



Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης (Τ.Ε.Ι. Κρήτης)

Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών (Σ.Τ.ΕΦ)

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών. (Μ.Sc.)

«Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής, Αυτοματισμού και Ρομποτικής»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ
ΗΛΕΚΤΡΟΧΡΩΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΘΥΡΩΝ ΓΙΑ ΕΞΟΙΚΟΝΟΜΗΣΗ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΚΤΙΡΙΑ»**

ΨΗΦΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ (Α.Μ. 23)



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Εμμ. Κουδουμάς

Καθηγητής Τμήματος Ηλεκτρολογίας

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2016

Στη Σύζυγό μου και τους Γονείς μου

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για την υλοποίηση βέλτιστων διατάξεων ελέγχου της ηλιακής ακτινοβολίας στα κτήρια. Μεταξύ των σχετικών διατάξεων είναι τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα, μία κατηγορία για «έξυπνα παράθυρα». Ο σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η σχεδίαση, η μελέτη και η ανάπτυξη μιας, σε εργαστηριακή κλίμακα, ηλεκτροχρωμικής διάταξης καθώς και η αξιολόγηση ηλεκτροχρωμικών επιστρώσεων που αναπτύχθηκαν στα εργαστήρια.

Ως προς τις ηλεκτροχρωμικές επιστρώσεις, πραγματοποιήθηκαν 21 εναποθέσεις τριοξειδίου του βολφραμίου (WO_3) σε υποστρώματα με προεπίστρωση οξειδίου του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου (FTO), σχηματίζοντας δομή Γυαλί-FTO/ WO_3 , με την χρήση της χημικής τεχνικής εναπόθεσης ατμών χαμηλής πίεσης (LPCVD). Στο πλαίσιο αυτό, συνδυάζοντας διαφορετικές συνθήκες εναπόθεσης κάθε φορά, έγινε παραμετρική μελέτη σχετικά με την επίδραση των παραμέτρων εναπόθεσης στα χαρακτηριστικά των επιστρώσεων. Για την διαδικασία των εναποθέσεων κατασκευάστηκε κατάλληλα μια μάσκα εναποθέσεων από ανοξείδωτο χάλυβα. Η χρήση της είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία μιας συγκεκριμένης επιφάνειας για την εναπόθεση ηλεκτρικών επαφών κατά την ανάπτυξή της ηλεκτροχρωμικής διάταξης εργαστηριακής κλίμακας.

Στην συνέχεια υλοποιήθηκε δομική ανάλυση των δειγμάτων υποβάλλοντας τα σε μετρήσεις με περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ - XRD (Siemens D5000) και Φασματοσκοπίας Raman (Nicolet Almega XR micro-Raman). Επίσης τα δείγματα υποβλήθηκαν και σε μορφολογική ανάλυση με την χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου σάρωσης (Jeol JSM-7000F SEM). Επιπροσθέτως υλοποιήθηκαν ηλεκτροαναλυτικές μετρήσεις σε όλα τα δείγματα με την χρήση των τεχνικών της κυκλικής βολταμετρίας και της χρονοαμπερομετρίας (Autolab PGSTAT302N) από τις οποίες εξήχθησαν καμπύλες ρεύματος - τάσης (I-V) και ρεύματος - χρόνου αντίστοιχα. Τέλος πραγματοποιήθηκε οπτική ανάλυση των δειγμάτων στην διάφανη και χρωματισμένη κατάσταση, υποβάλλοντας τα σε μετρήσεις διαπερατότητας (Perkin-Elmer Lambda 950 UV spectrophotometer) στο εύρος 300-900nm.

Από το χαρακτηρισμό των δειγμάτων, εξήχθησαν αξιόλογα αποτελέσματα και συμπεράσματα για την επίδραση των συνθηκών εναπόθεσης στην ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά τους. Χαρακτηριστικά, τα δείγματα που υλοποιήθηκαν στους 465°C για 15 λεπτά διάρκεια εναπόθεσης, με σταθερή ροή αζώτου 0.05 l/min (N_2) και μεταβαλλόμενη ροή οξυγόνου (O_2) από τα 0.025 στα 0.1 l/min , έδειξαν εξαιρετική χρωματική απόδοση $83\text{ cm}^2/\text{C}$ σε μήκος κύματος 670 nm . Επίσης τα δείγματα που υλοποιήθηκαν στους 400°C για 15 λεπτά διάρκεια εναπόθεσης, με σταθερή ροή αζώτου 0.05 l/min (N_2) και μεταβαλλόμενη ροή οξυγόνου (O_2) από τα 0.05 στα 0.1 l/min , έδειξαν ότι αλλάζουν μορφολογική δομή ανάλογη της μεταβολής της ροής του οξυγόνου στον θάλαμο εναπόθεσης. Η χρωματική απόδοση βρέθηκε υψηλότερη από δείγματα που υλοποιήθηκαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες εναπόθεσης και επιβεβαιώθηκε ότι η μεταβολή της ροής του οξυγόνου στην διαδικασία εναπόθεσης επηρεάζει την ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά των δειγμάτων.

Τέλος υλοποιήθηκαν ηλεκτροχρωμικές διατάξεις της μορφής sandwich Γυαλί-FTO/ WO_3 / LiCl_4 (10% PMMA)/FTO-Γυαλί, στα εργαστήρια ΚΕΤΥΦ του ΤΕΙ Κρήτης. Αξιοποιώντας το λογισμικό Pro Engineer μελετήθηκε, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε μια βάση συγκράτησης των δειγμάτων στην διάταξη. Σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο Κρήτης, υλοποιήθηκε μια διαδικασία οπτικών μετρήσεων και χαρακτηρισμού των ηλεκτροχρωμικών διατάξεων. Στην τελική διάταξη πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαπερατότητας και χρονοαμπερομετρίας ταυτόχρονα. Από τις

μετρήσεις διαπερατότητας, βρέθηκε η τάση λειτουργίας της διάταξης στα $\pm 3V$ DC, στην οποία το δείγμα εμφάνισε μεγάλη μεταβολή στην διαπερατότητα από 72% σε 9.89 %, στην αποχρωματισμένη και χρωματισμένη κατάσταση αντίστοιχα. Οι χρονοαμπερομετρικές μετρήσεις έδειξαν ότι το δείγμα εμφάνισε κακή επαναληψιμότητα, οπότε υλοποιήθηκαν περαιτέρω μετρήσεις, μεταβάλλοντας το εύρος του παλμού της εφαρμοζόμενης τάσης στις δυο χρωμικές καταστάσεις. Το αποτέλεσμα έδειξαν ότι με τον έλεγχο του εύρους της εφαρμοζόμενης τάσης, το δείγμα εμφάνισε καλή επαναληψιμότητα και αντιστρεψιμότητα σε διαδοχικούς κύκλους, με κόστος όμως την μείωση του εύρους μεταβολής της διαπερατότητας.

Από την παρούσα εργασία προέκυψαν δύο δημοσιεύσεις και τρεις ανακοινώσεις στα συνέδρια:

(A) Δημοσιεύσεις:

K. Psifis, D. Louloudakis, D. Vernardou, E. Spanakis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, N. Katsarakis, and E. Koudoumas, "Effect of O₂ flow rate on the electrochromic response of WO₃ grown by LPCVD", Phys. Status Solidi C, 1-5 (2015)

D. Vernardou, K. Psifis, D. Louloudakis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, N. Katsarakis, E. Koudoumas, "Low pressure CVD of electrochromic WO₃ at 400 oC ", Journal of Electrochemical Society, 162 (9) H579-H582 (2015).

(B) Ανακοινώσεις σε συνέδρια:

D. Louloudakis, D. Vernardou, K. Psifis, E. Spanakis, N. Katsarakis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, E. Koudoumas, "Effect of the Growth Parameters on the Electrochromic Properties of Low Pressure CVD WO₃ Films", 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), 1-5 September 2014, Lausanne, Switzerland.

K. Psifis, D. Louloudakis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, N. Katsarakis, C. Savvakis, E. Spanakis, D. Vernardou and E. Koudoumas, "LPCVD Electrochromic WO₃ Layers on FTO Glass Substrates Using Different Substrate Temperatures", 30th Panhellenic Conference on Solid-State Physics and Materials Science, Heraklion, Crete, Greece, 21-24 September, 2014

D. Louloudakis, D. Vernardou, K. Psifis, E. Spanakis, N. Katsarakis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, E. Koudoumas, "Electrochromic response of WO₃ grown using LPCVD", 2015 (MRS) Materials Research Society, Spring Meeting, San Fransisco, California, April 6-10, 2015.

Abstract

In recent years, there has been intense research interest in the implementation of novel solar control devices for energy saving in buildings. Among others, electrochromic windows, a class of "smart windows", are quite important and many groups are working with it worldwide. The purpose of this thesis is to study, design and develop a laboratory scale electrochromic device. In addition, the performance of electrochromic films, grown in the laboratory, were evaluated and used for the development process.

Tungsten trioxide (WO_3) films, were deposited onto FTO coated glass (Pilkington Glass), using a Low Pressure Chemical Vapour Deposition (LPCVD) process. FTO-glass/ WO_3 samples were grown, using various deposition conditions in the LPCVD process, so that a correlation between growth conditions, basic characteristics and functionality can be studied. A stainless steel deposition mask was designed and constructed, in order to create a suitable undeposited area on the substrate, where metal contacts can be attached during the development of the device.

Structural analysis of the samples, was performed using XRD (Siemens D500) and Raman spectroscopy (Nicolet Almega XR micro-Raman). Also morphological analysis was employed by means of a scanning electron microscope (Jeol JSM-7000F SEM). Electrochemical measurements, such as cyclic voltammetry (I-V) and chronoamperometry (I-t) were also performed using a high current potentiostat (Autolab PGSTAT302N). Finally, transmittance spectra were obtained for the bleached and colored state of the samples, using a Perkin-Elmer Lambda 950 UV spectrophotometer in the range of 300-900nm.

The evaluation of the performance of the samples resulted in valuable conclusions regarding the effect of the deposition parameters, on the electrochromic behavior. For instance, samples deposited at 465°C for 15 minutes duration, keeping constant nitrogen flow at 0.05 l/min and varying oxygen flow from 0.025 to 0.1 l/min, showed excellent coloration efficiency of $83 \text{ cm}^2/\text{C}$ at 670nm. Other samples deposited at 400°C for 15 minutes duration, keeping a constant nitrogen flow at 0.05 l/min and varying oxygen flow from 0.05 to 0.1 l/min, revealed a change in the morphological characteristics, these depending on the oxygen flow rate within the deposition chamber. Coloration efficiency of these samples was found larger, in comparison with others deposited at higher deposition temperatures. Finally it was confirmed that oxygen flow rate affects the electrochromic behaviour of the samples

Finally sandwich type electrochromic devices, were developed in the form glass-FTO / WO_3 / LiCl_4 (10% PMMA) / FTO-glass. A sample holder base was designed (Pro Engineer) and constructed by a 3D printer. In collaboration with the University of Crete, an evaluation setup was developed, so that simultaneous optical and electrochemical measurements of the electrochromic devices can be implemented. In particular, transmittance and chronoamperometric measurements were performed simultaneously, which revealed a $\pm 3\text{V}$ DC operational voltage range for the device. At this voltage range, a large variation of transmittance was found, 72% to 9.89% at bleached and colored states respectively. However, under this conditions, chronoamperometric measurements of the samples showed poor reversibility. Then further measurements were carried out by varying the amplitude of the applied voltage pulse (duty cycle), used for coloring and bleaching states. The results revealed that the variation of the amplitude of the applied voltage pulse can lead in good reversibility and repeatability of the electrochromic response, during multiple cycles. However, the resulting transmittance variation between bleached and colored states, is reduced significantly.

From the current thesis, two publications and three poster presentations appeared:

(A) Publications:

K. Psifis, D. Louloudakis, D Vernardou, E. Spanakis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, N. Katsarakis, and E. Koudoumas, "*Effect of O₂ flow rate on the electrochromic response of WO₃ grown by LPCVD*", *Phys. Status Solidi C*, 1-5 (2015)

D. Vernardou, K. Psifis, D. Louloudakis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, N. Katsarakis, E. Koudoumas, "*Low pressure CVD of electrochromic WO₃ at 400 °C* ", *Journal of Electrochemical Society*, 162 (9) H579-H582 (2015).

(A) Conferences:

D. Louloudakis, D. Vernardou, K. Psifis, E. Spanakis, N. Katsarakis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, E. Koudoumas, "Effect of the Growth Parameters on the Electrochromic Properties of Low Pressure CVD WO₃ Films", 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), 1-5 September 2014, Lausanne, Switzerland.

K. Psifis, D. Louloudakis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, N. Katsarakis, C. Savvakis, E. Spanakis, D. Vernardou and E. Koudoumas, "LPCVD Electrochromic WO₃ Layers on FTO Glass Substrates Using Different Substrate Temperatures", 30th Panhellenic Conference on Solid-State Physics and Materials Science, Heraklion, Crete, Greece, 21-24 September, 2014

D. Louloudakis, D. Vernardou, K. Psifis, E. Spanakis, N. Katsarakis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, E. Koudoumas, "Electrochromic response of WO₃ grown using LPCVD", 2015 (MRS) Materials Research Society, Spring Meeting, San Fransisco, California, April 6-10, 2015.

Ευχαριστίες

Η Παρούσα Ερευνητική Διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού διατμηματικού προγράμματος «Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής, Αυτοματισμού και Ρομποτικής» των τμημάτων Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανολόγων του Τεχνολογικού Ιδρύματος Κρήτης. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους συνέβαλλαν στο να ολοκληρώσω την παρούσα εργασία. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους επιβλέποντες της εργασίας αυτής τους κο Καθηγητή Κουδουμά Εμμανουήλ, την Δρ. Βερνάρδου Δήμητρα και τον Καθηγητή Κατσαράκη Νικόλαο, για την πολύτιμη βοήθεια τους, την υπομονή τους, την εμπιστοσύνη τους και την καθοδήγηση που μου παρείχαν καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής. Επίσης θα ήθελα να τους ευχαριστήσω για την ευκαιρία που μου έδωσαν για να συμμετάσχω στην ερευνητική τους ομάδα. Επίσης ευχαριστώ πολύ την Κα. Αποστολοπούλου Μαρία για την γνώση και εμπειρία που μου μετέφερε για την κυκλική βολταμετρία και την χρονοαμπερομετρία. Ακόμα, ευχαριστώ τον Δρ. Λουλουδάκη Δημήτριο για τις συμβουλές του και για την πολύτιμη συμμετοχή του καθ' όλη την διάρκεια των εργαστηριακών πειραμάτων που έλαβαν χώρα για να υλοποιηθεί αυτή η έρευνα, αλλά και για τις εναποθέσεις που υλοποίησε. Ευχαριστώ πολύ των Δρ. Σπανάκη Εμμανουήλ για την βοήθεια του στις μετρήσεις της πειραματικής διάταξης.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου Δεδούση Κωνσταντίνο, Γκλίβα Ρόζα, Μουντάκη Νίκο τόσο για την ηθική όσο και για την τεχνική τους υποστήριξη, καθώς και τα αγαπημένα μου πρόσωπα που μου συμπαραστάθηκαν καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου, και ιδιαίτερα την Σύζυγο μου, Κουτσοτόλη Χρυσοβαλάντω.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	2
Abstract	4
Ευχαριστίες	6
Περιεχόμενα.....	7
Κατάλογος Εικόνων - Πινάκων	9
1. Εισαγωγή.....	14
2. Ηλεκτροχρωμικές Εφαρμογές και Διατάξεις	16
2.1. Τυπική Ηλεκτροχρωμική Διάταξη	16
2.2. Ηλεκτροχρωμικές Εφαρμογές.....	17
3. Τεχνικές Εναποθέσεων	22
3.1. Φυσικές Τεχνικές Εναπόθεσης (PVD)	22
3.1.1. Θρυμματισμός (Sputtering)	24
3.1.2. Θερμική Εξάχνωση υπό Κενό (Vacuum Evaporation).....	26
3.1.3. Μοριακή Επιταξία Δέσμης – MBE.....	27
3.2. Χημικές Τεχνικές Εναπόθεσης (CVD)	28
3.3. Τεχνικές Εναπόθεσης Ηλεκτροχρωμικών Επιστρώσεων	31
3.3.1. Θρυμματισμός (Sputtering) στην βιομηχανία.	31
3.3.2. Χημική Εναπόθεση ατμών στην βιομηχανία	33
3.3.3. Επιλογή Τεχνικής Εναποθέσεων	35
4. Χαρακτηρισμός Λεπτών Υμενίων.....	36
4.1. Περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ (XRD).....	37
4.2. Φασματοσκοπία Raman	39
4.3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	41
4.4. Ηλεκτροχημικές Τεχνικές	44
4.4.1. Κυκλική Βολταμετρία	45
4.4.2. Χρονοαμπερομετρία.....	48
4.5. Φασματοσκοπία Διαπερατότητας.....	50
4.6. Διαδικασία υπολογισμού χαρακτηριστικών επιστρώσεων.....	53
4.6.1. Χρονική απόκριση και πυκνότητα φορτίου.....	54

4.6.2. Χρωμική Απόδοση (Coloration efficiency).....	55
4.6.3. Μέγεθος Κρυστάλλων.....	56
5. Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός ηλεκτροχρωμικών επιστρώσεων	58
5.1. Διάφανες ηλεκτροχρωμικές επιστρώσεις WO ₃ με LPCVD.....	59
5.2. Χαρακτηρισμός επιστρώσεων WO ₃	60
5.2.1. Επίδραση χρονικής διάρκειας εναπόθεσης.....	60
5.2.2. Επίδραση θερμοκρασίας εναπόθεσης.	72
5.2.3. Επίδραση ροής Οξυγόνου O ₂ , στην εναπόθεση.	82
5.3. Συμπεράσματα.....	89
6. Κατασκευή Ηλεκτροχρωμικής Διάταξης Εργαστηριακής Κλίμακας	91
6.1. Εργαστηριακή Πειραματική Διάταξη.....	93
7. Χαρακτηρισμός Ηλεκτροχρωμικών Διατάξεων	96
7.1. Αποτελέσματα.....	98
8. Επίλογος.....	105
8.1. Συμπεράσματα.....	105
8.2. Προβλήματα – Αντιμετώπιση	107
8.3. Προοπτικές – προτάσεις για το μέλλον	108
Παράρτημα Α	112
Εγχειρίδιο Χρήσης εφαρμογής MATLAB.	
Παράρτημα Β.....	118
Κώδικας σε MATLAB, εφαρμογής υπολογισμού χρονικής απόκρισης και πυκνότητας φορτίου.	
Παράρτημα Γ	128
Αναλυτικά Αποτελέσματα υπολογισμών .	
Παράρτημα Δ.....	130
Αναλυτικά Μηχανολογικά Σχέδια Ηλεκτροχρωμικής Διάταξης.	
Παράρτημα Ε.....	138
Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά.	

Κατάλογος Εικόνων – Πινάκων.

Πίνακας 1: Εμπορικά Ηλεκτροχρωμικά προϊόντα, τεχνικά χαρακτηριστικά και κατασκευαστικές τεχνικές	21
Πίνακας 2: Αποτελέσματα υπολογισμού χρονικής απόκρισης και πυκνότητας φορτίου για διαφορετικές θερμοκρασίες εναπόθεσης για τον πρώτο κύκλο.	80
Πίνακας 3: Αποτελέσματα υπολογισμού χρονικής απόκρισης και πυκνότητας φορτίου για διαφορετικές ροές O ₂ στον θάλαμο εναπόθεσης, για τον πρώτο κύκλο.	88
Πίνακας 4: Μέσος Όρος τεχνικών χαρακτηριστικών, εμπορικών ηλεκτροχρωμικών προϊόντων	106
Εικόνα 1: Τυπική Ηλεκτροχρωμική Διάταξη, η οποία απεικονίζει την κίνηση των ιόντων υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. (Κατάσταση Χρωματισμού – Αναγωγή) (4)	17
Εικόνα 2: Λειτουργία Ηλεκτροχρωμικού Παραθύρου της SageGlass (5).....	18
Εικόνα 3: Ηλεκτροχρωμικό παράθυρο από την εταιρεία Viewglass σε Διάφανη και Χρωματισμένη κατάσταση. (6) ...	19
Εικόνα 4: Καινοτόμες Εμπορικές Εφαρμογές της εταιρείας Gentex (α) στην αεροπολία και (β) στην αυτοκινητοβιομηχανία (8).	20
Εικόνα 5: Βασική Λειτουργία Ηλεκτροχρωμικού καθρέπτη αυτοκινήτου από την Gentex (α) Ηλεκτροχρωμική Διάταξη, (β) Αρχή Λειτουργίας Συστήματος. (9)	20
Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση Φυσικής Τεχνικής Εναπόθεσης	23
Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση τεχνικών εναπόθεσης θρυμματισμού (sputtering) (α) DC Sputtering, (β) RF Sputtering (11).....	25
Εικόνα 8: Αρχή λειτουργίας Μοριακής Επιταξίας Δέσμης (MBE) (12).....	28
Εικόνα 9: Διάγραμμα ροής διαδικασιών τυπικής χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) (13)	29
Εικόνα 10: Κύρια Χαρακτηριστικά γενικής διάταξης χημικής εναπόθεσης ατμών. (14)	30
Εικόνα 11: Τυπική διαδικασία επίστρωσης γυαλιού με θρυμματισμού σε βιομηχανική εφαρμογή (15).	32
Εικόνα 12: Τυπική διαδικασία επίστρωσης γυαλιού με χημική εναπόθεση ατμών σε βιομηχανική εφαρμογή, λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια της δημιουργίας του γυαλιού (15).....	34
Εικόνα 13: Απεικόνιση του νόμου του Bragg (16)	37
Εικόνα 14: Τυπικό περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ σε λειτουργία θ-2θ (17).....	38
Εικόνα 15: Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου Raman (19)	39
Εικόνα 16: Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman (20)	40
Εικόνα 17: Αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων – επιφάνειας δείγματος και περιοχές ανίχνευσης εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων. (21).....	42
Εικόνα 18: Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων αναλόγως της επιφανειακής μορφολογίας του δείγματος. (22).....	43
Εικόνα 19: Κύρια Χαρακτηριστικά ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM (23)	43

Εικόνα 20: Βασικό στήσιμο διάταξης κυκλικής βολταμετρίας. (25)	45
Εικόνα 21: Αρχή λειτουργίας ποτενσιοστάτη, όπου R – Ηλεκτρόδιο Αναφοράς, W – Ηλεκτρόδιο Εργασίας και C – Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Coutner)	46
Εικόνα 22: Κυκλική Βολταμετρία: (α) Τριγωνικός παλμός τάσης μεταβαλλόμενος γραμμικά με το χρόνο ενός πλήρους κύκλου. (β) Τυπική I-V καμπύλη αναστρέψιμου ηλεκτροχημικού συστήματος (27)	48
Εικόνα 23: Μέτρηση χρονοαμπερομετρίας (α) Βήμα εφαρμοζόμενου δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας, (β) Απόκριση ρεύματος λόγω της μεταβολής του δυναμικού. (29)	49
Εικόνα 24: διαφορά στην απορρόφηση του φωτός μεταξύ χρωματισμένου και αποχρωματισμένου δείγματος	51
Εικόνα 25: Βασική δομή φασματοφωτόμετρου. (31)	52
Εικόνα 26: Τυπική χρονοαμπερομετρική μέτρηση I-t σε ένα από τα δείγματα για παλμούς τάσης $\pm 1V$ διάρκειας 200sec.	54
Εικόνα 27: Τυπική μέγιστη ένταση σε γράφημα XRD και υπολογισμός του πλάτους κορυφής (β) στο μισό του ύψους της (FWHM).	57
Εικόνα 28: Σύστημα χημικής εναπόθεσης ατμών σε χαμηλές συνθήκες πίεσης (LPCVD) του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»	58
Εικόνα 29: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτά.....	61
Εικόνα 30: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτά.	62
Εικόνα 31: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά.	62
Εικόνα 32: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτά.	63
Εικόνα 33: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτά.....	64
Εικόνα 34: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτά.....	64
Εικόνα 35: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman,, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά.....	65
Εικόνα 36: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτά.....	65
Εικόνα 37: Απεικόνιση επιστρώσεων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), δειγμάτων WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνους εναπόθεσης 5, 10, 15 και 20 λεπτά.	66
Εικόνα 38: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτά.....	67

Εικόνα 39: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτά.....	68
Εικόνα 40: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά.....	68
Εικόνα 41: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτά.....	69
Εικόνα 42: Γράφημα Ρεύματος I - Χρόνου T, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτά.....	70
Εικόνα 43: Γράφημα Ρεύματος I – Χρόνου T, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά.....	70
Εικόνα 44: Γράφημα Ρεύματος I – Χρόνου T, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτά.....	71
Εικόνα 45: Φάσμα διαπερατότητας χρωματισμένης & αποχρωματισμένης κατάστασης για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά.....	72
Εικόνα 46: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C.....	73
Εικόνα 47: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 530° C.....	73
Εικόνα 48: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 580° C.....	74
Εικόνα 49: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 530° C.....	75
Εικόνα 50: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 580° C.....	75
Εικόνα 51: Απεικόνιση επιστρώσεων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), δειγμάτων WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, χρόνος εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασίες εναπόθεσης 400°C, 460°C, 530°C και 580°C.....	76
Εικόνα 52: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 400° C.....	77
Εικόνα 53: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 530° C.....	78
Εικόνα 54: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 580° C.....	78
Εικόνα 55: Γράφημα Ρεύματος I – Χρόνου T, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 400° C.....	79

Εικόνα 56: Γράφημα Ρεύματος I – Χρόνου T, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 530° C	79
Εικόνα 57: Γράφημα Ρεύματος I – Χρόνου T, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 580° C	80
Εικόνα 58: Φάσμα διαπερατότητας χρωματισμένης & αποχρωματισμένης κατάστασης για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για ροή O ₂ 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 580° C και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά.....	81
Εικόνα 59: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροή O ₂ 0.025 l/min	82
Εικόνα 60: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροή O ₂ 0.1 l/min	83
Εικόνα 61: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροή O ₂ 0.025 l/min	83
Εικόνα 62: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροή O ₂ 0.01 l/min	84
Εικόνα 63: Απεικόνιση επιστρώσεων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), δειγμάτων WO ₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροές O ₂ 0.025, 0.05 και 0.1 l/min.	85
Εικόνα 64: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροή O ₂ 0.025 l/min	86
Εικόνα 65: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροή O ₂ 0.1 l/min	86
Εικόνα 66: Γράφημα Ρεύματος I – Χρόνου T, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροή O ₂ 0.025 l/min	87
Εικόνα 67: Γράφημα Ρεύματος I – Χρόνου T, για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροή O ₂ 0.1 l/min	87
Εικόνα 68: Φάσμα διαπερατότητας χρωματισμένης & αποχρωματισμένης κατάστασης για δείγμα WO ₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροή O ₂ 0.1 l/min.....	89
Εικόνα 69: Μάσκα Εναπόθεσης FTO-Glass στο LPCVD (α) Σχέδιο Pro Engineer (β) Πραγματική Μάσκα	92
Εικόνα 70: Προετοιμασία Δείγματος για τοποθέτηση στην πειραματική διάταξη	92
Εικόνα 71: Κύρια Μέρη Πειραματικής Ηλεκτροχρωμικής Διάταξης.....	93
Εικόνα 72: Ηλεκτροχρωμική Πειραματική Διάταξη α) 3D Assembly, β) Πραγματική.....	94
Εικόνα 73: Κύρια Χαρακτηριστικά πραγματικής πειραματικής Ηλεκτροχρωμικής Διάταξης	95
Εικόνα 74: Κύρια χαρακτηριστικά διαδικασίας μετρήσεων ηλεκτροχρωμικών ιδιοτήτων διατάξεων..	96
Εικόνα 75: Στήσιμο μετρητικής διαδικασίας, ηλεκτροχρωμικών ιδιοτήτων των διατάξεων στο Πανεπιστήμιο Κρήτης.	97

Εικόνα 76: Αποτελέσματα μετά από 1 κύκλο με τάση -1V έως +1V. Γράφημα (α) Διαπερατότητα-Χρόνος, (β) Ρεύμα διάταξης-Χρόνος.	98
Εικόνα 77: Αποτελέσματα μετά από 1 κύκλο με τάση -2V έως +2V. Γράφημα (α) Διαπερατότητα-Χρόνος, (β) Ρεύμα διάταξης-Χρόνος.	99
Εικόνα 78: Αποτελέσματα μετά από 1 κύκλο με τάση -3V έως +3V. Γράφημα (α) Διαπερατότητα-Χρόνος, (β) Ρεύμα διάταξης-Χρόνος.	99
Εικόνα 79: Αποτελέσματα μετά από 5 διαδοχικούς κύκλους με τάση -3V έως +3V. Γράφημα Διαπερατότητας –Χρόνου.	100
Εικόνα 80: Αποτελέσματα μετά από 5 διαδοχικούς κύκλους με τάση -3V έως +3V. Γράφημα Ρεύματος διάταξης – Χρόνου.....	101
Εικόνα 81: Αποτελέσματα Διαπερατότητας Χρόνου για μεταβλητό χρονικό εύρος τάσης χρωματισμού – αποχρωματισμού για 1 κύκλο $\pm 3V$	102
Εικόνα 82: Αποτελέσματα Διαπερατότητας Χρόνου για χρονικό εύρος τάσης χρωματισμού 15sec & αποχρωματισμού 60sec, για 10 κύκλους $\pm 3V$	103
Εικόνα 83: Αποτελέσματα Διαπερατότητας Χρόνου για χρονικό εύρος τάσης χρωματισμού 5sec & αποχρωματισμού 20sec, για 5 κύκλους $\pm 3V$	104

1. Εισαγωγή

Η Ανάπτυξη «έξυπνων» υαλοπινάκων, οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να μεταβάλουν την διαπερατότητα τους κάτω από ορισμένες συνθήκες, αποτελεί σήμερα μια πραγματικότητα αλλά και μια προοπτική. Ελέγχοντας δυναμικά την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία, δίνονται μεγάλες δυνατότητες εξοικονόμησης ενέργειας στα κτήρια και όχι μόνο. Αν και στην αγορά υπάρχουν διαθέσιμα προϊόντα, το μεγάλο κόστος απόκτησης τους τα καθιστά απαγορευτικά για την ευρεία χρήση τους. Προς το παρόν δεν έχουν επιτευχθεί μεγάλα τεχνολογικά άλματα που θα επιτρέψουν την αγορά των έξυπνων παραθύρων να μεγαλώσει, ελαχιστοποιώντας το κόστος τους. Παρόλα αυτά, υπάρχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα.

Στο πλαίσιο της εργασίας αυτής, αρχικά έγινε μια εκτενής βιβλιογραφική έρευνα για τις ήδη υπάρχουσες εμπορικές ηλεκτροχρωμικές διατάξεις, εντοπίζοντας τα ηλεκτροχρωμικά τους τεχνικά χαρακτηριστικά, αλλά και τον τρόπο με τον οποίο κατασκευάζονται. Έπειτα, έγινε περαιτέρω έρευνα των διάφορων τεχνικών εναπόθεσης άλλα και των ηλεκτροχρωμικών υλικών που χρησιμοποιούνται για εμπορικές εφαρμογές ούτως ώστε να επιλεγεί η κατάλληλη μέθοδος ανάπτυξης των ηλεκτροχρωμικών επιστρώσεων, τεκμηριώνοντας την επιλογή αυτή.

Το τριοξειδίο του βολφραμίου, WO_3 , αποτελεί ένα από τα πιο υποσχόμενα υλικά πολύ καλές ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες και είναι επιλογή πολλών εταιριών για την κατασκευή ηλεκτροχρωμικών υαλοπινάκων. Η λειτουργία των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων, βασίζεται σε διάφανους αγωγούς με επιστρώσεις τριοξειδίου του βολφραμίου, στις οποίες εφαρμόζοντας ηλεκτρικά σήματα, επιτυγχάνεται η μεταβολή της διαπερατότητάς τους σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων της ηλιακής ακτινοβολίας.

Ο σκοπός της ερευνητικής εργασίας ήταν η δημιουργία μιας ηλεκτροχρωμικής διάταξης, η οποία θα έχει γρήγορο χρόνο απόκρισης από την πλήρη χρωματισμένη κατάσταση στην πλήρη διάφανη και το αντίθετο, θα έχει χαμηλό κόστος κατασκευής με απλές διαδικασίες υλοποίησης και μεγάλο εύρος αλλαγής διαπερατότητας της με έλεγχο των ενδιάμεσων χρωματικών καταστάσεων.

Η σχεδίαση και υλοποίηση των επιστρώσεων βασίστηκε στην χημική τεχνική εναπόθεσης ατμών χαμηλής πίεσης (LPCVD). Με την τεχνική αυτή υλοποιήθηκαν εναποθέσεις τριοξειδίου του

βολφραμίου (WO_3), επάνω σε υπόστρωμα με προ-εναποθεθειμένη επίστρωση οξειδίου του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου (FTO).

Κατόπιν μελέτης των τεχνικών και οπτικών χαρακτηριστικών των ηλεκτροχρωμικών προϊόντων τις αγορές, επιλέχθηκαν οι αναλυτικές τεχνικές χαρακτηρισμού των υλοποιημένων δειγμάτων. Στο κεφάλαιο 4 αναλύονται οι μετρητικές διατάξεις των τεχνικών χαρακτηρισμού, δίνοντας έμφαση στην θεωρία λειτουργίας τους και στα ερμηνεία των μετρήσεων που αναμένονται από αυτές.

Στο πέμπτο κεφάλαιο αναφέρονται εκτενώς οι πειραματικές διαδικασίες των εναποθέσεων που υλοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, με έμφαση στην μεταβολή των συνθηκών εναπόθεσης, έτσι ώστε να αναπτυχθούν υλικά με τις απαραίτητες ιδιότητες. Επιπροσθέτως γίνεται συσχέτιση της ηλεκτροχρωμικής συμπεριφοράς των δειγμάτων, με τα χαρακτηριστικά τους. Τέλος γίνεται παρουσίαση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων από την κατασκευή των επιστρώσεων και η διαλογή των δειγμάτων για την κατασκευή της ηλεκτροχρωμικής διάταξης.

Στο έκτο κεφάλαιο αναφέρεται ο σχεδιασμός και κατασκευή όλων των εξαρτημάτων που υλοποιήθηκαν στα πλαίσια της ανάπτυξης ηλεκτροχρωμικών παραθύρων εργαστηριακής κλίμακας. Γίνεται αναφορά κυρίως στον μηχανολογικό σχεδιασμό με το πρόγραμμα Pro Engineer για την κατασκευή μάσκας εναποθέσεων, αλλά και της τελικής ηλεκτροχρωμικής διάταξης που υλοποιήθηκε σε εκτυπωτή 3D printer του ΤΕΙ Κρήτης.

Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζεται η μετρητική διάταξη που υλοποιήθηκε στα εργαστήρια του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης για τον χαρακτηρισμό και αξιολόγηση της ηλεκτροχρωμικής διάταξης της μορφής sandwich Γυαλί-FTO/ $\text{WO}_3/\text{LiCl}_4$ (10% PMMA)/FTO-Γυαλί που κατασκευάστηκε. Παρουσιάζονται επίσης τα πειραματικά αποτελέσματα, με έμφαση στον έλεγχο της ηλεκτροχρωμικής συσκευής μέσω ηλεκτρικών σημάτων.

Τέλος στο όγδοο κεφάλαιο, το οποίο είναι και το τελευταίο, παρουσιάζονται τα γενικά συμπεράσματα της παρούσας εργασίας, δίνοντας έμφαση στα προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν, αλλά και στην μελλοντική έρευνα στο πεδίο των ηλεκτροχρωμικών υαλοπινάκων

2. Ηλεκτροχρωμικές Εφαρμογές και Διατάξεις

Η Ηλεκτροχρωμικότητα έχει αναπτυχθεί την τελευταία δεκαετία με οργανικά, ανόργανα και πολυμερή ηλεκτροχρωμικά υλικά, δίνοντας ώθηση σε πολλαπλές εφαρμογές με αντικείμενο την ελεγχόμενη εξασθένηση του φωτός μέσα από αυτά. Η Ηλεκτροχρωμικότητα ορίζεται ως η αναστρέψιμη και ορατή μεταβολή στη διαπερατότητα μίας επιφάνειας (χρωματισμός) με ένα διαρρέον ρεύμα ή δημιουργώντας μία διαφορά δυναμικού στα άκρα της (1). Η μεταβολή αυτή οφείλεται σε μια ηλεκτροχημική διαδικασία κατά την οποία, ηλεκτροενεργά υλικά παρουσιάζουν νέες ζώνες οπτικής απορρόφησης (πχ. αποκτούν ένα νέο χρώμα), οι οποίες συνοδεύονται από μεταφορά ηλεκτρονίων ή αλλιώς μια οξειδοαναγωγή, κατά την οποία το υλικό κερδίζει ή χάνει ηλεκτρόνια, δηλαδή του προκαλείται αναγωγή ή οξείδωση αντίστοιχα. Αυτού του είδους ο χρωματισμός, ορίστηκε σαν Ηλεκτροχρωμικότητα το 1961 από τον Platt, ο οποίος δημοσίευσε για πρώτη φορά τις παρατηρήσεις του (2). Συνοψίζοντας, ένα ηλεκτροχρωμικό υλικό αλλάζει κατάσταση χρωματισμού με αναστρέψιμο τρόπο, μέσω μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης οξείδωσης-αναγωγής.

Η αλλαγή χρωματισμού γίνεται συνήθως από την διάφανη στην χρωματισμένη κατάσταση ή μεταξύ δυο χρωματισμένων καταστάσεων, οι οποίες έχουν διαφορετικές οπτικές διαπερατότητες. Στην περίπτωση, που υπάρχουν παραπάνω από δυο ηλεκτροχημικές οξειδοαναγωγικές καταστάσεις στο υλικό, αυτό συνεπάγεται ότι έχει πολλούς διαφορετικούς χρωματισμούς και ορίζεται σαν πολύ-ηλεκτροχρωμικό υλικό. Αυτή η οπτική αλλαγή προκαλείται από μικρά ηλεκτρικά ρεύματα σε χαμηλές τάσης DC, της τάξης των μερικών Volt (3).

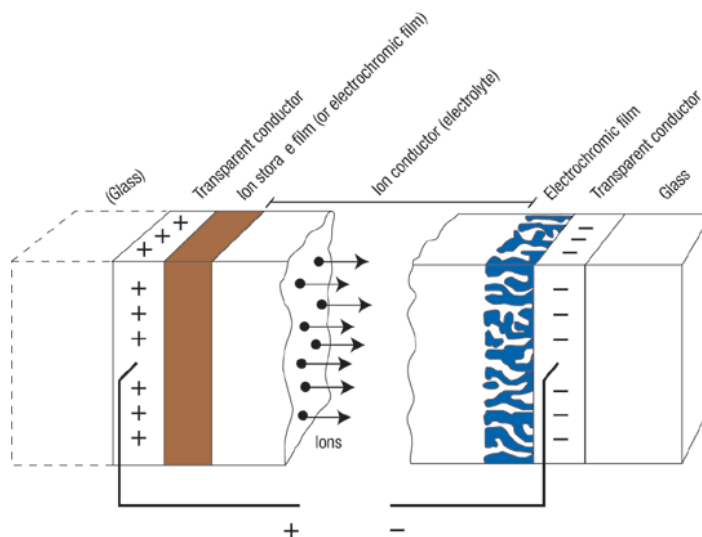
2.1. Τυπική Ηλεκτροχρωμική Διάταξη

Η ηλεκτροχρωμική διάταξη είναι μια πολυστρωματική συσκευή, με ενεργό έλεγχο της οπτικής διαπερατότητας της. Η σχηματική απεικόνιση μιας τέτοιας τυπικής διάταξης απεικονίζεται στην εικόνα 1, που αποτελείται από 5 βασικές στρώσεις εγκλεισμένες σε κομμάτια γυαλιού, τα οποία είναι πλήρως διάφανα.

1. Δύο Διάφανους αγωγούς (ITO, FTO, ZnO), οι οποίοι προσαρτώνται τα ηλεκτρόδια.
2. Ηλεκτροχρωμικό Υμένιο (WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , NiO) το οποίο εναποτίθεται επάνω στον ένα διάφανο αγωγό
3. Ηλεκτρολύτης σε υγρή, πολυμερή ή στερεή κατάσταση με καλή αγωγιμότητα.

4. Υμένιο Αποθήκης Ιόντων (V_2O_5 , NiO), το οποίο εναποτίθεται επάνω στον δεύτερο διάφανο αγωγό

Στις διατάξεις αυτές χρησιμοποιούνται διάφορα οξειδία των μετάλλων (WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , NiO) σαν ηλεκτροχρωμικές στρώσεις, που έχουν την δυνατότητα να αλλάζουν χρώμα με την εισαγωγή και εξαγωγή ιόντων (Li^+) ανάλογα με την μορφολογία τους. Αυτό επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ενός μικρού ηλεκτρικού ρεύματος σε χαμηλή τάση DC, το οποίο ωθεί τα ιόντα να μετακινηθούν εντός της δομής του ηλεκτροχρωμικού υλικού και να μεταβληθεί το χρώμα του από την ηλεκτροχημική διαδικασία της αναγωγής. Η κατάσταση αυτή του χρωματισμού παραμένει στην διάταξη έως ότου εφαρμοσθεί μια αντίστροφη τάση η, οποία θα προκαλέσει την αποβολή των ιόντων και την επάνοδο του χρωματισμού του με την ηλεκτροχημική διαδικασία της οξειδωσης.



Εικόνα 1: Τυπική Ηλεκτροχρωμική Διάταξη, η οποία απεικονίζει την κίνηση των ιόντων υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. (Κατάσταση Χρωματισμού – Αναγωγή) (4)

2.2. Ηλεκτροχρωμικές Εφαρμογές

Το φαινόμενο της ηλεκτροχρωμικότητας έχει ευρεία χρήση σε πρακτικές εφαρμογές, όπως η τοποθέτηση διάφανων ηλεκτροχρωμικών υαλοπινάκων (κουφώματα ή/και προσόψεις) σε κτίρια με απώτερο σκοπό την ελαχιστοποίηση κατανάλωσης ενέργειας. Είναι μια φιλική προς το περιβάλλον εφαρμογή, η οποία μπορεί να αντικαταστήσει τις μονάδες κλιματισμού και να αντικαταστήσει αυτόματες διατάξεις τεχνητού φωτισμού σε κτίρια (1). Είχε παρατηρηθεί παλαιότερα (2) ότι η ολική αντανakλαστική, χρωματισμένη κατάσταση μιας ηλεκτροχρωμικής διάταξης εμποδίζει την εισροή θερμότητας και μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση του τριοξειδίου του Βολφραμίου (WO_3) με μεγάλη εισροή ηλεκτρονίων στην κρυσταλλικότητα του (>20%) (5). Η

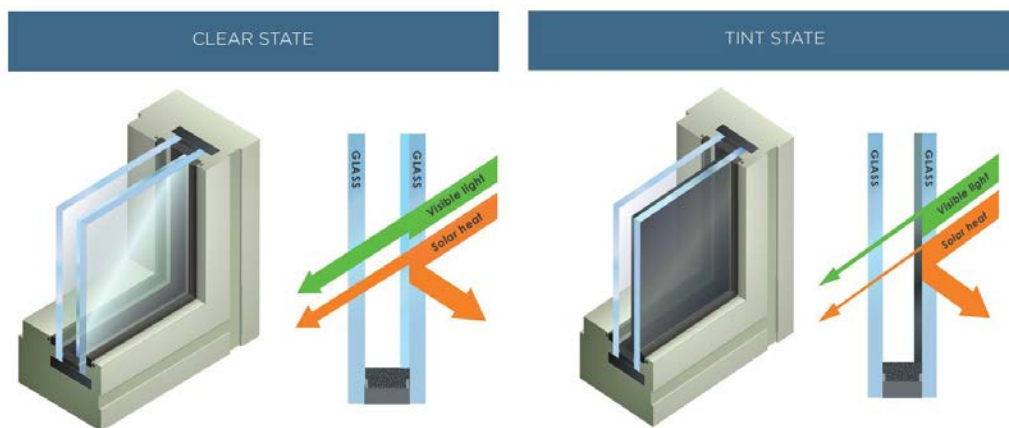
χρωματισμένη κατάσταση του WO₃ απορροφά την θερμική ακτινοβολία και θερμαίνεται το ίδιο. Οι υγροί ηλεκτρολύτες παρουσίασαν πολλά προβλήματα σε παράθυρα μεγάλης κλίμακας και έτσι χρησιμοποιήθηκαν πολυμερικοί ηλεκτρολύτες.

Μια εταιρεία που δραστηριοποιείται στην αγορά των ηλεκτροχρωμικών υαλοπινάκων κτιρίων είναι η SageGlass (6). Η ηλεκτροχρωμική διάταξη που χρησιμοποιεί η εταιρεία αποτελείται από πέντε στρώσεις υλικών, έχει πολυμερικό ηλεκτρολύτη και το ηλεκτροχρωμικό υλικό είναι το WO₃. Το ηλεκτροχρωμικό προϊόν της SageGlass έχει χρόνο απόκρισης από την μια χρωμική κατάσταση στην άλλη τα 7 με 12 λεπτά για το 90% του εύρους της οπτικής διαπερατότητας του υαλοπίνακα. Ο χρόνος απόκρισης εξαρτάται από εξωτερικούς παράγοντες, όπως η εξωτερική θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Σε ζεστό κλίμα επιτυγχάνει τους ταχύτερους χρόνους απόκρισης. Το εύρος της οπτικής διαπερατότητας των υαλοπινάκων της εταιρείας είναι από το 60% στη διάφανη έως το 1% σε χρωματισμένη κατάσταση. Αντίστοιχα ο συντελεστής θερμοπερατότητας του προϊόντος είναι 0.41W/m²K στη διάφανη κατάσταση, ενώ στη χρωματισμένη πέφτει στα 0.09 W/m²K, όπως απεικονίζεται και στην εικόνα 2. Το ενδεικτικό κόστος των εμπορικών ηλεκτροχρωμικών υαλοπινάκων κυμαίνεται στα 493-985 €/m², το οποίο τα καθιστά πολύ ακριβή επιλογή (7).



Εικόνα 2: Λειτουργία Ηλεκτροχρωμικού Παραθύρου της SageGlass (5)

Επίσης, μια εταιρεία που μόλις ξεκίνησε να δραστηριοποιείται στην αγορά των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων για κτίρια και κατοικίες είναι η Viewglass (παλιά Soladigm) (8), η οποία έβγαλε στην αγορά το 2014 το προϊόν Dynamic Glass το οποίο έχει εύρος οπτικής διαπερατότητας από το 58% στην διάφανη έως το 1% σε χρωματισμένη κατάσταση, ενώ ο συντελεστής θερμοπερατότητας του προϊόντος είναι 0.40W/m²K στην διάφανη κατάσταση ενώ στην χρωματισμένη πέφτει στα 0.09 W/m²K. Ο τρόπος λειτουργίας του είναι πανομοιότυπος με τον τρόπο λειτουργίας της τυπικής διάταξης της παραγράφου 2.1 και απεικονίζεται στην εικόνα 3.



Εικόνα 3: Ηλεκτροχρωμικό παράθυρο από την εταιρεία Viewglass σε Διάφανη και Χρωματισμένη κατάσταση.

(6)

Η εταιρεία ισχυρίζεται ότι το κόστος είναι το διπλάσιο από την τοποθέτηση ενός συμβατικού υαλοπίνακα με διπλό τζαμί και διάκενο πληρωμένο με Ag, δηλαδή περίπου 350 €/m². Τέλος, δεν αναφέρεται ο χρόνος απόκρισης της αλλαγής χρωματισμού καθώς διαφέρει ανάλογα με τις διαστάσεις του υαλοπίνακα, οι οποίες μπορούν να είναι το μέγιστο 177x300cm.

Άλλη μια εταιρεία που ασχολήθηκε με την παραγωγή ηλεκτροχρωμικών παραθύρων για ηλιοροφές αυτοκινήτων αλλά και για κτιριακές εφαρμογές είναι η Gentex Corporation (9). Η Gentex πραγματοποίησε πειράματα σε ηλεκτροχρωμικές εφαρμογές παραθύρων διαστάσεων 28x35cm² τη δεκαετία του 90, τα οποία είχαν εύρος οπτικής διαπερατότητας από το 80% στη διάφανη έως το 4% σε χρωματισμένη κατάσταση και είχαν χρόνο απόκρισης μερικών λεπτών (~8 min), αλλά δεν προχώρησε σε υλοποίηση εμπορικού ηλεκτροχρωμικού υαλοπίνακα για κτίρια.

Η Gentex επέλεξε να χρησιμοποιήσει την έρευνά της στις ηλεκτροχρωμικές διατάξεις, για να αναπτύξει αρκετά καινοτόμα προϊόντα σε εφαρμογές της αυτοκινητοβιομηχανίας και της αεροναυπηγικής. Πιο συγκεκριμένα, τοποθετούνται ηλεκτροχρωμικοί καθρέπτες και οθόνες στα οχήματα και ηλεκτροχρωμικά παράθυρα στα αεροπλάνα, με την Boeing να τα χρησιμοποιεί στα νέα επιβατικά αεροπλάνα που κατασκευάζει. Τα παράθυρα αυτά έχουν την δυνατότητα ρύθμισης της διαπερατότητας τους και είναι πλήρως ελεγχόμενα από τον χρήστη, μέσω ενός διακόπτη dimmer (1).

Η Gentex έχει πουλήσει πάνω από 25 εκατομμύρια καθρέπτες αυτοκινήτων (7). Η Ηλεκτροχρωμική διάταξη είναι 5 στρώσεων, όπως ακριβώς περιγράφεται στην παράγραφο 2.2, με την μόνη διαφορά ότι στην εσωτερική πλευρά, αντί για γυαλί έχει τοποθετηθεί καθρέπτης (εικόνα 5α). Μέσα από ένα σύστημα αισθητήρων ημέρας/νύχτας και θαμπάδας που προέρχεται από τους

προβολείς των αυτοκινήτων στο πίσω μέρος του οχήματος, ενεργοποιείται αυτόματα ο χρωματισμός του καθρέπτη σε πιο σκούρο χρώμα ανάλογα με την ένταση θαμπάδας που λαμβάνει ο αισθητήρας (εικόνα 5β).

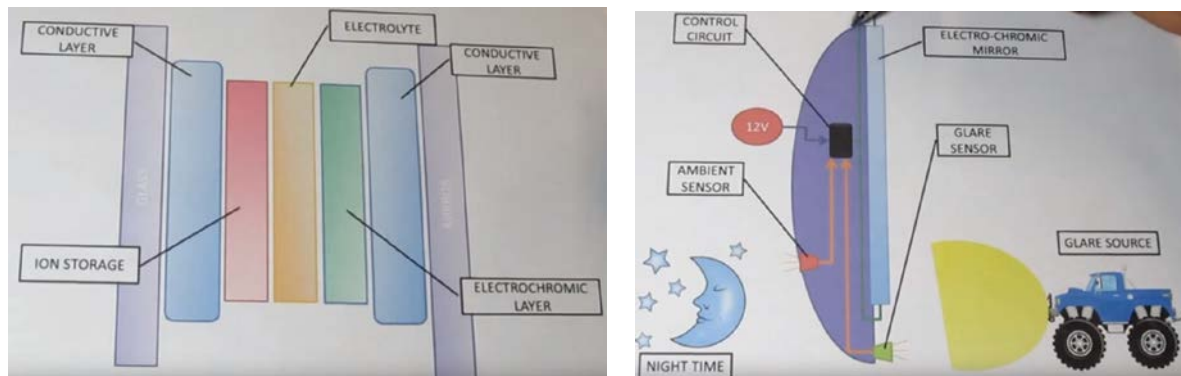


(α)



(β)

Εικόνα 4: Καινοτόμες Εμπορικές Εφαρμογές της εταιρείας Gentex (α) στην αεροπλοΐα και (β) στην αυτοκινητοβιομηχανία (8).



(α)

(β)

Εικόνα 5: Βασική Λειτουργία Ηλεκτροχρωμικού καθρέπτη αυτοκινήτου από την Gentex (α) Ηλεκτροχρωμική Διατάξη, (β) Αρχή Λειτουργίας Συστήματος. (9)

Οι εταιρείες που αναπτύσσουν ηλεκτροχρωμικές διατάξεις για την αγορά γίνονται όλο και περισσότερες. Οι τεχνικές, οι μέθοδοι υλοποίησης και τα τεχνικά χαρακτηριστικά τέτοιων διατάξεων διαφέρουν από την μια εταιρεία στη άλλη. Ο Πίνακας 1 που ακολουθεί συνοψίζει την εικόνα όλων των εταιρειών, οι οποίες διαθέτουν αυτήν την στιγμή έτοιμα ηλεκτροχρωμικά προϊόντα στην αγορά.

Εταιρεία	Προϊόν	Τεχνικά Χαρακτηριστικά	Μέθοδοι Κατασκευής
Sage Glass - Saint Gobain	Ηλεκτροχρωμικοί Υαλοπίνακες για Κτιριακές εφαρμογές	<ul style="list-style-type: none"> Χρόνος Απόκρισης : 7-12min Εύρος Διαπερατότητας: 60% Διάφανο 1% Σκούρο Θερμοπερατότητα: 0.41 (Διάφανο) 0.09 (Σκούρο) W/m²K 	DC ή RF Sputtering, σε συνθήκες κενού, με την παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου WO ₃
Gentex Corporation	Ηλεκτροχρωμικά Παράθυρα Αεροσκαφών & Καθρέπτες Οχημάτων	<ul style="list-style-type: none"> Χρόνος Απόκρισης : 8 min Εύρος Διαπερατότητας: 80% Διάφανο 4% Σκούρο Διαστάσεις: 28x35cm 	sputtering σε συνθήκες κενού
AGC Interpane	Ηλεκτροχρωμικοί Υαλοπίνακες για Κτιριακές εφαρμογές - ipacontrol E	<ul style="list-style-type: none"> Χρόνος Απόκρισης : 12min Εύρος Διαπερατότητας: 50% Διάφανο 15% Σκούρο Θερμοπερατότητα: 0.45 (Διάφανο) - 0.12 (Σκούρο) W/m²K Διαστάσεις: 100x100 cm 	DC ή RF Sputtering
Soladigm Intelligent - ViewGlass	Ηλεκτροχρωμικοί Υαλοπίνακες για Κτιριακές εφαρμογές - DynamicGlass	<ul style="list-style-type: none"> Χρόνος Απόκρισης : 8-11min Εύρος Διαπερατότητας: 60% Διάφανο 1% Σκούρο Θερμοπερατότητα: 0.41 (Διάφανο) 0.09 (Σκούρο) W/m²K Διαστάσεις: 183x305 cm 	DC ή RF Sputtering
Tintable Electrochromics	Ηλεκτροχρωμικά Γυαλιά Οράσεως & Καθρέπτες Οχημάτων	<ul style="list-style-type: none"> Χρόνος Απόκρισης : 1 min Εύρος Διαπερατότητας: 75.8% Διάφανο - 50% Σκούρο Διαστάσεις: Μικρές Κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτροχρωμικών επιστρώσεων. 	Επίστρωση σε Πλαστικό
Econtrol-Glass	Ηλεκτροχρωμικοί Υαλοπίνακες για Κτιριακές εφαρμογές	<ul style="list-style-type: none"> Χρόνος Απόκρισης : 15min - 20min Εύρος Διαπερατότητας: 50% Διάφανο - 9% Σκούρο Θερμοπερατότητα: 1.1 (Διάφανο) 0.5 (Σκούρο) W/m²K Διαστάσεις: 135x330 cm 	sputtering σε συνθήκες κενού
ChromoGenics	Ηλεκτροχρωμική Μεμβράνη	<ul style="list-style-type: none"> Διαστάσεις: 80x200 cm Πλαστικό αντί για γυαλί 	Σύστημα Παραγωγής σε ταινιόδρομο Roll to Roll με sputtering
Gesimat	Ηλεκτροχρωμικοί Υαλοπίνακες για Κτιριακές εφαρμογές	<ul style="list-style-type: none"> Χρόνος Απόκρισης : 10min Εύρος Διαπερατότητας: 75% Διάφανο 8% Σκούρο Θερμοπερατότητα: 1.1 (Διάφανο) 0.6 (Σκούρο) W/m²K Διαστάσεις: 100x240 cm & 40x20cm 	Ηλεκτροεναπόθεση Υλικά WO ₃ & Prussian

Πίνακας 1: Εμπορικά Ηλεκτροχρωμικά προϊόντα, τεχνικά χαρακτηριστικά και κατασκευαστικές τεχνικές

3. Τεχνικές Εναποθέσεων

Λεπτό υμένιο είναι η μικροδομή υλικού που δημιουργείται από τη μοριακή δομή ενός υλικού-εναποθέτη πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού που ονομάζεται υποστρώμα. Η Εναπόθεση ορίζεται ως η πράξη εφαρμογής μια λεπτής επίστρωσης υλικού σε μια επιφάνεια. Τα λεπτά υμένια, με πάχη που κυμαίνονται από λίγα nm έως και μερικά μm, τείνουν να έχουν αρκετά διαφορετικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά από αυτές του αρχικού υλικού-εναποθέτη και των υποστρωμάτων. Ανάλογα με το πάχος και τη μοριακή δομή που εναποτίθεται, παρουσιάζονται αρκετά σημαντικές διαφοροποιήσεις. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, οι εναποθέσεις λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των υποστρωμάτων σε πολύ μικρότερες θερμοκρασίες από το σημείο τήξης του υποστρώματος. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, δημιουργούνται διάφορες μονοστρωματικές ή πολυστρωματικές δομές λεπτών υμενίων επάνω στο υλικό του υποστρώματος.

Η Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων είναι ο πυλώνας ανάπτυξης νέων προηγμένων υλικών και διατάξεων, που παρουσιάζουν νέες ιδιότητες και χαρακτηριστικά και δίνουν τη δυνατότητα να παρατηρηθούν νέα φαινόμενα. Υπάρχουν αρκετές τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων σε υποστρώματα, όπως είναι το επίπεδο γυαλί, οι οποίες διαχωρίζονται σε φυσικές και χημικές.

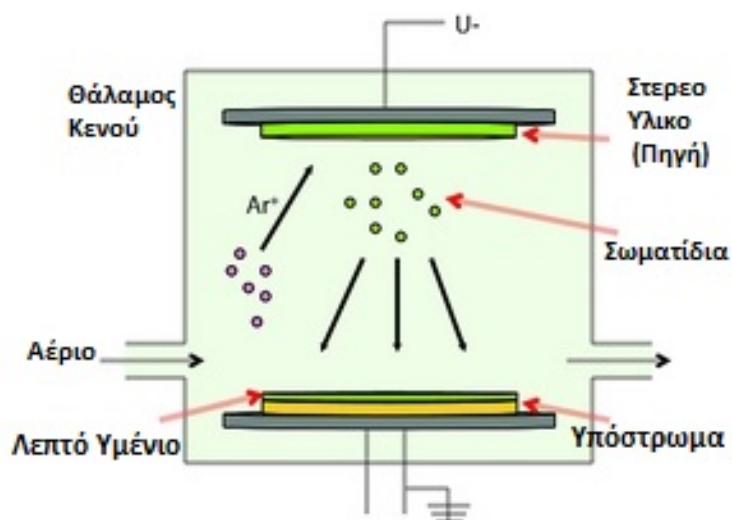
3.1. Φυσικές Τεχνικές Εναπόθεσης (PVD)

Οι φυσικές τεχνικές εναπόθεσης ατμών συμπεριλαμβάνουν διαφορετικές τεχνικές προσεγγίσεις και χρησιμοποιούν μηχανικά, ηλεκτρομηχανικά και θερμοδυναμικά μέσα για να υλοποιήσουν την εναπόθεση και είναι εξώθερμες τεχνικές. Οι εναποθέσεις με την χρήση φυσικών τεχνικών θεωρούνται φιλικές προς το περιβάλλον, γίνονται σε συνθήκες κενού αέρος και βασίζονται σε τρία θεμελιώδη βήματα.

