ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΡΟΜΠΟΤΙΚΗΣ»



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αυτοματοποίηση Συστήματος Πολυφασματικής και Χρονοαναλυόμενης Απεικόνισης για τη Μελέτη Μετασχηματισμών Φάσεων σε Μαγνητο-Διηλεκτρικά Υλικά

Μεταπτυχιακός Φοιτητής:
Κυριάκος Μουράτης
Α.Μ.: ΜΤΗ 42

Επιβλέποντες:
Δρ. Εμμανουήλ Κουδουμάς
Καθηγητής Τ.Ε.Ι. Κρήτης

Δρ. Αλέξανδρος Λάππας
Ερευνητής Ι.Η.Δ.Λ.-Ι.Τ.Ε.

Δρ. Παναγιώτης Λουκάκος
Ερευνητής Ι.Η.Δ.Λ.-Ι.Τ.Ε.

Τριμελής Επιτροπή:
Δρ. Εμμανουήλ Κουδουμάς
Καθηγητής Τ.Ε.Ι. Κρήτης

Δρ. Νικόλαος Κατσαράκης
Καθηγητής Τ.Ε.Ι. Κρήτης

Δρ. Παναγιώτης Λουκάκος
Ερευνητής Ι.Η.Δ.Λ.-Ι.Τ.Ε.

Η μεταπτυχιακή εργασία υποβάλλεται προς την ολοκλήρωση των απαιτήσεων για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης Μ.Δ.Ε

στην

Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών
«Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής, Αυτοματισμού και Ρομποτικής»

ΗΡΑΚΛΕΙΟ
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2017

© Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης
«Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής, Αυτοματισμού και Ρομποτικής»
Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών • ΤΕΙ Κρήτης

Απαγορεύεται η αναπαραγωγή ολόκληρου ή τμήματος του κειμένου χωρίς την έγγραφη άδεια του Ιδρύματος.

Δήλωση αυθεντικότητας συγγραφής

Εγώ, ο Κυριάκος Μουράτης, δηλώνω ότι αυτή η μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο, **'Αυτοματοποίηση Συστήματος Πολυφασματικής και Χρονοαναλυόμενης Απεικόνισης για τη Μελέτη Μετασχηματισμών Φάσεων σε Μαγνητο-Διηλεκτρικά Υλικά'** και το περιεχόμενο που παρουσιάζεται σε αυτή, είναι δικό μου. Βεβαιώνω ότι:

- Αυτή η εργασία έχει γίνει ολοκληρωτικά και κυρίως για την ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών σπουδών.
- Αν, μέρος αυτής της εργασίας ή σημεία αυτής, έχουν χρησιμοποιηθεί σε άλλη εργασία ή οποιοδήποτε σύγγραμμα της σχολής ή οποιασδήποτε άλλης σχολής, αυτό έχει δηλωθεί.
- Όπου έχει χρησιμοποιηθεί συμβουλευτικά υλικό από άλλα συγγράμματα, αυτό έχει ξεκάθαρα δηλωθεί.
- Όπου έχει χρησιμοποιηθεί υλικό από έργο άλλων, έχει δηλωθεί η πηγή αυτών. Με εξαίρεση αυτών, η εργασία είναι ολοκληρωτικά δική μου.
- Έχω δηλώσει όλες τις βασικές βοηθητικές πηγές.
- Όπου σε αυτήν την εργασία υπάρχει συνεργασία με άλλα άτομα έχει ξεκάθαρα οριστεί πιο μέρος έγινε από άλλους και πιο είχε την δική μου συμμετοχή.

Υπογραφή: _____

Ημερομηνία: _____

Πρόλογος

Η εργασία αυτή αποσκοπούσε στην ανάπτυξη και αυτοματοποίηση συστημάτων για τη μελέτη μετασχηματισμών φάσης σε μαγνητο-διηλεκτρικά υλικά με ισχυρές ηλεκτρονιακές συσχετίσεις, και ειδικότερα των μονοκρυστάλλων μεταλλο-οργανικών πλαισίων (MOFs). Με το πρώτο αυτοματοποιημένο σύστημα που αναπτύχθηκε γίνεται μαγνητο-διηλεκτρικός χαρακτηρισμός των υλικών ενώ με το δεύτερο πολυφασματική και χρονοαναλυόμενη απεικόνιση με την τεχνική χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe. Η υλοποίηση της εργασίας έλαβε μέρος στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ του ITE και συγκεκριμένα στα εργαστήρια «Functional Nanocrystals & Quantum Magnetism (FUNL)» και «Femtosecond Laser Spectroscopy in Solid State (FLASSS)» σε συνεργασία με το Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης. Η έναρξη αυτής τοποθετείται στην αρχή του εαρινού εξαμήνου 2014-2015 το μήνα Φεβρουάριου. Έπειτα αφιερώνοντας πολύ χρόνο και κόπο αλλά και εξαιτίας τεχνικών προβλημάτων που προέκυψαν κατά το στάδιο της ανάπτυξης λόγω του καινοτόμου χαρακτήρα του ερευνητικού έργου, ολοκληρώθηκε μετά από δύο έτη στις αρχές του εαρινού εξαμήνου 2016-2017 το μήνα Φεβρουάριο.

Περίληψη

Η μεταπτυχιακή εργασία αυτή αποσκοπεί στην αυτοματοποίηση συστημάτων χαρακτηρισμού υλικών και τη μελέτη της φυσικής τους συμπεριφοράς. Τα συστήματα που αναπτύχθηκαν σχεδιάσθηκαν για να χρησιμοποιηθούν στο χαρακτηρισμό υλικών με ισχυρές ηλεκτρονιακές συσχετίσεις. Συγκεκριμένα, τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν μονοκρύσταλλοι μεταλλο-οργανικών πλαισίων (MOFs) και οι χημικές τους φόρμουλες ήταν καθαρό Μαγγάνιο $[(CH_3)_2NH_2]\,[Mn(HCOO)_3]$ και καθαρό Μαγγάνιο με δύο διαφορετικές ποσοστιαίες προσμίξεις Κοβάλτιου, $[(CH_3)_2NH_2]\,[Mn0.9Co0.1(HCOO)_3]$ και την $[(CH_3)_2NH_2]\,[Mn0.8Co0.2(HCOO)_3]$. Η αυτοματοποίηση των συστημάτων μετρήσεων ήταν αναγκαία διότι εξασφαλίζει την αξιοπιστία του συστήματος μέτρησης, αυξάνει την ταχύτητα λήψης μετρήσεων και δίνει τη δυνατότητα για μελέτες φαινομένων που απαιτούν γρήγορες ρυθμίσεις φυσικών παραμέτρων. Οι πλατφόρμες διεπαφής του χρήστη με τα αυτοματοποιημένα συστήματα που αναπτύχθηκαν παρέχουν έλεγχο με μεγάλη λεπτομέρεια στις ρυθμίσεις των διαφόρων παραμέτρων καθώς και στην πραγματοποίηση των μετρήσεων χωρίς να απαιτείται η φυσική παρουσία του χρήστη.

Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται μία εισαγωγή στα δύο διαφορετικά συστήματα που αναπτύχθηκαν για τον χαρακτηρισμό των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης, γίνεται μία περιγραφή της φυσικής των MOF υλικών, της δομής τους, της σημασίας και των εφαρμογών τους στον πραγματικό κόσμο. Στο τέλος του Κεφαλαίου γίνεται μία σύντομη περιγραφή του σκοπού και της δομής της εργασίας.

Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται η ανάπτυξη του σταθμού μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών συναρτήσει της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου. Αρχικά γίνεται μία εκτενής περιγραφή των κυρίων εξαρτημάτων που αποτελούν τη διάταξη, όπως ο υπεραγώγιμος μαγνήτης, ο κρυοστάτης και το σύστημα μεταφοράς κρυογενικού υγρού και ψύξης του κρυοστάτη. Στη συνέχεια, περιγράφονται τα όργανα με τα οποία πραγματοποιείται ο AC και DC ηλεκτρικός χαρακτηρισμός. Αναλύεται ο τρόπος λειτουργίας τους και οι τρόποι μέτρησης και διόρθωσης μέσω των οργάνων, καθώς και παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη πριν από κάθε μέτρηση για τη διεξαγωγή σωστών πειραμάτων. Επίσης, παρουσιάζεται η διάταξη του δειγματοφορέα, ο τρόπος σύνδεσης και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη βελτίωσή του. Τέλος, αναλύεται ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος της θερμοκρασίας στο χώρο του κρυοστάτη και οι κατασκευές που έγιναν για αυτό το σκοπό.

Η ανάπτυξη της πειραματικής διάταξης Pump-Probe αναλύεται στο Κεφάλαιο 3. Τα πιο βασικά στοιχεία που την αποτελούν είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης λέιζερ, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, η διάταξη δημιουργίας χρονικής καθυστέρησης στον παλμό καταγραφής, ο μονοχρωμάτορας, η κάμερα καταγραφής σύζευξης φορτίου (CCD) και η κατασκευή ελέγχου της διέλευσης των δεσμών λέιζερ για την μέτρηση της πραγματικής απορρόφησης ενός υλικού. Τα παραπάνω τμήματα περιγράφονται αναλυτικά στο

Κεφάλαιο καθώς και οι παράμετροι που υπολογίστηκαν για τη βέλτιστη λειτουργία του συνολικού συστήματος.

Στο Κεφάλαιο 4, παρουσιάζονται οι αλγόριθμοι που αναπτύχθηκαν για την αυτοματοποίηση των επιμέρους οργάνων και εξαρτημάτων σε κάθε διάταξη, καθώς και οι τρόποι επικοινωνίας των συστημάτων αυτών με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Γίνεται αναφορά στη ροή της πληροφορίας του κάθε αλγόριθμου ξεχωριστά και δίνονται τα γραφικά περιβάλλοντα διεπαφής του χρήστη με τα όργανα, τα οποία δημιουργήθηκαν στην υψηλού επιπέδου αντικειμενοστραφούς προγραμματισμού γλώσσα LabView.

Στο Κεφάλαιο 5 αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χρήση των παραπάνω διατάξεων χαρακτηρισμού. Οι μετρήσεις που ελήφθησαν από τις τρεις στοιχειομετρίες των MOF υλικών ήταν δύο ειδών, μετρήσεις διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συχνότητας. Για την περίπτωση της τεχνικής χαρακτηρισμού Pump-Probe, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το VO_2 υλικό.

Στο Κεφάλαιο 6 γίνεται μία περιγραφή των συμπερασμάτων, των δυσκολιών που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της έρευνας και δίνονται προτάσεις για μελλοντική βελτίωση των συστημάτων καθώς και ανάλυσης των φυσικών παραμέτρων.

Στο τέλος παρουσιάζεται όλη η απαιτούμενη τεχνική πληροφορία με τη μορφή παραρτημάτων.

Summary

This thesis aims at the automation of several characterisation systems for the study of the physics of particular material. The systems developed pertained to the characterisation of strongly correlated electron materials. Specifically, we studied single crystal metal-organic frameworks (MOFs), with chemical formula $[(CH_3)_2NH_2]\,[Mn(HCOO)_3]$ of pure Manganese as well as Co-substituted compositions, $[(CH_3)_2NH_2]\,[Mn0.9Co0.1(HCOO)_3]$ and $[(CH_3)_2NH_2]\,[Mn0.8Co0.2(HCOO)_3]$. The automation of the measurement systems was necessary because it can ensure the reliability of the measured property, increase the speed of the measurements and allow the study of phenomena that require rapid setup of physical parameters. The user interface platforms with the automated systems which were developed, can provide accurate control of the settings of the various parameters employed while it offers unattended by the user safe operation of the experimental platform.

Chapter 1 concerns an introduction of the two different systems that were developed for the characterisation of the materials under investigation. There also exists a description of the physics of MOF materials, their structure, their importance and their applications in the real world. Finally, there is a brief description of the purpose and structure of this thesis, at the end of this chapter.

Chapter 2 presents the development of the magneto-dielectric characterisations station for measurements as a function of temperature and magnetic field. Initially, there is an extensive description of the main components comprising the setup, such as the superconducting magnet, the continuous flow cryostat and the cryogenic fluid transfer system for cooling the samples. Then the instruments used for AC and DC electrical characterisation are described. Special attention is given on their operation and the factors that have to be taken into account to have low noise reasonable accuracy levels. Moreover, information is presented regarding the sample holder, its placement within the system and the approaches used to improve its operation. Finally, a description has been included regarding the approaches used to control the temperature at the cryostat as well as the construction of components done for this purpose.

