμε 25 % συγκέντρωση πρόσμιξης στην κυψελίδα θα πρέπει να αντικαταστήσουμε ένα άτομο V με ένα άτομο Mg, ενώ για ποσοστό 12.5 % πρέπει να θεωρήσουμε μια κυψελίδα ενός  $2 \times 1 \times 1$  υπερπλέγματος, όπου ένα άτομο V αντικαθίσταται από ένα άτομο Mg (Σχήμα 3.26).



Σχήμα 3.26: Δομή του Mg-doped VO<sub>2</sub> με ποσοστό μαγνησίου 12.5 % [56].

Μέσω DFT υπολογισμών οι Hu et al. [56] θεώρησαν πως η επίδραση της συσχέτισης ηλεκτρονίων στο VO<sub>2</sub> είναι μειωμένη λόγω της εισαγωγής της πρόσμιξης μαγνησίου. Συγκεκριμένα, η αντικατάσταση κάποιων ατόμων βαναδίου, από άτομα μαγνησίου επηρεάζει την δομή και οδηγεί σε αναδιάταξη των ιονικών θέσεων, ιδίων εκείνων των V. Από τους υπολογισμούς τους προέκυψε ότι οι εναλλασόμενες V — V αποστάσεις (0.315 και 0.252 nm, κλπ.) για το καθαρό VO<sub>2</sub> κατά μήκος της αλυσίδας των V στην a κατεύθυνση (rutile c-άξονας), μεταβάλλεται για 12.5 % ποσοστό μαγνησίου και χωρίζεται πλέον σε εναλλασόμενα ζευγάρια (0.316 και 0.302 nm, 0.264 και 0.261 nm, κλπ.). Για 25 % οι αποστάσεις μεταξύ των V — V γίνονται 0.302 και 0.290 nm.

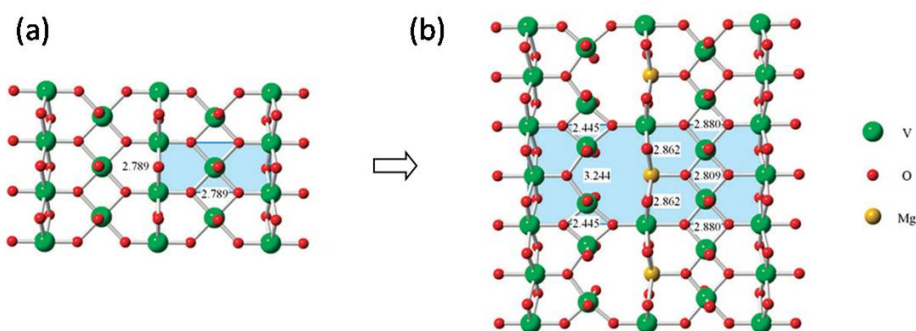


Σχήμα 3.27: Ολική και μερική πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για Mg-doped VO<sub>2</sub> υμμένα με ατομικά ποσοστά (a) 0.125 και (b) 0.25 [56].

### 3.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

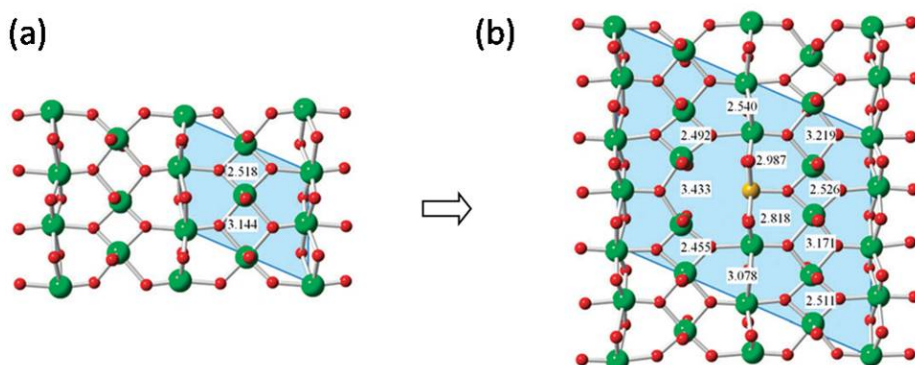
Μέσω DOS (density of states) υπολογισμών, τα χάσματα  $E_{g1}$  και  $E_{g2}$  προσδιορίστηκαν, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.27. Συγκεκριμένα για 12.5 % υπολογίστηκαν τιμές  $E_{g1} = 2.07$  eV και  $E_{g2} = 0.72$  eV, ενώ για 25 % μαγνήσιο τιμές  $E_{g1} = 2.12$  eV και  $E_{g2} = 1.01$  eV. Οι υπολογισμοί των ενεργειακών ζωνών έδωσαν σαφείς ενδείξεις έμμεσων χασμάτων για την περίπτωση του καθαρού διοξειδίου και του 25 % μαγνησίου.

Οι Zhou et al. [47] μέσω DFT υπολογισμών, έδειξαν πως για ποσοστό 6.25 % μαγνήσιο, ένα άτομο Mg αντικαθιστά ένα από 16 άτομα V. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο όγκος της κυψελίδας να αυξάνεται και οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων γύρω από το άτομο Mg να αλλάζουν αρκετά. Στο καθαρό υλικό στην R-φάση (Σχήμα 3.28) οι αποστάσεις μεταξύ V — V υπολογίστηκαν ως 0.2789 nm. Η αντικατάσταση ενός τετρασθενούς ατόμου  $V^{4+}$  από ένα δισθενές άτομο  $Mg^{2+}$  οδηγεί στην δημιουργία μιας κενής θέσης οξυγόνου στο πλέγμα του  $VO_2$ , η οποία προκαλεί γεωμετρικές αλλαγές. Οι αποστάσεις μεταξύ των V — V γίνονται 0.2445 και 0.3244 nm κοντά σε μια κενή θέση οξυγόνου, ενώ κοντά σε ένα άτομο Mg γίνονται 0.2880 και 0.2809 nm. Η παρουσία δηλαδή του μαγνησίου μέσα στο πλέγμα του διοξειδίου του βαναδίου προκαλεί σύζευξη μεταξύ των ατόμων του βαναδίου, ένα φαινόμενο το οποίο παρατηρείται στην M1-φάση και το οποίο μπορεί να προκαλέσει μείωση στην θερμοκρασία μετάβασης.



Σχήμα 3.28: Γεωμετρίες στην μεταλλική κατάσταση του καθαρού  $VO_2$  (αριστερά) και του Mg-doped  $VO_2$  (δεξιά) [47].

Όσον αφορά τώρα την M1-φάση του  $VO_2$  (Σχήμα 3.29), οι εναλλάξ 0.2518 (μικρή) και 0.3144 (μεγάλη) nm αποστάσεις μεταξύ των ζευγαριών V — V στο καθαρό υλικό, μεταβάλλονται λόγω της εισαγωγής κενών θέσεων οξυγόνων στην περιοχή που εισέρχεται το άτομο Mg και αντικαθιστά ένα άτομο V. Στην γειτονική περιοχή της κενής θέσης οξυγόνου η αρχική μεγάλη απόσταση αυξάνεται στα 0.3433 nm και η μικρή μειώνεται στα 0.2445 nm. Στη γειτονική περιοχή του ατόμου Mg, η αρχική μεγάλη απόσταση αυξάνεται στα 0.3219 nm και η μικρή μειώνεται στα 0.2511 nm.



Σχήμα 3.29: Γεωμετρίες στην ημιαγώγιμη κατάσταση του καθαρού  $VO_2$  (αριστερά) και του Mg-doped  $VO_2$  (δεξιά) [47].

Όπως είδαμε οι κενές θέσεις οξυγόνου προκαλούν μετατόπιση των γειτονικών V<sup>4+</sup> ατόμων, το οποίο έχει ως συνέπεια την αλλαγή των ενδοατομικών V — V αποστάσεων, προσομοιάζοντας των M1-φάση του διοξειδίου του βαναδίου. Άρα η εισαγωγή του μαγνησίου μειώνει τις δομικές διαφορές μεταξύ των M1-και R-φάσεων και περιορίζει την ανάγκη σε ενέργεια για να κάνει μετάβαση το υλικό μειώνοντας την θερμοκρασία μετάβασης.





# Βιβλιογραφία

- [1] F. J. Morin. “Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature”. Στο: *Physical Review Letters* 3.1 (1959), σ. 34.
- [2] R. Lopez, L. C. Feldman και R. F. Haglund Jr. “Size-Dependent Optical Properties of VO<sub>2</sub> Nanoparticle Arrays”. Στο: *Physical review letters* 93.17 (2004), σ. 177403.
- [3] C. X. Wang και G. W. Yang. “Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale”. Στο: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 49.6 (2005), σσ. 157–202.
- [4] V. Eyert. “The metal-insulator transitions of VO<sub>2</sub>: A band theoretical approach”. Στο: *Annalen der Physik* 11 (2002), σσ. 650–704.
- [5] Y. Wu κ.ά. “Depressed transition temperature of W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>: mechanistic insights from the X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy”. Στο: *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.33 (2014), σσ. 17705–17714.
- [6] J. B. Goodenough και H. Y. Hong. “Structures and a two-band model for the system V<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>”. Στο: *Physical Review B* 8.4 (1973), σ. 1323.
- [7] J. Nag. Διδακτορική διατρ. I. Phys. Inst., Justus-Liebig-Universität Giessen, 2002.
- [8] J. B. Goodenough. “The two components of the crystallographic transition in VO<sub>2</sub>”. Στο: *Journal of Solid State Chemistry* 3.4 (1971), σσ. 490–500.
- [9] A. Cavalleri, M. Rini και W. R. Schoenlein. “Ultra-broadband femtosecond measurements of the photo-induced phase transition in VO<sub>2</sub>: From the mid-IR to the hard X-rays”. Στο: *Journal of the Physical Society of Japan* 75.1 (2006), σ. 011004.
- [10] A. Zylbersztein και N. F. Mott. “Metal-insulator transition in vanadium dioxide”. Στο: *Physical Review B* 11.11 (1975), σ. 4383.
- [11] M. Warwick και R. Binions. “Advances in thermochromic vanadium dioxide films”. Στο: *Journal of Materials Chemistry A* 2.10 (2014), σσ. 3275–3292.
- [12] D. Adler. “Mechanisms for metal-nonmetal transitions in transition-metal oxides and sulfides”. Στο: *Reviews of Modern Physics* 40.4 (1968), σ. 714.
- [13] N. F. Mott. “Metal-insulator transition”. Στο: *Reviews of Modern Physics* 40.4 (1968), σ. 677.
- [14] A. Liebsch, H. Ishida και G. Bihlmayer. “Coulomb correlations and orbital polarization in the metal-insulator transition of VO<sub>2</sub>”. Στο: *Physical Review B* 71.8 (2005), σ. 085109.
- [15] J. Nag. “The solid-solid phase transition in vanadium dioxide thin films: synthesis, physics and application”. Διδακτορική διατρ. Vanderbilt University, 2011.
- [16] D. Paquet και P. Leroux-Hugon. “Electron correlations and electron-lattice interactions in the metal-insulator, ferroelastic transition in VO<sub>2</sub>: A thermodynamical study”. Στο: *Physical Review B* 22.11 (1980), σ. 5284.
- [17] R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz και P. B. Allen. “VO<sub>2</sub>: Peierls or Mott-Hubbard? A view from band theory”. Στο: *Physical review letters* 72.21 (1994), σ. 3389.
- [18] T. M. Rice, H. Launois και J. P. Pouget. “Comment on ”VO<sub>2</sub>: Peierls or Mott-Hubbard? A View from Band Theory””. Στο: *Physical review letters* 73.22 (1994), σ. 3042.
- [19] P. A. Cox. *Transition metal oxides: an introduction to their electronic structure and properties*. Τόμ. 27. Oxford university press, 2010.

- [20] J. Spalek. “Superconductivity mechanisms”. Στο: *Encyclopedia of Modern Physics, edited by RA Meyers and SN Shore* (1992), σσ. 679–716.
- [21] F. Beteille και J. Livage. “Optical switching in VO<sub>2</sub> thin films”. Στο: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13.1-3 (1998), σσ. 915–921.
- [22] P. Jin, S. Nakao και S. Tanemura. “Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing”. Στο: *Thin Solid Films* 324.1 (1998), σσ. 151–158.
- [23] S. Xu κ.ά. “Study on optical and electrical switching properties and phase transition mechanism of Mo<sub>6</sub><sup>+</sup>-doped vanadium dioxide thin films”. Στο: *Journal of materials science* 39.2 (2004), σσ. 489–493.
- [24] J. M. Booth και P. S. Casey. “Anisotropic structure deformation in the VO<sub>2</sub> metal-insulator transition”. Στο: *Physical review letters* 103.8 (2009), σ. 086402.
- [25] C. Tang κ.ά. “Local atomic and electronic arrangements in W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>”. Στο: *Physical Review B* 31.2 (1985), σ. 1000.
- [26] S. J. Liu, Y. T. Su και J. H. Hsieh. “Effects of postdeposition annealing on the metal? insulator transition of VO<sub>2-x</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering”. Στο: *Japanese Journal of Applied Physics* 53.3 (2014), σ. 033201.
- [27] F. Guinneton κ.ά. “Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure”. Στο: *Thin Solid Films* 446.2 (2004), σσ. 287–295.
- [28] G. Xu κ.ά. “Thickness dependence of optical properties of VO<sub>2</sub> thin films epitaxially grown on sapphire (0001)”. Στο: *Applied Surface Science* 244.1 (2005), σσ. 449–452.
- [29] M. Tangirala κ.ά. “Physical Analysis of VO<sub>2</sub> Films Grown by Atomic Layer Deposition and RF Magnetron Sputtering”. Στο: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 3.6 (2014), N89–N94.
- [30] P. Jin κ.ά. “Design, formation and characterization of a novel multifunctional window with VO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> coatings”. Στο: *Applied Physics A* 77.3-4 (2003), σσ. 455–459.
- [31] H. Wang, X. Yi και S. Chen. “Low temperature fabrication of vanadium oxide films for uncooled bolometric detectors”. Στο: *Infrared physics & technology* 47.3 (2006), σσ. 273–277.
- [32] Z. Huang κ.ά. “Infrared characteristics of VO<sub>2</sub> thin films for smart window and laser protection applications”. Στο: *Applied Physics Letters* 101.19 (2012), σ. 191905.
- [33] K. Appavoo κ.ά. “Role of defects in the phase transition of VO<sub>2</sub> nanoparticles probed by plasmon resonance spectroscopy”. Στο: *Nano letters* 12.2 (2012), σσ. 780–786.
- [34] V. A. Klimov κ.ά. “Hysteresis loop construction for the metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide films”. Στο: *Technical Physics* 47.9 (2002), σσ. 1134–1139.
- [35] J. Y. Suh κ.ά. “Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO<sub>2</sub> nanoparticles and thin films”. Στο: *Journal of Applied Physics* 96.2 (2004), σσ. 1209–1213.
- [36] B. Zhu, H. Tao και X. Zhao. “Effect of buffer layer on thermochromic performances of VO<sub>2</sub> films fabricated by magnetron sputtering”. Στο: *Infrared Physics & Technology* 75 (2016), σσ. 22–25.
- [37] J. Sakai κ.ά. “Impact of thermal expansion of substrates on phase transition temperature of VO<sub>2</sub> films”. Στο: *Journal of Applied Physics* 116.12 (2014), σ. 123510.
- [38] Y. Muraoka και Z. Hiroi. “Metal-insulator transition of VO<sub>2</sub> thin films grown on TiO<sub>2</sub> (001) and (110) substrates”. Στο: *Applied physics letters* 80.4 (2002), σσ. 583–585.
- [39] H. Κοο κ.ά. “Effect of oxide buffer layer on the thermochromic properties of VO<sub>2</sub> thin films”. Στο: *Journal of materials engineering and performance* 22.12 (2013), σσ. 3967–3973.
- [40] P. Zhang κ.ά. “Manipulations from oxygen partial pressure on the higher energy electronic transition and dielectric function of VO<sub>2</sub> films during a metal-insulator transition process”. Στο: *J. Mater. Chem. C* 100.3 (2015), σσ. 5033–5040.
- [41] P. Zhang κ.ά. “Spectral assignments in the infrared absorption region and anomalous thermal hysteresis in the interband electronic transition of vanadium dioxide films”. Στο: *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.8 (2016), σσ. 6239–6246.
- [42] W. W. Li κ.ά. “Ultraviolet-infrared dielectric functions and electronic band structures of monoclinic VO<sub>2</sub> nanocrystalline film: Temperature-dependent spectral transmittance”. Στο: *Journal of Applied Physics* 110.1 (2011), σ. 013504.

- 
- [43] L. L. Fan κ.ά. “Strain dynamics of ultrathin VO<sub>2</sub> film grown on TiO<sub>2</sub> (001) and the associated phase transition modulation”. Στο: *Nano letters* 14.7 (2014), σσ. 4036–4043.
- [44] X. Tan κ.ά. “Unraveling metal-insulator transition mechanism of VO<sub>2</sub> triggered by tungsten doping”. Στο: *Scientific reports* 2 (2012), σ. 466.
- [45] N. B. Aetukuri κ.ά. “Control of the metal-insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy”. Στο: *Nature Physics* 9.10 (2013), σσ. 661–666.
- [46] G. Andersson. “Studies on vanadium oxides”. Στο: *Acta am Scand* 10.4 (1956).
- [47] J. Zhou κ.ά. “Mg-doped VO<sub>2</sub> nanoparticles: hydrothermal synthesis, enhanced visible transmittance and decreased metal–insulator transition temperature”. Στο: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.20 (2013), σσ. 7505–7511.
- [48] S. Y. Li, G. A. Niklasson και C. G. Granqvist. “Thermochromic fenestration with VO<sub>2</sub>-based materials: three challenges and how they can be met”. Στο: *Thin Solid Films* 520.10 (2012), σσ. 3823–3828.
- [49] N. Mlyuka, G. Niklasson και C. G. Granqvist. “Mg doping of thermochromic VO<sub>2</sub> films enhances the optical transmittance and decreases the metal-insulator transition temperature”. Στο: *Applied physics letters* 95.17 (2009), σ. 171909.
- [50] M. Panagopoulou κ.ά. “The effect of buffer layer on the thermochromic properties of undoped radio frequency sputtered VO<sub>2</sub> thin films”. Στο: *Thin Solid Films* 594 (2015), σσ. 310–315.
- [51] R. Srivastava και L. L. Chase. “Raman Spectrum of Semiconducting and Metallic VO<sub>2</sub>”. Στο: *Physical Review Letters* 27.11 (1971), σ. 727.
- [52] G. I. Petrov, V. V. Yakovlev και J. Squier. “Raman microscopy analysis of phase transformation mechanisms in vanadium dioxide”. Στο: *Applied physics letters* 81.6 (2002), σσ. 1023–1025.
- [53] S. Y. Li κ.ά. “Bandgap widening in thermochromic Mg-doped VO<sub>2</sub> thin films: Quantitative data based on optical absorption”. Στο: *Applied physics letters* 103.16 (2013), σ. 161907.
- [54] S. Y. Li, G. A. Niklasson και C. G. Granqvist. “Thermochromic undoped and Mg-doped VO<sub>2</sub> thin films and nanoparticles: Optical properties and performance limits for energy efficient windows”. Στο: *Journal of Applied Physics* 115.5 (2014), σ. 053513.
- [55] E. Gagaoudakis κ.ά. “Study of low temperature rf-sputtered Mg-doped vanadium dioxide thermochromic films deposited on low-emissivity substrates”. Στο: *Thin Solid Films* 601 (2016), σσ. 99–105.
- [56] S. Hu κ.ά. “Optical properties of Mg-doped VO<sub>2</sub>: Absorption measurements and hybrid functional calculations”. Στο: *Applied Physics Letters* 101.20 (2012), σ. 201902.



## Κεφάλαιο 4

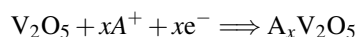
# Πεντοξείδιο του Βαναδίου ( $V_2O_5$ )

### 4.1 Θεωρία

#### 4.1.1 Ιδιότητες και Χαρακτηριστικά

Μεταξύ των οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης (transition metal oxides, πχ  $WO_3$ ,  $MoO_3$  κλπ.), το πεντοξείδιο του βαναδίου ( $V_2O_5$ ) έχει προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες λόγω των βιομηχανικών εφαρμογών του όπως οι ηλεκτροχρωμικές συσκευές [1], οι οπτικοί διακόπτες [2] και τα αναστρέψιμα υλικά καθόδου στις μπαταρίες λιθίου (Li-ion Batteries) [3, 4]. Λεπτά οξείδια  $V_2O_5$  μπορούν να κατασκευαστούν με πληθώρα τεχνικών, όπως εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam evaporation) [4], μαγνητική ιοντοβολή (magnetron sputtering) [5], εναπόθεση μέσω παλμικού λέιζερ (pulsed laser deposition) [6], χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition) [7], πυρόλυση με χρήση σπρέι (spray pyrolysis) [8], electrospinning [9], sol-gel [10], spin coating [11], καθώς και ανάπτυξη μέσω λέιζερ υπερύθρου (CW IR laser beam) [12].

Από χημικής άποψης, το  $V_2O_5$  είναι ένας εξαιρετικός καταλύτης εξαιτίας της πλούσιας και ποικίλης χημείας του, που βασίζεται σε 2 παράγοντες: στην ποικιλία των οξειδωτικών καταστάσεων του βαναδίου, που κυμαίνονται από  $2^+$  σε  $5^+$ , και στην ύπαρξη διαφορετικά διατεταγμένων ιόντων οξυγόνου, που προσφέρουν δυνατότητα ελέγχου στις φυσικές και χημικές επιφανειακές ιδιότητες του υλικού. Λόγω της στρωματικής του δομής, το  $V_2O_5$  αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για συστήματα αποθήκευσης ενέργειας, παρουσιάζοντας υψηλή ικανότητα ιοντικής αποθήκευσης. Χαρακτηρίζεται ως οξείδιο μετάλλου μετάβασης και διαθέτει αρκετά ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες, που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτροχρωμικές και φωτοχρωμικές εφαρμογές. Τα οξείδια των μετάλλων μετάβασης είναι γνωστά για την δημιουργία μεταλλικών κραμμάτων (bronzes) με άλλα στοιχεία. Τα στοιχεία αυτά μπορούν να προστεθούν ή να αφαιρεθούν στο ή από το πλέγμα του  $V_2O_5$  μέσω της αντίδρασης:



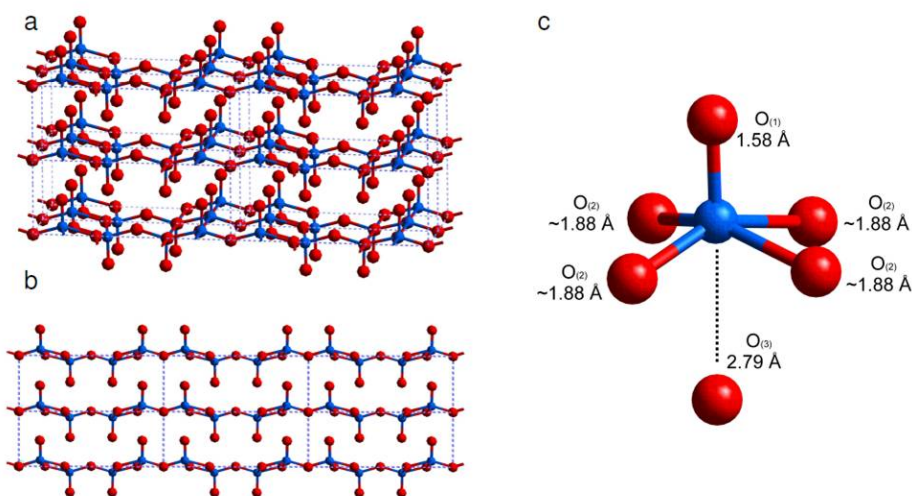
Το A μπορεί να είναι ιόν H ή Li [13]. Λεπτά υμένια  $V_2O_5$  βρίσκουν εφαρμογή σε ηλεκτρονικές οθόνες (electronic information displays) και συσκευές χρωματικής μνήμης (colour memory devices), λόγω της ικανότητας χρωματισμού, κατά τον οποίο, το  $V^{5+}$  υφίσταται αναγωγή σε  $V^{4+}$ . Θεωρείται υλικό με μεγάλο ενεργειακό χάσμα, είναι ημιαγωγός τύπου n και διερευνάται ευρέως λόγω της πολύ καλής ηλεκτροχημικής του συμπεριφοράς [14, 15] και ηλεκτροχρωμικής του απόδοσης [16, 17]. Η μεγάλη χωρητικότητα εισαγωγής ιόντων λιθίου που διαθέτει, θεωρητικά 2 λίθια ανά βανάδιο, το κάνει πολύ ελκυστικό για χρήση ως κάθοδος σε μπαταρίες λιθίου υψηλής χωρητικότητας. Λεπτά υμένια  $V_2O_5$  έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε ηλεκτροχρωμικές συ-

σκευές (ECDs) σαν ηλεκτρόδια μέτρησης ή και παθητικές αποθήκες λιθίου. Οι ηλεκτροχημικές του ιδιότητες προέρχονται από την ικανότητά του να απελευθερώνει και να αποθηκεύει ενέργεια κατά την διάρκεια της εισαγωγής/εξαγωγής των ιόντων λιθίου. Οι ηλεκτροχρωμικές του ιδιότητες χαρακτηρίζονται από την ικανότητά του να προκαλεί αντιστρεπτές μεταβολές των οπτικών του ιδιοτήτων κατά την διαδικασία φόρτισης/εκφόρτισης. Κατά την εισαγωγή των ιόντων, η διαπερατότητα μειώνεται στο κοντινό υπέρυθρο και μακρινό ορατό, ενώ αυξάνεται στο UV και στο κοντινό ορατό μέρος του φάσματος. Είτε μιλάμε για ηλεκτροχημικές, είτε για ηλεκτροχρωμικές εφαρμογές, το  $V_2O_5$  είναι απαραίτητο να έχει καλή ειδική χωρητικότητα και εκτεταμένη κυκλική σταθερότητα.

Συνήθως τα λεπτά υμένα πεντοξειδίου του βαναδίου είναι άμορφα όταν εναποτίθενται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος ( $< 300$  °C). Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης εξαρτάται από την μέθοδο ανάπτυξης, καθώς και από την δομή του υποστρώματος (άμορφο ή κρυσταλλικό). Η διαδικασία κρυστάλλωσης μπορεί να γίνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία λόγω αυξημένης κινητικότητας των προσροφημένων ατόμων (adatoms). Η ιοντοβολή (sputtering) είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική για την ανάπτυξη υμενίων  $V_2O_5$ . Η πρώτη αναφορά του magnetron sputtering για την κατασκευή  $V_2O_5$  δημοσιεύτηκε το 1986 από τους Aita et al. [18]. Μέσω του sputtering, οι ιδιότητες των υμενίων μπορούν να βελτιωθούν ελέγχοντας την ατμόσφαιρα των αερίων και την θερμοκρασία υποστρώματος. Τα υμένα που φτιάχνονται με θερμοκρασία κάτω των 200 °C είναι άμορφα, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι πολυκρυσταλλικά με προτιμητέο προσανατολισμό κατά μήκος του άξονα c, κάθετο στο επίπεδο ανάπτυξης [5].

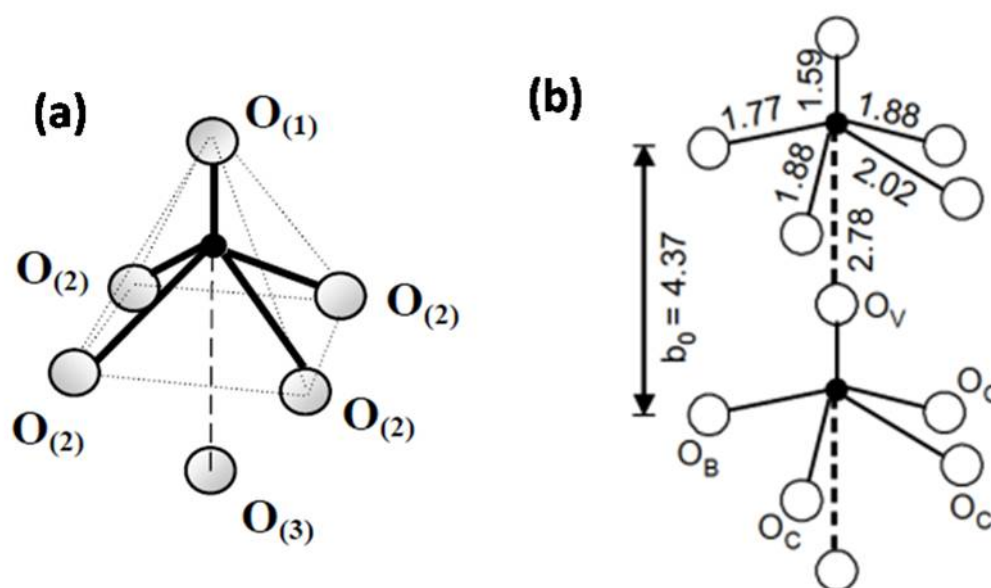
#### 4.1.2 Η κρυσταλλική δομή του $V_2O_5$

Το  $V_2O_5$  είναι το κορεσμένο οξείδιο του βαναδίου (η υψηλότερη κατάσταση οξείδωσης) και ως εκ τούτου είναι το πιο σταθερό στο σύστημα V — O. Ανήκει στο ορθορομβικό Pmnm space group και έχει μοναδιαία κυψελίδα με πλεγματικές σταθερές  $a = 11.510$  Å,  $b = 3.563$  Å, και  $c = 4.369$  Å [19]. Το  $V_2O_5$  έχει πορτοκαλοκόκκινο χρώμα το οποίο προέρχεται από την μετάβαση μεταφοράς φορτίου (CT- charge transfer transition). Το πεντοξείδιο του βαναδίου έχει στρωματική δομή (layered structure), όπου κάθε στρώμα αποτελείται από πολύεδρα με μορφή παραμορφωμένων τετραγωνικών πυραμίδων  $VO_5$ , με κέντρο ένα άτομο βαναδίου V που περιβάλλεται από 5 άτομα οξυγόνου O [19], όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1. Υπάρχουν δύο άτομα βαναδίου ανά μοναδιαία κυψελίδα.



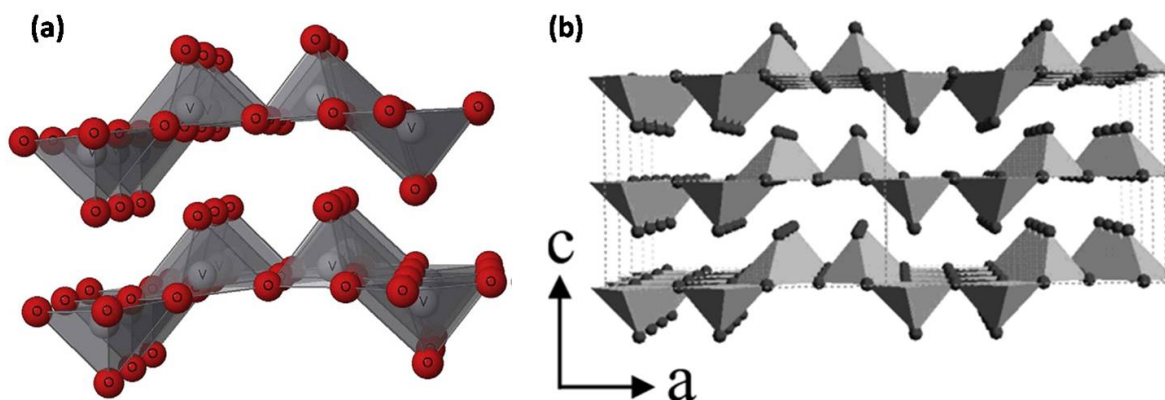
Σχήμα 4.1: (a) σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλικού πεντοξειδίου με διπλές αλυσίδες, (b) πεντοξείδιο με στοιβαγμένα στρώματα, (c) ένα άτομο βαναδίου με 3 διαφορετικά είδη πλησιέστερων ατόμων οξυγόνου.

Τα ιόντα βαναδίου είναι ελαφρώς μετατοπισμένα από το επίπεδο της βάσης προς το πάνω μέρος της πυραμίδας. Στην κορυφή δημιουργείται ένας ισχυρός δεσμός  $V \equiv O$  (1) με μικρό μήκος 1.59 Å (vanadyl bond-βαναδυλικός δεσμός), Σχήμα 4.2. Το μήκος δεσμού  $V - O$  είναι πολύ μικρότερο από τις υπόλοιπες αποστάσεις και αντιστοιχεί σε διπλό δεσμό, προσδίνοντας έναν διαδιάστατο χαρακτήρα στο υλικό. Οι υπόλοιποι τέσσερις δεσμοί με τα οξυγόνα  $V - O$  (2) στο επίπεδο της βάσης είναι ασθενέστεροι, με αποστάσεις που κυμαίνονται από 1.78 έως 2.02 Å. Ένα μόριο οξειδίου του βαναδίου συνήθως περιγράφεται, όπως είπαμε, ως ένα σύστημα που αποτελείται από  $VO_5$  πυραμίδες, αλλά μπορεί επίσης να περιγραφεί ως ένα παραμορφωμένο οκταεδρικά διατεταγμένο  $VO_6$ , προσθέτοντας έναν έκτο δεσμό βαναδίου-οξυγόνου [20]. Ο δεσμός αυτός  $V - O$  (3) είναι ασθενής van der Waals δεσμός και βρίσκεται κατά μήκος του κάθετου άξονα, στην αντίθετη διεύθυνση από τον  $V \equiv O$  (1). Έχει πολύ μεγάλο μήκος, 2.79 Å [21] σε σχέση με τους υπόλοιπους και υπογραμμίζει την δομική ανισοτροπία αυτού του υλικού και την ικανότητά του να εισάγει ιόντα άλλων υλικών.



Σχήμα 4.2: Δύο διαφορετικές απεικονίσεις των δεσμών του βαναδίου με το οξυγόνο στο πλέγμα του  $V_2O_5$ . Οι μαύρες σφαίρες αναπαριστούν το άτομο του βαναδίου, ενώ οι άσπρες τα οξυγόνα:  $O_V$  είναι το vanadyl oxygen ( $O_1$ );  $O_C$  είναι το chain oxygen (οξυγόνο αλυσίδας) ( $O_2$ ) και  $O_B$  είναι το bridge oxygen (οξυγόνο γεφύρωσης) ( $O_3$ ) [20].