- Εξάτμιση του υλικού από ένα στερεό υλικό (πηγή) που επικουρείται από υψηλή θερμοκρασία σε συνθήκες κενού ή αέριου πλάσματος.
- Μεταφορά του εξατμισμένου υλικού (σωματίδια) μέσα σε συνθήκες κενού στην επιφάνεια του υποστρώματος.
- Συμπύκνωση του εξατμισμένου υλικού επάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος για την δημιουργία λεπτών υμενίων.

Όλες οι διαφορετικές φυσικές τεχνικές εναπόθεσης έχουν σαν βάση τα 3 θεμελιώδη βήματα και διαφέρουν στην μέθοδο που χρησιμοποιείται για την δημιουργία του εξατμισμένου υλικού αλλά και στον τρόπο εναπόθεσης του υλικού επάνω στο υπόστρωμα. Κατά γενικό κανόνα, στις φυσικές τεχνικές εναπόθεσης, το υλικό προς εναπόθεση (πηγή) τοποθετείται σε ένα διεγερμένο ενεργητικά περιβάλλον κενού αέρος, μέσα στο οποίο αρχίζουν να διαφεύγουν σωματίδια από την επιφάνεια του (εικόνα 6). Από την απέναντι πλευρά υπάρχει η επιφάνεια του υποστρώματος (στόχος), η οποία είναι πιο ψυχρή και απορροφά ενέργεια από αυτά τα σωματίδια, καθώς αυτά καταφθάνουν σε αυτήν. Κατά αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η δημιουργία ενός στερεού λεπτού υμενίου επάνω στο υπόστρωμα. Κατά την διάρκεια αυτής της διαδικασίας, όλο το σύστημα βρίσκεται σε συνθήκες κενού, έτσι ώστε να επιτραπεί στα σωματίδια να ταξιδέψουν ελεύθερα προς το υπόστρωμα. Η εικόνα 6 ενσωματώνει μια σχηματική αναπαράσταση της παραπάνω διαδικασίας.

Υπάρχουν αρκετά παραδείγματα φυσικών τεχνικών εναπόθεσης, με τις κυριότερες να είναι οι εξής:



Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση Φυσικής Τεχνικής Εναπόθεσης

3.1.1. Θρυμματισμός (Sputtering)

Ο θρυμματισμός έχει αναχθεί τα τελευταία 30 χρόνια περίπου σαν την κυρίαρχη τεχνική παραγωγής υμενίων, ειδικά σε βιομηχανική κλίμακα. Μπορεί να παράγει ένα μεγάλο εύρος λεπτών υμενίων με εξαιρετικό έλεγχο της δομής τους, χωρίς να απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες όπως σε άλλες τεχνικές (10). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την εναπόθεση λεπτών υμενίων από ένα υλικό επάνω σε μια επιφάνεια (υπόστρωμα).

Η εναπόθεση με την τεχνική θρυμματισμού είναι μια διαδικασία, κατά την οποία τα σωματίδια από το υλικό του εναποθέτη ή στόχου, αποκολλούνται λόγω του βομβαρδισμού της επιφάνειας του στόχου από ενεργά σωματίδια, συνήθως αέρια ιόντα. Αυτό λαμβάνει χώρα, όταν η κινητική ενέργεια των εισερχομένων στον στόχο σωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερη από συμβατικές θερμικές ενέργειες ($\gg 1\text{eV}$). Αυτή η διαδικασία μπορεί να προκαλέσει σημαντική αποδόμηση του υλικού του στόχου, μετά από παρατεταμένο βομβαρδισμό από ιόντα ή πλάσμα και έχει ως αποτέλεσμα την εκτίναξη ουδέτερων σωματιδίων (μεμονωμένα άτομα, συστάδες ατόμων ή μορίων). Τα ουδέτερα σωματίδια εκτινάσσονται σε ευθεία γραμμή, εκτός και εάν έρθουν σε επαφή με άλλα σωματίδια ή μια κοντινή επιφάνεια. Παρεμβάλλοντας μια επιφάνεια υποστρώματος στη διαδρομή των αποκολλημένων σωματιδίων, λαμβάνει χώρα η επικάλυψη του υποστρώματος με μια λεπτή επίστρωση με το υλικό του στόχου.

Ουσιαστικά πρόκειται για την αποδόμηση επιφανειακών ατόμων ή μορίων από την επιφάνεια ενός υλικού - στόχου, που συνήθως αποκαλείται εναποθέτης, με βομβαρδισμό ενεργοποιημένων ιόντων, συνήθως Ar, υπό συνθήκες υψηλού κενού. Το μεγάλο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ο μικρός ρυθμός εναπόθεσης (11). Ανάλογα με τις συνθήκες της ενεργειακής διέγερσης, διακρίνονται οι ακόλουθες τεχνικές εναπόθεσης θρυμματισμού:

DC Sputtering:

Εφαρμόζοντας μια μεγάλη συνεχή τάση μεταξύ δυο ηλεκτροδίων (άνοδος – κάθοδος), με παρουσία αδρανούς αερίου (συνήθως Ar), σε ένα θάλαμο κενού με χαμηλή πίεση, διεγείρονται τα ιόντα του αερίου και ξεκινά η διαδικασία της αποδόμησης του υλικού στόχου (εικόνα 7 α). Η διαφορά δυναμικού (DC) συνήθως δίνεται από ένα τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος, δεκάδες χιλιάδων Volt. Σε αυτήν τη διαδικασία δηλαδή δημιουργείται ένα ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των ηλεκτροδίων, το οποίο ευθύνεται για την διέγερση των ιόντων του αερίου

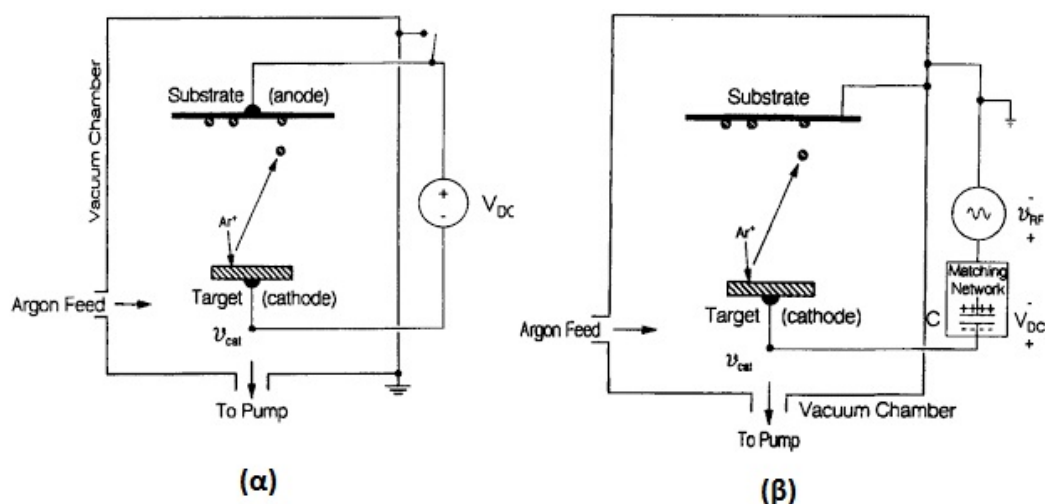
Reactive DC Sputtering:

Σε αυτήν την τεχνική τα θρυμματισμένα σωματίδια υφίστανται μια χημική αντίδραση πριν επικαλύψουν την επιφάνεια του υποστρώματος. Η χημική αντίδραση γίνεται με τη χρήση ενός χημικά ενεργού στοιχείου, όπως για παράδειγμα το οξυγόνο ή το άζωτο. Η χημική σύσταση της επίστρωσης είναι ελεγχόμενη, μεταβάλλοντας τις σχετικές πιέσεις των αδρανών και χημικά ενεργών αερίων.

RF Sputtering:

Η τεχνική αυτή είναι παρόμοια με την τεχνική DC Sputtering μόνο που η πηγή της διαφοράς δυναμικού είναι ένα τροφοδοτικό υψηλής τάσης RF (Radio Frequencies) με συχνότητα συνήθως στα 13.56 MHz (11).

Η κύρια διαφορά με την τεχνική DC Sputtering είναι ότι η διαφορά δυναμικού που χρησιμοποιείται στην τεχνική RF Sputtering είναι εναλλασσόμενη τάση (AC). Κατά την διάρκεια της εναπόθεσης με την τεχνική DC Sputtering, το ενεργό αέριο ionίζεται και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργούνται πολλά θετικά ιόντα μέσα στον θάλαμο εναπόθεσης και να πολλαπλασιάζονται στην επιφάνεια του υλικού στόχου, όταν η αγωγιμότητα της επιφάνειας αυτής δεν είναι καλή. Για να αποφευχθεί αυτό το πρόβλημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τεχνική RF Sputtering, η οποία χρησιμοποιείται εναλλασσόμενη τάση για την διέγερση του ενεργού αερίου. Κατά τη διάρκεια του θετικού ηλεκτρικού πεδίου, τα θετικά ιόντα επιταχύνονται προς την επιφάνεια του στόχου και τον θρυμματίζουν, ενώ κατά την διάρκεια του αρνητικού ηλεκτρικού πεδίου, τα θετικά φορτισμένα ιόντα απομακρύνονται.



Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση τεχνικών εναπόθεσης θρυμματισμού (sputtering) (α) DC Sputtering, (β) RF Sputtering (11)

Magnetron Sputtering:

Στις τεχνικές DC και RF Sputtering δημιουργείται ένα κάθετο, προς την επιφάνεια του στόχου, ηλεκτρικό πεδίο, όμως στην περίπτωση της τεχνικής Magnetron Sputtering τοποθετείται ένας μόνιμος μαγνήτης ή ηλεκτρομαγνήτης για να δημιουργήσει γραμμές της μαγνητικής ροής προς την επιφάνεια του στόχου. Το μαγνητικό πεδίο έχει την τάση να συμπυκνώνει και να εντείνει το πλάσμα στην περιοχή ακριβώς πάνω από τον στόχο, λόγω του ότι παγιδεύονται τα ηλεκτρόνια κοντά στην επιφάνεια του στόχου. Αυτό το φαινόμενο έχει σαν αποτέλεσμα τον ενισχυμένο βομβαρδισμό του στόχου χωρίς την ανάγκη να αυξηθεί η πίεση λειτουργίας του θαλάμου, αυξάνοντας έτσι την ομοιομορφία του παραγόμενου στρώματος. Το υφιστάμενο μαγνητικό πεδίο εμποδίζει τα ιόντα μεγάλης ταχύτητας να χτυπήσουν το λεπτό στρώμα και να προκαλέσουν πλεγματικές ατέλειες σε αυτό, με αποτέλεσμα και την καλύτερη κρυσταλλική ποιότητα του στρώματος.

3.1.2. Θερμική Εξάχνωση υπό Κενό (Vacuum Evaporation)

Κύριο χαρακτηριστικό της τεχνικής θερμικής εξάχνωσης υπό κενό, είναι η ανάπτυξη των επιστρώσεων σε θάλαμο πολύ υψηλών θερμοκρασιών. Η εναπόθεση πραγματοποιείται σε τρία βασικά στάδια:

1. Στο θάλαμο (εικόνα 6) δημιουργούνται συνθήκες κενού, δηλαδή η πίεση του θαλάμου διατηρείται σε τιμές χαμηλότερες των 10^{-3} Pa.
2. Το προς εναπόθεση υλικό - εναποθέτης, το οποίο υφίσταται μέσα στο θάλαμο σε στερεή κατάσταση (στόχος), εξαχνώνεται. Η εξάχνωση επιτυγχάνεται με την θέρμανση του εναποθέτη είτε μέσω ωμικών αντιστάσεων, είτε με γεννήτρια υψηλών συχνοτήτων, είτε με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων ή με δέσμη laser.
3. Ατμοί του υλικού του εναποθέτη τείνουν να συμπυκνώνονται επάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, σχηματίζοντας έτσι την επικάλυψη. Λόγω των συνθηκών κενού, στο θάλαμο το εξαχνούμενο υλικό παραμένει υπό μορφή σωματιδίων (ατόμων), τα οποία δε συγκρούονται μεταξύ τους, αλλά κινούνται σε ευθείες γραμμές προς το υπόστρωμα που τοποθετείται μπροστά από το στόχο και σε απόσταση 20-50 cm απ' αυτόν.

Κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης, τα άτομα του εξαχνωμένου υλικού κινούνται προς το υπόστρωμα με κινητική ενέργεια αντίστοιχη της θερμοκρασίας του θαλάμου. Εκεί αποβάλλουν την

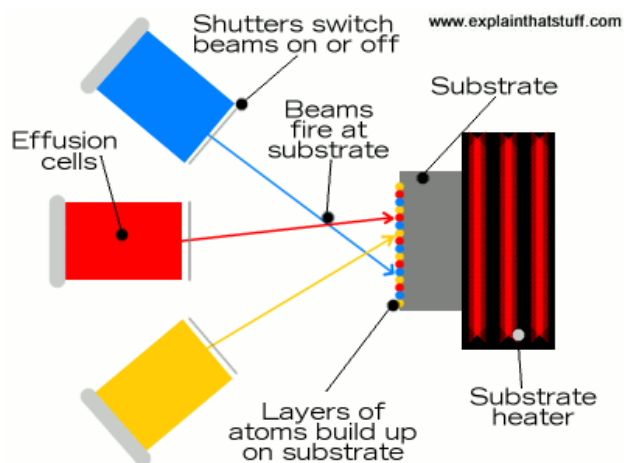
ενέργειά τους και η θερμοκρασία του υποστρώματος αυξάνεται (συνήθως ~500 °C). Η επιφάνεια του υποστρώματος βομβαρδίζεται από τα άτομα που κινούνται κατά τυχαίο τρόπο και η εναπόθεση τους αρχίζει σε σημεία της επιφάνειας, στα οποία υπάρχουν κρυσταλλικές ατέλειες ή ακαθαρσίες και οι οποίες δρουν ως σημεία έναρξης της εναπόθεσης. Αυτή η τεχνική υλοποιείται σε θάλαμο υψηλού κενού έτσι ώστε να επιτρέψει στον ατμό να φτάσει στο υπόστρωμα χωρίς να υπάρχουν φαινόμενα σκέδασης ή τριβής με άλλα άτομα του αερίου, τα οποία βρίσκονται στον θάλαμο.

3.1.3. Μοριακή Επιταξία Δέσμης – MBE

Η επιταξία με μοριακές δέσμες είναι μια φυσική τεχνική ανάπτυξης λεπτών επιταξιακών υμενίων. Η τεχνική αναπτύχθηκε το 1968 στα εργαστήρια της Bell από δύο Αμερικανούς φυσικούς, τον Alfred Y. Cho και τον John R. Arthur Jr (13). Η αρχή λειτουργίας απεικονίζεται στην εικόνα 8. Αρχικά έχουμε το υπόστρωμα που εκτίθεται σε βομβαρδισμό από μοριακές ακτίνες ακριβείας. Τα μόρια του υλικού που εκτοξεύονται προς το υπόστρωμα έχουν θερμανθεί ούτως ώστε να βρίσκονται σε αέρια κατάσταση. Τα κελιά διάχυσης (effusion cells) είναι ουσιαστικά οι εκτοξευτές ακτίνων ατόμων/μορίων προς το υπόστρωμα. Κάθε διαφορετικό κελί εκτοξεύει ένα διαφορετικό μόριο προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Τα μόρια που καταφθάνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος συμπυκνώνονται και χτίζονται συστηματικά με πολύ αργό ρυθμό για να φτιάξουν την επίστρωση (13).

Κατευθύνοντας ακτίνες ατόμων ή μορίων στην θερμαινόμενη επιφάνεια του υποστρώματος σε συνθήκες υπέρ υψηλού κενού, εξασφαλίζεται ο πλήρης έλεγχος της εναπόθεσης. Υπό τις σωστές συνθήκες θερμοκρασίας του υποστρώματος και ενεργειακής ροής των ακτίνων, τα σωματίδια που περιέχονται στις ακτίνες (εναποθέτες) μπορούν να δημιουργήσουν μια νέα κρυσταλλική δομή πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αν το υλικό που θα εναποτεθεί είναι το ίδιο με το υλικό του υποστρώματος, έχουμε το φαινόμενο της ομοεπιταξίας.

Όταν τα άτομα φτάνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος, προσκολλούνται και μετακινούνται, έως ότου βρουν μια σταθερή θέση στην αναπτυσσόμενη επιφάνεια της επίστρωσης. Όταν οι συνθήκες είναι ιδανικές, μπορούν να παραχθούν υψηλής ποιότητας κρυσταλλικές στρώσεις με ακρίβεια ατομικού επιπέδου.



Εικόνα 8: Αρχή λειτουργίας Μοριακής Επιταξίας Δέσμης (MBE) (12)

Η τεχνική αυτή δίνει την δυνατότητα πολύ καλού ελέγχου της ανάπτυξης της επιστρώσεως σε ατομικό επίπεδο και παρέχει πολύ καλή ομοιομορφία στο πάχος της. Επίσης τα υλικά που δημιουργούνται είναι υψηλής ποιότητας, χωρίς ατέλειες και ανεπιθύμητες προσμίξεις. Παρόλα αυτά, όμως, αποτελεί μια πολύ ακριβή και πολύπλοκη μέθοδο, με μικρό ρυθμό ανάπτυξης των επιστρώσεων και επίσης, δε δύνανται να αναπτυχθούν υλικά σε πολλά υποστρώματα ταυτόχρονα (π.χ. μαζική παραγωγή).

3.2. Χημικές Τεχνικές Εναπόθεσης (CVD)

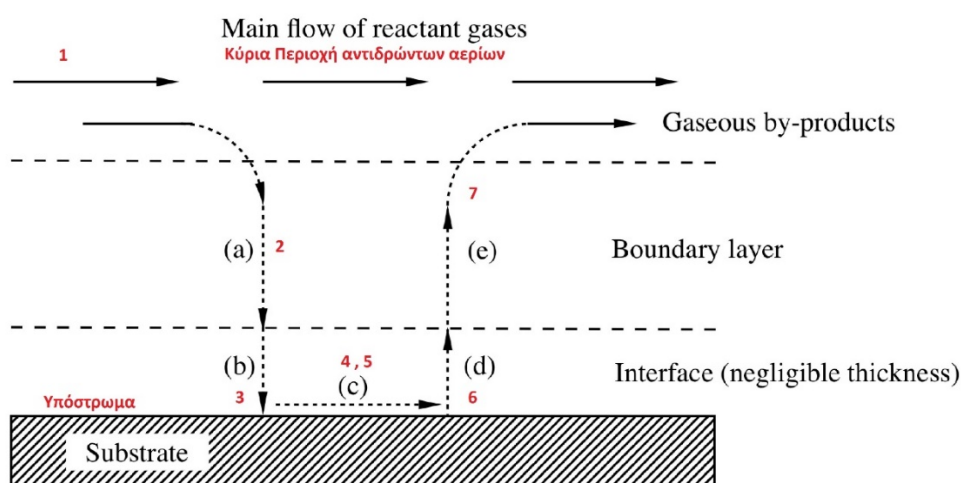
Οι χημικές τεχνικές εναποθέσεων χωρίζονται σε ξηρές και υγρές διαδικασίες. Υγρές τεχνικές χημικών εναποθέσεων είναι η ηλεκτροεναπόθεση και η ηλεκτρολυτική εναπόθεση, ενώ η ξηρή τεχνική, η οποία είναι και του άμεσου ενδιαφέροντος της παρούσας ερευνητικής εργασίας, είναι η χημική εναπόθεση ατμών – Chemical Vapor Deposition (CVD).

Στην τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών, λαμβάνουν χώρα μια σειρά από χημικές αντιδράσεις που προκαλούνται από πρόδρομα υλικά (precursors) και βρίσκονται συνήθως σε αέρια κατάσταση. Κατά τη χημική εναπόθεση ατμών, οι περισσότερες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι ενδόθερμες και για την ενεργοποίησή τους απαιτείται ενέργεια, η οποία συνήθως παρέχεται στο σύστημα μέσω της θέρμανσης του υποστρώματος. Τα πρόδρομα ή αντιδρώντα αέρια μεταφέρονται σε αέρια κατάσταση επάνω στο υπόστρωμα, το οποίο θερμαίνεται και δημιουργείται η λεπτή στρώση εναπόθεσης πάνω σε αυτό. Το υλικό – εναποθέτης, εάν δεν είναι εξαρχής σε αέρια κατάσταση, μεταβαίνει σε αυτήν με εξάτμιση από την υγρή ή εξάχνωση από την στερεή κατάσταση και βρίσκεται σε επαφή ή εξαναγκάζεται σε ροή προς το

θερμαινόμενο υπόστρωμα είτε με εφαρμογή διαφοράς πίεσης είτε με την κίνηση ενός αδρανούς αερίου.

Μία τυπική διαδικασία χημικής εναπόθεσης ατμών περιλαμβάνει δυναμικές ροές αερίων, που διαρρέουν τον θάλαμο της εναπόθεσης και επίσης τα υποπροϊόντα, τα οποία αφαιρούνται από τον θάλαμο εναπόθεσης μέσω συστήματος εξαερισμού. Στην εικόνα 9 απεικονίζεται το διάγραμμα ροής των διαδικασιών μιας τυπικής χημικής εναπόθεσης ατμών και η διαδικασία περιγράφεται ως εξής (14):

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

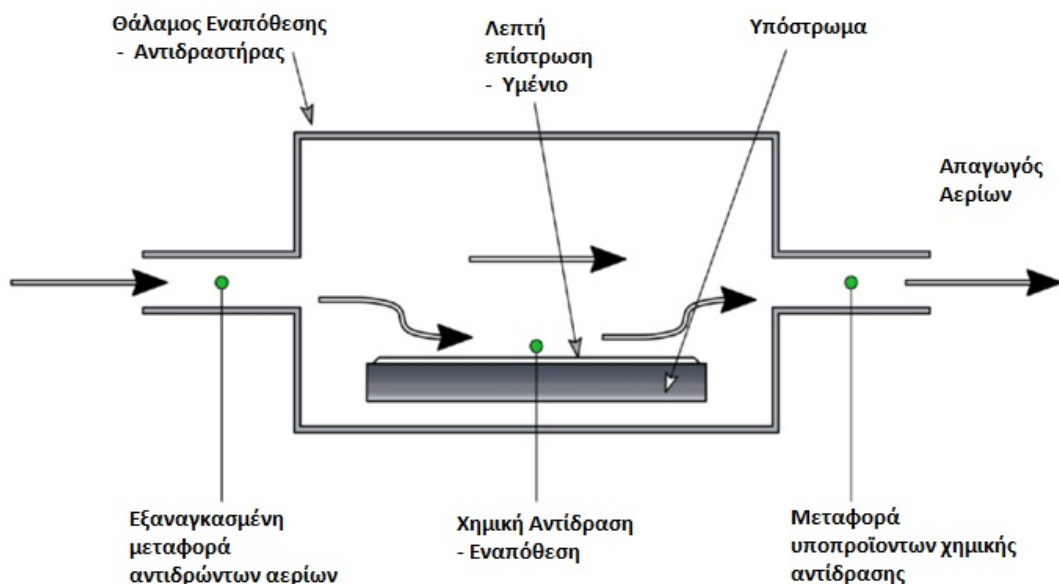


Εικόνα 9: Διάγραμμα ροής διαδικασιών τυπικής χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) (13)

Τα κύρια χαρακτηριστικά μιας γενικής διάταξης χημικής εναπόθεσης ατμών, στην οποία οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στο εσωτερικό ενός αντιδραστήρα, ο οποίος αποτελεί κεντρικό τμήμα της διάταξης, απεικονίζονται στην εικόνα 10. Τα αντιδρώντα αέρια τροφοδοτούνται στον θάλαμο εναπόθεσης συνήθως σε ελεγχόμενες συνθήκες ροής και θερμοκρασίας. Ελεγχόμενη είναι επίσης και η θερμοκρασία θέρμανσης του υποστρώματος. Μεταβάλλοντας αυτές τις συνθήκες λειτουργίας της διάταξης υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου της κρυσταλλικής δομής και του πάχους της εναπόθεσης. Οι δομές των επιστρώσεων που δημιουργούνται με την χημική τεχνική εναπόθεσης ατμών μπορεί να είναι επιταξιακές, πολυκρυσταλλικές ή άμορφες ανάλογα τα υλικά που αντιδρούν και τις συνθήκες στον θάλαμο εναπόθεσης.

Το υπόστρωμα πριν τοποθετηθεί στον θάλαμο εναπόθεσης, θα πρέπει να έχει καθαριστεί με μηχανικό ή χημικό τρόπο όπως επίσης και ο θάλαμος εναπόθεσης θα πρέπει να έχει επιμελώς καθαριστεί από τυχόν σκόνης ή υγρασία και να σφραγιστεί ούτως ώστε να μην υπάρχουν διαρροές αερίου προς το εξωτερικό περιβάλλον.

Η διαδικασία της αποδόμησης του υλικού - εναποθέτη σε αέρια φάση μπορεί να επιτευχθεί μέσω πολλών διαφορετικών τεχνικών όπως για παράδειγμα θέρμανσης, δημιουργίας πλάσματος με χρήση laser ή και ακτίνων ιόντων (14).



Εικόνα 10: Κύρια Χαρακτηριστικά γενικής διάταξης χημικής εναπόθεσης ατμών. (14)

Υπάρχουν όμως και παραλλαγές της μεθόδου της χημικής εναπόθεσης ατμών, οι οποίες διαφέρουν κυρίως στα μέσα που ξεκινούν οι χημικές αντιδράσεις και χαρακτηρίζονται από την πίεση λειτουργίας του θαλάμου εναπόθεσης όπως (14):

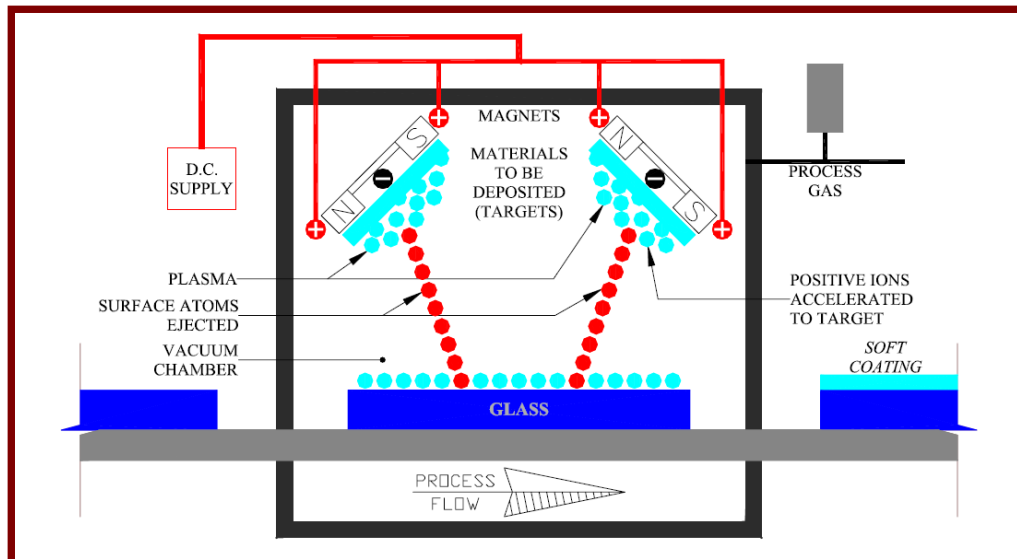
- Συνθήκες Υπερυψηλού Κενού, συνήθως μικρότερο από 10^{-6} Pa (10^{-8} Torr) (**UHVCVD**)
- Συνθήκες Χαμηλής Πίεσης σε υπο-ατμοσφαιρικές πιέσεις (**LPCVD**)
- Συνθήκες Ατμοσφαιρικής Πίεσης. (**APCVD**)

3.3. Τεχνικές Εναπόθεσης Ηλεκτροχρωμικών Επιστρώσεων

Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχουν αρκετές τεχνικές εναπόθεσης λεπτών επιστρώσεων. Το υλικό του υποστρώματος που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το γυαλί με επικάλυψη διάφανου αγωγού FTO. Οι δυο τεχνικές που χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανική εναπόθεση λεπτών επιστρώσεων επάνω σε γυαλί είναι η φυσική τεχνική του θρυμματισμού και η χημική τεχνική εναπόθεσης ατμών με την εκκίνηση της χημικής αντίδρασης να προέρχεται από την διαδικασία της πυρόλυσης (υψηλή θέρμανση επιφάνειας υποστρώματος). Η φυσική τεχνική του θρυμματισμού γενικότερα αναφέρεται σαν «μαλακή» επίστρωση, ενώ η χημική εναπόθεση ατμών αναφέρεται σαν «σκληρή» επίστρωση επάνω σε γυαλί (16). Και οι δυο τεχνικές έχουν τα δικά τους πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που θα αναλυθούν περαιτέρω.

3.3.1. Θρυμματισμός (Sputtering) στην βιομηχανία.

Οι επιστρώσεις με την τεχνική του θρυμματισμού υλοποιούνται ξεχωριστά από την διαδικασία παραγωγής του γυαλιού. Επάνω στο υπόστρωμα γυαλιού εναποτίθενται 6 με 12 λεπτές στρώσεις οξειδίου του μετάλλου μέσα σε συνθήκες κενού. Οι επιστρώσεις δημιουργούνται επιταχύνοντας ιόντα υψηλής κινητικής ενέργειας προς την κατεύθυνση του υλικού – στόχου. Αυτά τα ιόντα αποκολλούν μηχανικά άτομα από το υλικό – στόχο και συμπυκνώνονται επάνω στην επιφάνεια του γυαλιού (δε συγχωνεύονται με αυτήν), δημιουργώντας έτσι μια λεπτή «μαλακή» επίστρωση (16). Η εικόνα 11 που ακολουθεί δίνει μια αναπαράσταση της διαδικασίας επίστρωσης της επιφάνειας γυαλιού σε μια βιομηχανική γραμμή παραγωγής που ενσωματώνει την τεχνική του θρυμματισμού.



Εικόνα 11: Τυπική διαδικασία επίστρωσης γυαλιού με θρυμματισμού σε βιομηχανική εφαρμογή (15).

Τα πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας είναι:

- Ο Θρυμματισμός είναι μια παραδοσιακή τεχνική που χρησιμοποιείται για την εναπόθεση σε γυαλί. Το εύρος των υλικών στόχων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι αρκετά μεγάλο σε σύγκριση με αυτό της διαδικασίας της χημικής εναπόθεσης ατμών.
- Υπάρχουν ήδη έτοιμες βιομηχανικές διαδικασίες για την εφαρμογή και τον χειρισμό της τεχνικής αυτής.
- Τα γυαλιά που έχουν επιστρωθεί με την διαδικασία του θρυμματισμού σε ορισμένες περιπτώσεις έχουν υψηλής απόδοσης οπτικές ιδιότητες.

Πέρα από την απόδοση του γυαλιού, υπάρχουν όμως και άλλοι παράγοντες που θα πρέπει να ληφθούν υπόψη στην γενική αξιολόγηση της τεχνικής του θρυμματισμού. Αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν την συνολική αποτελεσματικότητα κόστους των προϊόντων της τεχνικής αυτής και είναι οι εξής (15):

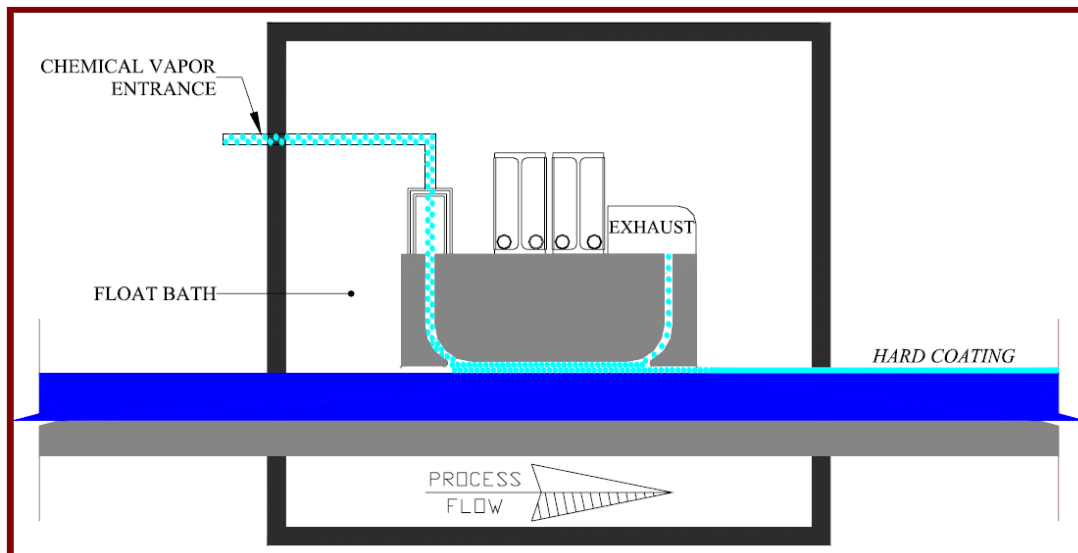
- Χρειάζεται μεγαλύτερο επενδυτικό κεφάλαιο για τη δημιουργία μιας ξεχωριστής γραμμής παραγωγής για τις εναποθέσεις με την τεχνική θρυμματισμού σε σύγκριση με τη χημική τεχνική εναποθέσεων, η οποία μπορεί να ενσωματωθεί στην ήδη υπάρχουσα γραμμή παραγωγής του γυαλιού.
- Η ξεχωριστή γραμμή παραγωγής για την διαδικασία εναπόθεσης αυξάνει τον χρόνο για την ολοκλήρωση του τελικού προϊόντος.
- Λόγω του ότι το τελικό προϊόν έχει «μαλακιά» επίστρωση, είναι επιρρεπές σε γρατζουνιές κατά την διάρκεια των εργασιών τοποθέτησης υαλοπινάκων. Αυτό έχει αντίκτυπο στην

αύξηση του χρόνου εγκατάστασης, λόγω εξειδικευμένων χειρισμών για την αποφυγή τέτοιων σφαλμάτων.

- Επίσης οι «μαλακές» επιστρώσεις αυτές τείνουν να είναι πιο ευαίσθητες στην υγρασία του ατμοσφαιρικού αέρα, περιορίζοντας έτσι την ζωή του επιστρωμένου προϊόντος.
- Δεν μπορούν όλα τα επιστρωμένα γυαλιά με θρυμματισμό να προβούν σε διαδικασίες ενίσχυσης (tempered glasses) και σε αυτά που μπορούν να ενισχυθούν, η ενίσχυση συνήθως γίνεται σε διαφορετικές συνθήκες από τις συνήθεις τεχνικές ενίσχυσης γυαλιών (π.χ. tempering glass για κινητά). Επιπροσθέτως, έχουν παρατηρηθεί αλλοιώσεις στην εμφάνιση μετά από διαδικασίες ανόπτησης και ενίσχυσης των γυαλιών αυτών.
- Πολλοί κατασκευαστές γυαλιών με την τεχνική του θρυμματισμού, έχουν προσθέσει στην γραμμή παραγωγής τους την αφαίρεση της επίστρωσης στις άκρες των γυαλιών, ούτως ώστε να επιτύχουν καλύτερη πρόσφυση των μονωτικών που χρησιμοποιούν στη βιομηχανία μονωτικών παραθύρων. Αυτό αυξάνει το κόστος παραγωγής του τελικού προϊόντος, λόγω του κόστους των παραγωγικών διαδικασιών που απαιτούνται, για να γίνει αυτό, όπως επίσης και ο χρόνος της τελικής διαμόρφωσης του προϊόντος.
- Το τελικό προϊόν έχει αισθητή οπτική διαφοροποίηση ανάμεσα σε διαφορετικές παρτίδες.

3.3.2. Χημική Εναπόθεση ατμών στην βιομηχανία

Οι εναποθέσεις που γίνονται επάνω σε γυαλί στη βιομηχανία, χρησιμοποιώντας τη χημική τεχνική εναπόθεσης ατμών (CVD), υλοποιούνται κατά τη διάρκεια παραγωγής του γυαλιού. Οξειδία των μετάλλων εναποτίθενται επάνω στην επιφάνεια του γυαλιού, όταν το γυαλί είναι σε μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ στερεού και υγρού. Αυτό γίνεται συνήθως στους 600 με 700° C (15). Μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα μεταξύ του ατμού του οξειδίου μετάλλου και της επιφάνειας του γυαλιού, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή της χημικής σύνθεσης της επιφάνειας του γυαλιού, άρα μια «σκληρή» επίστρωση, στην οποία γίνεται ισχυρή προσκόλληση του οξειδίου του μετάλλου στο γυαλί. Μετά τη διαδικασία της χημικής εναπόθεσης, η επίστρωση με το γυαλί μπορούν να χαρακτηριστούν σαν ένα υλικό. Στην εικόνα 12 που ακολουθεί δίνεται μια σχηματική αναπαράσταση της βιομηχανικής διαδικασίας εναπόθεσης με την χρήση αυτής της τεχνικής.



Εικόνα 12: Τυπική διαδικασία επίστρωσης γυαλιού με χημική εναπόθεση ατμών σε βιομηχανική εφαρμογή, λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια της δημιουργίας του γυαλιού (15)

Τα πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας είναι:

- Η Χημική εναπόθεση γίνεται στην ίδια γραμμή παραγωγής, στην οποία παράγεται το γυαλί, με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση του χρόνου παραγωγής του τελικού προϊόντος.
- Λόγω της πολύ καλής προσκόλλησης του υλικού – εναποθέτη με το γυαλί, το τελικό προϊόν είναι λιγότερο επιρρεπές σε γρατζουνιές και έχει μεγαλύτερο χρόνο ζωής σε σύγκριση με αυτό που παράγεται με την τεχνική του θρυμματισμού που αναλύθηκε προηγουμένως. Αυτό σημαίνει ότι δεν χρειάζονται ιδιαίτεροι χειρισμοί κατά τη διαδικασία τοποθέτησης υαλοπινάκων, μειώνοντας έτσι το συνολικό κόστος.
- Οι επιστρώσεις με αυτήν την τεχνική δεν είναι επιρρεπείς στην υγρασία του περιβάλλοντος, η οποία μειώνει τον χρόνο ζωής της επίστρωσης.
- Η διαδικασία της εναπόθεσης λαμβάνει χώρα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης χωρίς να απαιτούνται πολύπλοκα μηχανήματα υψηλού κενού, τα οποία έχουν μεγάλο κόστος αγοράς και συντήρησης και καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες ενέργειας.
- Όλα τα επιστρωμένα γυαλιά με χημική εναπόθεση μπορούν να υποβληθούν σε διαδικασίες ενίσχυσης (π.χ. Tempered glass για κινητά). Επιπροσθέτως, οι διαδικασίες ενίσχυσης είναι ίδιες με αυτές για το απλό γυαλί, ελαχιστοποιώντας το περαιτέρω κόστος.
- Τέλος, δεν έχει παρατηρηθεί οπτική διαφοροποίηση μεταξύ των διαφορετικών παρτίδων προϊόντων.

Παρόλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής, ιδιαίτερα στην παραγωγική διαδικασία, παρατηρήθηκε ότι οι περισσότερες εταιρείες κατασκευής ηλεκτροχρωμικών διατάξεων υλοποιούν τις εναποθέσεις των ηλεκτροχρωμικών υλικών με τη χρήση της φυσικής τεχνικής εναπόθεσης ατμών του θρυμματισμού ή και σε διάφορες παραλλαγές της. Αυτό συμβαίνει κυρίως για τους παρακάτω λόγους (15):

- Οι επιδόσεις των οπτικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος σε ορισμένες περιπτώσεις δεν είναι τόσο καλές σε σύγκριση με τις ιδιότητες των προϊόντων που παράγονται με την τεχνική του θρυμματισμού.
- Λόγω του ότι η παραγωγική διαδικασία γίνεται σε λιγότερο χρόνο από ότι με την τεχνική του θρυμματισμού, οι χημικές αντιδράσεις πρέπει να γίνονται πολύ γρήγορα περιορίζοντας έτσι το πάχος της επίστρωσης.
- Υπάρχει περιορισμένος αριθμός χημικών αντιδράσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν
- Τέλος μέχρι πρόσφατα η χημική τεχνική εναπόθεσης ατμών για βιομηχανική παραγωγή δεν ήταν ευρέως διαδομένη και δεν υπήρχαν εύκολα διαθέσιμα συστήματα.

3.3.3. Επιλογή Τεχνικής Εναποθέσεων

Η απάντηση στο ερώτημα ποια τεχνική είναι καλύτερη εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, όπως προαναφέρθηκε. Στην παρούσα εργασία υλοποιήθηκαν εναποθέσεις με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών σε χαμηλή πίεση. Έχοντας υπόψη ότι οι περισσότερες εμπορικές ηλεκτροχρωμικές διατάξεις έχουν σαν βάση τη φυσική τεχνική εναπόθεσης του θρυμματισμού και των μειονεκτημάτων που προαναφέρθηκαν παραπάνω, αξιολογήθηκε ότι η πιο οικονομική μέθοδος κατασκευής μιας ηλεκτροχρωμικής διάταξης είναι με τη χρήση της χημικής τεχνικής εναπόθεσης ατμών. Τα πλεονεκτήματα που προσφέρει αυτή η τεχνική είναι αρκετά παραπάνω από τα μειονεκτήματα και έχει αρκετά έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον.

4. Χαρακτηρισμός Λεπτών Υμενίων

Για την υλοποίηση της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού. Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων ήταν απαραίτητος για την αξιολόγηση τους, σε σχέση με βασικά χαρακτηριστικά, με στόχο στην συνέχεια να γίνει συσχέτιση τους, με την ηλεκτροχρωμικότητα και να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την συμπεριφορά τους. Παρακάτω ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των μεθόδων και μετρήσεων χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Οι τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν χωρίζονται σε 4 βασικές κατηγορίες οι οποίες είναι:

- Δομική ανάλυση.
- Μορφολογική ανάλυση.
- Ηλεκτροχημική ανάλυση.
- Οπτική ανάλυση.

Υλοποιήθηκε δομική ανάλυση των δειγμάτων, υποβάλλοντάς τα σε μετρήσεις με περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ - XRD (Siemens D5000) και Φασματοσκοπίας Raman (Nicolet Almega XR micro-Raman). Επίσης, τα δείγματα υποβλήθηκαν και σε μορφολογική ανάλυση με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Jeol JSM-7000F SEM). Επιπροσθέτως υλοποιήθηκαν ηλεκτροαναλυτικές μετρήσεις σε όλα τα δείγματα με την χρήση των τεχνικών της κυκλικής βολταμετρίας και της χρονοαμπερομετρίας (Autolab PGSTAT302N), από τις οποίες εξήχθησαν τα αποτελέσματα ρεύματος - τάσης (I-V) και ρεύματος - χρόνου, αντίστοιχα. Τέλος, πραγματοποιήθηκε οπτική ανάλυση των δειγμάτων στην διάφανη και χρωματισμένη κατάσταση υποβάλλοντάς τα σε μετρήσεις διαπερατότητας, με την τεχνική της φασματοσκοπίας διαπερατότητας (Perkin-Elmer Lambda 950 UV spectrophotometer).

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τις παραπάνω τεχνικές αξιοποιήθηκαν περαιτέρω, εφαρμόζοντας διάφορες υπολογιστικές τεχνικές, ούτως ώστε να εξαχθούν επιπλέον χαρακτηριστικά, των δειγμάτων. Στο τέλος του κεφαλαίου αυτού αναλύεται το θεωρητικό τους υπόβαθρο, πολύ χρήσιμο για την ανάλυση των αποτελεσμάτων που ακολουθεί στα επόμενα κεφάλαια.

4.1. Περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ (XRD)

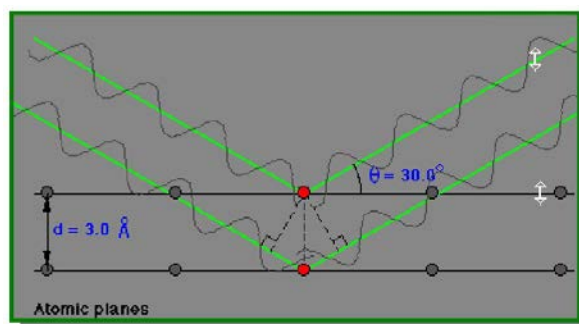
Το περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ (XRD) αποτελεί μια κρυσταλλογραφική μέθοδο δομικής ανάλυσης και χαρακτηρισμού δειγμάτων. Με αυτήν την τεχνική καταγράφεται η μορφολογία μέσω περίθλασης ακτίνων Χ, που περνούν μέσα από το ατομικό πλέγμα του κρυστάλλου ενός υλικού. Περαιτέρω ανάλυση των καταγεγραμμένων αποτελεσμάτων φανερώνουν τη φύση αυτού του πλέγματος. Αυτή η διαδικασία οδηγεί στην κατανόηση του υλικού και της δομής του. Η χωρική κατανομή μέσα στο πλέγμα μπορεί να βρεθεί με τη χρήση του νόμου του Bragg. Τα ηλεκτρόνια που περιβάλλουν τα άτομα είναι αυτά που αλληλεπιδρούν με τα εισερχόμενα φωτόνια των ακτίνων Χ. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται ευρέως στη χημεία και στην επιστήμη των υλικών για τον καθορισμό μιας τεράστιας ποικιλίας υλικών, συμπεριλαμβανομένων ανόργανων ενώσεων, DNA και πρωτεϊνών (16).

Το 1914 ο Bragg ανέπτυξε ένα νόμο, ο οποίος ορίζει την σχέση περίθλασης μεταξύ του μήκους κύματος μιας εισερχόμενης ακτίνας και της απόστασης d ενός κρυσταλλικού πλέγματος (εικόνα 13). Η διαφορά της οπτικής διαδρομής δυο ή περισσότερων ακτίνων Χ ανάμεσα από δυο παράλληλα επίπεδα είναι ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος των ακτίνων και πιο συγκεκριμένα ισχύει η εξίσωση 1:

$$n * \lambda = 2 * d * \sin\theta \quad (1)$$

Όπου:

- n ακέραιος αριθμός
- λ το μήκος κύματος της δέσμης των ακτίνων Χ
- θ η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης της ακτίνας Χ σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα
- d η απόσταση μεταξύ των διαφορετικών ατόμων στο πλέγμα του κρυστάλλου, όπου είναι και το ζητούμενο.

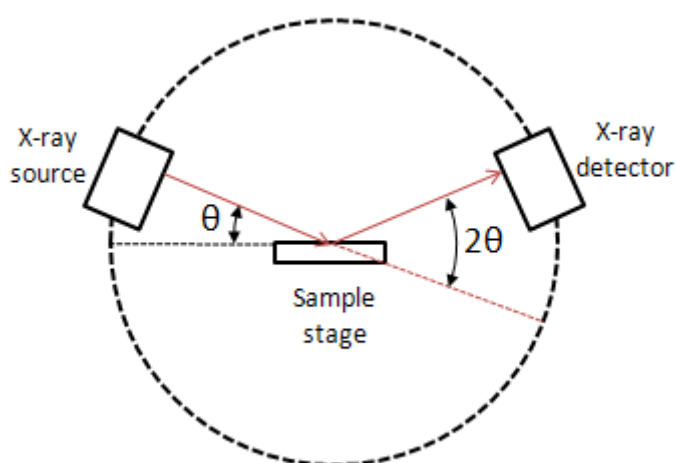


Εικόνα 13: Απεικόνιση του νόμου του Bragg (16)

Ένα τυπικό περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ αποτελείται από τα παρακάτω βασικά μέρη.

- Κάθοδος Λυχνίας ακτίνων Χ (Πηγή)
- Δείγμα
- Γωνιόμετρο δυο κύκλων θ και 2θ με κοινό άξονα περιστροφής
- Μετρητή – ανιχνευτή ακτίνων Χ

Η Εικόνα 14 παρακάτω απεικονίζει μια τυπική διάταξη του περιθλασιόμετρου ακτίνων-Χ, η οποία χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση του υλικού.



Εικόνα 14: Τυπικό περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ σε λειτουργία θ - 2θ (17)

Αρχικά το δείγμα εκτίθεται σε ακτίνες Χ με μια γωνία θ , ενώ ο μετρητής – ανιχνευτής ακτίνων απέναντι από την πηγή διαβάζει την ένταση των προσπιπτώντων ακτίνων σε γωνία 2θ σε σχέση με την διαδρομή των ακτίνων της πηγής, όπως ακριβώς απεικονίζεται στην εικόνα 14. Με την βοήθεια ενός κινητήριου συστήματος η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων της πηγής μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου, ενώ η γωνία του ανιχνευτή παραμένει πάντα 2θ μοίρες σε σχέση με την γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων της πηγής.

Στην συνέχεια εξάγεται το μετρούμενο διάγραμμα εντάσεων ακτίνων Χ από το δείγμα και μετρούνται οι γωνίες, στις οποίες εμφανίσθηκαν τα μέγιστα. Με τη βοήθεια της εξίσωσης 1, υπολογίζονται οι αποστάσεις d , μεταξύ των επιπέδων των μέγιστων εντάσεων που εμφανίσθηκαν στο διάγραμμα. Συνήθως οι γωνίες δίνονται σε 2θ , ενώ η εξίσωση 1 απαιτεί την γωνία θ . Τέλος,

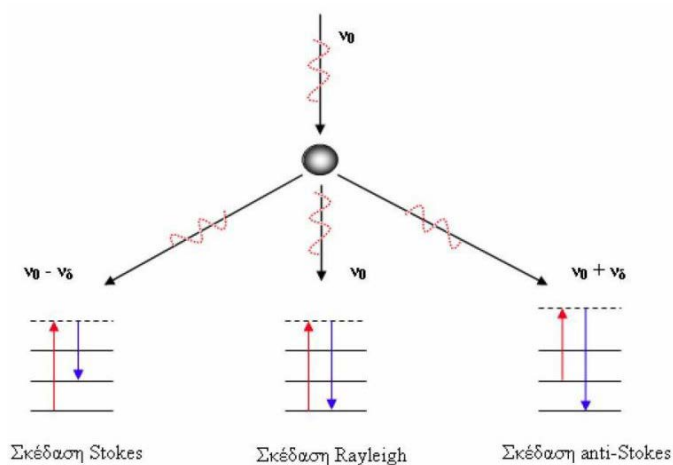
υπάρχει η δυνατότητα σύγκρισης των γωνιών, που βρίσκονται οι μεγαλύτερες εντάσεις, με την διεθνή τράπεζα δεδομένων JCPDS (18) και γίνεται η ταυτοποίηση του υλικού.

4.2. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί και αυτή μια μέθοδο δομικής ανάλυσης των δειγμάτων, όπως και το XRD. Τα δεδομένα από ένα φάσμα συνήθως αναπαριστούνται από ένα φάσμα εντάσεων ακτινοβολίας σε συνάρτηση της συχνότητας ή του μήκους κύματος. Το φαινόμενο Raman παρατηρήθηκε πρώτη φορά από τον Ινδό φυσικό, από τον οποίο πήρε και την ονομασία του.

Όταν μια μονοχρωματική ακτινοβολία συχνότητας ν_0 (π.χ. δέσμη λέιζερ) περάσει μέσα από ένα υλικό, το οποίο δεν έχει καθόλου απορροφητικές ιδιότητες, η περισσότερη ακτινοβολία διέρχεται από αυτό χωρίς καμία μεταβολή και κάποιο πολύ μικρό μέρος της ακτινοβολίας αυτής σκεδάζεται. Αναλύοντας με ένα φασματογράφο το συνολικό φάσμα που διαπερνά το μη απορροφητικό υλικό, παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας εντοπίζεται στην συχνότητα ν_0 , η οποία είναι η ίδια με τη συχνότητα της αρχικής μονοχρωματικής ακτινοβολίας, αλλά υπάρχει και ένα μικρό μέρος της αρχικής ακτινοβολίας, το οποίο έχει υποστεί σκέδαση και βρίσκεται στην συχνότητα $\nu_r = \nu_0 \pm \nu_s$. Η σκεδάζουσα ακτινοβολία σε διαφορετική συχνότητα από την εισερχόμενη, αποκαλείται σκέδαση Raman.

Στην φασματοσκοπία Raman, ακτινοβολώντας το δείγμα με πηγή φωτός σταθερού μήκους κύματος, παράγεται ένα φάσμα, το οποίο απεικονίζει τις εντάσεις της ακτινοβολίας εξόδου για την συγκεκριμένη συχνότητα. Αυτό το φάσμα απεικονίζει τις δονήσεις στα μόρια του μετρούμενου υλικού, λόγω απορρόφησης της ακτινοβολίας εισόδου, διεγείροντας τα σε μεγαλύτερη ενεργειακή κατάσταση.



Εικόνα 15: Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου Raman (19)

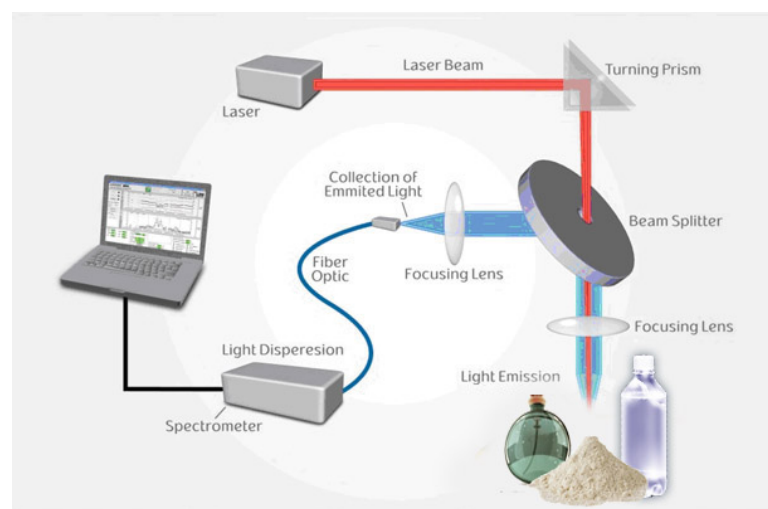
Πιο συγκεκριμένα, όταν η δέσμη λέιζερ χτυπάει ένα υλικό, αυτό διεγείρεται και αναγκάζονται τα μόρια του σε δόνηση και σε κίνηση. Αυτές είναι οι δονήσεις και κινήσεις που μετρούνται με την φασματοσκοπία Raman (19) και υπάρχουν τρία διαφορετικά πιθανά είδη σκέδασης που μπορούν να παρατηρηθούν. Η σκέδαση Raylight, Stokes και Anti-Stokes απεικονίζονται στην εικόνα 15.

Στην αρχική κατάσταση ενός υλικού, τα άτομα βρίσκονται σε μια συγκεκριμένη ενεργειακή στάθμη. Όταν το υλικό αυτό ακτινοβοληθεί με μια δέσμη λέιζερ συχνότητας ν_0 , τα άτομα του διεγείρονται απορροφώντας ενέργεια και ανεβαίνουν σε μια υψηλότερη ενεργειακή στάθμη.

- Όταν τα άτομα επιστέψουν στην αρχική τους κατάσταση απελευθερώνουν ενέργεια στην ίδια συχνότητα ν_0 . Σε αυτήν την περίπτωση έχουμε την σκέδαση Raylight.
- Όταν τα άτομα επιστρέψουν σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη από την αρχική, έχουμε απελευθέρωση ενέργειας με συχνότητα ν_s η οποία είναι μειωμένη κατά ν_δ και άρα $\nu_s = \nu_0 - \nu_\delta$. Σε αυτήν την περίπτωση έχουμε την σκέδαση Stokes.
- Όταν τα άτομα βρίσκονται ήδη σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη από την αρχική και διεγερθούν πάλι, μετά την διέγερση τείνουν να επιστέψουν στην αρχική τους κατάσταση απελευθερώνοντας ενέργεια με συχνότητα ν_{as} η οποία είναι αυξημένη κατά ν_δ και άρα $\nu_{as} = \nu_0 + \nu_\delta$. Σε αυτήν την περίπτωση έχουμε την σκέδαση Anti-Stokes.

Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman (εικόνα 16) αποτελείται κυρίως από:

- Πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας (π.χ Δέσμη λέιζερ)
- Οπτικές διατάξεις που μεταφέρουν την ακτινοβολία στο δείγμα
- Σύστημα φίλτρων και μονοχρωμάτων για την απομόνωση συγκεκριμένων συχνοτήτων.
- Καταγραφέας Φασματογράφος



Εικόνα 16: Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman (20)

Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να βρεθούν οι παρακάτω δομικές ιδιότητες του εξεταζόμενου δείγματος.

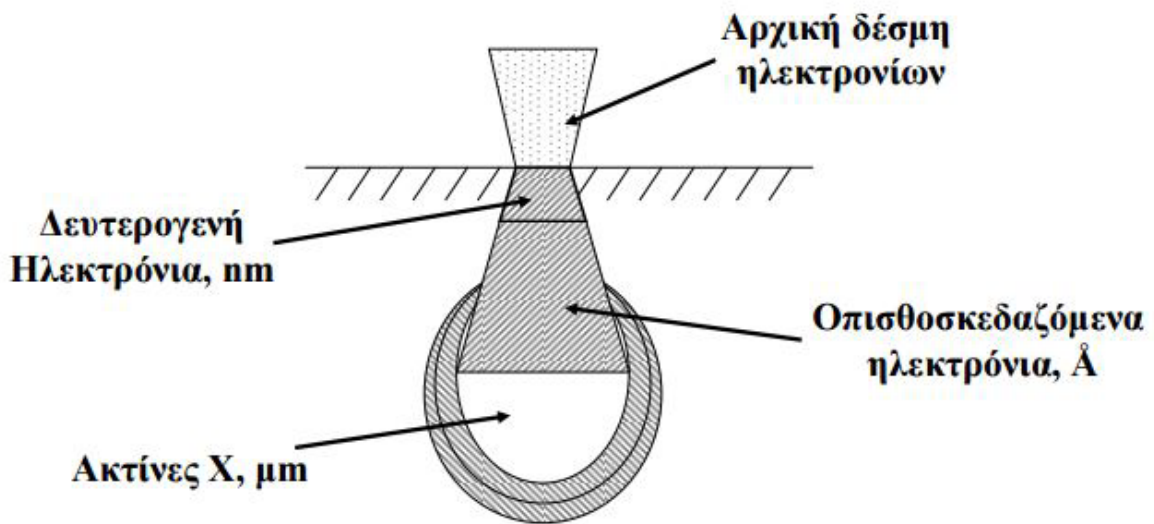
- *Συχνότητες Δόνησης*, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των χημικών δεσμών ή των ομάδων δεσμών των μορίων του δείγματος.
- *Μετατόπιση συχνοτήτων δόνησης*, οι οποίες είναι ευαίσθητες στο τοπικό περιβάλλον ενός μορίου, όπως η κρυσταλλική του φάση και ο βαθμός κρυσταλλικότητας.
- *Η σχετική ένταση* εντός ενός φάσματος ποσοτικοποιεί την κατευθυντικότητα ενός δεσμού λαμβάνοντας υπόψη την πολικότητα του λείζερ.
- *Συγκέντρωση* ουσιών μέσα στο δείγμα.

Ένα φάσμα Raman απεικονίζει ένα αποτύπωμα, που αντιπροσωπεύει ένα σύνολο χημικών δεσμών μέσα στο υλικό του δείγματος.