The development of the experimental setup for the Pump-Probe measurements is discussed in Chapter 3. Its basic parts are presented, including the system generating the laser beam, the system for the beam guidance, the setup inducing time delay in the probe beam, the monochromator, the charge-coupled recording device (CCD) and the system for the control of the passage of the laser beams, needed for measuring the actual absorption of the material. Finally, the parameters needed for the optimum operation of the entire experimental platform are discussed.

Chapter 4 presents the algorithms which were developed for the automation of the

instruments and components in all setups used, and the ways of communication and interfacing between these systems and the computer. The logical flow chart is shown for each algorithm separately as well as the graphical user interfaces of the instruments that were created in the high-level object-oriented programming language, LabView.

Chapter 5 presents the physical properties obtained using the presented characterisation setups. Two type of measurements were taken from three compositions of MOF materials, that is measurements of the dielectric constant versus temperature and frequency. For the case of the Pump-Probe characterisation technique, results are shown for VO_2.

Chapter 6 concerns the conclusions and recommendations for future improvement of the systems as well as the analysis of the physical parameters.

Finally, all the necessary technical information are presented in Appendix form at the end of the document.

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διατριβής αυτής, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους που συνέβαλαν ποικιλότροπα στην πραγματοποίηση της και ιδιαίτερα:

Στον επιβλέποντα Καθηγητή της διατριβής, Δρ. Εμμανουήλ Κουδουμά, για την καθοδήγηση με καθοριστικές συμβουλές σε όλα τα στάδια της διατριβής, το συνεχές ενδιαφέρον του, τη διόρθωση του κειμένου, την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου καθώς και για τη συμμετοχή του στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή.

Στον επιβλέποντα υπεύθυνο Ερευνητή του ITE, Δρ. Αλέξανδρο Λάππα, για την ουσιαστική συνεργασία, τη διόρθωση του κειμένου και τις ώρες που διέθεσε σε συζητήσεις πάνω στην υλοποίηση της αυτοματοποίησης και των πειραμάτων του σταθμού μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών.

Στον επιβλέποντα υπεύθυνο Ερευνητή του ITE, Δρ. Παναγιώτη Λουκάκο, επίσης για την ουσιαστική συνεργασία, τη διόρθωση του κειμένου και τη βοήθεια του ως προς την ανάπτυξη, αυτοματοποίηση και υλοποίηση της τεχνικής χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe καθώς και για τη συμμετοχή του στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή.

Στον Καθηγητή Δρ. Νικόλαο Κατσαράκη, για τη συμμετοχή του στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή και τις πολύ χρήσιμες συμβουλές του και παρατηρήσεις σε σχέση με την εργασία.

Από την ομάδα του Δρ. Αλέξανδρου Λάππα του εργαστηρίου «Functional Nanocrystals & Quantum Magnetism (FUN-L)» του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, στην Υποψήφια Διδάκτορα κα Ελένη Αζά, για την άψογη συνεργασία και στήριξή της κατά το στάδιο ανάπτυξης του σταθμού μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών και επιπλέον για το σχεδιασμό και την κατασκευή του δειγματοφορέα μετρήσεων του σταθμού αυτού. Καθώς επίσης στους μεταδιδακτορικούς ερευνητές Δρ. Αθανασία Κωστοπούλου και Dr. Antonio Fernando Martinez, στους Υποψήφιους Διδάκτορες κ. Κωνσταντίνο Μπριντάκη και κ. Γεώργιο Αντωναρόπουλο, και στον τεχνικό έρευνας κ. Γεώργιο Παπαδάκη για την πολύ χρήσιμη ανταλλαγή απόψεων καθώς και την στήριξη και συνεργασία.

Από την ομάδα του Δρ. Παναγιώτη Λουκάκου του εργαστηρίου «Femtosecond Laser Spectroscopy in Solid State (FLASSS)» του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, στον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Δημήτριο Καρανικολόπουλο για την άψογη συνεργασία του και βοήθεια κατά το στάδιο ανάπτυξης της τεχνικής χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe.

Επίσης στον Δρ. Κωνσταντίνο Βασιλόπουλο, μεταδιδακτορικό ερευνητή της ομάδας Φωτονικών-, Φωνονικών- και Μετα-Υλικών του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ για την κατασκευή μέσω 3D εκτυπωτή πλαστικής ύλης του δειγματοφορέα των MOF υλικών, της τεχνικής χαρακτηρισμών Differential Pump-Probe.

Από το τμήμα μηχανολογικών κατασκευών του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ στον κ. Ευθύμη Κουτάντο που ασχολήθηκε με τα κατασκευαστικά μέρη της διάταξης μηχανοκίνητου ελέγχου της περιστροφικής βαλβίδας εισαγωγής κρυογενικού στοιχείου στον κρυοστάτη και για την κατασκευή στήριξης των ηλεκτρικά ελεγχόμενων κλείστρων.

Επίσης από το ίδιο τμήμα στους κυρίους Μιχάλη Βισκαδουράκη, Νίκο Μιλαθιανάκη, Δημήτρη Γεωργαράκη και Μιχάλη Σμυρνάκη για την άψογη συνεργασία.

Στον κ. Γεώργιο Γούση από το τμήμα ηλεκτρονικών κατασκευών του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ για τη σχεδίαση και κατασκευή της ηλεκτρονικής διάταξης ελέγχου των ηλεκτρικών κλείστρων καθώς και στον κ. Ιωάννη Κουτσαϊδη.

Από το Υπολογιστικό Κέντρο του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ στον κ. Γεώργιο Παπαιωάννου για τον αρχικό αλγόριθμο της τεχνικής χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe, όπου χρησιμοποιήθηκε ως βάση για να αναπτυχθεί ο τελικός αλγόριθμος αυτοματοποίησης του συστήματος. Επίσης από το ίδιο τμήμα στους κ. Εμμανουήλ Γιατρομανωλάκη και κ. Βασίλειο Κιρκίνη για την βοήθεια τους σε επίλυση υπολογιστικών προβλημάτων.

Στον Δρ. Γεώργιο Τσαγκαράκη για την ηθική και ουσιαστική βοήθεια στην συγγραφή αυτής της εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την απέραντη ευγνωμοσύνη μου στους γονείς και στους κοντινούς μου ανθρώπους για την στήριξη, την υπομονή και την συμπαράσταση τους σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου και περισσότερο κατά την διάρκεια συγγραφής αυτής της εργασίας.

Περιεχόμενα

Δήλωση αυθεντικότητας συγγραφής **i**

Πρόλογος **ii**

Περίληψη **iii**

Summary **v**

Ευχαριστίες **vii**

Περιεχόμενα **ix**

Κατάλογος Σχημάτων **xii**

Κατάλογος Πινάκων **xviii**

Συντομογραφίες **xix**

Φυσικές Σταθερές **xx**

1 Εισαγωγή **1**

1.1 Σταθμός μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών 2

1.2 Τεχνική χαρακτηρισμού Pump-Probe 3

1.3 Metal-Organic Frameworks (MOFs) 4

1.3.1 Δομή των MOFs 4

1.3.2 Σκοπός της έρευνας των MOFs και εφαρμογές αυτών 5

1.4 Σκοπός και δομή της εργασίας 6

2 Ανάπτυξη Σταθμού Μαγνητο-Διηλεκτρικών Χαρακτηρισμών **8**

2.1 Υπεραγώγιμος μαγνήτης και βοηθητικά εξαρτήματα 9

2.2 Κρυοστάτης 11
2.2.1 Σύστημα γραμμής μεταφοράς κρυογενικού ρευστού 12
2.3 AC ηλεκτρικός χαρακτηρισμός (διηλεκτρικός χαρακτηρισμός) 14
2.3.1 Λειτουργίες και τρόπος μέτρησης 15
2.3.2 Αιτίες αρνητικών τιμών του συντελεστή διηλεκτρικών απωλειών D 17
2.4 DC ηλεκτρικός χαρακτηρισμός 21
2.5 Δειγματοφορέας μαγνητο-διηλεκτρικών μετρήσεων 23
2.5.1 Συνδεσμολογία δειγματοφορέα 24
2.5.2 Μόνωση δειγματοφορέα από τα μόρια του αέρα (υγρασία) 26
2.5.3 Τεχνική μείωσης ηλεκτρονικού θορύβου 27
2.5.4 Επίδραση της μάζας του δειγματοφορέα στον έλεγχο της θερμοκρασίας 28
2.6 Έλεγχος θερμοκρασιών 29
2.6.1 Mass Flow Controller 34
2.6.2 Διάταξη ελέγχου βαλβίδας εισαγωγής κρυογενικού ρευστού 35

3 Ανάπτυξη της Πειραματικής Διάταξης Pump-Probe 40
3.1 Σύστημα ακριβείας γραμμικής κίνησης 43
3.2 Μονοχρωμάτορας 46
3.3 Ανιχνευτής φασματοσκοπίας (CCD κάμερα) 47
3.4 Υπολογισμός μεταβατικών φασμάτων απορρόφησης (Transient-absorption spectroscopy) 50
3.5 Κατασκευή διάταξης ελέγχου διέλευσης των δεσμών λέιζερ (Shutters) . . . 53

4 Αλγόριθμοι και Επικοινωνία με Ηλεκτρονικό Υπολογιστή 56
4.1 Πρωτόκολλα επικοινωνίας και διασύνδεση με ηλεκτρονικό υπολογιστή . 56
4.2 Αλγόριθμοι εκτέλεσης πειραμάτων του σταθμού μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών 60
4.3 Αλγόριθμοι εκτέλεσης πειραμάτων της Pump-Probe διάταξης 63

5 Μετρήσεις - Αποτελέσματα 66
5.1 Μαγνητο-διηλεκτρικές μετρήσεις 67
5.2 Μετρήσεις πολυφασματικής και χρονοαναλυόμενης απεικόνισης (Pump-Probe) 73

6 Συμπεράσματα - Προοπτικές 75

A Σχηματικά Διαγράμματα **78**

B Datasheets **93**

Βιβλιογραφία **106**

Κατάλογος Σχημάτων

1.1 Σχεδιάγραμμα του σταθμού μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών. 2

1.2 Τυπικό σχεδιάγραμμα ενός "Pump-Probe" πειράματος.[1] 3

1.3 Ιεραρχική ορολογία των πολυμερών σύνταξης[2] 4

1.4 (α) Δομή των MOFs.[3], (β) Τυπική δομή ενός περοβσκίτη.[4] 5

1.5 (α) Πιθανές εφαρμογές των MOFs.[5], (β) Τα MOF ως πολυσιδηρικά υλικά. . . . 6

2.1 Μαγνητο-Διηλεκτρικός Σταθμός Χαρακτηρισμού Υλικών 8

2.2 (α) Σύστημα υπεραγώγιμου μαγνήτη και συνδέσεις, (β) Υδρόψυκτος συμπιεστής CP2800, (γ) Κρυογενής ψύκτης παλμικού σωλήνα Cryomech Model PT410 με απομακρυσμένο κινητήρα. 10

2.3 (α) Μονάδα ελέγχου μαγνητικού πεδίου του υπεραγώγιμου μαγνήτη AMI Model 430, (β) Ελεγκτής θερμοκρασίας Lakeshore 218 για την επίβλεψη των θερμοκρασιών του υπεραγώγιμου μαγνήτη, (γ) Μονάδα παροχής ισχύος του υπεραγώγιμου μαγνήτη 4Q06125PS. 11

2.4 (α) Κρυοστάτης συνεχούς ροής STVP-NMR της εταιρείας Janis, (β) Κρυοστάτης εντός του υπεραγώγιμου μαγνήτη στο χώρο του εργαστηρίου. 12

2.5 Σύστημα γραμμής μεταφοράς του κρυογενικού ρευστού από το dewar στον κρυοστάτη. 13

2.6 (α) Αισθητήρας CryoGauge 200 μέτρησης της στάθμης του υγρού αζώτου στο δοχείο[6], (β) Ηλεκτρονική πλακέτα εντός του αισθητήρα για τη βαθμονόμηση-ρύθμισή του.[6] 13

2.7 (α) Γέφυρα χωρητικών μετρήσεων AH2700A υψηλής ανάλυσης[7], (β) Agilent E4980A αναλυτής σύνθετης αντίστασης.[8] 14