Οι  $VO_5$  πυραμίδες μοιράζονται γωνίες και ακμές και έχουν πάντα αντίθετους προσανατολισμούς, ώστε να μεγιστοποιούνται οι αποστάσεις μεταξύ των κατιόντων του βαναδίου. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούν ζικ-ζακ διπλές ( $V_2O_4$ )<sub>n</sub> αλυσίδες κατά μήκος της b-διεύθυνσης (010), έχοντας κοινές ακμές και διασταβρώνονται/ενώνονται κατά μήκος της a-διεύθυνσης (100) μέσω κοινών κορυφών [22] όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3. Τα προκύπτοντα στρώματα συγκρατώνται μεταξύ τους μέσω ασθενών δυνάμεων αλληλεπίδρασης  $V - O$  και στοιβάζονται κατά μήκος του c-άξονα [19], όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Έτσι, το εκτεταμένο χωρικό πλέγμα του  $V_2O_5$  αποτελείται από εναλασσόμενα στρώματα βαναδίου - οξυγόνου, καθώς και άτομα οξυγόνου μόνα τους (vanadyl oxygen-βαναδυλικά οξυγόνα), που είναι προσανατολισμένα παράλληλα στον b-άξονα ή στην (010) κρυσταλλογραφική διεύθυνση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2 [23].



Σχήμα 4.3: (a) Απεικόνιση 2 στρωμάτων του  $V_2O_5$ . Τα άτομα V αναπαρίστανται ως γκρι σφαίρες, ενώ τα οξυγόνα ως κόκκινες [24], (b) Εκτεταμένη δομή  $V_2O_5$  στον χώρο.

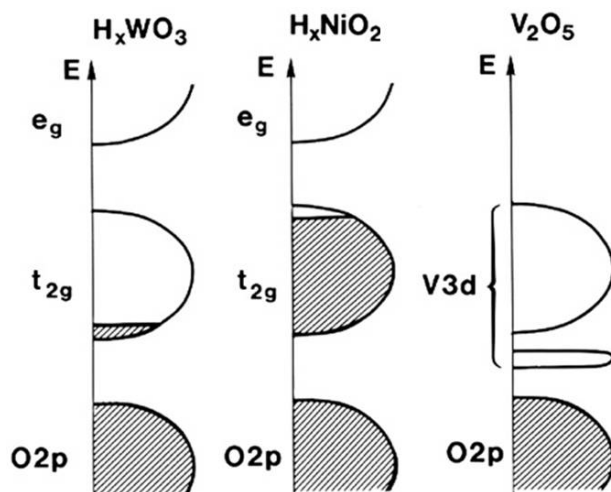
### 4.1.3 Η Ηλεκτρονιακή Δομή του $V_2O_5$

Το πεντοξείδιο του βαναδίου μπορεί να θεωρηθεί ως το οριακό ( $n \rightarrow \infty$ ), είναι το τελευταίο στη σειρά, από τις φάσεις Wadsley ( $V_{2n}O_{5n-2}$ ) και αποτελείται από ένα  $V^{5+}$  ιόν χωρίς καθόλου 3d ηλεκτρόνια. Τα O 2p τροχιακά είναι πλήρως κατειλημμένα ( $O^{2-}$ ), ενώ οι V 3d στάθμες είναι μη κατειλημμένες ( $V^{5+}$ , 3d<sup>0</sup>). Λόγω των οκταέδρων που περιβάλλουν τα ιόντα βαναδίου, δημιουργούνται  $t_{2g}$  στάθμες στο χαμηλότερο μέρος της ζώνης αγωγιμότητας και  $e_g$  ζώνες που βρίσκονται σε υψηλότερες ενέργειες. Η απορρόφηση που παρουσιάζει το οξείδιο αυτό σχετίζεται με ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από τα πλήρως κατηλημμένα 2p(O) τροχιακά στα άδεια 3d(V).

Η ζώνη σθένους έχει πλάτος 6 eV και μπορεί να χωριστεί σε 3 υπο-ζώνες. Η υψηλότερη από αυτές αντιστοιχεί στις μη-δεσμικές O 2p καταστάσεις. Οι 2 χαμηλότερες υπο-ζώνες περιέχουν υβριδικές V 3d – O 2p καταστάσεις. Μέσω DFT υπολογισμών [25] προκύπτει ότι η κεντρική υποζώνη της ζώνης σθένους περιέχει κυρίως 2p καταστάσεις που προέρχονται από άτομα οξυγόνου που ανήκουν στις βαναδυλικές ομάδες. Η χαμηλότερη υποζώνη περιλαμβάνει 2p καταστάσεις προερχόμενες από τα bridge άτομα οξυγόνου. Τα bridge και vanadyl οξυγόνα συνεισφέρουν στην υψηλότερη υποζώνη με λόγο 2:1. Σχετικά με την συνεισφορά των ατόμων βαναδίου, οι V 3d πυκνότητες καταστάσεων παρατηρούνται στην περιοχή ενέργειας που αντιστοιχεί στις 2 χαμηλότερες υποζώνες, ενώ η συνεισφορά των V 3d καταστάσεων θεωρείται πολύ μικρή στην περιοχή ενέργειας που αντιστοιχεί στην υψηλότερη υποζώνη της ζώνης σθένους του  $V_2O_5$  [26].

**Γιατί το οξείδιο αυτό παρουσιάζει ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες?** Μια απάντηση μπορεί να δοθεί με βάση την κρυσταλλική δομή του υλικού αυτού. Τα οξείδια που δίνουν ηλεκτροχρωμισμό κατηγοριοποιούνται ως ατελής περοβσκίτες (perovskites), ρουτίλια (rutiles) και έχουν στρωματικές δομές (layer/block structures). Όλες οι δομές μπορούν να προσομοιαστούν με οκτάεδρα  $MO_6$  (όπου M = μέταλλο) που είναι ενωμένα με κοινές κορυφές και/ή κοινές ακμές. Οι κοινές ακμές σχετίζονται με κάποιο βαθμό παραμόρφωσης των οκταέδρων αυτών. Υπάρχουν 2 οξείδια που είναι προβληματικά με αυτή την περιγραφή. Το ένα είναι το πεντοξείδιο του βαναδίου, το οποίο περιγράφεται έχοντας έντονα παραμορφωμένα  $VO_6$  οκτάεδρα ή αλλιώς, και ίσως με μεγαλύτερη ακρίβεια, έχοντας μονάδες τετραγωνικών πυραμίδων  $VO_5$ .





Σχήμα 4.4: Σχηματική αναπαράσταση του band structure διαφόρων τύπων EC οξειδίων. Οι σκιασμένες περιοχές δηλώνουν κατειλημμένα επίπεδα [16].

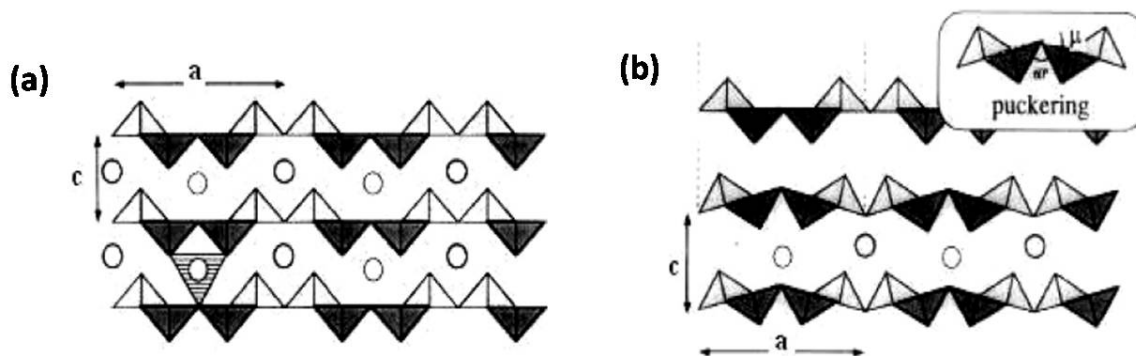
Η ύπαρξη οκταεδρικής διάταξης είναι πολύ σημαντική για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των ηλεκτροχρωμικών οξειδίων. Οι ζώνες 2p του οξυγόνου, διαχωρίζονται από τα d επίπεδα του μετάλλου, και η οκταεδρική συμμετρία οδηγεί στον διαχωρισμό των d επιπέδων σε ζώνες, με τα σύμβολα  $e_g$  και  $t_{2g}$  [22]. Στο Σχήμα 4.4 αριστερά, για το  $H_xWO_3$ , η O 2p ζώνη χωρίζεται από το διαχωρισμένο d επίπεδο από ένα ενεργειακό χάσμα. Το καθαρό  $WO_3$  έχει πλήρως κατηλημμένη την O 2p και έχει κενή την d, και ως εκ τούτου είναι διαφανές, όπως κάθε ημιαγωγός με ένα αρκετά μεγάλο ενεργειακό χάσμα. Η εισαγωγή μικρών ιόντων και ηλεκτρονίων ισορροπίας φορτίου, οδηγεί στην μερική κατάληψη της d ζώνης, που συνοδεύεται από οπτική απορρόφηση. Στην μέση του σχήματος, έχουμε την κατηγορία των ανοδικών οξειδίων. Τα καθαρά οξείδια έχουν μη κατειλημμένες  $t_{2g}$  στάθμες και η εισαγωγή ιόντων και ηλεκτρονίων ενδέχεται να γεμίσει τις στάθμες αυτές και έτσι του υλικό να χαρακτηρίζεται από ένα ενεργειακό χάσμα μεταξύ των επιπέδων  $e_g$  και  $t_{2g}$ . Το υλικό γίνεται διαφανές με την προϋπόθεση ότι το χάσμα είναι αρκετά μεγάλο. Στο δεξί μέρος του σχήματος έχουμε το  $V_2O_5$ . Σε αυτό βλέπουμε ότι η διαφοροποίηση από την οκταεδρική διάταξη είναι αρκετά σημαντική ώστε η ζώνη d κάνει έναν στενό διαχωρισμό μέσα στο χάσμα. Η εισαγωγή ιόντων και ηλεκτρονίων στο  $V_2O_5$  γεμίζει την στενή αυτή ζώνη, έτσι ώστε το οπτικό χάσμα να διευρύνεται. Οι ιδιαιτερότητες αυτές του Band structure μπορούν να εξηγήσουν το ότι το  $V_2O_5$  δεν είναι ούτε αμιγώς καθοδικό, ούτε ανοδικό υλικό [27]. Η οπτική απορρόφηση σχετίζεται με μεταφορά φορτίου. Τα ηλεκτρόνια που εισέρχονται μαζί με τα ιόντα, εντοπίζονται στα μεταλλικά ιόντα και για παράδειγμα στην περίπτωση του οξειδίου του βαναδίου, αλλάζουν κάποια ιόντα  $V^{5+}$  σε  $V^{4+}$ .

#### 4.1.4 Lithiated phases

Αναφερόμενοι στο bulk υλικό, η εισαγωγή του λιθίου μέσα το  $V_2O_5$  μπορεί να προκαλέσει δραστικές αλλαγές στην κρυσταλλική δομή του. Ανάλογα με την ποσότητα του εισαγόμενου λιθίου, δημιουργούνται διαφορετικές  $Li_xV_2O_5$  φάσεις.

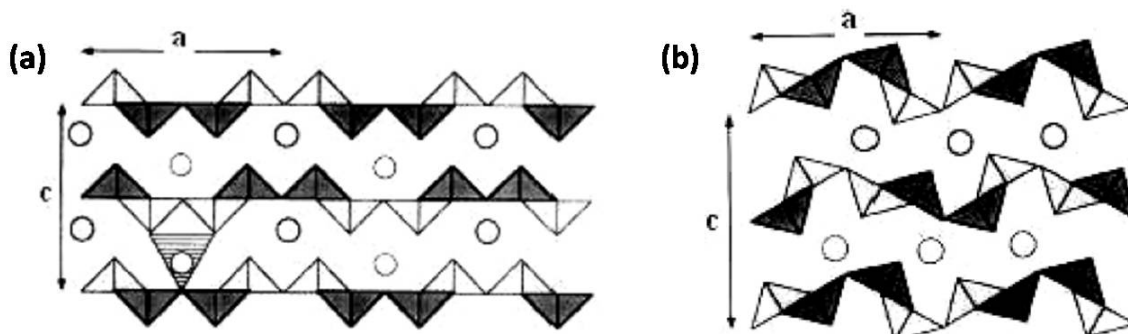
**α-φάση:** δημιουργείται όταν πολύ μικρή ποσότητα λιθίου  $x < 0.1$  εισάγεται σε θέσεις μεταξύ των στρωμάτων, που μπορούν να περιγραφούν ως τριγωνικά πρίσματα. Η φάση αυτή παρουσιάζει κανονική ορθορομβική δομή πλέγματος.

**ε-φάση:** δημιουργείται για  $0.35 < x < 0.7$ . Και η φάση αυτή παρουσιάζει ορθορομβική δομή σαν του  $V_2O_5$  με αυξανόμενη όμως αναδίπλωση των στρωμάτων [28]. Η μέγιστη αναδίπλωση γίνεται όταν η γωνία αναδίπλωσης του επιπέδου των οξυγόνων βάσης γίνεται 60 μοίρες. Ιδανικά η γωνία αυτή κυμαίνεται μεταξύ 0 και 30 μοιρών.



Σχήμα 4.5: (a) α-φάση: τα τρίγωνα αναπαριστούν τις  $\text{VO}_5$  τετραγωνικές πυραμίδες και οι κύκλοι τα άτομα λιθίου (b) ε-φάση: αναδίπλωση των στρωμάτων του  $\text{V}_2\text{O}_5$  [29].

Οι α- και ε-φάσεις περιλαμβάνουν πολύ μικρή δομική παραμόρφωση της δομής του οξειδίου. Η α-φάση, που έχει πολύ λίγο περιεχόμενο λιθίου ( $x \leq 0.1$ ) και η ε-φάση ( $0.35 \leq x \leq 0.70$ ) είναι και οι δύο σταθερές σε θερμοκρασίες κάτω των 400 βαθμών. Η μόνη παραμόρφωση στην δομή του  $\text{V}_2\text{O}_5$  είναι μια ελαφριά πτύχωση των πυραμίδων κατά μήκος της διεύθυνσης  $a$ , η οποία μειώνει τις πλεγματικές διαστάσεις κατά μήκος αυτής της κατεύθυνσης. Όσο η συγκέντρωση λιθίου αυξάνεται, το φαινόμενο αυτό γίνεται εντονότερο. Η ε-φάση προκαλεί μια σταθερή διόγκωση της κρυσταλλικής σταθεράς  $c$  καθώς αυξάνεται το  $x$ , λόγω του αυξημένου ποσοστού λιθίου μεταξύ των στρωμάτων του  $\text{V}_2\text{O}_5$ .



Σχήμα 4.6: (a) δ-φάση: τα άτομα του λιθίου περιβάλλονται από τετράεδρα, (b) γ-φάση: το λίθιο μεταξύ των στρωμάτων περιβάλλεται οκταεδρικά από οξυγόνα [29].

Η **β-φάση** συμβαίνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τις 2 προηγούμενες, έχει περιεκτικότητα  $0.22 \leq x \leq 0.49$  και θεωρείται αρκετά παραμορφωμένη, δημιουργώντας διάταξη τετραγωνικής πυραμίδας τελείως διαφορετικής από αυτή του οξειδίου. Οι τετραγωνικές πυραμίδες δημιουργούν τούνελ μέσα στο πλέγμα, καταστρέφοντας την στρωματική δομή του  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

**δ-φάση:** για την σύσταση  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  ( $x=1$ ), η ολίσηση ενός από τα 2 στρώματα, οδηγεί στην δ-φάση [30]. Αποτελείται από  $[\text{V}_2\text{O}_5]_n$  στρώματα μετατοπισμένα εναλλάξ κατά  $b/2$  κατά μήκος του  $[010]$ . Αυτό συνεπάγεται διπλασιασμό της σταθεράς  $c$ .

Όλες οι μεταβάσεις φάσης είναι πλήρως αναστρέψιμες και η αρχική φάση  $\text{V}_2\text{O}_5$  ανακτάται κατά την εξαγωγή του λιθίου. Παρόλα αυτά, για περιεχόμενο λιθίου  $x > 1$ , η δ-φάση μετατρέπεται με μη αναστρέψιμο τρόπο, μέσω ενός μηχανισμού ανακατασκευής, σε έναν δομικό μετασχηματισμό την **γ-phase** [28]. Η δομή αυτή περιλαμβάνει αναδιπλούμενα  $[\text{V}_2\text{O}_5]_n$  στρώματα στα οποία δημιουργείται ηλεκτρονιακός εντοπισμός (electronic localization). Έτσι διαφορετικούς μεγέθους τετραγωνικές πυραμίδες  $[\text{V}^{+5}\text{O}_5]$  και  $[\text{V}^{+4}\text{O}_5]$  παρατηρούνται [29].

Περαιτέρω εισαγωγή ενός τρίτου λιθίου στο πλέγμα, οδηγεί σε έναν μετασχηματισμό, την λεγόμενη **ω-φάση**

με δομή τύπου rock-salt. Το υλικό σε αυτή την φάση μπορεί να είναι κυκλικά αναστρέψιμο, αλλά ένα μεγάλο ποσοστό λιθίου θα παραμείνει μέσα στην δομή, γεγονός που προκαλεί έντονη μείωση της χωρητικότητας ενέργειας.

## 4.2 Πειραματικό Μέρος

### 4.2.1 Παραμετρική Μελέτη (Οξυγόνο και Θερμοκρασία Υποστρώματος)

Λεπτά υμένα  $V_2O_5$  μπορούν να κατασκευαστούν με διάφορες τεχνικές, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Κάθε μια από αυτές επιβάλλει διαφορετικά μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά στα προκύπτοντα φιλμ, και τα χαρακτηριστικά αυτά επηρεάζουν άμεσα τις ενδογενείς ηλεκτροχημικές και ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες του υλικού.

Όσον αφορά την τεχνική του sputtering, είναι από τις πιο ευρέως διαδεδομένες λόγω της απλότητάς της, του υψηλού ρυθμού εναπόθεσης και της ομοιομορφίας του τελικού υμενίου. Οι παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν την στοιχειομετρία και την δομή του υμενίου είναι η ισχύς RF που εφαρμόζεται στον στόχο, η πίεση, το ποσοστό των αερίων, ο τύπος και η θερμοκρασία του υποστρώματος, καθώς και ο ρυθμός εναπόθεσης.

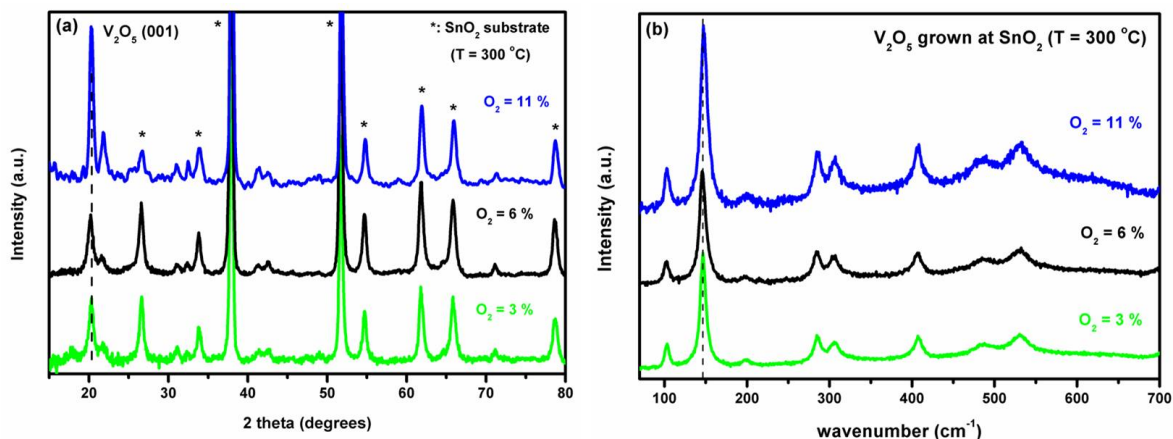
Η κινητική ενέργεια των αποκολλημένων ατόμων βαναδίου, των οπισθοσκεδαζόμενων ιόντων που αδρανοποιούνται στον στόχο, καθώς και τα ιόντα που επιταχύνονται στην επιφάνεια του υποστρώματος λόγω της εφαρμοζόμενης τάσης, είναι παράγοντες κλειδιά για την διαδικασία της κρυσταλλοποίησης. Η συζευγμένη ορμή στην επιφάνεια ανάπτυξης, ενισχύει την κινητικότητα των adatoms [31]. Συνεπώς, η πίεση, η εφαρμοζόμενη στον στόχο τάση και η θερμοκρασία υποστρώματος επηρεάζουν σημαντικά την κρυσταλλοποίηση του φιλμ.

Δεδομένου λοιπόν ότι η εφαρμογή των εναποτιθέμενων υμενίων εξαρτάται άμεσα από τις ιδιότητες του υλικού, οι οποίες με την σειρά τους εξαρτώνται από τις προαναφερθείσες παραμέτρους, δημιουργείται η ανάγκη για συσχέτιση μεταξύ των συνθηκών ανάπτυξης και των ιδιοτήτων που προκύπτουν. Στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε την επίδραση του ποσοστού του οξυγόνου και της θερμοκρασίας υποστρώματος κατά την διάρκεια της εναπόθεσης, στην μορφολογία και δομή του  $V_2O_5$  και κατεπέκταση, στις ηλεκτροχημικές και ηλεκτροχρωμικές του ιδιότητες.

**Επίδραση ποσοστού οξυγόνου:** Για την σειρά αυτή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε σταθερή ροή Αργού  $Ar = 50$  sccm, σταθερή θερμοκρασία υποστρώματος  $T_s = 300$  °C, RF ισχύς του στόχου βαναδίου στα 140 W και σταθερός χρόνος εναπόθεσης 180 min. Τρεις τιμές ροής οξυγόνου επιλέχθηκαν για τα συγκεκριμένα πειράματα ως εξής :  $O_2 = 1.5 / 3 / 6$  sccm. Τα 3 sccm θεωρήθηκαν τα βέλτιστα για να δώσουν την ακριβή στοιχειομετρία του  $V_2O_5$ , και μετά επιλέχθηκε μια τιμή πάνω και μια τιμή κάτω από το βέλτιστο. Τα ποσοστά περιεκτικότητας οξυγόνου ( $Ar/O_2$  ratio) που προκύπτουν είναι 3, 6 και 11 %. Χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα k-glass ( $SnO_2/glass$ ) για όλες τις εναποθέσεις.

Αρχικά τα δείγματα μελετήθηκαν ως προς την δομή και την μορφολογία τους με τεχνικές XRD, Raman και SEM. Από την XRD ανάλυση (Σχήμα 4.7(a)) προκύπτει ότι και τα 3 ποσοστά οξυγόνου είναι ικανά για να δώσουν στοιχειομετρικό μονοφασικό  $V_2O_5$  με ορθορομβικό πλέγμα. Η κύρια κορυφή σκέδασης βρίσκεται σε γωνία  $2\theta = 20.2^\circ$  και αντιστοιχεί στο επίπεδο (001) υποδεικνύοντας ότι το επίπεδο ab του υλικού είναι παράλληλο στην επιφάνεια του υποστρώματος [32], αναδεικνύοντας τον c-άξονα ως προτιμητέο προσανατολισμό ανάπτυξης του υλικού [33]. Για το δείγμα με το λιγότερο οξυγόνο 3 %, η κορυφή στις  $20.2^\circ$  είναι ελαφρά μετατοπισμένη, δείχνοντας μια μικρή παραμόρφωση στο πλέγμα του υλικού, πιθανώς λόγω κενών οξυγόνου (oxygen vacancies). Το φιλμ με το μεγαλύτερο ποσοστό 11 % παρουσιάζει την πιο υψηλής έντασης και μειωμένου εύρους κορυφή, γεγονός που δείχνει την παρουσία μεγαλύτερων κρυσταλλιτών στην δομή του φιλμ [33]. Το μέγεθος του κρυσταλλίτη υπολογίστηκε με βάση την (001) ανάκλαση, μέσω του νόμου του Scherrer (Σχέση

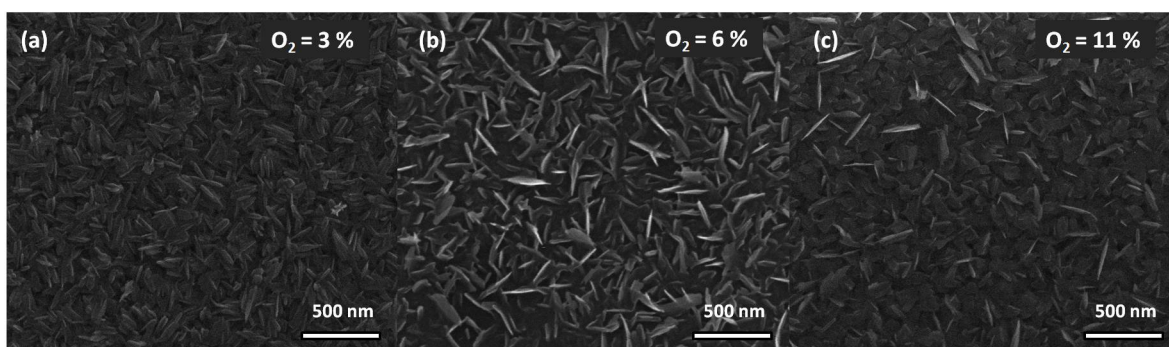
2.2) ως εξής: 10.8 nm, 10.5 nm και 14.5 nm για ποσοστά  $O_2 = 3, 6$  και  $11 \%$ , αντιστοίχως.



Σχήμα 4.7: (a) διαγράμματα XRD των υμενίων που κατασκευάστηκαν με διαφορετικό ποσοστό  $O_2$  και (b) τα αντίστοιχα φάσματα Raman.

Στο Σχήμα 4.7(b), παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των δειγμάτων. Και τα 3 ποσοστά οξυγόνου δίνουν διακριτά φάσματα με κορυφές που αντιστοιχούν σε ορθορομβικό ναοκρυσταλλικό  $V_2O_5$  [34], ενδεικτικά της υψηλής καθαρότητας του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, η ισχυρότερη κορυφή στα  $145 \text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στην ταλάντωση κάμψης του σκελετού ( $V - O - V$  atomic chain) [35], και μετατοπίζεται προς υψηλότερες συχνότητες για το φιλμ με  $O_2 = 11 \%$ , ένδειξη του μεγάλου μεγέθους κρυσταλλίτη [36], σε συμφωνία με τις μετρήσεις XRD. Οι δυο κορυφές στα  $403$  και  $285 \text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στην ταλάντωση κάμψης του διπλού δεσμού  $V = O$  (vanadyl oxygen), ενώ η κορυφή  $489 \text{ cm}^{-1}$  στην ταλάντωση κάμψης των δεσμών της γέφυρας  $V - O - V$ . Η κορυφή  $532 \text{ cm}^{-1}$  αφορά την ταλάντωση έκτασης του δεσμού  $V - O$  που προκύπτει από τα οξυγόνα στις κοινές ακμές και τέλος η κορυφή στα  $710 \text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στην ταλάντωση έκτασης του δεσμού  $V - O$ , που προκύπτει από τα οξυγόνα στις κοινές κορυφές μεταξύ των πυραμίδων [34].

Στο Σχήμα 4.8 φαίνονται οι εικόνες SEM των δειγμάτων με τα διαφορετικά ποσοστά οξυγόνου. Το οξυγόνο φαίνεται πως επηρεάζει άμεσα την προκύπτουσα μορφολογία των φιλμ. Το  $6 \%$ , θεωρητικά βέλτιστη τιμή οξυγόνου για την παραγωγή  $V_2O_5$ , αποτελείται από πλακίδια (platelets) που φαίνεται να στέκουν κάθετα στην επιφάνεια του υποστρώματος, όπως προκύπτει και από την βιβλιογραφία για την συγκεκριμένη μέθοδο ανάπτυξης [37].

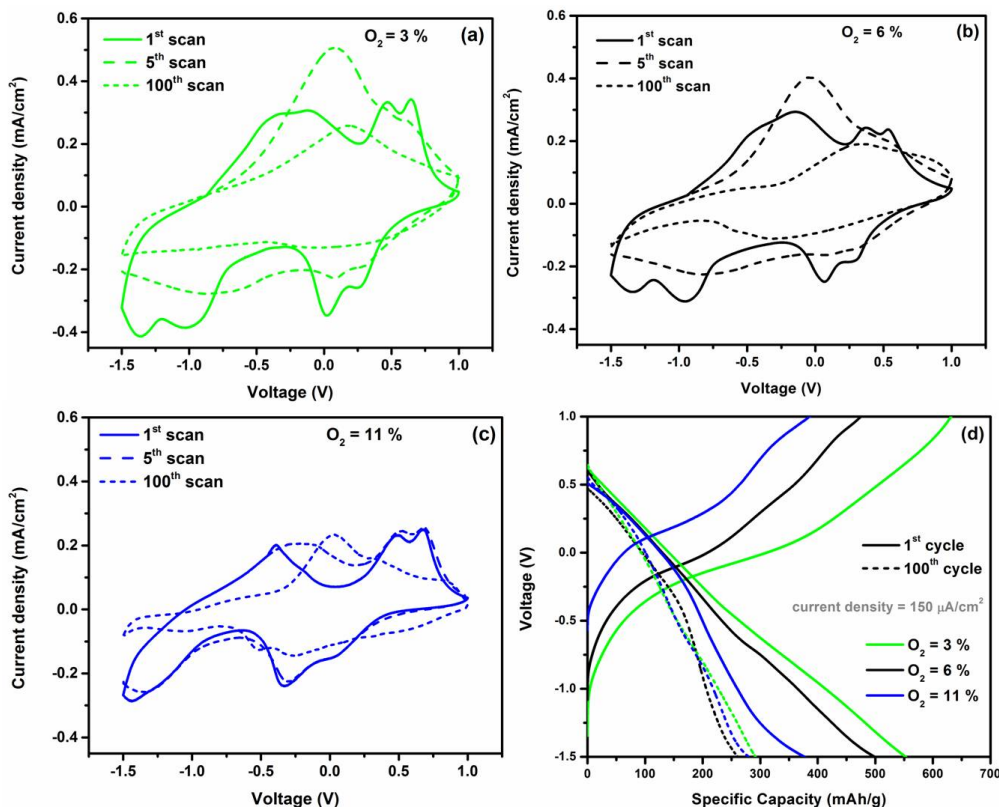


Σχήμα 4.8: Εικόνες FESEM των λεπτών υμενίων  $V_2O_5$  συναρτήσει διαφορετικού ποσοστού  $O_2$ .

Για το δείγμα με  $3\%$  ποσοστό οξυγόνου, οι κρυσταλλίτες είναι πιο μικροί σε μέγεθος, έχουν επιμήκες σχήμα και είναι τυχαία κατενεμημένοι πάνω στο υπόστρωμα. Η εικόνα αυτή θα μπορούσε να είναι η προηγούμενη

φάση από την εικόνα του 6 % δείγματος. Και τα δύο αυτά δείγματα είναι πορώδη με μεγάλη επιφανειακή τραχύτητα. Το δείγμα με το υψηλότερο ποσοστό οξυγόνου 11 %, έχει ένα πολύ μικρό ποσοστό κατακόρυφων κρυσταλλιτών, όπως αυτοί του 6 %, αλλά στην πλειοψηφία τους έχουν χάσει το κοκκώδες σχήμα τους, έχουν στρογγυλοποιημένες γωνίες και όχι τόσο ξεκάθαρα όρια. Φαίνεται σαν να έχουν αρχίσει να ενώνονται, κάνοντας την επιφάνεια πιο πυκνή και λιγότερο πορώδη σε σύγκριση με τα δύο προηγούμενα ποσοστά.

Σειρά έχει η αξιολόγηση των υμενίων ως προς τις ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες και συγκεκριμένα για εφαρμογή σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Στο Σχήμα 4.9(a-c) φαίνονται τα γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας (CV) στο διάστημα τάσης -1.5 έως +1 V, με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s, με ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl, σε ηλεκτρολύτη  $LiClO_4$ /propylene carbonate. Τα υμένια έχουν χρώμα ελαφρύ κίτρινο και με την εφαρμογή αυξομειούμενης τάσης γίνονται μπλε/γκρι στην κατάσταση αναγωγής και γίνονται ξανά κίτρινα στην κατάσταση οξειδωσης. Η αλλαγή αυτή στο χρώμα συνοδεύεται από την εμφάνιση 4 καλά ορισμένων ζευγαριών κορυφών οξειδοαναγωγής (redox) για όλα τα δείγματα. Οι κορυφές αναγωγής που αντιστοιχούν στην εισαγωγή των ιόντων λιθίου (intercalation) μέσα στο πλέγμα του  $V_2O_5$  για το δείγμα με  $O_2 = 3$  %, έχουν τις εξής θέσεις: 0.25, 0.019, -1.023 και -1.3704 V και αντιστοιχούν στην δημιουργία των φάσεων α, ε, δ και γ-phase αντίστοιχα. Οι κορυφές οξειδωσης (εξαγωγή ιόντων λιθίου - de-intercalation) βρίσκονται στις θέσεις 0.64, 0.46, -0.11 και -0.36 V. Το αρχικό CV προφίλ των δειγμάτων με 3 % και 6 % οξυγόνο, είναι σχεδόν ίδιο όσον αφορά την θέση των redox κορυφών, με την μόνη διαφορά τις μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος που καταγράφονται για την περίπτωση του πρώτου. Το εμβαδό που περικλείεται από την καμπύλη τάσης – πυκνότητας ρεύματος είναι ανάλογο της ειδικής χωρητικότητας (specific capacity) που παρουσιάζει το υλικό. Λογικό λοιπόν να αναμένουμε το δείγμα με 3 % οξυγόνο να παρουσιάζει βελτιωμένη χωρητική συμπεριφορά [33]. Το φιλμ με 11 % οξυγόνο παρουσιάζει έντονη μετατόπιση των κορυφών στο προφίλ του. Πιο συγκεκριμένα, οι αναγωγικές κορυφές παρουσιάζονται σε πιο αρνητικές τιμές τάσης και έχουν πολύ χαμηλότερη ένταση σε σχέση με τα άλλα 2 ποσοστά.