4.3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι ένας από τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων, το οποίο έχει την δυνατότητα να παράγει εικόνες των δειγμάτων, σαρώνοντας την επιφάνεια με μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Το όργανο λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος, παράγοντας διάφορες ακτινοβολίες, που εμπεριέχουν πληροφορίες για την μορφολογία της επιφάνεια του δείγματος αλλά και για την σύσταση της. Η δέσμη ηλεκτρονίων συνήθως σαρώνει την επιφάνεια σε μορφή πλέγματος, και η θέση της δέσμης συνδυάζεται με τις πληροφορίες από τις ακτινοβολίες που ανιχνεύονται για να δημιουργηθεί η εικόνα. Η σάρωση των δειγμάτων συνήθως λαμβάνει χώρα σε συνθήκες υψηλού κενού, διαθέτοντας διατάξεις για την κατάλληλη ρύθμιση θερμοκρασιών εντός του θαλάμου, στον οποίο γίνονται οι μετρήσεις. Η θερμοκρασίες στον δειγματοφορέα φτάνουν έως τους 110° C.

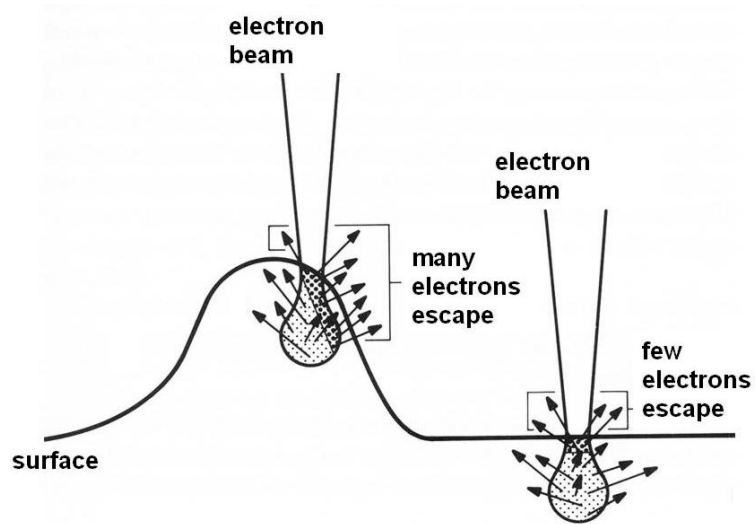
Η βασική αρχή λειτουργίας του περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή του δείγματος που ακτινοβολείται αρχίζει να εκπέμπει δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X (εικόνα 17). Η ένταση των ηλεκτρονίων αυτών έχει άμεση σχέση με τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του δείγματος.



Εικόνα 17: Αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων – επιφάνειας δείγματος και περιοχές ανίχνευσης εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων. (21)

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια εκπέμπονται από το δείγμα λόγω της πρόσπτωσης, της ηλεκτρονικής δέσμης ηλεκτρονίων, ενώ τα οπισθοσκεδαζόμενα σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνίες σκέδασης μεταξύ 90° και 180° . Η εικόνα της μορφολογίας του δείγματος δημιουργείται από την ανίχνευση κυρίως των δευτερογενών αλλά και των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από τα διεγερμένα άτομα, λόγω της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν μικρή κινητική ενέργεια ($10\text{--}50\text{eV}$) και προέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από το εσωτερικό του στερεού και παρέχουν πληροφορίες για το ανάγλυφο αλλά και σχετική σύσταση του δείγματος, καθώς τα βαρύτερα άτομα προκαλούν εντονότερη ανάκλαση της δέσμης των ηλεκτρονίων και εμφανίζονται πιο φωτεινά στην εικόνα που δημιουργείται.

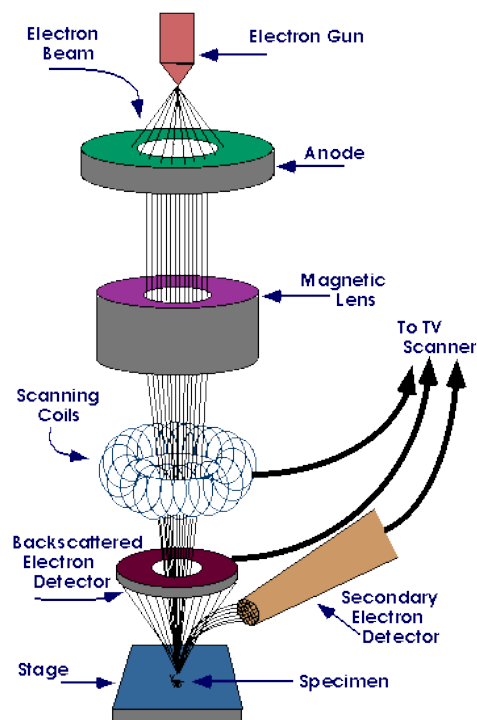
Η μορφολογία της εξεταζόμενης επιφάνειας διαμορφώνει τον αριθμό των ανιχνεύσιμων δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως απεικονίζεται και στην εικόνα 18. Έτσι κατά αυτόν τον τρόπο μπορεί να δημιουργηθεί η εικόνα του μεγεθυμένου δείγματος, πετυχαίνοντας ανάλυση καλύτερη και από 1nm (21). Για τη λειτουργία αυτού του οργάνου είναι απαραίτητη συνθήκη να δημιουργείται ικανοποιητικό "κενό" με διαρκή άντληση του αέρα μετά την εισαγωγή του προς εξέταση δείγματος στο μικροσκόπιο.



Εικόνα 18: Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων αναλόγως της επιφανειακής μορφολογίας του δείγματος. (22)

Μια τυπική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης αποτελείται από τα παρακάτω χαρακτηριστικά και βρίσκεται σε συνθήκες κενού (10^{-7} mbar):

- Εκτοξευτής ηλεκτρονίων
- Σύστημα ελέγχου του ανοίγματος της δέσμης ηλεκτρονίων
- Πηνίο ελέγχου Μαγνητικής σάρωσης
- Ανιχνευτές δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων



Εικόνα 19: Κύρια Χαρακτηριστικά ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM (23)

Στον εκτοξευτή ηλεκτρονίων δημιουργείται η δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία μετέπειτα ελέγχεται ως προς το άνοιγμα της με ένα σύστημα από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς οι οποίοι εστιάζουν τη δέσμη σε ένα πάρα πολύ μικρό σημείο, με όσο το δυνατό μεγάλη πυκνότητα ηλεκτρονίων. Μετέπειτα με ένα πηνίο ελέγχου μαγνητικής σάρωσης ελέγχεται η θέση της δέσμης επάνω στο δείγμα και τέλος, οι ανιχνευτές ηλεκτρονίων συγκεντρώνουν τις μετρούμενες τιμές σε μια κεντρική μονάδα, η οποία μετά από επεξεργασία δημιουργεί την εικόνα μεγέθυνσης του δείγματος.

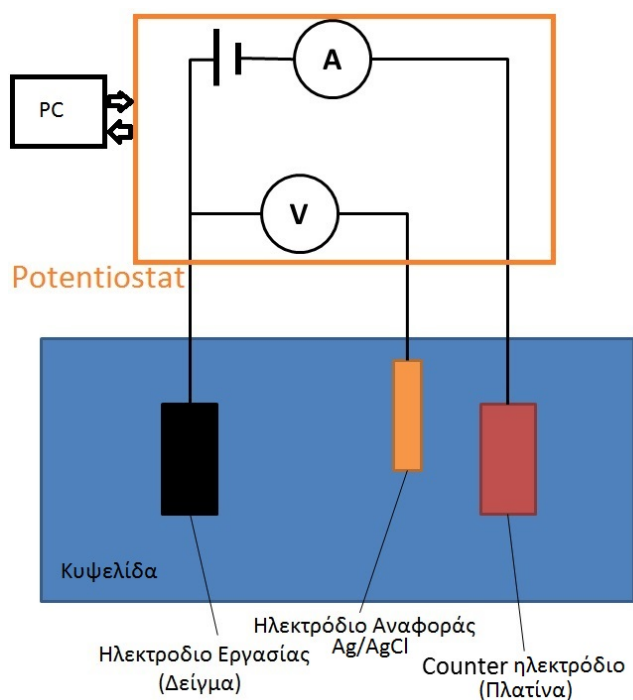
4.4. Ηλεκτροχημικές Τεχνικές

Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές αναλύσεως ή ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές, ουσιαστικά αποτελούν εφαρμογή της ηλεκτροχημείας. Καθεμία από αυτές τις τεχνικές βασίζεται σε ένα ιδιαίτερο φαινόμενο, που πραγματοποιείται σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο. Το πειραματικό ηλεκτροχημικό σύστημα αποτελείται από τον ηλεκτρολύτη, που άγει το ρεύμα, τα ηλεκτρόδια και από το κύκλωμα μέτρησης, που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή και μέτρηση ηλεκτρικών σημάτων. Στα ηλεκτροχημικά περάματα μετρούνται διάφορα ηλεκτρικά μεγέθη, όπως π.χ. ένταση ρεύματος, δυναμικό, αντίσταση (αγωγιμότητα), μόνα ή σε συνδυασμούς και με βάση τις μετρούμενες τιμές επιτελείται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των εξεταζόμενων δειγμάτων (24).

Γενικό χαρακτηριστικό των ηλεκτροχημικών τεχνικών αναλύσεως είναι το ότι η αναλυτική πληροφορία προκύπτει με παρατήρηση της αλληλεπίδρασης ενός ηλεκτροδίου με το διάλυμα που περιέχει το προσδιοριστέο συστατικό. Οι πιο συνηθισμένες αναλυτικές πληροφορίες είναι, το δυναμικό Ηλεκτροδίου ή Κυψέλης (V), το ρεύμα (I), ο χρόνος (t) και η συγκέντρωση ηλεκτροενεργής ουσίας του ηλεκτρολύτη (C). Στην πειραματική διαδικασία, τα μεγέθη δυναμικό, ρεύμα, χρόνος και συγκέντρωση, μπορούν είτε να μεταβάλλονται όλα είτε κάποια να παραμένουν σταθερά. Ανάλογα με το ποια μεγέθη είναι μετρούμενα και ποια υπόκεινται σε έλεγχο κατά την διάρκεια της μέτρησης, ορίζονται οι διαφορετικές ηλεκτροχημικές τεχνικές όπως είναι η χρονοαμπερομετρία και η κυκλική βολταμμετρία που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

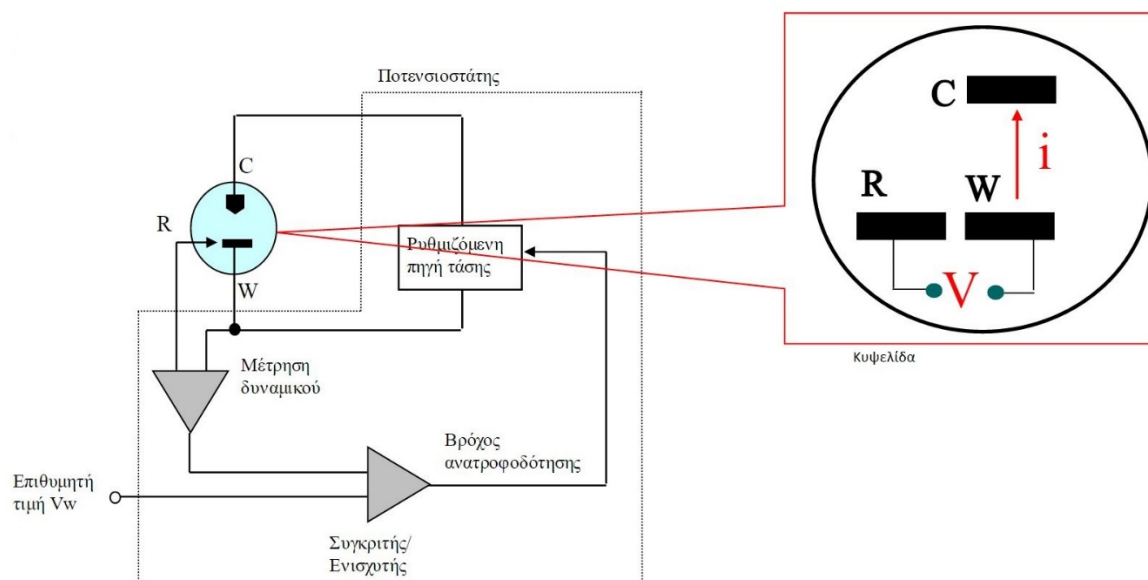
4.4.1. Κυκλική Βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία έχει σαν μετρούμενη παράμετρο το ρεύμα, καθώς η τάση μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε ηλεκτροχημική κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων σε συνδυασμό με ένα ποτενσιοστάτη. Η ηλεκτροχημική κυψελίδα περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο εργασίας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Ag/AgCl), το counter ηλεκτρόδιο και το διάλυμα του ηλεκτρολύτη, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 20.



Εικόνα 20: Βασικό στήσιμο διάταξης κυκλικής βολταμετρίας. (25)

Ο ποτενσιοστάτης ελέγχεται από λογισμικό εγκατεστημένο σε ένα υπολογιστή. Η καταγραφή των δεδομένων γίνεται στον υπολογιστή αφού πρώτα τα έχει επεξεργαστεί ο ποτενσιοστάτης. Η συσκευή, διαθέτει μικροελεγκτή και μια σειρά από ολοκληρωμένα κυκλώματα όπως απεικονίζεται στην εικόνα 21. Η συσκευή είναι προγραμματιζόμενη μέσω ενός λογισμικού στο οποίο ο χρήστης δηλώνει την επιθυμητή τάση του ηλεκτροδίου εργασίας και μέσω ενός βρόγχου ανατροφοδότησης ρυθμίζεται η εφαρμοζόμενη τάση στο δείγμα.



Εικόνα 21: Αρχή λειτουργίας ποτενσιοστάτη, όπου R – Ηλεκτρόδιο Αναφοράς, W – Ηλεκτρόδιο Εργασίας και C – Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Counter)

Πρακτικά το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει μια γνωστή τάση και χρησιμοποιείται σαν αναφορά στον έλεγχο και μέτρηση της τάσης του ηλεκτροδίου εργασίας, στο οποίο έχει τοποθετηθεί το δείγμα. Επίσης τοποθετείται κοντά στο ηλεκτρόδιο εργασίας για να μικρύνει η αντίσταση του διαλύματος μεταξύ τους. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν διαρρέεται από ρεύμα σε καμία περίπτωση.

Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter ή auxiliary) χρησιμοποιείται για την εφαρμογή του ρεύματος που απαιτείται για την εξισορρόπηση του ρεύματος που μετριέται στο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Έχει μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με το ηλεκτρόδιο εργασίας και το ρεύμα διέρχεται σχεδόν κατά αποκλειστικότητα μέσα από αυτό. Το ρεύμα που διέρχεται από το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι πάρα πολύ μικρό (24).

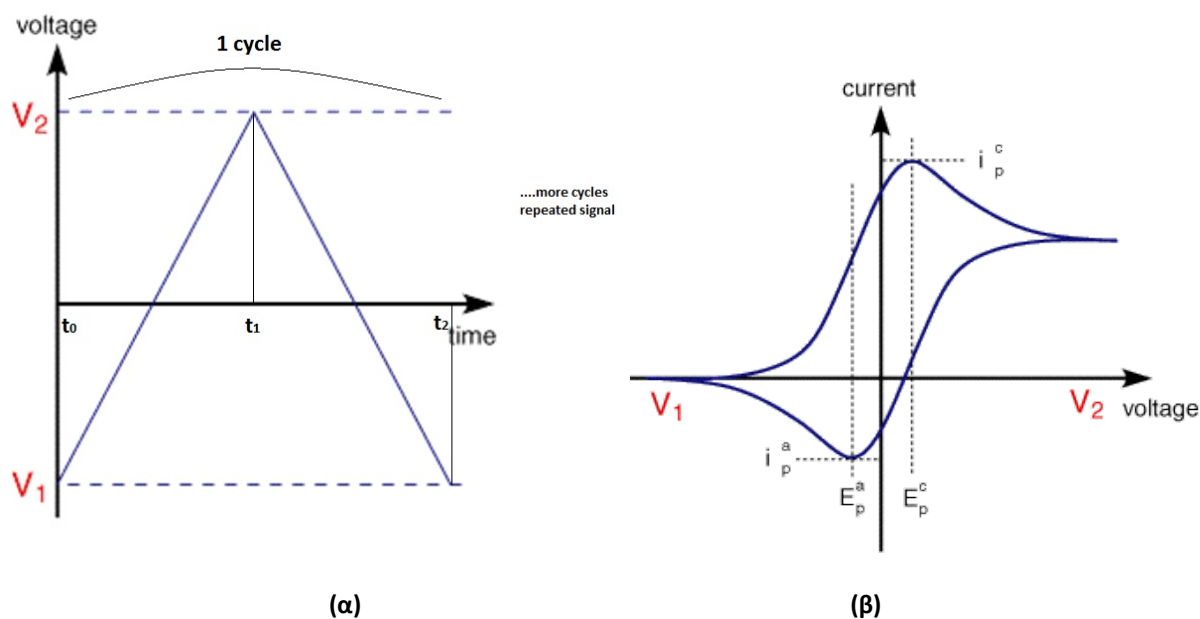
Ο ηλεκτρολύτης είναι διάλυμα σε πολικό διαλύτη μιας τουλάχιστον ιοντικής ενώσεως, όπως για παράδειγμα LiCl_4 , υψηλής αγωγιμότητας. Η παρουσία διαλύτη είναι απαραίτητη για την ύπαρξη ιοντικής αγωγιμότητας (24). Στην κυκλική βολταμετρία, τα τρία ηλεκτρόδια είναι απαραίτητα για την ολοκλήρωση του ηλεκτρικού κυκλώματος και τη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας του ηλεκτρολύτη. Στην παρούσα εργασία το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι ηλεκτρόδιο αργύρου (Ag) /χλωριούχου αργύρου (AgCl) και αποτελείται από σύρμα ή έλασμα αργύρου, ηλεκτρολυτικά επικαλυμμένου με χλωριούχο άργυρο, που είναι βυθισμένο σε διάλυμα KCl, σε συγκέντρωση 0.5M, κορεσμένο με AgCl.

Στην κυκλική βολταμετρία, η τάση μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο με περιοδική αλλαγή κατεύθυνσης που υλοποιείται με την εφαρμογή ενός τριγωνικού παλμού τάσης όπως απεικονίζεται στην εικόνα 22. Αυτός ο παλμός τάσης αποτελεί ένα ολοκληρωμένο κύκλο. Ο ρυθμός μεταβολής της τάσης στο χρόνο, κατά την διάρκεια ενός κύκλου ονομάζεται ρυθμός σάρωσης και μετρείται σε volt ανά δευτερόλεπτο (V/s). Και τα δυο αυτά δεδομένα απεικονίζονται σε γράφημα ρεύματος (I) και τάσης (V) από το λογισμικό που ελέγχει τον ποτενσιοστάτη (εικ.22-β).

Το γράφημα της εικόνας 22-α δείχνει τον τριγωνικό παλμό τάσης (ή δυναμικού) που εφαρμόζεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Στην χρονική περίοδο t_0 έως t_1 , το ηλεκτροενεργό συστατικό αρχίζει να ανάγεται. Σε αυτήν την χρονική περίοδο το δυναμικό μεταβάλλεται αρνητικά δημιουργώντας αναγωγή. Το ρεύμα που μετρείται σε αυτήν την χρονική περίοδο λέγεται καθοδικό ρεύμα (i_{pc}). Το δυναμικό που εφαρμόζεται στον χρόνο t_1 , το οποίο αποτελεί και το μέγιστο, ονομάζεται μέγιστο καθοδικό δυναμικό (E_{pc}). Το μέγιστο καθοδικό δυναμικό (E_{pc}) εμφανίζεται όταν όλο το υπόστρωμα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας έχει υποστεί αναγωγή.

Μετά την εμφάνιση του μέγιστου καθοδικού δυναμικού, που συμβαίνει στον χρόνο t_1 , η φορά της μεταβολής του δυναμικού γίνεται θετική προκαλώντας οξείδωση. Αυτό συμβαίνει στην χρονική περίοδο t_1 έως t_2 , στην οποία λαμβάνει χώρα η οξείδωση του δείγματος. Το ρεύμα που μετρείται σε αυτήν την χρονική περίοδο λέγεται ανοδικό ρεύμα (i_{pa}). Στον χρόνο t_2 , παρατηρείται το μέγιστο ανοδικό δυναμικό E_{pa} , το οποίο εμφανίζεται όταν όλο το υπόστρωμα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας έχει υποστεί οξείδωση. Η διαδικασία αυτή αποτελεί ένα πλήρη κύκλο αναγωγής και οξείδωσης και περιγράφεται στην εικόνα 22-β. Συνήθως επαναλαμβάνεται για πολλούς διαδοχικούς κύκλους ούτως ώστε να μπορούν να μελετηθούν τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του δείγματος.

Επειδή η ταχύτητα σάρωσης της τάσης είναι σταθερή, είναι φανερό ότι η ένταση του ρεύματος, που διέρχεται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, είναι συνάρτηση της ταχύτητας της μεταβολής ή του χρόνου. Πρακτικά η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού μπορεί να πάρει τιμές από μερικά mV/s ως και 10^6 V/s, ανάλογα με τις δυνατότητες του ποτενσιοστάτη (26).



Εικόνα 22: Κυκλική Βολταμετρία: **(α)** Τριγωνικός παλμός τάσης μεταβαλλόμενος γραμμικά με το χρόνο ενός πλήρους κύκλου. **(β)** Τυπική I-V καμπύλη αναστρέψιμου ηλεκτροχημικού συστήματος (27)

Οι I-V καμπύλες ρεύματος-τάσης (εικ.22-β) των πειραμάτων κυκλικής βολταμετρίας ονομάζονται και κυκλικά βολταμμογραφήματα και παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά μέγιστα, που προαναφέρθηκαν. Οι μορφολογικές μεταβολές που παρατηρούνται στα γραφήματα αυτά αποτελούν σημαντική πληροφορία για το μηχανισμό διεξαγωγής της εξεταζόμενης ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Η μορφή του βολταμμογραφήματος επηρεάζεται γενικά από τον τρόπο και την ταχύτητα μεταφοράς ιόντων από και προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας και από την ταχύτητα μεταφοράς του φορτίου κατά την διεξαγωγή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Πρακτικά από την μορφή του βολταμμογραφήματος μπορεί να ελεγχθεί αν η χημική αντίδραση στο δείγμα είναι αντιστρεπτή ή όχι.

4.4.2. Χρονοαμπερομετρία

Η χρονοαμπερομετρία είναι μια τεχνική που αφορά την συνεχή μέτρηση του ρεύματος μετά από παλμικά βήματα δυναμικού. Η μέτρηση ρεύματος, με αυτήν την τεχνική γίνεται υπό σταθερό εφαρμοζόμενο δυναμικό. Η διάταξη μέτρησης του ρεύματος ως προς το χρόνο, είναι η ίδια που αναλύθηκε στην παράγραφο 4.4.1, μέσα σε μια κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων (εικ. 20) συνδεδεμένη με ένα ποτενσιοστάτη. Με την χρήση αυτής της τεχνικής, μετριέται η χρονική απόκριση της μεταβολής του ηλεκτρικού ρεύματος.

Στην τεχνική, αυτή το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας δίνεται με ένα βήμα τάσης, προκαλώντας μεταβολή στην συγκέντρωση χημικών ουσιών, η οποία συνεπάγεται με μεταβολή στο ρεύμα και μετρείται σε συνάρτηση με το χρόνο. Σύμφωνα με το νόμο του Faraday το φορτίο είναι ανάλογο με την ποσότητα των χημικών ουσιών που κερδίζουν (οξειδώνονται) ή χάνουν (ανάγονται) ηλεκτρόνια (28).

$$Q = nFe \quad (2)$$

Όπου:

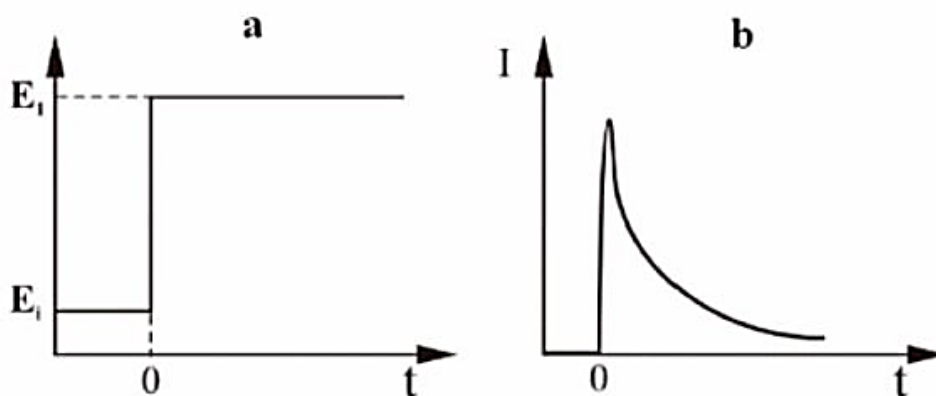
- Q: το συνολικό φορτίο που δημιουργήθηκε (Coulombs)
- n: Αριθμός των ιόντων της ουσίας που υφίσταται οξείδωση ή αναγωγή (moles)
- F = 96,487(C/mol) - σταθερά Faraday
- e: Αριθμός ηλεκτρονίων ανά μόριο που χάθηκε ή κερδήθηκε

Το ρεύμα (σε A) είναι η μεταβολή του φορτίου σε συνάρτηση με το χρόνο.

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (3)$$

Άρα η μελέτη της απόκρισης ρεύματος – χρόνου, δίνει πληροφορίες για τις αλλαγές των συγκεντρώσεων του ουσιών εντός του δείγματος.

Στην αρχή της διαδικασίας της μέτρησης, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας έχει τάση E_i (εικ. 23-a). Στην χρονική στιγμή $t=0$ το δυναμικό αυξάνει ακαριαία στην τιμή E_1 (εφαρμόζεται βήμα τάσης). Το ρεύμα που προκύπτει από αυτήν την μεταβατική κατάσταση μεταβολής τάσης απεικονίζεται στο γράφημα της εικόνας 23-b.



Εικόνα 23: Μέτρηση χρονοαμπερομετρίας **(a)** Βήμα εφαρμοζόμενου δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας, **(b)** Απόκριση ρεύματος λόγω της μεταβολής του δυναμικού. (29)

Το ρεύμα προκύπτει από την κίνηση φορτισμένων θετικά ιόντων μέσα και έξω από το κρυσταλλικό πλέγμα της επιφάνειας του δείγματος. Στην κατάσταση ισορροπίας, όταν δηλαδή εφαρμόζεται δυναμικό E_i , δεν προκύπτει καμία κίνηση ιόντων άρα δεν υπάρχει και ρεύμα.

Για τον προσδιορισμό του ρεύματος, που προκύπτει από την διάχυση ιόντων στο εξεταζόμενο δείγμα, σε οποιοδήποτε χρονική στιγμή για ένα επίπεδο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται η εξίσωση του Cottrell. (30)

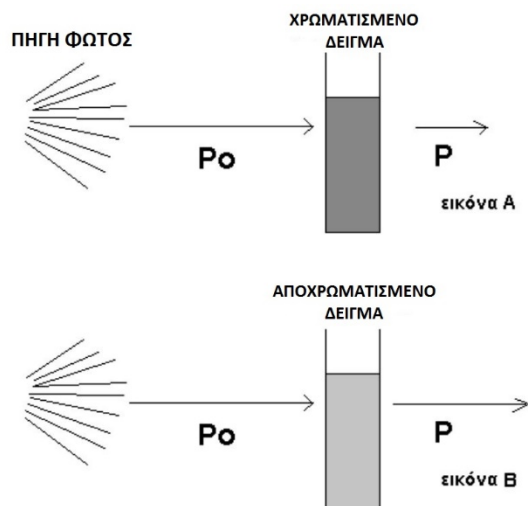
$$i = \frac{nFC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (4)$$

Οπου:

- n : αριθμός ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην οξειδοαναγωγική διαδικασία (moles)
- $F = 96,487(\text{C/mol})$ - σταθερά Faraday
- D : συντελεστής διάχυσης ηλεκτροενεργών ουσιών (cm^2/s)
- A : επιφάνεια ηλεκτροδίου (cm^2)
- C : Συγκέντρωση ηλεκτροενεργών ουσιών (mol/cm^3)

4.5. Φασματοσκοπία Διαπερατότητας

Οι μετρήσεις διαπερατότητας των δειγμάτων υλοποιήθηκαν με την χρήση φασματοφωτόμετρου, το οποίο έχει την δυνατότητα να μετρά την ένταση μιας επιλεγμένης συχνότητας ακτινοβολίας. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται για την μέτρηση της αλλαγής του χρωματισμού μιας ηλεκτροχρωμικής επιφάνειας. Για να επιτευχθεί αυτό, το όργανο αξιοποιεί μία από τις βασικές ιδιότητες του φωτός. Αυτή είναι η απορρόφηση τμήματος του φωτός όταν αυτό διέρχεται μέσα από ένα δείγμα. Το φως παράγεται από μια πηγή με συγκεκριμένα μήκη κύματος εκπομπής και κατευθύνεται με μια συγκεκριμένη ισχύ P_0 προς το δείγμα, που περιέχει μια ορισμένη συγκέντρωση C . Το χρωματισμένο δείγμα απορροφάει τμήμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και έτσι η ακτινοβολία που απομακρύνεται από αυτό έχει ισχύ μικρότερη από την αρχική P_0 ($P < P_0$).



Εικόνα 24: διαφορά στην απορρόφηση του φωτός μεταξύ χρωματισμένου και αποχρωματισμένου δείγματος

Η απορρόφηση (A) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης C του φορτισμένου ηλεκτροχρωμικού υλικού. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση τόσο περισσότερη ακτινοβολία απορροφάται, που συνεπάγεται με μικρότερη ισχύ P όπως απεικονίζεται στην εικόνα 24 (A & B). Αυτό συνεπάγεται με το γεγονός ότι η ποσότητα των φωτονίων που θα περάσουν μέσα από το δείγμα είναι ανάλογη του μήκους της διαδρομής που θα διανύσουν μέσα από αυτό και της συγκέντρωσης της ηλεκτροχρωμικής δομής του δείγματος. Λόγω του ότι η ένταση του φωτός μπορεί να μετρηθεί μετά το δείγμα μπορεί να συσχετισθεί με την διαπερατότητα (T – Transmittance). Η διαπερατότητα είναι ένα το κομμάτι του φωτός, το οποίο περνάει μέσα από το δείγμα και μπορεί να υπολογισθεί με την εξίσωση 5:

$$\text{Transmittance (T)} = \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

Όπου I_0 η ένταση του φωτός πριν το δείγμα και I η ένταση μετά το δείγμα, στις ισχύς P_0 και P αντίστοιχα.

Η απορροφητικότητα ουσιαστικά είναι το πλήθος των φωτονίων που απορροφούνται από το δείγμα. Η διαπερατότητα συσχετίζεται με την απορροφητικότητα (Absorbance) με την ακόλουθη σχέση (Lambert-Beer):

$$\text{Absorbance (A)} = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (6)$$

Στην πράξη, το φως που χρησιμοποιείται στο φασματοφωτόμετρο επιλέγεται να είναι συγκεκριμένου μήκους κύματος ή να βρίσκεται εντός ενός συγκεκριμένου εύρους. Πιο συγκεκριμένα το φάσμα του φωτός που αξιοποιείται στις μετρήσεις βρίσκεται σε τρεις περιοχές:

- Στην υπεριώδη περιοχή (ultraviolet ή U.V) που είναι αόρατη στο μάτι, με μήκος κύματος από 175 έως 380 nm.
- Στην ορατή περιοχή (Visible ή Vis), με μήκος κύματος ακτινοβολίας από 380 έως 780 nm.
- Στην υπέρυθρη περιοχή (Infrared ή I.R.) που είναι αόρατη στο μάτι, με μήκος κύματος από 780 nm έως 3300nm.

Η απορρόφηση του φωτός (A) και η συγκέντρωση της ουσίας (C) συνδέονται με τον νόμο των Lambert-Beer στην εξίσωση 7 που ακολουθεί (31).

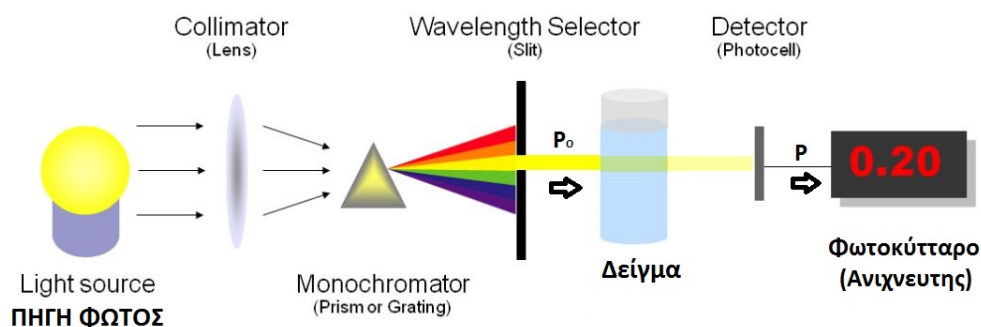
$$A = \varepsilon * b * C \quad (7)$$

Όπου:

- C : η συγκέντρωση της ουσίας στο δείγμα σε g/lit
- b : το μήκος διανυθείσας διαδρομής μέσα στο δείγμα (cm)
- ε : σταθερά αναλογίας (απορροφητικότητα)

Η σταθερά αναλογίας (ε), δίνεται σαν σταθερή τιμή για κάθε συγκεκριμένη ουσία, αλλά επηρεάζεται από το μήκος κύματος και την θερμοκρασία. Λόγω του ότι η απορρόφηση του φωτός (A) δεν έχει μονάδα μέτρησης, οι μονάδες μέτρησης του ε θα πρέπει να αναιρούνται με τις μονάδες μέτρησης της συγκέντρωσης και του μήκους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το ε να μετριέται σε $\text{lit/mol} * \text{cm}$. Τα μεγέθη b και ε σε κάθε μέτρηση, συγκεκριμένου μήκους κύματος, είναι σταθερά με αποτέλεσμα η απορρόφηση A να είναι ανάλογη της συγκέντρωσης C .

Τα βασικά μέρη ενός φασματοφωτόμετρου, όπως απεικονίζεται και στην εικόνα 25, είναι:



Εικόνα 25: Βασική δομή φασματοφωτόμετρου. (31)

- **Πηγή φωτός:** Συνήθως χρησιμοποιούνται διάφορες λυχνίες ή και συνδυασμός τους για να επιτευχθεί μεγαλύτερο εύρος μήκους κύματος (προσπίπτουσα ακτινοβολία P_0).
- **Μονοχρωμάτορας:** μια συσκευή που επιτυγχάνει να απομονώνει συγκεκριμένα μήκη κύματος που ακτινοβολούνται κάθε φορά.
- **Κυψελίδα:** χώρος όπου τοποθετείται το εξεταζόμενο δείγμα
- **Φωτοκύτταρο (ανιχνευτής φωτός):** Όργανο ανίχνευσης ακτινοβολίας που διέρχεται μέσα από το εξεταζόμενο δείγμα. (Ακτινοβολία P)

Η διαδικασία της μέτρησης ενός δείγματος απαιτεί τον αρχικό μηδενισμό του οργάνου μετρώντας αέρα. Στην συνέχεια μετριέται το δείγμα στην αποχρωματισμένη του κατάσταση και τέλος μετριέται το δείγμα στην χρωματισμένη κατάσταση. Ο αρχικός μηδενισμός καθορίζει το 100% της διαπερατότητας και ουσιαστικά ορίζεται σαν σημείο αναφοράς για τις μετρήσεις που ακολουθούν. Έπειτα καθορίζεται το ποσοστό της διαπερατότητας που έχει το δείγμα στην αποχρωματισμένη κατάσταση και έπειτα στην χρωματισμένη.

4.6. Διαδικασία υπολογισμού χαρακτηριστικών επιστρώσεων

Βάση των μετρήσεων που έγιναν και των αποτελεσμάτων τους, υλοποιήθηκε μια σειρά από υπολογισμούς για να βρεθούν επιπλέον χαρακτηριστικά των δειγμάτων, τα οποία ήταν απαραίτητα για την ολοκλήρωση της μελέτης. Ποιο συγκεκριμένα, από τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρονοαμπερομετρίας, υπολογίστηκε η χρονική απόκριση της διαδικασίας χρωματισμού – αποχρωματισμού και επίσης η εισερχόμενη και εξερχόμενη πυκνότητα φορτίου ιόντων Li^+ . Επίσης έγινε υπολογισμός της χρωμικής απόδοσης των δειγμάτων, σύμφωνα τα αποτελέσματα φασμάτων διαπερατότητας, που μετρήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο. Τέλος έγινε ο υπολογισμός του μεγέθους των κρυστάλλων στο δείγμα, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων από το περιθλασιόμετρο ακτίνων X (XRD). Στις επόμενες υποπαραγράφους, ακολουθεί η θεωρητική ανάλυση των υπολογισμών των επιπλέον αυτών χαρακτηριστικών.

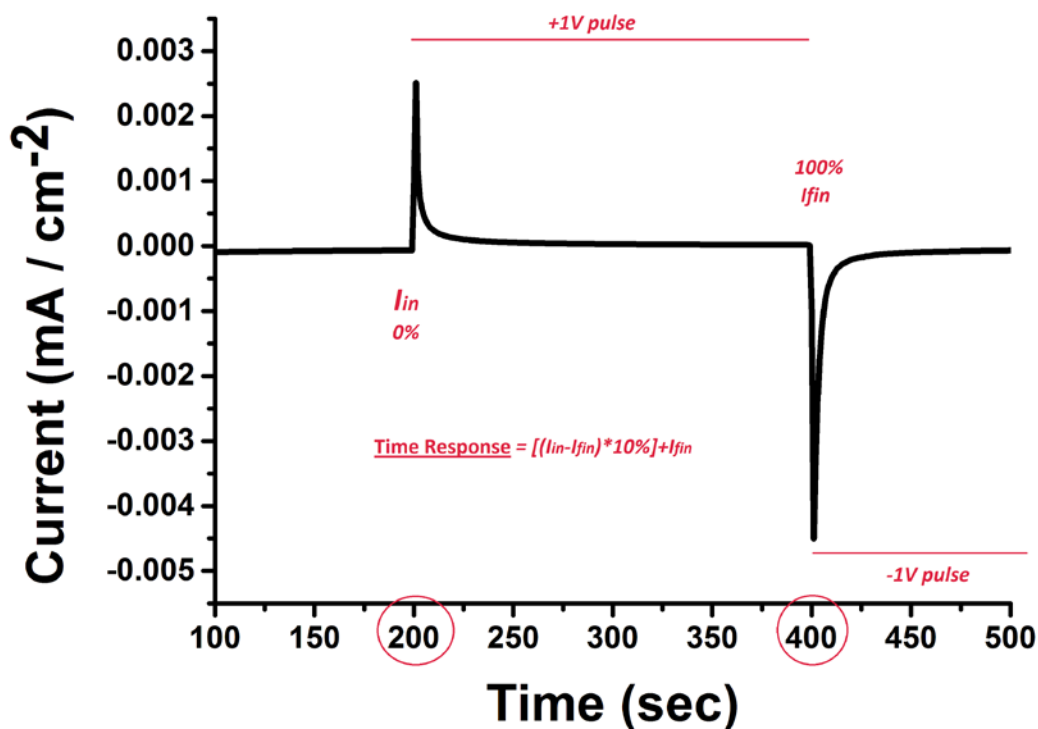
4.6.1. Χρονική απόκριση και πυκνότητα φορτίου

Η χρονική απόκριση του δείγματος εκφράζει τον χρόνο που χρειάζεται το δείγμα να φορτίσει πλήρως με ιόντα και το αντίστροφο, ενώ η πυκνότητα φορτίου εκφράζει την μεταφορά ιόντων Li^+ , που εισέρχεται και εξέρχεται στο ατομικό πλέγμα της επίστρωσης WO_3 . Πρακτικά, η χρονική απόκριση υποδηλώνει την ικανότητα του δείγματος να αντιδρά στις εφαρμοζόμενες τάσεις και είναι ο χρόνος που χρειαστήκαν τα ιόντα να εισέλθουν/εξέλθουν. Η ποσότητα των ιόντων που μετακινήθηκαν σε αυτήν την διαδικασία περιγράφεται με την παράμετρο της πυκνότητας φορτίου.

Κατά την χρονική στιγμή που εφαρμόζεται μια τάση (+1V) στο δείγμα, η χρονική απόκριση ή χρόνος ανόδου, ορίζεται ως ο χρόνος της συνολικής απόκρισης ρεύματος (περίοδος I_{in} ως I_{fin}), να μειωθεί στο 10% της απόλυτης τιμής του και υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\text{Time Response} = [(I_{in} - I_{fin}) * 10\%] + I_{fin} \quad (8)$$

Το γράφημα της εικόνας 26 απεικονίζει μια τυπική χρονοαμπερομετρική μέτρηση που έγινε σε ένα από τα δείγματα και τον υπολογισμό της χρονική απόκρισης σε δευτερόλεπτα. Έπειτα η πυκνότητα φορτίου μπορεί να υπολογιστεί από το ολοκλήρωμα της καμπύλης ρεύματος ως προς το χρόνο.



Εικόνα 26: Τυπική χρονοαμπερομετρική μέτρηση $I-t$ σε ένα από τα δείγματα για παλμούς τάσης $\pm 1V$ διάρκειας 200sec.

Για την υλοποίηση των παραπάνω υπολογισμών, κρίθηκε σκόπιμο να αυτοματοποιηθεί η διαδικασία εξαγωγής αποτελεσμάτων χρονικής απόκρισης και φορτίου, λόγω των πολλών δειγμάτων που έπρεπε να μελετηθούν. Με την χρήση του λογισμικού MATLAB, υλοποιήθηκε ένας αλγόριθμος, ο οποίος έχει την δυνατότητα να εισάγει τα αρχεία των αποτελεσμάτων (.xls) από το λογισμικό του ποτενσιοστάτη, να πραγματοποιεί τους υπολογισμούς και να τους αποθηκεύει σε ένα αρχείο (analysis.xls). Στο παράρτημα Α της παρούσας εργασίας παρουσιάζεται ένα εγχειρίδιο χρήσης της εφαρμογής σε περιβάλλον MATLAB, ενώ στο παράρτημα Β παρουσιάζεται ο σχετικός κώδικας που γράφτηκε για την υλοποίηση της εφαρμογής. Με την αυτοματοποίηση της διαδικασίας μειώθηκε σημαντικά ο χρόνος υλοποίησης των υπολογισμών. Ο μέσος χρόνος υπολογισμού των παραμέτρων της χρονικής απόκρισης αλλά και του φορτίου, για κάθε δείγμα, με τον συμβατικό τρόπο ήταν στα 45 με 50 λεπτά περίπου, ενώ με την χρήση της εφαρμογής στο MATLAB ο χρόνος υπολογισμού μειώθηκε στα 3 λεπτά μόλις. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο τέλος των υπολογισμών, η εφαρμογή δημιουργεί έτοιμα αρχεία με τα αποτελέσματα και εκτυπώνει και έτοιμα γραφήματα.

4.6.2. Χρωμική Απόδοση (Coloration efficiency)

Το φάσμα διαπερατότητας στην διάφανη και χρωματισμένη κατάσταση, που μετρήθηκε με το φασματοφωτόμετρο, χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της χρωμικής απόδοσης των δειγμάτων. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία (32) (33), η παράμετρος της χρωμικής απόδοσης συναντάται αρκετά συχνά για τον χαρακτηρισμό ηλεκτροχρωμικών δειγμάτων και είναι από τις σημαντικότερες παραμέτρους για την επιλογή του ηλεκτροχρωμικού υλικού. Η χρωμική απόδοση (CE) ορίζεται ως την μεταβολή της οπτικής πυκνότητας ($\Delta(OD)$) ανά μονάδα εισερχόμενου φορτίου (Q) (32).

$$CE = \frac{\Delta(OD)}{Q} \quad (9)$$

Εφαρμόζοντας διαφορά δυναμικού $\pm 1V$ στα δείγματα, υλοποιήθηκαν οι μετρήσεις διαπερατότητας στην διάφανη ($T_{bleached}$) και χρωματισμένη ($T_{coloured}$) κατάσταση. Από τα αποτελέσματα αυτά έγινε ο υπολογισμός της μεταβολής οπτικής πυκνότητας ($\Delta(OD)$) με την χρήση της παρακάτω εξίσωσης 10 (32):

$$\Delta(OD) = \log \frac{T_{bleached}}{T_{coloured}} \quad (10)$$

4.6.3. Μέγεθος Κρυστάλλων

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων που έγιναν με το περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ (XRD) και με την χρήση της εξίσωσης Scherrer έγινε η εκτίμηση του μέσου μεγέθους κρυστάλλων WO_3 στα δείγματα. Κρύσταλλος ή κρυσταλλίτης είναι το τμήμα στερεού που αποτελεί μια ενιαία κρυσταλλική δομή. Η κρυσταλλική δομή των δειγμάτων περιγράφεται με τα πλέγματα Bravais και είναι η διάταξη ατόμων στο χώρο. Η εξίσωση Scherrer, που δίνεται παρακάτω, συνδέει το μέσο μέγεθος κρυστάλλων με τη διαπλάτυνση των κορυφών εντάσεως που βρέθηκαν στο XRD. Η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του μεγέθους κρυστάλλων σε περιπτώσεις υλικών που αποτελούνται από κρυστάλλους μικρότερους από 0.4 μm (34). Οι κρύσταλλοι μεγαλύτεροι του 0.4 μm δεν προκαλούν διαπλάτυνση των κορυφών XRD. Η εξίσωση δίνεται από την σχέση 11:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (11)$$

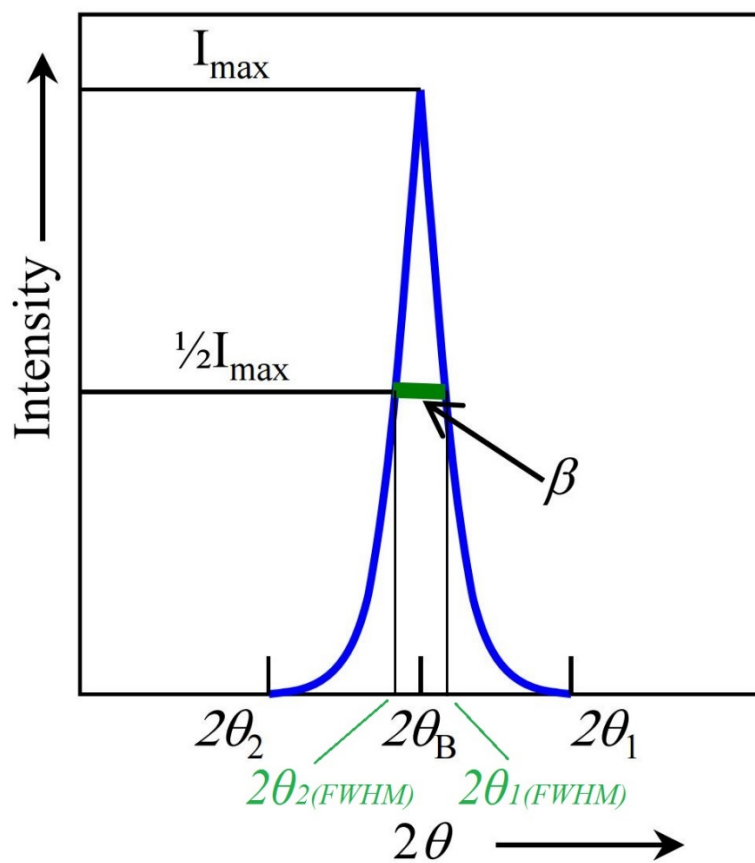
Όπου:

- D: Διάμετρος Κρυσταλλίτη (nm)
- K: Συντελεστής σχήματος, αδιάστατη μονάδα με εύρος 0.89 έως 1.39 (34).
- λ : Μήκος κύματος της ακτινοβολίας (0,15406nm ή 1.54Å)
- β : Πλάτος Κορυφής στο μισό του ύψους της (σε rad) (FWHM-Full Width at Half Maximum)
- $\cos\theta$: το συνημίτονο της συγκεκριμένης γωνίας περίθλασης

Στην παρούσα εργασία, ο συντελεστής σχήματος K ορίζεται σαν σταθερά, στο 0.94, λόγω του ότι οι κορυφές που βρέθηκαν στο XRD, θεωρήθηκαν ότι ταιριάζουν στο γκαουσιανό προφίλ. Παρόλα αυτά, η τιμή του μεταβάλλεται ανάλογα με το σχήμα του κρυστάλλου (34). Συνηθίζεται να ορίζεται στην τιμή 1, η οποία δίνει μια ακρίβεια υπολογισμού της τάξεως του $\pm 10\%$.

Ο υπολογισμός του πλάτους κορυφής στο μισό του ύψους της (β), γίνεται παίρνοντας της κορυφές του XRD, οι οποίες εμφανίζουν μέγιστα και ανήκουν στο εξεταζόμενο υλικό. Όπως απεικονίζεται στην εικόνα 27 που ακολουθεί, ο άξονας χ , αφορά την ένταση που μετρήθηκε με το XRD για την συγκεκριμένη γωνία 2θ . Βρίσκοντας από το γράφημα το μισό της μέγιστης τιμής είναι εύκολο να υπολογιστεί το πάτος β το οποίο εκφράζεται σε rad, από την εξίσωση 12 που ακολουθεί.

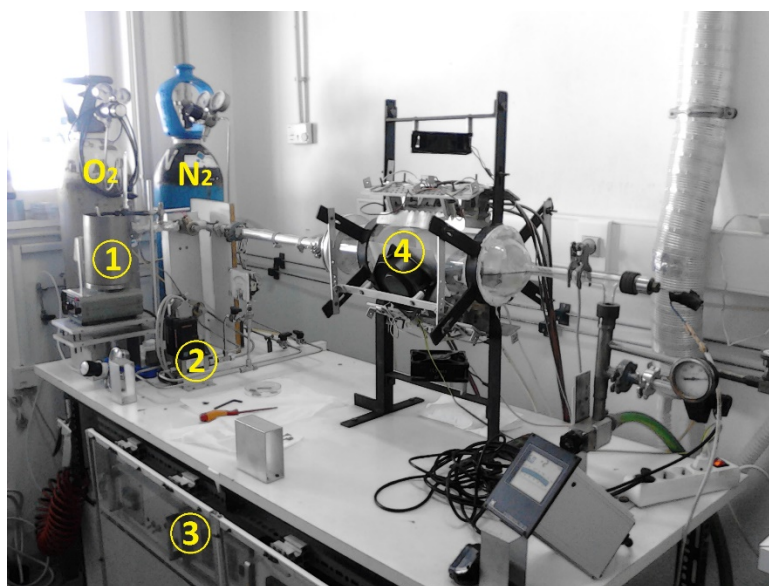
$$\beta = 2\theta_{1(FWHM)} - 2\theta_{2(FWHM)} \quad (12)$$



Εικόνα 27: Τυπική μέγιστη ένταση σε γράφημα XRD και υπολογισμός του πλάτους κορυφής (β) στο μισό του ύψους της (FWHM).

5. Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός ηλεκτροχρωμικών επιστρώσεων

Για την υλοποίηση της ηλεκτροχρωμικής διάταξης, αρχικά υλοποιήθηκαν εναποθέσεις επιστρώσεων WO_3 , χρησιμοποιώντας την χημική τεχνική εναπόθεσης ατμών σε συνθήκες χαμηλής πίεσης (LPCVD). Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση του τριοξειδίου του βολφραμίου απεικονίζεται στην εικόνα 28.



Εικόνα 28: Σύστημα χημικής εναπόθεσης ατμών σε συνθήκες χαμηλής πίεσης (LPCVD) του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Τα βασικά μέρη του συστήματος απεικονίζονται στην εικόνα 28 και ταξινομούνται ως ακολούθως:

1. Θάλαμος bubbler μέσα στον οποίο τοποθετήθηκε το αντιδραστήριο του βολφραμίου (tungsten hexacarbonyl ($W(CO)_6$) προς εξάχνωση.
2. Ροόμετρα για τον έλεγχο της ροής Οξυγόνου (O_2) και Αζώτου (N_2) μέσα στον αντιδραστήρα.
3. Έλεγχος θερμοκρασίας επιφάνειας υποστρώματος και θαλάμου bubbler.
4. Θάλαμος εναπόθεσης ή αντιδραστήρας.

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν γυαλί με προεπίστρωση οξειδίου του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου (FTO), διαστάσεων 25mm X 25mm και πάχους 3mm, τα οποία προμηθεύτηκαν από την Pilkington Glass. Πριν την έναρξη της διαδικασίας εναπόθεσης, τα

υποστρώματα καθαρίστηκαν με προπανόλη, ακετόνη και απιονισμένο νερό και στην συνέχεια στεγνώθηκαν με άζωτο (N_2).

Η ανάπτυξη των επιστρώσεων WO_3 έγινε με τα υποστρώματα οριζόντια στην ροή των πρόδρομων αερίων. Αρχικά έγινε τοποθέτηση του υποστρώματος μέσα στον αντιδραστήρα, ρυθμίζοντας την επιθυμητή θερμοκρασία εναπόθεσης. Παράλληλα μέσω της αντλίας κενού, δημιουργούνται συνθήκες κενού μέσα στον αντιδραστήρα της τάξεως των 0.5 Torr, αφήνοντας το υπόστρωμα να έρθει σε θερμική ισορροπία για περίπου 2 ώρες. Στην συνέχεια έγινε η τοποθέτηση του αντιδραστήριου ($W(CO)_6$) μέσα στον bubbler, ο οποίος ρυθμίστηκε στους $80^\circ C$, και μεταβλήθηκε η φυσική του κατάσταση από στερεό σε αέριο. Τέλος, από την στιγμή που το υπόστρωμα μέσα στον αντιδραστήρα έχει φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία εναπόθεσης και το αντιδραστήριο έχει έρθει σε αέρια μορφή, ξεκινάει η διαδικασία της εναπόθεσης ρυθμίζοντας της επιθυμητές ροές οξυγόνου και αζώτου.

5.1. Διάφανες ηλεκτροχρωμικές επιστρώσεις WO_3 με LPCVD.

Συνολικά εναποτέθηκαν εικοσιένα δείγματα, WO_3 , μεταβάλλοντας κάθε φορά τις συνθήκες εναπόθεσης. Σύμφωνα με την διάταξη της χημικής εναπόθεσης ατμών σε συνθήκες χαμηλής πίεσης (LPCVD), που υπήρχε διαθέσιμη και σύμφωνα με την θεωρία λειτουργίας που αναλύθηκε στην παράγραφο 3.2 και 3.3.2 της παρούσας εργασίας, παρουσιάζονται οι τέσσερις βασικοί παράμετροι εναπόθεσης:

- Χρονική διάρκεια εναπόθεσης (σε min)
- Ροή Αζώτου N_2 (σε l/min)
- Ροή Οξυγόνου O_2 (σε l/min)
- Θερμοκρασία εναπόθεσης (σε $^\circ C$).

Οι μεταβολές των συνθηκών εναπόθεσης έγιναν με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε να καλυφθεί ένα μεγάλο εύρος από διαφορετικές συνθήκες. Κάθε δείγμα υλοποιήθηκε από 3 φορές, στις ίδιες συνθήκες ούτως ώστε να μπορεί να χαρακτηριστεί και δεύτερη φορά για την επιβεβαίωση της συμπεριφοράς του, αλλά και για να υπάρχει και ένα εφεδρικό δείγμα από κάθε σειρά για περίπτωση ανάγκης. Τα υλοποιημένα δείγματα ομαδοποιήθηκαν σε ομάδες των δύο, τριών και τεσσάρων δειγμάτων, ανάλογα με τις παραμέτρους εναπόθεσης. Σε κάθε ομάδα δειγμάτων, τρεις από τις τέσσερις παράμετροι εναπόθεσης παρέμειναν σταθερές, ενώ η τέταρτη παράμετρος μεταβλήθηκε, σε μια περιοχή τιμών. Με αυτόν τον τρόπο έγινε εφικτή η μελέτη της επίδρασης της

συγκεκριμένης παραμέτρου στην ομάδα δειγμάτων. Στο παράρτημα Γ της παρούσας εργασίας δίνεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα, όλων των δειγμάτων και με την χρήση διαφορετικών χρωμάτων απεικονίζονται οι ομαδοποιήσεις που έγιναν, σύμφωνα με τις συνθήκες εναπόθεσης τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παράμετρος ροή αζώτου (N_2) παρέμεινε σταθερή σε όλα τα δείγματα. Το άζωτο (N_2) είναι το αδρανές αέριο, το οποίο χρησιμοποιείται για την μεταφορά του αντιδρώντος αερίου βολφραμίου, προς την επιφάνεια του υποστρώματος και καθορίζει την ποσότητα αντιδραστήριου (σε l/min) που εισάγεται μέσα στον αντιδραστήρα. Ορίζοντας την παράμετρο της ροής αζώτου σαν σταθερή (στα 0.05 l/min) σε όλες τις διαφορετικές εναποθέσεις, εξασφαλίζεται η συγκρισιμότητα των αποτελεσμάτων.

Τα δείγματα που υλοποιήθηκαν καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος παραμέτρων εναπόθεσης, όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία εναπόθεσης κυμάνθηκε από τους 360°C έως και τους 580°C, ο χρόνος εναπόθεσης από τα 5 ως τα 20 min και η ροή οξυγόνου από τα 0.025 ως τα 0.1 l/min.

5.2. Χαρακτηρισμός επιστρώσεων WO_3

Το κάθε δείγμα μελετήθηκε ξεχωριστά χρησιμοποιώντας όλες τις τεχνικές χαρακτηρισμού, οι οποίες αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 4 της παρούσας εργασίας, με αποτέλεσμα τον πλήρη χαρακτηρισμό όλων των δειγμάτων. Στην συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των σημαντικότερων ομάδων δειγμάτων.

Αναλυτικότερα, παρουσιάζονται οι παράμετροι εναπόθεσης, οι οποίες έδειξαν ότι επηρεάζουν σημαντικά την ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά των δειγμάτων όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία και ροή οξυγόνου, κατά την διάρκεια των εναποθέσεων.

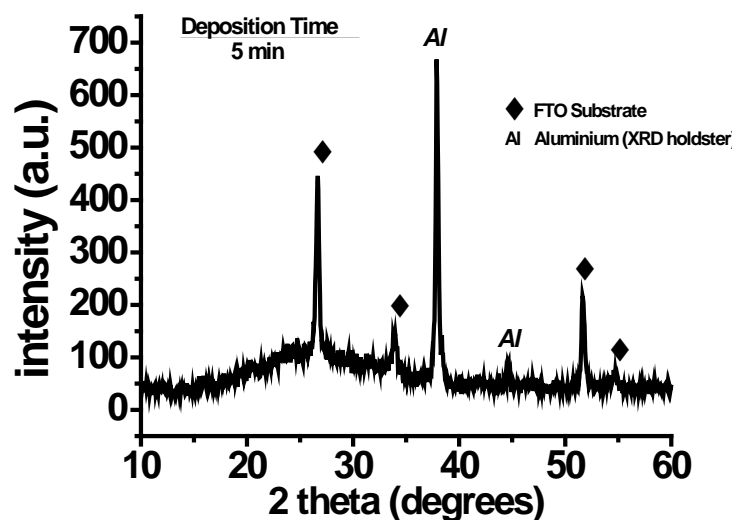
5.2.1. Επίδραση χρονικής διάρκειας εναπόθεσης.