2.8 (α) Συνδεσμολογία 4TP μαζί με γέφυρα αυτόματης εξισορρόπησης του Agilent E4980A[8], (β) Συνδεσμολογία γέφυρας του AH2700A.[7] 15

2.9 (α) Μοντέλα πυκνωτή με αντιστάσεις σε σειρά και παράλληλα[8], (β) Μοντέλο πυκνωτή με τις απώλειες να αντιπροσωπεύονται από μία ενιαία αντίσταση παράλληλης συνδεσμολογίας[8], (γ) Μοντέλο πυκνωτή με τις απώλειες να αντιπροσωπεύονται από μία ενιαία αντίσταση συνδεσμολογίας σειράς.[8] 16

2.10 Διόρθωση ανοιχτού κυκλώματος, βραχυκυκλώματος και με γνωστό φορτίο.[8] . . 17

2.11 Αντιστάσεις μεταξύ των επαφών των ακροδεκτών και του υπό μελέτη υλικού.[9] 18

2.12 Αρνητική τιμή μέτρησης συντελεστή διηλεκτρικών απωλειών D, λόγω της ανακρίβειας του οργάνου μέτρησης.[9] 19

2.13 Αντιστάθμιση ανοιχτού κυκλώματος/βραχυκυκλώματος.[9] 20

2.14 (α) Ηλεκτρόμετρο Keithley 6517 μαζί με τα χαρακτηριστικά του, (β) Χρήση του ηλεκτρόμετρου ως ανεξάρτητη πηγή, (γ) Χρήση του ηλεκτρόμετρου ως ανεξάρτητο μετρητικό όργανο στοιχείων, (δ) Χρήση του ηλεκτρόμετρου ταυτόχρονα ως πηγή τάσης και μετρητικό όργανο με ενεργοποιημένη την επιλογή βραχυκύκλωσης (Meter Connect ON) των χαμηλών σημάτων, (ε) Χρήση του ηλεκτρόμετρου ταυτόχρονα ως πηγή τάσης και μετρητικό όργανο βραχυκυκλώνοντας τα χαμηλά σήματα εξωτερικά συνδεδεμένα και απενεργοποιώντας την εσωτερική επιλογή (Meter Connect OFF). 21

2.15 (α) Χρήση Keithley 6221 μαζί με Keithley 2182A για τη μελέτη υλικών με χαμηλές αντιστάσεις και χαρακτηριστικά αυτών, (β) Σύνδεση των οργάνων με το δειγματοφορέα. 22

2.16 Δειγματοφορέας μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών 23

2.17 Τερματικά μέτρησης του Agilent E4980A με γέφυρα αυτόματης εξισορρόπησης.[9] 24

2.18 Διαμόρφωση τεσσάρων τερματικών ζευγών (4TP configuration).[9] 25

2.19 Συνδεσμολογίες δύο και τεσσάρων ακροδεκτών σύνδεσης των AH2700A και Agilent E4980A με το μετρούμενο δείγμα. 26

2.20 (α) Μόνωση των τερματικών επαφών με πάστα υψηλού κενού Torr Seal, (β) Επίδραση της υγρασίας στη μέτρηση της χωρητικότητας. 26

2.21 (α) Ηλεκτρονικός θόρυβος, τυχαίες χωρητικότητες και ρεύματα διαρροής[9], (β) Προστατευτική πλάκα αντιμετώπισης ηλεκτρονικού θορύβου.[9] 27

2.22 (α) Ηλεκτρονικός θόρυβος, τυχαίες χωρητικότητες και ρεύματα διαρροής μεταξύ των High και Low τερματικών[9], (β) Προστατευτική πλάκα εξάλειψης του ηλεκτρονικού θορύβου.[9] 28

2.23 (α) Προστατευτική πλάκα αντιμετώπισης θορύβου στο δειγματοφορέα, (β) Αποτελέσματα πριν και μετά τη μεταλλική πλάκα αντιμετώπισης του ηλεκτρονικού θορύβου. 28

2.24 Δυσκολία ελέγχου της θερμοκρασιακής περιοχής κοντά στο δείγμα λόγω της υψηλής αδρανειακής μάζας του δειγματοφορέα. 29

2.25 Σύστημα ελέγχου θερμοκρασιακών περιοχών σε συνεργασία με τον ελεγκτή θερμοκρασιών Lakeshore 332. 30

2.26 Τυπική βηματική απόκριση θερμοκρασιών 190K-191K. 32

2.27 Βηματική απόκριση θερμοκρασιών 190K-200K. 32

2.28 Τυπική απόκριση αναρρίχησης θερμοκρασιών 190K-191K. 33

2.29 Αποκρίσεις αναρρίχησης θέρμανσης και ψύξης για θερμοκρασιακό εύρος 80K-324K. 34

2.30 Διάταξη ελέγχου ροής αζώτου κάνοντας χρήση ενός MFC. 34

2.31 Απότομες μεταβολές της ροής εξόδου του MFC. 35

2.32 Περιπτώσεις επίδρασης της θερμοκρασίας λόγω των απότομων μεταβολών του MFC. 35

2.33 Επιμέρους τμήματα και εξαρτήματα της κατασκευής ελεγχόμενης μηχανοκίνητης περιστροφικής βαλβίδας του δοχείου κενού αποθήκευσης του υγρού αζώτου. . . 36

2.34 Ηλεκτρομηχανολογικά εξαρτήματα της ελεγχόμενα μηχανοκίνητης περιστροφικής βαλβίδας. 36

2.35 Ηλεκτρονικό κύκλωμα ελέγχου του κινητήρα και διασύνδεση των τερματικών επαφών μέσω της παράλληλης θύρας με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. 37

2.36 (α) Αλγόριθμος ελέγχου κλειστού βρόχου του κινητήρα με αναδράσεις πραγματική θερμοκρασία και επίπεδο έντασης θερμαντικού στοιχείου του κρυοστάτη, (β) Σήμα ελέγχου του κινητήρα. 38

2.37 Γραφικό περιβάλλον διεπαφής χρήστη ελέγχου της μηχανοκίνητης περιστρεφόμενης βαλβίδας. 38

2.38 Βέλτιστα τελικά αποτελέσματα αποκρίσεων αναρρίχησης ψύξης και θέρμανσης για θερμοκρασιακό εύρος 80K-324K. 38

2.39 Επιπλέον αποτελέσματα αποδεκτών αποκρίσεων αναρρίχησης ψύξης και θέρμανσης για θερμοκρασιακό εύρος 80K-324K. 39

3.1 Πειραματική διάταξη Differential Pump-Probe. 40

3.2 (α) Σύστημα κατεύθυνσης των δεσμών laser, (β) Παλμικό Ti:Sapphire femtosecond laser. 41

3.3 3D σχέδια του δειγματοφορέα των MOF υλικών για την pump-probe τεχνική χαρακτηρισμού. 42

3.4 (α) Πλατφόρμα τριών βαθμών ελευθερίας, (β) Δειγματοφορέας των MOF υλικών τοποθετημένος στο τραπέζι τριών βαθμών ελευθερίας. 42

3.5 Σύστημα ακριβείας γραμμικής κίνησης. 44

3.6 Ελεγκτής DC κινητήρα PI Mercury DC-Motor Controller C-862. 44

3.7 Τυπική βηματική απόκριση επιθυμητής θέσης (setpoint->5000fs). 46

3.8 Μονοχρωμάτορας Andor Shamrock 303i. 47

3.9 Ανιχνευτής συζευγμένου φορτίου (CCD).[10] 48

3.10 Τυπικό μικροτσίπ CCD κάμερας 256x1024 στοιχείων.[10] 49

3.11 Διαδικασία καταχώρησης των δεδομένων.[10] 49

3.12 Επιλογές τρόπου ρύθμισης καταχώρησης των δεδομένων.[10] 50

3.13 Τεχνική χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe.[1] 51

3.14 Απεικόνιση των τεσσάρων καταστάσεων καταγραφής σημάτων των Differential Pump-Probe πειραμάτων.[1] (α) Καταγραφή συνολικών σημάτων, (β) Η συμβολή της εκπομπής διέγερσης του υλικού στα καταγραφέντα σήματα του (α), (γ) Σήματα που επιτρέπουν τη διόρθωση των φασματικών διαφορών μεταξύ των probe σημάτων με απουσία της διέγερσης, (δ) Η συνεισφορά του θορύβου (φωτισμός περιβάλλοντος και ηλεκτρονικός θόρυβος) στο καταγραφόμενο σήμα. 52

3.15 Διάταξη ελέγχου διέλευσης των δεσμών λέιζερ. 53
3.16 Εξαρτήματα ηλεκτρομαγνήτη για την κίνηση των κλείστρων. 53
3.17 Κατασκευή κλείστρων. 54
3.18 Θέσεις λειτουργίας κλείστρων. 54
3.19 Κατασκευή ηλεκτρονικής διάταξης ελέγχου των κλείστρων. 55

4.1 Διαγράμματα ροής εκτέλεσης εντολών των οργάνων κάνοντας χρήση αρχιτεκτονικής VISA ή DLL αρχείων μέσω γλώσσας προγραμματισμού LabView. 57
4.2 Παράδειγμα χρήσης εντολής SCPI για προγραμματισμό οργάνου μέσω NI-VISA και LabView. 58
4.3 Τρόποι διασύνδεσης της GPIB επικοινωνίας. 58
4.4 Σχεδιάγραμμα διασύνδεσης με ηλεκτρονικό υπολογιστή του σταθμού μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών. 59
4.5 Σχεδιάγραμμα διασύνδεσης με ηλεκτρονικό υπολογιστή της τεχνικής χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe. 59
4.6 Παράδειγμα αλγόριθμου εκτέλεσης πειράματος σάρωσης DC τάσης με το ηλεκτρόμετρο σε τέσσερις κατευθύνσεις. 60
4.7 (α) Διάγραμμα ροής εκτέλεσης πειραμάτων από όργανα που χρησιμοποιούν συνάρτηση αναρρίχησης της μεταβαλλόμενης φυσικής παραμέτρου, (β) Διάγραμμα ροής εκτέλεσης πειραμάτων σαρώνοντας αλγοριθμικά τη μεταβαλλόμενη φυσική παράμετρο. 61
4.8 (α) Αλγόριθμος δημιουργίας αρχείου sequence, (β) Αλγόριθμος εκτέλεσης αρχείου sequence. 62
4.9 Αρχείο sequence επέκτασης .csv αποθήκευσης των πειραμάτων. 62
4.10 Αλγόριθμος εκτέλεσης πειραμάτων με την τεχνική χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe. 63
4.11 Αλγόριθμος ελέγχου των κλείστρων. 64
4.12 (α) Διάγραμμα ροής εκτέλεσης πειραμάτων της τεχνικής χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe, (β) Διάγραμμα ροής εκτέλεσης αλγορίθμου ελέγχου των κλείστρων. 65

5.1 Απεικόνιση των MOF κρυστάλλων, ο τρόπος με τον οποίο δημιουργούνται οι επαφές και η τοποθέτησή τους στο αποσπώμενο εξάρτημα σύνδεσης με το δειγματοφορέα μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών. 66
5.2 Χωρητικότητα Cp και συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D συναρτήσει θερμοκρασίας σε συχνότητες από $60Hz$ έως $20kHz$ για το MOF υλικό με $DMMnF$ στοιχειομετρία. 67
5.3 Χωρητικότητα Cp και συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D συναρτήσει θερμοκρασίας σε συχνότητες από $20kHz$ έως $2MHz$ για το MOF υλικό με $DMMnF$ στοιχειομετρία. 68

5.4 Χωρητικότητα Cp και συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D συναρτήσει θερμοκρασίας σε συχνότητες από $60Hz$ έως $20kHz$ για το MOF υλικό με $DMMn0.9Co0.1F$ στοιχειομετρία. 68

5.5 Χωρητικότητα Cp και συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D συναρτήσει θερμοκρασίας σε συχνότητες από $20kHz$ έως $2MHz$ για το MOF υλικό με $DMMn0.9Co0.1F$ στοιχειομετρία. 69

5.6 Χωρητικότητα Cp και συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D συναρτήσει θερμοκρασίας σε συχνότητες από $60Hz$ έως $20kHz$ για το MOF υλικό με $DMMn0.8Co0.2F$ στοιχειομετρία. 69

5.7 Χωρητικότητα Cp και συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D συναρτήσει θερμοκρασίας σε συχνότητες από $20kHz$ έως $2MHz$ για το MOF υλικό με $DMMn0.8Co0.2F$ στοιχειομετρία. 69