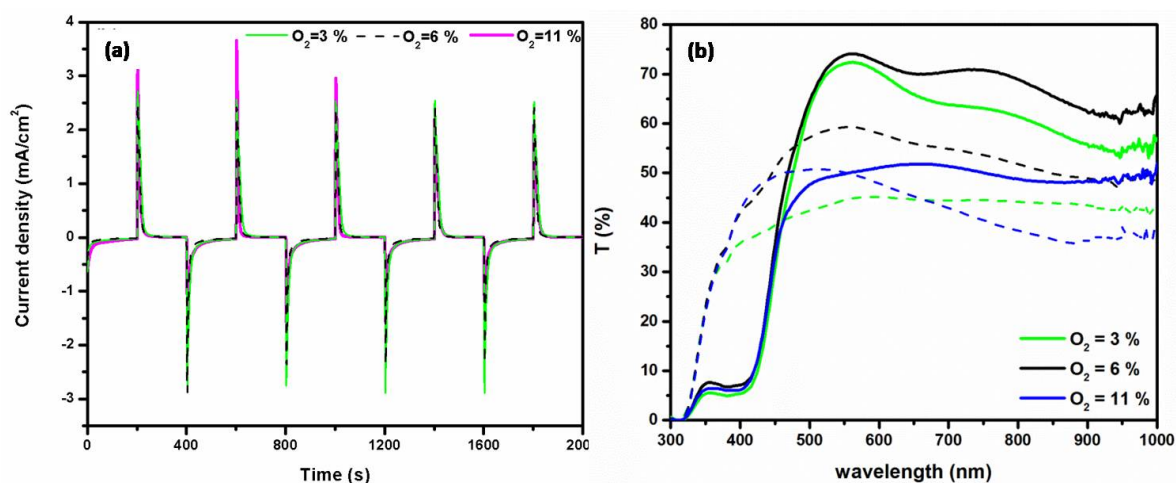


Σχήμα 4.9: (a)-(c) Καμπύλες CV για τους 1<sup>st</sup>, 5<sup>th</sup> και 100<sup>th</sup> κύκλους των υμενίων με διαφορετική ροή οξυγόνου και (d) οι καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης των υμενίων για πυκνότητα ρεύματος 150  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Συγκρίνοντας τον πρώτο και πέμπτο κύκλο για τα δείγματα με 3 και 6 % οξυγόνο, παρατηρούμε μια αλλαγή στο προφίλ τους που χαρακτηρίζεται από κορυφές που δεν είναι πλέον έντονα διακριτές, όπως αρχικά. Η μεταβολή αυτή σχετίζεται με μια μη αναστρέψιμη αλλαγή φάσης, την ω-phase [38], η οποία συνοδεύεται από μείωση στην χωρητικότητα του υλικού [39]. Έπειτα από 100 κύκλους συνεχόμενης φόρτισης/εκφόρτισης, και τα 2 φιλμ παρουσιάζουν έντονη μείωση στην πυκνότητα ρεύματος. Οι redox κορυφές δεν είναι πλέον διακριτές, αποκαλύπτοντας μια μόνιμη τροποποίηση στην πλεγματική δομή του V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, λόγω της παρουσίας των ιόντων Li μέσα σε αυτό. Το δείγμα με το υψηλότερο ποσοστό οξυγόνου 11 %, δεν συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο. Στον πέμπτο CV κύκλο, το προφίλ της καμπύλης και η απόδοση ρεύματος είναι σχεδόν ίδια με τον πρώτο κύκλο, αποκαλύπτοντας καλύτερη ηλεκτροχημική σταθερότητα. Στον εκατοστό κύκλο, οι redox κορυφές είναι ακόμα διακριτές και ως υπάρχει μείωση στην πυκνότητα ρεύματος. Το εμβαδό των καμπυλών για το 11 % φιλμ δεν μεταβάλλεται τόσο έντονα όσο για την περίπτωση των 3 και 6 %, γεγονός που τονίζει ξανά την ενισχυμένη σταθερότητα του υλικού αυτού. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην πιο πυκνή δομή της επιφάνειας του συγκεκριμένου δείγματος, όπου δεν υπάρχουν κενά οξυγόνου, καταλήγοντας σε πιο σταθερό σύστημα.

Στο Σχήμα 4.9(d) παρουσιάζονται οι καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης (galvanostatic measurements) για όλα τα δείγματα με διαφορετικά ποσοστά οξυγόνου. Οι μετρήσεις αυτές γίνονται εφαρμόζοντας σταθερό ρεύμα στο ηλεκτρόδιο μέτρησης. Στην συγκεκριμένη περίπτωση εφαρμόστηκε σταθερή πυκνότητα ρεύματος, current density = 150  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Το δείγμα με 3 % οξυγόνο επιδεικνύει την υψηλότερη ειδική χωρητικότητα εκφόρτισης (specific discharge capacity) με τιμή 553 mAh/g. Τα δείγματα με 6 και 11 % ακολουθούν σε σειρά με τιμές 500 και 370 mAh/g, αντίστοιχα. Οι Yoon et al. [40] βρήκαν επίσης αύξηση της ειδικής χωρητικότητας του V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> με την μείωση του ποσοστού οξυγόνου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης μέσω RF sputtering, την οποία απέδωσαν στην ανεπαρκή ποσότητα οξυγόνου σε συνδυασμό με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του υμενίου.

Η εξέλιξη της ειδικής χωρητικότητας ως συνάρτηση του ποσοστού οξυγόνου μπορεί να εξηγηθεί αν λάβει κανείς υπόψη την δομή των υμενίων. Για την περίπτωση του μικρού ποσοστού, η δομή είναι λιγότερο συμπαγής, πιο πορώδης, δημιουργώντας περισσότερο χώρο για να τα ιόντα λιθίου να εισέλθουν στο πλέγμα. Από την άλλη πλευρά, όσο το ποσοστό οξυγόνου αυξάνεται, το φιλμ γίνεται πιο πυκνό, επιτρέποντας σε λιγότερα ιόντα λιθίου να εισέλθουν. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα έντονη μείωση στην ειδική χωρητικότητα. Ύστερα από 100 κύκλους συνεχόμενης φόρτισης/εκφόρτισης στο εύρος τάσης  $-1.5 - 1$  V, οι ειδικές χωρητικότητες εκφόρτισης των υμενίων μειώνονται στις τιμές 289, 258 και 264 mAh/g για 3, 6 και 11 % ποσοστό  $O_2$ . Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με λεπτά υμένια νανοδομημένου  $V_2O_5$  που κατασκευάστηκε μέσω καθοδικής εναπόθεσης (cathodic deposition), με αρχική χωρητικότητα εκφόρτισης 402 mAh/g (1.3 C), και 240 mAh/g μετά από 200 κύκλους [41]. Οι Niu et al. [42] κατέγραψαν για  $V_2O_5$  nanobelts, με πυκνότητα ρεύματος  $50 \text{ mA g}^{-1}$ , αρχική χωρητικότητα εκφόρτισης με τιμή 402 mAh/g και 168 mAh/g στον 50<sup>th</sup> κύκλο.



Σχήμα 4.10: (a) Χρονοαμπερομετρική απόκριση για τα τρία διαφορετικά ποσοστά  $O_2$  και (b) μετρήσεις διαπερατότητας των υμενίων σε κανονική (συνεχής γραμμή) και χρωματισμένη κατάσταση (διακεκομμένη γραμμή).

Στο Σχήμα 4.10(a) παρουσιάζεται η χρονοαμπερομετρική απόκριση των δειγμάτων, εναλλάσσοντας την εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ των τιμών  $-1.5$  και  $+1$  V, για ένα σύνολο χρόνου 2000 s, με βήμα 200 s. Από τις καμπύλες αυτές μπορούμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα φορτίου ( $Q$ ) και τον χρόνο απόκρισης ( $t_s$ ), όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 2. Τα αποτελέσματα και για τα τρία ποσοστά συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1. Αρκετά ενδιαφέροντα είναι η παρατήρηση πως το ολικό φορτίο που εξήλθε (de-intercalated) κατά την διαδικασία οξείδωσης είναι λιγότερο σε σχέση με αυτό που εισήλθε (intercalated) στην διαδικασία την αναγωγής. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα πως η εξαγωγή των ιόντων Li είναι πιο δύσκολη από την εισαγωγή τους μέσα στο πλέγμα του  $V_2O_5$ . Το ολικό μεταφερόμενο φορτίο αυξάνεται με την μείωση του ποσοστού του οξυγόνου. Τέλος, τους καλύτερους χρόνους απόκρισης τους παρουσιάζει το δείγμα με  $O_2 = 6$  % περιεχόμενο, με χρόνο εισαγωγής 19.5 s και εξαγωγής 20.25 s, αντιστοίχως.

Πίνακας 4.1: Πυκνότητα φορτίου και χρόνος απόκρισης για υμένια φτιαγμένα σε διαφορετικά ποσοστά  $O_2$ .

| $O_2$ content | Intercalation |                           | De-intercalation |                           |
|---------------|---------------|---------------------------|------------------|---------------------------|
|               | $t$ (s)       | $Q$ (mC/cm <sup>2</sup> ) | $t$ (s)          | $Q$ (mC/cm <sup>2</sup> ) |
| 3%            | 27.25         | 36.49                     | 28.75            | 38.48                     |
| 6%            | 19.50         | 36.49                     | 20.25            | 29.88                     |
| 11%           | 39.25         | 36.49                     | 22.125           | 27.85                     |

## 4.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

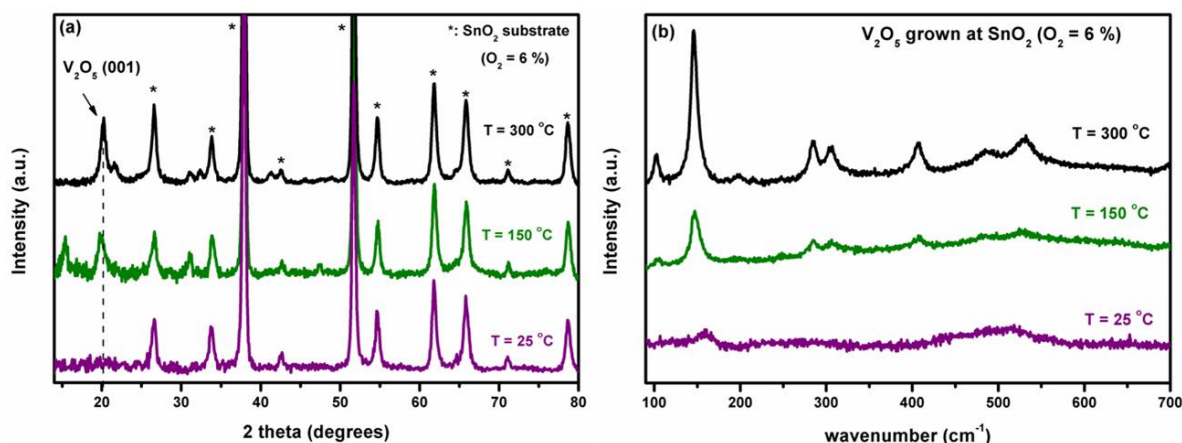
Για την αξιολόγηση των οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων, έγιναν *ex-situ* μετρήσεις διαπερατότητας στο εύρος 300 - 1000 nm και παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.10(b). Τα υμένια μελετήθηκαν σε δύο διαφορετικές καταστάσεις χρωματισμού, όπως εναποτέθηκαν (bleached) και σε intercalated κατάσταση στα -1.5 V (colored). Η θεμελιώδης ακμή απορρόφησης μετατοπίζεται προς χαμηλότερα μήκη κύματος με την αύξηση του ποσοστού οξυγόνου [43]. Το φιλμ με το 6 % οξυγόνο παρουσιάζει την μεγαλύτερη διαπερατότητα στο ορατό στα 560 nm με τιμή  $T_{vis} = 74 \%$ , ακολουθούμενο από το φιλμ με 3 % με τιμή  $T_{vis} = 72.5 \%$ . Η διαφορά στην διαπερατότητα (Transmittance modulation,  $\Delta T$ ) παρουσιάζεται στον Πίνακα 2 και χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση των ηλεκτροχρωμικών ιδιοτήτων του φιλμ. Με την αύξηση του ποσοστού οξυγόνου, το  $\Delta T$  μειώνεται. Η μέγιστη διαφορά στην διαπερατότητα εμφανίζεται για το φιλμ με 3 % οξυγόνο στα 560 nm με τιμή  $\Delta T = 27.5 \%$ . Οι Ottaviano et al. [33] παρουσίασαν μέγιστη τιμή  $\Delta T = 20 \%$  στα 550 nm για RF-sputtered  $V_2O_5$  πάνω σε glass/ITO. Η απόδοση χρωματισμού υπολογίστηκε με βάση την Σχέση 2.9 (Κεφάλαιο 2). Ο Πίνακας 4.2 περιλαμβάνει τα οπτικά χαρακτηριστικά των υμενίων για τρία διαφορετικά μήκη κύματος που αντιστοιχούν στο πρώτο ελάχιστο της διαπερατότητας (400 nm) και στα δύο μέγιστα που ακολουθούν (560 nm, 750 nm). Το δείγμα με το 11 % οξυγόνο παρουσιάζει την μέγιστη τιμή  $\eta = 84.5 \text{ cm}^2/\text{C}$  στα 400 nm. Οι Vroon et al. [44] μέτρησαν απόδοση χρωματισμού  $34 \text{ cm}^2/\text{C}$  οξειδίου του βαναδίου κατασκευασμένο μέσω τεχνικής sol-gel σε υπόστρωμα glass/ITO, ενώ οι Lin et al. [45] βρήκαν απόδοση χρωματισμού με τιμή  $102.5 \text{ cm}^2/\text{C}$  για  $V_2O_{5-z}$  RF-sputtered πάνω σε υπόστρωμα PET/ITO, στα 400 nm.

Πίνακας 4.2: Οπτικά δεδομένα όπως υπολογίστηκαν για τα υμένια που αναπτύχθηκαν σε διαφορετικό  $O_2$ .

| Ποσοστό $O_2$                                | $T_{max} (\%)$ | $T_{min} (\%)$ | $\Delta T (\%)$ | $\Delta OD$ | $\eta (\text{cm}^2 \text{C}^{-1})$ |
|--|----------------|----------------|-----------------|-------------|------------------------------------|
| <b><math>\lambda = 560 \text{ nm}</math></b> |                |                |                 |             |                                    |
| 3%   | 72.50          | 44.90          | 27.50           | 0.479       | 13.10                              |
| 6%   | 74.00          | 59.40          | 14.60           | 0.22        | 8.87                               |
| 11%  | 50.00          | 50.00          | 0               | -           | -                                  |
| <b><math>\lambda = 750 \text{ nm}</math></b> |                |                |                 |             |                                    |
| 3%   | 72.50          | 44.40          | 18.6            | 0.35        | 9.60                               |
| 6%   | 71.00          | 53.50          | 17.50           | 0.28        | 11.40                              |
| 11%  | 50.00          | 50.40          | 9.6             | 0.21        | 9.10                               |
| <b><math>\lambda = 400 \text{ nm}</math></b> |                |                |                 |             |                                    |
| 3%   | 5.16           | 35.55          | 30.39           | 1.93        | 52.90                              |
| 6%   | 6.86           | 42.00          | 35.14           | 1.81        | 73.00                              |
| 11%  | 6.00           | 42.90          | 36.90           | 1.97        | 84.50                              |

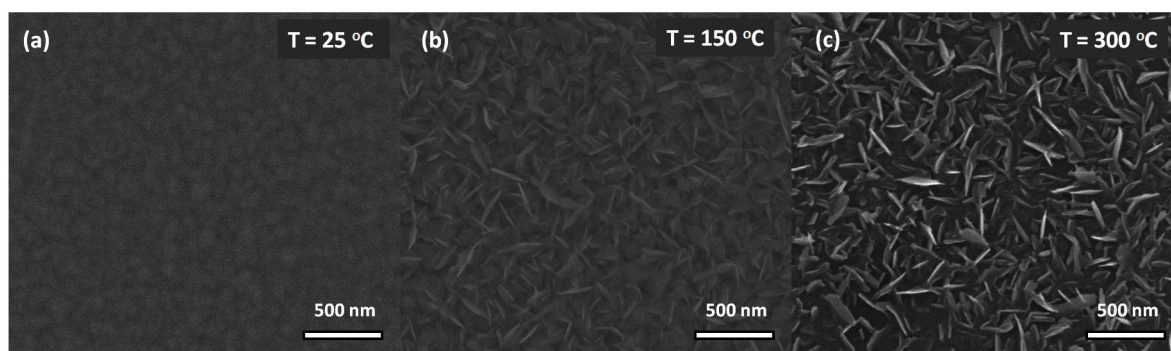
**Επίδραση θερμοκρασίας υποστρώματος:** Για την επίδραση της θερμοκρασίας υποστρώματος στις ιδιότητες του  $V_2O_5$ , κατασκευάστηκαν δείγματα με σταθερό ποσοστό οξυγόνου 6 %, RF ισχύ του στόχου βαναδίου στα 140 W, σταθερός χρόνος εναπόθεσης 180 min και θερμοκρασίες υποστρώματος με τιμές 25, 150 and 300 °C. Αρχικά α στο Σχήμα 4.11(a) παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των δειγμάτων, τα οποία δείχνουν δομικές αλλαγές από αρχικά άμορφο υλικό σε ορθορομβικό  $V_2O_5$ . Το δείγμα που φτιάχτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (μωβ καμπύλη) παρουσιάζει άμορφη δομή, χωρίς καμία κορυφή σκέδασης παρά μόνο του υποστρώματος  $\text{SnO}_2$ . Σχετικά με τα άλλα δείγματα, η πιο έντονη κορυφή αντιστοιχεί στην ανάκλαση από το επίπεδο (001), η οποία ενισχύεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, υποδεικνύοντας ενισχυμένη κρυσταλλική ποιότητα των υμενίων και προτιμητέο προσανατολισμό κατά μήκος του *c*-άξονα [5, 25].





Σχήμα 4.11: (a) Διαγράμματα XRD και (b) φάσματα Raman των υμενίων για διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος. Το ποσοστό του  $O_2$  έμεινε σταθερό στο 6 %.

Στο φιλμ που εναποτέθηκε στους 150 °C, εμφανίζεται μια κορυφή στις 15° η οποία αντιστοιχεί στο επίπεδο (200), υποδεικνύοντας μια πιο τυχαία κατανομή των κρυσταλλιτών. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών υπολογίστηκε από τον νόμο του Scherrer's (με βάση την (001) κορυφή) ως εξής: 7.1 nm για θερμοκρασία 150 °C και 9.85 nm για 300 °C. Η αύξηση στο μέγεθος των κρυσταλλιτών είναι συνεπής με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως είναι γνωστό από την βιβλιογραφία [46]. Στο Σχήμα 4.11(b) παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των υμενίων. Το φιλμ στην θερμοκρασία δωματίου εμφανίζει άμορφο φάσμα και καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές δονήσεων που σχετίζονται με το ορθορομβικό  $V_2O_5$ , γεγονός σύμφωνα με τις μετρήσεις του XRD. Οι παραπάνω μετρήσεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η υψηλότερη θερμοκρασία εναπόθεσης οδηγεί σε  $V_2O_5$  φιλμ με ενισχυμένη κρυσταλλικότητα.

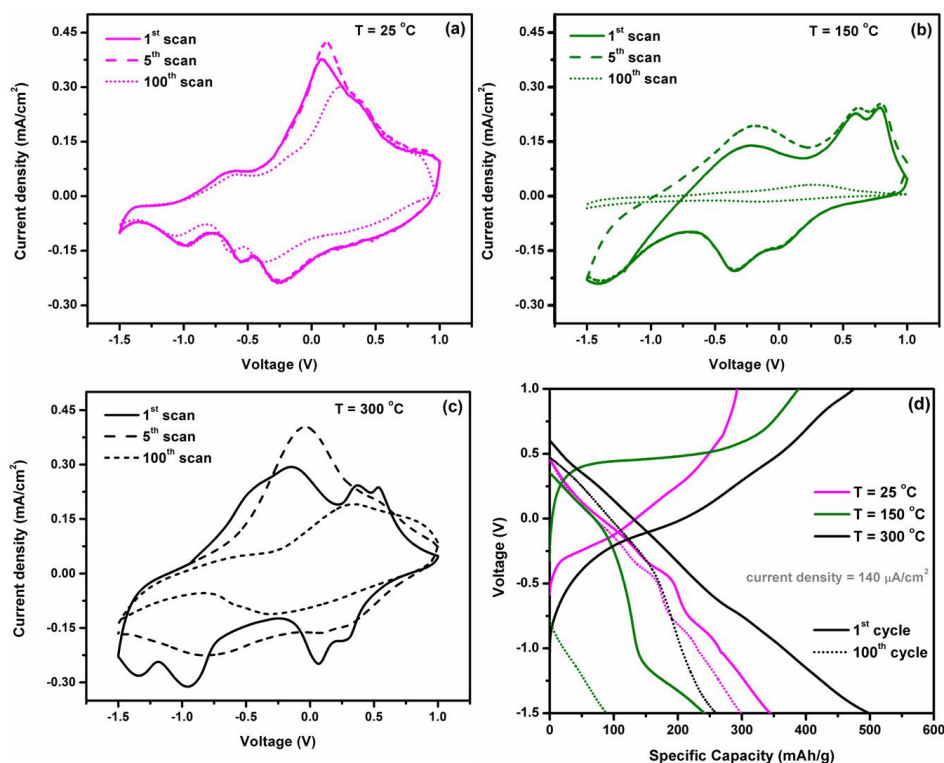


Σχήμα 4.12: Εικόνες FESEM των υμενίων  $V_2O_5$  που αναπτύχθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος.

Στο Σχήμα 4.12 απεικονίζονται φωτογραφίες SEM που δείχνουν την εξέλιξη της μορφολογίας των φιλμ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας υποστρώματος. Είναι ξεάθαρο πως η θερμοκρασία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την μορφολογία των φιλμ και σε επόμενο στάδιο τις ιδιότητές τους. Η μορφολογία της επιφάνειας αλλάζει σταδιακά από ομαλή και χωρίς χαρακτηριστικά, σε κοκκοειδή platelets [47]. Πιο συγκεκριμένα, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, τα μικρά και άμορφα σωματίδια αρχίζουν να συσσωματώνονται, δημιουργώντας μεγαλύτερα τα οποία τελικά καταλήγουν ως επιμήκη platelets. Μπορούμε λοιπόν να πούμε πως σε θερμοκρασία δωματίου, τα άτομα βαναδίου δεν έχουν αρκετή κινητική ενέργεια για να δημιουργήσουν κρυσταλλική δομή. Καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει, αυξάνεται η κινητικότητα των σωματιδίων (μέσω θερμικής ενέργειας που γίνεται κινητική) [48] και ξεκινά η διαδικασία πυρήνωσης (nucleation) καθώς τα άτομα φτάνουν στην επιφάνεια,

συσσωματώνονται και δημιουργούν κρυσταλλίτες.

Στο Σχήμα 4.13(a-c) παραθέτονται οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας των φιλμ για τον πρώτο, πέμπτο και εκατοστό κύκλο μέτρησης. Το δείγμα που κατασκευάστηκε στους 25 °C έχει καθοδικές κορυφές (αναγωγής) που αντιστοιχούν στην εισαγωγή (intercalation) των ιόντων  $Li^+$  στις θέσεις τάσης -0.27, -0.56 και -0.98 V, και ανοδικές κορυφές στις θέσεις -0.73, 0.07 και 0.37 V που αντιστοιχούν στην εξαγωγή (de-intercalation) των ιόντων  $Li^+$ . Συγκρίνοντας μεταξύ των 1<sup>st</sup>, 5<sup>th</sup> και 100<sup>th</sup> κύκλων (Σχήμα 4.13(a)), τα CV προφίλ δεν αλλάζουν σχεδόν καθόλου, υποδεικνύοντας έντονη ηλεκτροχημική σταθερότητα. Ακόμα και μετά από 100 κύκλους η CV καμπύλη διατηρεί το ακριβές της σχήμα και οι redox κορυφές είναι έντονα διακριτές, όπως αρχικά.

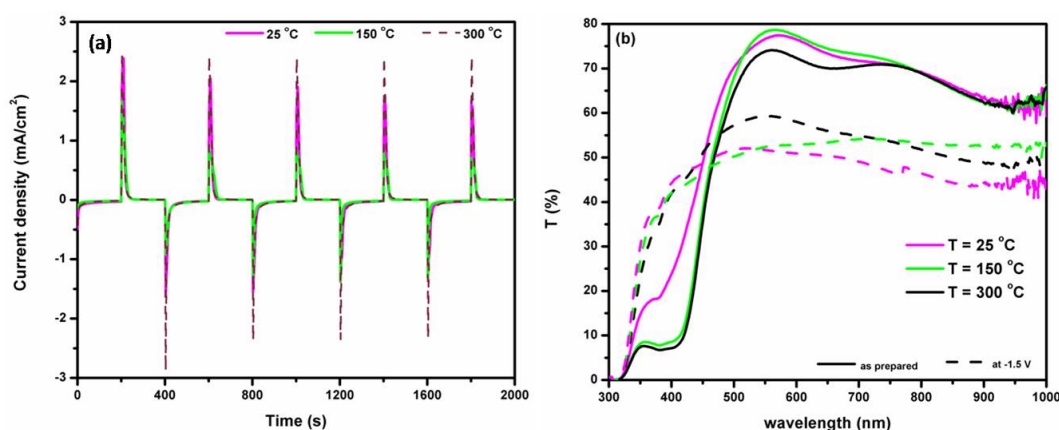


Σχήμα 4.13: (a)-(c): CV καμπύλες του 1<sup>st</sup>, 5<sup>th</sup> και 100<sup>th</sup> κύκλου για διαφορετικές θερμοκρασίες ανάπτυξης και (d) καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης για πυκνότητα ρεύματος 140  $\mu A/cm^2$ .

Αυτό βέβαια δεν συμβαίνει για τα δείγματα των υψηλότερων θερμοκρασιών. Για το δείγμα στους 150 °C, το προφίλ της καμπύλης παρουσιάζει μικρή αλλαγή στους 5 πρώτους κύκλους, ενώ στους 100 οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος μειώνονται πάρα πολύ (Σχήμα 4.13(b)). Το δείγμα που παρασκευάστηκε στους 300 °C παρουσιάζει πιο έντονη αλλαγή μεταξύ πρώτου και πέμπτου κύκλου (Σχήμα 4.13(c)), αυξάνοντας ελαφρά το εμβαδό του στην ανοδική περιοχή, η οποία συμπεριφορά είναι αναμενόμενη για κρυσταλλικά V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> φιλμ [40]. Παρουσιάζει 4 ζευγάρια οξειδοαναγωγικών κορυφών, όπως περιγράφηκαν στην προηγούμενη υποενότητα. Ύστερα από 100 κύκλους, η CV καμπύλη μειώνεται σε όγκο και οι redox κορυφές δεν είναι πια διακριτές. Συγκρίνοντας και τα τρία φιλμ μεταξύ τους, το πιο κρυσταλλικό (T = 300 °C) δείχνει την υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος και τις πιο έντονα διακριτές οξειδοαναγωγικές κορυφές στον αρχικό κύκλο, αλλά παρουσιάζει μειωμένη σταθερότητα. Αντιθέτως, το άμορφο φιλμ (T = 25 °C) έχει αντίστοιχες τιμές πυκνότητας ρεύματος αλλά επιπλέον διατηρεί το ίδιο προφίλ για πάνω από 100 κύκλους, δείχνοντας την εξαιρετική ηλεκτροχημική του σταθερότητα.

Για τον υπολογισμό της χωρητικότητας φόρτισης/εκφόρτισης των δειγμάτων, κάναμε ποτενσιοστατικές μετρήσεις με σταθερή πυκνότητα ρεύματος στα 140  $\mu A/cm^2$  (Σχήμα 4.13(d)). Οι καμπύλες παρουσιάζουν πλατό

τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικές φάσεις μετάβασης κατά την διάρκεια του intercalation/de-intercalation των ιόντων λιθίου και ταιριάζουν με τις οξειδοαναγωγικές κορυφές που παρουσιάζονται στις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας. Η ειδική χωρητικότητα εκφόρτισης για τα υμένια που αναπτύχθηκαν σε 25, 150 και 300 °C υπολογίστηκαν ως 345, 240 και 498 mAh/g, αντιστοίχως. Μετά από 100 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης, οι μετρούμενες χωρητικότητες παίρνουν τις εξής τιμές: 300, 88 και 258 mAh/g. Το φιλμ που εναποτέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζει το καλύτερο ποσοστό διατήρησης χωρητικότητας, με τιμή 87 %, όπως ήταν άλλωστε αναμενόμενο από τις μετρήσεις CV (το 100στό scan είναι σχεδόν ίδιο με το πρώτο). Οι Kumagai et al. [32] μέτρησαν για RF-sputtered φιλμ σε θερμοκρασίες 25 and 300 °C, χωρητικότητες εκφόρτισης με τιμές 400 και 370 mAh/g αντιστοίχα, με την τελευταία να διατηρείται στο 81 % έπειτα από 30 κύκλους. Οι Wang et al. [46] κατασκεύασαν V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogels σε 25, 110, 250 και 300 °C και μέτρησαν χωρητικότητες 150, 185, 275 και 250 mAh/g, με ποσοστό διατήρησης χωρητικότητας 73 % για 250 °C και 70 % για 25 °C (50 κύκλοι). Τέλος, οι Benayad et al. [49] μελέτησαν άμορφα RF-sputtered V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> φιλμ με αρχική χωρητικότητα εκφόρτισης 220 mAh/g και ποσοστό διατήρησης 84 % έπειτα από 50 κύκλους.



Σχήμα 4.14: (a) Χρονοαμπερομετρική απόκριση για διαφορετικές θερμοκρασίες ανάπτυξης και (b) μετρήσεις διαπερατότητας των υμενίων σε κανονική (συνεχής γραμμή) και χρωματισμένη κατάσταση (διακεκομμένη γραμμή).

Η χρονοαμπερομετρική απόκριση των δειγμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.14(a). Το πιο κρυσταλλικό φιλμ (300 °C) δίνει ενισχυμένη πυκνότητα ρεύματος (2-3 φορές) κατά την διαδικασία της εισαγωγής, αλλά και της εξαγωγής των ιόντων Li, σε σχέση με τα δείγματα που φτιάχτηκαν σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Ο Πίνακας 4.3 περιλαμβάνει τις υπολογισμένες τιμές χρόνου απόκρισης και πυκνότητας φορτίου των δειγμάτων. Η πυκνότητα φορτίου φαίνεται να ενισχύεται με την αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος φτάνοντας τιμές 24.79 και 29.88 mC/cm<sup>2</sup> για το intercalation και de-intercalation των Li<sup>+</sup>, στο δείγμα με θερμοκρασία 300 °C. Το ίδιο δείγμα εμφανίζει τον μικρότερο χρόνο απόκρισης, ο οποίος είναι 20 ± 0.5 s.

Πίνακας 4.3: Πυκνότητα φορτίου και χρόνος απόκρισης για υμένια φτιαγμένα σε διαφορετικά ποσοστά O<sub>2</sub>.

| Θερμοκρασία υποστρώματος (°C) | Intercalation |                                | De-intercalation |                                |
|-------------------------------|---------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
|                               | <i>t</i> (s)  | <i>Q</i> (mC/cm <sup>2</sup> ) | <i>t</i> (s)     | <i>Q</i> (mC/cm <sup>2</sup> ) |
| 25                            | 24.62         | 18.56                          | 24.34            | 23.50                          |
| 150                           | 20.50         | 12.20                          | 30.50            | 15.68                          |
| 300                           | 19.50         | 24.79                          | 20.25            | 29.88                          |

Το Σχήμα 4.14(b) δείχνει την οπτική διαπερατότητα των δειγμάτων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας υποστρώματος. Το άμορφο φιλμ (25 °C) παρουσιάζει την υψηλότερη διαπερατότητα στο κομμάτι του UV-VIS,

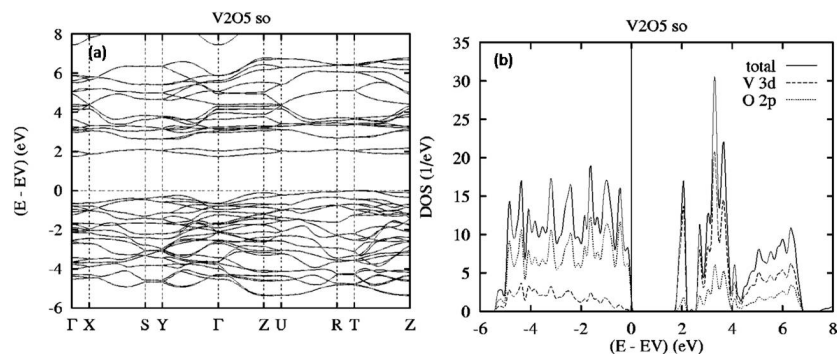
## 4.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

γεγονός που είναι σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [50]. Ο Πίνακας 4.4 περιέχει τα οπτικά δεδομένα των υμενίων, όπως αυτά υπολογίστηκαν. Καθώς η θερμοκρασία υποστρώματος μειώνεται, η διαμόρφωση διαπερατότητας,  $\Delta T$ , αυξάνεται και παρουσιάζεται ένα πιο έντονο blue shift της ακμής απορρόφησης για το άμορφο φιλμ [51]. Για μήκη κύματος στο near UV, το  $\Delta T$  ενισχύεται αναλογικά με την αύξηση της κρυσταλλικότητας του υλικού. Τα καλύτερα αποτελέσματα  $\Delta T$  % τα παρουσιάζει το φιλμ με την χαμηλότερη θερμοκρασία υποστρώματος για τα μήκη κύματος 560 και 750 nm. Όσον αφορά την απόδοση χρωματισμού  $\eta$ , το φιλμ στους 150 °C, παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές με 32.5 και 23.2  $cm^2/C$  στα 560 nm και 750 nm, αντίστοιχα, ενώ στα 400 nm η τιμή του  $\eta$  φτάνει τα 132  $cm^2/C$ . Οι Koduru et al. [52] αναφέρουν τιμές διαπερατότητας 50-80 % για θερμοκρασίες υποστρώματος 100-200 °C και απόδοση χρωματισμού 26.2  $cm^2/C$  στα 550 nm, ενώ οι Kumar et al. [4] παρατήρησαν 60 % οπτική διαπερατότητα για evaporated  $V_2O_5$  λεπτά υμένια στους 250 °C.