Η πρώτη ομάδα δειγμάτων που διερευνήθηκε αποτελείται από τέσσερα δείγματα, στην οποία ο χρόνος εναπόθεσης ήταν η μεταβαλλόμενη παράμετρος. Υλοποιήθηκαν εναποθέσεις στο LPCVD, σε σταθερή θερμοκρασία υποστρώματος τους 465°C, ροή οξυγόνου στα 0.05 l/min και για διαφορετικούς χρόνους 5, 10, 15 και 20 λεπτών.

Δομική Ανάλυση:

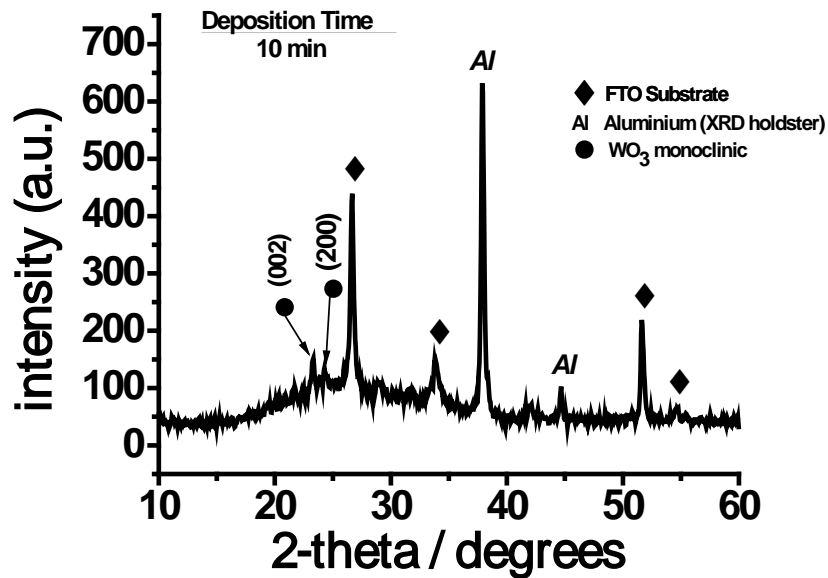
Τα γραφήματα που προέκυψαν από την μέτρηση με το περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ απεικονίζονται στις εικόνες που ακολουθούν (εικ. 29 έως 32). Συγκρίνοντας τις γωνίες 2θ , που βρέθηκαν τα μέγιστα των εντάσεων, με την βιβλιογραφία (35) (36) (37), έγινε η ταυτοποίηση των υλικών που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στις γωνίες 2θ , 37.88° και 44.68° , ανιχνεύθηκε αλουμίνιο, που είναι το υλικό της βάσης του δειγματοφορέα στο XRD. Επίσης στην γωνία $2\theta = 37.88^\circ$, υπάρχει κορυφή που οφείλεται στο υπόστρωμα (FTO-Γυαλί), σύμφωνα με την βιβλιογραφική έρευνα (36) (37). Το υπόστρωμα FTO που χρησιμοποιήθηκε στις εναποθέσεις, μετρήθηκε χωρίς να υπάρχει εναπόθεση WO_3 , για να μπορεί να συγκριθεί με τις μετρήσεις των δειγμάτων που έχουν εναπόθεση και να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την δομική ανάλυση των δειγμάτων.

Από τα γραφήματα των εικόνων 29 έως 32, παρατηρείται αύξηση των εντάσεων που αντιστοιχούν στο τριοξειδίου του βολφραμίου (WO_3), ανάλογη με την αύξηση της χρονικής διάρκειας της εναπόθεσης.

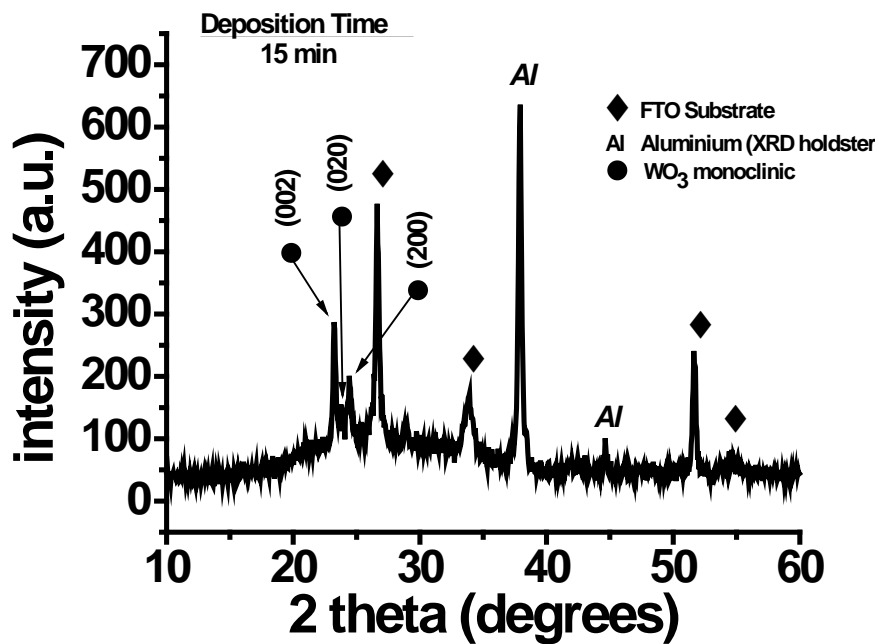


Εικόνα 29: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτά.

Ποιο αναλυτικά, το μονοκλινές WO_3 αρχίζει να εμφανίζεται στις εναποθέσεις, με χρονική διάρκεια μεγαλύτερης των 10 λεπτών. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία το μονόκλινές WO_3 εμφανίζει μέγιστα στις γωνίες $2\theta = 23.12^\circ$, 23.59° , 24.38° και 28.9° (37) (38) (JCPDS No.43-1035) και αντιστοιχούν στους δείκτες Miller (002), (020), (200) και (112), οι οποίοι προσδιορίζουν την προτιμητέα κατεύθυνση του κρυσταλλικού πλέγματος του WO_3 .

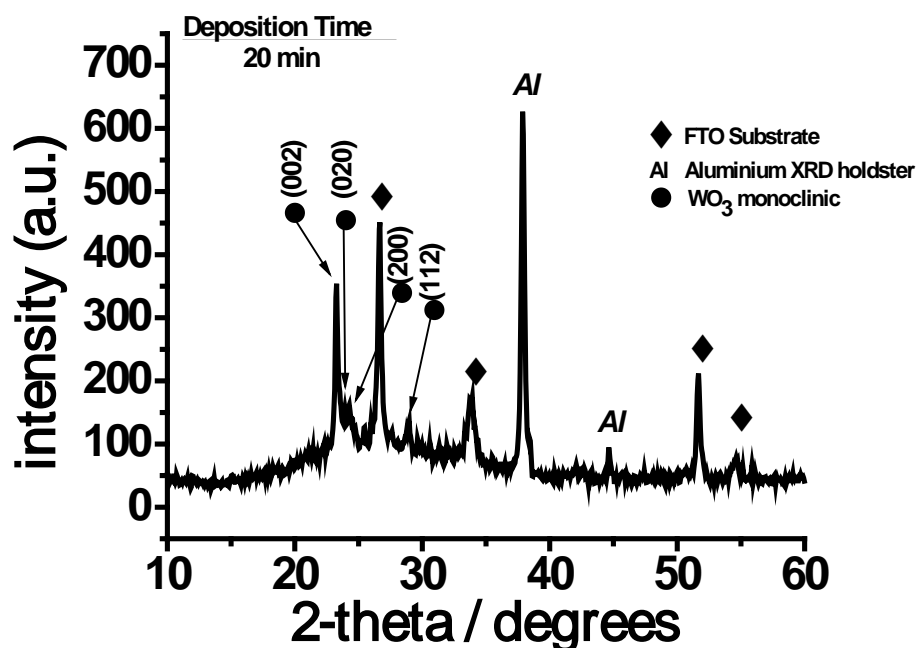


Εικόνα 30: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτά.



Εικόνα 31: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά.

Για τον χρόνο 5 λεπτών, δεν παρατηρούνται κορυφές WO_3 , που μπορεί να οφείλεται στο ότι δεν υπάρχει σχεδόν καθόλου WO_3 στην επιφάνεια του υποστρώματος ή στο γεγονός ότι υπάρχει αλλά δεν είναι κρυσταλλικό. Με την αύξηση της χρονικής διάρκειας εναπόθεσης, 10 έως 20 λεπτά, παρατηρείται ότι τα μέγιστα που αντιστοιχούν στο WO_3 έχουν μεγαλύτερη ένταση και είναι πιο ευδιάκριτα. Με βάση τις εντάσεις των κορυφών, η προτιμητέα κατεύθυνση ανάπτυξης των κρυστάλλων είναι η (002).

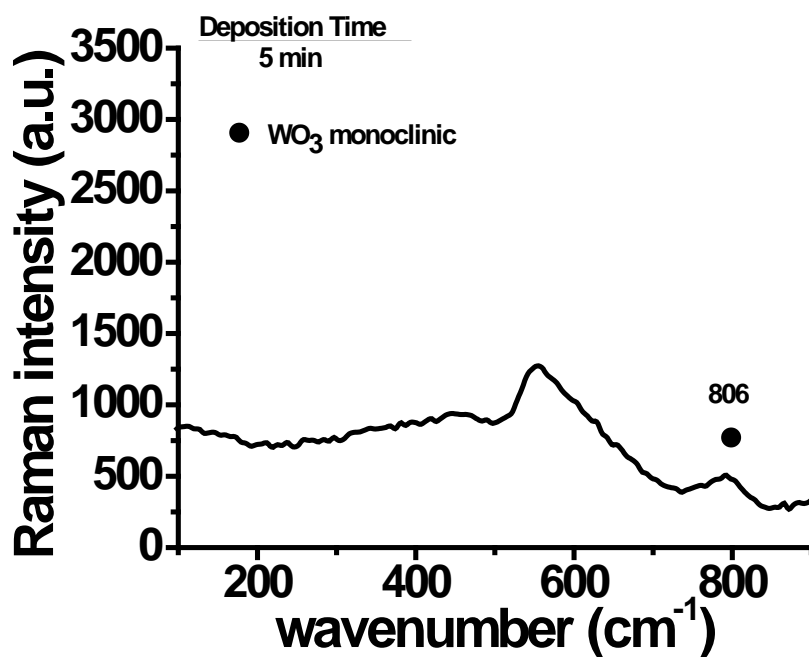


Εικόνα 32: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτά.

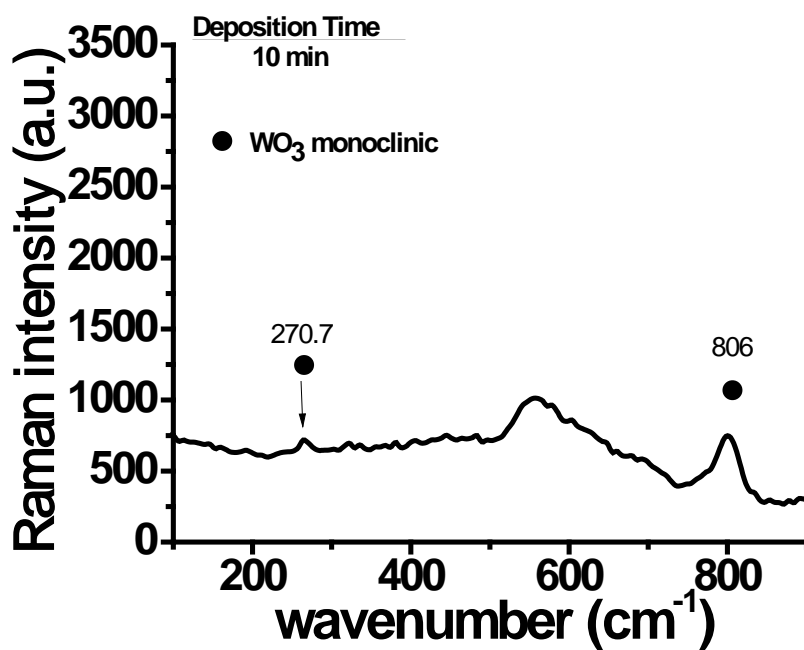
Στα 10 λεπτά εναπόθεσης αρχίζουν να εμφανίζονται κάποια μέγιστα που αντιστοιχούν στο WO_3 , ενώ στα 15 λεπτά εμφανίζεται ένα επιπλέον μέγιστο, στην γωνία 2θ , 23.8° . Τέλος, στα 20 λεπτά παρατηρείται η αύξηση της έντασης των κορυφών του WO_3 , όπως επίσης και η εμφάνιση μιας νέας, στις 28.98° με δείκτη miller (112).

Στην συνέχεια, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με την χρήση της φασματοσκοπίας Raman, τα οποία επιβεβαίωσαν τα ευρήματα από τον χαρακτηρισμό με το XRD. Τα γραφήματα των εικόνων 33 έως 36 που ακολουθούν εμφανίζουν τα ίδια χαρακτηριστικά για τα εξεταζόμενα δείγματα. Οι κορυφές που εμφανίζονται σε διαφορετικούς κυματάρθρωτους, δείχνουν το αποτύπωμα του συνόλου χημικών δεσμών μέσα στα δείγματα και έχει ως αποτέλεσμα τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία οι κορυφές που εμφανίζονται στους κυματάρθρωτους 134 cm^{-1} , 270.7 cm^{-1} , 323 cm^{-1} , 711.6 cm^{-1} και 806.2 cm^{-1} , αντιστοιχούν στο μονοκλινές WO_3 (39). Οι κορυφές 711.6 cm^{-1} και 806.2 cm^{-1} αντιπροσωπεύουν τις δονήσεις από το τέντωμα (O-W-O) ενώ οι κορυφές στα 270.7 cm^{-1} και 323 cm^{-1} σε δονήσεις παραμόρφωσης του (39).

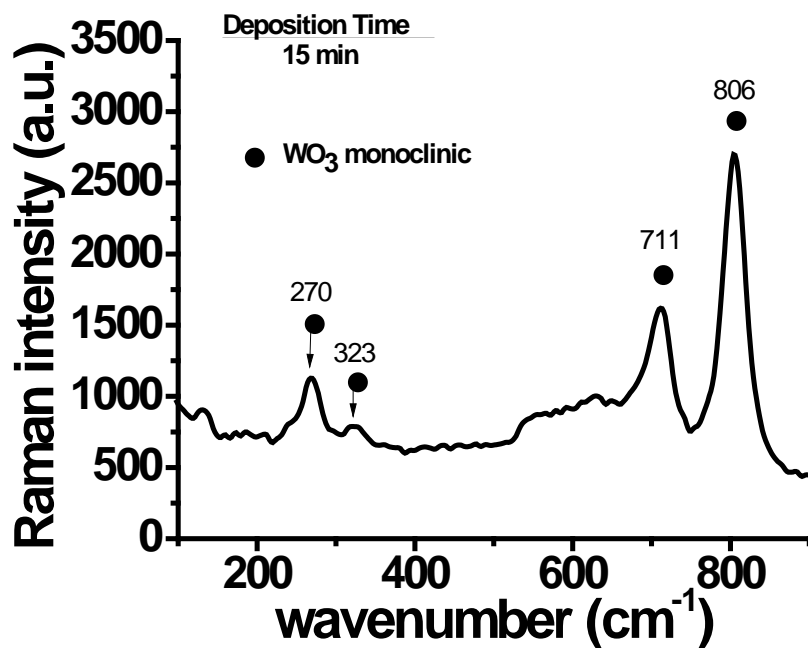
Στο δείγμα των 5 λεπτών, εμφανίζεται αμυδρά η κορυφή που αντιστοιχεί στο μονοκλινές WO_3 , ενώ η κορυφή στα 555 cm^{-1} , αντιστοιχεί στο υπόστρωμα FTO. Καθώς αυξάνεται ο χρόνος των εναποθέσεων από 15 έως 20 λεπτά, εμφανίζονται όλο και περισσότερες κορυφές μονοκλινούς WO_3 , με αυξημένη ένταση σε σχέση με αυτές των 5 και 10 λεπτών.



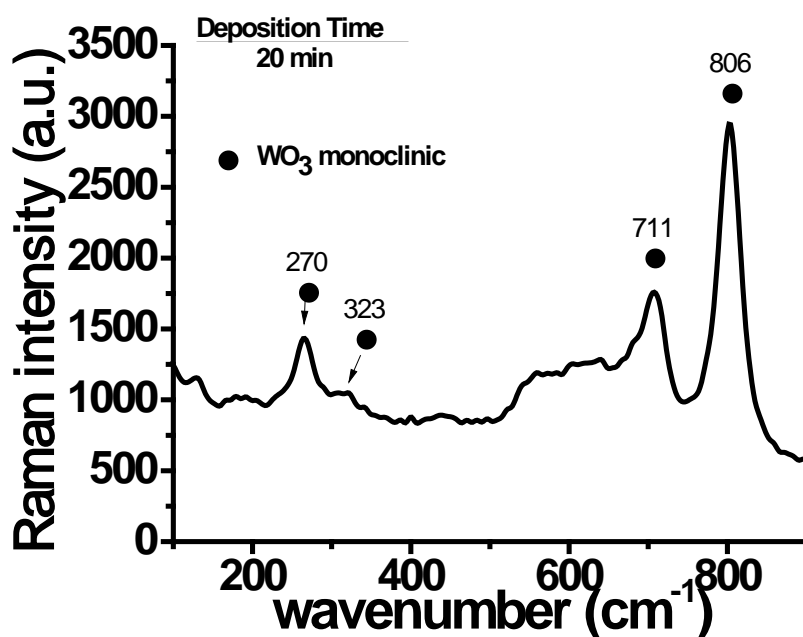
Εικόνα 33: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465°C και χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτά



Εικόνα 34: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465°C και χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτά



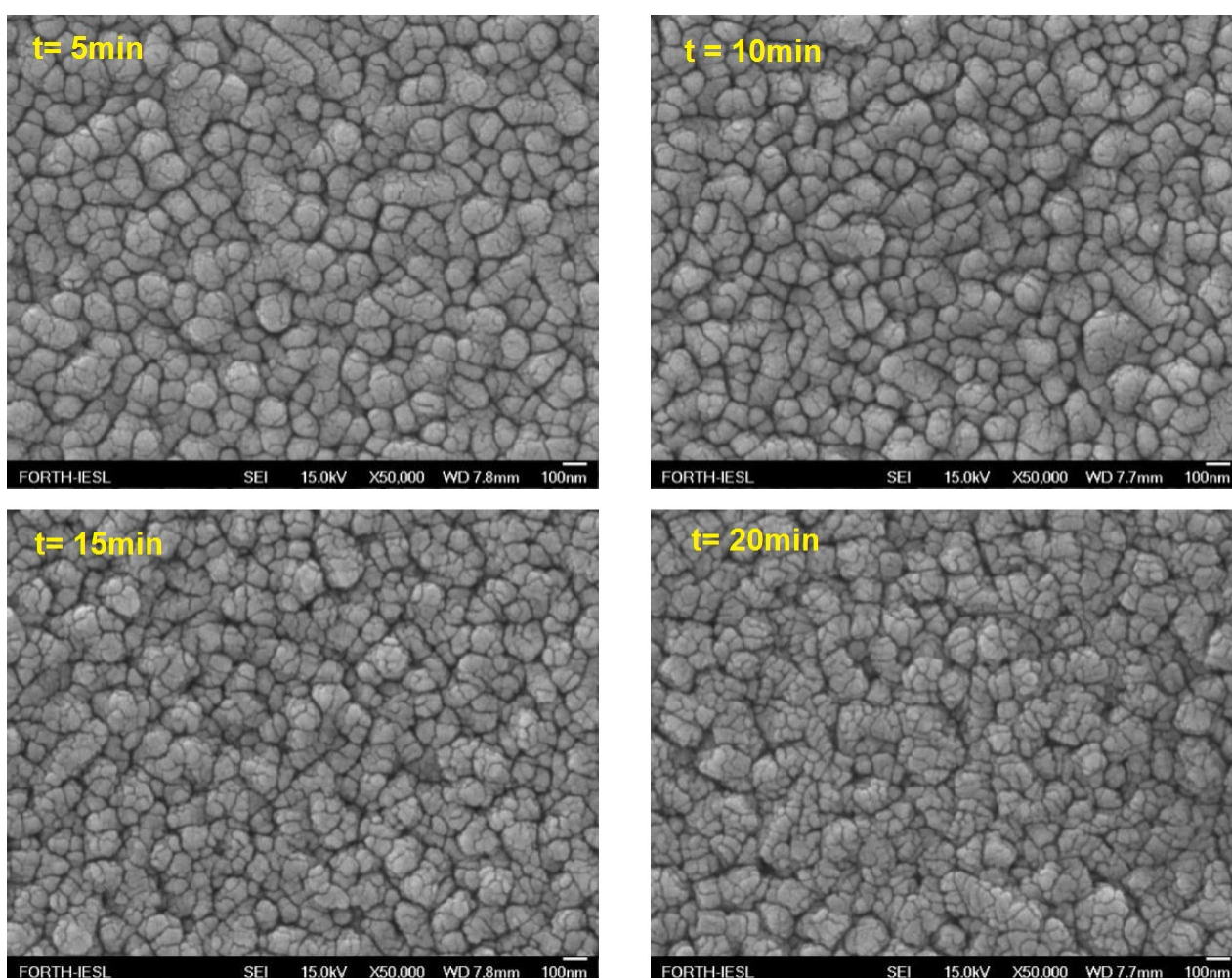
Εικόνα 35: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465°C και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά



Εικόνα 36: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465°C και χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτά

Μορφολογική Ανάλυση:

Περαιτέρω μορφολογική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Στην εικόνα 37, παρουσιάζονται οι εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για κάθε δείγμα και είναι εμφανές ότι υπάρχουν μεταβολές στην μορφολογία του υλικού μεταβάλλοντας τον χρόνο εναπόθεσης, όπως αντίστοιχα έγινε και στην δομική ανάλυση που προηγήθηκε. Οι δομές που σχηματίζονται είναι συσσωματώματα κόκκων ίσου μεγέθους και ομοιόμορφες για κάθε χρόνο ξεχωριστά. Όσο αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης, οι δομές που δημιουργούνται φαίνεται να σχηματίζονται από την ένωση μικρότερων κόκκων κάνοντας την επιφάνεια της επίστρωσης πιο πορώδη.

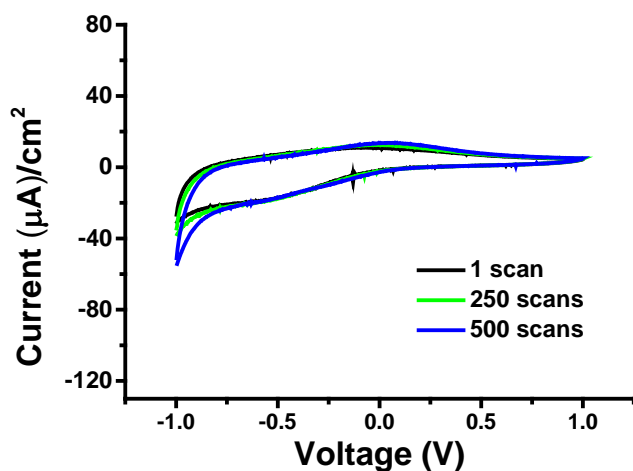


Εικόνα 37: Απεικόνιση επιστρώσεων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), δειγμάτων WO₃ σε FTO-Glass για ροή O₂ 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και χρόνους εναπόθεσης 5, 10, 15 και 20 λεπτά.

Ηλεκτροχημική Ανάλυση:

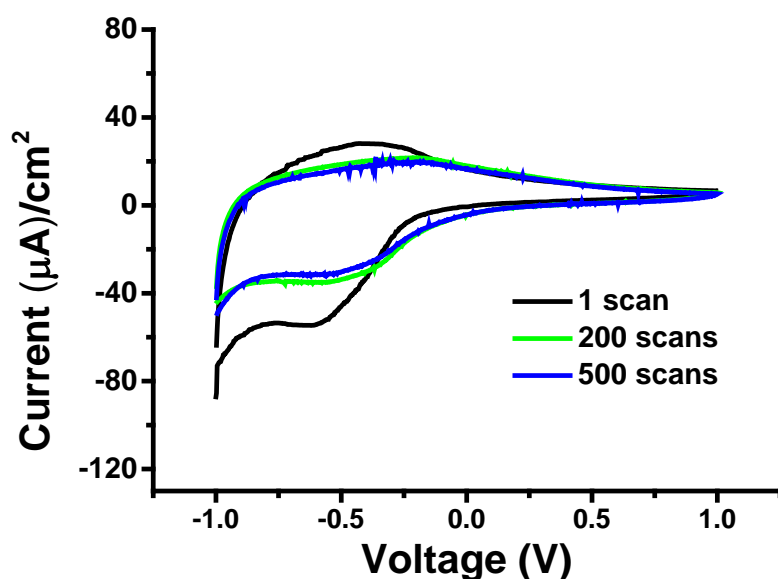
Συνεχίζοντας τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων, ακολούθησε ηλεκτροχημική ανάλυση με μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας και χρονοαμπερομετρίας. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις, αναλύθηκε στην παράγραφο 4.4.1, η οποία περιλαμβάνει μια κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων μέσα σε ηλεκτρολύτη LiCl_4 σε PC (Propylene Carbonate) συγκέντρωσης 1M.

Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας υλοποιήθηκαν, εφαρμόζοντας τάση $\pm 1\text{V DC}$, με ρυθμό σάρωσης τα 10mV/sec , για 500 διαδοχικούς κύκλους, ούτως ώστε να μελετηθεί η ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά των δειγμάτων. Στα γραφήματα των εικόνων 38 έως 41 παρουσιάζονται, τα βολταμογράφημα ($I-V$ καμπύλη) που προέκυψαν από μετρήσεις στους κύκλους 1, 250 και 500. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία (40), οι καμπύλες που προέκυψαν αντιστοιχούν στην χαρακτηριστική καμπύλη κυκλικής βολταμετρίας του WO_3 . Από τις καμπύλες ρεύματος τάσης προκύπτει το γεγονός ότι με την αύξηση του χρόνου εναπόθεσης υπάρχει αύξηση του ρεύματος που εισέρχεται και εξέρχεται από το κρυσταλλική δομή της επίστρωσης WO_3 . Για χρόνο 5 λεπτά παρατηρείται μικρή μεταβολή ρεύματος. Αυτό οφείλεται πιθανότατα, στην ύπαρξη πολύ λεπτής επίστρωσης WO_3 , μη ανιχνεύσιμης στο XRD. Στο δείγμα των 10 λεπτών, ο πρώτος κύκλος εμφανίζει μεγαλύτερο ρεύμα από τους υπόλοιπους, το οποίο μεταφράζεται σε πρόωρη γήρανση του δείγματος με την πάροδο των διαδοχικών κύκλων. Τα δείγματα των 15 και 20 λεπτών εμφανίζουν, μεγαλύτερο ρεύμα από τα υπόλοιπα, όμως στο δείγμα των 20 λεπτών, εμφανίζεται μείωση του ρεύματος από τους 250 στους 500 κύκλους, το οποίο συνεπάγεται επίσης με μια μικρή γήρανση του WO_3 .

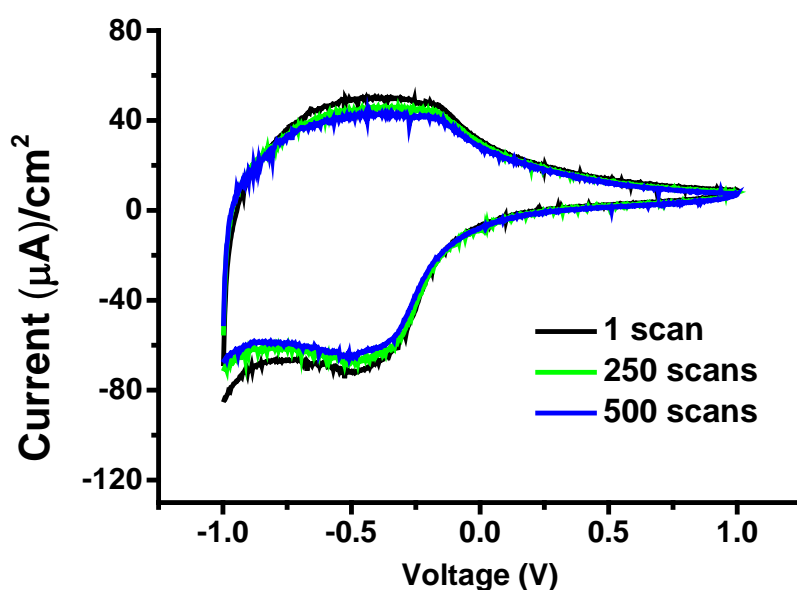


Εικόνα 38: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V , για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465°C και χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτά

Η γήρανση αυτή ίσως μπορεί να συσχετιστεί με την αλλαγή της προτιμητέας κατεύθυνσης ανάπτυξης, καθώς σύμφωνα με την δομική ανάλυση (XRD) παρατηρήθηκε ότι η κορυφή (200) έχει συρρικνωθεί και έχει εμφανιστεί μια καινούργια η (112).



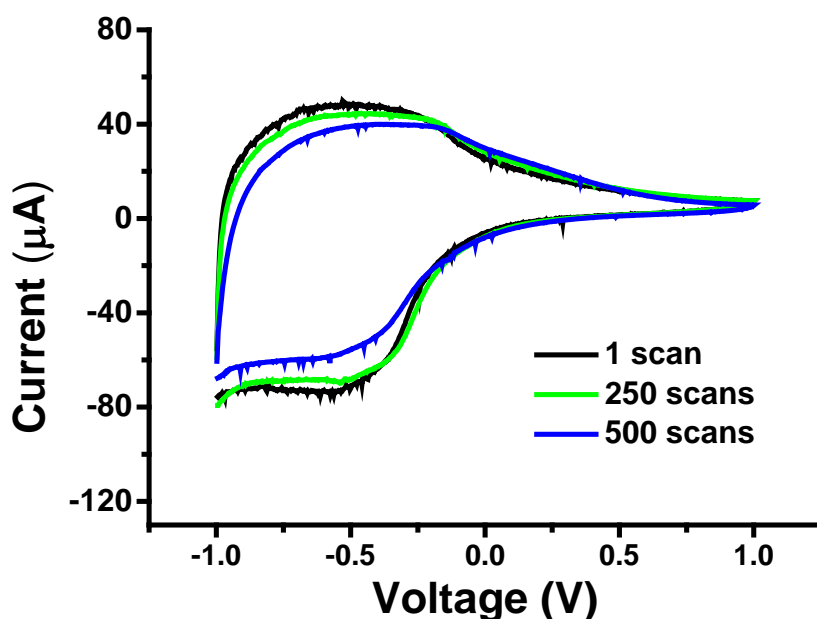
Εικόνα 39: Γράφημα Ρεύματος I–Τάσης V, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για ροή O₂ 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτά



Εικόνα 40: Γράφημα Ρεύματος I–Τάσης V, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για ροή O₂ 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά

Από τα βολταμμογραφήματα των εικόνων 38 έως 41, το δείγμα των 15 λεπτών εμφάνισε την πιο σταθερή συμπεριφορά, κατά την διάρκεια των διαδοχικών κύκλων. Πιο συγκεκριμένα το

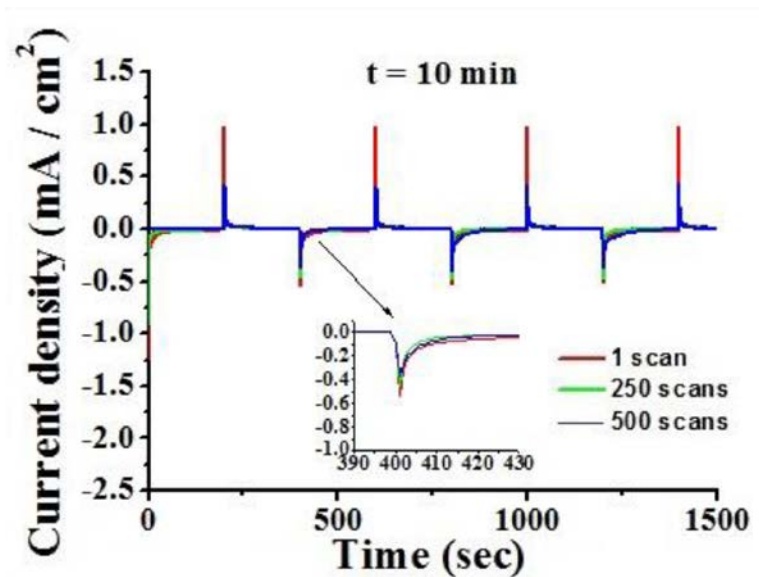
δείγμα εμφάνισε καλή αντιστρεψιμότητα κατά την διάρκεια των κύκλων και ικανοποιητικό ρεύμα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα της ομάδας.



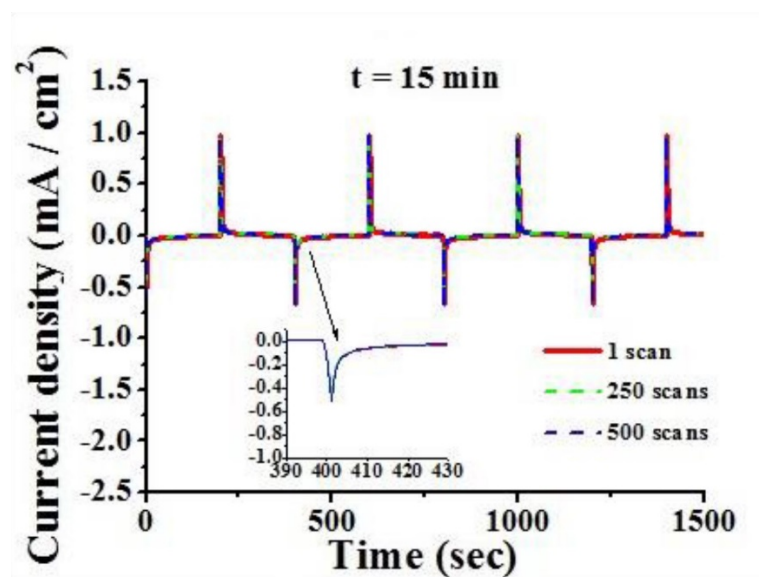
Εικόνα 41: Γράφημα Ρεύματος I–Τάσης V, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για ροή O₂ 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτά

Οι Χρονοαμπερομετρικές μετρήσεις (ρεύματος – χρόνου) υλοποιήθηκαν, εφαρμόζοντας μία σειρά παλμών (παλμοσειρά) τάσης από το -1V στο +1V DC. Το χρονικό εύρος του κάθε παλμού τάσης είναι 200 sec και η συνολική χρονική περίοδος ενός πλήρους κύκλου τάσης, από το -1V στο +1V, είναι τα 400 sec. Για κάθε δείγμα εφαρμόστηκε μια παλμοσειρά, αποτελούμενη από πέντε πλήρους κύκλους τάσεων, συνολικής χρονικής διάρκειας 2000 sec. Αμέσως μετά την ολοκλήρωση μέτρησης του πρώτου κύκλου ρεύματος-τάσης στο δείγμα, υλοποιήθηκε η πρώτη μέτρηση ρεύματος-χρόνου. Ακολούθησαν αντίστοιχες μετρήσεις ρεύματος – χρόνου στους 250 και 500 κύκλους, οι οποίες έδωσαν τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στα γραφήματα των εικόνων 42 έως 44. Από τις καμπύλες ρεύματος-χρόνου έγινε υπολογισμός της πυκνότητας του φορτίου που εισέρχεται και εξέρχεται μέσα στο πλέγμα της επίστρωσης WO₃, καθώς και υπολογισμός της χρονικής απόκρισης, σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν στη παράγραφο 4.6.1, για τον πρώτο κύκλο. Για την επίστρωση των 10 λεπτών το εισερχόμενο (intercalation) φορτίο στο πλέγμα υπολογίστηκε στα 4.03 mC/cm², ενώ το εξερχόμενο (deintercalation) στα 1.63 mC/cm². Οι αντίστοιχοι χρόνοι απόκρισης βρέθηκαν 19 και 14 sec. Στο δείγμα των 15 λεπτών, βρέθηκαν εισερχόμενο και εξερχόμενο φορτίο 4.11 mC/cm² και 3.80 mC/cm² και χρόνοι απόκρισης 13 sec και

7 sec αντίστοιχα. Τέλος το δείγμα των 20 λεπτών, εμφάνισε εισερχόμενο και εξερχόμενο φορτίο 4.30 mC/cm^2 και 2.48 mC/cm^2 αντίστοιχα, με την χρονική απόκριση να είναι στα 14 και 9 sec.



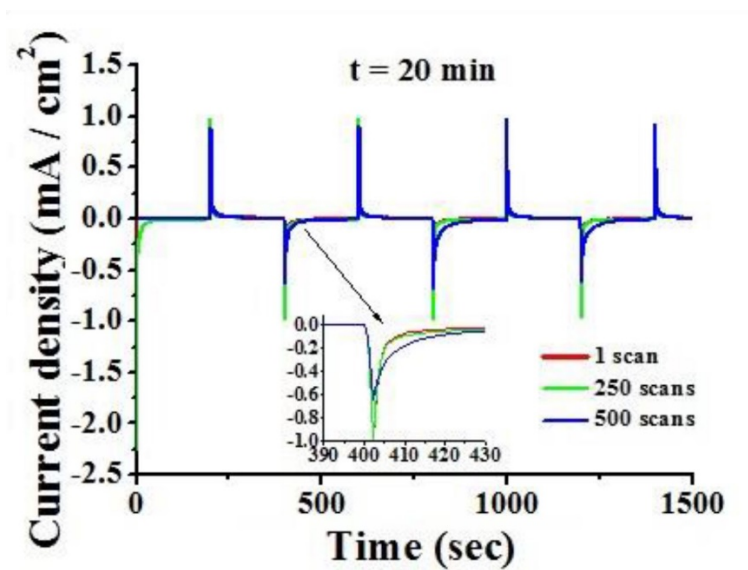
Εικόνα 42: Γράφημα Ρεύματος I - Χρόνου T , για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min , θερμοκρασία εναπόθεσης 465°C και χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτά



Εικόνα 43: Γράφημα Ρεύματος I - Χρόνου T , για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min , θερμοκρασία εναπόθεσης 465°C και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά

Από τις τιμές των φορτίων που υπολογίστηκαν, φαίνεται ότι υπάρχει μια μικρή αύξηση του εισερχόμενου φορτίου στο κρυσταλλικό πλέγμα WO_3 , ανάλογη του χρόνου εναπόθεσης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση του χρόνου εναπόθεσης η επιφάνεια των επιστρώσεων, που απεικονίζεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, λίγο πιο πορώδης. Επίσης, από τα αμπερομετρικά διαγράμματα και από τις τιμές που υπολογίστηκαν για το φορτίο, φαίνεται να

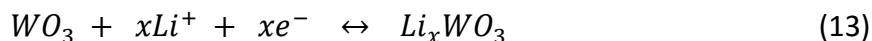
επικρατεί σαν καλύτερο δείγμα, αυτό των 15 λεπτών, όπως φάνηκε και στα βολταμμογραφήματα προηγουμένως. Το δείγμα εμφανίζει την καλύτερη αντιστρεψιμότητα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα, λόγω του ότι η τιμές του εισερχόμενου και εξερχόμενου φορτίου, δεν έχουν μεγάλη διαφορά.



Εικόνα 44: Γράφημα Ρεύματος I – Χρόνου T , για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτά

Οπτική Ανάλυση

Όπως προαναφέρθηκε, η εφαρμογή δυναμικού, το οποίο πολώνει αρνητικά το υπόστρωμα FTO σε σχέση με το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter - Pt), έχει σαν αποτέλεσμα την εισχώρηση (intercalation) ιόντων λιθίου μέσα στην επίστρωση τριοξειδίου βολφραμίου (WO_3) (41). Η εισχώρηση ιόντων στην επίστρωση WO_3 , έχει σαν αποτέλεσμα την σταδιακή μείωση της διαπερατότητας, δηλαδή τον χρωματισμό σε μπλε χρώμα. Η αντιστροφή της πόλωσης του εφαρμοζόμενου δυναμικού, έχει ως αποτέλεσμα την έξοδο των ιόντων (deintercalation) μέσα από την επίστρωση WO_3 και συνεπάγεται την αύξηση της διαπερατότητας ή αποχρωματισμό της επίστρωσης. Η διαδικασία χρωματισμού – αποχρωματισμού μπορεί να παρασταθεί σύμφωνα με την χημική εξίσωση 13 (39).

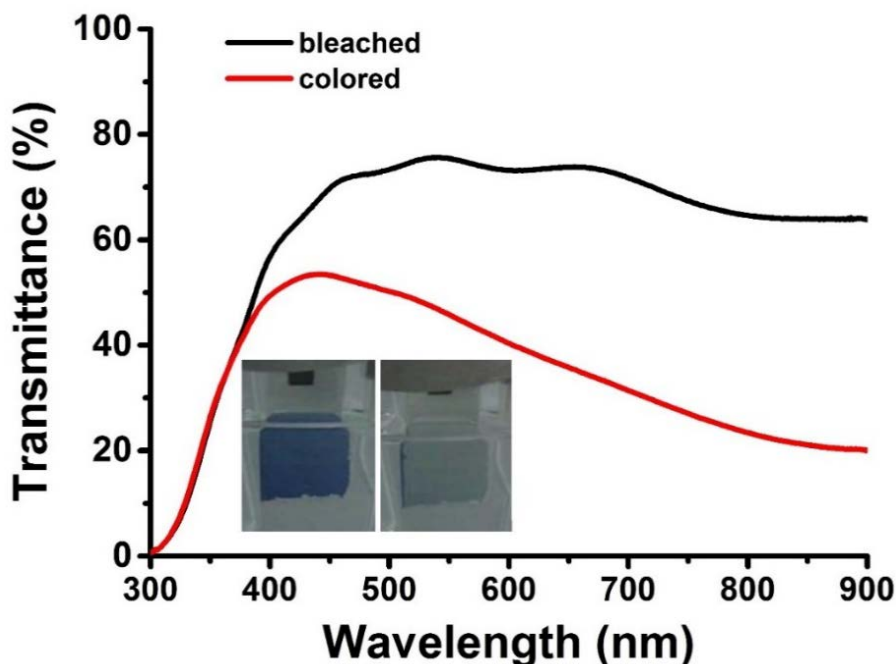


διάφανο

σκούρο μπλε

Το γράφημα της εικόνα 45 που ακολουθεί απεικονίζει το φάσμα διαπερατότητας του δείγματος των 15 λεπτών και την φωτογραφία του, στην χρωματισμένη και αποχρωματισμένη

κατάσταση της επίστρωσης WO_3 . Η χρωμική απόδοση (CE) υπολογίστηκε, βάση των εξισώσεων 9 και 10, για μήκος κύματος 670 nm, στα $83 \text{ cm}^2/\text{C}$.



Εικόνα 45: Φάσμα διαπερατότητας χρωματισμένης & αποχρωματισμένης κατάστασης για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min , θερμοκρασία εναπόθεσης 465°C και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά

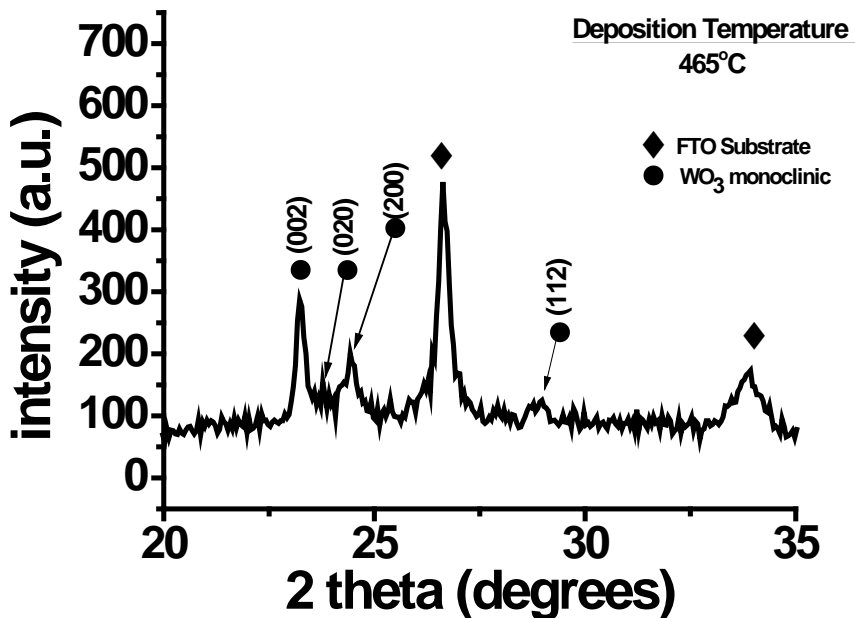
5.2.2. Επίδραση θερμοκρασίας εναπόθεσης.

Η δεύτερη ομάδα δειγμάτων που διερευνήθηκε, αποτελείται από πέντε δείγματα, στην οποία ο χρόνος εναπόθεσης παρέμεινε σταθερός στα 15 λεπτά, λόγω της καλής ηλεκτροχρωμικής συμπεριφοράς που παρατηρήθηκε στην προηγούμενη ανάλυση. Υλοποιήθηκαν εναποθέσεις στο LPCVD, σε σταθερή χρονική διάρκεια 15 λεπτών, ροή οξυγόνου στα 0.05 l/min και για διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος 360°C , 400°C , 465°C , 530°C και 580°C .

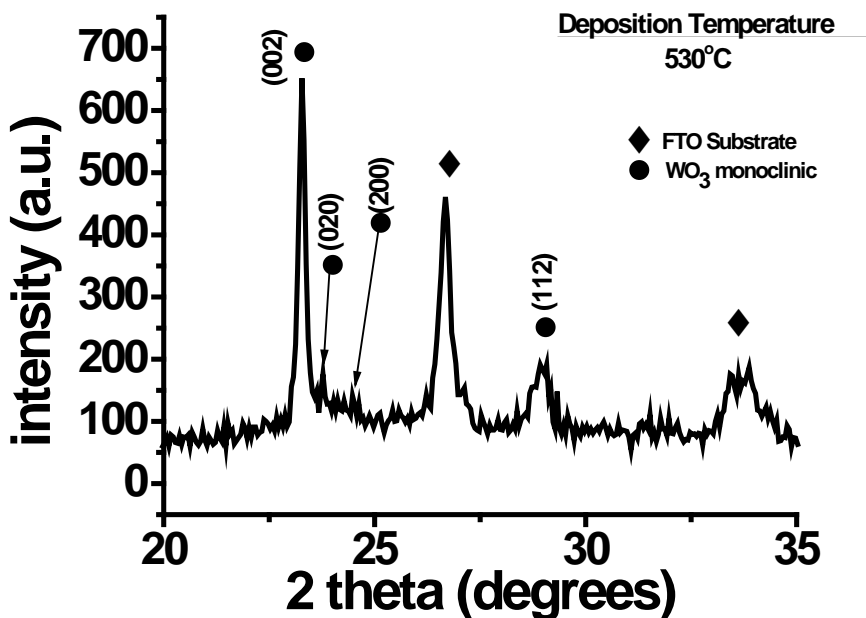
Δομική Ανάλυση:

Έπειτα από την μέτρηση με το περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ (XRD), προέκυψαν τα γραφήματα των εικόνων 46 έως 48, για δείγματα με θερμοκρασία εναπόθεσης 465°C , 530°C και 580°C αντίστοιχα. Τα διαγράμματα XRD, που αφορούν τα δείγματα που υλοποιήθηκαν στους 360°C , 400°C , δεν εμφάνισαν καμία κορυφή WO_3 , έχουν την ίδια ακριβώς μορφή με το γράφημα της εικόνας 29 και οι κορυφές τους, αντιστοιχούν σε κορυφές του υποστρώματος FTO, όπως αναλύθηκε ήδη.

Το γράφημα XRD, που αφορά το δείγμα των 465°C (εικ.46), απεικονίζεται και στην εικόνα 31 και αναλύθηκε προηγουμένως. Η διαφορά τους είναι ότι στην παρούσα ανάλυση, έχει περιοριστεί το εύρος των γωνιών 2θ στο γράφημα, λόγω του ότι έξω από αυτό δεν παρατηρούνται κορυφές WO₃. Έτσι μπορούμε να συγκρίνουμε καλύτερα τις κορυφές του WO₃ που βρέθηκαν στα δείγματα.

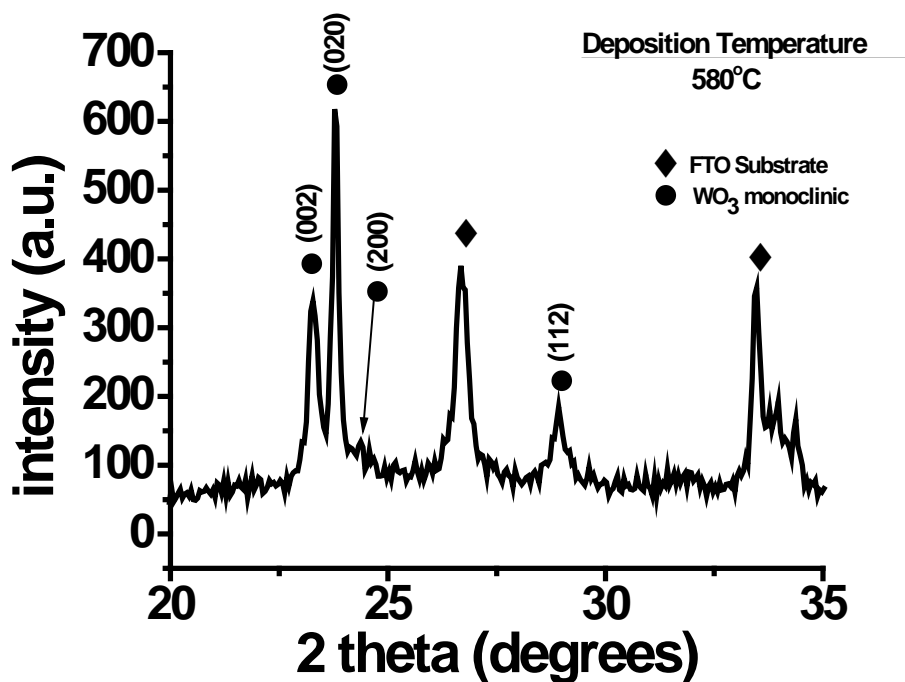


Εικόνα 46: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για ροή O₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C.



Εικόνα 47: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για ροή O₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 530° C.

Από την σύγκριση των γραφημάτων των εικόνων 46 και 47, προκύπτει ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης στους 530°C, παρουσιάζεται μεγάλη αύξηση της έντασης της κορυφής στις 23.12° με δείκτες Miller (002) και η κορυφή που αντιστοιχεί στις 24.38° (200), σχεδόν εξαφανίζεται. Παράλληλα παρατηρείται και η εμφάνιση της μικρής έντασης κορυφής WO₃ στις 28.9° με δείκτες Miller (112).



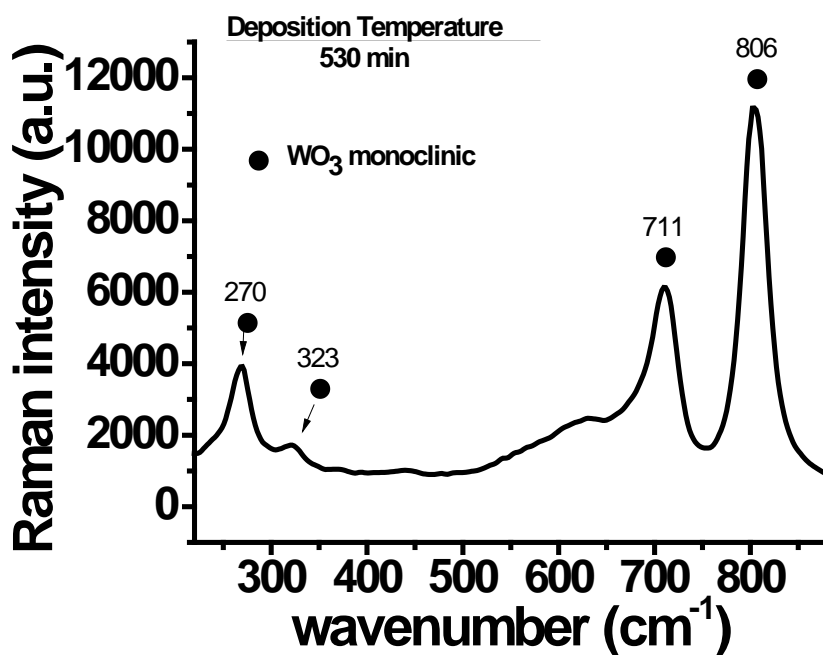
Εικόνα 48: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για ροή O₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 580° C.

Αυξάνοντας την θερμοκρασία εναπόθεσης στους 580°C (εικ. 48), παρατηρούνται οι ίδιες κορυφές που αντιστοιχούν σε μονοκλινές WO₃, με του δείγματος των 465°C, με μόνη διαφορά την μεγάλη αύξηση της έντασης της κορυφής που βρέθηκε στις 23.8° με δείκτες Miller (020) και την περεταίρω μείωση της έντασης της κορυφής στις 24.38° με δείκτες Miller (200).

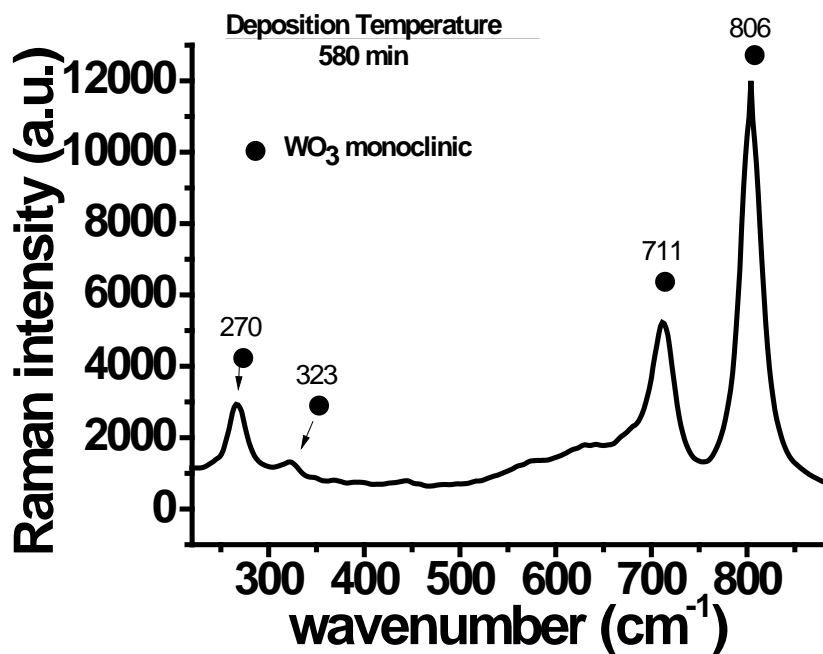
Από τα αποτελέσματα είναι εμφανές ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας του θαλάμου εναπόθεσης, επηρεάζεται η κρυσταλλικότητα, λόγω των νέων κορυφών που εμφανίζονται και επίσης η προτιμητέα κατεύθυνση ανάπτυξης της επίστρωσης, λόγω των μεταβολών στις εντάσεις των κορυφών του WO₃.

Στην συνέχεια έγιναν μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman, για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων από το XRD. Από τις μετρήσεις αυτές προέκυψαν τα γραφήματα των εικόνων 35, 49 και 50, που αφορούν τα δείγματα με θερμοκρασία εναπόθεσης 465°C, 530°C και 580°C. Τα

αποτελέσματα, που αφορούν τα δείγματα των 360°C και 400°C, εμφάνισαν μία πολύ μικρή κορυφή WO_3 στα 806cm^{-1} και αντιστοιχούν στο γράφημα της εικόνας 33 της προηγούμενης παραγράφου 5.2.1.



Εικόνα 49: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, χρόνο αναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία αναπόθεσης 530° C

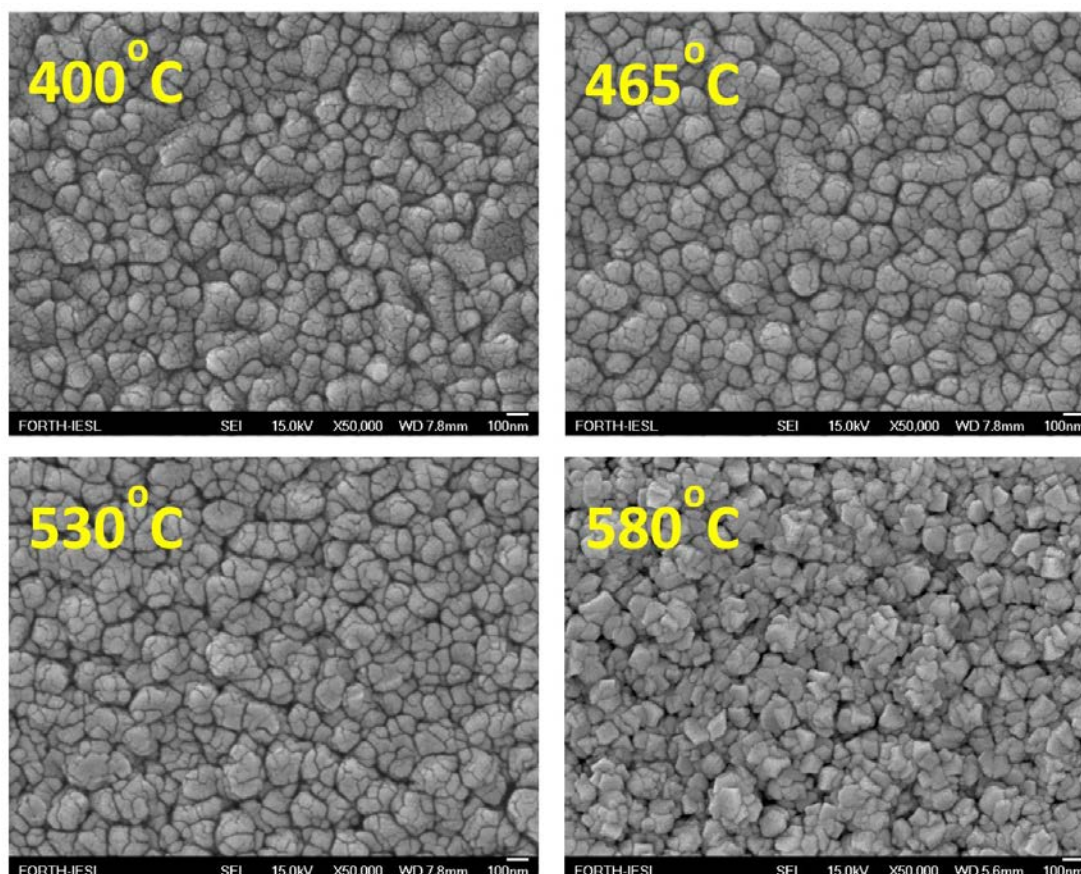


Εικόνα 50: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, χρόνο αναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία αναπόθεσης 580° C

Από τα γραφήματα των εικόνων 35, 49 και 50, φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης βελτιώνει τις κορυφές WO_3 , ως προς το πλάτος και την ένταση τους και παράλληλα επιβεβαιώνει τις μετρήσεις XRD. Πιο συγκεκριμένα η κορυφή WO_3 που βρέθηκε στον κυματάριθμο 806cm^{-1} , στους 530°C η ένταση είναι 11154, ενώ στους 580°C , 11967. Αυτό δείχνει μια σχετική αύξηση στις εντάσεις που παρατηρήθηκαν με την φασματοσκοπία Raman.