5.8 Συνολικά συγκριτικά αποτελέσματα θερμοκρασιακών αποκρίσεων των τριών στοιχειομετρίων των MOF υλικών. 70

5.9 Αποτελέσματα πειράματος συναρτήσει συχνότητας για το MOF υλικό με $DMMnF$ στοιχειομετρία. 71

5.10 Αναπαράσταση αποτελεσμάτων των χρόνων χαλάρωσης των MOF υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας και Arrhenius αναπαράσταση αυτών καθώς και τα προσαρμοσμένα δεδομένα. 72

5.11 Συνολικά συγκριτικά αποτελέσματα της Arrhenius αναπαράστασης και των χρόνων χαλάρωσης συναρτήσει θερμοκρασίας των τριών στοιχειομετρίων των MOF υλικών. 72

5.12 Τρισδιάστατη και contour αναπαράσταση της απορρόφησης του VO_2 συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης και του μήκους κύματος. 73

5.13 Δισδιάστατη αναπαράσταση της απορρόφησης του VO_2 συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης και του μήκους κύματος. 74

A.1 Σχεδιάγραμμα του κρυοστάτη συνεχούς ροής υγρού ηλίου ή αζώτου. 79

A.2 Σχεδιάγραμμα εύκαμπτης και υψηλής απόδοσης γραμμής μεταφοράς υγρού ηλίου ή αζώτου για κρυοστάτη συνεχούς ροής. 80

A.3 Σχεδιάγραμμα του συστήματος υπεραγώγιμου μαγνήτη. 81

A.4 Σχεδιάγραμμα κρυογενή ψύκτη παλμικού σωλήνα Cryomech Model PT410 με απομακρυσμένο κινητήρα ελέγχου των περιστροφικών βαλβίδων. 82

A.5 Σχεδιάγραμμα κρυογενή ψύκτη παλμικού σωλήνα Cryomech Model PT410 μαζί με τον υδρόψυκτο συμπιεστή CP289C 83

A.6 Σχεδιάγραμμα συνολικής διάταξης κλείστρων για την pump-probe τεχνική χαρακτηρισμού. 84

A.7 Σχεδιάγραμμα βάσης κλείστρων για την pump-probe τεχνική χαρακτηρισμού. . . 85

A.8 Σχεδιάγραμμα οδηγών κλείστρων για την pump-probe τεχνική χαρακτηρισμού. . 86

A.9 Σχεδιάγραμμα κλείστρων για την pump-probe τεχνική χαρακτηρισμού. 87

A.10 Σχεδιάγραμμα του δειγματοφορέα των MOFs υλικών για την τεχνική χαρακτηρισμού pump-probe. 88

A.11 Σχεδιάγραμμα της βάσης του δειγματοφορέα των MOFs υλικών για την τεχνική χαρακτηρισμού pump-probe. 89

A.12 Σχεδιάγραμμα του κινούμενου μέρους του δειγματοφορέα των MOFs υλικών για την τεχνική χαρακτηρισμού pump-probe. 90

A.13 Σχεδιάγραμμα ηλεκτρικών συνδέσεων διάταξης ελέγχου των κλείστρων. 91

A.14 PCB σχέδιο ηλεκτρικών συνδέσεων διάταξης ελέγχου των κλείστρων για την εκτύπωση πλακέτας. 92

Κατάλογος Πινάκων

2.1 Παράμετροι PID τιμών των τεσσάρων ζωνών που χρησιμοποιήθηκαν και για τα δύο κανάλια ελέγχου θερμοκρασίας κλειστού βρόχου. 31

2.2 Τυπικά χαρακτηριστικά βηματικών αποκρίσεων σε θερμοκρασιακό εύρος 190K-191K, για απόκριση θέρμανσης και ψύξης αντίστοιχα. 32

2.3 Τυπικά χαρακτηριστικά απόκρισης αναρρίχησης σε θερμοκρασιακό εύρος 190K-191K, για απόκριση θέρμανσης και ψύξης αντίστοιχα. 33

3.1 Παράμετροι ρύθμισης του PID Mercury ελεγκτή και σφάλμα μόνιμης κατάστασης βηματικής απόκρισης. 45

5.1 Δεδομένα της Arrhenius εξίσωσης κάνοντας fitting των αρχικών αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των μη-γραμμικών ελάχιστων τετραγώνων. 73

Συντομογραφίες

MOFs	**M**etal-**O**rganic **F**rameworks
MD SetUp	**M**agneto-**D**ielectric SetUp
ΣΜΔΧ	**Σ**ταθμός **Μ**αγνητο-**Δ**ιηλεκτρικών **Χ**αρακτηρισμών
MFC	**M**ass **F**low **C**ontroller
SCPI	**S**tandard **C**ommands for **P**rogrammable **I**nstruments
VISA	**V**irtual **I**nstrument **S**oftware **A**rchitecture
GPIB	**G**eneral **P**urpose **I**nterface **B**us
4TP	**F**our-**T**erminal **P**air
DUT	**D**evice **U**nder **T**est
LCR	**(L)** Inductor, **(C)** Capacitor, **(R)** Resistor
IUPAC	**I**nternational **U**nion of **P**ure and **A**pplied **C**hemistry
DRAM	**D**ynamic **R**andom **A**ccess **M**emories
DLL	**D**ynamic **L**ink **L**ibrary

Φυσικές Σταθερές

Διηλεκτρική σταθερά του κενού	ε_0	$=$	$8.854187817 \times 10^{-12}$ $\left[F \cdot m^{-1}\right]$
Μαγνητική διαπερατότητα του κενού	μ_0	$=$	$4\pi \times 10^{-7}$ $\left[N/A^2\right]$
Ταχύτητα του φωτός	c	$=$	2.99792458×10^{8} $\left[m \cdot s^{-1}\right]$ (exact)
Σταθερά του Planck	h	$=$	$6.62607004 \times 10^{-34}$ $[J \cdot s]$
Σταθερά του Boltzmann	k	$=$	$1.38064852 \times 10^{-23}$ $\left[J \cdot K^{-1}\right]$
Συντελεστής επιτάχυνσης της βαρύτητας	g	$=$	9.81 $[m/s^2]$

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Από την αρχαιότητα ο άνθρωπος είχε την ανάγκη να ανακαλύπτει ή να δημιουργεί νέα υλικά και η ανάγκη του αυτή υπήρξε σημαντικός παράγοντας στην εξέλιξή του. Ήταν η αιτία που τον ώθησε να κάνει τη ζωή του πιο εύκολη αλλά και να αναπτύξει την τεχνολογία στα επίπεδα που βρίσκεται τώρα.

Με τη συνεχή εξέλιξη αλλά και τη ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας, η ανάγκη έρευνας νέων υλικών γίνεται όλο και πιο απαραίτητη. Η έρευνα και η τεχνολογία των υλικών είναι ένα πεδίο ανεξάντλητης εξέλιξης με το κυρίαρχο ερώτημα "Που και πως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό?". Για να απαντηθεί αυτό με επιστημονική απόδειξη θα πρέπει να γίνουν μία σειρά από δοκιμές (μετρήσεις). Οι μετρήσεις αυτές έχουν ως επί το πλείστον σκοπό τη διέγερση του υλικού από κάποιο εξωτερικό ερέθισμα (π.χ. θερμοκρασία, μαγνητικό πεδίο, ηλεκτρικό ρεύμα, φωτόνια κ.α.) με ταυτόχρονη καταγραφή της συμπεριφοράς του υλικού. Από τα αποτελέσματα αυτά και με χρήση των επιστημονικών αρχών που ισχύουν μπορεί να γίνει μία εκτενής ανάλυση και να δοθούν σημαντικές απαντήσεις για τη χρησιμότητα του υλικού, τις ιδιότητές του καθώς και πιθανές εφαρμογές αυτού. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται και ως χαρακτηρισμός ενός υλικού.

Για να γίνει ο χαρακτηρισμός ενός υλικού χρειάζονται κατάλληλα πειραματικά όργανα ανάλογα με την περίπτωση που μελετάται. Σε κάποιες περιπτώσεις ένα μηχάνημα είναι αρκετό για να γίνει χαρακτηρισμός του υλικού, σε κάποιες άλλες όμως χρειάζεται συνδυασμός μηχανημάτων αλλά και ειδικές κατασκευές για να γίνει μία πλήρης μελέτη. Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε με αυτό το κριτήριο, δηλαδή της δημιουργίας αυτοματοποιημένων συστημάτων (μηχανήματα και εξοπλισμός που συνεργάζονται μεταξύ τους) με απώτερο σκοπό το χαρακτηρισμό των υλικών.

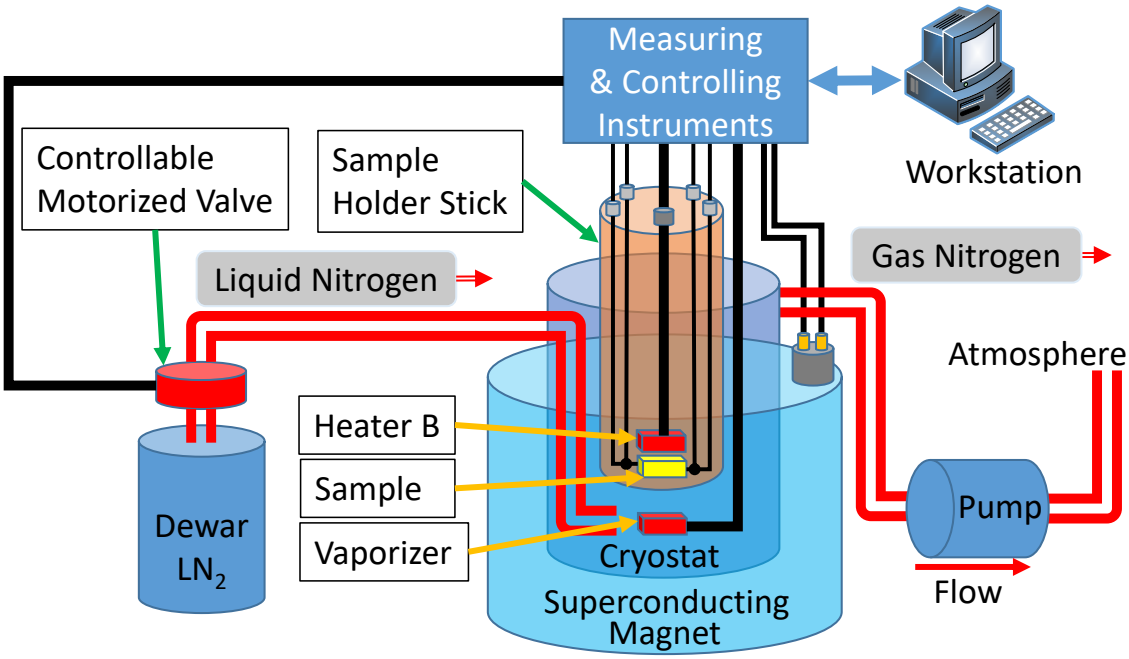
Η μελέτη και ο χαρακτηρισμός ενός υλικού μπορεί να γίνει σε πολλά πεδία και να αναλυθούν διάφορες φυσικές ιδιότητες του υλικού (μηχανικές, ηλεκτρικές, οπτικές κ.α.). Είναι κατανοητό ότι για κάθε ένα πεδίο που εξετάζεται χρειάζεται και ο κατάλληλος εξοπλισμός. Με αυτό το κριτήριο, επιλέχθηκε να γίνει αυτοματοποίηση και κατασκευή συστημάτων ώστε να μελετηθούν υλικά τα οποία παρουσιάζουν ισχυρές ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις. Υπάρχει μία ευρεία κατηγορία υλικών με πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών, τα οποία εμφανίζουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές ιδιότητες. Υλικά τέτοιων ισχυρών ηλεκτρονιακών δεσμών είναι και τα υπό μελέτη MOF υλικά που αναλύονται παρακάτω.

Για να γίνει η μελέτη αυτών των υλικών αναπτύχθηκαν δύο αυτοματοποιημένα συστήματα. Στο πρώτο σύστημα γίνεται ηλεκτρικός χαρακτηρισμός συναρτήσει μαγνητι-

κού πεδίου και θερμοκρασίας, ενώ στο δεύτερο σύστημα (τεχνική χαρακτηρισμού Pump-Probe) μπορεί να γίνει ανίχνευση και χαρακτηρισμός των ηλεκτρονιακών και δομικών ιδιοτήτων βραχύβιων διεγερμένων καταστάσεων (μεταβατικών καταστάσεων) των υλικών, λόγω της ταχύτητας καταγραφής που επιτυγχάνεται, η οποία είναι στα επίπεδα των $fsec$ $(10^{-15}$ sec$)$. Στα επόμενα Κεφάλαια που ακολουθούν γίνεται αναλυτική περιγραφή της ανάπτυξης και λειτουργίας αυτών των συστημάτων καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν κάνοντας χρήση αυτών.