Πίνακας 4.4: Οπτικά δεδομένα όπως υπολογίστηκαν για τα υμένια που αναπτύχθηκαν σε διαφορετική θερμοκρασία υποστρώματος.

| Θερμοκρασία υποστρώματος (°C) | $T_{max}$ (%) | $T_{min}$ (%) | $\Delta T$ (%) | $\Delta OD$ | $\eta$ ( $cm^2 C^{-1}$ ) |
|-------------------------------|---------------|---------------|----------------|-------------|--------------------------|
| $\lambda = 560$ nm            |               |               |                |             |                          |
| 25                            | 77.30         | 51.50         | 25.80          | 0.41        | 21.90                    |
| 150                           | 78.70         | 52.90         | 25.80          | 0.39        | 32.50                    |
| 300                           | 74.00         | 59.40         | 14.6           | 0.22        | 8.90                     |
| $\lambda = 750$ nm            |               |               |                |             |                          |
| 25                            | 71.00         | 47.10         | 23.90          | 0.41        | 22.10                    |
| 150                           | 71.56         | 53.90         | 17.66          | 0.28        | 23.20                    |
| 300                           | 71.00         | 53.50         | 17.50          | 0.28        | 11.40                    |
| $\lambda = 400$ nm            |               |               |                |             |                          |
| 25                            | 23            | 44.30         | 21.3           | 0.65        | 35.30                    |
| 150                           | 8.30          | 41.50         | 33.20          | 1.61        | 131.9                    |
| 300                           | 6.80          | 41.50         | 34.70          | 1.81        | 73.00                    |

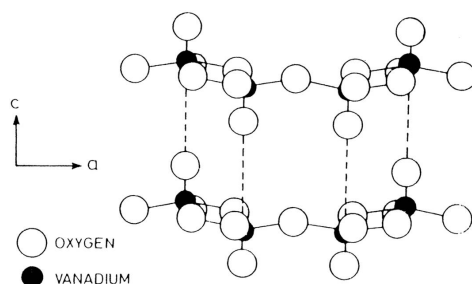
**Θεωρητική συζήτηση για το καθαρό  $V_2O_5$ :** Για την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης διαφόρων παραγόντων στις ιδιότητες του πεντοξειδίου του βαναδίου, θα αναλύσουμε την κατανομή των ενεργειακών ζωνών του υλικού. Οι Eyert και Höck [26] μελέτησαν την ηλεκτρονική δομή του  $V_2O_5$  χρησιμοποιώντας DFT υπολογισμούς. Στο Σχήμα 4.15 ξεχωρίζουν 3 ομάδες ζωνών. Η ζώνη σθένους ξεκινά περίπου στα -5.5 eV κάτω από το μέγιστο σημείο της και αποτελείται από 30 ζώνες που συσχετίζονται κυρίως με καταστάσεις O 2p αλλά έχουν αμελητέα συμβολή λόγω των V 3d καταστάσεων.



Σχήμα 4.15: (a) Ηλεκτρονικές ζώνες του  $V_2O_5$  εντός της πρώτης ζώνης Brillouin του απλού ορθορομβικού πλέγματος (b) πυκνότητα καταστάσεων (DOS) του  $V_2O_5$  [26].

Πάνω από το χάσμα βρίσκεται μια στενή ζώνη αγωγιμότητας με πλάτος μόνο 0.45 eV και είναι διαχωρισμένη από την ευρύτερη ζώνη αγωγιμότητας με ένα πρόσθετο χάσμα των 0.35 eV. Η διαχωρισμένη αυτή ζώνη περιλαμβάνει 2 μονές καταστάσεις, ενώ η περιοχή υψηλών ενεργειών αποτελείται από 18. Και οι 2 αυτές «περιοχές αγωγιμότητας» προέρχονται κυρίως από τα V 3d τροχιακά. Οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας διαχωρίζονται από ένα έμμεσο οπτικό χάσμα μεταξύ των ακραίων σημείων των ζωνών που βρίσκονται κοντά στα σημεία T και Γ στο Σχήμα 4.15(a). Στο Σχήμα 4.15(b) βλέπουμε το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων (DOS) όπου φαίνονται οι ιδιαιτερότητες της κρυσταλλικής δομής του συγκεκριμένου υλικού. Πιο συγκεκριμένα, οι μικρού μήκους δεσμοί του βαναδίου V —  $O_b$  και V —  $O_v$  προκαλούν έναν δεσμικό-μη-δεσμικό διαχωρισμό των προκύπτων τροχιακών, και ως εκ τούτου ένα ανέβασμα των αντίστοιχων μη-δεσμικών καταστάσεων σε σχέση με το μέγιστο της ζώνης σθένους. Από την άλλη πλευρά, οι ζώνες με κυρίαρχη συνεισφορά από τα οξυγόνα αλυσίδας ( $O_c$ ) υπόκεινται σε μικρότερο βαθμού διάσπαση λόγω του μεγαλύτερου μήκους του δεσμού V —  $O_c$  και ως εκ τούτου οι μη-δεσμικές ζώνες τους παραμένουν σε χαμηλότερη ενέργεια. Κάποιες από τις ζώνες αυτές διαχωρίζονται από τον κύριο κορμό των μη-κατειλημμένων καταστάσεων και δημιουργούν την μικρή διαχωρισμένη ζώνη αγωγιμότητας. Η split-off ζώνη αυτή αποδίδεται στα V 3d και O2p τροχιακά εκείνα που έχουν την μικρότερη επικάλυψη τύπου π και άρα τον μικρότερο δεσμικό-μη-δεσμικό διαχωρισμό [53]. Ο ισχυρός p-d υβριδισμός δημιουργεί μια ζώνη σθένους που απαρτίζεται από O 2p δεσμικές καταστάσεις, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας αποτελείται από μη-δεσμικές καταστάσεις, που προκαλούνται κατά κύριο λόγο από τον διαχωρισμό του πεδίου του κρυστάλλου σε V 3d  $t_{2g}$  και είναι υψηλότερης ενέργειας  $e_g$ . Οι αποκλίσεις των οκταέδρων  $VO_6$  από την κυβική συμμετρία προκαλούν επιπρόσθετο διαχωρισμό, στον οποίο οφείλεται η ύπαρξη της διαχωρισμένης ζώνης αγωγιμότητας ακριβώς πάνω από το οπτικό χάσμα. Στην ζώνη αυτή οφείλεται η μικρή κινητικότητα των φορέων που έχει παρατηρηθεί γενικά στο πεντοξείδιο του βαναδίου [26].

Όπως περιγράφηκε αναλυτικά στην προηγούμενη παράγραφο, η ζώνη αγωγιμότητας στο  $V_2O_5$  σχηματίζεται από τις ζώνες 3d του βαναδίου και η ζώνη σθένους από τις ζώνες 2p του οξυγόνου. Στο κρυσταλλικό  $V_2O_5$  η θεμελιώδης απορρόφηση οφείλεται στις μεταβάσεις από τα p τροχιακά του οξυγόνου, στα 3d τροχιακά του βαναδίου ακολουθώντας άμεσα απαγορευμένες [54] ή έμμεσα επιτρεπόμενες μεταβάσεις. Με την αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου, έχει βρεθεί [43] πως το πλάτος των εντοπισμένων καταστάσεων μειώνεται, ενώ το οπτικό χάσμα αυξάνεται, όπως θα εξηγηθεί στην συνέχεια.



Σχήμα 4.16: Απεικόνιση της στρωματικής δομής του  $V_2O_5$  [43].

Η δομή του  $V_2O_5$ , όπως περιγράψαμε στην ενότητα 4.1.1 και όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.16, αποτελείται από εναλλασσόμενα στρώματα ατόμων V — O και σκέτων O, κατά μήκος του άξονα c. Η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων αυτών είναι ίση με το (001) ενδοστρωματικό χάσμα. Μέσω παραμαγνητικής ηλεκτρονικής μελέτης, οι Gillis et al. [55] έδειξαν για ένα κρύσταλλο  $V_2O_5$  ότι το κέντρο ατέλειας στο πλέγμα περιλαμβάνει ένα κενό οξυγόνου στο στρώμα των οξυγόνων, μεταξύ 2 στρωμάτων V — O. Μικρή ποσότητα κενών οξυγόνου σε γειτονικά στρώματα O, δεν θα διαταράξει την ατομική σειρά των V — O στρωμάτων. Ωστόσο, αν αρκετή ποσότητα ατόμων οξυγόνου αφαιρεθεί από το O στρώμα, τα γειτονικά V — O στρώματα θα καταρρεύσουν, δημιουργώντας stacking faults. Στις περιοχές αυτές θα υπάρξει αλλαγή στην διάταξη των V — O. Τα κενά 3d

τροχιακά των ατόμων του βαναδίου που βρίσκονται στην γειτονιά μιας κενής θέσης οξυγόνου, έχουν την ικανότητα να εντοπίζουν περίσσεια ηλεκτρονίων. Αυτό οδηγεί στον σχηματισμό εντοπισμένων καταστάσεων, εντός του χάσματος, που οδηγούν στην μείωση του ενεργού εύρους του. Όταν τα υμένια εναποτίθενται σε παρουσία χαμηλού ποσοστού οξυγόνου ή σε υψηλές θερμοκρασίες υποστρώματος, δημιουργούνται περισσότερες κενές θέσεις οξυγόνου και έτσι παρατηρούμε μείωση του χάσματος.

Όσον αφορά την θερμοκρασία υποστρώματος, με την αύξηση αυτής παρατηρείται αύξηση του μέγεθος των κρυσταλλιτών. Τα υμένια σε χαμηλή θερμοκρασία ανάπτυξης παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά οπτικής διαπερατότητας, ενώ η διαπερατότητα σε όλο το φάσμα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η ακμή απορρόφησης παρουσιάζει ένα red shift (προς μεγαλύτερα μήκη κύματος), με αύξηση του μέγεθος των κρυσταλλιτών, μετατοπίζοντας το οπτικό χάσμα προς χαμηλότερες ενέργειες. Η μετατόπιση αυτή σχετίζεται και με μείωση της διαπερατότητας. Οι τιμές διαπερατότητας βέβαια εξακολουθούν να είναι υψηλές, πάνω από την ακμή απορρόφησης, πράγμα που σημαίνει ότι όλα τα φιλμ απορροφούν ασθενώς σε αυτά τα μήκη κύματος. Τα φιλμ που κατασκευάστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα. Η πολύπλοκη στρωματική δομή του υλικού δημιουργεί πολλές ζώνες μικρής διασποράς. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η θεμελιώδης απορρόφηση σχετίζεται με μεταβάσεις από τα  $O\ 2p$  στα  $V\ 3d$  τροχιακά. Έτσι, το χάσμα αντιστοιχεί στην ενέργεια μεταξύ της κορυφής της  $O\ 2p$  ζώνης και του πυθμένα της  $V\ 3d$ . Η διεύρυνση του χάσματος (blue shift της ακμής απορρόφησης) που καταγράφουμε πειραματικά, αποδίδεται στα μικρά μεγέθη κρυσταλλιτών και σε φαινόμενα κβαντικού μεγέθους, σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [52, 56].

Στα άμορφα υμένια, όπου παρατηρούμε blue shift, υπάρχουν πολύ μικρά σωματίδια, όρια κόκκων και ατέλειες, που οδηγούν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ελεύθερων φορέων και φράγματα δυναμικού. Το πεδίο που δημιουργείται από την ύπαρξη αυτών των παραγόντων προκαλεί διεύρυνση του χάσματος του υλικού [52]. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται επίσης, δημιουργούνται εσωτερικές τάσεις και μειώνονται οι ατέλειες στις περιοχές των ορίων των κόκκων. Οι παράγοντες αυτοί με τη σειρά τους, μειώνουν το χάσμα του υλικού. Η αύξηση του μεγέθους των κόκκων συσχετίζεται με τυχαία κατανομή αυτών στην επιφάνεια του υμενίου. Η τυχαία αυτή κατανομή αυξάνει την τραχύτητα της επιφάνειας και αυξάνει τις απώλειες από την σκεδαση του φωτός. Για το λόγο αυτό παρατηρούμε μείωση της διαπερατότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας [43].

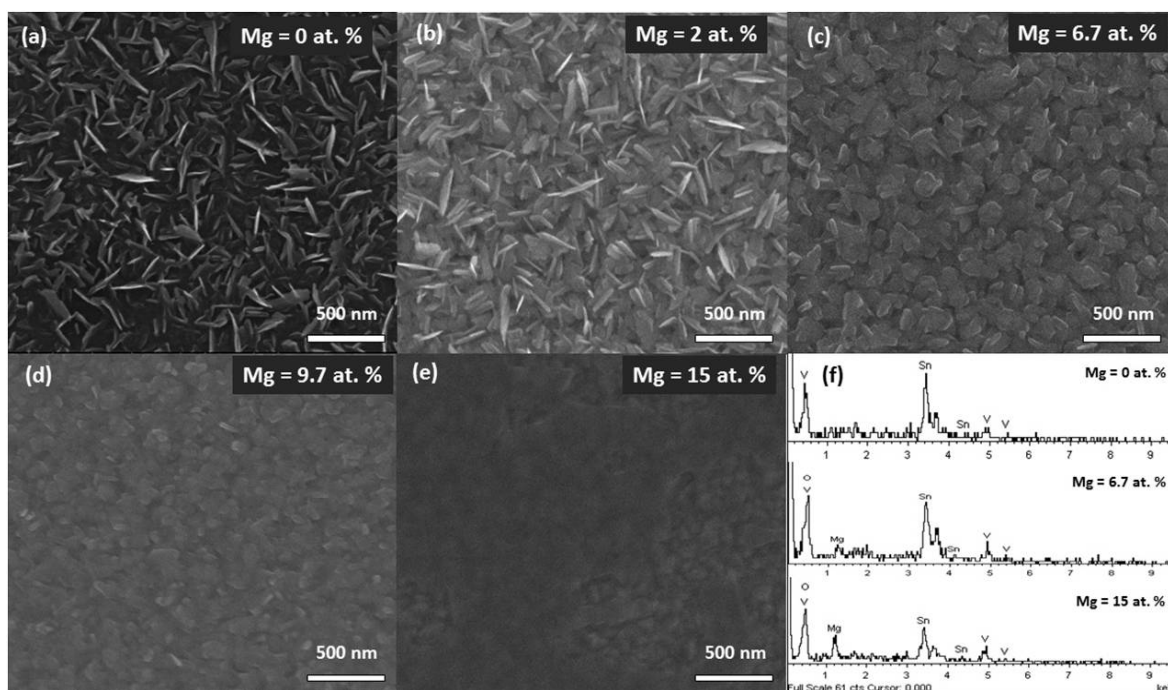
Μικρότερο ποσοστό οξυγόνου στα εναποτιθέμενα υμένια  $V_2O_5$  επιδρά σε πιο πορώδεις επιφάνειες, όπως είδαμε και στις εικόνες SEM. Μια πορώδης επιφάνεια σε ένα υμένιο, επιτρέπει στα ιόντα λιθίου να εισάγονται ευκολότερα. Καθώς ηλεκτρόνια και ιόντα λιθίου εισάγονται στο υλικό, κάποια  $V^{5+}$  ιόντα ανάγονται σε  $V^{4+}$  και πολώνουν το περιβάλλον πλέγμα τους, δημιουργώντας μικρά πολάρνια [52]. Η οπτική απορρόφηση προέρχεται από μεταβάσεις των πολαρονίων αυτών μεταξύ των καταστάσεων του βαναδίου ( $V^{4+}$  και  $V^{5+}$ ). Όσο υψηλότερο ποσοστό οξυγόνου εισάγεται, τόσο λιγότερα ιόντα  $V^{4+}$  έχει το σύστημα. Όταν συμβαίνει απορρόφηση ενός φωτονίου, κατάλληλης ενέργειας, από έναν φορέα (ηλεκτρόνιο), αυτό μπορεί να απελευθερωθεί από το δυναμικό που το περιορίζει. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, τα ηλεκτρόνια να διεγείρονται από τις καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας ( $V^{4+}$ ) σε γειτονικές καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας ( $V^{5+}$ ).

#### 4.2.2 Πρόσμιξη Μαγνησίου (Mg-doping)

Για την σειρά αυτή των πειραμάτων έγιναν εναποθέσεις  $V_2O_5$  με πρόσμιξη Mg διαφορετικών ποσοστών, πάνω σε υποστρώματα  $SnO_2/glass$  (k-glass-Pilkington). Μεταλλικός στόχος βαναδίου και μαγνησίου χρησιμοποιήθηκαν ταυτόχρονα (τεχνική co-sputtering) με διαφορετική εφαρμοζόμενη ισχύ ώστε να ελέγχεται το ποσοστό της πρόσμιξης. Το βανάδιο είχε πάντα σταθερή RF ισχύ 140 W και το μαγνήσιο κυμαινόταν από 3 έως 25 W. Ο λόγος οξυγόνου προς αργό κατά την διάρκεια της εναπόθεσης ήταν  $O_2/Ar = 6\ %$  και η θερμοκρασία υποστρώματος σταθερή στους 300 °C. Ο χρόνος εναπόθεσης ήταν σταθερός για όλα τα πειράματα, στα 180

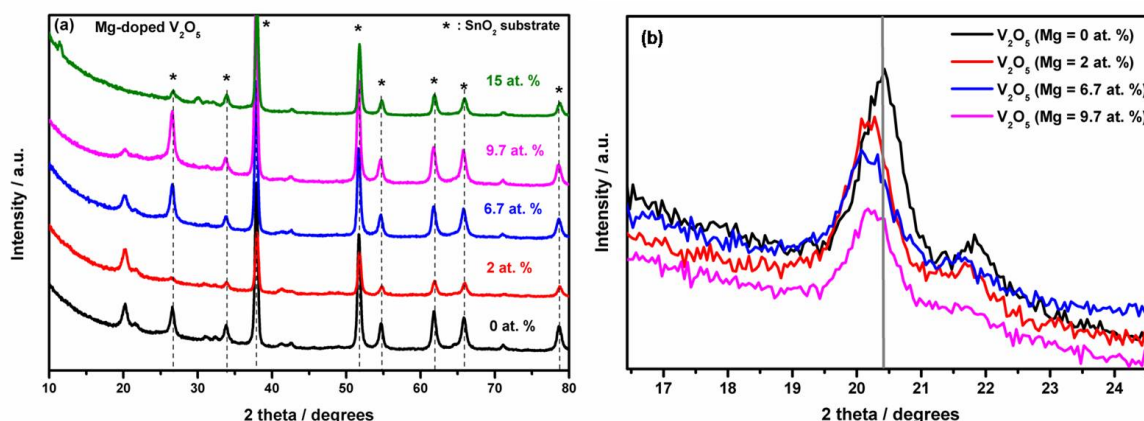
min, καταλήγοντας σε πάχος φιλμ περίπου 60 nm, όπως μετρήθηκε από επιφανειακή προφίλομετρία (Dektak 150 stylus profiler).

Το ατομικό ποσοστό του Μαγνησίου στο φιλμ του  $V_2O_5$ , υπολογίστηκε από μετρήσεις EDS, ως  $Mg/V+Mg$ , ως εξής : 0, 2, 6.7, 9.7 και 15 at. %. Οι FESEM εικόνες του καθαρού και των διαφορετικών περιεκτικότητας Mg-doped  $V_2O_5$  φιλμ, φαίνονται στο Σχήμα 4.17. Είναι ξεκάθαρο πως η μορφολογία των προκύπτων φιλμ επηρεάζεται δραστικά από την εισαγωγή ατόμων Mg. Πιο συγκεκριμένα, το καθαρό υμένιο αποτελείται από επιμήκη grains με μέγεθος της τάξης των 200 nm. Η εισαγωγή ατόμων μαγνησίου ως πρόσμιξη μεταβάλλει το σχήμα και το μέγεθος των κόκκων αυτών, ανάλογα με το ποσοστό του Mg. Αυξάνοντας το ποσοστό μαγνησίου, η επιφάνεια των φιλμ γίνεται πιο ομαλή και πυκνή, οι κόκκοι αποκτούν ένα πιο σφαιρικό σχήμα, με διάμετρο περί τα 75 nm, για την περίπτωση του φιλμ με το πιο υψηλό ποσοστό πρόσμιξης.



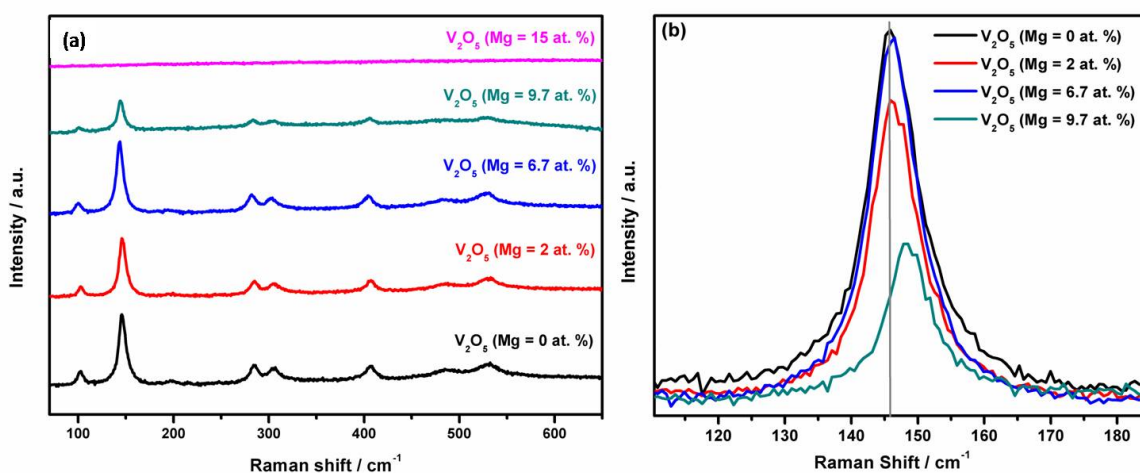
Σχήμα 4.17: Εικόνες FESEM των  $V_2O_5$  υμενίων με a)  $Mg = 0$  at. %, b)  $Mg = 2$  at. %, c)  $Mg = 6.7$  at. %, d)  $Mg = 9.7$  at. %, e)  $Mg = 15$  at. % και f) τα φάσματα EDS για τις περιπτώσεις των a), c) και e).

Ακολουθούν μετρήσεις XRD για την μελέτη της δομής και της φάσης των λεπτών υμενίων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.18(a). Εκτός από το φιλμ με το μεγαλύτερο ποσοστό Mg, 15 at. %, όλα τα υπόλοιπα βρέθηκαν να είναι κρυσταλλικά με τυπικό ορθορομβικό πλέγμα μονοφασικού  $V_2O_5$ . Δεν βρέθηκε κορυφή που να αντιστοιχεί σε κάποια άλλη φάση οξειδωσής του βαναδίου. Η κύρια κορυφή που διακρίνεται στις  $20.4^\circ$  αντιστοιχεί στον (001) προτιμητέο προσανατολισμό της κρυσταλλικής δομής του  $V_2O_5$  [36]. Εισάγοντας Mg, η κορυφή αυτή μετατοπίζεται προς μικρότερες γωνίες σκέδασης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.18(b), δείχνοντας πως η παρουσία Mg στο πλέγμα του  $V_2O_5$ , επηρεάζει την δομή του. Για το υψηλότερο μελετούμενο ποσοστό, 15 at. %, η κορυφή αυτή εξαφανίζεται υποδεικνύοντας την άμορφη φύση του συγκεκριμένου φιλμ. Επιπλέον, η εισαγωγή της πρόσμιξης προκαλεί μείωση της έντασης των κορυφών, το οποίο αποδίδεται στο μειωμένο μέγεθος κρυσταλλίτη. Όπως υπολογίστηκε από τον νόμο του Scherrer, το καθαρό φιλμ έχει μέγεθος κρυσταλλίτη 12.5 nm και το φιλμ με ποσοστό Mg 9.7 at. % καταλήγει να έχει μέγεθος 9 nm. Όλες οι υπόλοιπες κορυφές που διακρίνονται στο σχήμα αντιστοιχούν στις σκεδάσεις από το  $SnO_2$  υπόστρωμα.



Σχήμα 4.18: (a) διαγράμματα XRD και b) μετατόπιση της κορυφής σκέδασης στις  $20.4^\circ$  του καθαρού και Mg-doped  $V_2O_5$  για διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόσμιξης.

Τα φάσματα Raman των υμενίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.19(a). Όλα τα υμένια έχουν καλά ορισμένες Raman κορυφές, χαρακτηριστικό της καλής τους κρυσταλλικότητας, με εξαίρεση το υμένιο με το υψηλότερο ποσοστό Mg. Και οι 9 κορυφές που καταγράφονται στο εύρος συχνοτήτων  $100 - 1000\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε νανοκρυσταλλικό  $V_2O_5$  [35]. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στα  $145\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στο skeleton bent vibration [3]. Οι κορυφές στα  $301$  and  $482\text{ cm}^{-1}$  είναι ενδεικτικές των bending modes των V–O–V bridging δεσμών, ενώ οι  $524$  και  $698\text{ cm}^{-1}$  σχετίζονται με τα stretching modes [34]. Οι  $282$  and  $402\text{ cm}^{-1}$  δείχνουν το bending vibration των V=O δεσμών, ενώ η υψηλής συχνότητας κορυφή στα  $991\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στο terminal oxygen (V=O) stretching mode [57]. Η κύρια κορυφή στη θέση  $145\text{ cm}^{-1}$  παρουσιάζει μια μετατόπιση σε υψηλότερες συχνότητες, Σχήμα 4.19(b), και συνοδεύεται από μείωση στην ένταση των κορυφών, όπως και στις μετρήσεις XRD. Τέλος, το φάσμα Raman για το φιλμ με 15 at. % Mg, δεν παρουσιάζει καμία κορυφή, χαρακτηριστικό του άμορφου χαρακτήρα του σε συμφωνία με τα ευρήματα από το XRD.

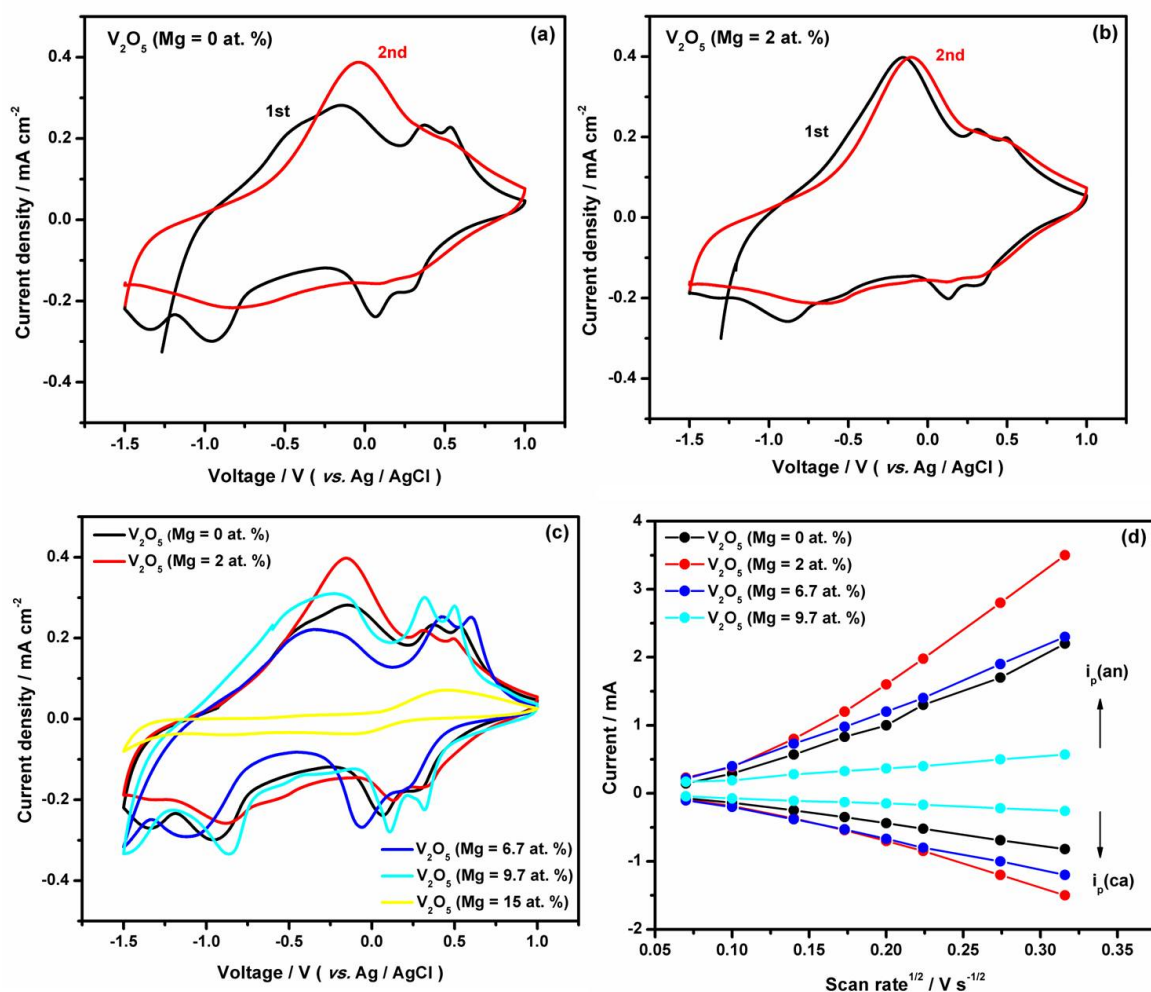


Σχήμα 4.19: (a) φάσματα Raman και b) μετατόπιση της κορυφής  $145\text{ cm}^{-1}$  του καθαρού και Mg-doped  $V_2O_5$  για διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόσμιξης.

Η επίδραση της πρόσμιξης μαγνησίου στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες λεπτών υμενίων  $V_2O_5$ , εξετάστηκε αρχικά μέσω κυκλικής βολταμετρίας (CV). Όλα τα CV τεστ έγιναν με ρυθμό σάρωσης  $10\text{ mV/s}$ , σε εύρος τάσης  $-1.5$  με  $+1\text{ V vs. Ag/AgCl}$ . Στο Σχήμα 4.20(a,b) παρουσιάζονται τα CV προφίλ ( $1^{o}$ ς και  $2^{o}$ ς κύκλος) του καθαρού



και του 2 at. % Mg-doped  $V_2O_5$  φιλμ, ενώ στο Σχήμα 4.20(c) συγκρίνονται οι 1<sup>οι</sup> κύκλοι για το καθαρό και όλες τις διαφορετικές συγκεντρώσεις Mg υμενίων.



Σχήμα 4.20: Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας για a) το καθαρό b) το 2 at. % Mg-doped υμένιο (πρώτος και δεύτερος κύκλος σάρωσης), c) ο πρώτος κύκλος για όλα τα δείγματα και d) ρεύμα vs. τετραγωνικής ρίζας του ρυθμού σάρωσης για υμένια  $V_2O_5$  με διαφορετικά ποσοστά μαγνησίου.

Όπως φαίνεται, στον 1<sup>ο</sup> κύκλο το καθαρό  $V_2O_5$  παρουσιάζει περισσότερες οξειδοαναγωγικές κορυφές σε σχέση με το δείγμα με 2 at. % Mg. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν επίσης αναφερθεί για  $V_2O_5$  φιλμ με προσμίξεις Sn, όπου οι λιγότερες redox κορυφές δείχνουν λιγότερες μεταβάσεις φάσης και άρα ενισχυμένη κυκλική σταθερότητα για το ντοπαρισμένο φιλμ [58]. Για την περίπτωση του καθαρού φιλμ, οι αναγωγικές κορυφές βρίσκονται στις θέσεις 0.29, 0.007, -0.95 και -1.35 V και είναι ενδεικτικές της πολλαπλής εισαγωγής ιόντων Li, και αντιστοιχούν στην δημιουργία των α, ε, δ και τελικά γ φάσεων [59]. Αντίστοιχα, οι 4 καλά ορισμένες οξειδωτικές κορυφές που βρίσκονται στις θέσεις 0.53, 0.37, -0.15V και -0.48 V, αντιστοιχούν στις φάσεις γ, δ, ε, και α. Συγκρίνοντας τα κυκλικά βολταμογράμματα που παρουσιάζονται στα Σχήμα 4.20(a,b), παρατηρείται μια μόνιμη μη αναστρέψιμη αλλαγή φάσης στην δομή του καθαρού  $V_2O_5$  φιλμ, κατά τη διάρκεια των αρχικών κύκλων, όπως έχει αναφερθεί και αλλού [60]. Αντίθετα, στην περίπτωση του 2 at. % Mg-doped φιλμ, το CV προφίλ είναι πιο σταθερό, υποδεικνύοντας καλύτερη ηλεκτροχημική σταθερότητα. Ωστόσο, η ύπαρξη του Mg οδηγεί σε μια μικρή μετατόπιση των κορυφών (Σχήμα 4.20(c)), ανάλογα με τη συγκέντρωση της πρόσμιξης, όπως επίσης και σε ενισχυμένες πυκνότητες ρεύματος που σχετίζονται με τις καθοδικές και ανοδικές αντιδρά-

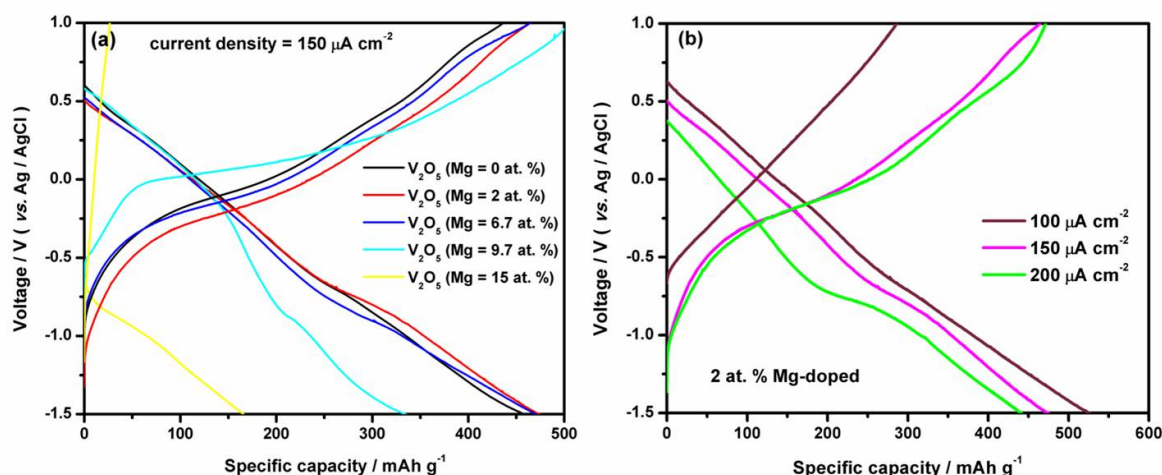
σεις. Το φιλμ με το μεγαλύτερο ποσοστό πρόσμιξης ( $Mg = 15 \text{ at.}\%$ ), χάνει τις καλά ορισμένες redox κορυφές και παρουσιάζει αρκετά χαμηλή πυκνότητα ρεύματος στο ίδιο εύρος τάσης. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η μεγάλη ποσότητα Mg μεταβάλλει έντονα την δομή του  $V_2O_5$ , σε συμφωνία με τον δομικό (XRD, Raman) και μορφολογικό (FESEM) χαρακτηρισμό, έχοντας μεγάλο αντίκτυπο στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του υλικού. Γενικότερα, με την αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης, καταγράφεται μείωση της παραγόμενης πυκνότητας ρεύματος, που πιθανότατα σχετίζεται με την δυσκολία της εισαγωγής και εξαγωγής (intercalation/deintercalation) των ιόντων λιθίου. Όσο περισσότερα άτομα Mg εισέρχονται στο πλέγμα του  $V_2O_5$  και παραμορφώνουν την αρχική δομή, μειώνεται ο διαθέσιμος χώρος για την εισαγωγή των ιόντων λιθίου.