Μορφολογική Ανάλυση:

Η εικόνα 51 απεικονίζει τις επιφάνειες των επιστρώσεων, με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Είναι εμφανές ότι υπάρχουν μεταβολές στην δομή του υλικού μεταβάλλοντας την θερμοκρασία εναπόθεσης, όπως φάνηκε και στην δομική ανάλυση που προηγήθηκε. Στο δείγμα των 400°C , παρατηρούνται κόκκοι διαφορετικών μεγεθών και σχημάτων, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης παρατηρείται ότι οι κόκκοι αρχίζουν να διαμορφώνονται σε παρόμοια μεγέθη και σχήματα.



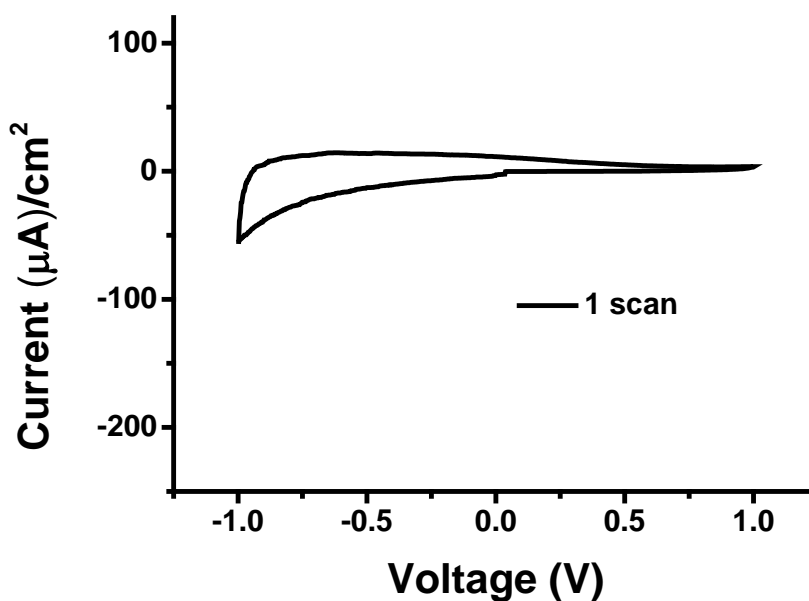
Εικόνα 51: Απεικόνιση επιστρώσεων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), δειγμάτων WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min , χρόνος εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασίες εναπόθεσης 400°C , 460°C , 530°C και 580°C .

Αυξάνοντας την θερμοκρασία εναπόθεσης στους 465°C, είναι εμφανές ότι αρχίζουν και σχηματίζονται πιο ομοιόμορφες στρογγυλοποιημένες δομές. Στους 530°C οι δομές που δημιουργήθηκαν εμφανίζουν πιο πολλές γωνίες, που σαφώς έχουν μεταβληθεί από την στρογγυλοποιημένη μορφή των δομών στους 465°C. Τέλος στους 580°C η μορφολογία των δομών έχει μετατραπεί σε πολυγωνική, με έντονους πολυγωνικούς κόκκους να εμφανίζονται στην φωτογραφία του SEM. Η επιφάνεια της επίστρωσης φαίνεται να είναι πιο πορώδης. Η αλλαγή αυτή πιθανόν να οφείλεται και στην αλλαγή της προτιμητέας κατεύθυνσης ανάπτυξης που παρατηρήθηκε στην δομική ανάλυση με τις μετρήσεις περιθλασιόμετρου ακτίνων Χ.

Ηλεκτροχημική Ανάλυση:

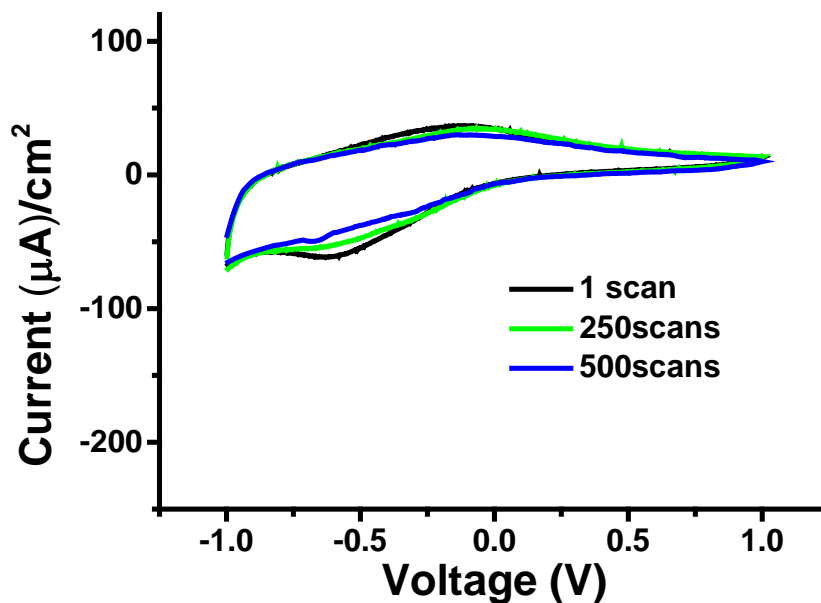
Στα γραφήματα των εικόνων 52 έως 54 παρουσιάζονται, τα βολταμογραφήματα (I-V καμπύλη) που προέκυψαν από μετρήσεις στους κύκλους 1, 250 και 500 για τις θερμοκρασίες εναπόθεσης 400°C, 530°C και 580°C. Η καμπύλη ρεύματος – τάσης που αντιστοιχεί στο δείγμα 465°C, δίνεται στην προηγούμενη ανάλυση στην εικόνα 40. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία (40), οι καμπύλες που προέκυψαν αντιστοιχούν στην χαρακτηριστική καμπύλη κυκλικής βολταμετρίας του WO₃.

Στις επιστρώσεις που έγιναν με θερμοκρασία υποστρώματος 360°C και 400°C, δεν χρειάστηκε να γίνουν μετρήσεις για 250 και 500 κύκλους, λόγω του πολύ μικρού ρεύματος που παρατηρήθηκε. Αυτό επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της δομικής και μορφολογικής ανάλυσης, που προηγήθηκε.

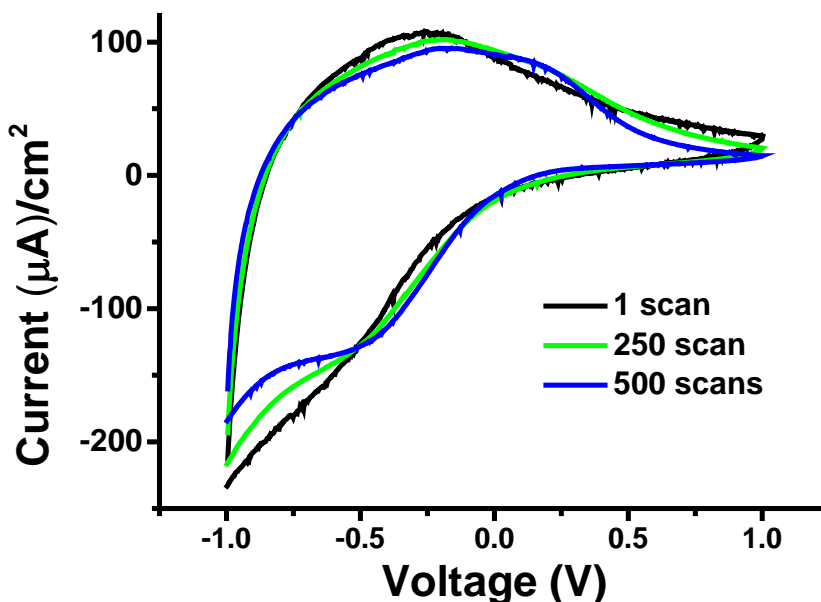


Εικόνα 52: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για ροή O₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 400° C

Όπως είχε αναφερθεί προηγούμενος το δείγμα με θερμοκρασία εναπόθεσης 465°C, εμφάνισε σταθερότητα και επαναληψιμότητα κατά την διάρκεια των διαδοχικών κύκλων (εικ. 40). Με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης στους 530° C, παρατηρείται σχεδόν ίδιο ρεύμα με τα αποτελέσματα στους 465°C, αλλά εμφανίζεται μια σχετικά μικρή γήρανση του δείγματος κατά την πάροδο των κύκλων εισαγωγής – εξαγωγής ιόντων λιθίου.



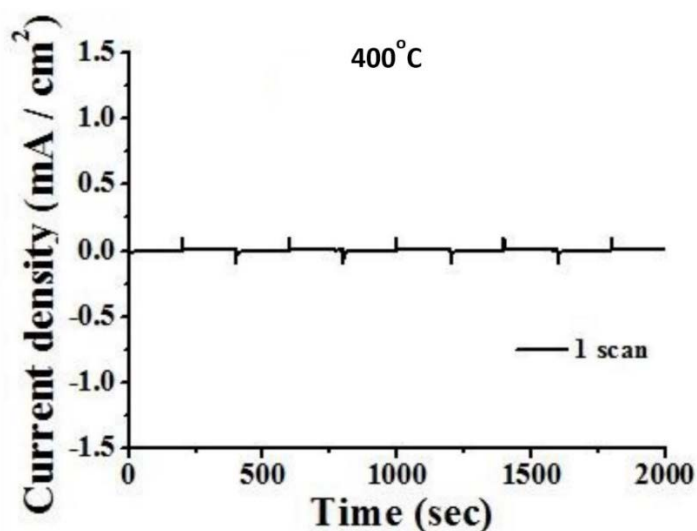
Εικόνα 53: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για ροή O₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 530° C



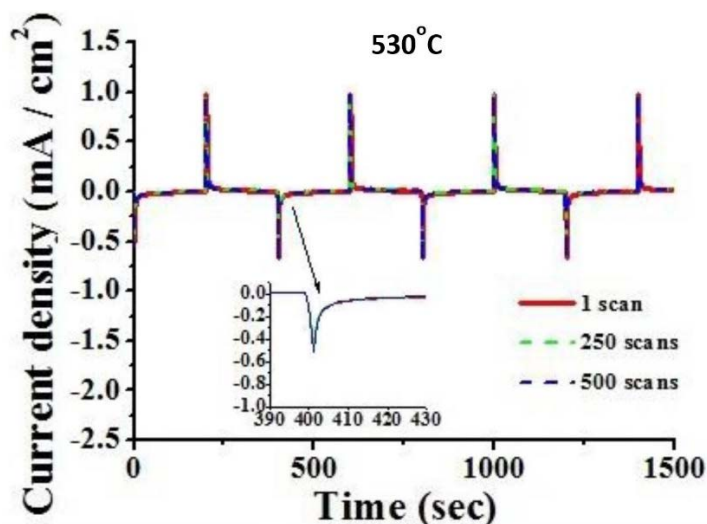
Εικόνα 54: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για ροή O₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 580° C

Στην περίπτωση της θερμοκρασίας εναπόθεσης των 580° C, το δείγμα εμφανίζει μια μεγάλη αύξηση στην πυκνότητα του ρεύματος αλλά και μια μετατόπιση των κορυφών των ακρότατων, που συναντάτε περίπου στο -0.27 V. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι υπάρχει μεγάλη γήρανση του δείγματος κατά την διάρκεια των διαδοχικών κύκλων.

Από τις ηλεκτροχημικές, χρονοαμπερομετρικές μετρήσεις των δειγμάτων, υλοποιήθηκαν τα γραφήματα των εικόνων 55 έως 57. Τα αποτελέσματα του δείγματος με θερμοκρασία εναπόθεσης 465°C απεικονίζονται στο γράφημα της εικόνας 43.



Εικόνα 55: Γράφημα Ρεύματος I – Χρόνου T , για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 400° C



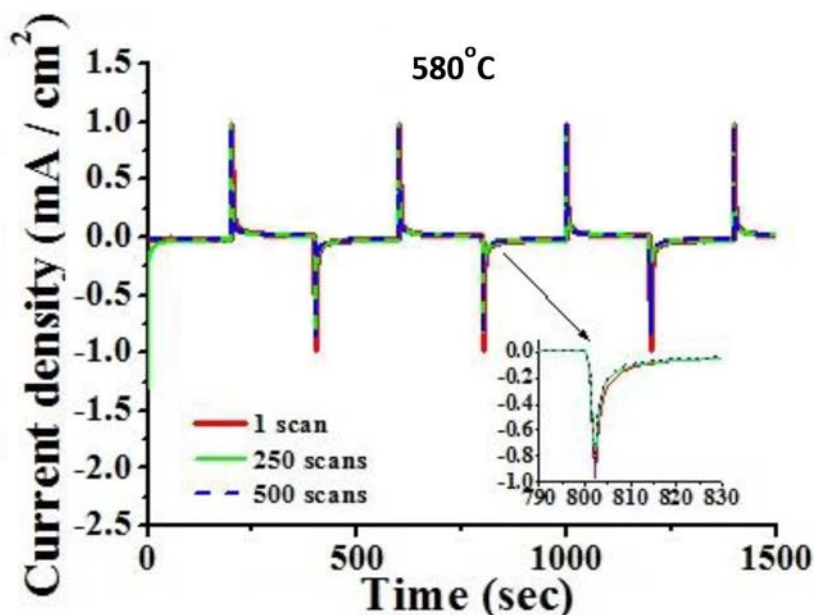
Εικόνα 56: Γράφημα Ρεύματος I – Χρόνου T , για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για ροή O_2 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 530° C

Ακολούθησε ο υπολογισμός της εισερχόμενης και εξερχόμενης πυκνότητας φορτίου για όλα τα δείγματα με τα αποτελέσματα να συνοψίζονται στον πίνακα 2, που ακολουθεί.

Temperature	Time	Flow O ₂	Flow N ₂	Time Response (sec)		Charge Density (mC/cm ²)	
°C	min	l/min	l/min	Deintercalation +ve (excerted)	Intercalation (inserted)-ve	Deintercalation +ve (excerted)	Intercalation (inserted)-ve
360	15	0.05	0.05	4	122.33	0.24	0.59
400	15	0.05	0.05	7.67	69.67	0.39	0.87
465	15	0.05	0.05	7	13	3.8	4.11
530	15	0.05	0.05	10.15	20.33	3.66	5.08
580	15	0.05	0.05	10	17	3.03	5.17

Πίνακας 2: Αποτελέσματα υπολογισμού χρονικής απόκρισης και πυκνότητας φορτίου για διαφορετικές θερμοκρασίες εναπόθεσης για τον πρώτο κύκλο.

Συγκρίνοντας τις τιμές του πίνακα 2, φαίνεται ότι το μεγαλύτερο ρεύμα συναντάται στην επίστρωση των 580° C, που σημαίνει ότι τα εισερχόμενα ιόντα λιθίου βρίσκουν περισσότερες θέσεις μέσα στην δομή της επιφάνειας της επίστρωσης WO₃. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να συσχετισθεί με την μορφολογική ανάλυση του δείγματος, στην οποία βρέθηκε να έχει μια διαφορετική πολυγωνική δομή σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα. Όμως η καμπύλη ρεύματος – τάσης απεικονίζει την γήρανση του δείγματος στην πάροδο των διαδοχικών κύκλων.



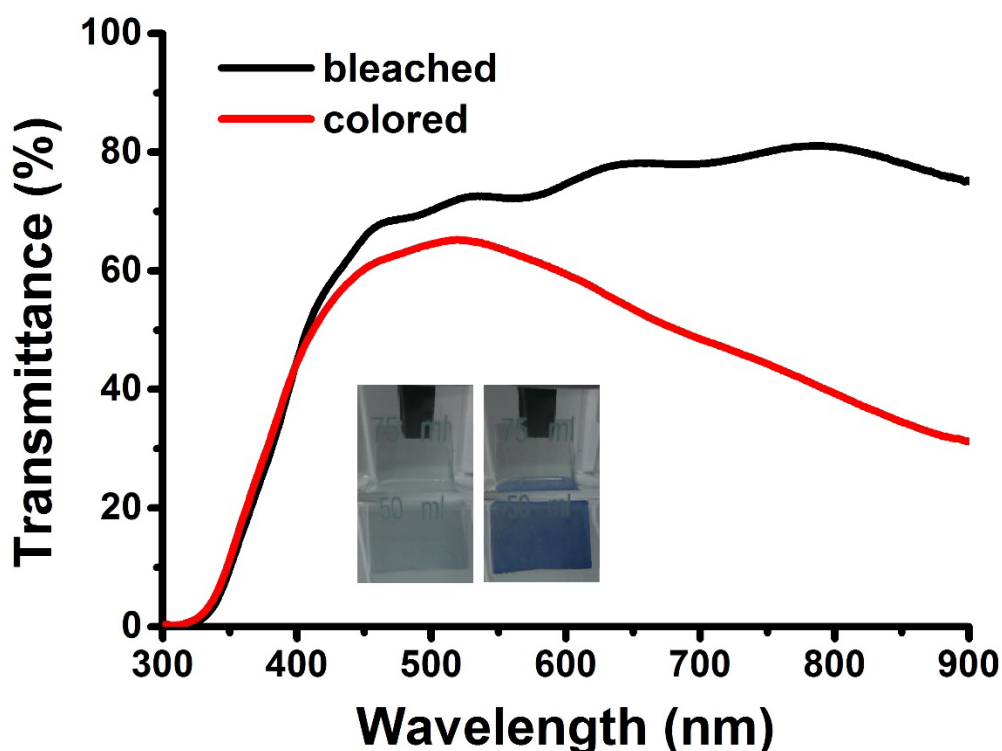
Εικόνα 57: Γράφημα Ρεύματος I – Χρόνου T, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για ροή O₂ 0.05 l/min, χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά και θερμοκρασία εναπόθεσης 580°C

Συνοψίζοντας, το δείγμα που υλοποιήθηκε στους 580° C εμφάνισε το μεγαλύτερο ρεύμα, αλλά έδειξε επίσης σημάδια γήρανσης κατά την διάρκεια των κύκλων, η οποία επιβεβαιώνεται επίσης

και από την μέτρηση της εισερχομένης και εξερχόμενης πυκνότητας φορτίου, η οποία υποδηλώνει ότι αρκετά εισερχόμενα ιόντα εγκλωβίστηκαν στο πλέγμα της επιφάνειας της επίστρωσης με αποτέλεσμα να εξέλθουν λιγότερα ιόντα. Για αυτό το λόγο το καλύτερο δείγμα της ομάδας είναι εκείνο που υλοποιήθηκε στους 465° C, το οποίο εμφάνισε την πιο σταθερή ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά (καλή επαναληψιμότητα).

Οπτική Ανάλυση

Η οπτική ανάλυση που ακολουθεί επικεντρώνεται στο δείγμα των 580° C, γιατί κατά την διάρκεια των μετρήσεων της κυκλικής βολταμετρίας έδειξε έντονο χρωματισμό. Το καλύτερο δείγμα της ομάδας (465° C) αναλύθηκε οπτικά στην ενότητα 5.2.1 (εικ. 45). Το γράφημα της εικόνα 58 που ακολουθεί απεικονίζει το φάσμα διαπερατότητας του δείγματος με θερμοκρασία εναπόθεσης 580°C, και την φωτογραφία του, στην χρωματισμένη και αποχρωματισμένη κατάσταση της επίστρωσης WO₃. Η χρωμική απόδοση (CE) υπολογίστηκε, βάση των εξισώσεων 9 και 10, για μήκος κύματος 670 nm, στα 81.1 cm²/C, η οποία είναι λίγο μικρότερη από αυτήν που υπολογίστηκε στο καλύτερο δείγμα της ομάδας (465° C).



Εικόνα 58: Φάσμα διαπερατότητας χρωματισμένης & αποχρωματισμένης κατάστασης για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για ροή O₂ 0.05 l/min, θερμοκρασία εναπόθεσης 580° C και χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά

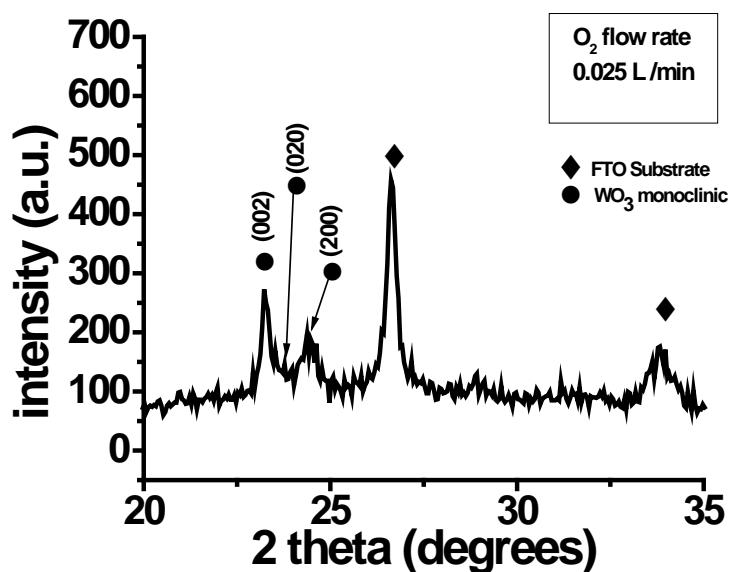
5.2.3. Επίδραση ροής Ο₂, στην εναπόθεση.

Η τρίτη και τελευταία ομάδα δειγμάτων που διερευνήθηκε στην παρούσα εργασία, αποτελείται από τρία δείγματα, στην οποία η μεταβαλλόμενη παράμετρος είναι η ροή οξυγόνου (σε l/min) στον θάλαμο εναπόθεσης. Ο χρόνος εναπόθεσης παρέμεινε σταθερός στα 15 λεπτά, για να μπορεί να γίνει συσχέτιση των αποτελεσμάτων με αυτά των προηγούμενων αναλύσεων. Υλοποιήθηκαν εναποθέσεις στο LPCVD, σε σταθερή χρονική διάρκεια 15 λεπτών, θερμοκρασία εναπόθεσης 465°C και για διαφορετικές ροές οξυγόνου 0.025, 0.05 και 0.1 l/min.

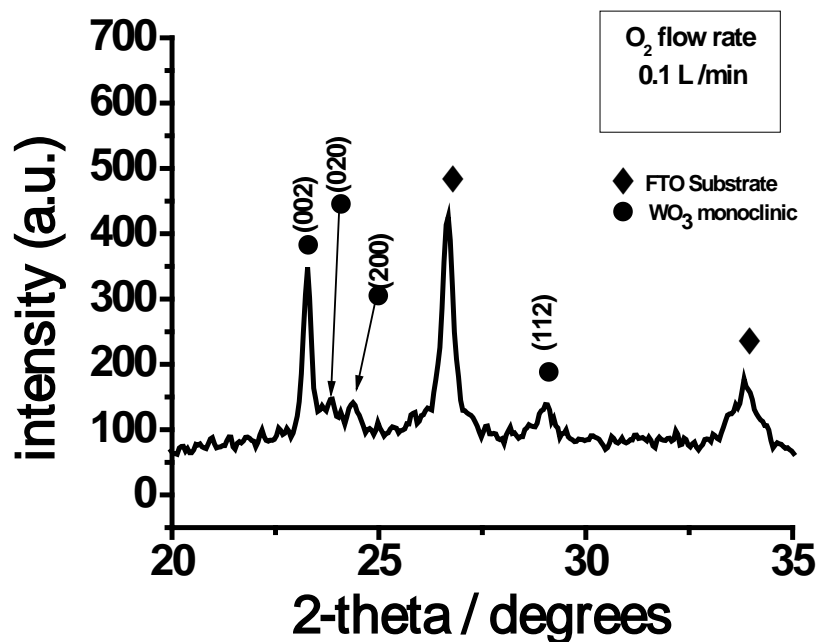
Δομική Ανάλυση:

Τα γραφήματα των εικόνων 59, 46 και 60, απεικονίζουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD, για διαφορετικές ροές οξυγόνου μέσα στον θάλαμο εναποθέσεων. Για ροή οξυγόνου στα 0.025 l/min, παρατηρείται ότι εμφανίζονται μόνο οι δυο κορυφές στις 23.12° και 24.38°, οι οποίες αντιστοιχούν στο μονοκλινές WO₃ (δείκτες Miller 002 και 200).

Με την αύξηση της ροής οξυγόνου μέσα στον θάλαμο εναπόθεσης, παρατηρείται (εικ. 46 και 60) η εμφάνιση επιπλέον κορυφών του μονοκλινούς WO₃ στις 23.59° και 28.9°, οι οποίες έχουν δείκτες Miller (020) και (112) αντίστοιχα. Παρατηρείται επίσης ότι η ένταση των κορυφών μεταβάλλεται, ανάλογα με την ροή οξυγόνου. Η κορυφή στις 23.12° έχει την μεγαλύτερη ένταση και καθορίζει την προτιμητέα κατεύθυνση της ανάπτυξης της επίστρωσης (200).

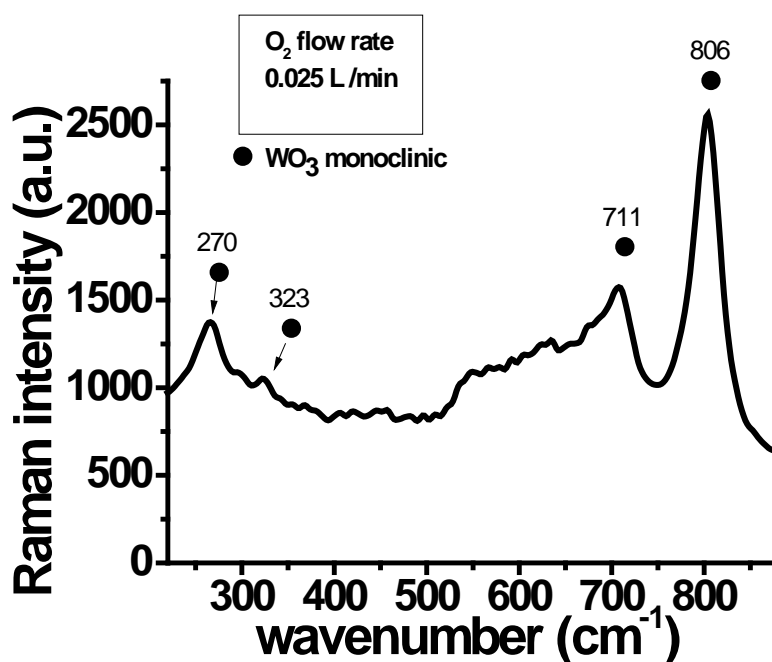


Εικόνα 59: Γράφημα μέτρησης XRD, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροή O₂ 0.025 l/min

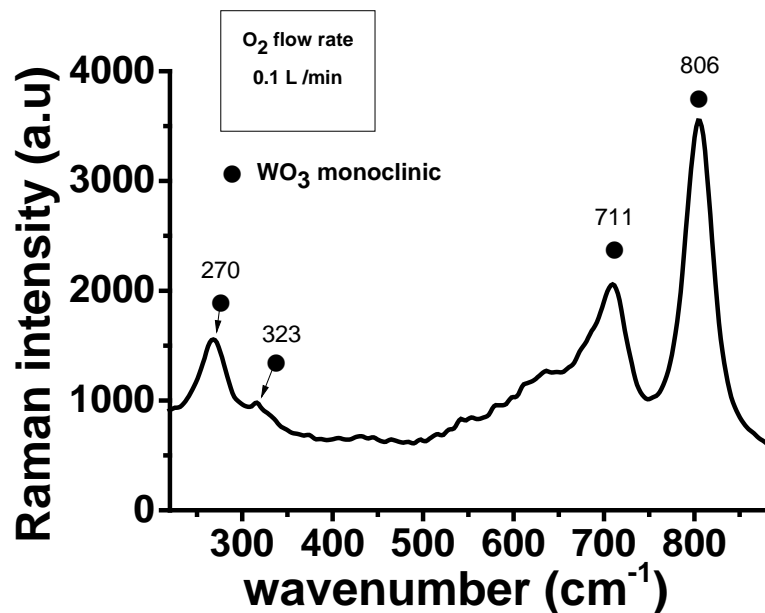


Εικόνα 60: Γράφημα μέτρησης ΧRD, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροή O₂ 0.1 l/min

Τα φάσματα των μετρήσεων φασματοσκοπίας Raman, απεικονίζονται στις εικόνες 61, 35 και 62, οι οποίες αντιστοιχούν στα δείγματα με ροές οξυγόνου 0.025, 0.05 και 0.1 l/min.



Εικόνα 61: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροή O₂ 0.025 l/min

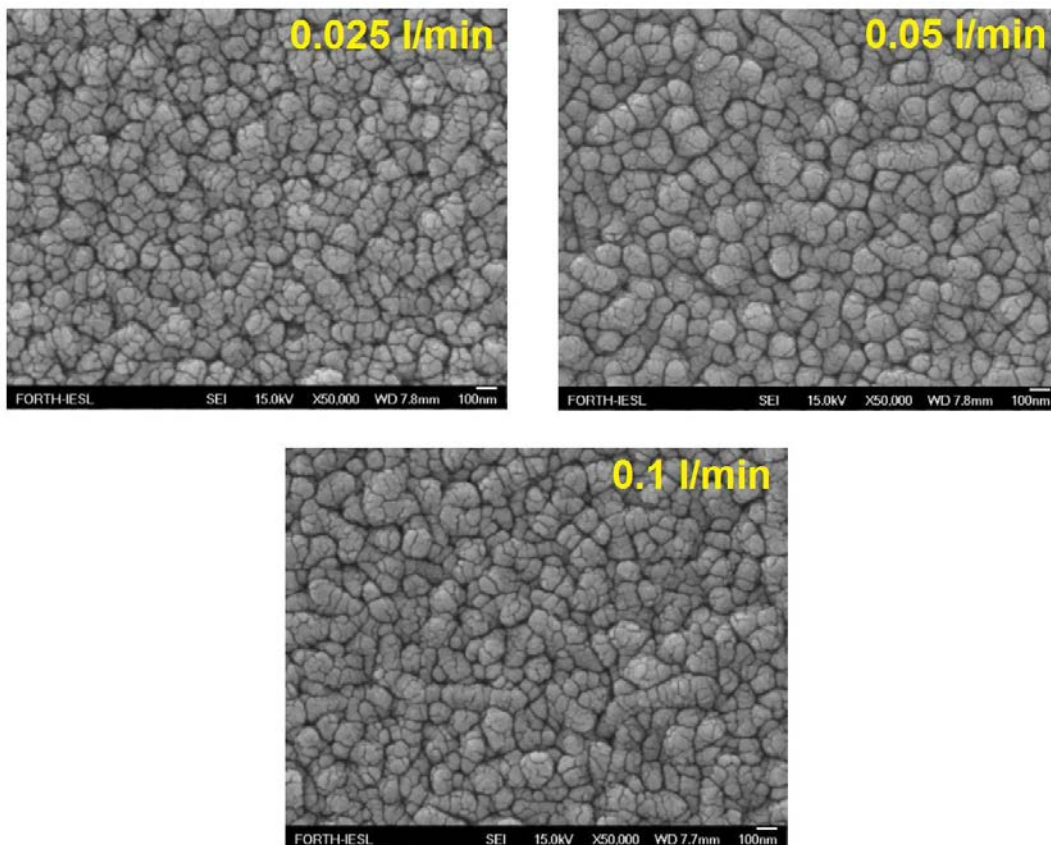


Εικόνα 62: Γράφημα μέτρησης Φασμάτων Raman, για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και ροή O_2 0.01 l/min

Από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman είναι φανερή η ύπαρξη του μονοκλινούς WO_3 (39), σε όλα τα δείγματα, χωρίς αξιοσημείωτες μεταβολές από τις διαφορετικές ροές οξυγόνου.

Μορφολογική Ανάλυση:

Η εικόνα 63 απεικονίζει τις επιφάνειες των επιστρώσεων, με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Είναι εμφανές ότι δεν υπάρχουν ιδιαίτερες μεταβολές στην δομή του υλικού αυξάνοντας την ροή οξυγόνου, εκτός στην περίπτωση του δείγματος με ροή οξυγόνου στα 0.025 l/min., στην οποία εμφανίζονται μικρότεροι κόκκοι. Από τα αποτελέσματα της δομικής ανάλυσης που προηγήθηκε και συγκεκριμένα στις μετρήσεις XRD, το δείγμα με ροή οξυγόνου στα 0.025 l/min εμφάνισε έλλειψη στις δυο χαρακτηριστικές κορυφές του μονοκλινούς WO_3 , στις 23.59° και 28.9° , οι οποίες έχουν δείκτες Miller (020) και (112) αντίστοιχα. Αυτό μπορεί να συσχετίζεται με την διαφορετική μορφολογία που παρατηρείται στο δείγμα, σε σύγκριση με τα άλλα δυο στα οποία από την δομική ανάλυση προέκυψε ότι αυτές οι χαρακτηριστικές κορυφές εμφανίζονται. Ο ισχυρισμός αυτός ενδυναμώνεται από το γεγονός ότι τα δυο δείγματα που υλοποιήθηκαν με ροές οξυγόνου 0.05 και 0.1 l/min δείχνουν να έχουν πιο πολλές μορφολογικές ομοιότητες.

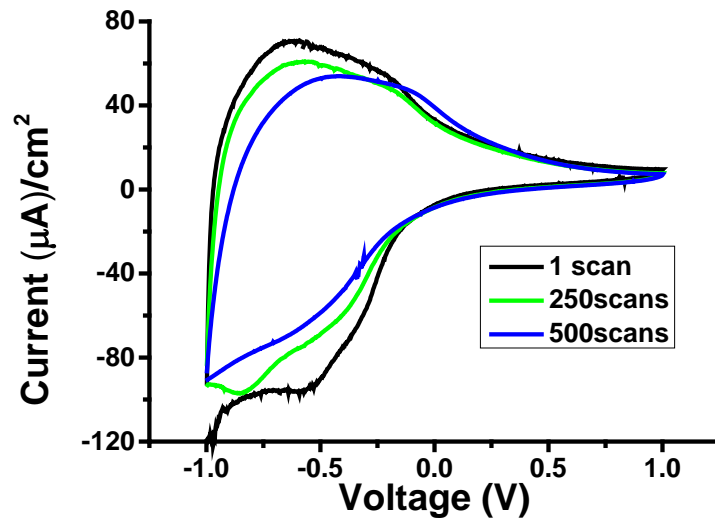


Εικόνα 63: Απεικόνιση επιστρώσεων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), δειγμάτων WO_3 σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και ροές O_2 0.025, 0.05 και 0.1 l/min.

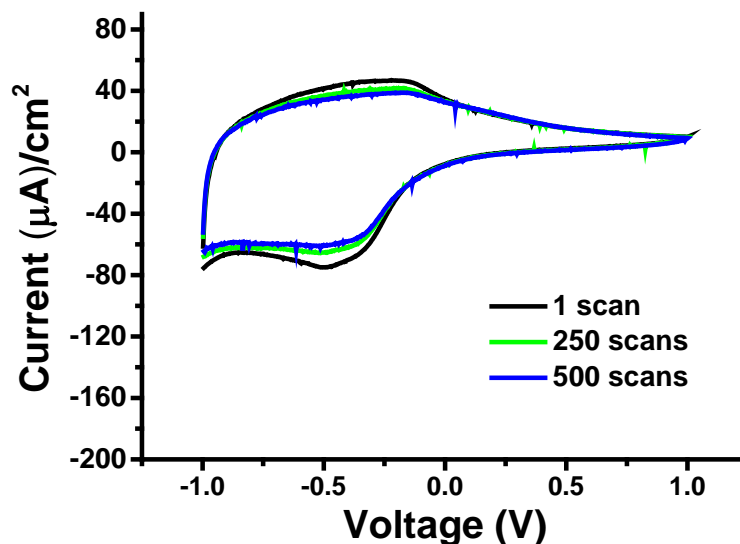
Ηλεκτροχημική Ανάλυση:

Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας απεικονίζονται στα γραφήματα των εικόνων 64, 40 και 65, από τις οποίες προκύπτει ότι για την επίστρωση που υλοποιήθηκε με ροή οξυγόνου 0.05 l/min (εικ. 40), εμφανίζεται μια καλή επαναληψιμότητα χωρίς ιδιαίτερη μεταβολή μετά από 500 κύκλους εισαγωγής – εξαγωγής ιόντων λιθίου από την επιφάνεια της. Στην περίπτωση της χαμηλής ροής οξυγόνου στον θάλαμο εναπόθεσης (0.025 l/min)(εικ. 64), το δείγμα παρουσιάζει έντονα σημάδια γήρανσης κατά την διάρκεια των διαδοχικών κύκλων, άρα κακή επαναληψιμότητα.

Στην περίπτωση της αυξημένης ροής οξυγόνου στα 0.1 l/min το δείγμα εμφανίζει μικρά σημάδια γήρανσης (εικ. 65), άρα δεν αποτελεί το πιο σταθερό δείγμα της σειράς αυτής. Αντιθέτως το δείγμα που υλοποιήθηκε με ροή οξυγόνου στα 0.05 l/min (εικ. 40), το οποίο αναλυθηκε στην προηγούμενη ενότητα 5.2.1, παρουσιάζει σταθερότητα ακόμα και μετά από 500 κύκλους.



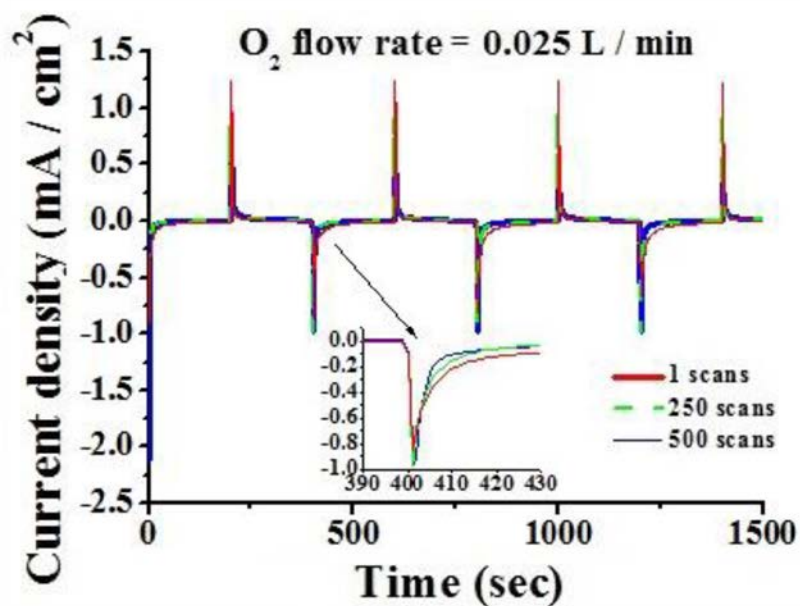
Εικόνα 64: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροή O₂ 0.025 l/min



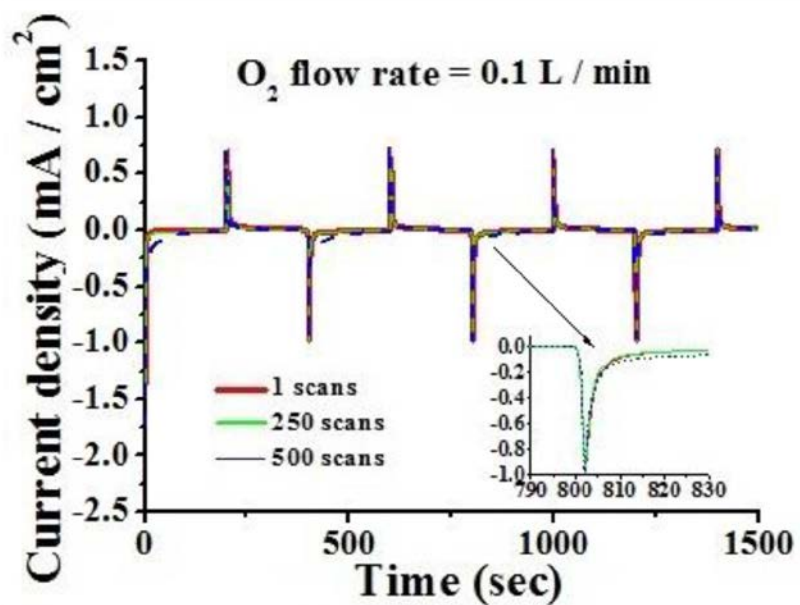
Εικόνα 65: Γράφημα Ρεύματος I –Τάσης V, για δείγμα WO₃ σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης 465° C και ροή O₂ 0.1 l/min

Από τις ηλεκτροχημικές, χρονοαμπερομετρικές μετρήσεις των δειγμάτων, υλοποιήθηκαν τα γραφήματα των εικόνων 66, 43 και 67, από τα οποία έγινε υπολογισμός των μεγεθών της πυκνότητας φορτίου και της χρονικής απόκρισης που παρουσιάζονται στο πίνακα 3. Στο δείγμα που δημιουργήθηκε με μικρή ροή οξυγόνου στα 0.025 l/min, παρατηρήθηκε μεγάλη τιμή εισερχόμενου φορτίου αλλά το εξερχόμενο φορτίο ήταν το μισό από το εισερχόμενο και συνεπάγεται με εγκλωβισμό του μισού φορτίου εντός του πλέγματος της επιφάνειας WO₃. Το αποτέλεσμα αυτό είναι εμφανές και από την καμπύλη ρεύματος – χρόνου (εικ. 66), η οποία δείχνει

το ρεύμα που μετρήθηκε και στους 250 και 500 κύκλους αντίστοιχα και απεικονίζει την γήρανση που υφίσταται το δείγμα με την πάροδο των διαδοχικών κύκλων, όπως παρατηρήθηκε και στο βολταμογράφημα της εικόνας 64.



Εικόνα 66: Γράφημα Ρεύματος I – Χρόνου T , για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και ροή O_2 0.025 l/min



Εικόνα 67: Γράφημα Ρεύματος I – Χρόνου T , για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και ροή O_2 0.1 l/min

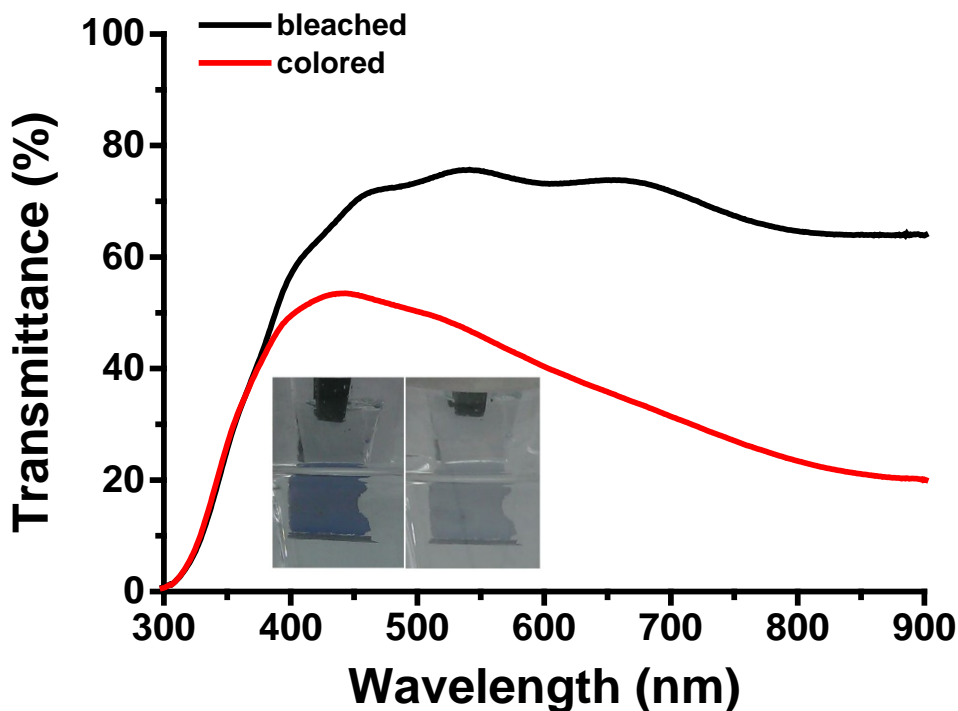
Temperature	Time	Flow O ₂	Flow N ₂	Time Response (sec)		Charge Density (mC/cm ²)	
°C	min	l/min	l/min	Deintercalation +ve (excerted)	Intercalation (inserted)-ve	Deintercalation +ve (excerted)	Intercalation (inserted)-ve
465	15	0.025	0.05	7	26	4.17	8.09
465	15	0.05	0.05	7	13	3.8	4.11
465	15	0.1	0.05	9	14	2.68	3.68

Πίνακας 3: Αποτελέσματα υπολογισμού χρονικής απόκρισης και πυκνότητας φορτίου για διαφορετικές ροές O₂ στον θάλαμο εναπόθεσης, για τον πρώτο κύκλο.

Συγκρίνοντας τις τιμές του πίνακα 3, φαίνεται ότι η καλύτερη αντιστρεψιμότητα συναντάται στην επίστρωση που υλοποιήθηκε με ροή οξυγόνου στα 0.05 l/min, λόγω του ότι η πυκνότητα εισερχόμενου και εξερχόμενου φορτίου έχουν την μικρότερη διαφορά, όπως επίσης και την καλύτερη χρονική απόκριση.

Οπτική Ανάλυση

Στην οπτική ανάλυση που ακολουθεί παρουσιάζεται το δείγμα που δημιουργήθηκε με ροή οξυγόνου στα 0.1 l/min. Παρόλο που εμφάνισε μικρή γήρανση στους διαδοχικούς κύκλους εισαγωγής και εξαγωγής ιόντων που υποβλήθηκε, εμφάνισε καλή εναλλαγή της χρωμικής του κατάστασης. Το καλύτερο δείγμα της ομάδας παραμένει αυτό που δημιουργήθηκε με ροή οξυγόνου στα 0.05 l/min και αναλύθηκε στην ενότητα 5.2.1 (εικ.45). Το γράφημα της εικόνα 68 που ακολουθεί απεικονίζει το φάσμα διαπερατότητας του δείγματος που δημιουργήθηκε με ροή οξυγόνου στα 0.1 l/min και την φωτογραφία του, στην χρωματισμένη και αποχρωματισμένη κατάσταση της επίστρωσης WO₃. Η χρωμική απόδοση (CE) υπολογίστηκε, βάση των εξισώσεων 9 και 10, για μήκος κύματος 670 nm, στα 90.9 cm²/C. Η τιμή αυτή είναι η καλύτερη που βρέθηκε σε ανάμεσα στα 21 δείγματα, που χαρακτηρίστηκαν. Οι λόγοι που δείγμα αυτό δεν είναι το καλύτερο είναι η κακή επαναληψιμότητα στους διαδοχικούς κύκλους που παρατηρήθηκε (εικ. 65), η διαφορά στην ποσότητα εισερχόμενου και εξερχόμενου φορτίου (πίνακας 3) και τέλος η μεγάλη χρονική απόκριση (πίνακας 3) σε σύγκριση με το δείγμα που υλοποιήθηκε με ροή οξυγόνου στα 0.05 l/min.



Εικόνα 68: Φάσμα διαπερατότητας χρωματισμένης & αποχρωματισμένης κατάστασης για δείγμα WO_3 σε FTO-Glass για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά, θερμοκρασία εναπόθεσης $465^\circ C$ και ροή O_2 0.1 l/min

5.3. Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της επίδρασης των παραμέτρων εναπόθεσης WO_3 , στην ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά τους συνοψίζονται ως εξής:

- Η ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά των δειγμάτων επηρεάζεται σημαντικά από την μορφολογία των επιστρώσεων WO_3 και την προτιμητέα κατεύθυνση ανάπτυξης τους.
- Σημαντικές αλλαγές στην μορφολογία των επιστρώσεων, σημειώθηκαν με την αλλαγή της προτιμητέας κατεύθυνσης ανάπτυξης των επιστρώσεων από (002) σε (020), επηρεάζοντας την ηλεκτροχρωμική τους συμπεριφορά.
- Στην κατεύθυνση ανάπτυξης (002), εμφάνισε μια πιο πορώδη επιφάνεια των επιστρώσεων, με αποτέλεσμα τον καλύτερο χρωματισμό τους, με κόστος την γήρανση τους, μετά από διαδοχικούς κύκλους.
- Η αύξηση της χρονικής διάρκειας των εναποθέσεων, είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μικρότερων και πιο ομοιόμορφων δομών, σε σχέση με μικρότερους χρόνους και αυτό έχει ως αντίκτυπο την καλύτερη ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά των δειγμάτων.

- Αυξάνοντας τον χρόνο εναπόθεσης στα 20 λεπτά παρατηρήθηκε μείωση της μονόκλινους κορυφής στις 24.38° (200), η οποία σηματοδοτεί την εμφάνιση μια νέας μονοκλινούς κορυφής στις 28.98° με δείκτη miller (112).
- Η αύξηση του χρόνου εναπόθεσης βρέθηκε ότι επηρεάζει την κρυσταλλικότητα και την προτιμητέα κατεύθυνση ανάπτυξης, με αλλαγές στην μορφολογία της επιφάνειας των επιστρώσεων.
- Η κινητικότητα των ιόντων λιθίου μέσα και έξω από το πλέγμα της επίστρωσης WO_3 επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την μορφή της επιφάνειας επίστρωσης η οποία καθορίζεται από της συνθήκες εναπόθεσης.
- Μεταβάλλοντας την ροή οξυγόνου μέσα στον θάλαμο εναπόθεσης, μεταβάλλεται η ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά των δειγμάτων αλλά όχι και κρυσταλλικότητα τους.

Η επίστρωση με την καλύτερη ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά βρέθηκε ότι ήταν αυτή που έγινε στους 465°C με ροή οξυγόνου στα 0.05 l/min και χρονική διάρκεια εναπόθεσης 15 λεπτά. Για αυτή την επίστρωση το εισερχόμενο φορτίο είναι 3.68 mC/cm^2 με χρόνο απόκρισης 14 δευτερόλεπτα και οπτική απόδοση ίση με $83 \text{ cm}^2/\text{C}$. Η χρωμική απόδοση βρέθηκε υψηλότερη από δείγματα που έχουν υλοποιηθεί με άλλες τεχνικές εναπόθεσης όπως sol-gel ($64.25 \text{ cm}^2/\text{C}$) (42), εναπόθεση ατμών ($61.3 \text{ cm}^2/\text{C}$) (43) και ηλεκτροφόρηση ($42 \text{ cm}^2/\text{C}$) (44).

6. Κατασκευή Ηλεκτροχρωμικής Διάταξης Εργαστηριακής

Κλίμακας

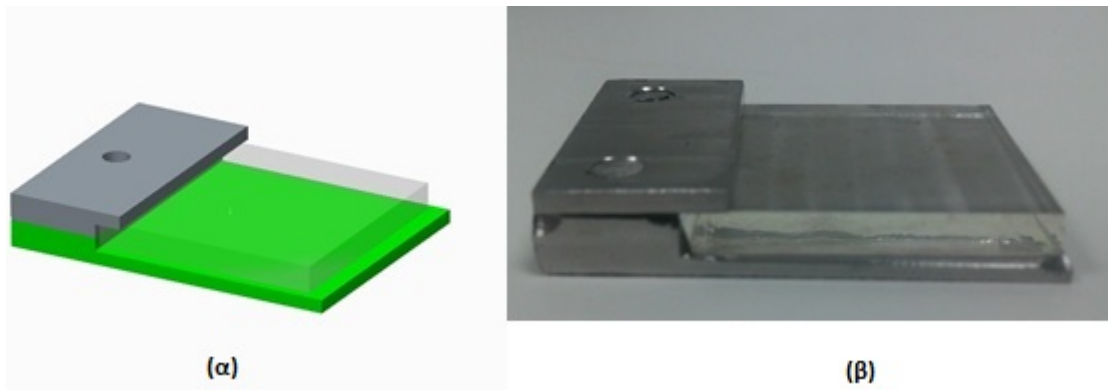
Όπως αναφέρθηκε ήδη, η μεταβολή στην ηλεκτρονική πυκνότητα του ηλεκτροχρωμικού υμενίου WO_3 είναι υπεύθυνη για τον χρωματισμό του (αλλαγή της κρυσταλλικής δομής του). Η διαδικασία είναι πλήρως αναστρέψιμη, με τον αποχρωματισμό να συμβαίνει με την αλλαγή της πολικότητας της εφαρμοζόμενης τάσης.

Μετά την εφαρμογή τάσης στο δείγμα και αφού έχει ολοκληρωθεί η αναγωγική διαδικασία, παρατηρείται ότι η χρωματική κατάσταση παραμένει στο δείγμα ακόμα και όταν δεν εφαρμόζεται τάση σε αυτό. Με άλλα λόγια, η χρωματισμένη κατάσταση στο δείγμα παραμένει και μετά την μη εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου λόγω του φαινομένου «μνήμης» που παρατηρείται.

Έπειτα από βιβλιογραφική έρευνα των ηλεκτροχρωμικών διατάξεων και των υλικών που αποτελούνται και επίσης έχοντας υπόψη το υψηλό κόστος κατασκευής των υπαρχόντων εμπορικών διατάξεων, καταλήξαμε στη μορφή που θα θέλαμε να έχει η ηλεκτροχρωμική μας διάταξη, όπως επίσης και στη μέθοδο κατασκευής της.

Για την υλοποίηση της πειραματικής διάταξης ηλεκτροχρωμικού παραθύρου, υλοποιήθηκε ένας σχεδιασμός με βάση τα υποστρώματα FTO γυαλιού με εναποθέσεις WO_3 που αναλύθηκαν στη μελέτη και χαρακτηρισμό των δειγμάτων στα προηγούμενα κεφάλαια. Αρχικό βήμα για την υλοποίηση της διάταξης εργαστηριακής κλίμακας, ήταν να γίνει η μέριμνα ούτως ώστε τα δείγματα FTO-Γυαλί/ WO_3 να μπορούν να προσαρτηθούν απλά και εύκολα στην διάταξη. Γνωρίζοντας τις ακριβείς διαστάσεις των υποστρωμάτων FTO-Γυαλιού (25mm X 25mm και πάχος 3mm) μελετήθηκε, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στο εργαστήριο Εργαλειομηχανών του ΤΕΙ Κρήτης μια μάσκα εναποθέσεων στο CNC (εικόνα 69).

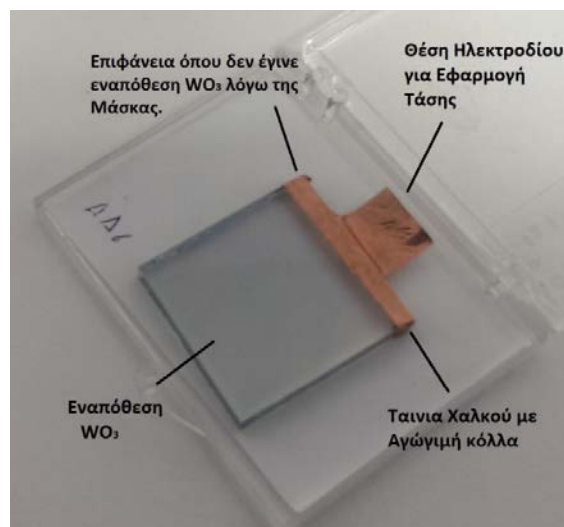
Η μάσκα κατασκευάστηκε από ανοξείδωτο χάλυβα, η οποία αντέχει σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες χωρίς να αλλοιώνεται η δομή της, ούτως ώστε να αντέξει στις θερμοκρασίες εναπόθεσης στο LPCVD (360°C έως 580°C). Πλήρη μηχανολογικά σχέδια και διαστάσεις παρατίθενται στο παράρτημα Δ της παρούσας εργασίας.



Εικόνα 69: Μάσκα Εναπόθεσης FTO-Glass στο LPCVD (α) Σχέδιο Pro Engineer (β) Πραγματική Μάσκα

Χρησιμοποιώντας τη μάσκα εναποθέσεων, επιτυγχάνεται η μη εναπόθεση υλικού (WO_3) στην άκρη του FTO-Γυαλιού, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 69. Η μικρή επιφάνεια στην άκρη του FTO-Γυαλιού, στην οποία δεν έχει γίνει η εναπόθεση WO_3 , λόγω της μάσκας, χρησιμοποιείται για την τοποθέτηση ταινίας χαλκού με αγώγιμη κόλλα (εικ. 70). Η αγώγιμη ταινία χαλκού στην συνέχεια χρησιμοποιείται για την ηλεκτρική σύνδεση της ηλεκτροχρωμικής διάταξης με την πηγή ρεύματος – τάσης. Στην προσπάθεια να μην ενισχυθεί το σύστημα από ωμικά φορτία και να επιτραπεί στο ρεύμα να διαρρέει τη διάταξη με ευκολία, προτιμήθηκε η ταινία χαλκού με αγώγιμη κόλλα, λόγω της μικρής ειδικής αντίστασης ($\rho = 1.68 \times 10^{-8} \Omega m$) αλλά και της καλής αγωγιμότητας ($\sigma = 5.95 \times 10^7 1/\Omega m$) του χαλκού.

Στην εικόνα 70 παρουσιάζεται ένα δείγμα, το οποίο μετά την διαδικασία της εναπόθεσης στο LPCVD, προετοιμάστηκε για την τοποθέτηση του στην πειραματική διάταξη που κατασκευάστηκε στο πλαίσιο της εκπόνησης της μεταπτυχιακής ερευνητικής εργασίας.

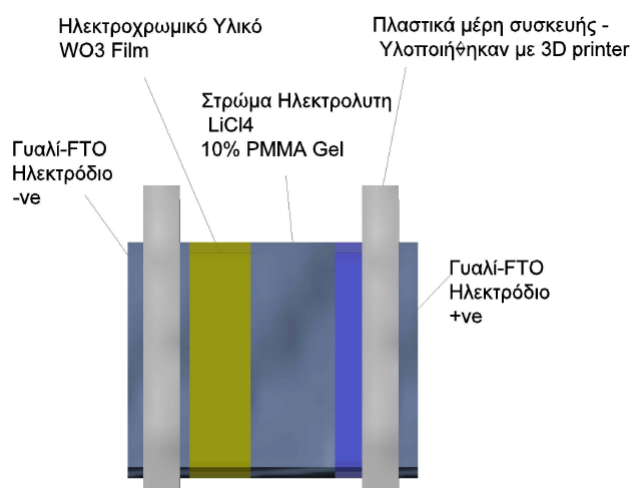


Εικόνα 70: Προετοιμασία Δείγματος για τοποθέτηση στην πειραματική διάταξη

6.1. Εργαστηριακή Πειραματική Διάταξη

Η τελική εργαστηριακή διάταξη που υλοποιήθηκε αποτελείται από 4 στρώματα και απεικονίζεται στην εικόνα 71 :

- Δύο διάφανους αγωγούς FTO, στους οποίους προσαρτώνται τα ηλεκτρόδια.
- Ηλεκτροχρωμικό υμένιο από τριοξείδιο του Βολφραμίου (WO_3), το οποίο εναποτίθεται επάνω στον ένα διάφανο αγωγό FTO με την διαδικασία LPCVD που αναφέρθηκε προηγουμένως.
- Ηλεκτρολύτης με Ιόντα Λιθίου ($LiCl_4$) με συγκέντρωση 10% σε πολυμερές, PMMA μορφή γέλης, με καλή αγωγιμότητα.