1.1 Σταθμός μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών

Η απλούστερη διαδικασία για να γίνει ηλεκτρικός χαρακτηρισμός ενός υλικού είναι η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στα άκρα του δείγματος και η μέτρηση του ρεύματος που διαρρέει το δείγμα αυτό, η οποία και εφαρμόζεται ως μέθοδος όπως θα δούμε παρακάτω.



Σχήμα 1.1: *Σχεδιάγραμμα του σταθμού μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών.*

Όμως όταν χρειάζεται να ενταχθούν και άλλες παράμετροι στην ανάλυση, όπως η θερμοκρασία ή το μαγνητικό πεδίο, τότε χρειαζόμαστε ένα σύστημα που να είναι σε θέση να παράγει και να μεταβάλλει αυτές τις παραμέτρους. Για το λόγο αυτό έχει κατασκευαστεί το σύστημα που φαίνεται στο Σχήμα 1.1, με το οποίο μπορούμε να έχουμε έλεγχο της θερμοκρασίας αλλά και του μαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται πάνω στο υλικό που μελετάται.

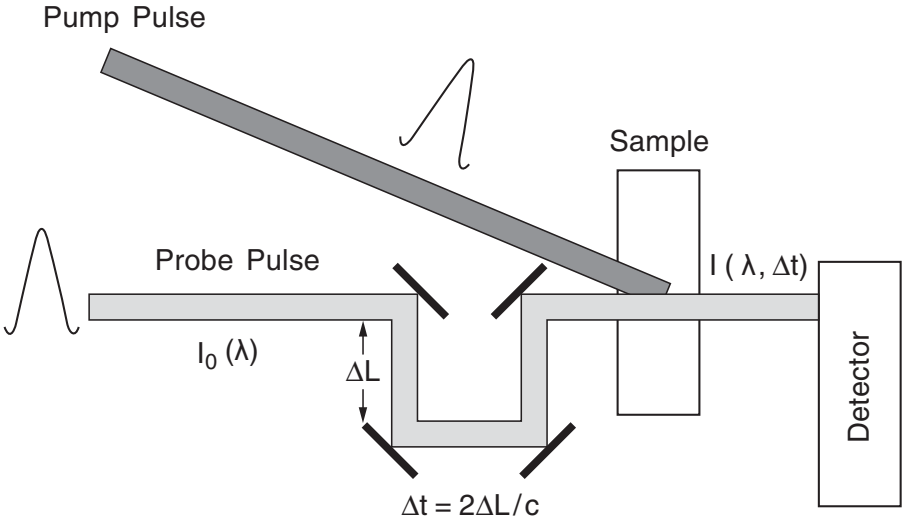
Το υπό μελέτη υλικό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1, είναι τοποθετημένο στο κάτω μέρος του δειγματοφορέα και στο πάνω μέρος του είναι οι ακροδέκτες που συνδέουν το δείγμα με τα όργανα για να γίνει ηλεκτρικός χαρακτηρισμός. Ο δειγματοφορέας είναι τοποθετημένος εντός ενός κρυοστάτη, όπου ανάλογα με το υγρό ψυκτικό στοιχείο (ήλιο ή άζωτο) που εισάγεται επιτυγχάνονται θερμοκρασίες από 4 έως 324 Kelvin. Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας στο χώρο του κρυοστάτη υπάρχει ένα θερμαντικό στοιχείο στο κάτω μέρος του, το οποίο μετατρέπει το υγρό στοιχείο σε αέρια μορφή, ενώ για να επιτευχθεί

καλύτερος έλεγχος της θερμοκρασίας στο δείγμα έχει τοποθετηθεί δίπλα του ένα δεύτερο θερμαντικό στοιχείο. Ο κρυοστάτης με τη σειρά του είναι τοποθετημένος στο κέντρο ενός υπεραγώγιμου μαγνήτη με μέγιστο μαγνητικό πεδίο τα ±7 Tesla. Με αυτόν τον τρόπο το δείγμα εκτίθεται ταυτόχρονα σε περιβάλλον ελεγχόμενης μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας αλλά και ελεγχόμενου μεταβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου.

Συνεπώς, η ανάλυση που επιτυγχάνεται από αυτό το σύστημα είναι ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός ενός υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας αλλά και του μαγνητικού πεδίου στο περιβάλλον του. Στο Κεφάλαιο 2 ακολουθεί αναλυτική περιγραφή όλων των επιμέρους εξαρτημάτων που συνθέτουν τη διάταξη του μαγνητο-διηλεκτρικού χαρακτηρισμού.

1.2 Τεχνική χαρακτηρισμού Pump-Probe

Στη Φυσική και Φυσικοχημεία, η μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς υλικών ή χημικών ενώσεων κάνοντας χρήση τεχνικών φασματοσκοπίας ονομάζεται "χρονοαναλυόμενη φασματοσκοπία". Η απλούστερη προσέγγιση αλλά και μία από τις πιο κοινώς διαδεδομένες τεχνικές είναι γνωστή ως pump-probe φασματοσκοπία (Σχήμα 1.2). Στη μέθοδο αυτή, δύο ή περισσότεροι οπτικοί παλμοί με μεταβλητή χρονική καθυστέρηση μεταξύ τους χρησιμοποιούνται για να διερευνηθούν οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια μιας φυσικής ή χημικής διαδικασίας. Ο πρώτος παλμός (pump) ενεργοποιεί τη διαδικασία, με τη διάσπαση ενός δεσμού ή διεγείροντας ένα από τα αντιδρώντα σωμάτια. Ο δεύτερος παλμός (probe) χρησιμοποιείται για να ανιχνευθεί η απόκριση της διαδικασίας σε ένα ορισμένο χρονικό διάστημα μετά την έναρξη αυτής. Επειδή όμως προχωρά η διαδικασία στο χρόνο, η απόκριση του συστήματος αντίδρασης με τον παλμό ανίχνευσης θα αλλάξει. Με τη συνεχή σάρωση του χρόνου καθυστέρησης μεταξύ των παλμών pump και probe και κάνοντας καταγραφή της απόκρισης της διαδικασίας, μπορεί να γίνει αναπαράσταση αυτής της απόκρισης ως συνάρτηση του χρόνου στο μήκος κύματος του οπτικού παλμού.[11,12]



Σχήμα 1.2: *Τυπικό σχεδιάγραμμα ενός "Pump-Probe" πειράματος.*[1]

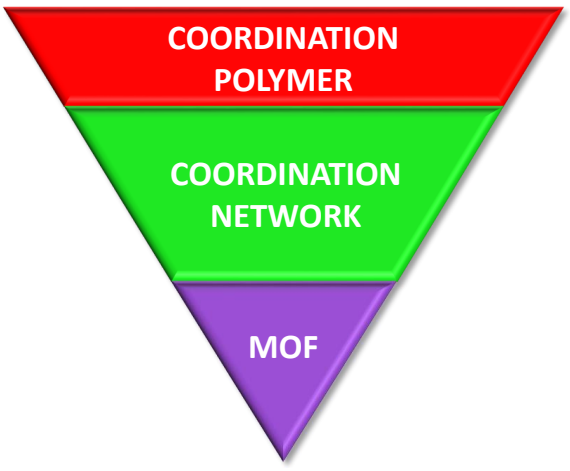
Επόμενο στάδιο εξέλιξης της τεχνικής αυτής είναι να γίνεται καταγραφή αυτής της συμπεριφοράς σε διάφορα μήκη κύματος, άρα η αναπαράσταση της απόκρισης αυτής της φυσικής ή χημικής διαδικασίας να γίνεται συναρτήσει του χρόνου αλλά και του μή-

κους κύματος. Ο τρόπος με τον οποίο αυτό υλοποιείται και επιτυγχάνεται περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3.

1.3 Metal-Organic Frameworks (MOFs)

Τα MOFs είναι χημικές ενώσεις αποτελούμενες από μεταλλικά ιόντα ή συμπλέγματα τα οποία συντάσσονται με οργανικούς υποκαταστάτες για να σχηματίσουν μονοδιάστατη, δισδιάστατη ή τρισδιάστατη δομή. Αποτελούν υποκατηγορία των πολυμερών σύνταξης, με το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό ότι είναι συχνά πορώδη. Οι οργανικοί υποκαταστάτες που περιλαμβάνονται στη σύνθεση των MOFs μερικές φορές αναφέρονται και ως "αντηρίδες (struts)", και ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το τερεφθαλικό οξύ p-$C_6H_4(COOH)_2$ με το προτεινόμενο IUPAC διεθνές όνομα βενζολο-1,4-δικαρβοξυλικό οξύ (BDC).[2]

Πιο συγκεκριμένα, ένα μεταλλο-οργανικό πλαίσιο είναι ένα δίκτυο σύνταξης με οργανικούς υποκαταστάτες που περιέχει εν δυνάμει κενά. Ένα δίκτυο σύνταξης είναι μία χημική ένωση σύνταξης που εκτείνεται, μέσω επαναλαμβανόμενων οντοτήτων σύνταξης, σε μία διάσταση, αλλά με σταυροδεσμούς μεταξύ δύο ή περισσοτέρων μεμονωμένων αλυσίδων, βρόχων, ή σπειροειδών δεσμών, γίνεται μία χημική ένωση σύνταξης που εκτείνεται μέσω επαναλαμβανόμενων οντοτήτων σύνταξης σε δύο ή τρεις διαστάσεις. Ενώ, ένα πολυμερές σύνταξης είναι μία χημική ένωση σύνταξης που εκτείνεται μέσω επαναλαμβανόμενων οντοτήτων σύνταξης σε μία, δύο ή τρεις διαστάσεις. Οι έννοιες αυτές μπορούν να γίνουν πιο κατανοητές με τη βοήθεια του Σχήματος 1.3, όπου φαίνεται η ιεραρχία στην ορολογία των πολυμερών σύνταξης. Τα MOFs είναι υποκατηγορία των δικτύων σύνταξης και αυτά με τη σειρά τους είναι υποκατηγορία των πολυμερών σύνταξης.[2]



Σχήμα 1.3: *Ιεραρχική ορολογία των πολυμερών σύνταξης*[2]

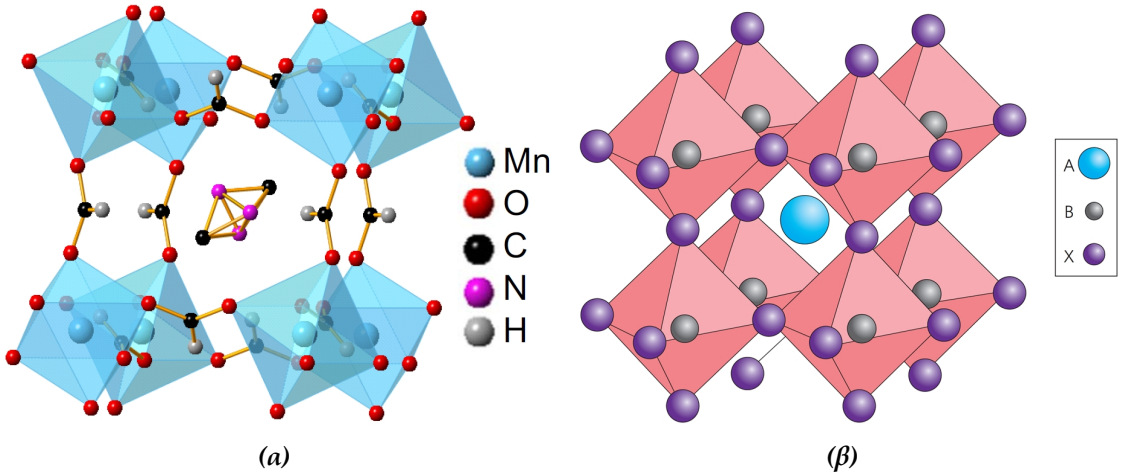
Ένα από τα σημαντικότερα κριτήρια που χρειάζεται ένα υλικό για να χαρακτηριστεί ως MOF είναι να εμπεριέχει εν δυνάμει κενά στη δομή του, χωρίς απαραίτητα να γίνουν φυσικές μετρήσεις του κατά πόσο είναι πορώδες ή άλλων ιδιοτήτων του υλικού αυτού.[2]