Η εξάρτηση της κορυφής του ρεύματος ( $i_p$ ) από την τετραγωνική ρίζα του ρυθμού σάρωσης  $v^{1/2}$ ), για το καθαρό και Mg-doped  $V_2O_5$  φιλμ παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.20(d). Η σχέση μεταξύ των κορυφών του ρεύματος και των διαφόρων ρυθμών σάρωσης (από τις CV καμπύλες) μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τα χαρακτηριστικά των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, όπως διαδικασίες ελεγχόμενες από φαινόμενα διάχυσης ή διαδικασίες που στηρίζονται σε μεταφορά φορτίου [61]. Μια σχεδόν γραμμική σχέση προκύπτει από τα δεδομένα του γραφήματος που υποδεικνύει ότι η εισαγωγή και εξαγωγή ιόντων λιθίου στηρίζονται σε διαδικασίες που ελέγχονται από φαινόμενα διάχυσης, για το καθαρό αλλά και τα ντοπαρισμένα φιλμ. Στην συνέχεια υπολογίσαμε τον συντελεστή διάχυσης, όπως προκύπτει από την Σχέση 2.10 (Κεφάλαιο 2) για καθοδικά και ανοδικά ρεύματα, ως εξής:

1. Για το καθαρό  $V_2O_5$ ,  $D(a) = 2.05 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  και  $D(c) = 2.56 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
2. Για το 2 at.% Mg-doped  $V_2O_5$ ,  $D(a) = 5.99 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  και  $D(c) = 9.33 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Είναι ξεκάθαρο πως η διάχυση του λιθίου εξαρτάται από την συγκέντρωση της πρόσμιξης, αφού η τιμή του ρεύματος αλλά και ο συντελεστής διάχυσης είναι υψηλότερα για το 2 at.% Mg δείγμα. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και το δείγμα με 6.7 at.% συγκέντρωση Mg, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οι καταγεγραμμένες τιμές μειώνονται, όπως είναι φανερό στο Σχήμα 4.20(d). Ως εκ τούτου, εισάγοντας ένα συγκεκριμένο ποσοστό ατόμων μαγνησίου μέσα στο πλέγμα του  $V_2O_5$ , ο όγκος της κυψελίδας διαφοροποιείται, ενισχύοντας την διάχυση των ιόντων  $Li^+$  [62].

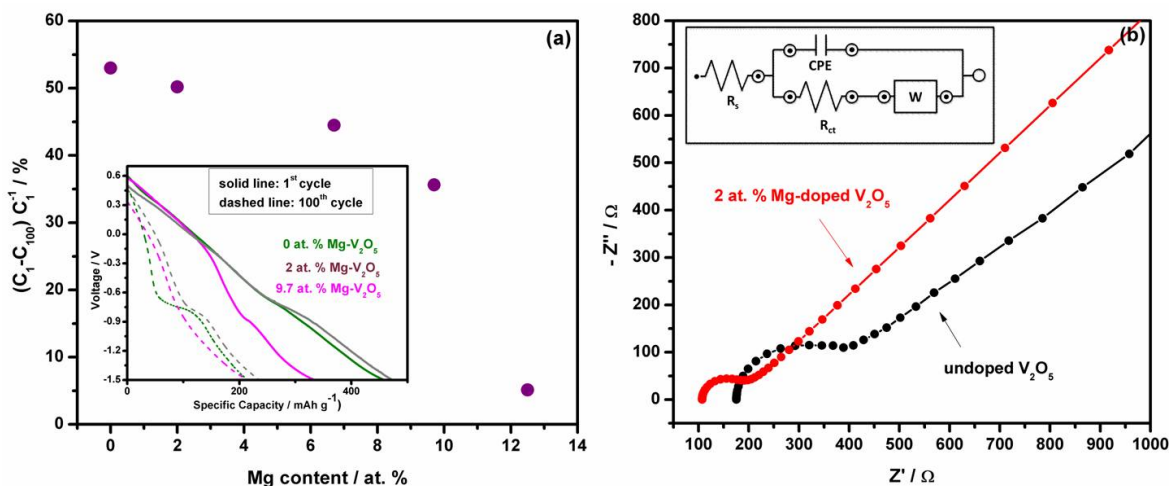
Γαλβανοστατικές μετρήσεις φόρτισης/εκφόρτισης έγιναν για όλα τα δείγματα και μέσω αυτών υπολογίστηκε η ειδική χωρητικότητά τους. Το Σχήμα 4.21(a) παρουσιάζει τα προφίλ φόρτισης και εκφόρτισης του καθαρού και των ντοπαρισμένων δειγμάτων υπό την επίδραση σταθερής πυκνότητας ρεύματος  $150 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Η συμπεριφορά κατά την φόρτιση και την εκφόρτιση του υλικού, φαίνεται να επηρεάζεται άμεσα από την ενσωμάτωση των ατόμων μαγνησίου.



Σχήμα 4.21: (a) Καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης για το καθαρό και Mg-doped  $V_2O_5$  σε πυκνότητα ρεύματος  $150 \mu A cm^{-2}$ , (b) καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης του 2 at. % Mg-doped υμενίου για διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος.

Η αρχική χωρητικότητα εκφόρτισης του καθαρού, 2 at. % και 6.7 at. % Mg-doped  $V_2O_5$  φιλμ, βρέθηκαν να έχουν τιμές 458, 473 και 470  $mAh g^{-1}$ . Οι αντίστοιχες χωρητικότητες φόρτισης είναι 433, 465 and 464  $mAh g^{-1}$ . Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της πρόσμιξης και φτάνει την τιμή 9.7 at. %, η ειδική χωρητικότητα μειώνεται έντονα και φτάνει στην τιμή 332  $mAh g^{-1}$ , κάτι που συμφωνεί με τις καμπύλες CV, λόγω του ότι τα άτομα μαγνησίου καταλαμβάνουν ενεργές θέσεις για τα ιόντα λιθίου, και παραμορφώνουν την αρχική δομή. Στο Σχήμα 4.21(b) φαίνονται οι καμπύλες φόρτισης και εκφόρτισης για το δείγμα με το 2 at. % ποσοστό μαγνησίου, σε διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος. Με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, τα πλατώ εκφόρτισης γίνονται πιο διακριτά και παρατηρείται μια συνεχής μείωση στην τιμή της χωρητικότητας, όπως είναι αναμενόμενο από την βιβλιογραφία [37, 63].

Επιπλέον, η μείωση της χωρητικότητας έχει υπολογιστεί ως η ποσοστιαία διαφορά της ειδικής χωρητικότητας εκφόρτισης ανάμεσα στον πρώτο και εκατοστό κύκλο. Το Σχήμα 4.22(a) δείχνει την εξάρτηση της διατήρησης της χωρητικότητας στα φιλμ που περιέχουν μαγνήσιο. Τόσο το καθαρό όσο και το ντοπαρισμένο φιλμ  $V_2O_5$ , παρουσιάζουν βαθμιαία μείωση της χωρητικότητας με τους συνεχείς κύκλους μέτρησης. Ωστόσο, η χρήση του μαγνησίου ελαττώνει τη μείωση, αποτέλεσμα που είναι πιο έντονο στο μεγαλύτερο ποσοστό πρόσμιξης. Πιο συγκεκριμένα, το καθαρό φιλμ παρουσιάζει αρχική ειδική χωρητικότητα εκφόρτισης ίση με 458  $mAh g^{-1}$ , η οποία φθίνει σε 214  $mAh g^{-1}$  μετά από 100 κύκλους (54 % γήρανση). Όσο αφορά τα ντοπαρισμένα φιλμ, η γήρανση φτάνει το 50 % για το ποσοστό πρόσμιξης 2 %, ενώ για ποσοστό 9.7 % η γήρανση είναι μόνο 37 %. Το ένθετο στο Σχήμα 4.22(a) παρουσιάζει τα γαλβανοστατικά προφίλ εκφόρτισης για το καθαρό και τα ντοπαρισμένα φιλμ πεντοξειδίου του βαναδίου με 2 % και 9.7 % ποσοστό πρόσμιξης με μαγνήσιο για τον 1<sup>ο</sup> (συνεχής γραμμή) και 100<sup>ο</sup> (διακεκομμένη γραμμή) κύκλο εκφόρτισης με πυκνότητα ρεύματος  $150 \mu A cm^{-2}$ . Το γράφημα αυτό επιδεικνύει ενισχυμένη χημική σταθερότητα λόγω της παρουσίας των ατόμων του μαγνησίου. Ως εκ τούτου, επιβάλλει ένα συμβιβασμό μεταξύ της ονομαστικής τιμής της χωρητικότητας και της σταθερότητας του φιλμ. Επίσης, τα φιλμ με το μεγαλύτερο ποσοστό πρόσμιξης παρουσιάζουν τη χαμηλότερη ειδική χωρητικότητα, την οποία διατηρούν σταθερή ή με μικρή μείωση για πολλούς κύκλους μετρήσεων, πιθανόν λόγω της άμορφης φύσης τους.



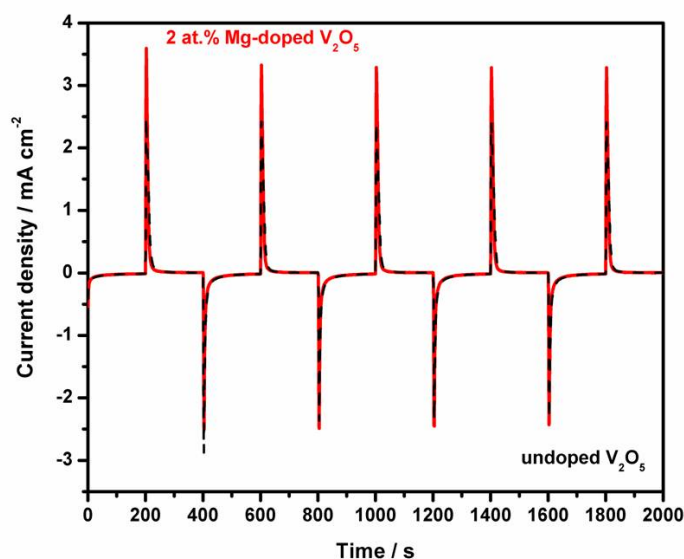
Σχήμα 4.22: (a) Μείωση χωρητικότητας συναρτήσει του ποσοστού Mg (Ένθετο: καμπύλες εκφόρτισης για το καθαρό, το 2 at. % και το 9.7 at. % Mg-doped  $V_2O_5$  στον 1<sup>ο</sup> και 100<sup>ο</sup> κύκλο), (b) Nyquist plots για το καθαρό και το 2 at. % Mg-doped  $V_2O_5$  με το ισοδύναμο κύκλωμα.

Για την περαιτέρω κατανόηση της κινητικής των διαδικασιών intercalation/deintercalation των ιόντων λιθίου, χρησιμοποιήσαμε Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδηση (EIS) ως τον καλύτερο τρόπο για να αναλύσουμε την κινητική συμπεριφορά και να υπολογίσουμε τις τιμές των στοιχείων του ισοδύναμου κυκλώματος. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στην περιοχή συχνοτήτων 100 kHz με 10 mHz με πλάτος παλμού 0.4 V, και δυναμικό -1 V. Στο Σχήμα 4.22(b) παρουσιάζονται τα διαγράμματα Nyquist για το καθαρό και το 2 at. % Mg-doped  $V_2O_5$  φιλμ. Οι καμπύλες εμπέδησης αποτελούνται από 2 καλά ορισμένες περιοχές και για τα δύο δείγματα. Η περιοχή υψηλών και μεσαίων συχνοτήτων εμφανίζει ένα ημικύκλιο και η περιοχή χαμηλών συχνοτήτων μια κεκλιμένη ευθεία γραμμή, που αντιστοιχούν στην μεταφορά φορτίου και στην διάχυση αντιστοίχως [64]. Το ένθετο στο Σχήμα 4.22(b) δίνει το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση των EIS δεδομένων. Στο ισοδύναμο κύκλωμα εμφανίζονται τρία στοιχεία  $R_s$ ,  $R_{ct}$  και CPE, που αφορούν την περιοχή υψηλών συχνοτήτων. Το  $R_s$  αντιστοιχεί στην ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη, το  $R_{ct}$  είναι η αντίσταση μεταφοράς φορτίου και το CPE είναι ένα στοιχείο σταθερής γωνίας φάσης που συσχετίζεται με την χωρητικότητα διπλού στρώματος (double layer). Το W, για την περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων, είναι η εμπέδηση Warburg και σχετίζεται με την διάχυση των ιόντων  $Li^+$  [65]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.22(b), το 2 at. % Mg-doped φιλμ παρουσιάζει μικρότερη αντίσταση  $R_{ct}$  σε σχέση με το καθαρό φιλμ. Μικρότερη αντίσταση μεταφοράς φορτίου σημαίνει μεγαλύτερη ειδική χωρητικότητα. Έχει επίσης μικρότερη διάμετρο ημικυκλίου, που σημαίνει βελτιωμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα και δομική σταθερότητα. Η αντίσταση μεταφοράς φορτίου για το 2 at. % Mg-doped  $V_2O_5$  φιλμ είναι 75.1 Ω, ενώ για το καθαρό έχει σχεδόν διπλάσια τιμή, 184 Ω. Η παρουσία του μαγνησίου επηρεάζει άμεσα την  $R_{ct}$ , όπως έχει παρατηρηθεί και για την περίπτωση του γραφενίου καθώς και για πρόσμιξη Cu [66, 67]. Το σημείο που ξεκινά η καμπύλη εμπέδησης αντιστοιχεί στο  $R_s$ . Η μετατόπιση ως προς την θέση αυτή για την περίπτωση του καθαρού φιλμ, μπορεί να αποδοθεί σε αυξημένη τιμή  $R_s$ . Η κλίση της κεκλιμένης ευθείας αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού μαγνησίου και επιδεικνύει βελτιωμένο ρυθμό διάχυσης των ιόντων λιθίου [68].

Σχετικά με τη χρήση των ντοπαρισμένων φιλμ ως στοιχεία μπαταριών ιόντων λιθίου, το ποσοστό πρόσμιξης 2 % μπορεί να θεωρηθεί ως το βέλτιστο, διότι διαταράσσει ελάχιστα την κρυσταλλική δομή, το οποίο διευκολύνει την εισαγωγή ιόντων λιθίου στο πλέγμα, με αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής χωρητικότητας και την βελτίωση του ρυθμού διάχυσης των ιόντων λιθίου. Λόγω διαφοράς του σθένους μεταξύ V και Mg, μικρά ποσοστά ατόμων Mg (2-7 at. %) δημιουργούν κενές θέσεις οξυγόνου στην γειτονική τους περιοχή παραμορφώνοντας την δομή του  $V_2O_5$  και δημιουργώντας περισσότερο κενό χώρο για την εισαγωγή των ιόντων λιθίου.

Αυξάνοντας το ποσοστό του Mg (7-15 at. %), επέρχεται κορεσμός, τα φιλμ γίνονται πυκνότερα και ακολούθως δεν υπάρχει χώρος για την εισαγωγή των ιόντων λιθίου στη δομή. Από την άλλη πλευρά, η ηλεκτροχρωμική σταθερότητα ενισχύεται για υψηλότερο ποσοστό Mg (9.7 - 15 at. %), πιθανόν λόγω της άμορφης φύσης του υλικού όπως προαναφέρθηκε. Συγκρίνοντας με άλλα αποτελέσματα στη βιβλιογραφία, όπως για προσμίξεις Sn [58] και Mn [59], τα ντοπαρισμένα με μαγνήσιο φιλμ που κατασκευάσαμε, παρουσιάζουν υψηλότερη αρχική χωρητικότητα εκφόρτισης σε σχέση με το αντίστοιχο καθαρό φιλμ και διατηρούν την σχετική αυτή συμπεριφορά για περαιτέρω κύκλους φόρτισης. Εν αντιθέσει, τα Sn και Mn-doped υμένια παρουσιάζουν αρχικά χαμηλότερη χωρητικότητα εκφόρτισης σε σχέση με τα αντίστοιχα καθαρά τους, ενώ για κάποιο αριθμό κύκλων η συμπεριφορά αυτή αντιστρέφεται. Σχετικά με τη διατήρηση της χωρητικότητας το Mg παρουσιάζει ποσοστό της τάξης του 81.7 % έπειτα από 50 κύκλους διαδοχικών μετρήσεων, τιμή παρόμοια με αυτή που καταγράφηκε για Cu [69] και Mn [70] doped υμένια που παρουσιάζουν ποσοστό διατήρησης χωρητικότητας 85 % και 79 %, αντίστοιχα, σε αντίθεση με το Ag [71] που παρουσιάζει εντονότερη μείωση. Αξίζει να τονιστεί, ότι αυξάνοντας το ποσοστό του μαγνησίου μπορεί να επιτευχθεί ποσοστό διατήρησης χωρητικότητας 97.3 % μετά από 50 κύκλους.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν χρονοαμπερομετρικές μετρήσεις, με εύρος τάσης από -1.5 μέχρι 1 V, με βήμα 200 s και συνολικό χρόνο τα 2000 s. Σύμφωνα με το γράφημα Πυκνότητα Ρεύματος vs Χρόνο για το καθαρό και το φιλμ με ποσοστό 2 % μαγνήσιο, παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος, για το ντοπαρισμένο φιλμ, είναι μεγαλύτερη (Σχήμα 4.23). Επιπλέον δεν υφίσταται κάποια μείωση στον συνολικό χρόνο της μέτρησης, δείχνοντας ότι η διαδικασία είναι επαναλήψιμη. Ο χρόνος απόκρισης  $t_c$ , ο οποίος εξάγεται από το παραπάνω γράφημα, αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα για τις ηλεκτροχρωμικές διατάξεις και ορίζεται ως τον χρόνο που χρειάζεται για τη μείωση του μέγιστου ρεύματος στο 10 % [72]. Ο χρόνος απόκρισης για το καθαρό φιλμ υπολογίστηκε στα 19.5 s στην διαδικασία εισαγωγής (intercalation) ιόντων λιθίου και στα 20.5 s στη διαδικασία εξαγωγής (deintercalation) των ιόντων. Για το φιλμ με 2 % Mg, ο χρόνος μειώθηκε στα 17 s και 15 s, αντίστοιχα. Η διαδικασία εξαγωγής των ιόντων είναι πιο γρήγορη από τη διαδικασία εισαγωγής, όπως αναμενόταν με βάση τη βιβλιογραφία. Αξίζει να σημειωθεί, ότι ο χρόνος απόκρισης μειώνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό του μαγνησίου και φτάνει τα 10 s και 4 s για τις δύο αυτές διαδικασίες, όταν το ποσοστό του μαγνησίου ανέρχεται στο 15 %.

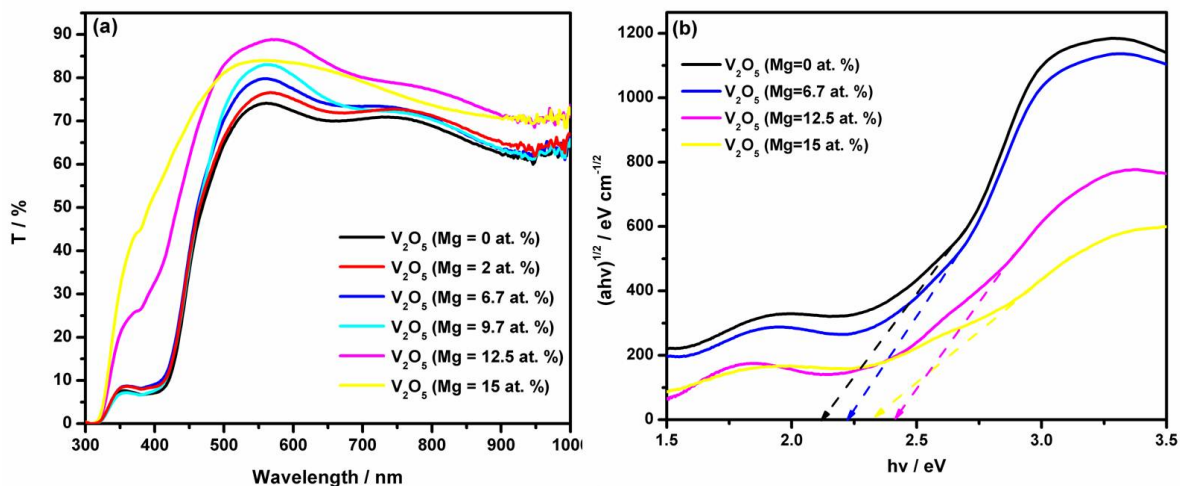


Σχήμα 4.23: Καμπύλες πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει χρόνου για το καθαρό και το 2 at. % Mg-doped  $V_2O_5$  υμένιο.

Στη συνέχεια, μελετήθηκαν οι οπτικές και ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες του καθαρού και ντοπαρισμένου,

## 4.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

με μαγνήσιο σε διάφορες συγκεντρώσεις, φιλμ. Στο Σχήμα 4.24(a), φαίνονται τα φάσματα διαπερατότητας των φιλμ από τα 300 μέχρι τα 1000 nm. Όπως φαίνεται, με την αύξηση της ποσότητας του μαγνησίου, η οπτική διαπερατότητα ενισχύεται και φτάνει από το 73 % (καθαρό φιλμ) στο 90 % (12.5 at. % Mg). Η ενίσχυση αυτή οφείλεται ξεκάθαρα στο ποσοστό του μαγνησίου, καθώς δεν παρατηρήθηκε κάποια έντονη διαφορά στο πάχος των φιλμ.

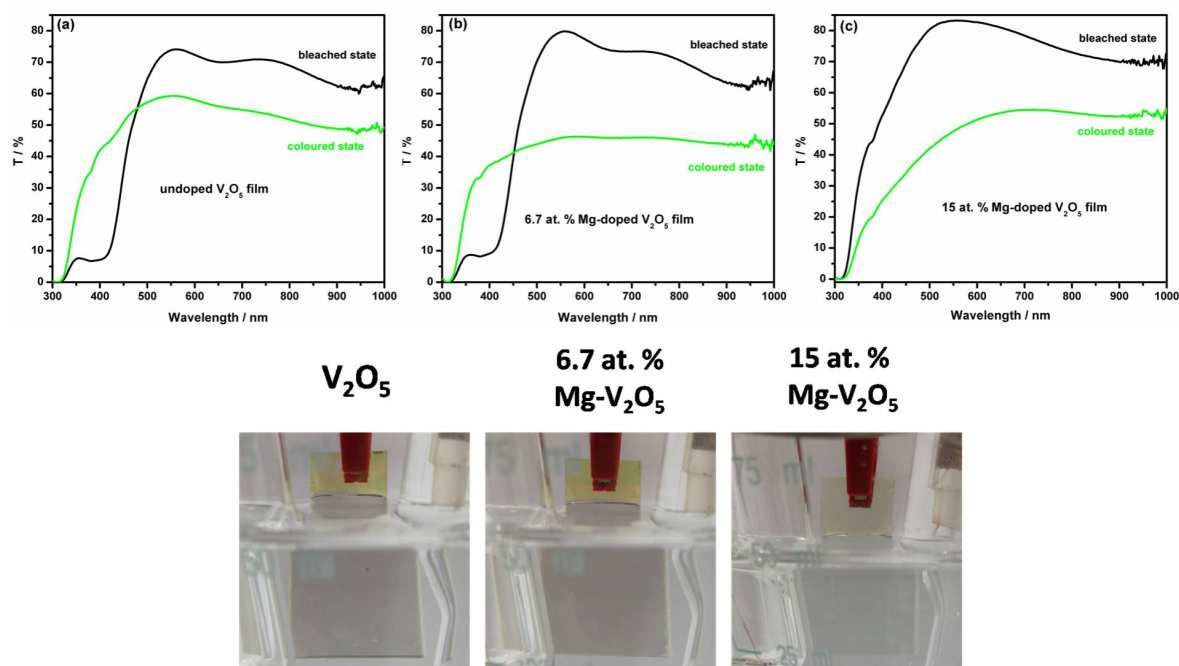


Σχήμα 4.24: (a) Φάσματα διαπερατότητας του καθαρού και των ντοπαρισμένων υμενίων όπως αυτά κατασκευάστηκαν με (b) τα αντίστοιχα τους χάσματα, υποθέτοντας έμμεσα επιτρεπόμενες μεταβάσεις.

Όμως, διαπιστώθηκε μια μετατόπιση της ακμής απορρόφησης (absorption edge) προς υψηλότερες ενέργειες για τα περισσότερα ντοπαρισμένα φιλμ, το οποίο μεταφράζεται ως διεύρυνση του οπτικού τους χάσματος. Το οπτικό χάσμα των δειγμάτων υπολογίστηκε με βάση το ποσοστό της πρόσμιξης και τον συντελεστή απορρόφησης. Σύμφωνα με την interband θεωρία απορρόφησης, το οπτικό χάσμα υπολογίζεται σύμφωνα με την Σχέση 2.3(Κεφάλαιο 2). Για το πεντοξείδιο του βαναδίου(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) θεωρήσαμε το  $n = 2$ , υποθέτοντας ότι έχει έμμεσο ενεργειακό χάσμα.

Η τιμή του ενεργειακού χάσματος υπολογίστηκε, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.24(b), προβάλλοντας γραμμικά το πιο απότομο τμήμα της καμπύλης στο μηδέν, το οποίο αντιστοιχεί στις οπτικές ιδιότητες του V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> στο μέσο του ορατού φάσματος. Το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού του μαγνησίου, από την τιμή 2.18 eV για το καθαρό φιλμ στην τιμή 2.45 eV για το φιλμ με ποσοστό πρόσμιξης 12.5 at. %. Όμως, με την περαιτέρω αύξηση του ποσοστού παρατηρείται μείωση της τιμής αυτής. Η διεύρυνση αυτή του ενεργειακού χάσματος συμφωνεί με το blue shift που παρατηρήθηκε στην απορρόφηση [73, 74]. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι το μαγνήσιο παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά στην πρόσμιξη του πεντοξειδίου του βαναδίου, με αυτή στο διοξείδιο του βαναδίου, ενισχύοντας την τιμή της οπτικής διαπερατότητας  $T_{lum}$ .

Για να επαληθεύσουμε την δυνατότητα χρήσης των ντοπαρισμένων με μαγνήσιο φιλμ σε ηλεκτροχρωμικές διατάξεις, μετρήθηκε, στην κατάσταση δημιουργίας και την intercalated κατάσταση, η οπτική τους διαπερατότητα. Το Σχήμα 4.25 παρουσιάζει την ex-situ οπτική διαπερατότητα του καθαρού και των ντοπαρισμένων φιλμ του V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> με μαγνήσιο σε ποσοστό 6.7 at. % και 15 at. %, στην αρχική κατάσταση και στα -1.5 V vs. Ag/AgCl. Σε όλες τις καταστάσεις το φιλμ μετατρέπεται από κίτρινο διαπερατό (bleached state) σε ανοιχτό μπλε/γκρι (colored state). Η διαφορά στη διαπερατότητα είναι μεγαλύτερη σε όλο το εύρος του φάσματος για τα ντοπαρισμένα με μαγνήσιο φιλμ.



Σχήμα 4.25: Φάσματα διαπερατότητας του a) καθαρού, b) 6.7 at.% Mg-doped και c) 15 at.% Mg-doped  $V_2O_5$  υμενίου σε διαφορετικές καταστάσεις χρωματισμού, και οι αντίστοιχες εικόνες των δειγμάτων στη χρωματισμένη κατάσταση.

Η υψηλότερη διαφορά της τιμής διαπερατότητας σε συγκεκριμένο μήκος κύματος δίνεται από την Σχέση 2.6 (Κεφάλαιο 2) και εμφανίζεται για το φιλμ με ποσοστό πρόσμιξης 6.7 at. % και ακολουθείται από την τιμή του ποσοστού πρόσμιξης 15 at. %, όπως φαίνεται και στον πίνακα 1. Η τιμή της  $\Delta T$  % είναι συγκρίσιμη με τα νανοσύνθετα φιλμ  $V_2O_5$ /graphene, στα οποία η μέγιστη διακύμανση της διαπερατότητας είναι 30.86 at. % στα 664 nm [75]. Άλλη μία σημαντική παράμετρος για τις ηλεκτροχρωμικές εφαρμογές είναι η απόδοση χρωματισμού ( $\eta$ ), η οποία υπολογίζεται από την Σχέση 2.9 (Κεφάλαιο 2). Η επιθυμητή συμπεριφορά για μία ηλεκτροχρωμική διάταξη είναι η επίδειξη μεγάλης οπτικής διαμόρφωσης με μικρή εισαγωγή φορτίου, έχοντας ως αποτέλεσμα υψηλή απόδοση χρωματισμού. Η απόδοση χρωματισμού μελετήθηκε σαν συνάρτηση του ποσοστού πρόσμιξης του μαγνησίου στα υμένια. Η υψηλότερη τιμή για την χρωματική απόδοση επιτεύχθηκε για το υψηλότερο ποσοστό πρόσμιξης (15 at. % Mg) με τιμή  $13.8 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  στα 750 nm και  $22.1 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  στα 560 nm.

Πίνακας 4.5: Υπολογιζόμενες τιμές αντίθεσης διαπερατότητας και συντελεστή χρωματισμού για διαφορετικά ποσοστά μαγνησίου.

| Mg-content (at. %) | $\Delta T$ (%) |        | $\eta$ ( $\text{cm}^2 \text{ C}^{-1}$ ) |        |
|--------------------|----------------|--------|---|--------|
|                    | 560 nm         | 750 nm | 560 nm                                  | 750 nm |
| 0                  | 14.8           | 17.3   | 9.0                                     | 11.2   |
| 6.7                | 33.6           | 27.0   | 22.0                                    | 18.6   |
| 15                 | 34.4           | 21.4   | 71.3                                    | 44.5   |

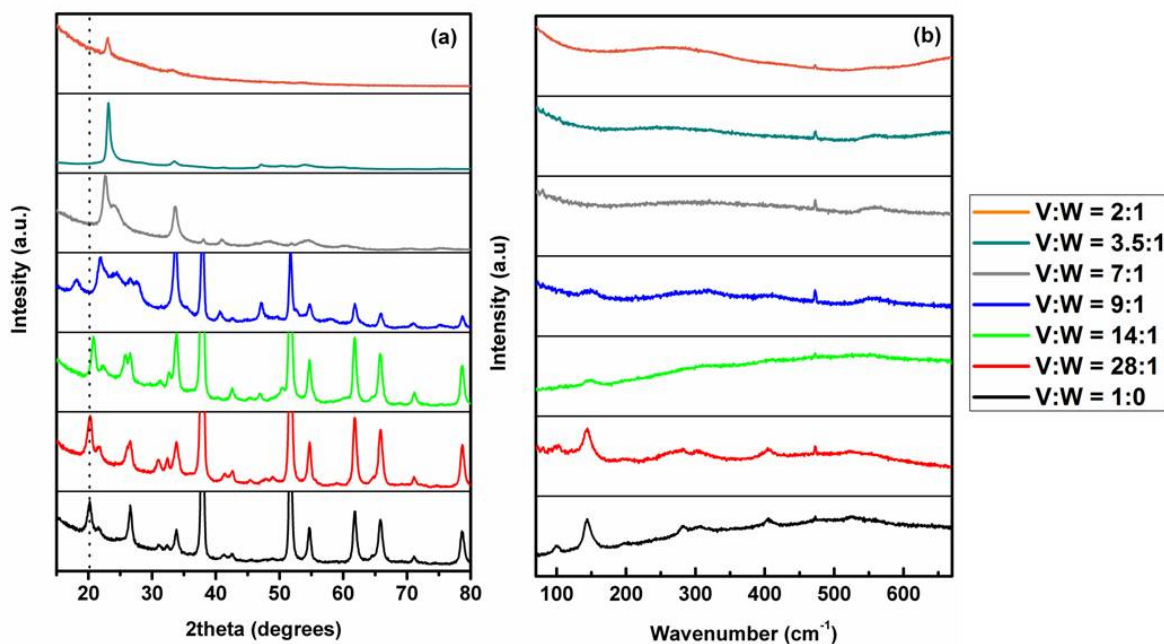
Σχετικά με τις εφαρμογές των υμενίων με πρόσμιξη μαγνησίου του  $V_2O_5$  για έξυπνα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα, φαίνεται ότι μικρό ποσοστό πρόσμιξης δεν είναι αρκετό να παράξει τις επιθυμητές ιδιότητες, σε αντίθεση με την περίπτωση των μπαταριών ιόντων λιθίου.