Εικόνα 71: Κύρια Μέρη Πειραματικής Ηλεκτροχρωμικής Διάταξης

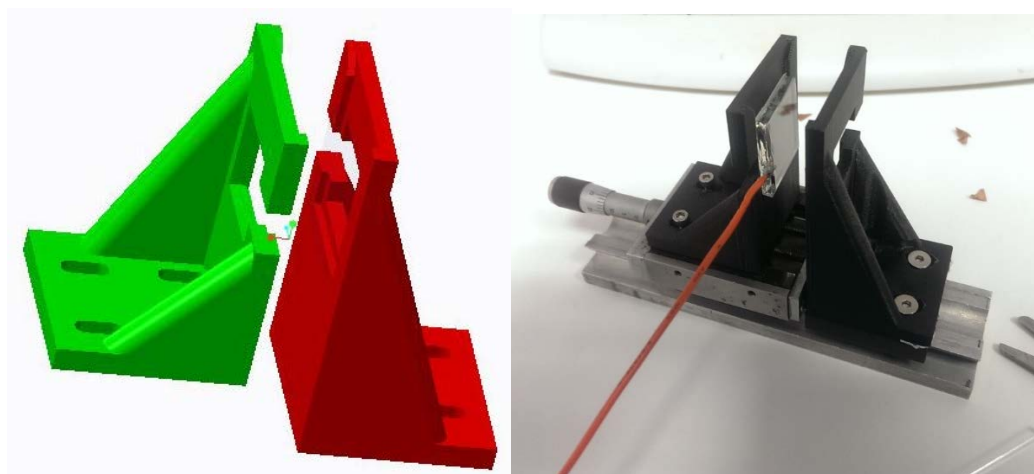
Η Αρχή λειτουργίας της διάταξης είναι αρκετά απλή. Εφαρμόζοντας μια μικρή τάση DC με την πολικότητα που απεικονίζεται στην εικόνα 71, τα ιόντα λιθίου (Li^+) που βρίσκονται μέσα στον ηλεκτρολύτη μετακινούνται προς το ηλεκτροχρωμικό υλικό WO_3 , το οποίο αλλάζει χρωματική κατάσταση, η οποία παραμένει έως ότου εφαρμοσθεί ανάστροφη τάση, η οποία θα μετακινήσει τα ιόντα λιθίου έξω από το ηλεκτροχρωμικό υλικό και πίσω στον ηλεκτρολύτη.

Λόγω της υγρής κατάστασης του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκε στις ηλεκτροχημικές αναλύσεις στο κεφάλαιο 5, υλοποιήθηκε μια παραλλαγή που αποτελείται από υπερχλωρικό λίθιο ($LiClO_4$) 1M, με ακρυλικό γυαλί 10% (poly (methyl methacrylate - PMMA). Αυτό άλλαξε την φυσική κατάσταση του ηλεκτρολύτη σε παχύρρευστη μορφή γέλης, που επιτρέπει την τοποθέτηση του σε κατακόρυφη επιφάνεια, χωρίς να δημιουργούνται διαρροές λόγω της βαρύτητας. Παρόλα αυτά, η

πλήρης στεγανότητα επετεύχθη με την τοποθέτηση ενός πλαστικού δακτυλιδιού (o-ring), το οποίο συγκρατεί τον ηλεκτρολύτη. Το δακτυλίδι παρεμβάλλεται μεταξύ του στρώματος του ηλεκτροχρωμικού υλικού που έχει εναποτεθεί πάνω στο διάφανο αγωγό FTO και στον διάφανο αγωγό FTO που αποτελεί το θετικό ηλεκτρόδιο της εικόνας 72 β.

Έχοντας σκοπό να υλοποιήσουμε πολλαπλά δείγματα, ούτως ώστε να μπορούμε να πραγματοποιήσουμε πολλαπλούς χαρακτηρισμούς διαφορετικών δειγμάτων ηλεκτροχρωμικών διατάξεων, υλοποιήθηκε μια κατασκευή από πλαστικό ABS, στον 3D εκτυπωτή του ΤΕΙ Κρήτης, η οποία επιτρέπει στον χρήστη να αλλάζει δείγμα κάθε φορά που είναι επιθυμητή η μέτρηση του.

Γνωρίζοντας τις ακριβείς διαστάσεις των υποστρωμάτων, όπως προαναφέρθηκε, και έχοντας ήδη στα εργαστήρια μια βάση ευθυγράμμισης οπτικών διατάξεων με ακρίβεια χιλιοστού, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 72 που ακολουθεί, υλοποιήθηκαν μηχανολογικά σχέδια στο λογισμικό Pro Engineer και προέκυψε η ηλεκτροχρωμική πειραματική συσκευή (εικ. 72 β). Αναλυτικά μηχανολογικά σχέδια παρατίθενται στο παράρτημα Δ της παρούσας εργασίας.



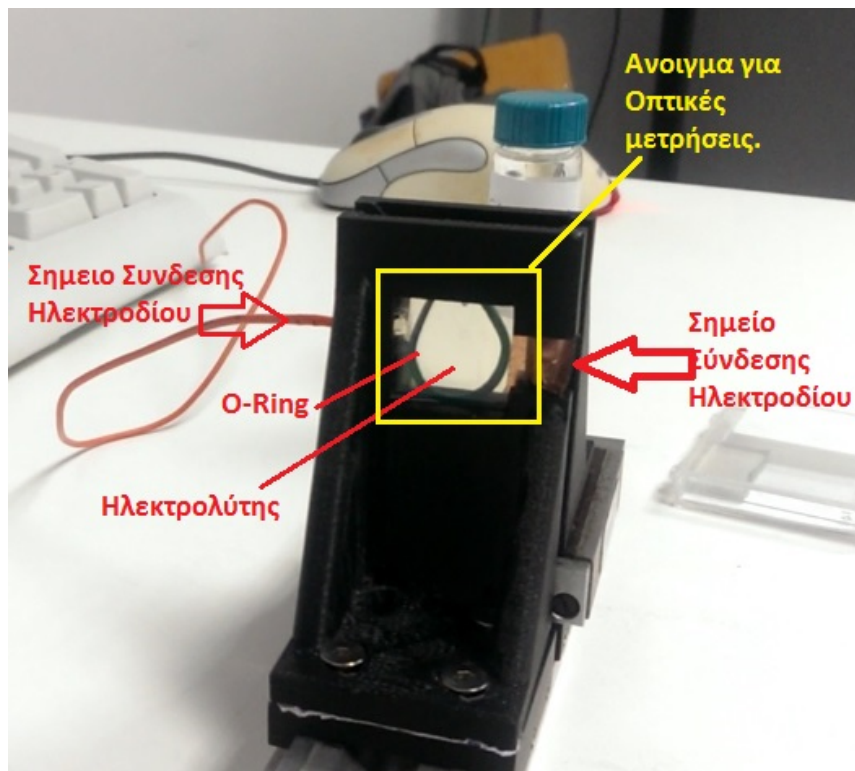
(α)

(β)

Εικόνα 72: Ηλεκτροχρωμική Πειραματική Διάταξη α) 3D Assembly, β) Πραγματική

Αφού ετοιμαστεί το δείγμα, που περιλαμβάνει την εναπόθεση του ηλεκτροχρωμικού υλικού, όπως προαναφέρθηκε, τοποθετείται σε μια από τις δυο βάσεις δείγματος (εικ. 72 α) με την πλαϊνή εγκοπή της διάταξης να αφήνει κατάλληλο χώρο για να συνδεθεί η πηγή τάσης DC, μέσω ηλεκτροδίου σε «κροκοδειλάκι». Η μία βάση δείγματος (κόκκινη – εικ. 72 α) είναι σταθερά τοποθετημένη επάνω στην ράγα της διάταξης, ενώ η δεύτερη (πράσινη – εικ. 72 β) είναι τοποθετημένη σε μια πρώην βάση ευθυγράμμισης, η οποία έχει την δυνατότητα να κινείται με

ακρίβεια χιλιοστού από και προς την κόκκινη. Αυτή η κίνηση δίνει την δυνατότητα συγκράτησης των δειγμάτων ούτως ώστε να μπορεί να τοποθετηθεί ο ηλεκτρολύτης, ενώ αυξομειώνοντας την απόσταση μεταξύ των βάσεων, επιτυγχάνεται η αύξηση ή η μείωση του πάχους στρώσεις του ηλεκτρολύτη. Επιπρόσθετα, η διάταξη έχει τα ανοίγματα στην επιφάνεια των διάφανων αγωγών, όπως απεικονίζονται στην εικόνα 73, τα οποία επιτρέπουν την μέτρηση της οπτικής συμπεριφοράς της ηλεκτροχρωμικής διάταξης, όταν μεταβάλλεται η τάση στα δυο ηλεκτρόδια. Τέλος, η διάταξη αυτή έχει την δυνατότητα να τοποθετηθεί και να ευθυγραμμιστεί σε μια ευρύτερη διάταξη ηλεκτροχρωμικών μετρήσεων, όπως και έγινε, για να υλοποιηθούν οι ηλεκτροχρωμικές μετρήσεις στα δείγματα του εργαστηριακού ηλεκτροχρωμικού παραθύρου.



Εικόνα 73: Κύρια Χαρακτηριστικά πραγματικής πειραματικής Ηλεκτροχρωμικής Διάταξης

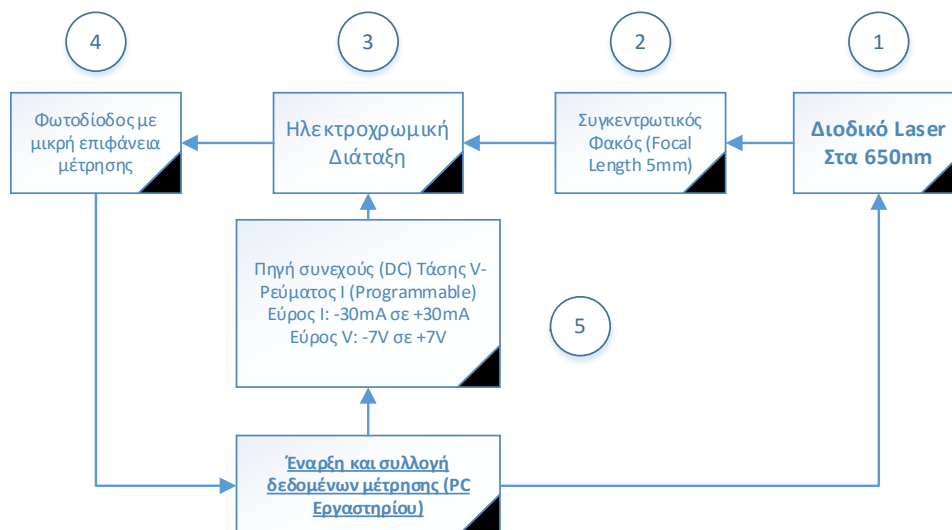
7. Χαρακτηρισμός Ηλεκτροχρωμικών Διατάξεων

Έπειτα από την επιλογή των κατάλληλων δειγμάτων από την ανάλυση που προηγήθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, κατασκευάστηκε πειραματικά το δείγμα ΔΔ1 σε ηλεκτροχρωμική διάταξη (4 στρώσεων υλικών). Για την αξιολόγηση του δείγματος και την καταγραφή των οπτικών του ιδιοτήτων ήταν απαραίτητο να δημιουργηθεί μια διαδικασία μετρήσεων των παρακάτω μεγεθών:

- Διαπερατότητα ως προς το χρόνο.
- Ρεύμα ως προς το χρόνο.

Οι παραπάνω μετρήσεις έπρεπε να λάβουν χώρα ταυτόχρονα, στην χρονική διάρκεια της εναλλαγής των δυο διαφορετικών χρωμικών καταστάσεων (διάφανο και χρωματισμένο δείγμα) εφαρμόζοντας διαφορετικά μεγέθη τάσεων. Επίσης σύμφωνα με την βιβλιογραφία (1) η διαπερατότητα της διάταξης μετρήθηκε στο θεμελιώδες μήκος κύματος 650nm.

Η διάταξη μέτρησης, που υλοποιήθηκε στο Πανεπιστήμιο Κρήτης, απεικονίζεται στην εικόνα 74 και αποτελείται από ένα διοδικό λέιζερ με δέσμη στο μήκος κύματος των 650nm. Αμέσως μετά το λέιζερ, ο χειριστής έχει την δυνατότητα να διαμορφώνει το πλάτος της δέσμης ούτως ώστε να μπορεί να συγκεντρώνει την δέσμη φωτός σε συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας της ηλεκτροχρωμικής διάταξης. Αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση ενός συγκεντρωτικού φακού. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε η ηλεκτροχρωμική διάταξη, η οποία συνδέθηκε μέσω των ηλεκτροδίων σε μια προγραμματιζόμενη πηγή συνεχούς ρεύματος – τάσης. Τέλος υπάρχει μια φωτοδίοδος με μικρή επιφάνεια μέτρησης για την μέτρηση της διαπερατότητας του δείγματος.



Εικόνα 74: Κύρια χαρακτηριστικά διαδικασίας μετρήσεων ηλεκτροχρωμικών ιδιοτήτων διατάξεων..

Η πηγή ρεύματος - τάσης μπορεί να εφαρμόσει ρεύμα από -30mA έως +30mA, στις τάσεις -7V έως +7V DC αντίστοιχα, στο δείγμα. Η πηγή είναι πλήρως ελεγχόμενη από έναν κεντρικό υπολογιστή του εργαστηρίου, ο οποίος έχει την δυνατότητα να συλλέγει τα δεδομένα.

Έγιναν κάποιες πρώτες δοκιμές, εφαρμόζοντας διαφορετικές τάσεις DC ούτως ώστε να γίνει η επιλογή της κατάλληλης τάσης δείγματος που να επιδεικνύει την καλύτερη χρονική απόκριση χρωματισμού – αποχρωματισμού και την καλύτερη επαναληψιμότητα. Οι μετρήσεις έγιναν με αναφορά την διαπερατότητα των δειγμάτων, η οποία μετριέται σε συνάρτηση με την παλμική τάση και το duty cycle των παλμών που εφαρμόζονται στην ηλεκτροχρωμική διάταξη.

Η μετρητική διαδικασία (εικόνα 75) έχει την δυνατότητα να καταγράψει ρεύματα ως 30mA για τάσης έως +/- 7V, με βήμα καταγραφής 0.3sec και ταυτόχρονα να καταγράφει διαπερατότητα στα 650nm με ακρίβεια. Κατά την εκκίνηση της διαδικασίας μέτρησης γίνεται μια αρχικοποίηση του συστήματος. Το λογισμικό εκκινεί την διαδικασία, χωρίς να θέσει σε λειτουργία το διοδικό λέιζερ και αποθηκεύει 10 μετρήσεις διαπερατότητας σε διαφορετικούς χρόνους και εξάγεται ο μέσος όρος, που αντιστοιχεί στις τυχόν οπτικές παρεμβολές του περιβάλλοντος χώρου. Στην συνέχεια λαμβάνονται 10 μετρήσεις με το διοδικό λέιζερ σε πλήρη ισχύ χωρίς την ηλεκτροχρωμική διάταξη, οι οποίες αντιστοιχούν σε διαπερατότητα 100%. Τέλος λαμβάνονται οι μετρήσεις διαπερατότητας μέσα από την ηλεκτροχρωμική διάταξη. Αφαιρώντας τον οπτικό θόρυβο από τον περιβάλλοντα χώρο, επιτυγχάνεται καλύτερη ακρίβεια των μετρήσεων.

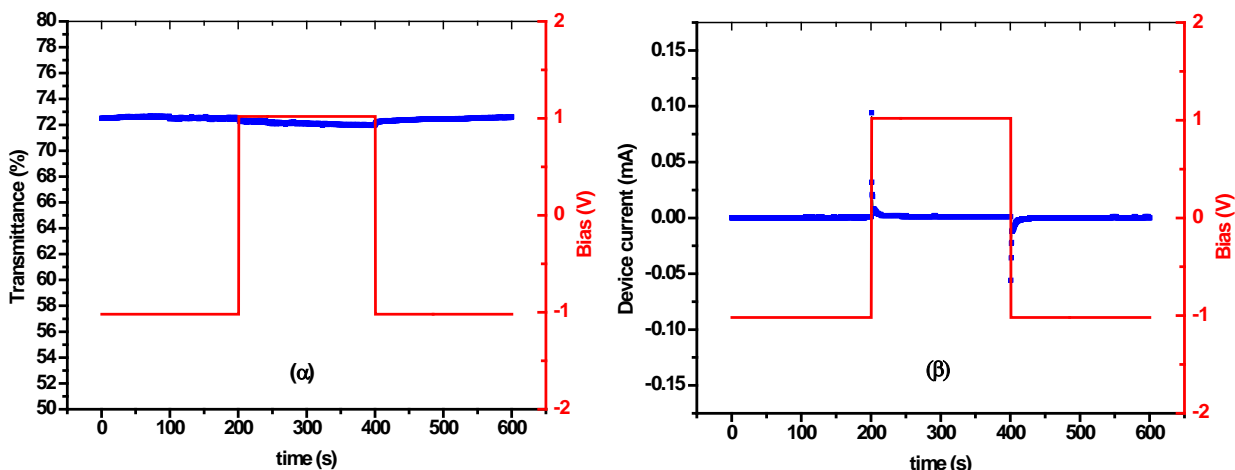


Εικόνα 75: Στήσιμο μετρητικής διαδικασίας, ηλεκτροχρωμικών ιδιοτήτων των διατάξεων στο Πανεπιστήμιο Κρήτης.

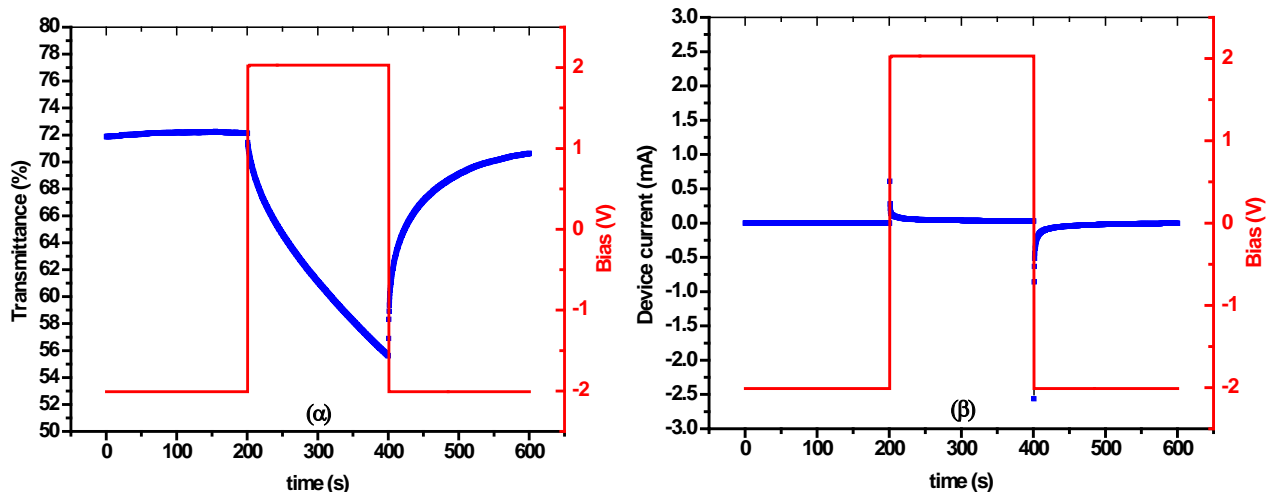
Από τα δείγματα που χαρακτηρίστηκαν με τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις κυκλικής βολτομετρίας και χρονοαμπερομετρίας, βρέθηκε ότι το εύρος των ρευμάτων που έχουν μετρηθεί (min - max) με εφαρμοζόμενη τάση στα +/-1V DC είναι από 8.4μΑ έως και 5mA. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι διαστάσεις της ηλεκτροχρωμικής διάταξης έχουν αυξηθεί λόγω των 4 στρώσεων, σε σύγκριση με την ηλεκτροχημική μελέτη των δειγμάτων (1 στρώση), είναι αναμενόμενο να υπάρχει και αύξηση των τιμών ρεύματος που αντιστοιχεί και σε αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης στο δείγμα.

7.1. Αποτελέσματα

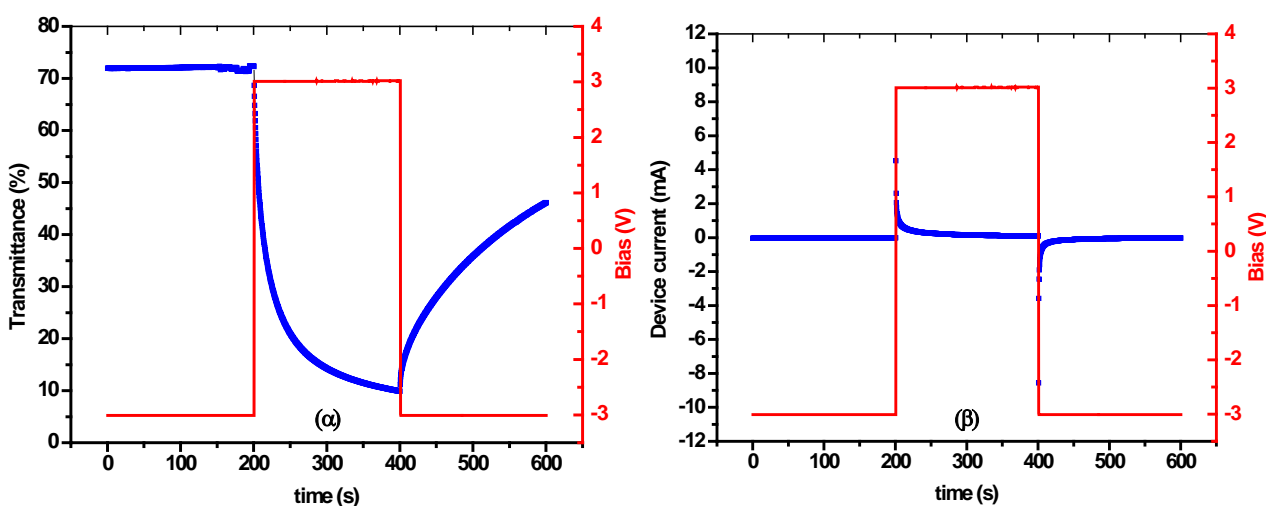
Χρησιμοποιώντας την ηλεκτροχρωμική διάταξη με το δείγμα ΔΔ1, στην διαδικασία των μετρήσεων για ένα κύκλο από το -1V στο 1V, παρατηρήθηκε αρχικά ότι το δείγμα στην διάφανη κατάσταση έχει διαπερατότητα 72% και επίσης ένα αμελητέο ποσοστό στην μεταβολή της διαπερατότητας μετά την εφαρμογή τάσης, μόνο 1%. Το μετρούμενο ρεύμα της διάταξης ήταν της τάξεως των μερικών μΑ (εικ. 76 α & β) που συνεπάγεται αμελητέα κίνηση ιόντων προς και από την δομή της επίστρωσης WO₃. Η τάση εφαρμόστηκε με την μορφή ενός παλμού όπως απεικονίζεται στις εικόνες 76 έως 78 με κόκκινο χρώμα και για διάρκεια 200 δευτερολέπτων. Το χρονικό εύρος επιλέχθηκε σύμφωνα με το χρονικό εύρος χρωματισμού – αποχρωματισμού που παρατηρήθηκε στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά των δειγμάτων στο κεφάλαιο 5.



Εικόνα 76: Αποτελέσματα μετά από 1 κύκλο με τάση -1V έως +1V. Γράφημα (α) Διαπερατότητα-Χρόνος, (β) Ρεύμα διάταξης-Χρόνος.



Εικόνα 77: Αποτελέσματα μετά από 1 κύκλο με τάση $-2V$ έως $+2V$. Γράφημα (α) Διαπερατότητα-Χρόνος, (β) Ρεύμα διάταξης-Χρόνος.



Εικόνα 78: Αποτελέσματα μετά από 1 κύκλο με τάση $-3V$ έως $+3V$. Γράφημα (α) Διαπερατότητα-Χρόνος, (β) Ρεύμα διάταξης-Χρόνος.

Στην συνέχεια έγινε δοκιμή του δείγματος σε κύκλους με μεγαλύτερες εφαρμοζόμενες τάσεις, ούτως ώστε να παρατηρηθεί κάποια ουσιαστική μεταβολή στην διαπερατότητα. Στις εικόνες 77 και 78 απεικονίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για 1 κύκλο σε τάσεις $\pm 2V$ και $\pm 3V$ αντίστοιχα.

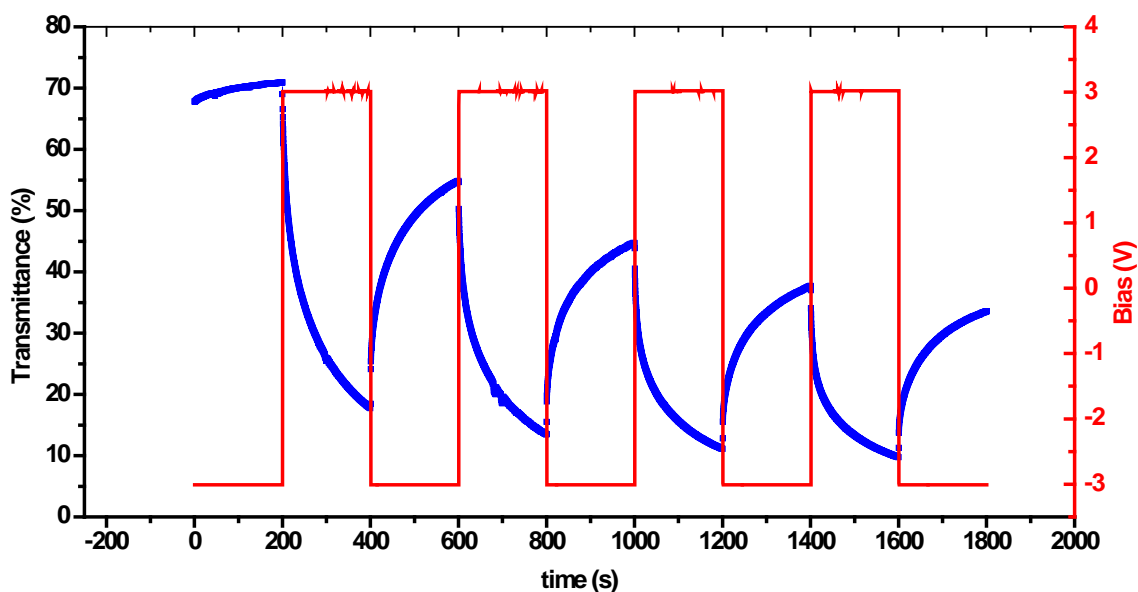
Αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη τάση στο δείγμα παρατηρήθηκε ότι επιτυγχάνεται μεγάλη αλλαγή στην διαπερατότητα, η οποία στα $\pm 2V$ κυμαίνεται από το 72% στην διάφανη, σε 55.6% στην χρωματισμένη κατάσταση, ενώ στα $\pm 3V$ η διαπερατότητα κυμάνθηκε από 72% στα 9.89 % αντίστοιχα. Οι μετρήσεις ρεύματος της διάταξης ως προς το χρόνο, επιβεβαίωσαν το οπτικό αποτέλεσμα, δείχνοντας ότι με την αύξηση της τάσης στο δείγμα αυξήθηκε κατά πολύ και η μετακίνηση των ιόντων λιθίου μέσα και έξω από το πλέγμα της εναπόθεσης WO_3 . Παρόλα αυτά,

το ρεύμα στο γράφημα της εικόνας 35, στον αποχρωματισμό της διάταξης βρέθηκε κατά πολύ μικρότερο από το ρεύμα στον χρωματισμό, 4.51 mA και -8.58 mA αντίστοιχα, το οποίο απαιτούσε περαιτέρω έρευνα.

Αναφορικά με την χρονική απόκριση της διάταξης παρατηρήθηκε ότι το χρονικό εύρος των 200 δευτερολέπτων είναι αρκετό για την ικανοποιητική παρατήρηση των χρωμικών εναλλαγών του δείγματος.

Συνοψίζοντας, από τις παραπάνω μετρήσεις βγήκε το γενικό συμπέρασμα ότι η τάση λειτουργίας της ηλεκτροχρωμικής διάταξης είναι το $\pm 3V$, στην οποία παρατηρείται και η μεγαλύτερη διαφορά στην διαπερατότητα, όπως επίσης και το μεγαλύτερο ρεύμα.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε 5 διαδοχικούς κύκλους τάσεων στα $\pm 3V$ για να μελετηθεί η επαναληψιμότητα της διαδικασίας χρωματισμού – αποχρωματισμού. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπερατότητας και ρεύματος ως προς το χρόνο, απεικονίζονται στα γραφήματα των εικόνων 79 και 80, από τα οποία παρατηρείται ότι η διαδικασία χρωματισμού – αποχρωματισμού της ηλεκτροχρωμικής διάταξης δεν είναι πλήρως αναστρέψιμη.

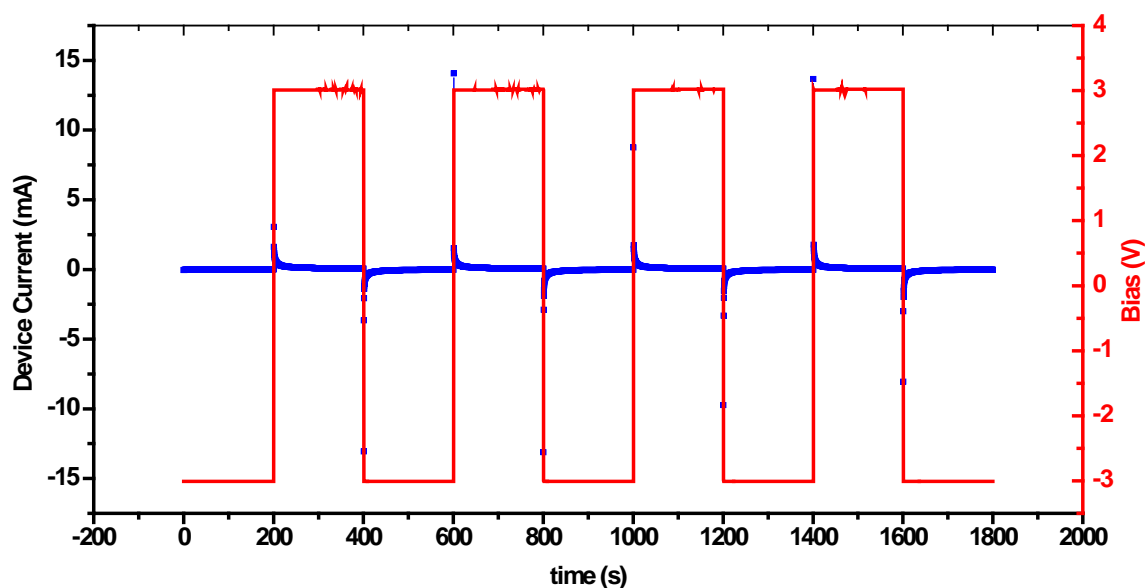


Εικόνα 79: Αποτελέσματα μετά από 5 διαδοχικούς κύκλους με τάση -3V έως +3V. Γράφημα Διαπερατότητας – Χρόνου.

Αυτό που παρατηρείται μετά από 5 διαδοχικούς κύκλους είναι ότι το δείγμα δεν προλαβαίνει να επιστρέψει στην αρχική του διαπερατότητα της διάφανης κατάστασης (72%), στο χρονικό διάστημα των 200 sec, συνεπώς το δείγμα δεν αποχρωματίζεται πλήρως και στην διαδοχή του επόμενου κύκλου ξεκινάει τον αποχρωματισμό από το σημείο εκείνο που πρόλαβε να

αποχρωματιστεί το δείγμα. Παρατηρείται επίσης ότι ο χρόνος χρωματισμού της διάταξης είναι αρκετά μικρότερος από τον χρόνο του αποχρωματισμού. Επομένως, τα ιόντα λιθίου κινούνται προς την μορφολογία του τριοξειδίου του βολφραμίου (WO_3), με πολύ πιο εύκολο τρόπο, αλλά στην εφαρμογή της ανάστροφης τάσης δυσκολεύονται να εξέλθουν μέσα από αυτό, εγκλωβίζοντας μερικά από αυτά μέσα στο πλέγμα του WO_3 , διατηρώντας έτσι το δείγμα σε μια ενδιάμεση κατάσταση χρωματισμού.

Τα αποτελέσματα των αντίστοιχων μετρήσεων ρεύματος της διάταξης περιπλέκουν την κατάσταση στην ερμηνεία της οπτικής συμπεριφορά όπως απεικονίζεται στο γράφημα της εικόνας 24. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται ότι στον 1^ο κύκλο χρωματισμού – αποχρωματισμού σημειώνεται η μεγάλη διαφορά στο ρεύμα των δυο καταστάσεων όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, αλλά με την έλευση του 2^{ου} κύκλου παρατηρείται η εξίσωση των ρευμάτων χρωματισμού αποχρωματισμού η οποία όμως δεν μεταφράζεται και σε πλήρη αντιστρεψιμότητα του ηλεκτροχρωμικού φαινομένου.

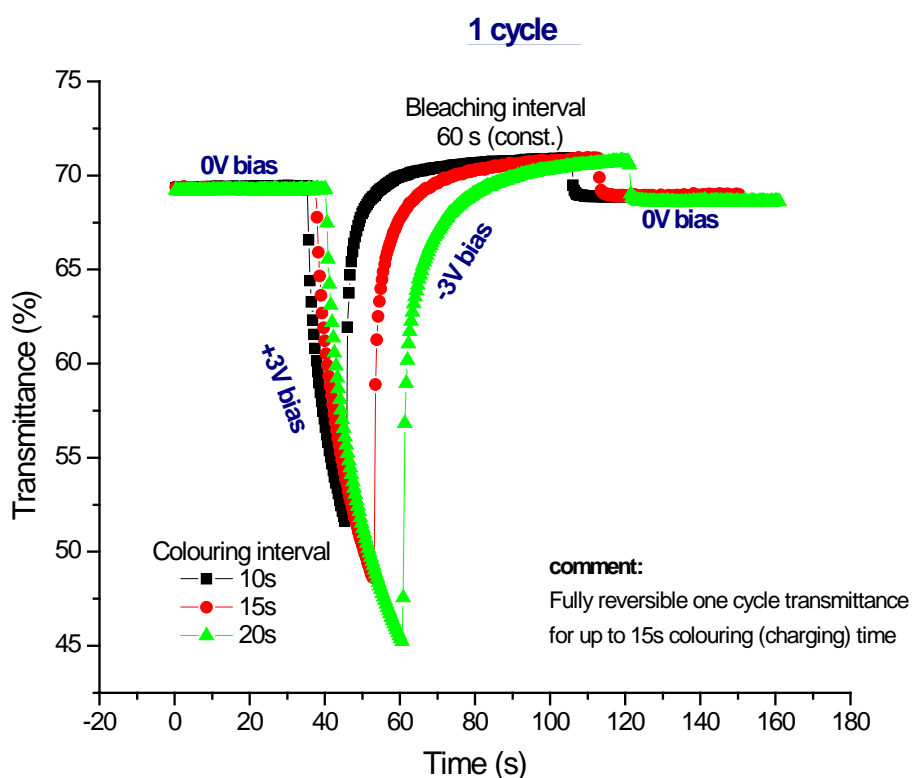


Εικόνα 80: Αποτελέσματα μετά από 5 διαδοχικούς κύκλους με τάση -3V έως +3V. Γράφημα Ρεύματος διάταξης – Χρόνου.

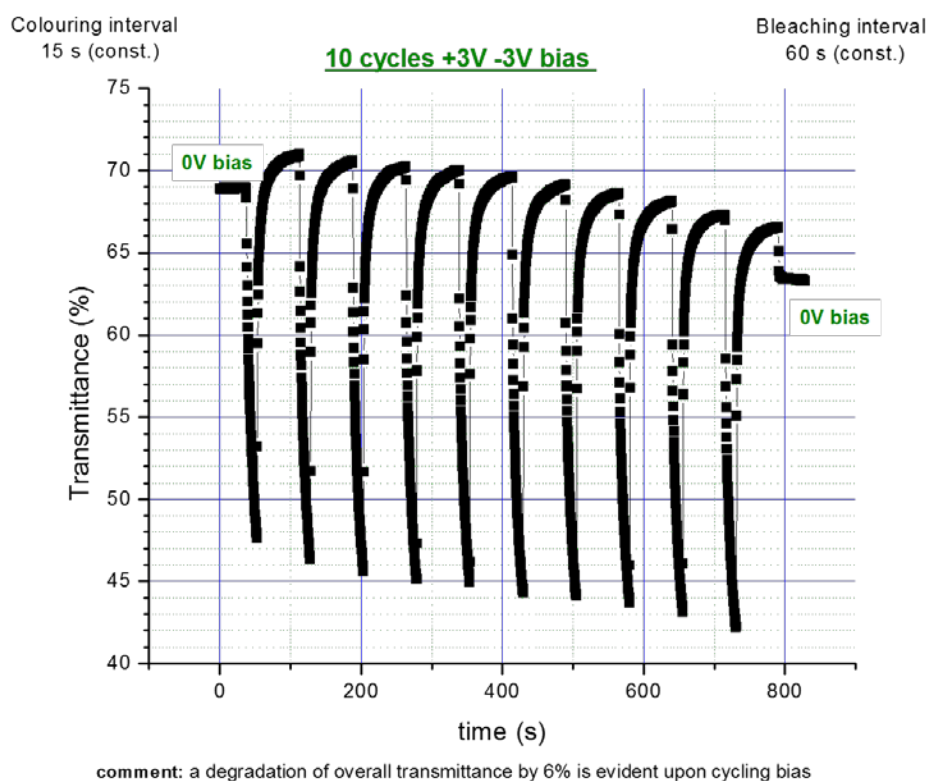
Για την αντιμετώπιση του φαινομένου της μη πλήρους αντιστρεψιμότητας του χρωματισμού, αποφασίστηκε να μελετηθεί περαιτέρω η διάταξη, μεταβάλλοντας το εύρος του παλμού της εφαρμοζόμενης τάσης (duty cycle), ούτως ώστε να μπορεί να ορισθεί ο κατάλληλος χρόνος χρωματισμού, που θα έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη αντιστρεψιμότητα της διαδικασίας χρωματισμού – αποχρωματισμού.

Αρχικά, λόγω της γρήγορης χρονικής απόκρισης του δείγματος στην κατάσταση του αποχρωματισμού (bleaching), εφαρμόστηκε για σταθερό χρόνο, 60 sec, τάση αποχρωματισμού -3V. Μεταβάλλοντας την χρονική διάρκεια της τάσης χρωματισμού (coloring) +3V, σε διαφορετικές χρονικές διάρκειες των 10, 15 και 20 sec, τα αποτελέσματα των οποίων απεικονίζονται στο γράφημα της εικόνας 81, παρατηρήθηκε ότι για ένα πλήρες κύκλο, διάρκειας τάσης χρωματισμού 10 και 15sec, προκαλούν πλήρη αντιστρεψιμότητα της διαπερατότητας του δείγματος για ένα πλήρες κύκλο. Στα 20 sec, παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχει αντιστρεψιμότητα του ηλεκτροχρωμικού φαινομένου (εικ. 81).

Η μελέτη επεκτάθηκε, εφαρμόζοντας περισσότερους διαδοχικούς κύκλους για να μελετηθεί η επαναληψιμότητα. Μετρήθηκε η διαπερατότητα της διάταξης για 10 διαδοχικούς κύκλους χρωματισμού, με τάση +3V διάρκειας 15sec, και τάση αποχρωματισμού -3V διάρκειας 60sec, τα αποτελέσματα της οποίας απεικονίζονται στο γράφημα της εικόνας 82. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι για 10 κύκλους ακόμα και για τα 15sec χρόνου εφαρμογής +3V τάσης χρωματισμού, υπάρχει ένας υποβιβασμός της αντιστρεψιμότητας της διαπερατότητας κατά συνολικά 6%.



Εικόνα 81: Αποτελέσματα Διαπερατότητας Χρόνου για μεταβλητό χρονικό εύρος τάσης χρωματισμού – αποχρωματισμού για 1 κύκλο $\pm 3V$.

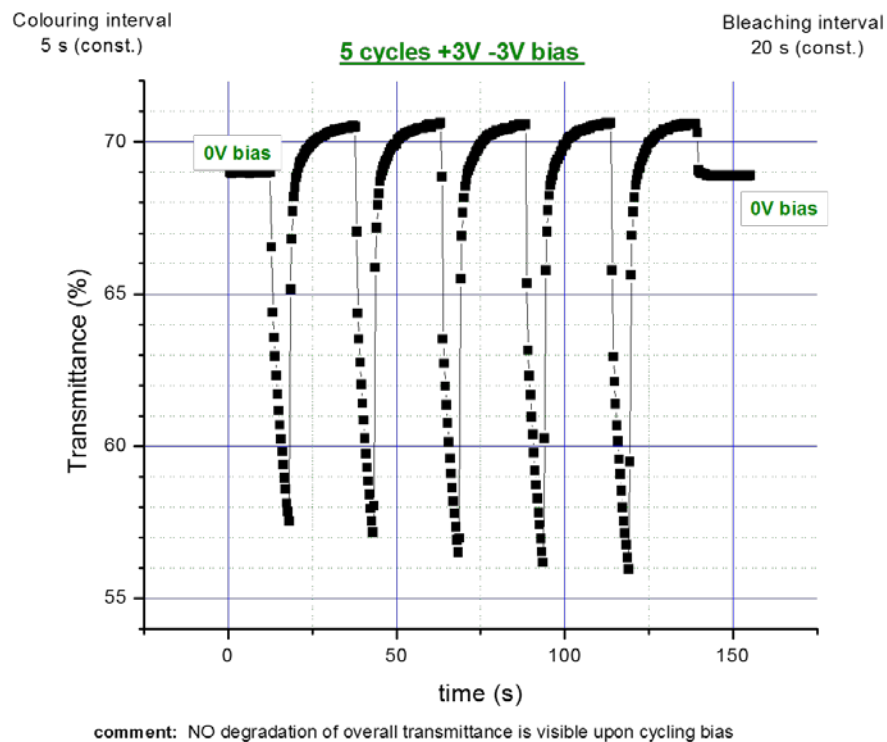


Εικόνα 82: Αποτελέσματα Διαπερατότητας Χρόνου για χρονικό εύρος τάσης χρωματισμού 15sec & αποχρωματισμού 60sec, για 10 κύκλους $\pm 3V$.

Λόγω του ότι ο υποβιβασμός της αντιστρεψιμότητας ήταν σαφώς μικρότερος από αυτόν που παρατηρήθηκε στα αρχικά αποτελέσματα (εικ. 79), αποφασίστηκε μια περαιτέρω μείωση του χρόνου εφαρμογής τάσης χρωματισμού στα 5sec. Τα αποτελέσματα της μέτρησης διαπερατότητας για 5 διαδοχικούς κύκλους απεικονίζονται στο γράφημα της εικόνας 83. Αρχικά ο χρόνος αποχρωματισμού παρέμεινε στα 60sec, και παρατηρήθηκε πλήρης αντιστρεψιμότητα της κατάστασης χρωματισμού – αποχρωματισμού καθ’ όλη την διάρκεια των 5 διαδοχικών κύκλων. Στην συνέχεια μειώθηκε και η χρονική διάρκεια της τάσης αποχρωματισμού από 60, σε 20sec για να παρατηρηθεί αν υπάρχει κάποια μεταβολή στην αντιστρεψιμότητα του ηλεκτροχρωμικού φαινομένου και τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά.

Οι διαδικασίες διαμόρφωσης του εύρους των εφαρμοζόμενων τάσεων είχαν ως αντίκτυπο την μείωση του εύρους της διαπερατότητας του δείγματος από την διάφανη στην χρωματισμένη κατάσταση, σε σύγκριση με αυτό των αρχικών μετρήσεων που ήταν 200sec διάρκεια για τις τάσεις $\pm 3V$ (50% Duty cycle). Πιο συγκεκριμένα, αφού καταφέραμε να σταθεροποιήσουμε το δείγμα ούτως ώστε να έχει καλή επαναληψιμότητα στη διάρκεια διαδοχικών κύκλων, η διαπερατότητα του κυμαίνεται από το 72% διάφανη, στην 52% χρωματισμένη κατάσταση, ενώ όπως

παρατηρήθηκε αρχικά το δείγμα είχε την δυνατότητα να κυμανθεί από το 72% διάφανη σε 9.89% χρωματισμένη κατάσταση.



Εικόνα 83: Αποτελέσματα Διαπερατότητας Χρόνου για χρονικό εύρος τάσης χρωματισμού 5sec & αποχρωματισμού 20sec, για 5 κύκλους $\pm 3V$.

Γενικότερα, η διαδικασία που υλοποιήθηκε για την αξιολόγηση των ηλεκτροχρωμικών διατάξεων είναι αρκετά ευέλικτη στην δοκιμή νέων παραμέτρων και τα αποτελέσματα της χαρακτηρίζονται από υψηλή ακρίβεια. Το γεγονός ότι τα αποτελέσματα του δείγματος δεν ήταν τόσο θετικά, ανοίγει ένα νέο πεδίο μετρήσεων και κατά συνέπεια μελέτης επιπλέον δειγμάτων, για την ηλεκτροχρωμική τους συμπεριφορά.

8. Επίλογος

Ολοκληρώνοντας την ερευνητική εργασία, αποκομίσαμε πλούσια και ενδιαφέρονται συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν τόσο από την βιβλιογραφική έρευνα όσο και από το πειραματικό μέρος. Παρακάτω συνοψίζονται τα πιο βασικά μέρη συγκρότησης της παρούσας εργασίας.

- Βιβλιογραφική έρευνα εμπορικών ηλεκτροχρωμικών διατάξεων, με συγκέντρωση τεχνικών χαρακτηριστικών λειτουργίας.
- Ανάλυση και αξιολόγηση τεχνικών εναποθέσεων που χρησιμοποιούνται, με έμφαση στις τεχνικές εκείνες που χρησιμοποιούνται από την βιομηχανία παραγωγής υαλοπινάκων.
- Παρουσίαση θεωρητικού υπόβαθρου διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή μετρήσεων και ανάλυσης των ηλεκτροχρωμικών ιδιοτήτων των δειγμάτων.
- Αναφορά σε όλη την πειραματική διαδικασία που διεξήχθη στα εργαστήρια με την εναπόθεση των δειγμάτων με τριοξειδίου του βολφραμίου (WO_3) και τον χαρακτηρισμό τους. Ολοκληρώνοντας με παρουσίαση των αποτελεσμάτων και την διεξαγωγή συμπερασμάτων.
- Σχεδίαση και κατασκευή ηλεκτροχρωμικών διατάξεων, ενσωματώνοντας τεχνικές μηχανολογικού σχεδίου.
- Υλοποίηση διαδικασίας μετρήσεων των ηλεκτροχρωμικών διατάξεων με έλεγχο του εύρους παλμού της εφαρμοζόμενης τάσης και παρουσίαση αποτελεσμάτων.

8.1. Συμπεράσματα

Ο Χαρακτηρισμός των δειγμάτων, έδωσε πλούσια ερευνητικά αποτελέσματα που συνοψίζονται ως ακολούθως:

- Η μορφολογία των επιστρώσεων WO_3 είχε άμεσο αντίκτυπο στην ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά των δειγμάτων.
- Οι παράμετροι εναπόθεσης επηρεάζουν σημαντικά την μορφολογία των δειγμάτων και κατ' επέκταση την ηλεκτροχρωμική τους συμπεριφορά.
- Ανάλογα με την προτιμητέα κατεύθυνση των δομών, που εμφανίζονται στις μετρήσεις XRD, επηρεάζεται και η μορφολογία των δειγμάτων.

- Η αύξηση της ποσότητας WO_3 στην επιφάνεια του υποστρώματος, έχει άμεση σχέση με την χρονική διάρκεια της εναπόθεσης.
- Η ποιότητα της ηλεκτροχρωμικής συμπεριφοράς των δειγμάτων (αντιστρεψιμότητα και γήρανση), σχετίζεται άμεσα με την ροή του οξυγόνου μέσα στον θάλαμο εναποθέσεων.
- Η μορφολογία των επιστρώσεων WO_3 δεν επηρεάζεται από την ροή του οξυγόνου μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης.

Η κατασκευή και μελέτη της ηλεκτροχρωμικής διάταξης έδωσε επίσης σημαντικά αποτελέσματα που συνοψίζονται ως εξής:

- Η τάση λειτουργίας της διάταξης βρέθηκε στα $\pm 3V$ DC
- Η αλλαγή της διαπερατότητας από την διάφανη κατάσταση στην χρωματισμένη βρέθηκε από 72% στα 9.89 %.
- Η διαδικασία χρωματισμού – αποχρωματισμού δεν ήταν αντιστρέψιμη.
- Η διαμόρφωση του χρονικού εύρους τάσης χρωματισμού – αποχρωματισμού, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την διαδικασία του χρωματισμού-αποχρωματισμού, με αποτέλεσμα την αντιστρεψιμότητα της.

Το γενικότερο συμπέρασμα είναι ότι επιτεύχθηκαν πολύ καλά ηλεκτροχρωμικά χαρακτηριστικά σε σύγκριση με τις ήδη υπάρχουσες εμπορικές διατάξεις ηλεκτροχρωμικών προϊόντων. Πιο συγκεκριμένα ο μέσος όρος των χαρακτηριστικών που προκύπτουν από τον πίνακα 1 της παρούσας εργασίας παρουσιάζεται στον πίνακα 4 που ακολουθεί.

Εταιρεία	Προϊόν	Τεχνικά Χαρακτηριστικά (Μ.Ο.)	Μέθοδοι Κατασκευής
Όλες του πίνακα 1	Ηλεκτροχρωμικοί Γαλοπίνακες, Καθρέπτες Οχημάτων, Γυαλιά Οράσεως, Μεμβράνες	<ul style="list-style-type: none"> • Χρόνος Απόκρισης : 9 min • Εύρος Διαπερατότητας: 56.35 % Διάφανο, 11% Σκούρο 	DC ή RF Sputtering, σε συνθήκες κενού, με την παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου WO_3

Πίνακας 4: Μέσος Όρος τεχνικών χαρακτηριστικών, εμπορικών ηλεκτροχρωμικών προϊόντων

Από τα χαρακτηριστικά του πίνακα 4, παρατηρείται ότι ο χρόνος αλλαγής του χρωματισμού από το 56.3% (διάφανο) στο 11% (χρωματισμένο) της διαπερατότητας τους, κυμαίνεται στα 9 λεπτά, ενώ στην πειραματική διαδικασία που αναλύθηκε στο κεφάλαιο 7, παρατηρήθηκε ότι η διάταξη μπορεί να μεταβάλει την διαπερατότητα της από 72% (διάφανο) στο 9.89 % (χρωματισμένο) μέσα σε μόλις 200 sec. Επίσης το γεγονός ότι η διαπερατότητα των εμπορικών

εφαρμογών στην διάφανη κατάσταση κυμαίνεται στο 56.3%, συνεπάγεται ότι το προϊόν έχει μια μόνιμη σκούρα οπτική αίσθηση στην διάφανη κατάσταση, πράγμα το οποίο δεν παρατηρείται στην ηλεκτροχρωμική διάταξη εργαστηριακής κλίμακας που υλοποιήθηκε.

8.2. Προβλήματα – Αντιμετώπιση

Κατά την διάρκεια εκπόνησης του χαρακτηρισμού των δειγμάτων, αντιμετωπίστηκαν αρκετές δυσκολίες και προβλήματα. Πιο συγκεκριμένα κατά την διάρκεια των μετρήσεων της κυκλικής βολταμετρίας αντιμετωπίστηκαν προβλήματα καταγραφής των δεδομένων από το λογισμικό που διαχειρίζεται τον ποτενσιοστάτη (Autolab PGSTAT302N). Όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5, ο επιλεγμένος ρυθμός σάρωσης στην κυκλική βολταμετρία ήταν 10mV/S, με τάσεις $\pm 1V$. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι ένας πλήρης κύκλος χρειάζεται 200 sec ή 3.33 λεπτά για να ολοκληρωθεί. Τα δείγματα μετρήθηκαν συνολικά για 500 διαδοχικούς κύκλους έκαστο, το οποίο μεταφράζεται σε 27.77 ώρες. Το πρόβλημα που εμφανιζόταν ήταν ότι μετά από περίπου 100 έως και 130 διαδοχικούς κύκλους το λογισμικό σταματούσε την διαδικασία της μέτρησης, παραμένοντας σε αδράνεια. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να καταστραφούν αρχικά κάποια δείγματα. Το πρόβλημα αντιμετωπίστηκε αλλάζοντας τον υπολογιστή και εγκαθιστώντας μια νέα έκδοση του λογισμικού (nova) που διαχειρίζεται τον ποτενσιοστάτη. Η διαδικασία αντιμετώπισης του προβλήματος στοίχησε σε χρόνο, σε δείγματα αλλά και σε κόστος, λόγω της αγοράς νέου ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Επίσης κατά την διάρκεια υλοποίησης της ηλεκτροχρωμικής διάταξης αντιμετωπίστηκαν προβλήματα στεγνότητας στην τοποθέτηση του ηλεκτρολύτη. Η βάση των προβλημάτων ήταν η υγρή κατάσταση του ηλεκτρολύτη η οποία μετατράπηκε σε παχύρρευστη μορφή γέλης με την βοήθεια του κου Tudose Valentin, από τα εργαστήρια CEMATEP του ΤΕΙ Κρήτης. Για την τελική λύση του προβλήματος τοποθετήθηκε ένα πλαστικό δακτυλίδι (o-ring) για την πλήρη στεγάνωση του ηλεκτρολύτη μεταξύ των δυο στρώσεων.

Τέλος λόγω λάθος χειρισμών κατά την κατασκευή διαφορετικών ηλεκτροχρωμικών διατάξεων με τα δείγματα που είχαν απομείνει, από την επιδιόρθωση του προβλήματος της κυκλικής βολταμετρίας, υπήρξε καταστροφή δειγμάτων. Αυτό είχε σαν αντίκτυπο να μην υπάρχουν αρκετά δείγματα έτοιμα για την τοποθέτηση και ανάλυση τους στην ηλεκτροχρωμική διάταξη και χρειαζόταν να επαναληφθούν οι επιλεγμένες εναποθέσεις με το LPCVD στα εργαστήρια του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», στην Αθήνα.

8.3. Προοπτικές – προτάσεις για το μέλλον

Η παρούσα ερευνητική εργασία φαίνεται να ανοίγει το δρόμο για νέες και ενδιαφέρουσες δραστηριότητες στο μέλλον. Οι προοπτικές οι οποίες ανακύπτουν, με βάση την βιβλιογραφική έρευνα, έχουν να κάνουν κυρίως με άλλες πειραματικές ηλεκτροχρωμικές διατάξεις που έχουν αναπτυχθεί από την επιστημονική κοινότητα. Αυτό θα βοηθούσε στην ανάπτυξη καλύτερων τεχνικών εναπόθεσης αλλά και ηλεκτροχρωμικών διατάξεων.

Όσον αφορά το πειραματικό μέρος, οι προτάσεις είναι πολλές και άμεσα απαραίτητες για την συνέχιση της έρευνας. Καταρχήν καθίσταται αναγκαία η κατασκευή πιο πολλών ηλεκτροχρωμικών διατάξεων με βάση τα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία για να μελετηθεί η ηλεκτροχρωμική τους συμπεριφορά. Τα προαναφερθέντα προβλήματα, που προέκυψαν στον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων, μας ανάγκασαν να χρησιμοποιήσουμε και τα εφεδρικά δείγματα που είχαν εναποτεθεί στο LPCVD και θα πρέπει να επαναληφθούν οι διαδικασίες που αναφέρθηκαν στα κεφάλαια 6 και 7 για ένα μεγαλύτερο εύρος δειγμάτων, υλοποιώντας περισσότερες εναποθέσεις. Έτσι μπορούν να εξαχθούν περισσότερα συμπεράσματα για την οπτική μεταβολή του χρωματισμού τους και να υπάρξει μια συσχέτιση των δειγμάτων, σε επίπεδο ηλεκτροχρωμικής διάταξης, ούτως ώστε να μπορούν να συγκριθούν τα αποτελέσματα της συσχέτισης των δειγμάτων εναποθέσεων που αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 5.

Επίσης θα πρέπει να μελετηθούν, περισσότερα διαλύματα διαφορετικών ηλεκτρολυτών όπως επίσης και η περιεκτικότητά τους. Η αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη ενδέχεται να μεταβάλει σημαντικά την ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά των δειγμάτων, λόγω της πιο εύκολης μετακίνησης ιόντων μέσα σε αυτόν κατά την διάρκεια του κύκλου χρωματισμού – αποχρωματισμού.

Μια ακόμα προοπτική για μελλοντική διερεύνηση αποτελεί η μελέτη της μεταβολής του εύρους παλμικής τάσης που εφαρμόζεται στα δείγματα. Από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα φάνηκε ότι σχετίζεται άμεσα με την ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά των δειγμάτων και η περαιτέρω διερεύνηση του έχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον.

Τέλος, θα μπορούσαν να υλοποιηθούν νέες εναποθέσεις τριοξειδίου του βολφραμίου με την παρεμφερή χημική τεχνική εναπόθεσης ατμών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης (APCVD), η οποία έχει ακόμα χαμηλότερο κόστος ενσωμάτωσης σε γραμμές παραγωγής βιομηχανικών εφαρμογών κατασκευής υαλοπινάκων, λόγω της έλλειψης αντλιών κενού.

Βιβλιογραφία

1. P.M.S. Monk, R.J. Mortimer & D.R. Rosseinsky. *Electrochromism and Electrochromic Devices*. s.l. : Cambridge University Press, 2007.
2. P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. s.l. : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
3. *Electrochromic Materials and Devices: Present and future*. Prakash R.Somani, S. Radhakrishnan. 77, s.l. : Elsevier, 2002, Materials Chemistry and Physics, σσ. 117-133.
4. *nature*. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 2 1 2016.]
http://www.nature.com/nmat/journal/v5/n2/fig_tab/nmat1577_F1.html.
5. [Ηλεκτρονικό] SageGlass. [Παραπομπή: 26 12 2015.] <http://sageglass.com/>.
6. [Ηλεκτρονικό] ViewGlass. [Παραπομπή: 3 1 2016.] <http://viewglass.com/>.
7. *Electrochromic Systems and the Prospects for Devices*. D.R. Rosseinsky & R.J. Mortimer. 11, June 5, 2001, *Advanced Materials*, Vol. 13.
8. [Ηλεκτρονικό] Gentex Corporation. [Παραπομπή: 26 12 2015.] <http://www.gentex.com/>.
9. How an Auto Dimming Rear View Mirror Works. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 3 1 2016.]
<https://www.youtube.com/watch?v=tl3cR9KhrdY>.
10. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 2016.]
http://www.metal.ntua.gr/uploads/3190/223/3d_ex.pdf.
11. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 5 3 2016.] <http://www.tn.ifn.cnr.it/facilities/rf-sputtering-facility/rf-sputtering-principles>.
12. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 4 5 2016.] <http://www.explainthatstuff.com/molecular-beam-epitaxy-introduction.html>.
13. [Ηλεκτρονικό] <http://archive.cnx.org/contents/9bbbe39c-a840-4461-882c-e31f8a0125e6@2/chemical-vapor-deposition>.
14. [Ηλεκτρονικό] <http://vacaero.com/information-resources/the-heat-treat-doctor/1252-vacuum-deposition-processes.html>.
15. Stewart Engineers. [Ηλεκτρονικό]
http://www.stewartengineers.com/oldsite/uploaddocument/coating_technology_processes.pdf.
16. Rivera, Miguel A. Santiago. [Ηλεκτρονικό] 26 3 2007.
<http://geology.uprm.edu/facilities/xrdforms/SOP-Siemens-XRD-Diffraktometer-D5000.pdf>.
17. [Ηλεκτρονικό]
http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Diffraction/P

owder_X-ray_Diffraction.

18. [Ηλεκτρονικό] <http://www.icdd.com/>.

19. [Ηλεκτρονικό]

<http://users.teilam.gr/~etzoutzis/Raman%20spectroscopy%20and%20applications.pdf>.

20. [Ηλεκτρονικό] <http://laser-detect.com/technology-methods/>.

21. [Ηλεκτρονικό] 2014.

http://ph277.edu.physics.uoc.gr/files/Electron_Microscopy_Notes_VBinas2.pdf.