1.3.1 Δομή των MOFs

Τα μεταλλο-οργανικά πλαίσια που μελετώνται σήμερα είναι μονοκρύσταλλοι με τη χημική φόρμουλα $[(CH_3)_2NH_2]\,[M(HCOO)_3]$, όπου $M = Zn, Mn, Ni, Co, Fe$ είναι το

μέταλλο και συνήθως γίνεται αναφορά σε αυτά με το απλοποιημένο τους όνομα $DMMF$. Τα MOF υλικά στα οποία γίνεται αναφορά στην εργασία αυτή αλλά και χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των ιδιοτήτων τους είναι οι ενώσεις στις οποίες στην θέση του μετάλλου είναι το Μαγγάνιο $(DMMnF)$ στην μία περίπτωση και το Κοβάλτιο $(DMCoF)$ στην άλλη ακραία περίπτωση ενώ εξετάζονται και ενώσεις με ποσοστιαίες προσμίξεις αυτών των δύο μετάλλων $(DMMn0.9Co0.1F)$ και $(DMMn0.8Co0.2F)$.[13]

Οι χημικές ενώσεις των MOFs που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή έχουν δομή τύπου περοβσκίτη. Με τον όρο περοβσκίτη εννοούμε οποιοδήποτε υλικό με τον ίδιο τύπο κρυσταλλικής δομής, όπως το οξείδιο του τιτανίου ασβεστίου $(CaTiO_3)$. Η δομή αυτή είναι γνωστή ως δομή περοβσκίτη. Ο γενικός χημικός τύπος ενώσεων τύπου περοβσκίτη είναι ABX_3 (Σχήμα 1.4β), όπου A και B είναι δύο κατιόντα με πολύ διαφορετικά μεγέθη, και το X είναι ένα ανιόν το οποίο ενώνεται μέσω δεσμών με το A και το B.[14]



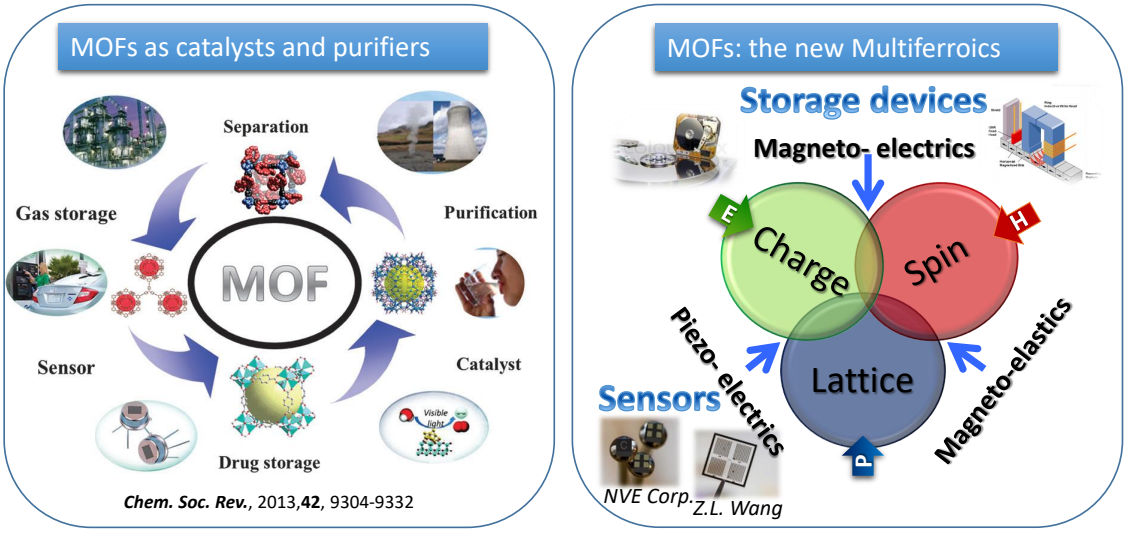
Σχήμα 1.4: *(α) Δομή των MOFs.[3], (β) Τυπική δομή ενός περοβσκίτη.[4]*

Η δομή της χημικής φόρμουλας των MOFs (Σχήμα 1.4α) θυμίζει σε πολύ μεγάλο βαθμό το καθαρά ανόργανο πολυσιδηρικό $BiFeO_3$ με περοβσκιτική δομή τύπου ABX_3. Στη δομή αυτή το A είναι το διμεθυλαμμώνιο κατιόν (DMA^+) όπου βρίσκεται στο κέντρο της κοιλότητας τύπου τριοξειδίου του ρηνίου (ReO_3), το B είναι ιόν δισθενούς μετάλλου και το ανιόν X αντικαθίσταται από μεθανοϊκό (είναι το ανιόν που προέρχεται από μυρμηκικό οξύ) με τη χημική φόρμουλα HCO_2. Το άζωτο κατανέμεται σε τρεις ισοδύναμες θέσεις, όπως στο ισοδύναμό του, σύστημα ψευδαργύρου (zinc system).[13,15]

1.3.2 Σκοπός της έρευνας των MOFs και εφαρμογές αυτών

Τα MOFs είναι ένα καυτό θέμα της έρευνας και έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, λόγω των ποικίλων εφαρμογών τους. Η εξαιρετική επιφάνεια τους, οι καλά ρυθμιζόμενες ιδιότητες της επιφάνειας των πόρων τους, και οι δυνατότητες επέκτασης σε βιομηχανική κλίμακα έχουν κάνει αυτά τα υλικά έναν ελκυστικό στόχο για περαιτέρω μελέτη. Οι έντονες τρέχουσες ερευνητικές προσπάθειες αφορούν βιομηχανικές εφαρμογές των MOFs στην αποθήκευση αερίων, το διαχωρισμό, και την κατάλυση, που αποδίδονται στις μοναδικές δομικές ιδιότητες τους, συμπεριλαμβανομένης της ευρωστίας, της υψηλής θερμικής και χημικής σταθερότητάς τους, την άνευ προηγουμένου εσωτερική επιφάνεια (άνω των 10000 m^2g^{-1}), τον μεγάλο όγκο των κενών (55-90%), και χαμηλές πυκνότητες (από 0.21 έως 1.00 $cm^{-3}g$), που μπορούν να διατηρηθούν και μετά

την εκκένωση των απορροφημένων μορίων από τους πόρους. Κατά συνέπεια, τα MOFs θεωρούνται πολυχρηστικά υλικά για μία εκτεταμένη σειρά από πιθανές εφαρμογές, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.5α.[5]



(α) *(β)*

Σχήμα 1.5: *(α) Πιθανές εφαρμογές των MOFs.*[5]*, (β) Τα MOF ως πολυσιδηρικά υλικά.*

Μία κατηγορία υλικών είναι τα πολυσιδηρικά, τα οποία παρουσιάζουν τουλάχιστον δύο συνυπάρχουσες τάξεις ανάμεσα στις ηλεκτρικές, μαγνητικές και ελαστικές (βλέπε Σχήμα 1.5β). Ο πιο ενδιαφέρων συνδυασμός αφορά ηλεκτρικές και μαγνητικές τάξεις, και όταν συνυπάρχουν τέτοιες τάξεις σε χημικές ενώσεις, έχουν μεταξύ άλλων δυνητικά μεγάλη χρήση σε δυναμικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης, μέσα αποθήκευσης δεδομένων, συστήματα τηλεπικοινωνιών, ηλεκτρομαγνητικούς αισθητήρες κλπ. Εξαιτίας αυτών των μοναδικών ιδιοτήτων, η αναζήτηση για ηλεκτρομαγνητικές ενώσεις είναι μεγάλης τεχνολογικής και θεμελιώδους σημασίας. Παρά τη χρησιμότητά τους, τα πολυσιδηρικά είναι σπάνια και αφορούν κυρίως οξείδια μεταλλικών στοιχείων μετάπτωσης. Έχουν γίνει αρκετές αναφορές ότι τα MOF υλικά ανήκουν σε αυτή την κατηγορία, εμφανίζοντας πολύ καλή διηλεκτρική υστέρηση κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία T_c, παρουσιάζοντας σιδηροηλεκτρική και μαγνητοηλεκτρική συμπεριφορά. Λόγω των αναφορών αυτών, θεωρούνται ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα προς μελέτη και αυτός είναι ένας από τους βασικούς λόγους που επιλέχθηκαν για να διερευνηθούν.[13]

1.4 Σκοπός και δομή της εργασίας

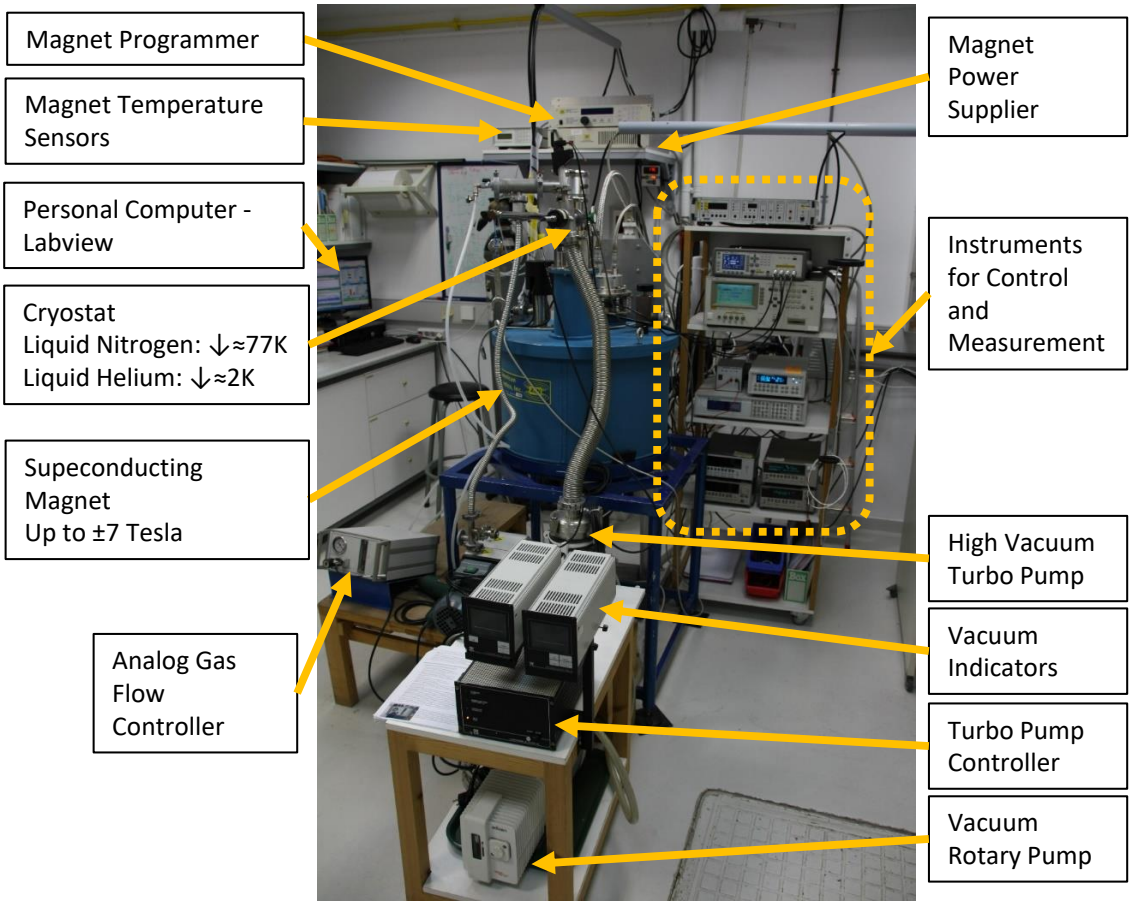
Αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η αυτοματοποίηση συστημάτων μέτρησης μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών καθώς και πολυφασματικής και χρονοαναλυόμενης απεικόνισης για τη μελέτη μετασχηματισμών φάσεων σε μαγνητο-διηλεκτρικά υλικά με ισχυρούς ηλεκτρονιακούς δεσμούς. Τα υλικά που επιλέχθηκαν για να μελετηθούν έχοντας τέτοιους δεσμούς είναι τα μεταλλο-οργανικά πλαίσια (MOF) με στοιχειομετρία καθαρού Μαγγάνιου $DMMnF$, καθαρού Κοβάλτιου $DMCoF$ και με ποσοστιαίες προσμίξεις αυτών $DMMn0.9Co0.1F$ και $DMMn0.8Co0.2F$.

Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται εισαγωγή στη λειτουργία των συστημάτων, των τεχνικών χα-

ρακτηρισμών που εφαρμόζονται και περιγραφή της δομής, των ιδιοτήτων καθώς και των εφαρμογών των υλικών. Στο Κεφάλαιο 2 αναλύεται ο σταθμός των μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών, τα μέρη από τα οποία αποτελείται, οι κατασκευές που έλαβαν μέρος για να ολοκληρωθεί ο αυτοματισμός και οι τεχνικές βελτιστοποίησης και ελέγχου του συστήματος που χρησιμοποιήθηκαν. Στο Κεφάλαιο 3 περιγράφεται αντίστοιχα η ανάπτυξη της διάταξης τεχνικής χαρακτηρισμού Pump-Probe, τα μέρη που αποτελείται, οι κατασκευές που έλαβαν μέρος για την ολοκλήρωση της διάταξης και οι υπολογισμοί βελτιστοποίησης των παραμέτρων του συστήματος αλλά και εξαγωγής των δεδομένων. Στη συνέχεια, στο Κεφάλαιο 4 γίνεται περιγραφή των αλγορίθμων που σχεδιάσθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων του κάθε συστήματος, με τους οποίους ολοκληρώνεται και η διαδικασία αυτοματοποίησης των διατάξεων. Έπειτα, στο Κεφάλαιο 5 δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που έγιναν στους δύο αυτοματοποιημένους σταθμούς χαρακτηρισμών και γίνεται μία περιγραφή των αποτελεσμάτων και της φυσικής πίσω από αυτά. Τέλος, στο Κεφάλαιο 6 δίνονται τα συμπερασματικά σχόλια της μεταπτυχιακής εργασίας καθώς και προτάσεις για μελλοντικές βελτιώσεις των αυτοματοποιημένων συστημάτων.

Κεφάλαιο 2

Ανάπτυξη Σταθμού Μαγνητο-Διηλεκτρικών Χαρακτηρισμών



Σχήμα 2.1: *Μαγνητο-Διηλεκτρικός Σταθμός Χαρακτηρισμού Υλικών*

Όπως αναφέρθηκε, για να γίνει ηλεκτρικός χαρακτηρισμός ενός υλικού εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο στα άκρα του δείγματος ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται το ρεύμα που διαρρέει το δείγμα αυτό ή ανάστροφα. Επειδή όμως ο χαρακτηρισμός που πρόκειται να γίνει απαιτεί και συνδυασμό επιπλέον φυσικών παραμέτρων, όπως είναι η θερμοκρασία

και το μαγνητικό πεδίο, χρειάστηκε να αναπτυχθεί το σύστημα που απεικονίζεται στο Σχήμα 2.1, το οποίο έχει τη δυνατότητα να δημιουργήσει και να ελέγξει αυτές τις παραμέτρους. Το σύστημα αυτό αποτελείται από τρία βασικά μέρη:

1. Τον υπεραγώγιμο μαγνήτη μαζί με τα βοηθητικά εξαρτήματά του και τα όργανα ελέγχου του μαγνητικού πεδίου.
2. Τον κρυοστάτη μαζί με το σύστημα της γραμμής μεταφοράς του κρυογενικού υγρού για την επίτευξη αλλά και τον έλεγχο πολύ χαμηλών θερμοκρασιών.
3. Τα όργανα με τα οποία γίνεται χαρακτηρισμός των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του υπό μελέτη υλικού.

Επιπλέον, υπάρχει και το βοηθητικό σύστημα της δημιουργίας υψηλού κενού στα εσωτερικά τοιχώματα $\left(10^{-6}\, mbar\right)$ του υπεραγώγιμου μαγνήτη ή του κρυοστάτη για τη μείωση των θερμικών απωλειών εκτός των τοιχωμάτων, άρα και επίτευξη καλύτερης θερμικής μόνωσης και ψύξης των συστημάτων. Το βοηθητικό αυτό σύστημα αποτελείται από μία μηχανική αντλία σε συνδυασμό με μία αντλία υψηλών ταχυτήτων (turbo pump) μαζί με τα όργανα επίβλεψης του επιπέδου του κενού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1. Στις επόμενες ενότητες ακολουθεί ανάλυση αυτών των εξαρτημάτων, αλλά και τις τεχνικές που υλοποιήθηκαν για τον έλεγχο κάποιων παραμέτρων όπως και τις τεχνικές για την επίτευξη όσο το δυνατόν πιο ποιοτικών μετρήσεων.

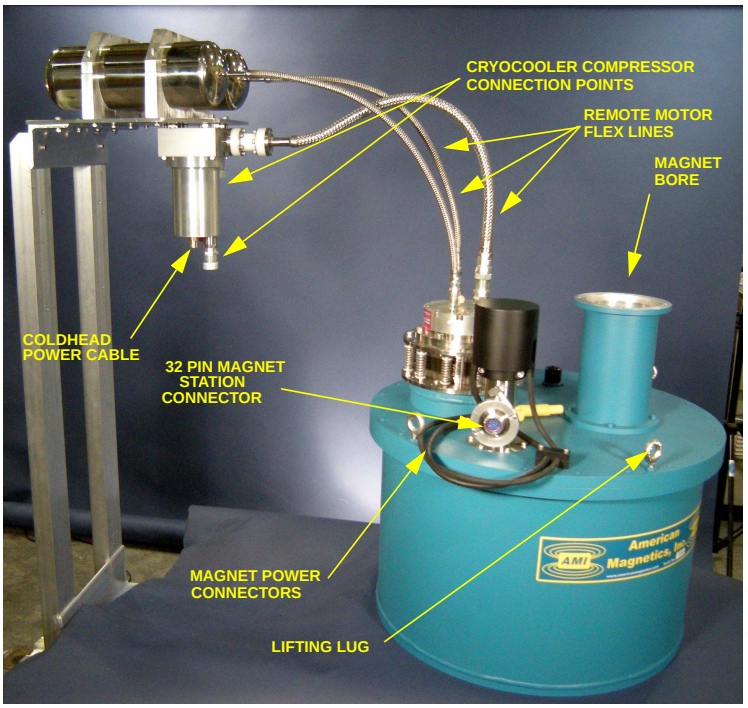
2.1 Υπεραγώγιμος μαγνήτης και βοηθητικά εξαρτήματα

Υπεραγώγιμος μαγνήτης χαρακτηρίζεται ένας μαγνήτης του οποίου τα τυλίγματα είναι κατασκευασμένα από υπεραγωγό. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας ενός τέτοιου μαγνήτη, τα τυλίγματα ψύχονται κάτω από την κρίσιμή τους θερμοκρασία, στην οποία τα χαρακτηριστικά του υλικού από το οποίο αποτελούνται τα τυλίγματα αλλάζουν και από την κανονική αγώγιμη κατάστασή τους μεταβαίνουν στην υπεραγώγιμη. Σε αυτήν την κατάσταση, ο αγωγός διαρρέεται από ρεύμα πολύ μεγαλύτερης έντασης από το συνηθισμένο δημιουργώντας έτσι πιο δυνατά μαγνητικά πεδία.[16]

Οι υπεραγώγιμοι μαγνήτες μπορούν να παράγουν μαγνητικά πεδία μεγαλύτερα και από τους δυνατότερους ηλεκτρομαγνήτες, ενώ η λειτουργία τους είναι φθηνότερη καθώς δεν διαχέεται ενέργεια στα τυλίγματα με τη μορφή θερμότητας. Χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές όπως για παράδειγμα στα μηχανήματα απεικόνισης μαγνητικού συντονισμού (MRI) στα νοσοκομεία, και σε εξοπλισμό επιστημονικών εργαστηρίων, όπως φασματοσκόπια πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), φασματοσκόπια μάζας και επιταχυντές σωματιδίων.[16]

Ο υπεραγώγιμος μαγνήτης που χρησιμοποιείται (Σχήμα 2.2α) παρέχει τη δυνατότητα μέγιστου μαγνητικού πεδίου τα ±7 Tesla, ενώ τα πλήρη χαρακτηριστικά του παρατίθενται στο Παράρτημα Β.Το σύστημα του υπεραγώγιμου μαγνήτη συμπεριλαμβάνει και μερικά εξαρτήματα απαραίτητα για την λειτουργία του. Η απαραίτητη για την λειτουργία του μαγνήτη ψύξη επιτυγχάνεται από έναν κρυογενή ψύκτη παλμικού σωλήνα, της εταιρείας Cryomech με τύπο μοντέλου PT410 (Σχήμα 2.2γ) με απομακρυσμένο κινητήρα ελέγχου των περιστροφικών βαλβίδων, και έναν υδρόψυκτο συμπιεστή Model CP2800 (Σχήμα 2.2β) ο οποίος παρέχει 1 Watt ψυκτικής ισχύος στους 4.2K. Οι θερμοκρασίες του μαγνήτη

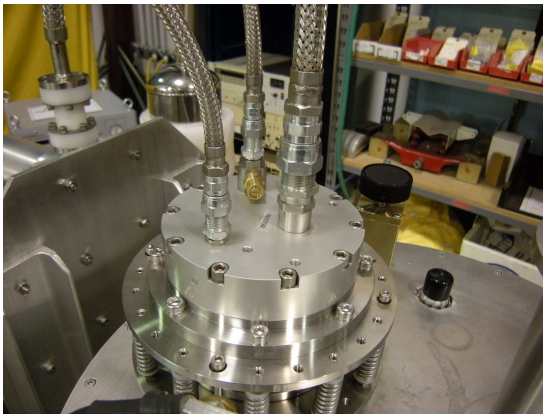
ελέγχονται από LakeShore Cernox αισθητήρες θερμοκρασίας από λευκόχρυσο και τον ελεγκτή θερμοκρασίας LakeShore Model 218 (Σχήμα 2.3β). Ο έλεγχος της λειτουργίας του μαγνήτη γίνεται μέσω της τεσσάρων-τεταρτημορίων μονάδας παροχής ισχύος Model 4Q06125PS (Σχήμα 2.3γ) και του ελεγκτή AMI Model 430 (Σχήμα 2.3α).



(α)



(β)

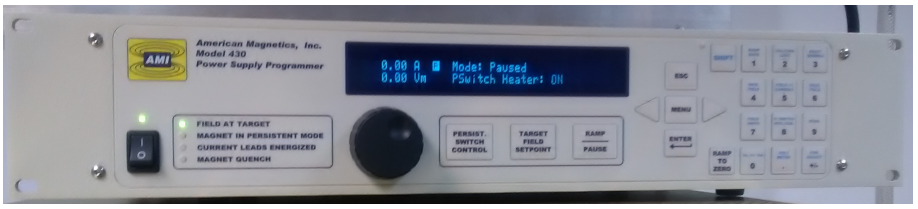


(γ)

Σχήμα 2.2: *(α) Σύστημα υπεραγώγιμου μαγνήτη και συνδέσεις, (β) Υδρόψυκτος συμπιεστής CP2800, (γ) Κρυογενής ψύκτης παλμικού σωλήνα Cryomech Model PT410 με απομακρυσμένο κινητήρα.*

Το πιο σημαντικό στοιχείο της διάταξης ελέγχου του μαγνήτη, πάνω στο οποίο πραγματοποιήθηκε ένα μεγάλο τμήμα της εργασίας, είναι ο ελεγκτής της παροχής ενέργειας. Ο AMI 430 είναι μία πολύπλοκη ψηφιακή συσκευή ρύθμισης της παρεχόμενης ενέργειας η οποία επιτρέπει στον χρήστη να ελέγξει με ευκολία και μέγιστη ακρίβεια έναν υπεραγώγιμο μαγνήτη. Αποτελείται από έναν μικροελεγκτή ο οποίος ελέγχει όλες τις αναλογικές μετατροπές των δεδομένων, διαθέτει λειτουργίες οθόνης/πληκτρολογίου, επικοινωνίες εισόδων/εξόδων, δημιουργία αναλογικών προγραμματιζόμενων σημάτων για τον