Στα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα, τα επιθυμητά χαρακτηριστικά είναι: γρήγορος χρόνος αλλαγής, υψηλή αντίθεση μεταξύ των καταστάσεων χρωματισμού, ενίσχυση της διαπερατότητας στο ορατό φάσμα (για τη διευ-

κόλυση της ανθρώπινης όρασης) και υψηλή απόδοση χρωματισμού. Όλα τα παραπάνω κριτήρια ικανοποιούνται στις περιπτώσεις υψηλών προσμίξεων (15 at. % Mg). Για το συγκεκριμένο ποσοστό η οπτική διαπερατότητα ( $T_{lum}$ ) αυξάνεται σημαντικά εξαιτίας της διαπλάτνσης του ενεργειακού χάσματος λόγω τις εισαγωγής του μαγνησίου. Ταυτόχρονα όμως, λόγω του άμορφου χαρακτήρα του, παρέχει λιγότερο χώρο να καταλάβουν τα ιόντα λιθίου, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ειδική χωρητικότητα και να ενισχύεται η χρωματική αλλαγή με μειωμένες απαιτήσεις ισχύος. Επομένως, παρουσιάζεται αύξηση της χρωματικής απόδοσης στο 130 % στα 750 nm και 390 % στα 560 nm, μεταξύ του καθαρού και του ντοπαρισμένου 15 at.% φιλμ, αντιστοίχως. Αξίζει να αναφερθεί ότι είναι η μεγαλύτερη ενίσχυση που έχει καταγραφεί για ντοπαρισμένα φιλμ του πεντοξειδίου του βαναδίου. Σαν παράδειγμα, οι Özer et al. [76] έχουν παρουσιάσει αύξηση στην χρωματική απόδοση 117 % στα 550 και 800 nm μεταξύ καθαρού και ντοπαρισμένο φιλμ  $V_2O_5$  με τιτάνιο.

### 4.2.3 Πρόσμιξη Βολφραμίου (W-doping)

Έξι σειρές δειγμάτων κατασκευάστηκαν με διαφορετικά ποσοστά πρόσμιξης βολφραμίου. Η συγκέντρωση της πρόσμιξης ρυθμίστηκε με βάση την εφαρμοζόμενη RF ισχύ στους δύο στόχους (μεταλλικό βανάδιο και βολφράμιο), κατά την διάρκεια της εναπόθεσης. Ο στόχος V είχε σταθερή ισχύ στα 140 W, ενώ η ισχύς του W στόχου κυμάνθηκε μεταξύ 5 - 70 W. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν είναι εκείνες που δίνουν στοιχειομετρικό  $V_2O_5$ , όπως είδαμε και παραπάνω και διατηρήθηκαν σταθερές. Συγκεκριμένα, το ποσοστό του οξυγόνου στο θάλαμο ήταν 6 % και η θερμοκρασία υποστρώματος σταθερή στους 300 °C. Για τον χαρακτηρισμό των ποσοστών χρησιμοποιήσαμε το λόγο των ισχύων που εφαρμόστηκε σε κάθε στόχο. Για παράδειγμα, η περίπτωση της υψηλότερης πρόσμιξης είναι για ισχύ στόχου βαναδίου στα 140 W και στόχο βολφραμίου στα 70 W. Το ποσοστό των συγκεκριμένων δειγμάτων χαρακτηρίζεται ως V:W = 2:1. Για πολύ μικρά ποσοστά ισχύος του στόχου βολφραμίου, αναφερόμαστε σε πρόσμιξη W. Όταν η ισχύς του στόχου βολφραμίου αυξάνεται, πλέον δεν μπορούμε να μιλάμε για πρόσμιξη W, αλλά μάλλον για πρόσμιξη  $WO_3$ .

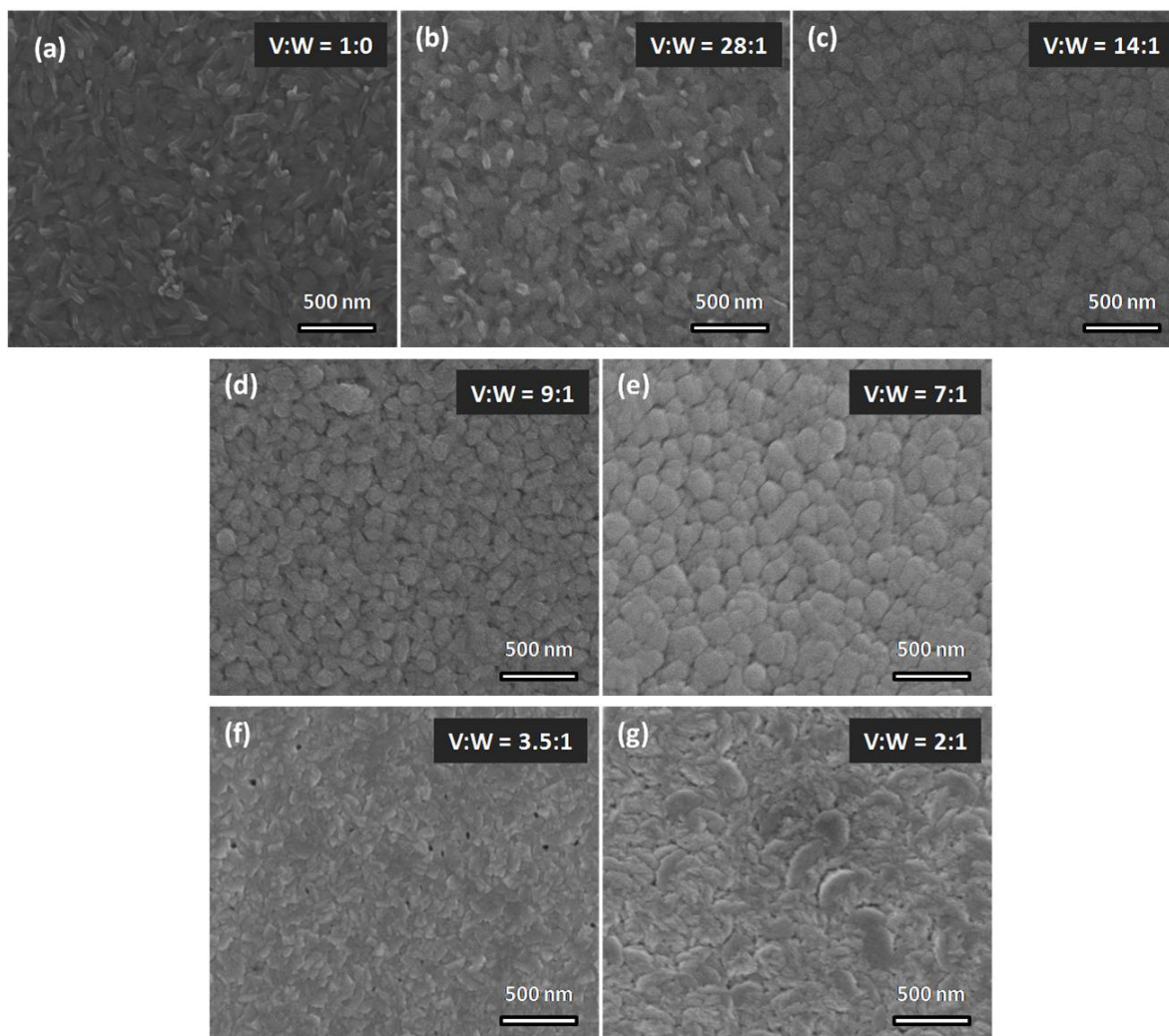


Σχήμα 4.26: Διαγράμματα (a)XRD και (b)Raman για το καθαρό  $V_2O_5$  υμένιο, καθώς και των υμενίων με προσμίξεις  $W/WO_3$ .



Στο Σχήμα 4.26(a) παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD του καθαρού και με πρόσμιξη  $W/WO_3$   $V_2O_5$ , πάνω σε υποστρώματα  $SnO_2$ . Το καθαρό και τα ελαφρώς ντοπαρισμένα υμένια παρουσιάζουν ισχυρό προτιμηταίο προσανατολισμό κατά μήκος της διεύθυνσης (001). Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της πρόσμιξης στο  $V_2O_5$ , παρατηρούμε μια διαφοροποίηση στις κορυφές, με την κύρια κορυφή του  $V_2O_5$  να μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες γωνίες, υποδεικνύοντας την δημιουργία φάσης στερεού διαλύματος, μέχρι που σταδιακά παραχωρεί την θέση της σε κορυφές που αντιστοιχούν στο μονοκλινές  $WO_3$ , όπως για παράδειγμα την  $2\theta = 23.67^\circ$  που αντιστοιχεί στο επίπεδο (020). Η αλλαγή στις καταγραφόμενες κορυφές και η διαφορά στις εντάσεις τους, είναι αποτέλεσμα της αλλοίωσης της κρυσταλλικότητας των οξειδίων, λόγω της παρουσίας του οξειδίου της πρόσμιξης. Όταν αυξάνεται πολύ το ποσοστό του βολφραμίου (πορτοκαλί), απουσιάζουν όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές των υλικών, γεγονός που υποδηλώνει την αμορφοποίηση των υμενίων. Στο Σχήμα 4.26(b) παρουσιάζονται αντίστοιχα διαγράμματα Raman των υμενίων  $V_2O_5$  με διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης  $W/WO_3$ . Για τα μικρά ποσοστά βολφραμίου οι ταλαντώσεις αντιστοιχούν σε αυτές ορθορομβικού υμενίου πεντοξειδίου του βαναδίου, με κύρια την κορυφή στα  $145\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στην ταλάντωση κάμψης της κύριας αλυσίδας του  $V_2O_5$ . Καθώς το ποσοστό  $W$  αυξάνεται τα φάσματα χάνουν τις διακριτές κορυφές και τείνουν να εμφανίσουν τις πιο "απλωμένες" κορυφές που αντιστοιχούν σε αυτές του  $WO_3$ .

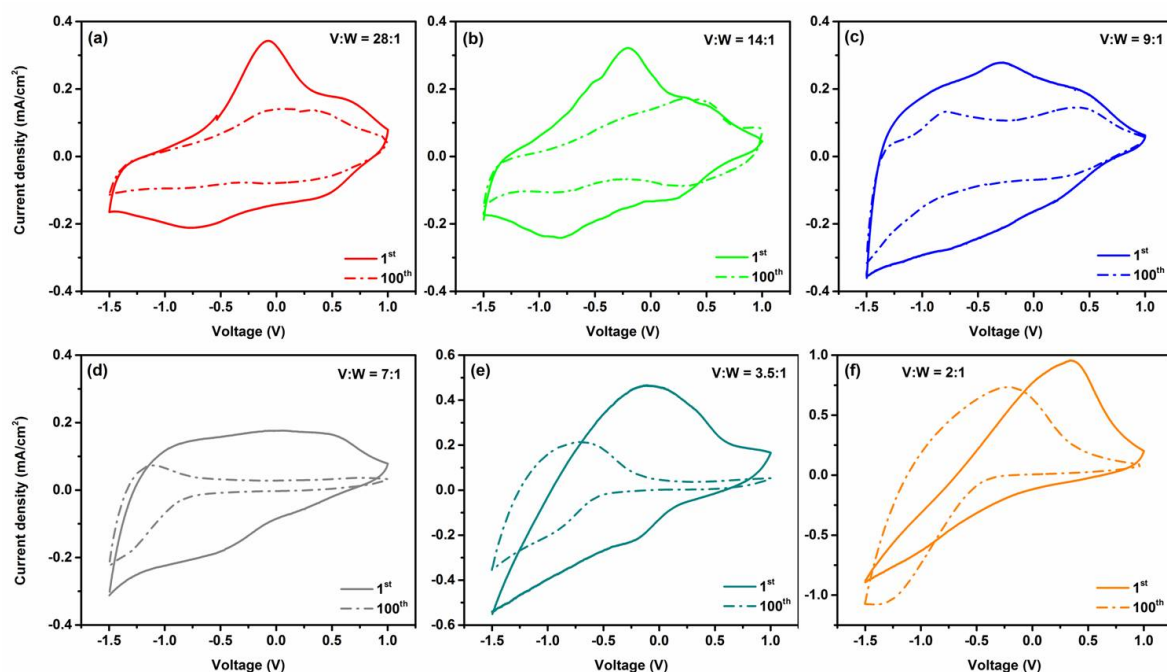
Στη συνέχεια παρουσιάζονται εικόνες FESEM των δειγμάτων στο Σχήμα 4.27. Το υμένιο του καθαρού  $V_2O_5$  αποτελείται από επιμήκεις κόκκους (platelets) και παρουσιάζεται με πυκνή επιφάνεια. Με την αύξηση του ποσοστού βολφραμίου στο καθαρό υλικό, η μορφολογία εξελίσσεται σε πιο τραχιά με σφαιρικούς κόκκους και στην επιφάνεια δημιουργούνται ρωγμές. Αυτό σημαίνει πως το σύνθετο υλικό έχει μεγαλύτερη ενεργή ηλεκτροχημική επιφάνεια σε σχέση με το καθαρό, γεγονός που δρα ενισχυτικά στην ιδιότητα παρεμβολής των ιόντων λιθίου.



Σχήμα 4.27: Εικόνες FESEM των υμενίων με διαφορετικό ποσοστό προσμίξεων W/WO<sub>3</sub>.

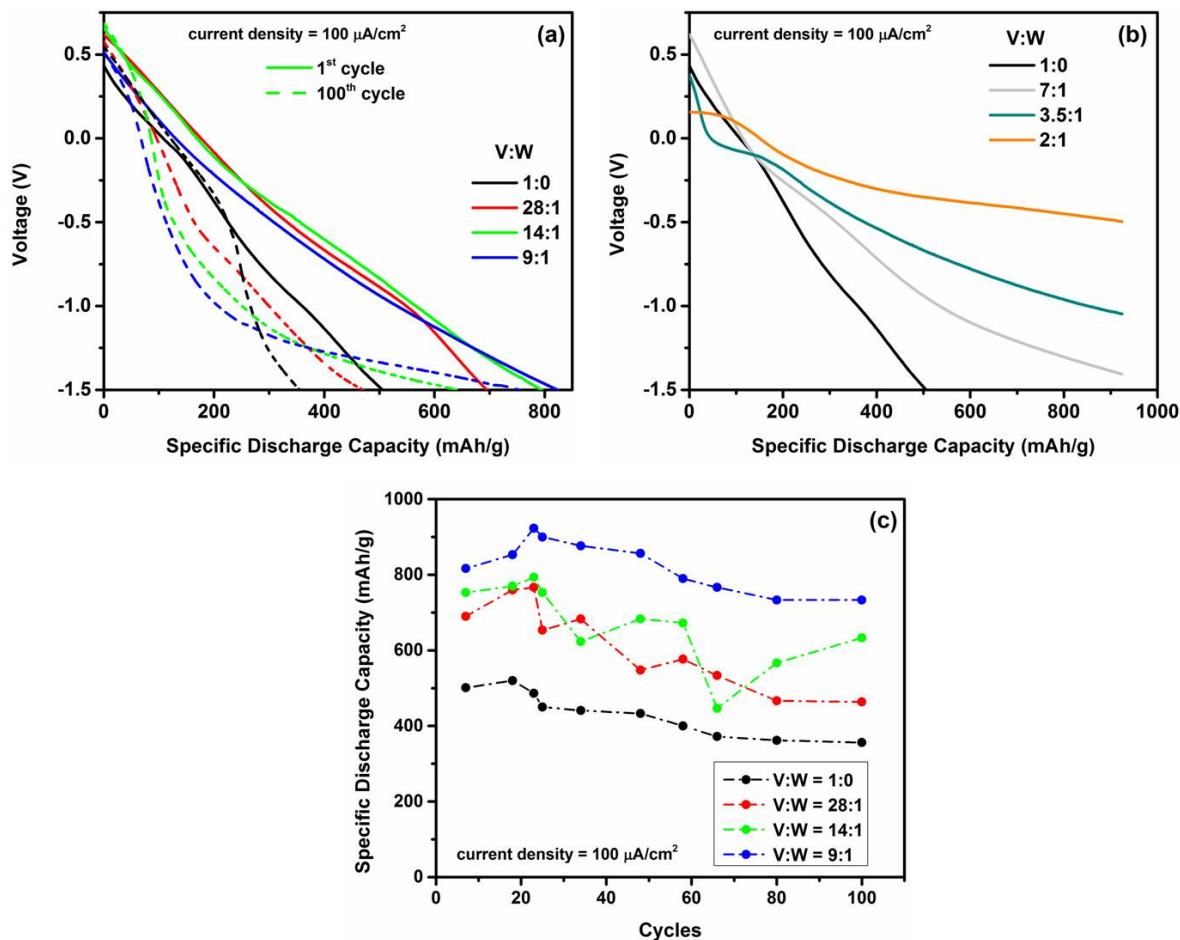
Ακολούθησαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας για όλα τα υμένια με σταθερό ρυθμό σάρωσης τα 10 mV/s και παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.28. Τα προφίλ των υμενίων με χαμηλό ποσοστό πρόσμιξης μοιάζουν αρκετά με αυτό του καθαρού V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, όπου παρουσιάζονται δύο ζευγάρια οξειδοαναγωγικών κορυφών, οι οποίες σχετίζονται με τις διαδικασίες εισαγωγής και εξαγωγής των ιόντων λιθίου. Για την περίπτωση των χαμηλών ποσοστών V:W = 28:1 και 14:1, οι κορυφές αναγωγής (εισαγωγής των ιόντων λιθίου), εμφανίζονται σε θετικότερο δυναμικό σε σχέση με το καθαρό V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> υμένιο, γεγονός που δείχνει πως η εισαγωγή των ιόντων Li γίνεται ευκολότερα [77]. Όσο ανεβαίνουμε σε ποσοστό βολφραμίου, οι καμπύλες I-V παίρνουν την μορφή του WO<sub>3</sub> που δεν φανερώνει καλά διακριτές οξειδοαναγωγικές κορυφές στην περιοχή σάρωσης δυναμικού. Οι θέσεις των κορυφών και των ώμων μετατοπίζονται διακριτά αλλά επίσης αλλάζει και η μορφή τους, κάτι το οποίο υποδεικνύει ότι οι μεταβάσεις φάσης κατά την διάρκεια των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων είναι διαφορετικές από αυτές του καθαρού υμενίου V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Η υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος καταγράφεται για την περίπτωση του σύνθετου υμενίου με V:W = 2:1. Η πυκνότητα ρεύματος παρουσιάζει γενικά μια ανοδική πορεία με την αύξηση του ποσοστού βολφραμίου μέσα στο πλέγμα του V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, καθώς επίσης και το εμβαδό των καμπυλών, όπως έχει παρατηρηθεί και σε αντίστοιχες δουλειές [78]. Η αύξηση αυτή υποδηλώνει ότι η δομή των σύνθετων υμενίων προσφέρει έναν ευκολότερο τρόπο διάχυσης και μεταφοράς φορτίου για τα ιόντα. Μια μετατόπιση της θέσης του μεγίστου του ανοδικού ρεύματος παρατηρείται προς μικρότερες τιμές, με την αύξηση της πρόσμιξης

βολφραμίου, τουλάχιστον για τα πρώτα υμένια. Η μετατόπιση αυτή μπορεί να συσχετιστεί με μια διαφορά στην απαιτούμενη ενέργεια εξαγωγής των ιόντων λιθίου που έχουν εισέλθει, με τα ελαφρά ντοπαρισμένα υμένια να απαιτούν λιγότερη ενέργεια [77].



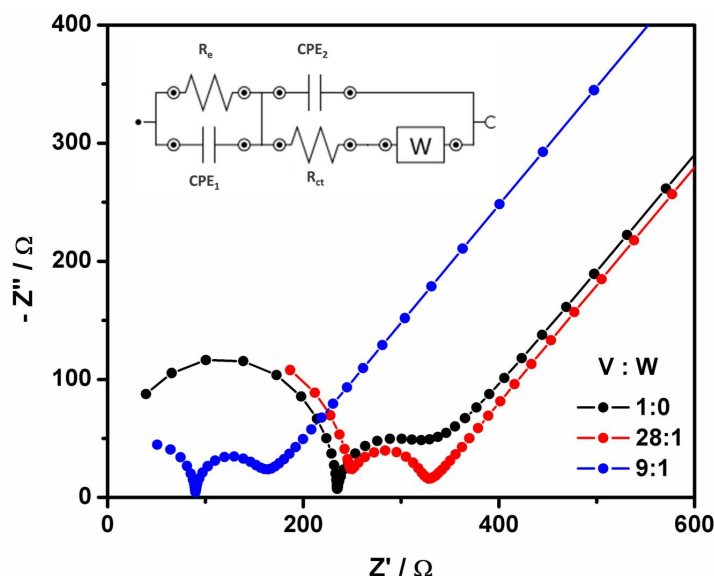
Σχήμα 4.28: Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας για τα υμένια  $V_2O_5$  με διαφορετικό ποσοστό  $W/WO_3$ .

Στο Σχήμα 4.29(a,b) παρουσιάζονται οι καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης των υμενίων, που πάρθηκαν, με σταθερή πυκνότητα ρεύματος  $100 \mu A/cm^2$ . Παρατηρούμε αρχικά μια έντονη αύξηση της τιμής της ειδικής χωρητικότητας εκφόρτισης, με την εισαγωγή της πρόσμιξης σε σχέση με το καθαρό υμένιο. Πιο συγκεκριμένα, το καθαρό υμένιο  $V_2O_5$  παρουσιάζει χωρητικότητα εκφόρτισης  $503 \text{ mAh/g}$  κατά τους αρχικούς κύκλους μέτρησης, ενώ η τιμή αυτή μειώνεται στα  $355 \text{ mAh/g}$  στον εκατοστό κύκλο εκφόρτισης. Καθώς εισάγουμε μικρό ποσοστό πρόσμιξης βολφραμίου, η αρχική χωρητικότητα εκφόρτισης παίρνει τις τιμές  $695$  ( $468/100$  κύκλους),  $791$  ( $641/100$  κύκλους) και  $822 \text{ mAh/g}$  ( $751/100$  κύκλους) για τα ποσοστά 28:1, 14:1 και 9:1 αντίστοιχα. Καθώς αυξάνεται το ποσοστό της πρόσμιξης, καταγράφεται ενίσχυση της αρχικής χωρητικότητας εκφόρτισης, αλλά και αύξηση της διατήρησης αυτής μετά από 100 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης. Τα πλατό στις καμπύλες επίσης γίνονται λιγότερο διακριτά, κάτι που υποδηλώνει την καταστροφή της δομής του  $V_2O_5$  λόγω της παρουσίας του  $W/WO_3$ . Στο Σχήμα 4.29(c) συγκρίνεται η κυκλική απόδοση των υμενίων που προαναφέρθηκαν, και παρουσιάζεται η χωρητικότητα εκφόρτισης σε σχέση με τον αριθμό των κύκλων μέτρησης. Το υμένιο με την πιο ενισχυμένη τιμή χωρητικότητας είναι το υμένιο με ποσοστό  $V:W = 9:1$ , με διατήρηση χωρητικότητας (capacity retention) της τάξης του 91.4 %, ενώ χαρακτηριστικά για την περίπτωση του καθαρού υμενίου η τιμή αυτή υπολογίστηκε στο 67.3 %. Προχωρώντας σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προσμίξεων, Σχήμα 4.29(b), βλέπουμε πως η ειδική χωρητικότητα εκφόρτισης αυξάνεται ακόμα περισσότερο, ενώ για την συγκεκριμένη πυκνότητα ρεύματος μειώνεται το παράθυρο τάσης του συστήματος.



Σχήμα 4.29: (a,b) Καμπύλες εκφόρτισης των υμενίων  $V_2O_5$  με διαφορετικό ποσοστό προσμίξεων  $W/WO_3$ , (c) διάγραμμα ειδικής χωρητικότητας εκφόρτισης συναρτήσει του αριθμού των κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης για τα υμένια με χαμηλά ποσοστά προσμίξεων.

Το Σχήμα 4.30 παρουσιάζει τα διαγράμματα Nyquist των υμενίων  $V_2O_5$  με πρόσμιξη  $W/WO_3$  για συγκεκριμένα ποσοστά. Στα διαγράμματα ξεχωρίζουν 3 διακριτές περιοχές : των υψηλών και μεσαίων συχνοτήτων που αποτελούνται από 2 ημικύκλια και των χαμηλών συχνοτήτων που αποτελείται από μια ευθεία γραμμή. Το ημικύκλιο των υψηλών συχνοτήτων (το πρώτο που συναντάμε στο διάγραμμα εμπέδησης) αποδίδεται συνήθως στην εμπέδηση του στρώματος παθητικοποίησης (SEI) [79], ενώ το ημικύκλιο στις μεσαίες συχνότητες οφείλεται στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου [80]. Η κεκλιμένη ευθεία στις μικρές συχνότητες είναι χαρακτηριστική της διάχυσης των ιόντων μέσα στο υλικό δέκτη.



Σχήμα 4.30: Διαγράμματα Nyquist των υμενίων  $V_2O_5$  με διαφορετικό ποσοστό προσμίξεων  $W/WO_3$ .

Πίνακας 4.6: Στοιχεία ισοδύναμου κυκλώματος για υμένια  $V_2O_5$  με διαφορετικό ποσοστό  $W/WO_3$ .

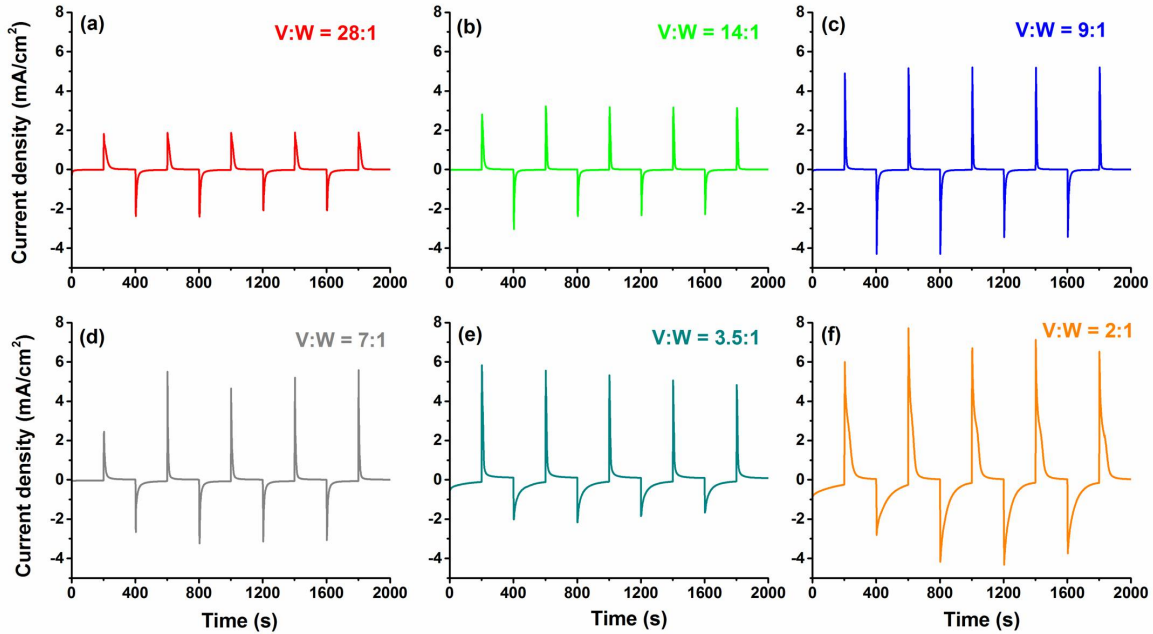
| V : W | $R_e$ ( $\Omega$ ) | $CPE_1$ (nF) | $R_{ct}$ ( $\Omega$ ) | $CPE_2$ (nF) | W (mMho) |
|-------|--------------------|--------------|-----------------------|--------------|----------|
| 1:0   | 235                | 15.1         | 213                   | 62.8         | 4.1      |
| 28:1  | 248                | 3.67         | 73                    | 1.54         | 2.95     |
| 9:1   | 89.8               | 15.5         | 63.7                  | 25           | 5.89     |

Από τον Πίνακα 4.6 βλέπουμε πως και η αντίσταση που αντιστοιχεί στο SEI αλλά και η αντίσταση μεταφοράς φορτίου, μειώνονται αρκετά καθώς αυξάνεται το ποσοστό της πρόσμιξης  $W/WO_3$ . Στα σύνθετα υμένια δημιουργείται ένα ευνοικότερο στρώμα SEI, το οποίο διευκολύνει την μεταφορά των ιόντων λιθίου στην διεπαφή μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου. Η μείωση της  $R_{ct}$  μας δείχνει πως η ενσωμάτωση ιόντων βολφραμίου, αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του ηλεκτροδίου.

Η ενίσχυση των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των υμενίων πεντοξειδίου του βαναδίου με πρόμιξη βολφραμίου οφείλεται πιθανώς σε δομικές αλλαγές. Τα W ιόντα αντικαθιστούν κάποια ιόντα V και προκαλείται αναδιάταξη της κρυσταλλικής δομής του  $V_2O_5$ . Έτσι το μέγεθος και το σχήμα των πολυέδρων υφίσταται κάποια αλλαγή, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε παραμόρφωση των αλυσίδων από πυραμίδες και να δημιουργήσει περισσότερο «ανοιχτό» χώρο για την εισαγωγή των ιόντων λιθίου. Όσο αυξάνεται το ποσοστό βολφραμίου στο φιλμ του πεντοξειδίου του βαναδίου, η επιφάνεια γίνεται πιο πορώδης με έντονα όρια κόκκων, όπου τα ιόντα του λιθίου μπορούν ευκολότερα να εισέλθουν

**Ηλεκτροχρωμικές μετρήσεις** Αρχικά χρησιμοποιήσαμε μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας ώστε να υπολογίσουμε τον χρόνο απόκρισης των υμενίων στην αλλαγή χρώματος, αλλά και την συνολική ποσότητα φορτίου που μεταφέρθηκε κατά την διάρκεια της εισαγωγής και εξαγωγής των ιόντων λιθίου. Στο Σχήμα 4.31 παρουσιάζονται οι καμπύλες πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του χρόνου των υμενίων, ανά 200 s, με εναλλαγή στην εφαρμοζόμενη τάση από  $-1.5$  V στο  $+1$  V. Όπως φαίνεται στις καμπύλες, η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται, με την αύξηση της συγκέντρωσης  $W/WO_3$  και επιπρόσθετα παρατηρείται μια ασυμμετρία μεταξύ του κλάδου της αναγωγής και της οξειδωσης, με τον πρώτο να χάνει σε ένταση. Με την αύξηση του ποσοστού των προσμίξεων εμφανίζεται μια μείωση στην κλίση των καμπυλών, άμεση ένδειξη της διαφοράς στον χρόνο

απόκρισης.



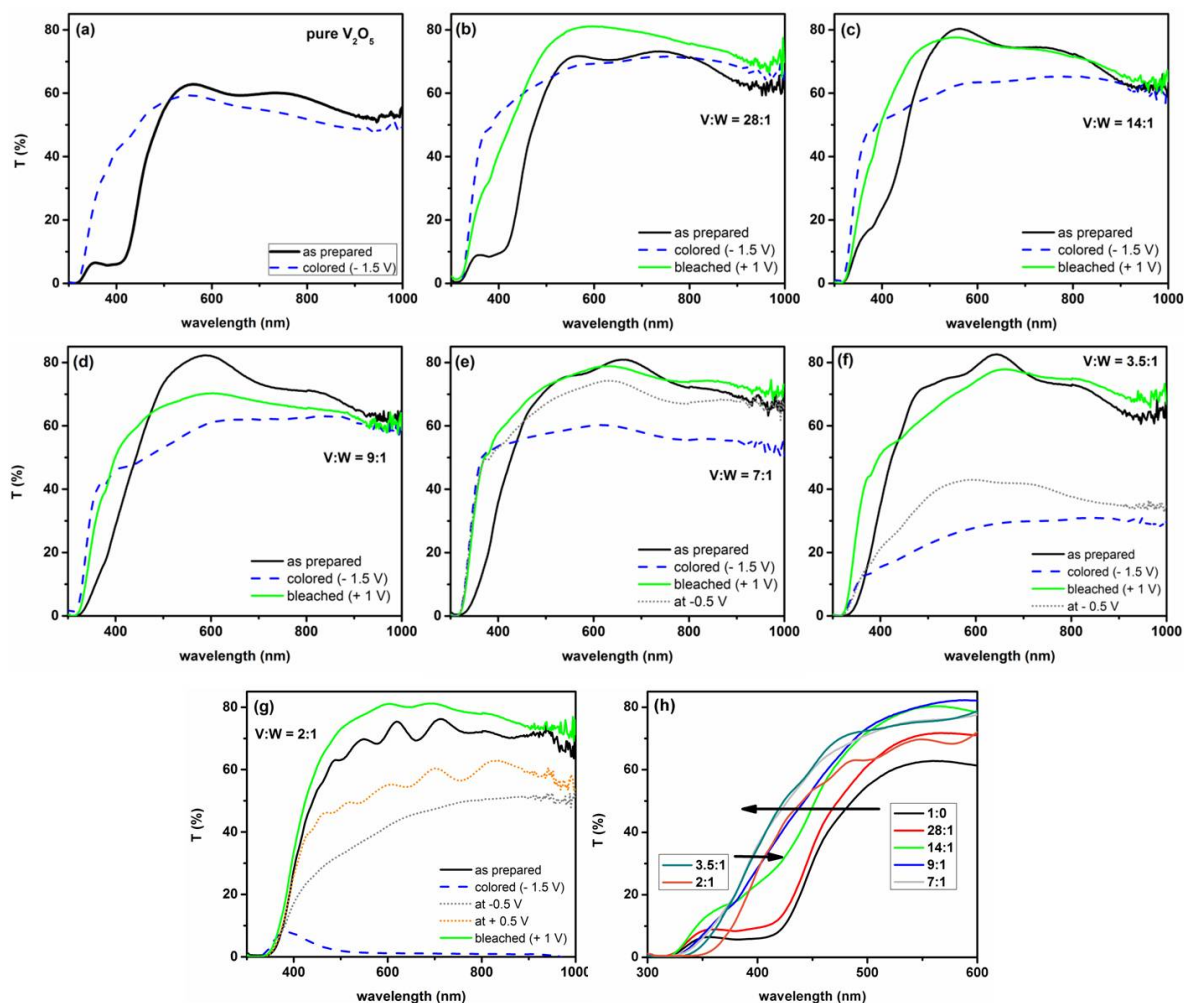
Σχήμα 4.31: Καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-χρόνου για τα υμένια  $V_2O_5$  με διαφορετικά ποσοστά  $W/WO_3$ .