22. [Ηλεκτρονικό] <http://www.microscopy.ethz.ch/se.htm>.

23. [Ηλεκτρονικό] <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>.

24. Κ. Η. Ευσταθίου, Θ. Π. Χατζηιωάννου. *Ενόργανες Τεχνικές Αναλύσεως, Τόμος Α*. Αθήνα : Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1992. ISBN: 960-90061-5-9.

25. [Ηλεκτρονικό] <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/method/cv-principles>.

26. [Ηλεκτρονικό] MIT 3.53 Electrochemical Processing of Materials.

<http://web.mit.edu/3.53/www/>.

27. [Ηλεκτρονικό] <http://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles>.

28. [Ηλεκτρονικό] <http://www.serotonin.ucla.edu/pages/electroanalytical>.

29. [Ηλεκτρονικό] [http://www.diss.fu-](http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000003216/03_chapter3.pdf?hosts=)

[berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000003216/03_chapter3.pdf?hosts=.](http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000003216/03_chapter3.pdf?hosts=)

30. [Ηλεκτρονικό]

http://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Kelly_Potentiometry/PDF-6-Chronoamp.pdf.

31. [Ηλεκτρονικό]

http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Kinetics/Reaction_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetics/Spectrophotometry.

32. *Experimental study of the Electrochromic properties of WO₃, thin films derived by electrochemical method*. Chin-Guo Kuo, Chih-Yin Chou, Ya-Chieh Tung, and Jung-Hsuan Chen. 4, s.l. : Journal of Marine Science and Technology, 2012, Vol. 20, pp. 365-368.

33. *Electrochromic coloration efficiency of α -WO₃- γ thin films as a function of oxygen deficiency*. LEE, Se-Hee, et al. 1999, Appl. Phys. Lett, Τόμ. 75-11, σσ. 1541-1543.

34. [Ηλεκτρονικό] http://bama.ua.edu/~mweaver/courses/MTE481/Lab5_2011.pdf.

35. *Size evolution of ion beam synthesized Pb nanoparticles in Al*. Wang, Huan, and Hongzhi Zhu. s.l. : Nanoscale research letters, Springer, 2014, Τόμ. 9, σσ. 1-7.

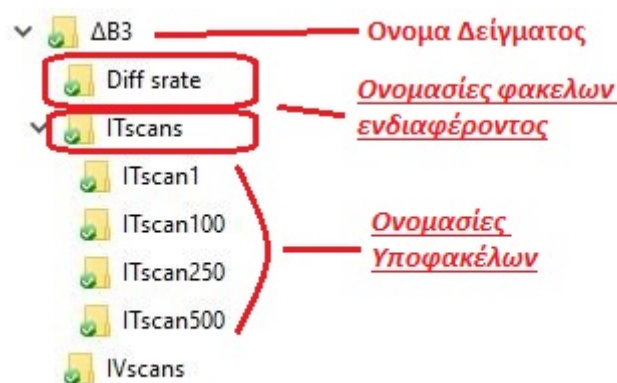
36. *Facile growth of vertically aligned BiOCl nanosheet arrays on conductive glass substrate with high photocatalytic properties.* Mu, Q., Zhang, Q., Wang, H., & Li, Y. 33, s.l. : Journal of Materials Chemistry, 2012, Τόμ. 22, σσ. 16851-16857.
37. *Fabrication of (001)-oriented monoclinic WO₃ films on FTO substrates.* Zheng, J. Y., Song, G., Kim, C. W., & Kang, Y. S. s.l. : RSC, 2013, Nanoscale, Τόμ. 5, σσ. 5279-5282.
38. *Polyaniline-tungsten oxide metacomposites with tunable electronic properties.* Zhu, J., Wei, S., Zhang, L., Mao, Y., Ryu, J. 2, s.l. : Royal Society of Chemistry, 2011, Τόμ. 21, σσ. 342-348.
39. *Electrochromic devices based on porous tungsten oxide thin films.* Djaoued, Y., Balaji, S., & Brüning, R. s.l. : Journal of Nanomaterials, 2012, Τόμ. 7.
40. *Self-weaving WO₃ nanoflake films with greatly enhanced electrochromic performance.* Ma, D., Wang, H., Zhang, Q., & Li, Y. 2012, Journal of Materials Chemistry, Τόμ. 22.32, σσ. 16633-16639.
41. *The Relation Between Coloring and Bleaching with Lithium in Tungsten Oxide Based Electrochromic Devices Step Current Analysis.* Denesuk, M., Cronin, J. P., Kennedy, S. R., & Uhlmann, D. R. 6, s.l. : Journal of the Electrochemical Society, 1997, Τόμ. 144, σσ. 1971-1979.
42. *Electrochromic and optical properties of mesoporous tungsten oxide films.* Ozkan, E., Lee, S. H., Liu, P., Tracy, C. E., Tepehan, F. Z., Pitts, J. R., & Deb, S. K. 2002, Solid State Ionics, Τόμ. 149, σσ. 139-146.
43. *Annealing effect on electrochromic properties of tungsten oxide nanowires.* Liao, C. C., Chen, F. R., & Kai, J. J. 13, s.l. : Solar energy materials and solar cells, Τόμ. 91, σσ. 1258-1266.
44. *Crystalline WO₃ nanoparticles for highly improved electrochromic applications.* Lee, S. H., Deshpande, R., Parilla, P. A., Jones, K. M., To, B., Mahan, A. H., & Dillon, A. C. s.l. : Advanced Materials, Τόμ. 18.6, σσ. 763-766.

Παράρτημα Α

Εγχειρίδιο Χρήσης εφαρμογής MATLAB

Αφού έχουμε ολοκληρώσει τις μετρήσεις μας στην κυκλική βολταμετρία θα πρέπει να σώσουμε τα αποτελέσματα με την ακόλουθη διαδικασία.

- Αρχικά εξάγουμε τα αποτελέσματα από το πρόγραμμα πονα της κυκλικής βολτομετρίας **σε μορφή excel (.xls) και όχι σε .csv**. Αυτό είναι σημαντικό βήμα για να μπορέσει μετά το MATLAB να εισάγει τα αρχεία αυτά, να πάρει τις τιμές και να πραγματοποιήσει τους απαραίτητους υπολογισμούς.
- Θα πρέπει να ακολουθήσουμε συγκεκριμένη δημιουργία φακέλων και υποφακέλων και συγκεκριμένη ονοματολογία για να μπορεί ο κώδικας να βρει τα αποτελέσματα (αρχεία .xls) και να τα υπολογίσει όπως απεικονίζεται στην εικόνα που ακολουθεί.

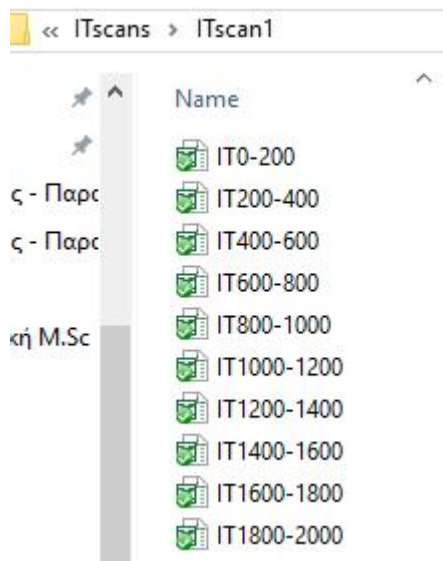


Στην παραπάνω εικόνα έχουμε ένα τυχαίο δείγμα με ονομασία ΔB3. Αυτός ο φάκελος αποτελεί τον αρχικό φάκελο, στον οποίο θα αποθηκεύσουμε μέσα τις διάφορες μετρήσεις μας σε υποφακέλους. Μπορεί να πάρει ότι όνομα επιλέξει ο χρήστης του προγράμματος και δεν υπάρχει κάποιος περιορισμός στην ονοματολογία του.

Μέσα στον αρχικό φάκελο έχουμε δημιουργήσει 3 βασικούς υποφακέλους (**ITscans**, **IVscans** και **Diff srate**). Η ονομασία των φακέλων αυτών από το χρήστη δεν επηρεάζει την λειτουργία του προγράμματος.

Από την κυκλική βολταμετρία παίρνουμε μετρήσεις Ρεύματος - Χρόνου (IT) & Ρεύματος – Τάσης (IV), οι οποίες αποθηκεύονται στους φακέλους **ITscans** και **IVscans** αντίστοιχα. Το πρόγραμμα έχει την δυνατότητα να υπολογίζει αποτελέσματα έως και 500 σαρώσεις (scans). Σύμφωνα με την βιβλιογραφία τα μεσοδιαστήματα των σαρώσεων, στα οποία αποθηκεύουμε μετρήσεις, είναι στην 1^η, 100^η, 250^η, και 500^η σάρωση. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητο να δημιουργήσουμε ένα υποφάκελο για κάθε ένα από τα προαναφερθέντα βήματα σάρωσης (όπως απεικονίζεται στην προηγούμενη εικόνα). Αναφορικά με την ονομασία των φακέλων δεν υπάρχει κανένας περιορισμός από τον κώδικα του προγράμματος, ο χρήστης μπορεί να επιλέξει ότι όνομα

θέλει. Τα αρχεία που αποθηκεύονται σε κάθε ένα από τους υποφακέλους αυτούς συνήθως είναι της μορφής που παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα:

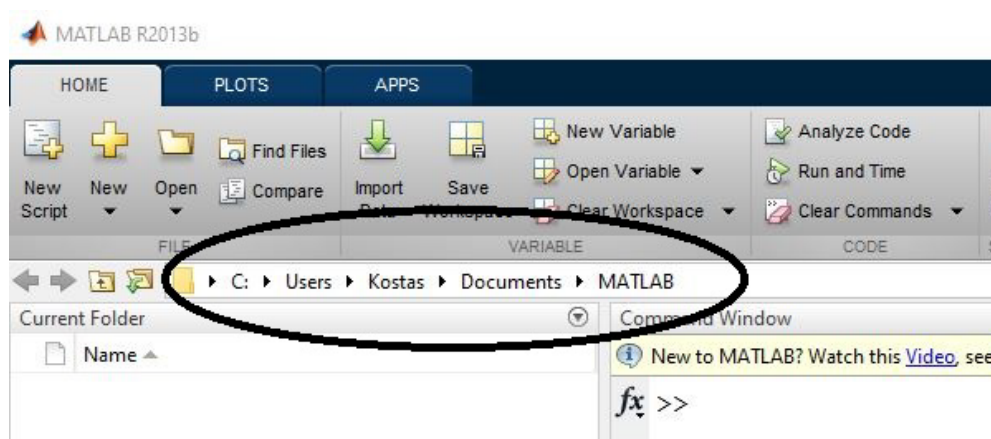


Ο μόνος **περιορισμός** που υπάρχει είναι ότι όταν αποθηκεύονται τα αρχεία .xls από το πρόγραμμα στον φάκελο **θα πρέπει να ονομάζονται με δυο χαρακτήρες αρχικά**. Στο παραπάνω παράδειγμα της εικόνας οι δυο πρώτοι χαρακτήρες είναι «IT».

Επιπροσθέτως από την κυκλική παίρνουμε και μετρήσεις Ρεύματος – Τάσης (IV) κατά την διάρκεια της 1^{ης} σάρωσης, για 11 διαφορετικά βήματα σάρωσης (scan rate 2mV – 200mV). Αυτές αποθηκεύονται μέσα στο φάκελο Diff srate. Και πάλι ο χρήστης μπορεί να χρησιμοποιήσει ότι ονομασία θέλει για τον φάκελο.

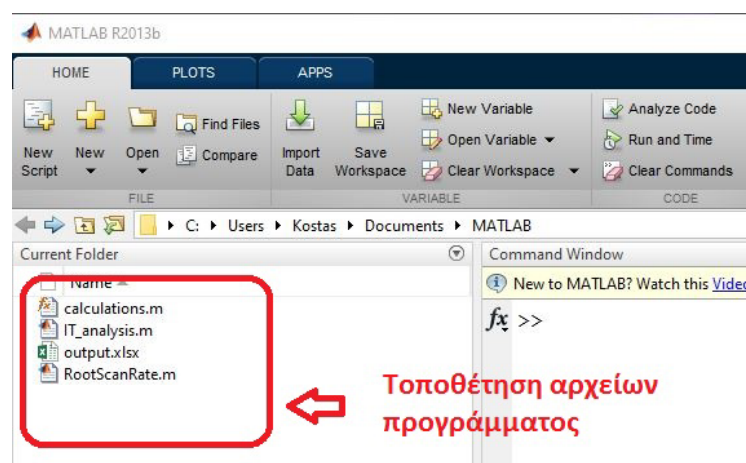
Περιβάλλον MATLAB

Εκκινώντας το MATLAB παρατηρούμε ότι το πρόγραμμα ανοίγει έχοντας σαν προεπιλογή μια συγκεκριμένη διεύθυνση στον σκληρό δίσκο όπου αποθηκεύει την εργασία μας, όπως απεικονίζεται στην εικόνα που ακολουθεί.



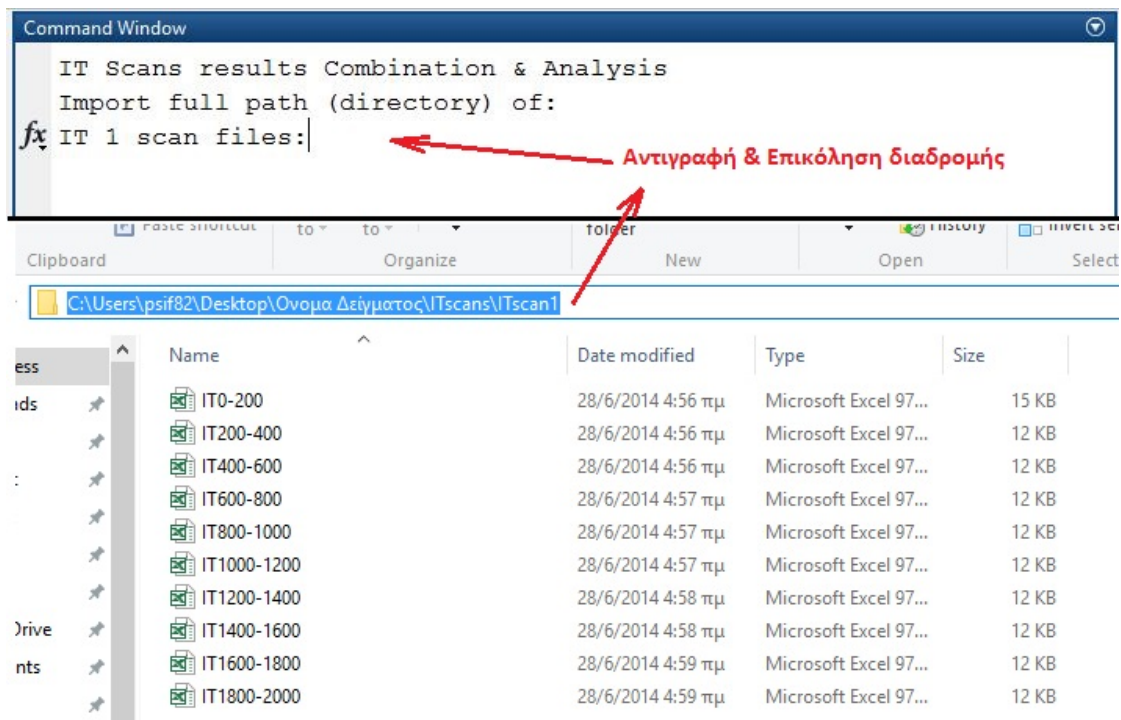
Για την ανάλυση των δεδομένων δημιουργήθηκαν 4 αρχεία **Calculation.m** , **IT_analysis.m**, **RootScanRate.m** και **output.xlsx**, τα οποία εμπεριέχουν τον απαραίτητο κώδικα για να μπορέσουν να υλοποιηθούν οι υπολογισμοί. Τα αρχεία αυτά λειτουργούν συνδυαστικά μεταξύ τους και θα **πρέπει** να βρίσκονται όλα μαζί μέσα στην διαδρομή (path), η οποία έχει οριστεί στο MATLAB σαν περιβάλλον εργασίας. Το αρχείο **output.xlsx** είναι ένα αρχείο του Microsoft excel το οποίο έχει την τελική μορφή των αποτελεσμάτων.

Η τοποθέτηση των αρχείων του προγράμματος γίνεται με μια απλή αντιγραφή και επικόλληση και αφού γίνει αυτό σωστά θα πρέπει να έχουμε το αποτέλεσμα της εικόνας που ακολουθεί:

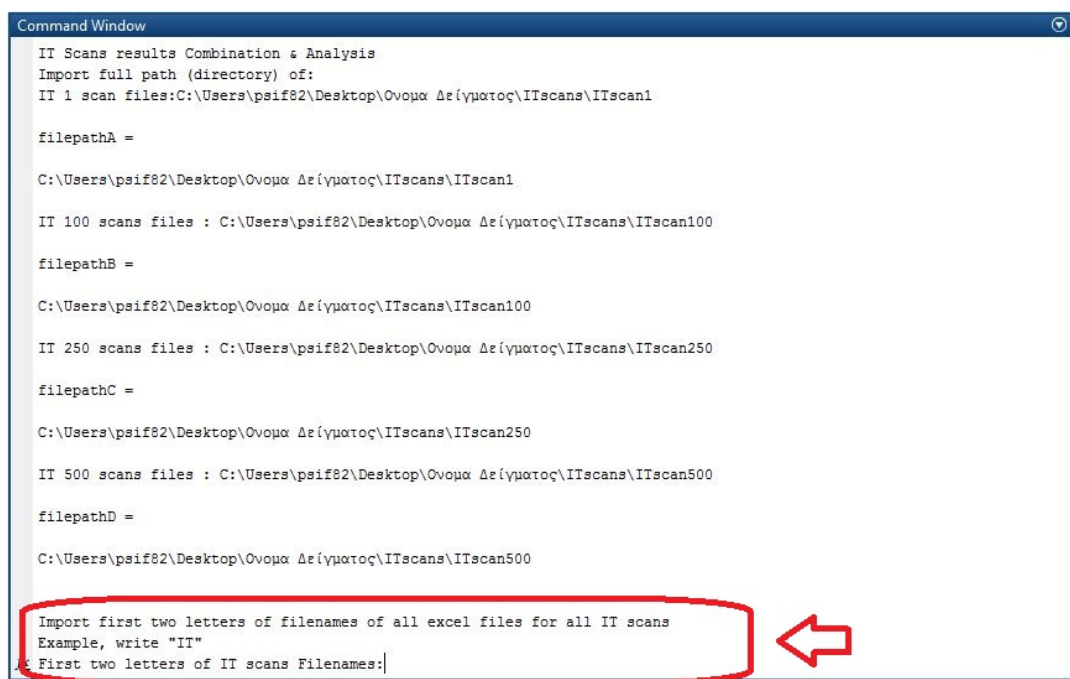


Το επόμενο βήμα είναι να τρέξουμε το αρχείο με όνομα **IT_analysis.m** πατώντας δεξιά κλικ επάνω του και επιλέγοντας Run ή πατώντας F9. Στο παράθυρο εντολών του MATLAB εμφανίζονται τα επόμενα βήματα (στην αγγλική γλώσσα).

Πιο αναλυτικά, στο παράθυρο εντολών του MATLAB εμφανίζονται οι οδηγίες όπως απεικονίζονται στην επόμενη εικόνα. Αρχικά ενημερώνει τον χρήστη να εισάγει την διαδρομή στον σκληρό δίσκο, στην οποία έχει αποθηκεύσει τις μετρήσεις από την κυκλική για την 1^η σάρωση (scan) και να πατήσει Enter. Στην συνέχεια ενημερώνει τον χρήστη να εισάγει την διαδρομή του σκληρού δίσκου που βρίσκονται οι μετρήσεις για την 100^η, την 250^η και την 500^η σάρωση αντίστοιχα.

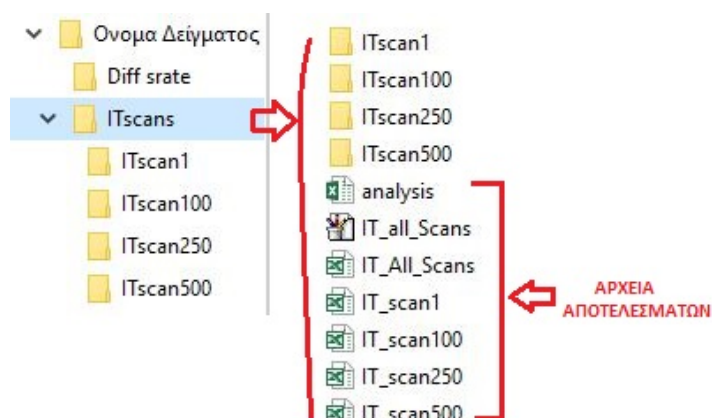


Αφού ολοκληρώσουμε με την εισαγωγή των διαδρομών στον σκληρό δίσκο όπως μας παροτρύνει το πρόγραμμα, ζητείτε από τον χρήστη να εισάγει τα δυο πρώτα γράμματα (χαρακτήρες «IT»). Στην εικόνα που ακολουθεί παρατηρούμε την όψη του παραθύρου εντολών μετά από επιτυχή καταχώρηση των διαδρομών στο σκληρό δίσκο και τέλος την εισαγωγή των δυο πρώτων χαρακτήρων που έχουν όλα τα αρχεία .xls των μετρήσεων.



Πατώντας Enter το MATLAB ξεκινάει να εισάγει τα δεδομένα να υπολογίζει και δημιουργούνται τα αρχεία των αποτελεσμάτων μέσα στην διαδρομή στο δίσκο όπου έχει επιλέξει

ο χρήστης να αποθήκευση τις μετρήσεις του. Η διαδικασία κρατάει περίπου 60 - 80 δευτερόλεπτα και δημιουργούνται τα αρχεία αποτελεσμάτων που φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



Το αρχείο analysis.xlsx περιέχει τα παρακάτω αποτελέσματα υπολογισμού της πυκνότητας φορτίου (Charge Density) αλλά και τις χρονικές απόκρισης του δείγματος (time response).

Calculated Charge Density									
Δείγμα:	Scans	Deintercalation (mC/cm ²) +ve				Intercalation (mC/cm ²) -ve			
		600-800 sec	1000 -1200 sec	1400-1600 sec	Average	400-600 sec	800-1000 sec	1200-1400 sec	Average
	1 scan	3.289	3.244	3.217	3.25	-4.468	-4.910	-4.061	-4.48
	100scans	2.986	2.927	2.898	2.94	-4.248	-4.294	-4.261	-4.27
	250scans	2.703	2.710	2.716	2.71	-4.084	-4.082	-4.085	-4.08
	500scans	3.066	3.082	2.656	2.93	-10.614	-7.275	-5.713	-7.87

Calculated Time Response									
Δείγμα:	Scans	Deintercalation +ve (sec)				Intercalation -ve (sec)			
		600-800 sec	1000 -1200 sec	1400-1600 sec	Average	400-600 sec	800-1000 sec	1200-1400 sec	Average
	1 scan	64	62	61	62.33	58	77	45	60
	100scans	57	56	55	56	52	55	53	53.33
	250scans	52	51	51	51.33	57	57	55	56.33
	500scans	5	5	49	19.67	135	139	112	128.67

Τα υπόλοιπα αρχεία αποτελεσμάτων είναι βοηθητικά αρχεία από τα οποία ο χρήστης μπορεί να υλοποιήσει γραφικές παραστάσεις.

Μυνήματα Σφάλματος:

Σε περίπτωση όπου το δείγμα λόγω της γρήγορης γήρανσης δεν μπορέσει να ολοκληρώσει όλα τα βήματα σάρωσης μέχρι τα 500, τότε ο χρήστης δεν χρειάζεται να δημιουργήσει υποφακέλους για αυτές και όταν του ζητηθεί από το MATLAB να εισάγει την διαδρομή του υποφακέλου πατάει απλά Enter και συνεχίζει χωρίς να καταχωρήσει. Το αποτέλεσμα βγαίνει κανονικά παρουσιάζοντας σφάλμα ότι δεν εντόπισε περεταίρω φακέλους το οποίο είναι φυσικό. Ο Υπολογισμός έχει γίνει μέχρι και την σάρωση που έχει εισαχθεί στον MATALB. Οι τιμές στο αρχείο **analysis.xlsx** που έχει δημιουργηθεί περιέχει τις υπολογισμένες τιμές για τις οποίες ο χρήστης έδωσε δεδομένα.

Παράρτημα Β

**Κώδικας σε MATLAB, εφαρμογής υπολογισμού χρονικής
απόκρισης και πυκνότητας φορτίου.**

Συνάρτηση που δημιουργήθηκε στο MATLAB με ονομασία **calculation** για τον υπολογισμό του χρόνου απόκρισης (time response) και της πυκνότητας φορτίου q (charge density):

```
function [ ] = calculations( DATA, cell, Filepath )
% Input "DATA" which corresponds to IT scan file for
% the specific time range (eg. 200-400sec)
% Input "cell" which is the name of the excel file
% to be written after the calculation process ends.
% Input "Filepath" of the analysis.xlsx file for the sample.
% It outputs calculated values to specific cells in an .xlsx file
%% Calculations using DATA matrices
% Create matrices with the size of Data
    [rows,stiles]=size(DATA);
    area=zeros(stiles,1);
    charge=zeros(stiles,1);
    time_response=zeros(stiles,1);

for kk=2:stiles,

    Column=(DATA(:,kk));
    last_value=Column(end);
    area(kk)=trapz(DATA(:,1),DATA(:,kk)); % Calculate area
    charge(kk)=area(kk)-(200*last_value); % Calculate charge density
    first_value=Column(1,1);
    % Calculate Time response
    % It locates the value of Current that corresponds to time value
    time_response(kk)=((first_value-last_value)*0.1)+last_value; % Y
axis

end

time_response=time_response(2,1);
Error=abs(DATA(:,2)-time_response);
% Locate row that has desired value of time response
[trash,thesi]=min(Error);
% Output Results into vectors
area=area(2:stiles);
charge=[charge(2:stiles)]/0.001; % in mC/cm2
timerep=DATA(thesi,1) - DATA(1,1); % in sec

% output results in specific positions in .xlsx file
xlswrite([Filepath '\analysis.xlsx'], charge, 1, cell)
xlswrite([Filepath '\analysis.xlsx'], ceil(timerep), 2, cell)

end

Κώδικας MATLAB σε μορφή script (IT_analysis.m) για την εισαγωγή, υπολογισμό και την
εξαγωγή των δεδομένων σε αρχείο .xlsx.
clear all; close all;
clc;
format long

%% IT Scan Combine & Analysis
disp('IT Scans results Combination & Analysis')
disp('Import full path (directory) of:')
filepathA=input('IT 1 scan files:', 's')
filepathB=input('IT 100 scans files : ', 's')
filepathC=input('IT 250 scans files : ', 's')
filepathD=input('IT 500 scans files : ', 's')
disp('')
```



```

disp('Import first two letters of filenames of all excel files for all
IT scans')
disp('Example, write "IT" ')
fname=input('First two letters of IT scans Filenames:', 's');
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% 1 scan IT
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
now=cd;
cd(filepathA);
filendnamesA=ls([fname '*']);
cd(now);
[arxeiaA, grammataA]=size(filendnamesA);

for kk=1:1:arxeiaA,
    % filendnames2 stores all the filenames for IT scans
    filendnamesAA{kk}=filendnamesA(kk,:);
end

numscan=1;

for k=1:arxeiaA % for all different files of IT seconds values

    filename=[filendnamesAA{k}];
    % read excel file one at a time as; a matrix
    excelfile= xlsread(fullfile(filepathA,filename));
    % normalize time delay error for time columns
    offs=floor(excelfile(1,1)/100);
    time=excelfile(:,1)-excelfile(1,1)+offs*100;
    excelfile(:,1)=time;

    if (excelfile(1,1)>=0 && excelfile(1,1)<199)
        % name each matrix accordingly
        assignin('base', ['negone', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=200 && excelfile(1,1)<400)
        assignin('base', ['postwo', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=400 && excelfile(1,1)<600)
        assignin('base', ['negthree', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=600 && excelfile(1,1)<800)
        assignin('base', ['posfour', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=800 && excelfile(1,1)<1000)
        assignin('base', ['negfive', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=1000 && excelfile(1,1)<1200)
        assignin('base', ['possix', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=1200 && excelfile(1,1)<1400)
        assignin('base', ['negseven', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=1400 && excelfile(1,1)<1600)
        assignin('base', ['poseigth', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=1600 && excelfile(1,1)<1800)

```

```

        assignin('base', ['negnine',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

        elseif (excelfile(1,1)>=1800 && excelfile(1,1)<2000)
            assignin('base', ['posten',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    end
end
%% Calculation using matrices created above
cd(filepathA);
cd ..
analysispath= cd;
copyfile([now '\output.xlsx'], 'analysis.xlsx', 'f')
cd (now);

% Time Range 400 - 600
% Create matrices with xls File Dimensions.
cell='G4';
calculations( negthree1,cell,analysispath)

% Time Range 600 - 800
% Create matrices with xls File Dimensions.

cell='C4';
calculations( posfour1,cell, analysispath)

% Time Range 800 - 1000
% Create matrices with xls File Dimensions.

cell='H4';
calculations( negfive1,cell, analysispath)

% Time Range 1000 - 1200
% Create matrices with xls File Dimensions.

cell='D4';
calculations( possix1,cell, analysispath)

% Time Range 1200 - 1400
% Create matrices with xls File Dimensions.

cell='I4';
calculations( negseven1,cell, analysispath)

% Time Range 1400 - 1600
% Create matrices with xls File Dimensions.

cell='E4';
calculations( poseigth1,cell, analysispath)

IT_scan1=zeros(2000,2);
IT_scan1=[negone1;
postwo1;
negthree1;
posfour1;
negfive1;
possix1;
negseven1;
poseigth1;
negnine1;
posten1];

xlswrite([analysispath '\IT_scan1.xls'],IT_scan1);

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% 100 scans IT
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

now=cd;
cd(filepathB);
filenamesB=ls([fname '*']);
cd(now);
[arxeiaB,grammataB]=size(filenamesB);
for kk=1:1:arxeiaB,
    % filenames2 stores all the filenames for IT scans
    filenamesBB{kk}=filenamesB(kk,:);
end

numscan=100;

for k=1:arxeiaB % for all different files of IT seconds values

    filename=[filenamesBB{k}];
    % read excel file one at a time as a matrix
    excelfile= xlsread(fullfile(filepathB,filename));
    % normalize time delay error for time columns
    offs=floor(excelfile(1,1)/100);
    time=excelfile(:,1)-excelfile(1,1)+offs*100;
    excelfile(:,1)=time;

    if (excelfile(1,1)>=0 && excelfile(1,1)<199)
        % name each matrix accordingly
        assignin('base', ['negone',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=200 && excelfile(1,1)<400)
        assignin('base', ['postwo',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=400 && excelfile(1,1)<600)
        assignin('base', ['negthree',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=600 && excelfile(1,1)<800)
        assignin('base', ['posfour',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=800 && excelfile(1,1)<1000)
        assignin('base', ['negfive',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=1000 && excelfile(1,1)<1200)
        assignin('base', ['possix',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=1200 && excelfile(1,1)<1400)
        assignin('base', ['negseven',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=1400 && excelfile(1,1)<1600)
        assignin('base', ['poseigth',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=1600 && excelfile(1,1)<1800)
        assignin('base', ['negnine',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

```

```

        elseif (excelfile(1,1)>=1800 && excelfile(1,1)<2000)
            assignin('base', ['posten',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

        end
end
%% Calculation using matrices created above

% Time Range 400 - 600
cell='G5';
calculations( negthree100,cell, analysispath)

% Time Range 600 - 800
cell='C5';
calculations( posfour100,cell, analysispath)

% Time Range 800 - 1000
cell='H5';
calculations( negfive100,cell, analysispath)

% Time Range 1000 - 1200
cell='D5';
calculations( possix100,cell, analysispath)

% Time Range 1200 - 1400
cell='I5';
calculations( negseven100,cell, analysispath)

% Time Range 1400 - 1600
cell='E5';
calculations( poseigth100,cell, analysispath)

IT_scan100=zeros(2000,2);
IT_scan100=[negone100;
            postwo100;
            negthree100;
            posfour100;
            negfive100;
            possix100;
            negseven100;
            poseigth100;
            negnine100;
            posten100];

xlswrite([analysispath '\IT_scan100.xls'],IT_scan100);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% 250 scans IT
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
now=cd;
cd(filepathC);
filenamesC=ls(['*' ]);
cd(now);
[arxeiaC,grammataC]=size(filenamesC);
for kk=1:1:arxeiaC,
    % filenames2 stores all the filenames for IT scans
    filenamesCC{kk}=filenamesC(kk,:);
end

numscan=250;

for k=1:arxeiaC % for all different files of IT seconds values

    filename=[filenamesCC{k}];
    % read excelfile one at a time as a matrix

```

```

    excelfile= xlsread(fullfile(filepathC,filename));
    % normalize time delay error for time columns
    offs=floor(excelfile(1,1)/100);
    time=excelfile(:,1)-excelfile(1,1)+offs*100;
    excelfile(:,1)=time;

    if (excelfile(1,1)>=0 && excelfile(1,1)<199)
        % name each matrix accordingly
        assignin('base', ['negone',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

        elseif (excelfile(1,1)>=200 && excelfile(1,1)<400)
            assignin('base', ['postwo',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

            elseif (excelfile(1,1)>=400 && excelfile(1,1)<600)
                assignin('base', ['negthree',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

                elseif (excelfile(1,1)>=600 && excelfile(1,1)<800)
                    assignin('base', ['posfour',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

                    elseif (excelfile(1,1)>=800 && excelfile(1,1)<1000)
                        assignin('base', ['negfive',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

                        elseif (excelfile(1,1)>=1000 && excelfile(1,1)<1200)
                            assignin('base', ['possix',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

                            elseif (excelfile(1,1)>=1200 && excelfile(1,1)<1400)
                                assignin('base', ['negseven',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

                                elseif (excelfile(1,1)>=1400 && excelfile(1,1)<1600)
                                    assignin('base', ['poseigth',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

                                    elseif (excelfile(1,1)>=1600 && excelfile(1,1)<1800)
                                        assignin('base', ['negnine',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

                                        elseif (excelfile(1,1)>=1800 && excelfile(1,1)<2000)
                                            assignin('base', ['posten',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

                                            end
end
%% Calculation using matrices created above
% Time Range 400 - 600
cell='G6';
calculations( negthree250,cell, analysispath)

% Time Range 600 - 800
cell='C6';
calculations( posfour250,cell, analysispath)

% Time Range 800 - 1000
cell='H6';
calculations( negfive250,cell, analysispath)

% Time Range 1000 - 1200
cell='D6';

```

```

calculations( possix250,cell, analysispath)

% Time Range 1200 - 1400
cell='I6';
calculations( negseven250,cell, analysispath)

% Time Range 1400 - 1600
% Create matrices with xls File Dimensions.

cell='E6';
calculations( poseigth250,cell, analysispath)

IT_scan250=zeros(2000,2);
IT_scan250=[negone250;
            postwo250;
            negthree250;
            posfour250;
            negfive250;
            possix250;
            negseven250;
            poseigth250;
            negnine250;
            posten250];

xlswrite([analysispath '\IT_scan250.xls'],IT_scan250);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% 500 scans IT
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
now=cd;
cd(filepathD);
filenamesD=ls([fname '*']);
cd(now)
[arxeiaD,grammataD]=size(filenamesD);
for kk=1:1:arxeiaD,
    % filenames2 stores all the filenames for IT scans
    filenamesDD{kk}=filenamesD(kk,:);
end

numscan=500;

for k=1:arxeiaD % for all different files of IT seconds values

    filename=[filenamesDD{k}];
    % read excel file one at a time as a matrix
    excelfile= xlsread(fullfile(filepathD,filename));
    % normalize time delay error for time columns
    offs=floor(excelfile(1,1)/100);
    time=excelfile(:,1)-excelfile(1,1)+offs*100;
    excelfile(:,1)=time;

    if (excelfile(1,1)>=0 && excelfile(1,1)<199)
        % name each matrix accordingly
        assignin('base', ['negone',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=200 && excelfile(1,1)<400)
        assignin('base', ['postwo',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=400 && excelfile(1,1)<600)
        assignin('base', ['negthree',num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    elseif (excelfile(1,1)>=600 && excelfile(1,1)<800)

```

```

        assignin('base', ['posfour', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

        elseif (excelfile(1,1)>=800 && excelfile(1,1)<1000)
            assignin('base', ['negfive', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

        elseif (excelfile(1,1)>=1000 && excelfile(1,1)<1200)
            assignin('base', ['possix', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

        elseif (excelfile(1,1)>=1200 && excelfile(1,1)<1400)
            assignin('base', ['negseven', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

        elseif (excelfile(1,1)>=1400 && excelfile(1,1)<1600)
            assignin('base', ['poseigth', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

        elseif (excelfile(1,1)>=1600 && excelfile(1,1)<1800)
            assignin('base', ['negnine', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

        elseif (excelfile(1,1)>=1800 && excelfile(1,1)<2000)
            assignin('base', ['posten', num2str(numscan)],
excelfile(:,1:2));

    end
end
%% Calculation using matrices created above
% Time Range 400 - 600
cell='G7';
calculations( negthree500, cell, analysispath)

% Time Range 600 - 800
cell='C7';
calculations( posfour500, cell, analysispath)

% Time Range 800 - 1000
cell='H7';
calculations( negfive500, cell, analysispath)

% Time Range 1000 - 1200
cell='D7';
calculations( possix500, cell, analysispath)

% Time Range 1200 - 1400
cell='I7';
calculations( negseven500, cell, analysispath)

% Time Range 1400 - 1600
cell='E7';
calculations( poseigth500, cell, analysispath)

IT_scan500=zeros(2000,2);
IT_scan500=[negone500;
            postwo500;
            negthree500;
            posfour500;
            negfive500;
            possix500;
            negseven500;
            poseigth500;
            negnine500;

```

```

        posten500];

xlswrite([analysispath '\IT_scan500.xls'],IT_scan500);

% Creating IT_All_Scans.xls file which stores all IT scans
% ready for input to origin for plotting
IT_scans=zeros(2000,5);
IT_scans=[negone1,negone100(:,2),negone250(:,2),negone500(:,2);
          postwo1,postwo100(:,2),postwo250(:,2),postwo500(:,2);
          negthree1,negthree100(:,2),negthree250(:,2),negthree500(:,2);
          posfour1,posfour100(:,2),posfour250(:,2),posfour500(:,2);
          negfive1,negfive100(:,2),negfive250(:,2),negfive500(:,2);
          possix1,possix100(:,2),possix250(:,2),possix500(:,2);
          negseven1,negseven100(:,2),negseven250(:,2),negseven500(:,2);
          poseigth1,poseigth100(:,2),poseigth250(:,2),poseigth500(:,2);
          negnine1,negnine100(:,2),negnine250(:,2),negnine500(:,2);
          posten1,posten100(:,2),posten250(:,2),posten500(:,2)];

xlswrite([analysispath '\IT_All_Scans.xls'],IT_scans);
% Output Matlab Plot
figure(1)

plot (IT_scans(:,1),IT_scans(:,2),'b','LineWidth', 1); hold on;
plot (IT_scans(:,1),IT_scans(:,3),'r','LineWidth', 1); hold on;
plot (IT_scans(:,1),IT_scans(:,4),'c','LineWidth', 1); hold on;
plot (IT_scans(:,1),IT_scans(:,5),'g','LineWidth', 1); hold on;
axis([0, 2100 ,(-7e-3),(7e-3)]);
xlabel('Time (sec)','FontWeight','bold');
ylabel('Current [A]','FontWeight','bold');
title('IT Curve for V205','FontWeight','bold');
legend('IT 1Scan','IT 100Scans','IT 250Scans','IT 500Scans');
set (legend, 'FontSize', 9, 'Location', 'Best');

cd(filepathA);
cd ..
analysispath= cd;
saveas(gcf, 'IT_all_Scans', 'emf')
cd (now);

```

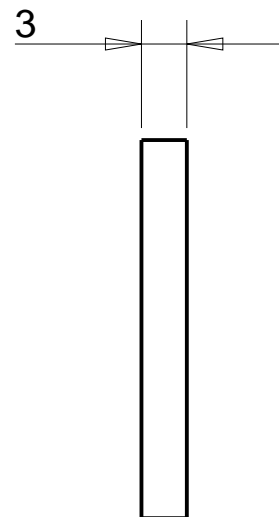
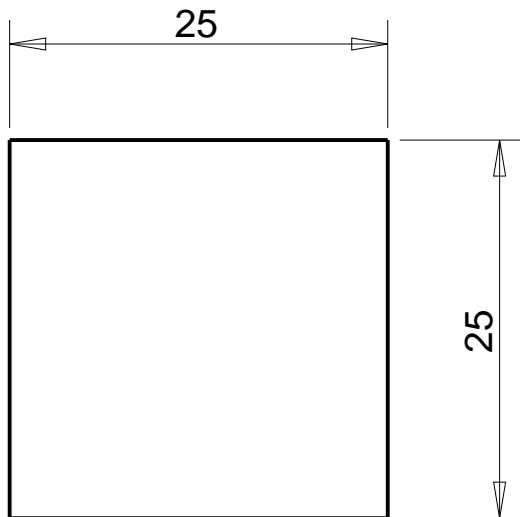
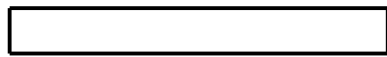
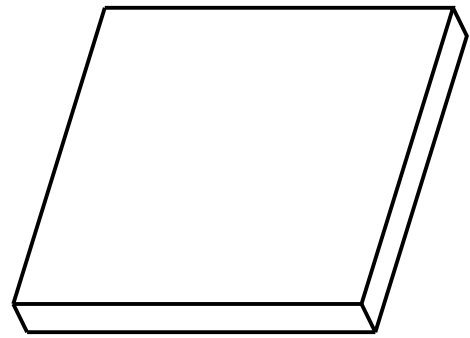

Παράρτημα Γ

Αναλυτικά Αποτελέσματα υπολογισμών .

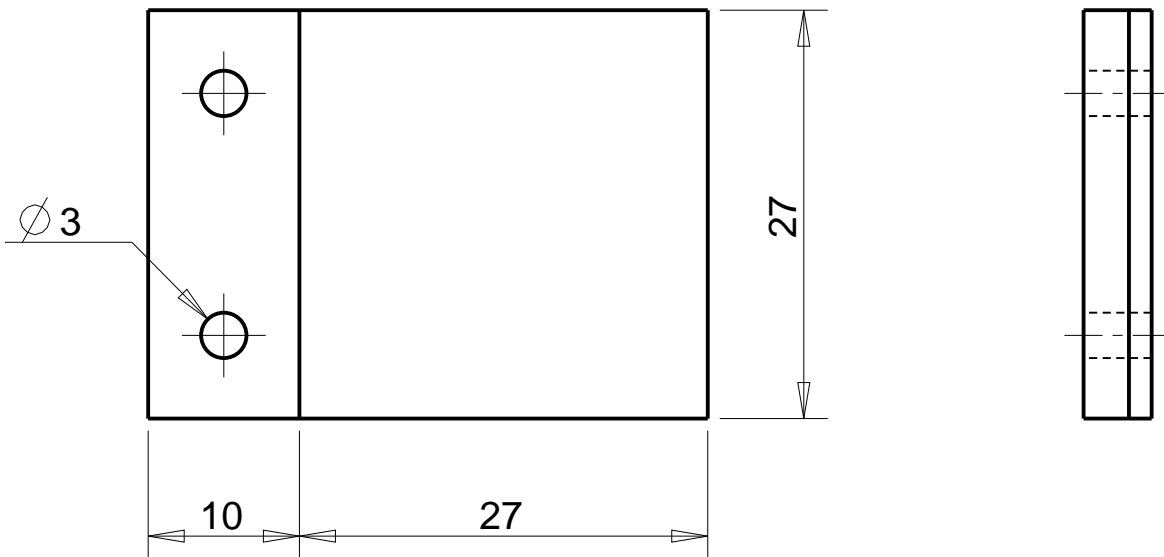
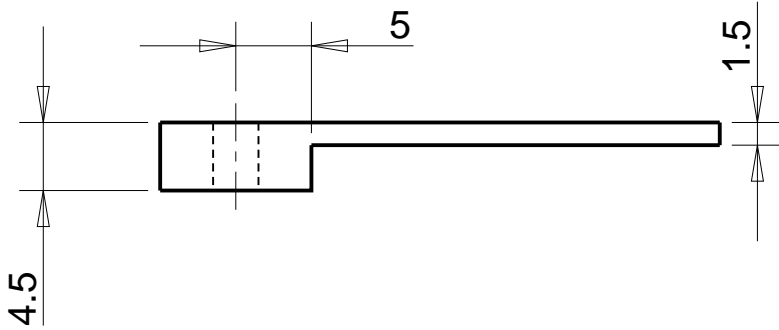
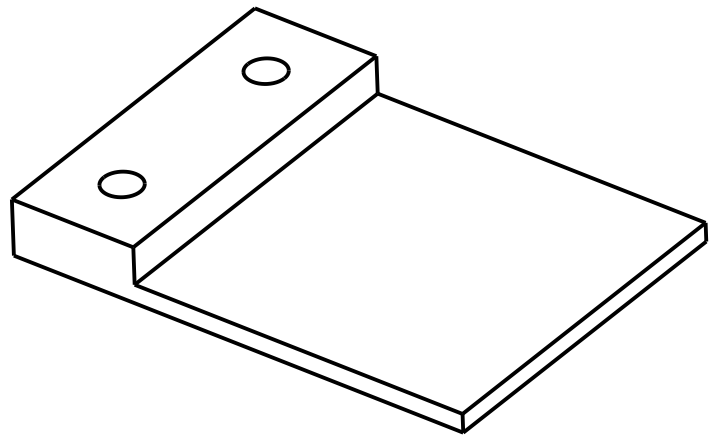
Sample	Temperature	Time	Flow O ₂	Flow N ₂	Time Response (sec)		Charge Density (mC/cm ²)		Growth Rate (thickness/time)	Crystalline Size Scherrer equation
	°C				min	l/min	l/min	Deintercalation +ve (excerted)	Intercalation (inserted)-ve	Deintercalation +ve (excerted)
ΔA1	360	15	0.05	0.05	4	122.33	0.24	0.59	na	na
ΔA2	400	15	0.05	0.05	7.67	69.67	0.39	0.87	na	na
ΔA3	465	15	0.05	0.05	7	13	3.8	4.11	1.933	35.31nm
ΔA4	530	15	0.05	0.05	10.15	20.33	3.66	5.08	5	42.38nm
ΔB1	465	15	0.025	0.05	7	26	4.17	8.09	na	41.34nm
ΔB2	465	15	0.075	0.05	8	13	4.26	7.02	3.666	42.38nm
ΔB3	465	15	0.1	0.05	9	14	2.68	3.68	2.333	36.85nm
ΔΓ1	465	5	0.05	0.05	12	16	1.15	1.9	na	na
ΔΓ2	465	10	0.05	0.05	14	19	1.63	4.03	na	41.34nm
ΔΓ3	465	20	0.05	0.05	9	14	2.48	4.3	3.9	43.46nm
ΔΔ1	530	20	0.1	0.05	35	47.33	20.92	29.6	7.9	47.09nm
ΔΔ2	530	15	0.1	0.05	14.67	24	7.32	10.76	6.67	48.43nm
ΔΔ3	530	10	0.1	0.05	6	110	2.54	4.35	na	48.44nm
ΔΔ4	530	15	0.075	0.05	11	100	5.36	7.95	7.8	56.5nm
ΔΔ5	580	15	0.075	0.05	14	23.67	6.69	10.4	4.867	41.38nm
ΔΔ6	400	15	0.075	0.05	16	94.7	9.95	16.23	6.4	33.9nm
ΔΔ7	400	15	0.1	0.05	21.33	28	11.12	22.91	na	30.82nm
ΔΔ8	580	15	0.05	0.05	20.33	35.33	10.15	14.86	3.933	37.7nm
ΔΔ9	580	15	0.1	0.05	8	113	4.3	7.02	na	60.59nm
ΔΔ10	580	15	0.025	0.05	12	22.33	6.09	9.74	6.933	37.67nm
ΔΔ11	530	15	0.025	0.05	48.33	22.33	9.89	16.94	5	34.82nm

Παράρτημα Δ

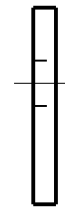
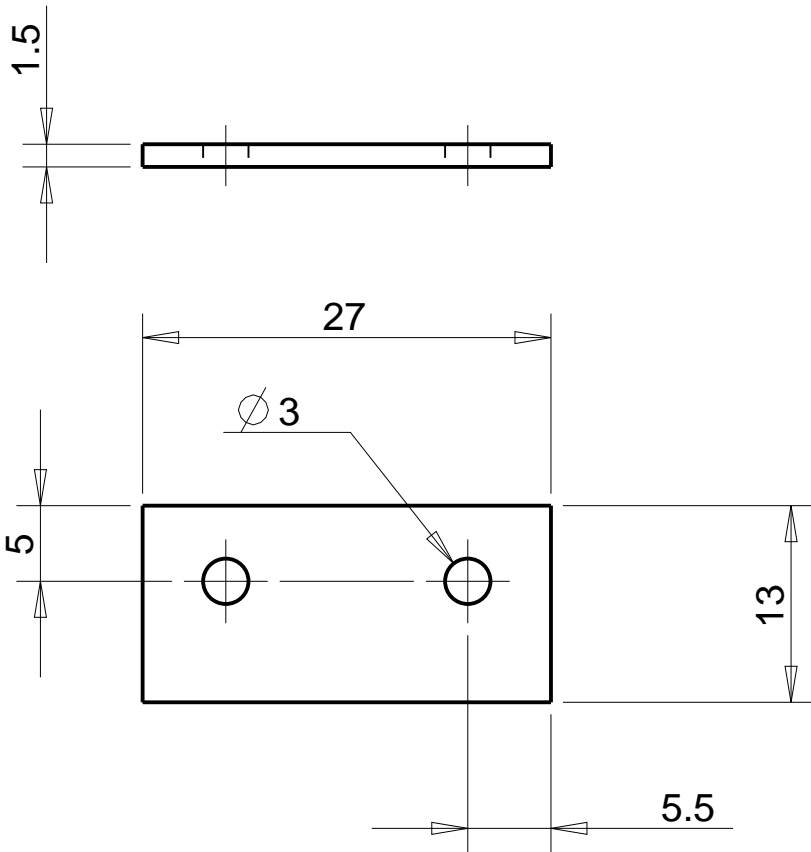
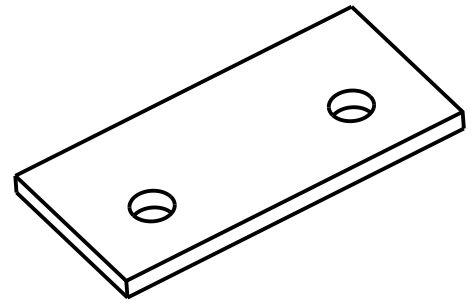
Αναλυτικά Μηχανολογικά Σχέδια Ηλεκτροχρωμικής Διάταξης



Drawn by: Psifis Konstantinos		Title: Glass Specimen
Supervisor: Dr. E. Koudoumas		
Assembly: Mask Assembly	Scale: 2:1	Model No: 1
	Date: 1- 12- 2014	Material: Glass



Drawn by: Kostantinos Psifis		Title: Mask bottom
Supervisor: Dr. E. Koudoumas		
Assembly: Mask Assembly	Scale: 2:1	Model No: 2
	Date: 1- 9- 2014	Material: Stainless Steel



Drawn by: Psifis Konstantinos

Supervisor: Dr. E. Koudoumas

Assembly: Mask Assembly

Scale: 2:1

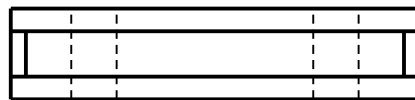
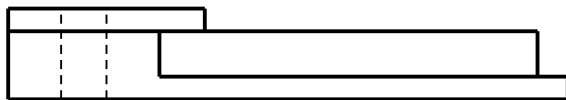
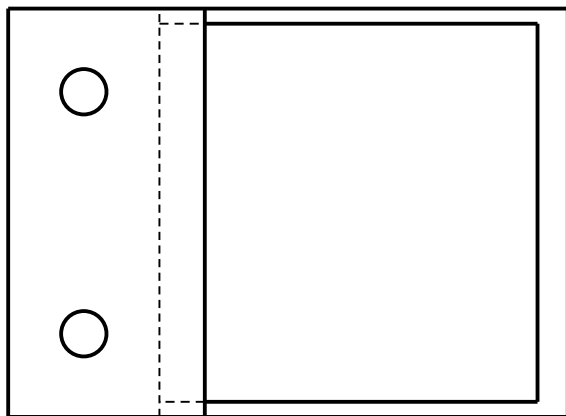
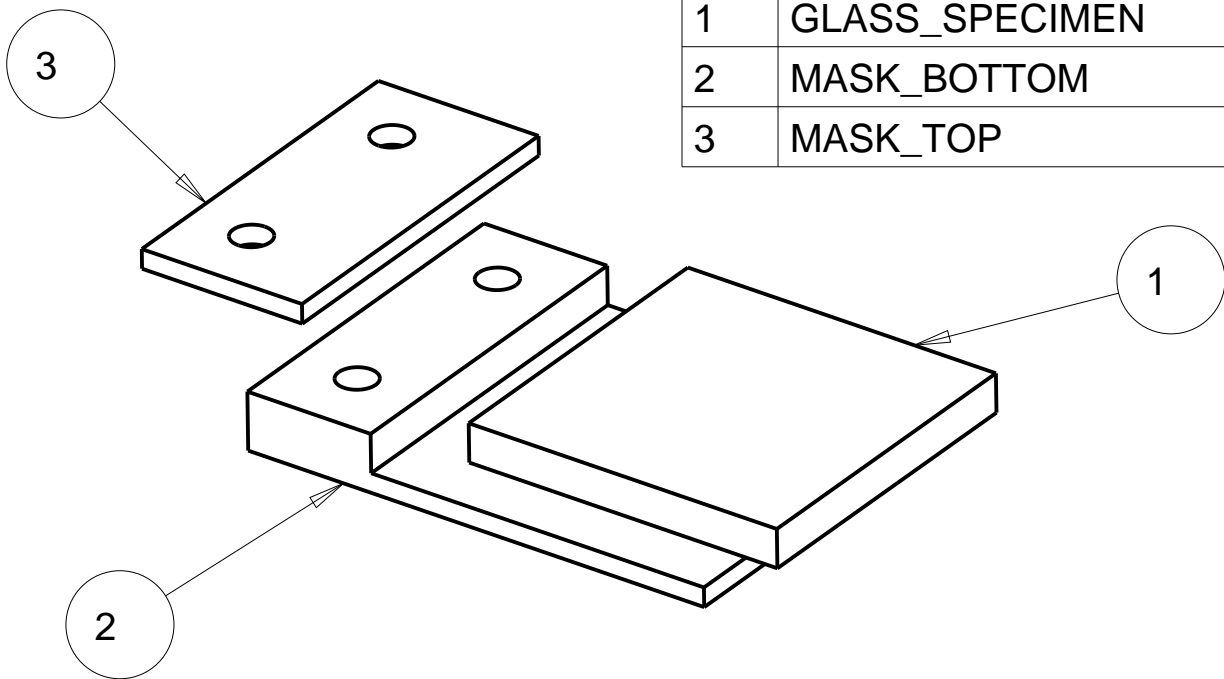
Date: 1- 12- 2014

Title: Mask Top

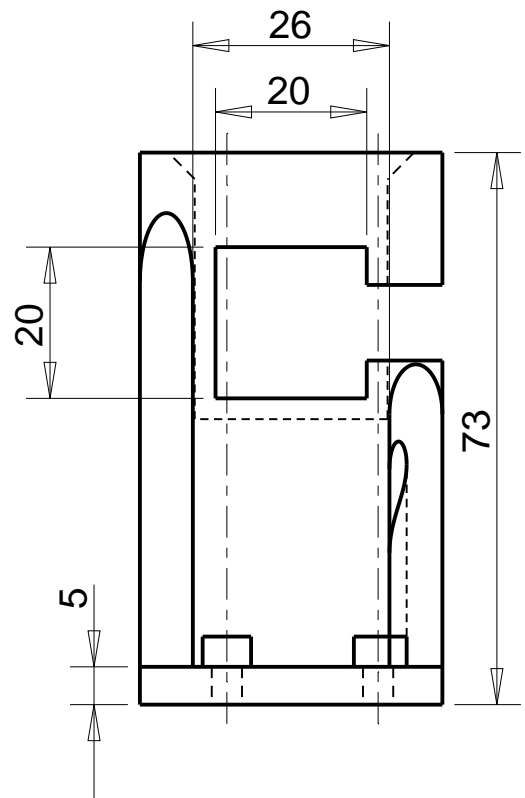
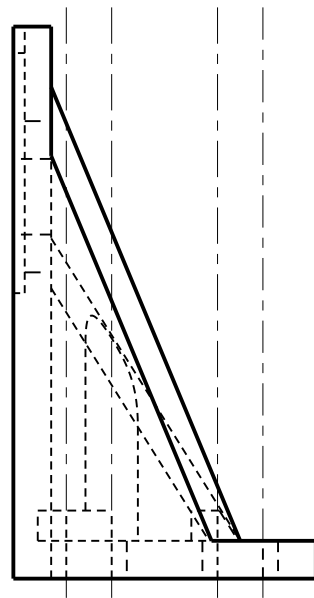
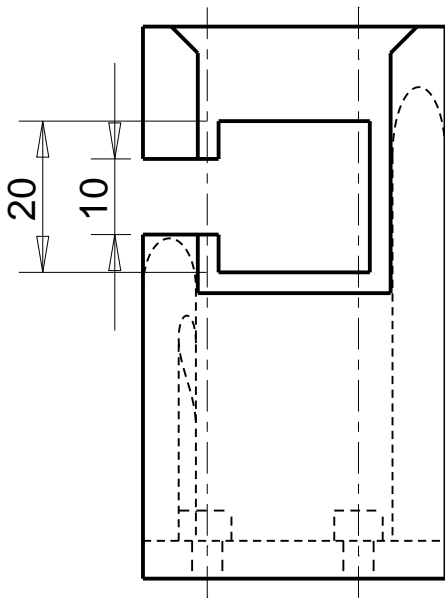
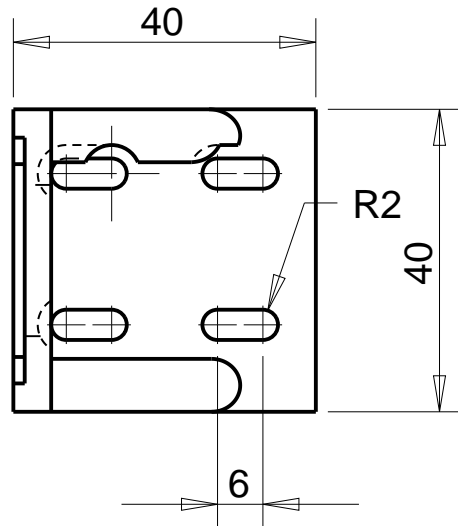
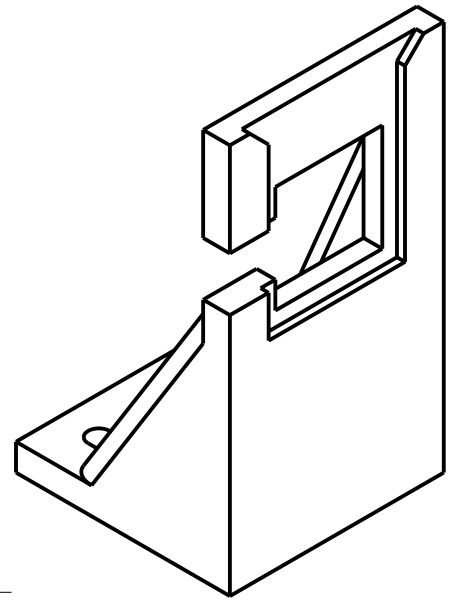
Model No: 3