Από τις καμπύλες ρεύματος-χρόνου, υπολογίσαμε τον χρόνο απόκρισης, καθώς και την πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχούν στις διαδικασίες του intercalation και de-intercalation, και παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7. Τα δείγματα με τους καλύτερους χρόνους απόκρισης βρέθηκαν τα 14:1 και 9:1, ενώ με την περαιτέρω αύξηση της πρόσμιξης οι χρόνοι απόκρισης μεγαλώνουν σημαντικά. Σχετικά με την πυκνότητα φορτίου, η συμπεριφορά των δειγμάτων είναι η ίδια, με το υμένιο 2:1 να εκδηλώνει την μεγαλύτερη πυκνότητα φορτίου, η οποία είναι ίσως η μεγαλύτερη που έχουμε δει στην βιβλιογραφία είτε για την περίπτωση του  $V_2O_5$ , είτε για του  $WO_3$ . Οι Yang et al. [81] μέτρησαν πυκνότητα φορτίου εισαγωγής/εξαγωγής  $45.2 \text{ mC/cm}^2$  για W-doped  $V_2O_5$ , ενώ αντίστοιχες τιμές για το  $WO_3$  είναι  $42.2 \text{ mC/cm}^2$  [82] και για V-doped  $WO_3$  μετρήθηκε  $41 \text{ mC/cm}^2$  [83].

Πίνακας 4.7: Χρόνος απόκρισης και πυκνότητα φορτίου των σύνθετων υμενίων  $W/WO_3 - V_2O_5$ .

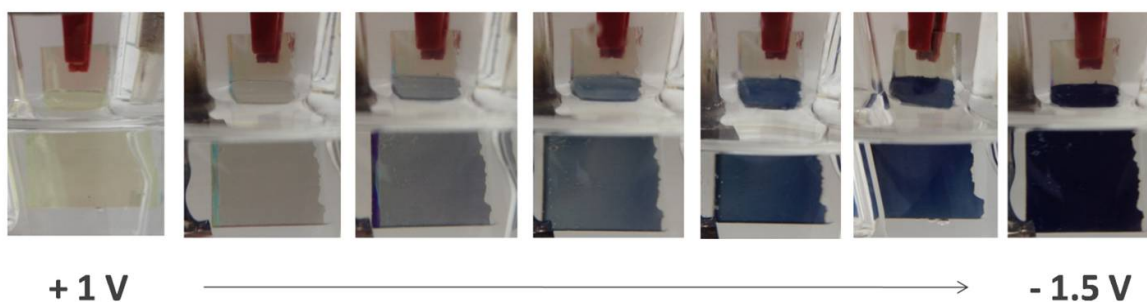
| V:W   | Response Time (s) |                  | Charge density ( $\text{mC/cm}^2$ ) |                  |
|-------|-------------------|------------------|-------------------------------------|------------------|
|       | Intercalation     | De-intercalation | Intercalation                       | De-intercalation |
| 1:0   | 19.5              | 20.25            | 24.8/19.8                           | 29.9/24.9        |
| 28:1  | 24                | 27.25            | 25.2                                | 27.92            |
| 14:1  | <b>17.75</b>      | <b>14</b>        | 20.25                               | 25.27            |
| 9:1   | <b>19</b>         | <b>12</b>        | 31.62                               | 32.07            |
| 7:1   | 24                | 12.75            | 30.6                                | 30.74            |
| 3.5:1 | 86                | 15.5             | 58.05                               | 44.9             |
| 2:1   | 105.75            | 53.25            | <b>147.66</b>                       | <b>162.8</b>     |

Μετρήσεις ex-situ διαπερατότητας χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των ηλεκτροχρωμικών ιδιοτήτων των υμενίων  $V_2O_5$  με και χωρίς πρόσμιξη  $W/WO_3$ . Στο Σχήμα 4.32 (a-g) παρουσιάζονται οι καμπύλες διαπερατότητας στο εύρος 300 – 1000 nm, για τα δείγματα στην κανονική τους κατάσταση (μαύρες γραμμές), στην χρωματισμένη κατάσταση (- 1.5 V – διακεκομμένες μπλε γραμμές) και αποχρωματισμένη κατάσταση (+ 1 V – πράσινες γραμμές). Για τα δύο δείγματα με μεγάλη ποσότητα προσμίξεων (Σχήμα 4.32(f-g)) παρουσιάζονται και κάποιες ενδιάμεσες καταστάσεις χρωματισμού (γκρι και πορτοκαλί γραμμές).



Σχήμα 4.32: (a-g) Διαγράμματα διαπερατότητας σε διαφορετικές καταστάσεις χρωματισμού για υμένα με αυξανόμενη συγκέντρωση πρόσμιξης  $W/WO_3$  και (h) μετατόπιση ακμής απορρόφησης.

Τα υμένα  $V_2O_5$  με πρόσμιξη  $W/WO_3$  παρουσιάζουν έναν αντιστρεπτό πολυχρωμισμό (κίτρινο – γκρι – γαλάζιο – σκούρο μπλε) με την εισαγωγή/εξαγωγή των ιόντων λιθίου [60, 81], Σχήμα 4.33. Καθώς το ποσοστό των  $W/WO_3$  αυξάνεται, η αντίθεση στο χρώμα γίνεται ακόμα μεγαλύτερη, όπως εύκολα παρατηρείται στην ακολουθία των σχημάτων. Όλα τα υμένα παρουσιάζουν υψηλή διαπερατότητα στο ορατό στην κανονική και οξειδωμένη κατάσταση, με μια αύξηση της διαπερατότητας να καταγράφεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό της πρόσμιξης, πέραν του τελευταίου σύνθετου δείγματος 2:1, το οποίο και παρουσιάζει μια σύνθετης μορφής καμπύλη με αρκετά fringes στο κομμάτι του ορατού. Το σύνθετο αυτό υμένιο είναι και αυτό που εμφανίζει την μεγαλύτερη αντίθεση στην διαπερατότητα αλλά και τις πιο διακριτές καταστάσεις χρωματισμού. Ο κορεσμένος χρωματισμός, από την άλλη πλευρά, αποκτά πιο σκούρο χρώμα, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των  $W/WO_3$ , κάτι το οποίο αντιστοιχεί στην συμπεριφορά ηλεκτροχρωμικών υμενίων  $WO_3$ . Στο Σχήμα 4.32(h) βλέπουμε την ακμή απορρόφησης των υμενίων ως συνάρτηση του διαφορετικού ποσοστού πρόσμιξης  $W/WO_3$ . Η ακμή απορρόφησης παρουσιάζει μια μη-μονότονη συμπεριφορά ως προς την αλλαγή του οπτικού χάσματος του σύνθετου υλικού.



Σχήμα 4.33: Τα βήματα του αντιστρεπτού πολυχρωμισμού του σύνθετου υλικού V:W = 2:1.

Το τριοξειδίο του βολφραμίου  $WO_3$  κατά την αναγωγή του αποκτά ένα έντονο μπλε χρώμα, χαρακτηριστικό της ευρείας ζώνης απορρόφησης με κορυφή στην περιοχή του κοντινού υπερύθρου, που σχετίζεται με έντονη μείωση της διαπερατότητας [84]. Καθώς μειώνεται η ποσότητα του  $WO_3$  μέσα στο πλέγμα του  $V_2O_5$ , το μπλε αυτό χρώμα (της αναγωγικής κατάστασης) μειώνεται σε ένταση και δίνει την θέση του σε αποχρώσεις του γκρι-γαλάζιο, χωρίς ιδιαίτερη πτώση της διαπερατότητας στο υπέρυθρο. Με την αύξηση λοιπόν της παρουσίας του βολφραμίου στο πλέγμα του πεντοξειδίου του βαναδίου, οι ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού ενισχύονται. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωμένες οι ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες των υμενίων, όπως αυτές υπολογίστηκαν από τις οπτικές μετρήσεις διαπερατότητας. Φαίνεται ξεκάθαρα πως με την αύξηση της συγκέντρωσης της πρόσμιξης βολφραμίου στο πλέγμα του πεντοξειδίου του βαναδίου, οι ιδιότητες της αντίθεσης διαπερατότητας, καθώς και της απόδοσης χρωματισμού ενισχύονται σε έντονο βαθμό. Σύμφωνα με τους Fanghnan και Crandall, η ενίσχυση αυτή στις ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες μπορεί να είναι αποτέλεσμα της ενισχυμένης μεταφοράς επιπλέον ηλεκτρονίων στο εσωτερικό των ενεργειακών ζωνών, μεταξύ των θέσεων των  $V^{4+}$  και  $W^{6+}$  [85] του σύνθετου υλικού.

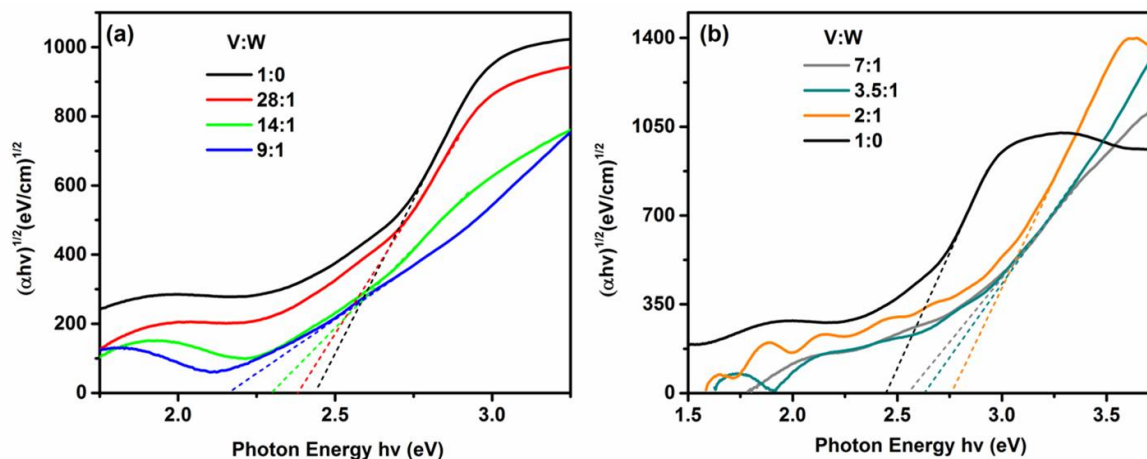
Πίνακας 4.8: Ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες των σύνθετων υμενίων  $V_2O_5 - W/WO_3$ .

| Ποσοστό Ποσμίξεων V:W      | $\Delta T$ (%) | $\Delta OD$ | $\eta$ ( $cm^2/C$ ) |
|----------------------------|----------------|-------------|---------------------|
| $\lambda = 560 \text{ nm}$ |                |             |                     |
| 1:0                        | 3.4            | 0.005       | 2.23                |
| 28:1                       | 11.9           | 0.16        | 6.35                |
| 14:1                       | 15.1           | 0.22        | 10.7                |
| 9:1                        | 23             | 0.33        | 10.4                |
| 7:1                        | 17             | 0.25        | 8.2                 |
| 3.5:1                      | 44.3           | 0.98        | 17                  |
| 2:1                        | 76.9           | 3.95        | 26.75               |
| $\lambda = 750 \text{ nm}$ |                |             |                     |
| 1:0                        | 6.3            | 0.11        | 4.46                |
| 28:1                       | 6.3            | 0.09        | 3.57                |
| 14:1                       | 8.3            | 0.12        | 5.9                 |
| 9:1                        | 9.4            | 0.14        | 4.43                |
| 7:1                        | 18.2           | 0.28        | 9.15                |
| 3.5:1                      | 45.3           | 0.92        | 15.8                |
| 2:1                        | 77.5           | 3.96        | 26.84               |

Όταν τα υμένια έχουν πολύ μικρό ποσοστό πρόσμιξης, αυτά τίνουν να παρουσιάζουν κοντινές ιδιότητες με αυτές του κύριου υλικού, στην περίπτωση μας του  $V_2O_5$ . Καθώς προστίθεται πρόσμιξη  $W/WO_3$ , στο σύνθετο υλικό κυριαρχεί η συμπεριφορά της πρόσμιξης. Το τριοξειδίο του βολφραμίου είναι γνωστό για τις ενισχυμένες



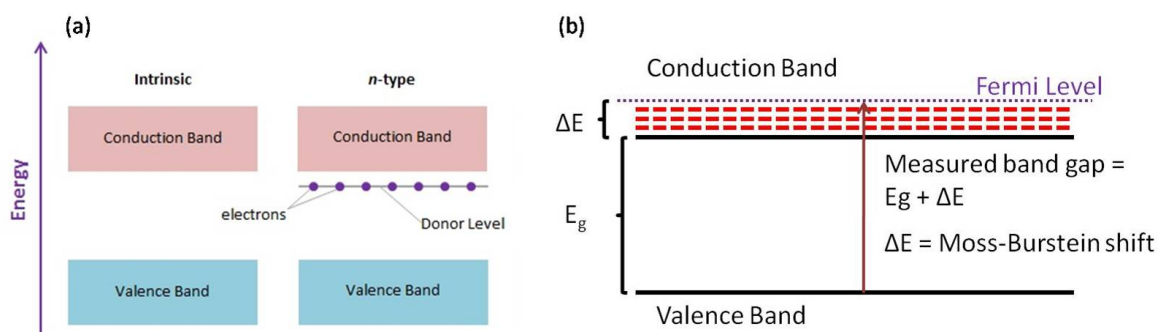
του ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες και το μπλε του χρώμα στην αναγωγική κατάσταση, όπως παρουσιάζεται και για το δείγμα με  $V:W = 2:1$ . Για τον λόγο αυτό προχωρήσαμε στον υπολογισμό των ενεργειακών χασμάτων των υμενίων, ώστε να ξεκαθαριστεί η προέλευση των ιδιοτήτων τους.



Σχήμα 4.34: Διαγράμματα Tauc των υμενίων  $V_2O_5$  με διαφορετικό ποσοστό  $W/WO_3$  για τον υπολογισμό των οπτικών χασμάτων.

Ξεκινώντας με το καθαρό υλικό  $V_2O_5$ , το ενεργειακό του χάσμα για έμμεσα επιτρεπόμενες μεταβάσεις υπολογίστηκε στα 2.43 eV. Καθώς προσθέτουμε βολφράμιο μέχρι ποσοστό  $V:W = 9:1$ , το χάσμα των σύνθετων υμενίων μειώνεται, λαμβάνοντας διαδοχικά τις τιμές 2.37, 2.29 και 2.16 eV, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.34(a). Προσθέτωντας μεγαλύτερο ποσοστό πρόσμιξης, η συμπεριφορά του χάσματος αντιστρέφεται και αυτό δείχνει να διευρύνεται, παίρνοντας τις τιμές 2.55, 2.62 και τέλος 2.76 για το μεγαλύτερο ποσοστό  $V:W = 2:1$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.34(b).

**- Θεωρητική συζήτηση για το σύνθετο υμένιο  $V_2O_5$  με πρόσμιξη  $W/WO_3$ :** Το αρχικό μας υλικό είναι το καθαρό  $V_2O_5$ , το οποίο κατασκευάστηκε με συνθήκες που δίνουν την ακριβέστερη στοιχειομετρία. Το υλικό αυτό, όπως έχουμε αναφέρει και προηγούμενα είναι ένας ημιαγωγός με ενεργειακό χάσμα περίπου στην τιμή 2.4 eV. Καθώς εισάγουμε στο καθαρό αυτό υλικό ένα μικρό ποσοστό πρόσμιξης  $W$ , τα ιόντα  $W$  αντικαθιστούν, διάσπαρτα στο πλέγμα, κάποια ιόντα  $V$ . Λόγω της διαφοράς της οξειδωτικής κατάστασης των ιόντων ( $V^{5+}$  και  $W^{6+}$ ), θα παραμείνει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο. Το βολφράμιο δρα δηλαδή σαν πρόσμιξη τύπου δότη. Το ηλεκτρόνιο αυτό θα προκαλέσει μια μετατόπιση στα γειτονικά του άτομα. Το ηλεκτρόνιο μαζί με το «στρεβλωμένο» πλέγμα γύρω του δημιουργούν ένα μικρό πολαρόνιο. Το πηγάδι δυναμικού που δημιουργείται από την μετατόπιση των ατόμων μειώνει την ενέργεια του φορέα προωθώντας τον περιορισμό του. Οι φορείς αυτοί λοιπόν «αυτο-παγιδεύονται» και εντοπίζονται στο ηλεκτροστατικό πεδίο μεταξύ των ατόμων.



Σχήμα 4.35: (a) Ενδοχασματικές καταστάσεις που δημιουργούν τα πολαρόνια, (b) αναπαράσταση φαινομένου Burstein-Moss.

Τα παγιδευμένα αυτά πολαρόνια (bound polarons), δημιουργούν επιτρεπόμενες καταστάσεις (donor states) μέσα στο χάσμα του υλικού, και συγκεκριμένα, επειδή είναι τύπου δότη, οι καταστάσεις αυτές θα βρίσκονται λίγο κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας, Σχήμα 4.35(a). Καθώς η συγκέντρωση της πρόσμιξης αυξάνεται, αυξάνεται ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων, και τα donor states θα πληθύνουν, δημιουργώντας μια ζώνη ακριβώς κάτω από την αγωγιμότητα, προκαλώντας μια εξελισσόμενη επικάλυψη. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται το ενεργειακό χάσμα του υλικού, όπως είδαμε και από τις οπτικές μετρήσεις. Από κάποιο σημείο αύξησης του  $W$  και μετά, λαμβάνει χώρα το φαινόμενο Burstein – Moss (Σχήμα 4.35(b)). Καθώς η πρόσμιξη πλέον καταλαμβάνει μεγάλο μέρος του σύνθετου υλικού, τα επιπλέον ελεύθερα ηλεκτρόνια γίνονται μη-εντοπισμένα, η συγκέντρωσή τους αυξάνεται και η donor band ενώνεται με την ζώνη αγωγιμότητας, με την στάθμη Fermi να ακολουθεί και να τοποθετείται πλέον μέσα στην ζώνη αγωγιμότητας του σύνθετου υλικού. Οι χαμηλές καταστάσεις της ζώνης αγωγιμότητας θα είναι πλέον κατειλημμένες, άρα η στάθμη Fermi θα ανέβει πάνω από αυτές. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το ενεργειακό χάσμα του υλικού να διευρύνεται. Γενικότερα όταν αναφερόμαστε σε έντονα ντοπαρισμένα υλικά, κάποια στιγμή το χάσμα του υλικού θα γίνει να πάρει τις τιμές του χάσματος της πρόσμιξης. Το οπτικό χάσμα του  $WO_3$ , σύμφωνα με την βιβλιογραφία, κυμαίνεται από 3.0 – 3.4 eV, ανάλογα με την τεχνική και τις παραμέτρους ανάπτυξης [16]. Οι Rougier et. al [86] παρατήρησαν επίσης για υμένα  $WO_3$  με πρόσμιξη βαναδίου, μείωση του οπτικού χάσματος με την αύξηση του ποσοστού της πρόσμιξης. Οι Ozkan et. al επίσης για την ίδια περίπτωση υμενίου  $V - WO_3$ , υπολόγισαν  $E_g = 2.77$  eV [87].

Σχετικά τώρα με τις ενισχυμένες ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες των σύνθετων υμενίων, όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία [85], η αλλαγή στις οπτικές ιδιότητες πηγάζει από τη μεταφορά φορτίου λόγω αλλαγής κατάστασης σθένους μεταξύ γειτονικών ιόντων ( $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ ,  $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ ). Στα σύνθετα υλικά παρατηρείται ακόμα μία μετάβαση μεταξύ διαφορετικών ιόντων ( $V^{4+} \rightarrow W^{6+}$ ). Η ηλεκτροχρωμική απόδοση ενισχύεται λοιπόν μέσω της επιπρόσθετης μεταφοράς φορτίων μεταξύ δύο διαφορετικών μεταλλικών θέσεων. Κατά την διάρκεια των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, τα ηλεκτρόνια εισέρχονται και παγιδεύονται στις ενεργειακά χαμηλότερες θέσεις και έτσι δίνουν τον χαρακτήρα του συγκεκριμένου συστατικού, και ειδικά αυτού με το μικρότερο ατομικό αριθμό ( $V = 23$ ,  $W = 74$ ) [88]. Οι χαμηλότερες ενεργειακές θέσεις είναι τα τροχιακά 3d του  $V^{5+}$  ιόντος, σε σχέση με τα 5d τροχιακά του  $W^{6+}$  ιόντος. Αρχικά λοιπόν στα χαμηλά ποσοστά πρόσμιξης, ο χαρακτήρας του συστήματος επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τον χαρακτήρα και τις ιδιότητες του  $V_2O_5$ , αφού τα  $V^{5+}$  ιόντα καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό του υλικού. Καθώς η συγκέντρωση της πρόσμιξης αυξάνεται, τα  $V^{5+}$  ιόντα μειώνονται στο αριθμό τους, παραχωρώντας την θέση τους στα  $W^{6+}$  ιόντα. Με την αύξηση της συγκέντρωσης των  $W^{6+}$ , το σύστημα αποκτά τον χαρακτήρα του  $WO_3$ .

# Βιβλιογραφία

- [1] J. G. Zhang κ.ά. “Charging capacity and cycling stability of VO<sub>x</sub> films prepared by pulsed laser deposition”. Στο: *Journal of The Electrochemical Society* 144.5 (1997), σσ. 1630–1634.
- [2] G. Guzman κ.ά. “Lithium intercalation studies in hydrated molybdenum oxides”. Στο: *Solid State Ionics* 86 (1996), σσ. 407–413.
- [3] C. Julien κ.ά. “Growth of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films by pulsed laser deposition and their applications in lithium microbatteries”. Στο: *Materials Science and Engineering: B* 65.3 (1999), σσ. 170–176.
- [4] A. Kumar κ.ά. “Structural and optical studies of nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films”. Στο: *Thin Solid Films* 516.6 (2008), σσ. 912–918.
- [5] L. J. Meng κ.ά. “Optical and structural properties of vanadium pentoxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering”. Στο: *Thin solid films* 515.1 (2006), σσ. 195–200.
- [6] S. Beke κ.ά. “Structural and optical properties of pulsed laser deposited V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films”. Στο: *Thin Solid Films* 516.15 (2008), σσ. 4659–4664.
- [7] A. Mantoux κ.ά. “Vanadium oxide films synthesized by CVD and used as positive electrodes in secondary lithium batteries”. Στο: *Journal of The Electrochemical Society* 151.3 (2004), A368–A373.
- [8] B. Wang κ.ά. “Synthesis of nanosized vanadium pentoxide/carbon composites by spray pyrolysis for electrochemical capacitor application”. Στο: *Electrochimica Acta* 54.5 (2009), σσ. 1420–1425.
- [9] C. Ban και M. S. Whittingham. “Nanoscale single-crystal vanadium oxides with layered structure by electrospinning and hydrothermal methods”. Στο: *Solid State Ionics* 179.27 (2008), σσ. 1721–1724.
- [10] Y. Dimitriev, Y. Ivanova και R. Iordanova. “History of sol-gel science and technology”. Στο: *Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy* 43.2 (2008), σσ. 181–192.
- [11] M. B. Sahana κ.ά. “Electrochemical properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films deposited by spin coating”. Στο: *Materials Science and Engineering: B* 143.1 (2007), σσ. 42–50.
- [12] K. H. Kim κ.ά. “Enhanced performance as a lithium-ion battery cathode of electrodeposited V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films by e-beam irradiation”. Στο: *Journal of Solid State Electrochemistry* 14.10 (2010), σσ. 1801–1805.
- [13] D. Wruck, S. Ramamurthi και M. Rubin. “Sputtered electrochromic V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films”. Στο: *Thin Solid Films* 182.1-2 (1989), σσ. 79–86.
- [14] J. P. Pereira-Ramos, R. Messina και J. Perichon. “Electrochemical behaviour of some transition metal oxides in molten dimethylsulphone at 150 °C”. Στο: *Journal of applied electrochemistry* 16.3 (1986), σσ. 379–386.
- [15] H. K. Park, W. H. Smyrl και M. D. Ward. “V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Xerogel Films as Intercalation Hosts for Lithium I. Insertion Stoichiometry, Site Concentration, and Specific Energy”. Στο: *Journal of The Electrochemical Society* 142.4 (1995), σσ. 1068–1073.
- [16] C. G. Granqvist. *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier, 1995.
- [17] S. F. Cogan κ.ά. “Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide”. Στο: *Journal of applied physics* 66.3 (1989), σσ. 1333–1337.
- [18] C. R. Aita, and M. L. Kao Y. L. Liu και S. D. Hansen. “Optical behavior of sputter-deposited vanadium pentoxide”. Στο: *Journal of applied physics* 60.2 (1986), σσ. 749–753.
- [19] R. Enjalbert και J. Galy. “A refinement of the structure of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>”. Στο: *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 42.11 (1986), σσ. 1467–1469.

- [20] C. Delmas κ.ά. “The  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  system: an overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation”. Στο: *Solid State Ionics* 69.3-4 (1994), σσ. 257–264.
- [21] H. G. Bachmann, F. R. Ahmed και W. H. Barnes. “The crystal structure of vanadium pentoxide”. Στο: *Zeitschrift fur Kristallographie-Crystalline Materials* 115.1-6 (1961), σσ. 110–131.
- [22] J. B. Goodenough. “Metallic oxides”. Στο: *Progress in solid state chemistry* 5 (1971), σσ. 145–399.
- [23] W. Lambrecht, B. Djafari-Rouhani και J. Vennik. “Theoretical study of the vanadyl-oxygen vacancy in  $\text{V}_2\text{O}_5$ : tight-binding Green function calculation, optical properties and neutral vacancy ground-state splitting”. Στο: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 19.3 (1986), σ. 369.
- [24] S. Beke. “A review of the growth of  $\text{V}_2\text{O}_5$  films from 1885 to 2010”. Στο: *Thin Solid Films* 519.6 (2011), σσ. 1761–1771.
- [25] A. Chakrabarti κ.ά. “Geometric and electronic structure of vanadium pentoxide: A density functional bulk and surface study”. Στο: *Physical Review B* 59.16 (1999), σ. 10583.
- [26] V. Eyert και K. H. Hock. “Electronic structure of  $\text{V}_2\text{O}_5$ : role of octahedral deformations”. Στο: *Physical Review B* 57.20 (1998), σ. 12727.
- [27] A. Talledo και C. G. Granqvist. “Electrochromic vanadium-pentoxide-based films: Structural, electrochemical, and optical properties”. Στο: *Journal of Applied Physics* 77.9 (1995), σσ. 4655–4666.
- [28] J. M. Cocciantelli κ.ά. “Crystal chemistry of electrochemically inserted  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ”. Στο: *Journal of power sources* 34.2 (1991), σσ. 103–111.
- [29] J. Galy. “Vanadium pentoxide and vanadium oxide bronzesostructural chemistry of single (S) and double (D) layer  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  phases”. Στο: *Journal of solid state chemistry* 100.2 (1992), σσ. 229–245.
- [30] R. J. Cava κ.ά. “The structure of the lithium-inserted metal oxide  $\delta\text{LiV}_2\text{O}_5$ ”. Στο: *Journal of solid state chemistry* 65.1 (1986), σσ. 63–71.
- [31] P. M. Martin. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. William Andrew, 2009.
- [32] N. Kumagai κ.ά. “Intercalation of lithium in rf-sputtered vanadium oxide film as an electrode material for lithium-ion batteries”. Στο: *Journal of applied electrochemistry* 28.1 (1998), σσ. 41–48.
- [33] L. Ottaviano κ.ά. “RF sputtered electrochromic  $\text{V}_2\text{O}_5$  films”. Στο: *Optical Materials* 27.2 (2004), σσ. 307–313.
- [34] C. Julien, G. A. Nazri και O. Bergstrom. “Raman scattering studies of microcrystalline  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ”. Στο: *physica status solidi (b)* 201.1 (1997), σσ. 319–326.
- [35] R. Baddour-Hadjean κ.ά. “Raman microspectrometry study of electrochemical lithium intercalation into sputtered crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$  thin films”. Στο: *Chemistry of Materials* 20.5 (2008), σσ. 1916–1923.
- [36] X. J. Wang κ.ά. “XRD and Raman study of vanadium oxide thin films deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering”. Στο: *Applied Surface Science* 177.1 (2001), σσ. 8–14.
- [37] C. Navone κ.ά. “High-capacity crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$  thick films prepared by RF sputtering as positive electrodes for rechargeable lithium microbatteries”. Στο: *Journal of the Electrochemical Society* 153.12 (2006), A2287–A2293.
- [38] S. Koike κ.ά. “Characterization of sputtered vanadium oxide films for lithium batteries”. Στο: *Journal of power sources* 81 (1999), σσ. 581–584.
- [39] Y. J. Park κ.ά. “RF-Sputtered Vanadium Oxide Films Effect of Film Thickness on Structural and Electrochemical Properties”. Στο: *Journal of The Electrochemical Society* 149.5 (2002), A597–A602.
- [40] Y. S. Yoon, J. S. Kim και S.H. Choi. “Structural and electrochemical properties of vanadium oxide thin films grown by dc and rf reactive sputtering at room temperature”. Στο: *Thin Solid Films* 460.1 (2004), σσ. 41–47.
- [41] Y. Liu κ.ά. “ $\text{V}_2\text{O}_5$  Nano-Electrodes with High Power and Energy Densities for Thin Film Li-Ion Batteries”. Στο: *Advanced Energy Materials* 1.2 (2011), σσ. 194–202.
- [42] C. Niu κ.ά. “Self-template processed hierarchical  $\text{V}_2\text{O}_5$  nanobelts as cathode for high performance lithium ion battery”. Στο: *Electrochimica Acta* 182 (2015), σσ. 621–628.

- [43] C. V. Ramana κ.ά. “Influence of oxygen partial pressure on the optical properties of electron beam evaporated vanadium pentoxide thin films”. Στο: *Optical Materials* 10.2 (1998), σσ. 101–107.
- [44] Z. Vroon και C. Spee. “Sologel coatings on large area glass sheets for electrochromic devices”. Στο: *Journal of non-crystalline solids* 218 (1997), σσ. 189–195.
- [45] Y. S. Lin, C. W. Tsai και P. W. Chen. “Electrochromic properties of  $V_2O_5$ -z thin films sputtered onto flexible PET/ITO substrates”. Στο: *Solid State Ionics* 179.7 (2008), σσ. 290–297.
- [46] Y. Wang κ.ά. “Effects of Thermal Annealing on the  $Li^+$  Intercalation Properties of  $V_2O_5$  n  $H_2O$  Xerogel Films”. Στο: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.22 (2005), σσ. 11361–11366.
- [47] C. W. Zou κ.ά. “Microstructures and optical properties of  $\beta$ - $V_2O_5$  nanorods prepared by magnetron sputtering”. Στο: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42.14 (2009), σ. 145402.
- [48] J. E. Greene. “Thin film nucleation, growth, and microstructural evolution: an atomic scale view”. Στο: *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* 3 (2010).
- [49] A. Benayad κ.ά. “Vanadium pentoxide thin films used as positive electrode in lithium microbatteries: An XPS study during cycling”. Στο: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67.5 (2006), σσ. 1320–1324.
- [50] S. P. Lim κ.ά. “Nanocrystalline vanadium oxide films synthesized by plasma-assisted reactive rf sputtering deposition”. Στο: *Journal of Physics D: Applied Physics* 40.4 (2007), σ. 1085.
- [51] C. V. Ramana κ.ά. “Correlation between growth conditions, microstructure, and optical properties in pulsed-laser-deposited  $V_2O_5$  thin films”. Στο: *Chemistry of materials* 17.5 (2005), σσ. 1213–1219.
- [52] H. K. Koduru, H. M. Obili και G. Cecilia. “Spectroscopic and electrochromic properties of activated reactive evaporated nano-crystalline  $V_2O_5$  thin films grown on flexible substrates”. Στο: *International Nano Letters* 3.1 (2013), σσ. 1–8.
- [53] W. Lambrecht, B. Djafari-Rouhani και J. Vennik. “On the origin of the split-off conduction bands in  $V_2O_5$ ”. Στο: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 14.32 (1981), σ. 4785.
- [54] G. A. Khan και C. A. Hogarth. “Optical absorption spectra of evaporated  $V_2O_5$  and co-evaporated  $V_2O_5/B_2O_3$  thin films”. Στο: *Journal of materials science* 26.2 (1991), σσ. 412–416.
- [55] E. Gillis και E. Boesman. “EPR-Studies of  $V_2O_5$  Single Crystals. I. Defect Centres in Pure, Non-stoichiometric Vanadium Pentoxide”. Στο: *physica status solidi (b)* 14.2 (1966), σσ. 337–347.
- [56] S. Surnev, M. G. Ramsey και FP F. P. Netzer. “Vanadium oxide surface studies”. Στο: *Progress in surface science* 73.4 (2003), σσ. 117–165.
- [57] R. J. H. Clark. *The chemistry of titanium and vanadium*. Elsevier, 1968.
- [58] Y. Li κ.ά. “Sn-doped  $V_2O_5$  film with enhanced lithium-ion storage performance”. Στο: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.45 (2013), σσ. 23507–23514.
- [59] D. M. Yu κ.ά. “Effect of manganese doping on Li-ion intercalation properties of  $V_2O_5$  films”. Στο: *Journal of Materials Chemistry* 20.48 (2010), σσ. 10841–10846.
- [60] J. Livage. “Vanadium pentoxide gels”. Στο: *Chemistry of Materials* 3.4 (1991), σσ. 578–593.
- [61] A. J. Bard, L. R. Faulkner κ.ά. “Fundamentals and applications”. Στο: *Electrochemical Methods, 2nd ed.; Wiley: New York* (2001).
- [62] H. Zhao κ.ά. “Vanadium oxides–reduced graphene oxide composite for lithium-ion batteries and supercapacitors with improved electrochemical performance”. Στο: *Journal of Power Sources* 222 (2013), σσ. 21–31.
- [63] Y. Wang και G. Cao. “ $Li^+$ -intercalation electrochemical/electrochromic properties of vanadium pentoxide films by sol electrophoretic deposition”. Στο: *Electrochimica acta* 51.23 (2006), σσ. 4865–4872.
- [64] C. Leger κ.ά. “Evaluation of the sol–gel mixed oxide  $Cr_0 \cdot 11 V_2O_5 \cdot 16$  as a rechargeable positive electrode working in the potential range 3.8/1.5 V vs.  $Li^+$ ”. Στο: *Solid State Ionics* 176.15 (2005), σσ. 1365–1369.
- [65] Y. Wu κ.ά. “Highly improved rechargeable stability for lithium/silver vanadium oxide battery induced via electrospinning technique”. Στο: *Journal of Materials Chemistry A* 1.3 (2013), σσ. 852–859.
- [66] Q. Liu κ.ά. “Graphene-modified nanostructured vanadium pentoxide hybrids with extraordinary electrochemical performance for Li-ion batteries”. Στο: *Nature communications* 6 (2015).
- [67] F. Coustier κ.ά. “Performance of copper-doped  $V_2O_5$  xerogel in coin cell assembly”. Στο: *Journal of power sources* 83.1 (1999), σσ. 9–14.

- [68] X. Jia κ.ά. “Carbon nanotube-penetrated mesoporous  $V_2O_5$  microspheres as high-performance cathode materials for lithium-ion batteries”. Στο: *RSC Advances* 4.40 (2014), σσ. 21018–21022.
- [69] H. Yu κ.ά. “Cu doped  $V_2O_5$  flowers as cathode material for high-performance lithium ion batteries”. Στο: *Nanoscale* 5.11 (2013), σσ. 4937–4943.
- [70] H. Zeng κ.ά. “Nanostructured Mn-Doped  $V_2O_5$  Cathode Material Fabricated from Layered Vanadium Jarosite”. Στο: *Chemistry of Materials* 27.21 (2015), σσ. 7331–7336.
- [71] A. Gies κ.ά. “Effect of silver co-sputtering on  $V_2O_5$  thin films for lithium microbatteries”. Στο: *Thin Solid Films* 516.21 (2008), σσ. 7271–7281.
- [72] D. Vernardou κ.ά. “A study of the electrochemical performance of vanadium oxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapour deposition”. Στο: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95.10 (2011), σσ. 2842–2847.
- [73] C. Zhao κ.ά. “Preparation of Mesoporous  $V_2O_5@TiO_2$  Composites with Enhanced Photoactivity for Gaseous Benzene Degradation”. Στο: *Physics Procedia* 48 (2013), σσ. 38–45.
- [74] M. Najdoski, V. Koleva και A. Samet. “Effect of deposition conditions on the electrochromic properties of nanostructured thin films of ammonium intercalated vanadium pentoxide xerogel”. Στο: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.18 (2014), σσ. 9636–9646.
- [75] X. Zhang κ.ά. “Synthesis and electrochromic characterization of vanadium pentoxide/graphene nanocomposite films”. Στο: *Journal of The Electrochemical Society* 160.9 (2013), H587–H590.
- [76] N. Ozer, S. Sabuncu και J. Cronin. “Electrochromic properties of sol-gel deposited Ti-doped vanadium oxide film”. Στο: *Thin Solid Films* 338.1 (1999), σσ. 201–206.
- [77] L. Kondrachova κ.ά. “Cathodic electrodeposition of mixed molybdenum tungsten oxides from peroxo-polymolybdotungstate solutions”. Στο: *Langmuir* 22.25 (2006), σσ. 10490–10498.
- [78] A. Rougier, A. Blyr και A. Quede. “Electrochromism of mixed tungsten-vanadium oxide thin films grown by pulsed laser deposition”. Στο: *Journal of The Electrochemical Society* 148.2 (2001), H7–H12.
- [79] H. C. Shin, W. Cho και H. Jang. “Electrochemical properties of carbon-coated  $LiFePO_4$  cathode using graphite, carbon black, and acetylene black”. Στο: *Electrochimica Acta* 52.4 (2006), σσ. 1472–1476.
- [80] J. P. Schmidt κ.ά. “Studies on  $LiFePO_4$  as cathode material using impedance spectroscopy”. Στο: *Journal of Power Sources* 196.12 (2011), σσ. 5342–5348.
- [81] Y. Yang κ.ά. “High capacity and contrast of electrochromic tungsten-doped vanadium oxide films”. Στο: *Solid State Ionics* 179.21 (2008), σσ. 1250–1255.
- [82] U. O. Krasovec, A. S. Vuk και B. Orel. “Comparative studies of ”all sol-gel” electrochromic windows employing various counter-electrodes”. Στο: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 73.1 (2002), σσ. 21–37.
- [83] G. J. Fang, K. L. Yao και Z. L. Liu. “Fabrication and electrochromic properties of double layer  $WO_3(V)/V_2O_5(Ti)$  thin films prepared by pulsed laser ablation technique”. Στο: *Thin Solid Films* 394.1 (2001), σσ. 63–70.
- [84] P. Monk, R. J. Mortimer και D. R. Rosseinsky. *Electrochromism: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [85] B. W. Faughnan και R. S. Crandall. “Optical properties of mixed-oxide  $WO_3/MoO_3$  electrochromic films”. Στο: *Applied Physics Letters* 31.12 (1977), σσ. 834–836.
- [86] A. Rougier κ.ά. “Electrochromic W–M–O (M= V, Nb) sol-gel thin films: a way to neutral colour”. Στο: *Solar energy materials and solar cells* 71.3 (2002), σσ. 343–357.
- [87] E. Ozkan και F. Z. Tepehan. “Optical and structural characteristics of sol-gel-deposited tungsten oxide and vanadium-doped tungsten oxide films”. Στο: *Solar energy materials and solar cells* 68.3 (2001), σσ. 265–277.
- [88] H. Suiyang, Z. Jicai και C. Jingyi. “Electrochromism In  $Cu_xO-WO_3$  And  $V_2O_5-WO_3$  Films”. Στο: *31st Annual Technical Symposium*. International Society for Optics και Photonics. 1987, σσ. 159–165.

## Κεφάλαιο 5

# Συμπεράσματα και Προοπτικές

### 5.1 Συμπεράσματα

Στα Κεφάλαια που προηγήθηκαν παρουσιάστηκε εκτενής μελέτη σχετικά με την κατασκευή λεπτών υμενίων διοξειδίου και πεντοξειδίου του βαναδίου, καθώς και χαρακτηρισμός των υλικών αυτών ως προς τις εφαρμογές τους σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς. Στις παραγράφους που ακολουθούν θα προσπαθήσουμε να συγκεντρώσουμε τα συμπεράσματα από κάθε μελέτη για κάθε υλικό και θα δείξουμε πως διαφορετικοί παράμετροι επηρεάζουν τις ιδιότητές του και με τι τρόπο.

#### 5.1.1 Διοξείδιο του Βαναδίου

Θερμοχρωμικά λεπτά υμένια διοξειδίου του βαναδίου ( $\text{VO}_2$ ) κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ως προς την εφαρμογή τους για επιστρώσεις σε έξυπνα ενεργειακά αποδοτικά παράθυρα. Το  $\text{VO}_2$ , όπως έχει αναλυθεί και προηγούμενα, παρουσιάζει μια μετάβαση φάσης από ημιαγωγό σε μέταλλο, με θερμοκρασία μετάβασης κοντά στην θερμοκρασία δωματίου και τιμή  $T_c = 68^\circ\text{C}$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα χαμηλή διαπερατότητα στο υπέρυθρο μέρος του ηλιακού φάσματος, ενώ ταυτόχρονα διατηρεί υψηλή διαπερατότητα στο ορατό μέρος του φάσματος. Λεπτά θερμοχρωμικά υμένια  $\text{VO}_2$  κατασκευάστηκαν μέσω της τεχνικής του rf-sputtering με πάχος της τάξης των 70 - 80 nm. Ακολούθησαν δύο μελέτες για το υλικό αυτό: μια παραμετρική μελέτη, όπου εξετάστηκε η επίδραση του είδους του υποστρώματος πάνω στο οποίο θα εναποτεθούν τα υμένια, καθώς και η επίδραση της θερμοκρασίας ανάπτυξης των υμενίων. Η δεύτερη μελέτη που ακολούθησε, ήταν η εισαγωγή προσμίξεων μαγνησίου στο  $\text{VO}_2$  ώστε να ελεγχθεί ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζονται οι ιδιότητες του υλικού συναρτήσει του διαφορετικού ποσοστού της πρόσμιξης.

Και για τις δύο μελέτες χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα γυαλιού με δύο διαφορετικές επιστρώσεις (buffer layers). Η μια επίστρωση είναι το  $\text{SnO}_2$  (αποτελεί εμπορικά διαθέσιμο προϊόν) και η άλλη το  $\text{ZnO}$  (είναι μια εναλλακτική πρόταση για την εφαρμογή των έξυπνων παραθύρων). Στην παραμετρική μελέτη οι θερμοκρασίες που εξετάστηκαν είναι οι  $400^\circ\text{C}$  και  $300^\circ\text{C}$ , με την δεύτερη να αποτελεί μια από τις χαμηλότερες θερμοκρασίες ανάπτυξης, που παράγει θερμοχρωμικό  $\text{VO}_2$  με την τεχνική του rf-sputtering, χωρίς να υπάρχει η ανάγκη για διαδικασίες ανόπτησης μετά το πέρας της εναπόθεσης. Το ποσοστό του οξυγόνου πρέπει υποχρεωτικά να βρίσκεται στα στενά όρια του 1.5 - 2.5 %, ώστε να επιτευχθεί η 4<sup>η</sup> κατάσταση οξειδωσης του βαναδίου, καθώς το μέταλλο αυτό είναι τρομερά ευαίσθητο στην παρουσία οξυγόνου. Από την δομική και μορφολογική ανάλυση βρέθηκε πως η μορφολογία των υμενίων επηρεάζεται έντονα από την επιλογή του υποστρώματος και από την θερμοκρασία ανάπτυξης, ως προς την τραχύτητά της, την κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των επιφανειακών κόκκων. Το υπόστρωμα  $\text{ZnO}$  συμβάλει σε υψηλότερη διαπερατότητα στο ορατό καθώς και σε αυξημένη αντί-

θεση διαπερατότητας στο υπέρυθρο (IR-switching), μεγέθη τα οποία φαίνεται να αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης. Η θερμοκρασία μετάβασης των υμενίων παρουσιάζει μείωση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ανάπτυξης. Τα υμένια που εναποτέθηκαν στους 300 °C παρουσιάζουν χαμηλή τιμή  $T_c$ , περίπου στους 53 °C, ενώ αυτή μειώνεται κατά 10 °C, φτάνοντας στην τιμή των 43 °C για τα υμένια που αναπτύχθηκαν στους 400 °C. Το πλάτος υστέρησης, όπως επίσης και η κλίση υστέρησης της μετάβασης βρέθηκαν να εξαρτώνται από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά που επιβάλλουν το είδος και η θερμοκρασία υποστρώματος. Καταλήγοντας μπορούμε να πούμε ότι συγκεντρωτικά τα καλύτερα αποτελέσματα τα έδωσε η θερμοκρασία ανάπτυξης των 400 °C και το υπόστρωμα του ZnO. Επίσης, οι τιμές θερμοκρασίας μετάβασης που υπολογίστηκαν είναι αρκετά χαμηλές, σε σχέση με την ονομαστική των 68 °C, κάτι το οποίο σε συνδυασμό με την χαμηλή θερμοκρασία ανάπτυξης (300 °C) μπορεί να επιτρέψει την ανάπτυξη θερμοχρωμικών υμενίων πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα.

Όσον αφορά την μελέτη της πρόσμιξης μαγνησίου, η θερμοκρασία των 400 °C επιλέχθηκε ως η βέλτιστη και εναποτέθηκαν υμένια με διαφορετικά ποσοστά ατομικής συγκέντρωσης του Mg. Στην μελέτη αυτή έγινε ταυτόχρονη σύγκριση μεταξύ ποσοστών πρόσμιξης αλλά και, για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία, διαφορετικών υποστρωμάτων, όπως αυτά περιγράφηκαν παραπάνω. Η εισαγωγή των ατόμων μαγνησίου έχει ισχυρή επίπτωση στην επιφανειακή μορφολογία των υμενίων, η οποία φαίνεται ότι εξαρτάται επίσης και από το υπόστρωμα, με το ZnO να παρουσιάζει ένα αρκετά ομαλό προφίλ με μειωμένη επιφανειακή τραχύτητα για όλα τα ποσοστά μαγνησίου. Το καθαρό υλικό παρουσιάζει θερμοκρασία μετάβασης στους 50 °C, και κάθε 3 at. % μαγνησίου που εισάγεται στο σύστημα μειώνει τη θερμοκρασία αυτή κατά 7 °C, καταλήγοντας στην χαμηλότερη τιμή  $T_c = 35$  °C για την περίπτωση του υμενίου με 6 at. % μαγνήσιο. Η τιμή αυτή είναι η χαμηλότερη τιμή της βιβλιογραφίας σχετικά με την συγκεκριμένη πρόσμιξη. Ξεκινώντας ουσιαστικά με ένα δείγμα που έχουμε εισάγει ατέλειες και έχει ήδη μειωμένη θερμοκρασία μετάβασης, εισάγοντας άτομα μαγνησίου δημιουργούμε επιπλέον ατέλειες οι οποίες δρουν προσθετικά και μειώνουν περαιτέρω την θερμοκρασία μετάβασης. Καταλήγουμε λοιπόν πως συνδυάζοντας διαφορετικού είδους ατέλειες, μπορούμε να προσαρμόσουμε την θερμοκρασία μετάβασης σε επιθυμητές τιμές. Κρίνοντας συνολικά τα δεδομένα, μπορούμε να ισχυριστούμε πως τα υμένια VO<sub>2</sub> με 3 at. % Mg που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα ZnO, παρουσιάζουν τα βέλτιστα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά: υψηλή διαπερατότητα στο ορατό (41 %), υψηλή αντίθεση διαπερατότητας στο υπέρυθρο (26 %) και χαμηλή θερμοκρασίας μετάβασης (42 °C).

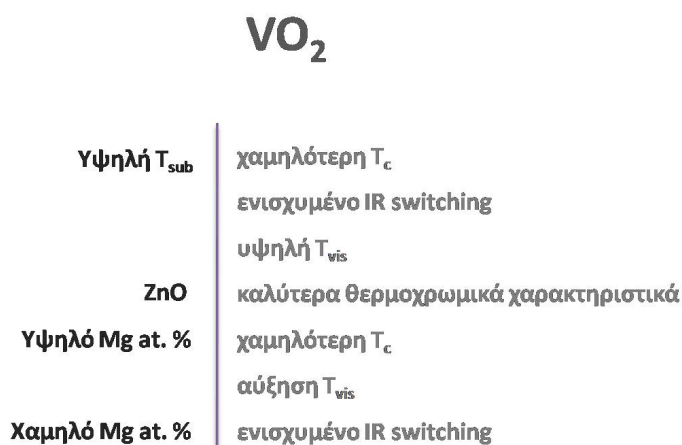
Πίνακας 5.1: Σύγκριση μεταξύ διαφορετικών παραμέτρων ως προς τις βέλτιστες τιμές των θερμοχρωμικών ιδιοτήτων.

| VO <sub>2</sub> |        | Thermochromics |                      |            |            |             |
|-----------------|--------|----------------|----------------------|------------|------------|-------------|
|                 |        | $T_c$          | $\Delta T$ (2000 nm) | $T_{vis}$  | $T_{lum}$  | sol         |
| Temperature     | 300 °C | 53 °C          | 3 % (ZnO)            | 37 % (ZnO) |            |             |
|                 | 400 °C | 43 °C          | 13.2 % (ZnO)         | 41 % (ZnO) |            |             |
| Mg-doping       | 3 %    | 42 °C          | 26 % (ZnO)           | 45 % (ZnO) | 40 % (ZnO) | 4.5 % (ZnO) |
|                 | 6 %    | 35 °C          | 11 % (ZnO)           | 46 % (ZnO) | 41 % (ZnO) | 2.8 % (ZnO) |



Πίνακας 5.2: Σύγκριση μεταξύ καθαρού και Mg-doped VO<sub>2</sub> ως προς τα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά (Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί σε ZnO, ενώ το μπλε σε SnO<sub>2</sub>).

|                      | Pure VO <sub>2</sub> | 3 % Mg-doped VO <sub>2</sub> | 6 % Mg-doped V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|----------------------|----------------------|------------------------------|--|
| $T_c$ (°C)           | 50 ± 1               | 42 ± 1.5                     | <b>35 ± 0.7</b>                            |
| $\Delta T_c$ (°C)    | 7.7   7.8            | 6.4   4.6                    | 3.5   8                                    |
| IR Switching (%)     | 25.4   6.5           | 26   19.4                    | 11   6                                     |
| $T_{lum}$ (%)        | 36.2   27.7          | 40.6   34                    | 40.6   37.5                                |
| $\Delta T_{sol}$ (%) | 5   1                | 4.5   3.9                    | 2.9   2.7                                  |
| $E_g$ (eV)           | 1.61   1.56          | 1.66   1.70                  | 1.71   1.78                                |



Σχήμα 5.1: Σύνοψη μελέτης VO<sub>2</sub>.

### 5.1.2 Πεντοξείδιο του Βαναδίου

Λεπτά υμένα πεντοξειδίου του βαναδίου (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) κατασκευάστηκαν μέσω rf-sputtering και εξετάστηκαν ως προς τις ηλεκτροχημικές και ηλεκτροχρωμικές τους ιδιότητες. Κάθε σειρά υμενίων που δημιουργήθηκε στην ενότητα αυτή χαρακτηρίστηκε ως προς την εφαρμογή τους ως υλικά καθόδου ή ανόδου σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, καθώς επίσης και ως λειτουργικά στρώματα σε ηλεκτροχρωμικά παράθυρα. Η πρώτη μελέτη περιλαμβάνει την εξάρτηση των τελικών ιδιοτήτων των υμενίων από τις παραμέτρους ανάπτυξης και ειδικά την ροή οξυγόνου και την θερμοκρασία υποστρώματος. Παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του ποσοστού οξυγόνου το μέγεθος κρυσταλλίτη αυξάνεται και η μορφολογία των υμενίων, ενώ αρχικά είναι πορώδης και αποτελείται από επιμήκεις κόκκους, μετατρέπεται σε πυκνότερη με μειωμένο πορώδες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης τα υμένα γίνονται κρυσταλλικά με μεγάλο μέγεθος κρυσταλλίτη και κοκκοειδή μορφή, ενώ σε θερμοκρασία δωματίου είναι άμορφα με πυκνή επιφάνεια. Η αλλαγή στην μορφολογία και στην μικροδομή των υμενίων έχει άμεσες συνέπειες στις ιδιότητες εισαγωγής/εξαγωγής ιόντων λιθίου. Για την εφαρμογή των μπαταριών Li<sup>+</sup> τα καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζονται από τα υμένα που κατασκευάστηκαν με χαμηλή περιεκτικότητα οξυγόνου και υψηλή θερμοκρασία υποστρώματος. Η πιο πορώδης επιφάνεια επιτρέπει στα ιόντα λιθίου να εισέλθουν στο πλέγμα του V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ευκολότερα, ενισχύοντας της τιμές της ειδικής χωρητικότητας (553 mA h g<sup>-1</sup>) και πυκνότητας φορτίου (37 mC cm<sup>-2</sup>). Σχετικά με την εφαρμογή σε ηλεκτροχρωμικά παράθυρα, μεγάλο ποσοστό οξυγόνου και σχετικά χαμηλή θερμοκρασία ανάπτυξης βελτιώνει την ικανότητα χρωματισμού των υμενίων (132 cm<sup>2</sup> C<sup>-1</sup> / 400 nm). Συνοψίζοντας, με κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων ανάπτυξης, μπορούν να κατασκευαστούν υμένα με ελεγχόμενες ιδιότητες, προσανατολισμένες σε αντίστοιχες εφαρμογές.

Η δεύτερη μελέτη περιλαμβάνει εισαγωγή προσμίξεων μαγνησίου στα  $V_2O_5$  υμένια, προκειμένου να μελετηθεί πώς επιδρά η πρόσμιξη στις ηλεκτροχημικές και ηλεκτροχρωμικές λειτουργικές ιδιότητες του υλικού. Πρέπει να αναφερθεί πώς αυτού του είδους η πρόσμιξη (Mg) χρησιμοποιείται για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία για μπαταρίες ιόντων λιθίου. Το μικρότερο ποσοστό ατομικής συγκέντρωσης του μαγνησίου (2 at. % Mg) βρέθηκε να επιδρά θετικά ως προς την ενσωμάτωση του  $V_2O_5$  στις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Χαρακτηριστικά, ενισχύει την ειδική χωρητικότητα εκφόρτισης ( $473 \text{ mAh g}^{-1}$ ), τον συντελεστή διάχυσης των Li ιόντων ( $5.99 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) και την διατήρηση της χωρητικότητας στους συνεχείς κυκλους φόρτισης/εκφόρτισης της μπαταρίας. Εν αντιθέσει, το μεγαλύτερο ποσοστό μαγνησίου (15 at. % Mg) είναι πιο ευνοϊκό για εφαρμογές ηλεκτροχρωμικών παραθύρων, επιδεικνύοντας μικρότερο χρόνο απόκρισης (10/4 s - intercalation/deintercalation), υψηλή απόδοση χρωματισμού ( $71.3 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1} / 560 \text{ nm}$ ) και μεγάλη διαπερατότητα στο ορατό (85 %). Και για τις δύο περιπτώσεις εφαρμογής, τα χαρακτηριστικά που καθορίστηκαν είναι ανώτερα ή τουλάχιστον ισοδύναμα με εκείνα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία σχετικά με άλλες προσμίξεις του  $V_2O_5$ . Συμπερασματικά, το μαγνήσιο μπορεί να θεωρηθεί ως κατάλληλη επιλογή πρόσμιξης λόγω της ικανότητάς του να συνδυάζει ενισχυμένες ηλεκτροχημικές και ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες ανάλογα με το ποσοστό συγκέντρωσής του.

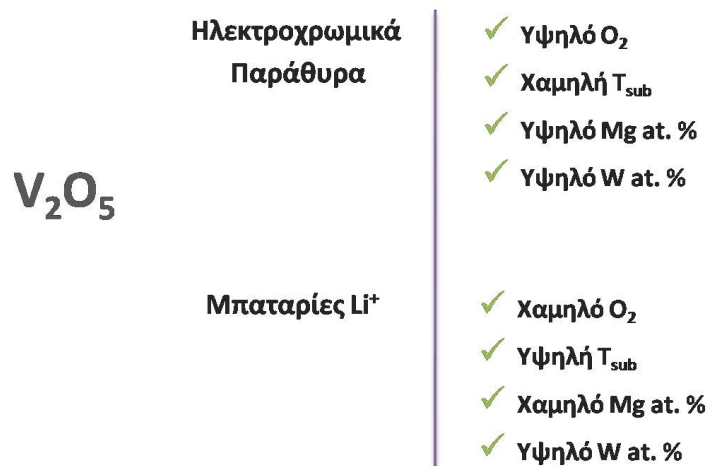
Η τρίτη μελέτη, που παρουσιάζεται για το πεντοξείδιο του βαναδίου, σχετίζεται με την εισαγωγή πρόσμιξης βολφραμίου σε αυτό. Η αρχική ιδέα ήταν να συνδυαστούν τα δύο κυρίαρχα ηλεκτροχρωμικά υλικά, το  $V_2O_5$  και  $WO_3$  ώστε να ερευνηθεί η τυχόν ενίσχυση των ηλεκτροχρωμικών τους ιδιοτήτων, αλλά και να διερευνηθεί αν συνδυαστικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές μπαταριών ιόντων λιθίου. Παρατηρήθηκε πώς, καθώς αυξάνεται το ποσοστό της πρόσμιξης, καταγράφεται ενίσχυση της αρχικής χωρητικότητας εκφόρτισης, αλλά και αύξηση της διατήρησης αυτής μετά από 100 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης. Πιο συγκεκριμένα, το σύνθετο υμένιο με την πιο ενισχυμένη τιμή χωρητικότητας είναι αυτό με ποσοστό V:W = 9:1, με διατήρηση χωρητικότητας (capacity retention) της τάξης του 91.4 % και αρχική χωρητικότητα εκφόρτισης  $822 \text{ mAh g}^{-1}$  ( $751 \text{ mAh g}^{-1} / 100$  κύκλους). Η δομή των σύνθετων υμενίων προσφέρει ευκολότερο τρόπο διάχυσης και μεταφοράς φορτίου για τα ιόντα λιθίου, ενισχύοντας έτσι τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Με την αύξηση της συγκέντρωσης W/ $WO_3$  η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται φτάνοντας σε τιμές της τάξης των 147.66 και  $162.8 \text{ mC/cm}^2$  για τις διαδικασίες εισαγωγής και εξαγωγής των  $Li^+$ , αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι από τις μεγαλύτερες που έχουν καταγραφεί όχι μόνο για το σύνθετο υλικό αλλά και για τα μεμονωμένα (χωρίς προσμίξεις)  $V_2O_5$  και  $WO_3$ . Με την αύξηση της πρόσμιξης καταγράφεται ενίσχυση της διαπερατότητας στο ορατό των υμενίων, καθώς και ενισχυμένος ηλεκτροχρωμισμός για την περίπτωση των υμενίων με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις  $WO_3$ . Τα σύνθετα υμένια με V:W = 2:1 παρουσιάζουν την υψηλότερη απόδοση χρωματισμού στα 26.8  $\text{cm}^2/\text{C}$  για 560 και 750 nm και αντίθεση διαπερατότητας περίπου 77 %. Το βολφράμιο ως πρόσμιξη φαίνεται να προσδίδει βελτιωμένα οπτικά χαρακτηριστικά στο  $V_2O_5$ , ενώ ταυτόχρονα ενισχύει τις ηλεκτροχημικές και χωρητικές του ιδιότητες.

Πίνακας 5.3: Σύγκριση μεταξύ διαφορετικών παραμέτρων ως προς τα βέλτιστα χαρακτηριστικά ανάλογα με την εφαρμογή.

| <b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>            | <b>Batteries</b> | <b>Electrochromics</b>  |  |
|--|------------------|---|--|
| <b>Oxygen</b><br>(T = 300 °C)                | <b>3 %</b>       | Capacity (553 mAh/g)<br>Q density (37 mC/cm <sup>2</sup> )                                | ΔT (27,5 % - ορατό)  |
|  | <b>6 %</b>       | <i>t<sub>c</sub></i> (20 s)   | <i>T<sub>vis</sub></i> (74 %)  |
|  | <b>11 %</b>      | Retention (71 %)  | η (84.5 cm <sup>2</sup> /C - 400 nm)   |
| <b>Temperature</b><br>(O <sub>2</sub> = 6 %) | <b>25 °C</b>     | Retention (87 %)  | ΔT (24 % - ορατό)  |
|  | <b>150 °C</b>    |   | η (132 cm <sup>2</sup> /C - 400 nm)  |
|  | <b>300 °C</b>    | Capacity (498 mAh/g)<br>Q density (27 mC/cm <sup>2</sup> )<br><i>t<sub>c</sub></i> (20 s) | η (32.5 cm <sup>2</sup> /C - 560 nm)   |
| <b>Mg - doping</b>                           | <b>2 at. %</b>   | Capacity (473 mAh/g)<br>High diff. coefficient  |  |
|  | <b>15 at. %</b>  | Retention (97 %)<br><i>t<sub>c</sub></i> (10/4 s)   | <i>T<sub>vis</sub></i> (82 %)<br>ΔT (34 % - ορατό)<br>η (71.3 cm <sup>2</sup> /C - 560 nm) |
| <b>W - doping</b><br>(V:W = )                | <b>9:1</b>       | Capacity (822 mAh/g)<br>Retention (91 %)<br><i>t<sub>c</sub></i> (19/12 s)                |  |
|  | <b>2:1</b>       | Q density (150 mC/cm <sup>2</sup> )   | ΔT (77 % - ορατό)<br>η (132 cm <sup>2</sup> /C - 400 nm)                                   |

 Πίνακας 5.4: Σύγκριση μεταξύ καθαρού, Mg-doped και W-doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ως προς τις τελικές ηλεκτροχρωμικές και ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες

|                                 | <b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | <b>2 % Mg + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | <b>15 % Mg + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | <b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | <b>V:W = 9:1</b> | <b>V:W = 2:1</b> |
|---------------------------------|-----------------------------------|--|---|-----------------------------------|------------------|------------------|
| Capacity (mAh/g)                | 458                               | 473  | 164   | 503                               | 822              |                  |
| Retention (%)                   | 46.7                              | 50   | 0   | 67.3                              | 91.4             |                  |
| Q (mC/cm <sup>2</sup> )         | 24.8                              | 25.4                                       | 7.5   | 25                                | 32               | 155              |
| t (s)                           | 20                                | 16   | 10   4                                      |                                   | 19   12          | 106   53         |
| <i>T<sub>vis</sub></i> (%)      | 74                                | 76.5                                       | 83  | 63                                | 81               | 70               |
| ΔT % (560 nm)                   | 14.8                              | 18.2                                       | 34.4  | 3.4                               | 23               | 76.9             |
| ΔT % (750 nm)                   | 17.3                              | 25.4                                       | 21.4  | 6.3                               | 9.4              | 77.5             |
| η (cm <sup>2</sup> /C) (560 nm) | 9                                 | 10.6                                       | 71.3  | 2.2                               | 10.4             | 26.75            |
| η (cm <sup>2</sup> /C) (750 nm) | 11.2                              | 16.9                                       | 44.5  | 4.5                               | 4.43             | 26.85            |

Σχήμα 5.2: Σύνοψη μελέτης  $V_2O_5$ .

## 5.2 Προοπτικές για μελλοντική μελέτη

Από την αναλυτική μελέτη του διοξειδίου του βαναδίου προέκυψαν αρκετές προτάσεις οι οποίες θα βοηθούσαν σε περαιτέρω ίσως βελτιστοποίηση της θερμοχρωμικής λειτουργικότητας. Μία κατεύθυνση έρευνας είναι η ανάπτυξη των θερμοχρωμικών υμενίων με ή χωρίς πρόσμιξη, πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα. Μια άλλη προσέγγιση για την βελτιστοποίηση συγκεκριμένων οπτικών χαρακτηριστικών του διοξειδίου του βαναδίου, θα είναι να κατασκευαστούν στρωματικές δομές. Για παράδειγμα, στην παρούσα μελέτη μελετήθηκαν δομές της μορφής  $glass/SnO_2/VO_2$ . Ως βελτίωση, πάνω από τα στρώματα αυτά θα μπορούσε να προστεθεί κάποιο anti-reflective coating το οποίο θα ενισχύσει περαιτέρω την διαπερατότητα στο ορατό. Ένα από τα στρώματα αυτά θα μπορούσε να είναι το  $ZnO$ . Όπως είδαμε στην μελέτη του Mg-doped  $VO_2$ , ο συνδυασμός διαφορετικού είδους ατελειών δρα συνεργατικά και μπορεί να μας βοηθήσει στον έλεγχο και την προσαρμογή των χαρακτηριστικών του προκύπτοντος υμενίου. Θα μπορούσαμε για παράδειγμα να συνδυάσουμε 2 διαφορετικά είδη πρόσμιξης, για την δημιουργία επίστρωσης με ενισχυμένες ιδιότητες. Τέλος για την περίπτωση του διοξειδίου του βαναδίου, φαίνεται ότι τα τελευταία χρόνια κερδίζει έδαφος η έννοια νανο-θερμοχρωμισμός, η οποία συνίσταται στην κατασκευή νανοσωματιδίων διοξειδίου του βαναδίου, τα οποία επιδεικνύουν θερμοχρωμισμό και, λόγω των φαινομένων κβαντικού μεγέθους, οι ιδιότητές τους είναι αρκετά ενισχυμένες. Προς την κατεύθυνση αυτή θα μπορούσε, είτε να εισαχθούν στα νανοσωματίδια προσμίξεις, είτε να εισαχθούν αυτά ως πρόσμιξη σε άλλα υλικά για διαφορετικού τύπου εφαρμογές.

Όσον αφορά το πεντοξείδιο του βαναδίου και τις εφαρμογές του σε μπαταρίες ιόντων λιθίου και ηλεκτροχρωμικά παράθυρα, ένα σημείο το οποίο παρουσιάζει πολύ ενδιαφέρον και χρήζει έρευνας είναι η ακριβής επίδραση σε μικροσκοπικό επίπεδο των ατόμων της πρόσμιξης. Η μελέτη αυτή θα μπορούσε να είναι το εργαλείο του σχεδιασμού και της επιλογής των υλικών ώστε να βελτιωθεί περαιτέρω η λειτουργικότητα των αρχικών υμενίων  $V_2O_5$ . Υπάρχει επίσης μεγάλο περιθώριο για έρευνα ως προς τα διαφορετικά υλικά που μπορούν να δοκιμαστούν ως πρόσμιξη του πεντοξειδίου του βαναδίου, καθώς και όλων των επιστρώσεων που αποτελούν ένα ηλεκτροχρωμικό παράθυρο, ώστε να προκύψουν διατάξεις με βέλτιστη συμπεριφορά για εφαρμογές πραγματικού χρόνου. Τέλος, μεγάλο ενδιαφέρον θα είχε ένας πιθανός συνδυασμός των 2 ιδιοτήτων του πεντοξειδίου του βαναδίου, καθώς και ένας συνδυασμός θερμοχρωμικής και ηλεκτροχρωμικής επίστρωσης για ένα νέο είδος ενεργειακά αποδοτικού παραθύρου.