Material: Stainless Steel

#	Part Name	Qty
1	GLASS_SPECIMEN	1
2	MASK_BOTTOM	1
3	MASK_TOP	1



Drawn by: Konstantinos Psifis		Title: Mask Assembly
Supervisor: Dr. E. Koudoumas		
Assembly:	Scale: 2:1	Model No:
	Date: 1- 9- 2014	Material: -



Drawn by: Psifis Konstantinos

Supervisor: Dr. E. Koudoumas

Assembly: Electrochromic Device

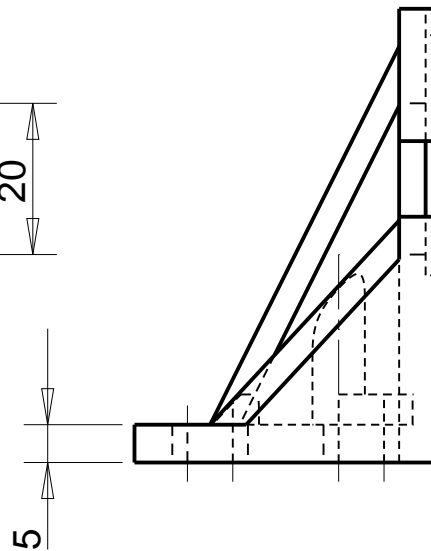
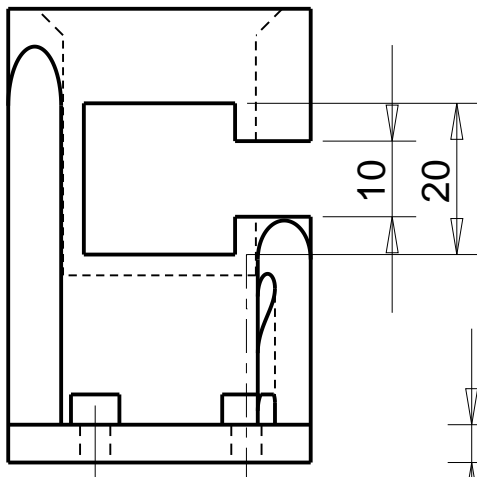
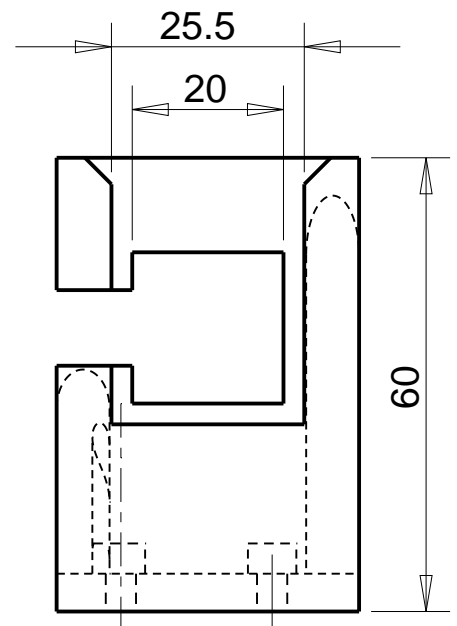
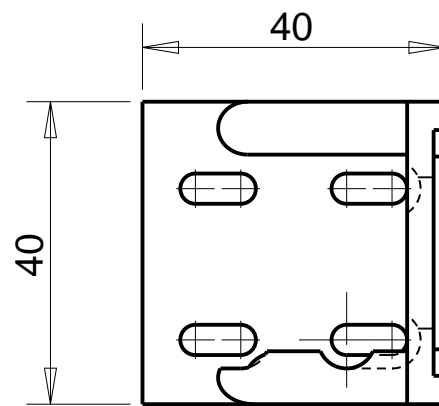
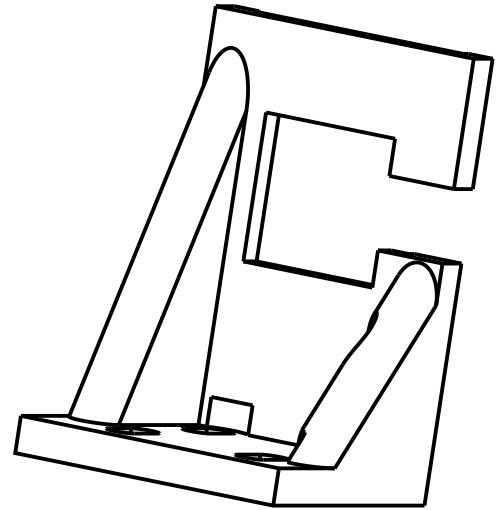
Scale: 1:1

Date: 1- 12- 2014

Title: Fixed Base Long

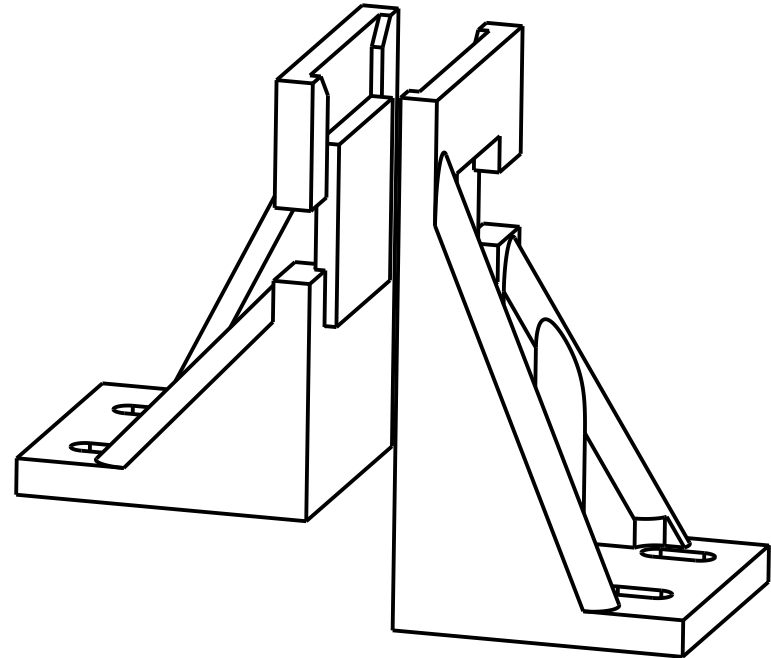
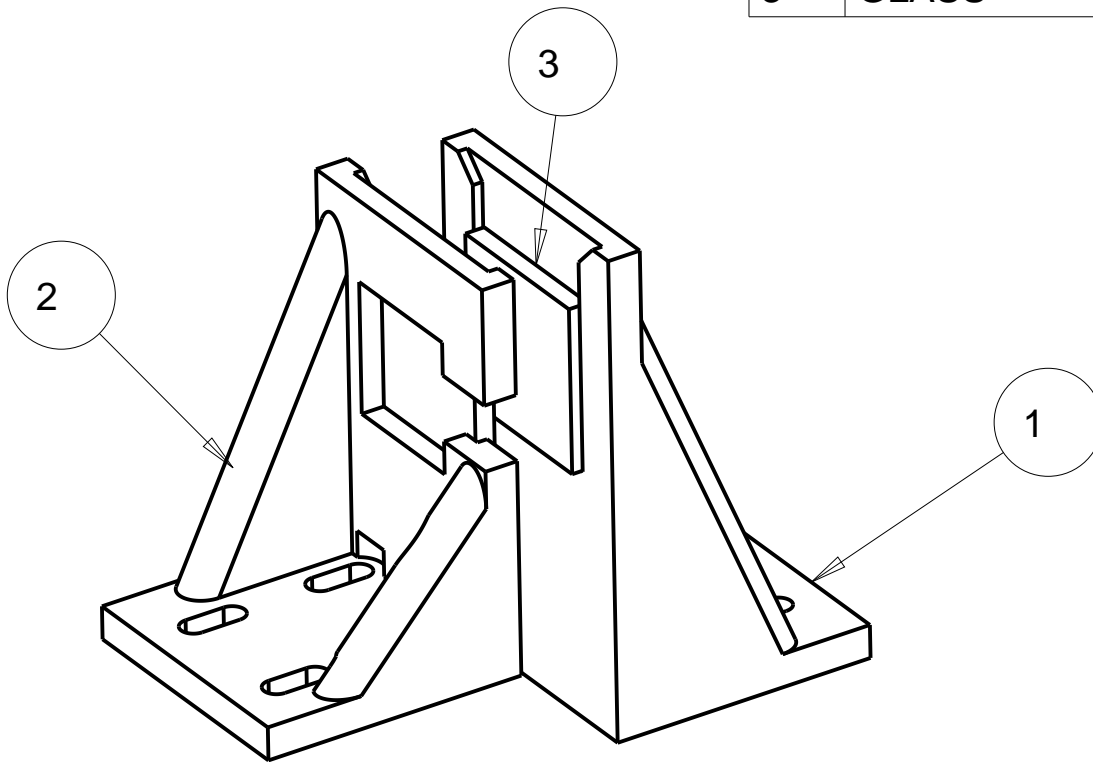
Model No: 1

Material: ABS plus



Drawn by: Psifis Konstantinos		Title: Fixed Base Short
Supervisor: Dr. E. Koudoumas		
Assembly: Electrochromic Device	Scale: 1:1	Model No: 2
	Date: 1- 12- 2014	Material: ABS plus

#	Part Name	Qty
1	FIXED_BASE_LONG	1
2	FIXED_BASE_SHORT	1
3	GLASS	2



Drawn by: Psifis Konstantinos		Title: Electrochromic Device
Supervisor: Dr. E. Koudoumas		
Assembly:	Scale: 1:1	Model No:
	Date: 1- 12- 2014	Material:

Παράρτημα Ε

Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά

Effect of O₂ flow rate on the electrochromic response of WO₃ grown by LPCVD

Konstantinos Psifis^{**1,2}, Dimitris Louloudakis^{1,3}, Dimitra Vernardou^{*1,2}, Emmanuel Spanakis⁴, George Papadimitropoulos⁵, Dimitris Davazoglou⁵, Nikolaos Katsarakis^{1,3,6}, and Emmanuel Koudoumas^{1,3}

¹ Center of Materials Technology and Photonics, School of Applied Technology, Technological Educational Institute of Crete, 710 04 Heraklion, Crete, Greece

² Department of Electrical Engineering, School of Applied Technology, Technological Educational Institute of Crete, 710 04 Heraklion, Crete, Greece

³ Department of Physics, University of Crete, 711 00 Heraklion, Crete, Greece

⁴ Department of Materials Science and Technology, University of Crete, 711 00 Heraklion, Crete, Greece

⁵ NCSR “Demokritos”, Institute of Nanoscience and Nanotechnology, P.O. Box 60228, 15310 Agia Paraskevi, Athens, Greece

⁶ Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology- Hellas, P.O. Box 1527, 711 10 Heraklion, Crete, Greece

Received 19 February 2015, revised 17 April 2015, accepted 28 April 2015

Published online 18 May 2015

Keywords low pressure chemical vapor deposition, O₂ flow rate, tungsten trioxide, electrochromic response

* Corresponding author: e-mail dimitra@iesl.forth.gr, Phone: +30 2810 379 774, Fax: +30 2810 379 157

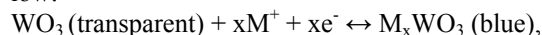
** e-mail k.psifis@power-tech.gr, Phone: +30 2810 379 774, Fax: +30 2810 379 157

Tungsten trioxide coatings were grown on fluorine doped tin dioxide glass substrate at 465 °C by low pressure chemical vapor deposition. Monoclinic tungsten oxide with low crystallinity containing agglomeration of grains was obtained irrespective of the O₂ flow rate utilized. It was only observed an increase of grain size to 75 from 25

nm as the O₂ raised to 100 from 25 sccm. In addition, the current density was similar among the samples irrespective of the growth conditions performed. Finally, the coloration efficiency was estimated to be 83 cm² C⁻¹ at 670 nm, which is higher than other grown samples using greater deposition temperatures.

© 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Tungsten oxide (WO₃) is the most extensively studied electrochromic (EC) material due to its different oxidation states, high coloration efficiency, wavelength selectivity, good cycling stability and intercalation properties [1, 2]. It switches reversibly from transparent to blue upon the ion-electron double injection as shown below:



where M⁺ stands for cations such as H⁺, Li⁺, Na⁺ or K⁺.

The diffusion of ions into the WO₃ is limited by the diffusion coefficient and the length of the diffusion path, which depend on the crystal structure and the microstructure of the coating. Research conducted on amorphous WO₃ samples has indicated that coatings with greater po-

rosity exhibit superior insertion kinetics for lithium ions [3]. Porous structure can improve the EC performance because it is easy for ion to intercalate and deintercalate the open structure exhibiting superior high-rate ion-insertion performance into the oxide [4].

Hence, the enhancement in the properties of existing materials requires the search of the growth parameters employed in the various techniques. Sputtering [5, 6], sol-gel processing [6], hydrothermal growth [7], pulsed laser deposition [8], spray pyrolysis [9] and chemical vapor deposition (CVD) [10-17] have all been used to produce crystalline or amorphous coatings with slightly varied electrochemical/electrochromic performances based on the experimental conditions. In this work, CVD route is chosen for the production of WO₃ on fluorine doped tin dioxide (FTO) glass substrates, since is an economical and scalable

technique. In addition, the properties of the materials may simply be controlled by tuning the vapor flows in the reaction zone, the growth temperature and time to improve EC performance, while maintaining low manufacturing costs.

This work presents the deposition of WO₃ using tungsten hexacarbonyl (W(CO)₆) as a tungsten precursor at 465 °C using CVD at low-pressure. The relationship of the structure and morphology with the O₂ flow rate through the reaction zone is considered. In an effort to understand how the synthesis conditions affect the electrochemical/electrochromic properties of our samples, we report measurements on the charge storage, repeatability and coloration efficiency.

2 Experimental

2.1 Growth The growth of WO₃ was carried out in a horizontal, radiatively heated cold-wall reactor [18] with a quartz chamber at 465 °C for 15 min and O₂ flow rate of 25, 50, 75 and 100 sccm. The W(CO)₆ vapors were generated in Pyrex made sublimator, maintained at 80 °C and led in the reactor by a N₂ carrier gas (99.999 %), which was regulated by a calibrated flow controller. Prior to deposition, all FTO glass substrates (2 cm x 2 cm) were ultrasonically cleaned with propanol, acetone, ultrapure H₂O and dried with N₂.

2.2 Characterization Structural analysis was performed in a Siemens D5000 Diffractometer using operating conditions: CuKα (λ = 1.54056 Å), 2θ = 20.0–50.0 °, step time 60 s° and a Nicolet Almega XR micro-Raman system for a range of 100–1000 cm⁻¹ and a laser line at 473 nm. The morphology of the samples was examined in a Jeol JSM-7000F field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) at an operating voltage of 15 kV. All samples were over-coated with a thin of gold prior to FE-SEM analysis to avoid charging. Electrochemical measurements were performed using a three-electrode cell as reported previously [19–22]. The measurements were accomplished using a scan rate of 10 mV s⁻¹ through the voltage range of -1000 mV to +1000 mV. The area of the working electrode (working electrode refers to the WO₃ coating grown on FTO) exposed to the electrolyte was 1 cm². The lithium ion intercalation/deintercalation process with respect to time was also studied using chronoamperometry at -1000 mV and +1000 mV for a step of 200 s and a total time period of 2000 s. Finally, ex-situ transmittance spectra of the coatings were obtained at -1000 mV and +1000 mV using a Perkin-Elmer Lambda 950 UV-vis spectrophotometer in the wavelength range of 300–900 nm.

3 Results and discussion All as-grown WO₃ coatings were transparent over the whole area of the substrate and appeared to have sufficient adhesion passing the Scotch tape test (removal of an X shaped piece of sticking tape [23]). Finally, they had similar properties after six months in air indicating their stability with time.

Figure 1 shows the X-ray diffraction (XRD) patterns of WO₃ coatings grown for 25 (a), 50 (b) and 100 sccm (c) O₂ flow rate. They exhibit three characteristic peaks at 23.3, 23.8 and 24.6° with respective Miller indices (200), (020) and (002) due to the monoclinic WO₃ phase [24–26]. Their intensity varies among the different O₂ flow rates, with the peak at 23.3° being the highest indicating a preferred orientation along (200). In terms of coatings crystallinity, the absence of other peaks along with the low intensity of the existing ones indicates that they are of poor crystalline quality. Also, the patterns present reflections due to the FTO glass substrate at 26.5, 33.7 and 37.1° with respective Miller indices (110), (101) and (200) [27].

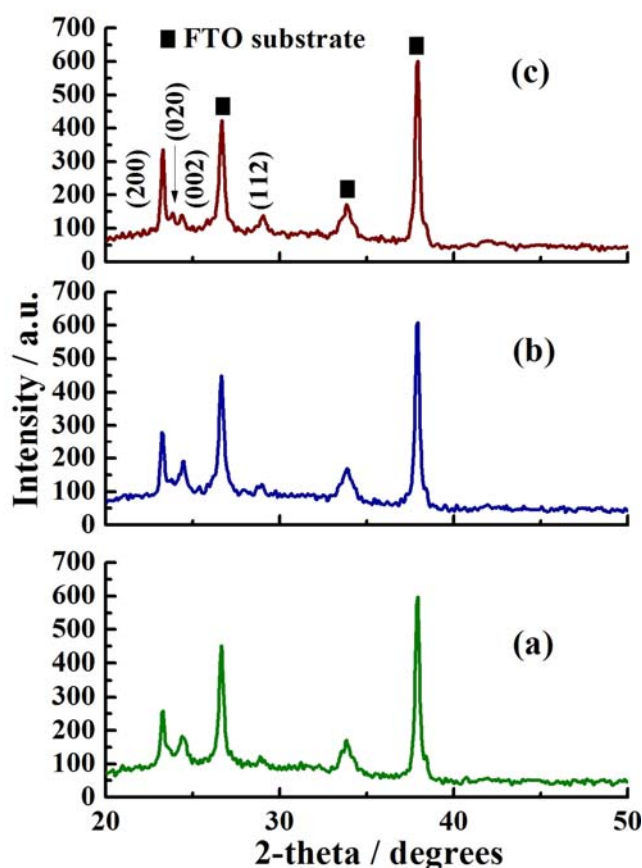


Figure 1 XRD patterns of the as-grown WO₃ coatings at 465 °C for 15 min and 25 (a), 50 (b) and 100 sccm (c) O₂ flow rate. Peaks corresponding to FTO glass substrate are indicated with black squares.

On the other hand, Raman spectroscopy showed the presence of well-defined monoclinic WO₃ phase [28, 29]. Figure 2 displays a representative Raman spectrum of WO₃ for all samples. Raman peaks at 132 and 183 cm⁻¹ are attributed to the (W₂O₂)_n chains [28]. In addition, the W-O-W bending modes of bridging oxide ions are assigned to the frequencies of 270 and 323 cm⁻¹ [28], while the W-O-

W stretching mode (tungsten oxide network) to the high-frequency Raman peaks at 713 and 806 cm^{-1} [30].

The appearance of well-defined peaks in Raman spectroscopy compared with XRD reveals a trend towards ordering that is however still small enough to lie below the detection limit of XRD [31].

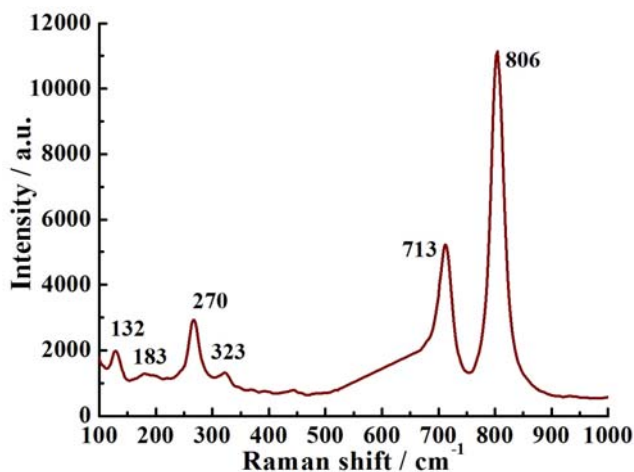


Figure 2 Raman spectrum of the as-grown WO_3 coating at 465 $^{\circ}\text{C}$ for 15 min and 100 sccm O_2 flow rate.

FE-SEM analysis of the as-grown WO_3 coatings using different O_2 flow rates is shown in Fig. 3. In all cases, agglomeration of grains can be observed with an increase of grain size for higher O_2 flow rate reaching a value of 75 nm for 100 sccm (25 nm for 25 sccm).

In order to study the effect of O_2 flow rate on the electrochemical performance of the as-grown WO_3 coatings, current-voltage curves are collected as presented in Fig. 4 using a scan rate of 10 mV s^{-1} . All of the curves are normalized to the geometric area of the working electrode resulting in units of $\mu\text{A cm}^{-2}$. The working electrode had a uniform blue color (intensified with increasing cathodic voltage) when it was cathodically polarized. Accordingly, it turned transparent when anodically polarized. Cyclic voltammogram curves for 50 and 100 sccm O_2 flow rate (see Fig. 4) exhibit one cathodic peak at -485 mV and a respective anodic peak suggesting reversible Li^+ processes. These peaks are attributed to Li^+ intercalation (cathode) and deintercalation (anode) accompanying gain and loss of an e^- [32]. The current density is similar among the samples indicating that the electrochemical response is independent of the O_2 flow rate. Similar values are also obtained for 25 and 75 sccm O_2 flow rate (not shown here for brevity).

Chronoamperometry tests were also conducted switching the voltage between -1000 mV and +1000 mV at an interval of 200 s. The obtained curves for 1, 250 and 500 scans of the as-grown WO_3 coatings using 50 sccm O_2 flow rate are shown in Fig. 5. The amount of Li^+ charge interchanged between the coatings and the electrolyte was

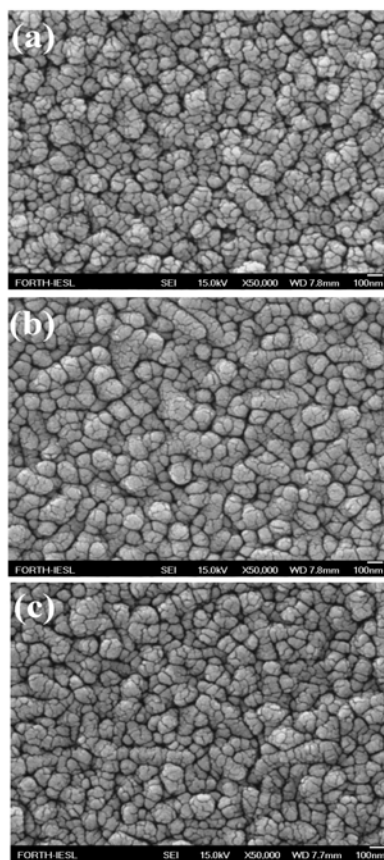


Figure 3 FE-SEM analysis of the as-grown WO_3 coating at 465 $^{\circ}\text{C}$ for 15 min and 25 (a), 50 (b) and 100 sccm (c) O_2 flow rate.

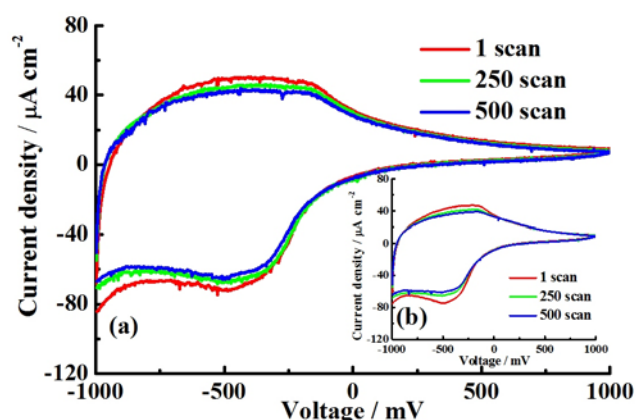


Figure 4 Cyclic voltammogram curves of the as-grown WO_3 samples for 50 (a) and 100 sccm (b) O_2 flow rate for number of scans 1, 250 and 500 using a scan rate of 10 mV s^{-1} and 1 M $\text{LiClO}_4/\text{propylene carbonate}$ as electrolyte.

calculated by integration of excess current density measured and found to be 4.16 ± 0.02 (intercalation) and 3.18 ± 0.02 mC cm^{-2} (deintercalation) for the first scan. The differentiation between the two charges was stronger (Dein-

tercalation=2xIntercalation) for higher number of scans indicating that some lithium ions were still remaining in the coating [20, 32].

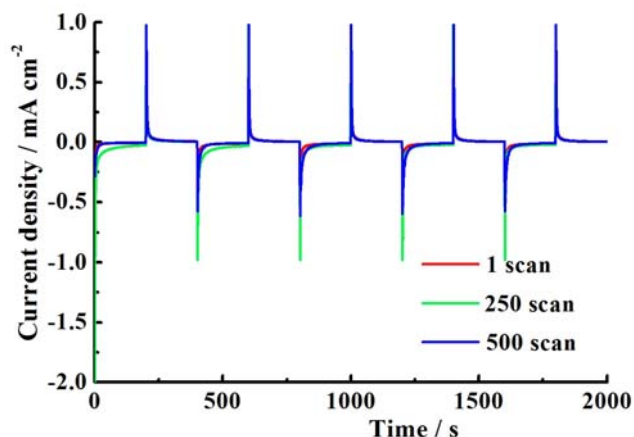


Figure 5 Current density versus time of the as-grown WO₃ coating using 50 sccm O₂ flow rate at a voltage step of -1000 mV and +1000 mV for an interval of 200 s and total time period of 2000 s.

The diffusion coefficient of lithium ions is calculated using the Randles-Sevcik equation [33]

$$D^{1/2} = \frac{I_p}{2.72 \times 10^5 n^{3/2} A C_0 \nu^{1/2}},$$

where I_p is the anodic peak current density, n is the number of electrons, C_0 is the concentration of active ions in the electrolyte solution, ν is the scan rate and A is the coating area. Hence, the diffusion coefficient is calculated to be $1.83 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. This value is close to that reported for sol-gel derived films ($10^{-9} - 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [34, 35].

Figure 6 shows ex-situ optical transmission data for the as-grown WO₃ coatings using 50 sccm O₂ flow rate in the colored (+1000 mV) and bleached (-1000 mV) state. Optical transmittance was observed to decrease after coloration compared to the normal bleaching state. A parameter often used to characterize an electrochromic material is its coloration efficiency (CE), defined as the change in optical density (ΔOD), per unit inserted charge density ΔQ , i.e. $CE = (\Delta OD)/\Delta Q$ [33] and is related with structure and morphology. The CE was found to be $\approx 83 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ at 670 nm, which is higher than those grown by sol-gel ($64.25 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ [4]), vapor evaporation ($61.3 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ [36]) and electrophoresis ($42 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ [37]). Hence, the electrochromic CE is higher for the monoclinic WO₃ coatings with increased oxygen deficiency (low crystalline behavior) [38], which is expected to be lower with increasing annealing temperature as the others reported in [36, 37] and [39]. It is also interesting to consider why the amorphous sol-gel WO₃ [4] displayed lower CE than those of LPCVD coatings. This may be attributed to the ordered structures (see Fig. 3) exhibiting larger surface area than the mesoporous ones in [4].

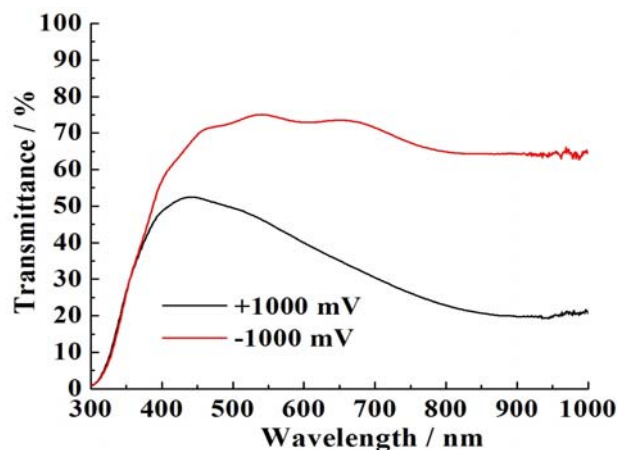


Figure 6 Ex-situ transmittance spectra of the as-grown WO₃ coatings using 50 sccm O₂ flow rate in the colored at +1000 mV and bleached state at -1000 mV.

4 Conclusions Monoclinic WO₃ coatings with low crystallinity were grown at 465 °C using LPCVD. All samples consisted of agglomeration of grains with an increase in their size to 75 from 25 nm as the O₂ flow rate raised to 100 from 25 sccm. It was found that the electrochemical performance of lithium ions is independent of the growth conditions performed indicating similar orders of magnitude in current density. Finally, the coloration efficiency was estimated to be $83 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, which is higher compared with WO₃ grown at higher deposition temperature. One may then conclude that if the electrochemical reversibility of the oxides can be solved, this CVD route can be important for the growth of electrochromic materials.

Acknowledgements This project is implemented through the Operational Program "Education and Lifelong Learning", action Archimedes III and is co-financed by the European Union (European Social Fund) and Greek national funds (National Strategic Reference Framework 2007-2013).

References

- [1] S.-H. Baek, K.-S. Choi, T. F. Jaramillo, G. D. Stucky, and E. W. McFarland, *Adv. Mater.* **15**, 1269 (2003).
- [2] S. K. Deb, *Appl. Opt.* **3**, 192 (1969).
- [3] S.-H. Lee, H. M. Cheong, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, G. Jorgensen, and S. K. Deb, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3908 (2000).
- [4] E. Ozkan, S. Lee, P. Liu, C. E. Tracy, F. Z. Tepehan, J. R. Pitts, and S. K. Deb, *Solid State Ion.* **149**, 139 (2002).
- [5] G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, *J. Mater. Chem.* **17**, 127 (2007).
- [6] M. Rubin, K. von Rottkay, S.-J. Wen, N. Özer, and J. Slack, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **54**, 49 (1998).
- [7] D. Vernardou, H. Drosos, E. Spanakis, E. Koudoumas, C. Savvakis, and N. Katsarakis, *J. Mater. Chem.* **21**, 513 (2011).
- [8] Y. Suda, H. Kawasaki, T. Ohshima, and Y. Yagyu, *Thin Solid Films* **516**, 4397 (2008).

- [9] R. Sivakumar, A. Moses Ezhil Raj, B. Subramanian, M. Jayachandran, D. C. Trivedi, and C. Sanjeeviraja, *Mater. Res. Bull.* **39**, 1479 (2004).
- [10] B. Yous, S. Robin, A. Donnadiou, D. Dufour, C. Maillot, H. Roulet, and C. Senemaud, *Mater. Res. Bull.* **19**, 1349 (1984).
- [11] T. Ivanova, K. A. Gesheva, G. Popkirov, M. Ganchev, and E. Tzvetkova, *Mater. Sci. Eng. B* **119**, 232 (2005).
- [12] D. Davazoglou and A. Donnadiou, *Thin Solid Films* **164**, 369 (1988).
- [13] D. Davazoglou, A. Donnadiou, and O. Bohnke, *Sol. Energy Mater.* **16**, 55 (1987).
- [14] D. Davazoglou, G. Leveque, and A. Donnadiou, *Sol. Energy Mater.* **17**, 379 (1988).
- [15] B. Li, Y. Bando, and D. Golberg, *Adv. Mater.* **15**, 1294 (2003).
- [16] C. Klinke, J. B. Hannon, L. Gignac, K. Reuter, and P. Avouris, *J. Phys. Chem. B* **109**, 17787 (2005).
- [17] A. P. E. York, J. Sloan, and M. L. H. Green, *Chem. Commun.* 169 (1999).
- [18] D. Davazoglou, A. Moutsakis, V. Valamontes, and V. Psycharis, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 595 (1997).
- [19] D. Vernardou, D. Louloudakis, E. Spanakis, N. Katsarakis, and E. Koudoumas, *New J. Chem.* **38**, 1959 (2014).
- [20] D. Vernardou, M. Apostolopoulou, D. Louloudakis, N. Katsarakis, and E. Koudoumas, *New J. Chem.* **38**, 2098 (2014).
- [21] D. Vernardou, M. Apostolopoulou, D. Louloudakis, N. Katsarakis, and E. Koudoumas, *J. Colloid Interf. Sci.* **424**, 1 (2014).
- [22] D. Vernardou, M. Apostolopoulou, D. Louloudakis, E. Spanakis, N. Katsarakis, E. Koudoumas, J. McGrath, and M.E. Pemble, *J. Alloys Compd.* **586**, 621 (2014).
- [23] T. D. Manning, I. P. Parkin, R. J. H. Clark, D. Sheel, M. E. Pemble, and D. Vernardou, *J. Mater. Chem.* **12**, 2936 (2002).
- [24] X. Hu, Q. Ji, J. P. Hill, and K. Ariga, *Cryst. Eng. Commun.* **13**, 2237 (2011).
- [25] H. Zhang, M. Yao, L. Bai, W. Xiang, H. Jin, J. Lin, and F. Yuan, *Cryst. Eng. Commun.* **15**, 1432 (2013).
- [26] Z. Lu, S. M. Kanana, and C. P. Tripp, *J. Mater. Chem.* **12**, 983 (2002).
- [27] E. Elangovan and K. Ramamurthi, *Thin Solid Films* **476**, 231 (2005).
- [28] B. Pecquenard, H. Lecacheaux, L. Livage, and C. Julien, *J. Solid State Chem.* **135**, 159 (1998).
- [29] M. Boulova and G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.* **167**, 425 (2002).
- [30] H. Habazaki, Y. Hayashi, and H. Konno, *Electrochim. Acta* **47**, 4181 (2002).
- [31] D. Vernardou, E. Spanakis, G. Kenanakis, E. Koudoumas, and N. Katsarakis, *Mater. Chem. Phys.* **124**, 319 (2010).
- [32] D. Louloudakis, D. Vernardou, E. Spanakis, N. Katsarakis, and E. Koudoumas, *Surf. Coat. Technol.* **230**, 186 (2013).
- [33] S. R. Bathe and P. S. Patil, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1097 (2007).
- [34] J. Wang, J. M. Bell, I. Skryabin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **59**, 167 (1999).
- [35] M. Deepa, D. P. Singh, S. M. Shivaprasad, and S. A. Agnihotry, *Curr. Appl. Phys.* **7**, 220 (2007).
- [36] C.-C. Liao, F.-R. Chen, and J.-J. Kai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1258 (2007).
- [37] S. H. Lee, R. Deshpande, P. A. Parilla, K. M. Jones, B. To, A. H. Mahan, and A. C. Dillon, *Adv. Mater.* **18**, 763 (2006).
- [38] S. H. Lee, H. M. Cheong, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, A. W. Czanderna, and S. K. Deb, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1541 (1999).
- [39] E. Ozkan, S.-H. Lee, C. E. Tracy, J. R. Pitts, and S. K. Deb, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **79**, 439 (2003).



Low Pressure CVD of Electrochromic WO₃ at 400°C

Dimitra Vernardou,^{a,z} Konstantinos Psifis,^{a,b} Dimitris Louloudakis,^{a,c}
George Papadimitropoulos,^d Dimitris Davazoglou,^d Nikolaos Katsarakis,^{a,c,e}
and Emmanouil Koudoumas^{a,b}

^aCenter of Materials Technology and Photonics, School of Applied Technology, Technological Educational Institute of Crete, Heraklion, Crete 710 04, Greece

^bDepartment of Electrical Engineering, School of Applied Technology, Technological Educational Institute of Crete, Heraklion, Crete 710 04, Greece

^cDepartment of Physics, University of Crete, Heraklion, Crete 711 00, Greece

^dNCSR "Demokritos," Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Agia Paraskevi, 15310 Athens, Greece

^eInstitute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research & Technology-Hellas, Heraklion, Crete 711 10, Greece

Monoclinic tungsten trioxide coatings were deposited on fluorine doped tin dioxide glass substrate using a low pressure chemical vapor deposition system at 400°C. Morphology analysis indicated the agglomeration of grains for 50 sccm O₂ flow rate, while for higher flow rates, the growth of islands which tend to coalesce to form a continuous film is observed. The electrochemical performance for the as-grown coating using 75 sccm O₂ flow rate was similar with the one for 100 sccm presenting stability up to 500 scans. The samples indicated Li⁺ intercalated charge of 16 mC cm⁻², time response of 43 s and a coloration efficiency of 38 cm⁻² C⁻¹.

© 2015 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.0281509jes] All rights reserved.

Manuscript submitted April 9, 2015; revised manuscript received May 26, 2015. Published June 10, 2015.

Tungsten trioxide (WO₃) is an indirect bandgap semiconductor with distinct intercalation behavior (H⁺, Li⁺, Na⁺, and K⁺)¹ that finds potential applications in electrochromic (EC) devices regulating a more comfortable living environment, while saving energy usually consumed for appropriate lighting or air conditioning. The EC process is based on the reversible change in optical properties in response to specific bias voltages.² This change is associated with an oxidation-reduction reaction, induced by the charge transfer across the host oxide lattice.

For practical EC devices, further improvements in coloration efficiency, stability and time response at a relatively low fabrication cost are required. To augment their performance, optimization of the microstructure of WO₃ coatings enhances ion-insertion kinetics improving the device efficiency and charge-insertion time.³ It has also been reported that amorphous WO₃ exhibits superior insertion kinetics for lithium ions.⁴

Towards this direction, many techniques have been employed such as sputtering,⁵ pulsed laser deposition,⁶ sol-gel,⁷ spray pyrolysis^{8,9} and chemical vapor deposition (CVD)¹⁰⁻¹⁶ to grow crystalline or amorphous WO₃ with slightly varied electrochemical properties based on the experimental conditions. Among these techniques, CVD can easily be integrated to float-glass lines, has fast deposition rate and the coating's properties can be easily controlled through the growth temperature (in the range of 400–600°C), O₂ flow rate etc.

In this work, CVD at low pressure (LPCVD) of monoclinic WO₃ coatings has been carried out on fluorine doped tin dioxide (FTO) glass substrate at 400°C for 15 min without further annealing treatment. Since, it has been reported previously that O₂ flow rate can influence the properties of the grown coatings by a CVD system.¹⁷ In an effort to understand how this growth condition affects the electrochemical performance of the coatings, their durability, charge intercalation, time response and coloration efficiency is considered. We also comment on the most suitable processes in terms of producing potentially useful EC layers.

Experimental

Materials.— The tungsten hexacarbonyl (W(CO)₆, 97%), lithium perchlorate (LiClO₄, ≥ 95%), propylene carbonate anhydrous (99.7%), propanol (≥ 95%) and acetone (≥ 99.8%) were purchased by Sigma Aldrich (United Kingdom) without further purification. The FTO glass substrates were supplied by Pilkington (United Kingdom),

all of dimensions 2 cm × 2 cm × 0.4 cm. Finally, the N₂ (99.999%) and O₂ (99.999%) gas cylinders were obtained by Air Liquide (Greece).

Method.— The growth of WO₃ was performed in a horizontal cold-wall reactor¹⁶ at 400°C for 15 min and O₂ flow rate of 50, 75 and 100 sccm. The tungsten's precursor vapors were generated in Pyrex made sublimator at 80°C and directed in the reactor by a N₂ carrier gas. Prior to deposition, all substrates were ultrasonically cleaned with propanol, acetone, ultrapure H₂O and dried with N₂.

X-ray diffraction (XRD) was performed in a Siemens D5000 Diffractometer for 2-theta = 20.0–50.0° and step time 60 s°. Raman spectra were obtained in a Nicolet Omega XR micro-Raman system for a range of 100–1000 cm⁻¹ and a laser line at 473 nm. The morphological characteristics of the samples were evaluated in a JEOL JSM-7000F field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) over-coating the coatings with gold to avoid charging at a voltage equal with 15 kV. Finally, a three-electrode cell was used for the electrochemical analysis of the samples as reported previously.¹⁸⁻²² In particular the current-potential curves were accomplished using a scan rate of 10 mV s⁻¹ for a range of –1000 mV–+1000 mV. The area of the working electrode (working electrode refers to the WO₃ coating grown on FTO) exposed to the electrolyte was 1 cm². In all cases the electrolyte was 1 M LiClO₄ in propylene carbonate. The chronoamperometry was used to evaluate the lithium ion intercalation/deintercalation process with respect to time at –1000 mV and +1000 mV for a step of 200 s and a total time period of 2000 s. Ex-situ transmittance spectra were obtained at –1000 mV and +1000 mV in a Perkin-Elmer Lambda 950 UV-vis spectrophotometer for a range of 300–900 nm. Finally, the coating's thickness was estimated using a profilometer A-step TENCOR. Prior to measurements, a step was formed by etching the WO₃ coatings off the FTO glass substrate in 1:3, H₂O₂ (30%):HCl. FTO remained intact after this procedure and the thickness was deduced from the measured step height.

Results and Discussion

All as-grown WO₃ coatings were transparent over the whole area of the substrate. Only those grown using O₂ flow rate of 75 and 100 sccm showed sufficient adhesion passing the Scotch tape test. These coatings were also resistant in common solvents such as H₂O, acetone and alcohols (ethanol and propanol). Finally, their properties including structure, morphology and electrochemical performance were similar after six months, indicating their stability with time.

^zE-mail: dimitra@iesl.forth.gr

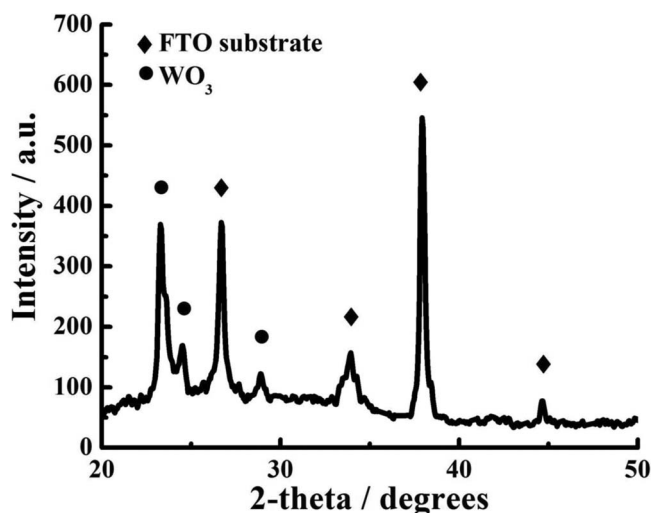


Figure 1. XRD of LPCVD monoclinic WO_3 coatings at 400°C for 15 min using O_2 flow rate of 100 sccm. Peaks corresponding to FTO glass substrate and WO_3 coatings are indicated with black rhombus and circles, respectively.

Fig. 1 exhibits the XRD patterns of WO_3 coatings grown for 100 sccm O_2 flow rate. Three peaks at 23.3 , 24.6 and 28.9° with respective Miller indexes (200), (002) and (112) are due to the monoclinic WO_3 phase.^{23–25} Furthermore, the pattern presents reflections at 26.5 , 33.7 and 37.1° with respective Miller indexes (110), (101) and (200) due to the FTO glass substrate.²⁶ A similar behavior is observed for the as-grown coatings using 75 sccm, while only the substrate peaks appeared for even lower O_2 flow rate (not shown here for brevity). This indicates that there is a critical amount of O_2 flow rate responsible for the growth of monoclinic WO_3 coating. This finding is in agreement with the growth rates estimated, i.e. being 4.7 , 6.4 and 6.7 nm min^{-1} for 50, 75 and 100 sccm O_2 flow rate, respectively. The growth rate was derived from the deposition time and the coating's thickness as determined from the profilometer. This behavior may be due to the increased collision rate of the species in the gas phase with those adsorbed on the substrate at the highest O_2 flows resulting in higher WO_3 species concentration.

Fig. 2 presents a Raman spectrum of monoclinic WO_3 coatings. Raman peak at 133 cm^{-1} is attributed to the $(\text{W}_2\text{O}_2)_n$ chains.²⁷ Furthermore, the peaks at 275 and 328 cm^{-1} are assigned to W-O-W bending modes of bridging oxide ions,²⁷ while the high-frequency

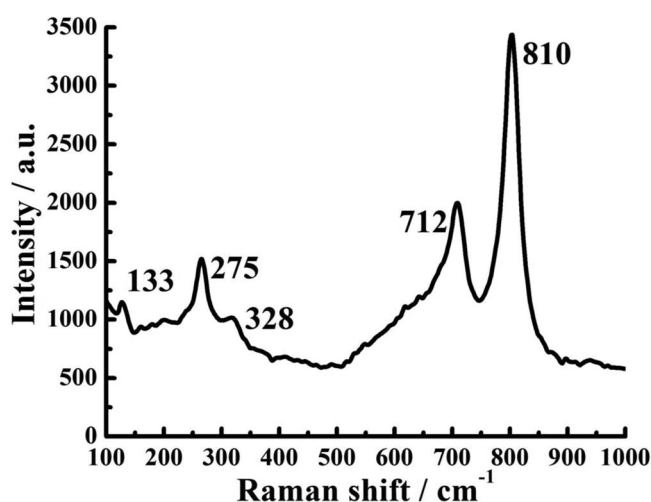


Figure 2. Raman spectroscopy of LPCVD monoclinic WO_3 coatings at 400°C for 15 min using O_2 flow rate of 100 sccm.

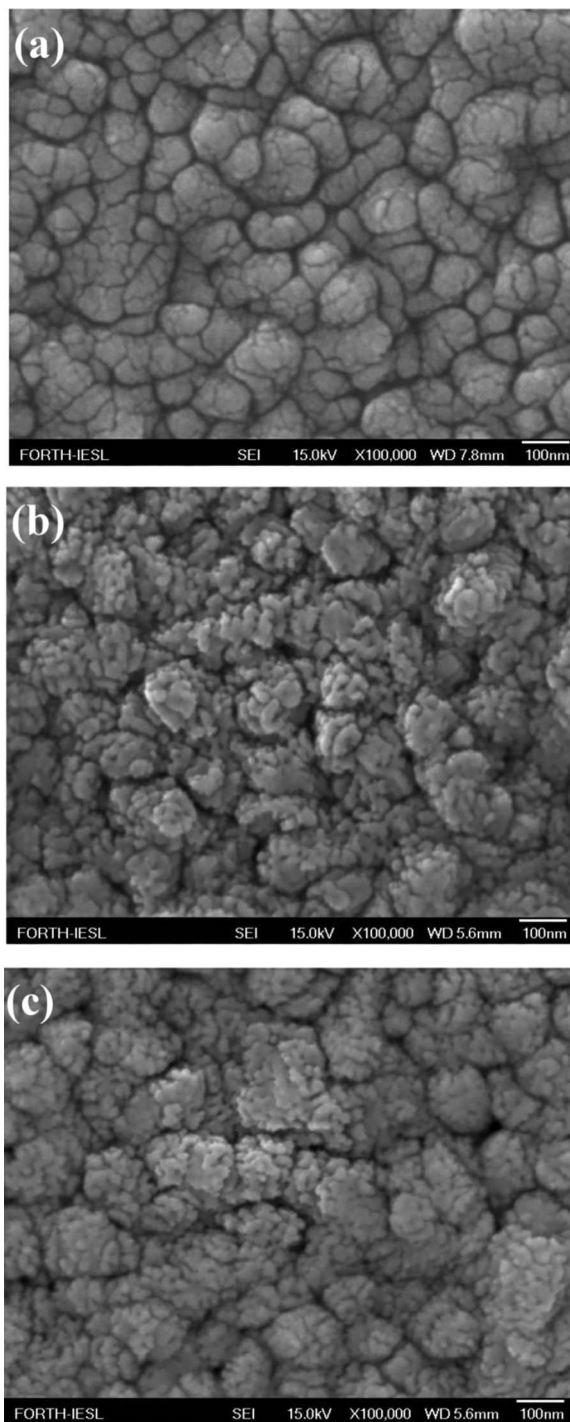


Figure 3. FE-SEM images of LPCVD monoclinic WO_3 coatings at 400°C for 15 min using O_2 flow rate of 50 (a), 75 (b) and 100 sccm (c). The magnification is $\times 100,000$ and the bar is equal with 100 nm.

Raman peaks at 712 and 810 cm^{-1} to the W-O-W stretching mode (tungsten oxide network).²⁸

FE-SEM analysis of as-grown WO_3 coatings by LPCVD using 50, 75 and 100 sccm O_2 flow rate is shown in Figs. 3a, 3b and 3c, respectively. Fig. 3a presents an agglomeration of grains, while for flow rates up to 75 sccm as shown in Fig. 3b, the nucleation of clusters, which grow into islands, is observed. Finally, these islands tend to coalescence to form a continuous film for 100 sccm as indicated in Fig. 3c.

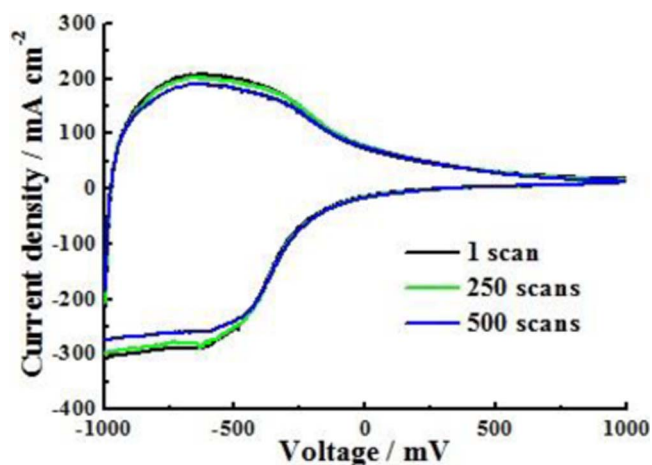


Figure 4. Cyclic voltammogram curves of the as-grown WO_3 samples for 100 sccm O_2 flow rate for number of scans 1, 250 and 500 using a scan rate of 10 mV s^{-1} in 1 M LiClO_4 /propylene carbonate.

In order to evaluate the effect of O_2 flow rate on the electrochemical performance of the as-grown WO_3 coatings at 400°C , current-voltage curves were conducted up to 500 scans. The voltage range was -1000 mV – $+1000 \text{ mV}$ vs. Ag/AgCl at a scan rate of 10 mV s^{-1} . The curves were normalized to the geometric area of the oxide resulting in units of mA cm^{-2} . The coatings had a blue color when they were cathodically polarized in LiClO_4 , which became darker with increasing the cathodic potential. Then, the blue layers turned transparent when anodically polarized. The current density for the as-grown WO_3 coating using 100 sccm O_2 flow rate (Fig. 4) is similar order of magnitude with the one for 75 sccm. Finally, it was not possible to get a current-voltage curve for 50 sccm because the oxide was removed by the electrolyte. Finally, the samples grown for 100 sccm did not present degradation as a function with the number of scans as shown from the overlap of the curves in Fig. 4.

Chronoamperometry measurements (see Fig. 5) were also performed for the samples grown using 75 and 100 sccm O_2 flow rate at 400°C to estimate the charge capability and time response during Li^+ intercalation/deintercalation processes.^{29,30} We found that the intercalated ($16.35 \pm 0.01 \text{ mC cm}^{-2}$) is higher than the deintercalated ($8.08 \pm 0.01 \text{ mC cm}^{-2}$) for the 100 sccm sample meaning that the processes are not reversible. These values are similar with the 75 sccm sample. Furthermore, if time response is defined as the time needed

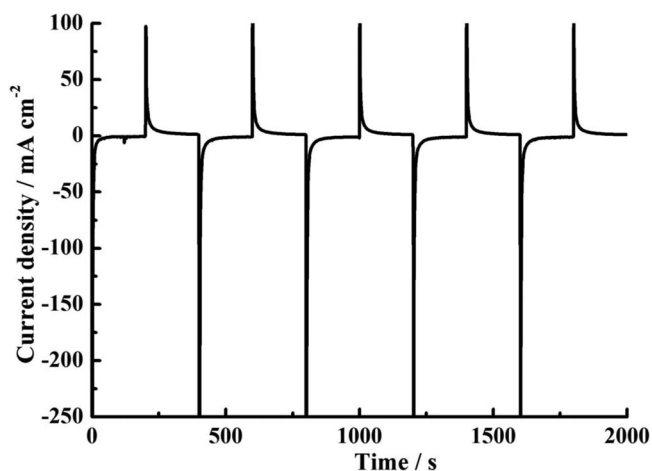


Figure 5. Chronoamperometry measurements of the as-grown WO_3 coatings using 100 sccm O_2 flow rate at a voltage step of -1000 mV and $+1000 \text{ mV}$ for an interval of 200 s and total time period of 2000 s.

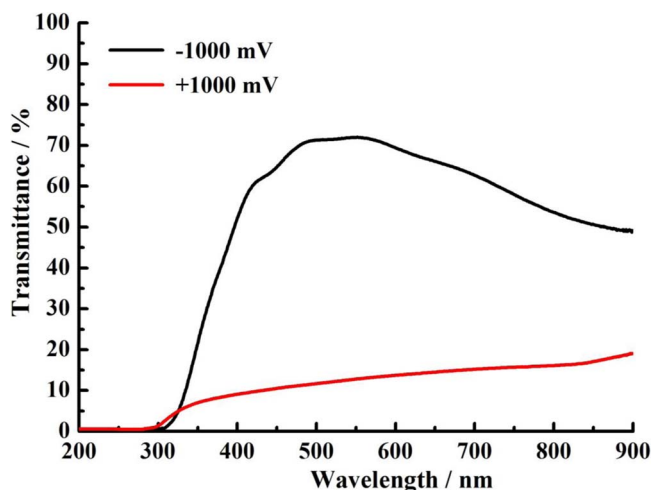


Figure 6. Ex-situ transmittance spectra of the WO_3 coatings at 400°C in the colored at $+1000 \text{ mV}$ and bleached state at -1000 mV .

for excess current to reduce to 10% of its absolute maximum value, then Li^+ intercalation proceeds with $43 \pm 1 \text{ s}$, while deintercalation is faster having a time response of $16 \pm 1 \text{ s}$.

A parameter often used to characterize an electrochromic material is the coloration efficiency, which is defined as the change in optical density (ΔOD), per unit inserted charge density Q (i.e. $\text{CE} = \Delta\text{OD}/Q$).³¹ The optical density was estimated from the ex-situ optical transmission data (see Fig. 6) in the colored ($+1000 \text{ mV}$) and bleached (-1000 mV) state as the $\log(T_{\text{bleached}}/T_{\text{colored}})$. Based on these calculations, the CE was found to be approximately $38 \text{ cm}^{-2} \text{ C}^{-1}$, which is in good agreement with others reported.^{1,31}

Conclusions

Monoclinic WO_3 coatings were obtained at 400°C for 15 min using a LPCVD system. FE-SEM presented the growth of islands, which tend to coalesce to form a continuous film for the highest O_2 flow rate employed. These coatings showed Li^+ intercalated charge of 16 mC cm^{-2} , time response of 43 s and a coloration efficiency of $38 \text{ cm}^{-2} \text{ C}^{-1}$.

This work has considered the possibility to grow electrochromic WO_3 layers at low temperature without post-treatment annealing using a CVD route at low pressure. Their performance is comparative with others reported in the literature using more complicated procedures. We may suggest that this route can simply promote the high-volume, in-line glass manufacturing production.

Acknowledgments

This project is implemented through the Operational Program “Education and Lifelong Learning”, action Archimedes III and is co-financed by the European Union (European Social Fund) and Greek national funds (National Strategic Reference Framework 2007 - 2013).

References

1. C. G. Granqvist, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **60**, 201 (2000).
2. P. R. Somani and S. Radhakrishnan, *Mater. Chem. Phys.*, **77**, 117 (2003).
3. C. M. White, D. T. Gillaspie, E. Whitney, S.-H. Lee, and A. C. Dillon, *Thin Solid Films*, **517**, 3596 (2009).
4. S.-H. Lee, H. M. Cheong, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, G. Jorgensen, and S. K. Deb, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3908 (2000).
5. G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, *J. Mater. Chem.*, **17**, 127 (2007).
6. Y. Suda, H. Kawasaki, T. Ohshima, and Y. Yagyu, *Thin Solid Films*, **516**, 4397 (2008).
7. M. Rubin, K. Von Rottkay, S.-J. Wen, N. Ozer, and J. Slack, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **54**, 49 (1998).

8. P. S. Patil, S. H. Mujawar, A. I. Inamdar, and S. B. Sadale, *Appl. Surf. Sci.*, **250**, 117 (2005).
9. S. R. Bathe and P. S. Patil, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **91**, 1097 (2007).
10. T. Stoycheva, F. E. Annanouch, E. Llobet, X. Correig, S. Vallejos, I. Gràcia, and C. Blackman, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **198**, 210 (2014).
11. A. J. T. Naik, M. E. A. Warwick, S. J. A. Moniz, C. S. Blackman, I. P. Parkin, and R. Binions, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 1827 (2013).
12. D. Vernardou, H. Drosos, E. Spanakis, E. Koudoumas, N. Katsarakis, and M. E. Pemble, *Electrochim. Acta*, **65**, 185 (2012).
13. T. Ivanova, K. A. Gesheva, M. Kalitzova, F. Hamelmann, F. Lueckermann, and U. Heinzmann, *J. Optoelectron. Adv. M.*, **11**, 1513 (2009).
14. D. Davazoglou and T. Dritsas, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **77**, 359 (2001).
15. D. Davazoglou and K. Georgouleas, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1346 (1998).
16. D. Davazoglou, A. Moutsakis, V. Valamontes, V. Psycharis, and D. Tsamakis, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 595 (1997).
17. D. Vernardou, M. E. Pemble, and D. W. Sheel, *Chem. Vapor Depos.*, **12**, 263 (2006).
18. D. Vernardou, D. Louloudakis, E. Spanakis, N. Katsarakis, and E. Koudoumas, *New J. Chem.*, **38**, 1959 (2014).
19. H. Drosos, A. Sapountzis, E. Koudoumas, N. Katsarakis, and D. Vernardou, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, E145 (2012).
20. D. Vernardou, M. Apostolopoulou, D. Louloudakis, N. Katsarakis, and E. Koudoumas, *J. Colloid Interf. Sci.*, **424**, 1 (2014).
21. D. Vernardou, M. Apostolopoulou, D. Louloudakis, E. Spanakis, N. Katsarakis, E. Koudoumas, J. McGrath, and M. E. Pemble, *J. Alloy. Compd.*, **586**, 621 (2014).
22. D. Louloudakis, D. Vernardou, E. Spanakis, N. Katsarakis, and E. Koudoumas, *Surf. Coat. Tech.*, **230**, 186 (2013).
23. X. Hu, Q. Ji, J. P. Hill, and K. Ariga, *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, 2237 (2011).
24. H. Zhang, M. Yao, L. Bai, W. Xiang, H. Jin, J. Lin, and F. Yuan, *Cryst. Eng. Comm.*, **15**, 1432 (2013).
25. Z. Lu, S. M. Kanan, and C. P. Tripp, *J. Mater. Chem.*, **12**, 983 (2002).
26. E. Elangovan and K. Ramamurthi, *Thin Solid Films*, **476**, 231 (2005).
27. B. Pecquenard, H. Lecacheaux, L. Livage, and C. Julien, *J. Solid State Chem.*, **135**, 159 (1998).
28. H. Habazaki, Y. Hayashi, and H. Konno, *Electrochim. Acta*, **47**, 4181 (2002).
29. D. Vernardou, P. Paterakis, H. Drosos, E. Spanakis, I. M. Povey, M. E. Pemble, E. Koudoumas, and N. Katsarakis, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **95**, 2842 (2011).
30. K. Christou, D. Louloudakis, D. Vernardou, N. Katsarakis, and E. Koudoumas, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **73**, 520 (2015).
31. S. R. Bathe and P. S. Patil, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **91**, 1097 (2007).