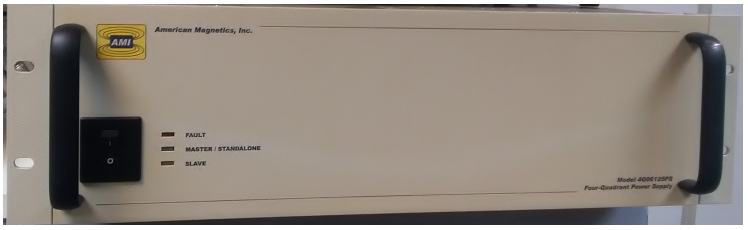
έλεγχο του εξωτερικού τροφοδοτικού ισχύος, και υπολογισμούς των τεχνικών ελέγχου του συστήματος. Ο εν λόγω ελεγκτής ενσωματώνει λειτουργίες επεξεργασίας ψηφιακών σημάτων (DSP functions) που παρέχουν ακριβή έλεγχο, υψηλή ανάλυση και ευελιξία στη χρήση.[17]



(α)



(β)



(γ)

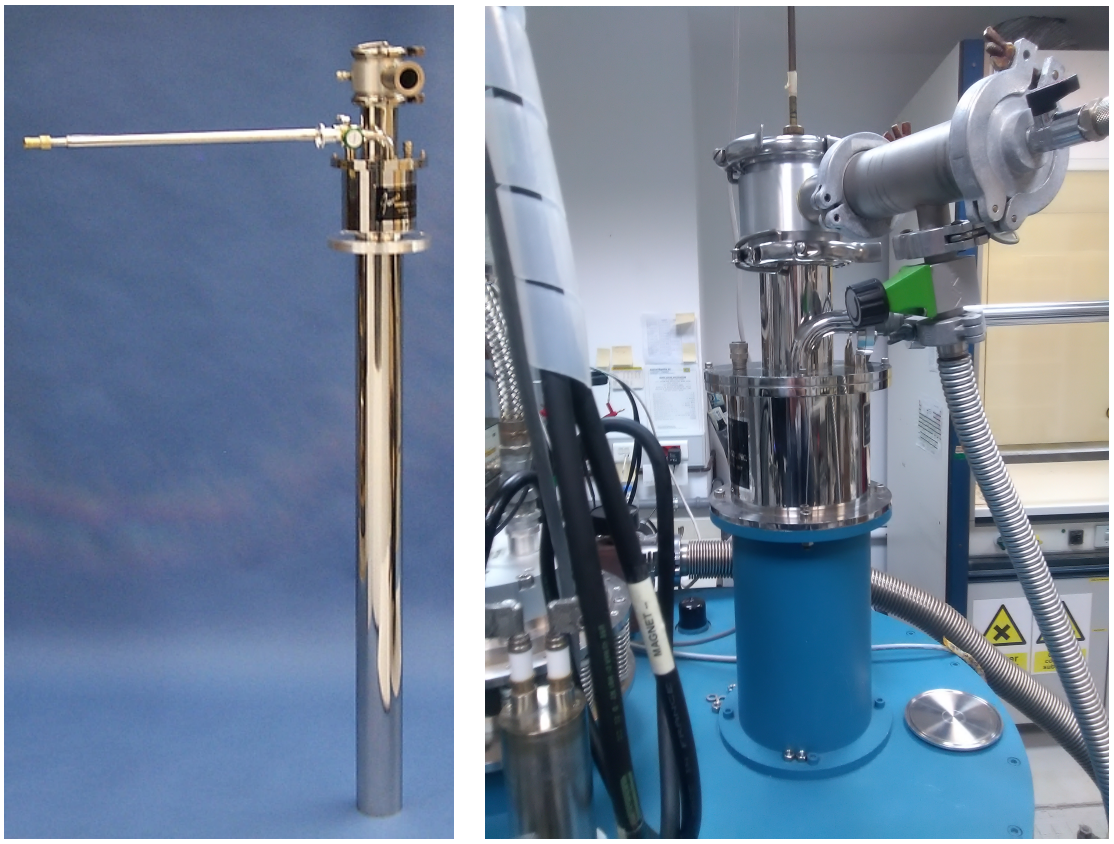
Σχήμα 2.3: *(α) Μονάδα ελέγχου μαγνητικού πεδίου του υπεραγώγιμου μαγνήτη AMI Model 430, (β) Ελεγκτής θερμοκρασίας Lakeshore 218 για την επίβλεψη των θερμοκρασιών του υπεραγώγιμου μαγνήτη, (γ) Μονάδα παροχής ισχύος του υπεραγώγιμου μαγνήτη 4Q06125PS.*

2.2 Κρυοστάτης

Ο κρυοστάτης είναι μια συσκευή που χρησιμοποιείται για να διατηρεί σε χαμηλές κρυογενικές θερμοκρασίες τα δείγματα ή τις συσκευές που είναι συνδεδεμένες μαζί του και χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών στην επιστήμη, τη μηχανική και την ιατρική. Η χαμηλή θερμοκρασία επιτυγχάνεται με διάφορες μεθόδους ψύξης αλλά κυρίως χρησιμοποιείται το λουτρό κρυογονικού υγρού, με υγρό ήλιο ή άζωτο.[18]

Ο κρυοστάτης έχει συνήθως το σχήμα ενός δοχείου παρόμοιο με τα δοχεία κενού και ονομάζεται κρυοστάτης συνεχούς ροής. Καθώς το κρυογενικό υγρό βράζει, αναπληρώνεται συνεχώς λόγω της σταθερής ροής από το δοχείο αποθήκευσης. Ο έλεγχος θερμοκρασίας του δείγματος μέσα στον κρυοστάτη γίνεται συνήθως μέσω του ελέγχου του ρυθμού της ροής του κρυογενικού υγρού σε συνεργασία με ένα θερμαντικό στοιχείο συνδεδεμένο με ένα PID κύκλωμα ελέγχου θερμοκρασίας. Η διάρκεια κατά την οποία είναι δυνατό να διατηρηθεί η θερμοκρασία εξαρτάται από την ποσότητα του διαθέσιμου κρυογενικού υγρού. Λόγω της σπανιότητας του υγρού ηλίου, κάποια εργαστήρια διαθέτουν εξοπλισμό με τον οποίο μπορούν να επανακτήσουν το ήλιο που διαφεύγει από τον κρυοστάτη, παρόλο που ο εξοπλισμός αυτός είναι εξίσου ακριβός στη χρήση.[18]

Το εργαστήριο, στο οποίο πραγματοποιήθηκε η εργασία, διαθέτει κρυοστάτη συνεχούς ροής της εταιρείας Janis με τύπο μοντέλου STVP-NMR (Σχήμα 2.4). Κάποια βασικά χαρακτηριστικά αυτού του μοντέλου κρυοστάτη συνεχούς ροής είναι ότι μεγιστοποιεί τον εσωτερικό χώρο για το δείγμα ενώ ελαχιστοποιείται η εξωτερική διάμετρος παρέχοντας έτσι ένα μεγάλο χώρο 2.5” για το δείγμα. Ακόμα, διαθέτει θάλαμο ισοθερμικής ζώνης για



(α) *(β)*

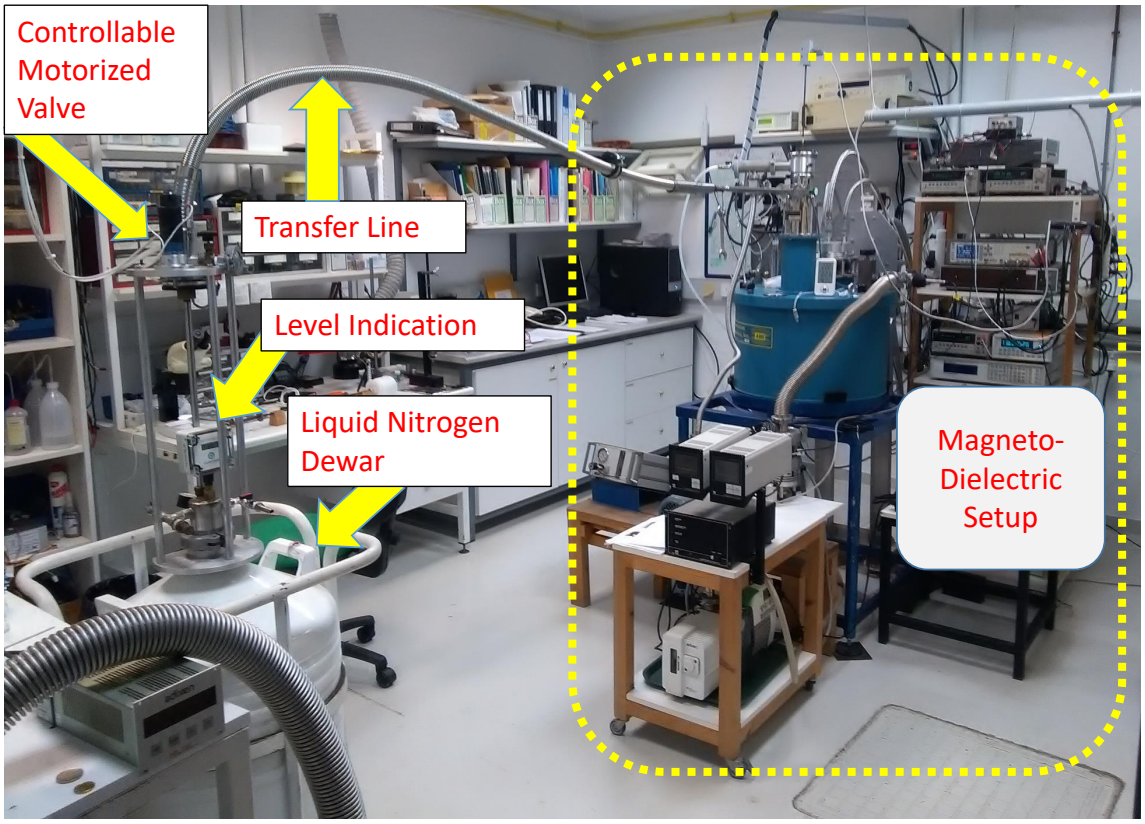
Σχήμα 2.4: *(α) Κρυοστάτης συνεχούς ροής STVP-NMR της εταιρείας Janis, (β) Κρυοστάτης εντός του υπεραγώγιμου μαγνήτη στο χώρο του εργαστηρίου.*

το δείγμα παρέχοντας ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας στο δείγμα και ενισχυμένη λειτουργία με υγρό άζωτο. Τυπικές εφαρμογές αυτής της συσκευής σε συνδυασμό με τον έλεγχο των χαμηλών θερμοκρασιών είναι μετρήσεις ειδικής αντίστασης, ειδικής μαγνητικής αντίστασης, μελέτη των φαινομένων Hall και NMR φασματοσκοπία.

2.2.1 Σύστημα γραμμής μεταφοράς κρυογενικού ρευστού

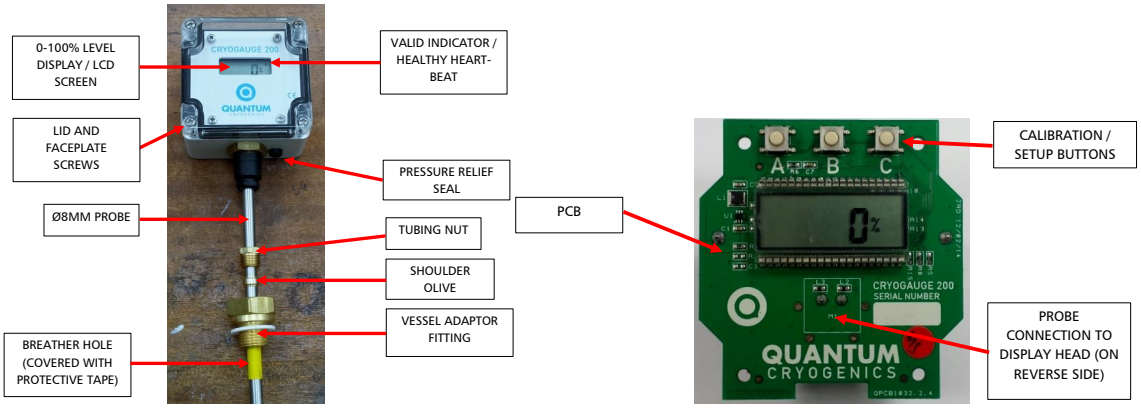
Ένα βασικό μέρος του μαγνητο-διηλεκτρικού σταθμού είναι η τροφοδοσία του κρυοστάτη συνεχούς ροής με κρυογενικό υγρό στοιχείο. Η τροφοδοσία μπορεί να γίνει είτε με υγρό άζωτο με το οποίο επιτυγχάνουμε ελάχιστη θερμοκρασία μέχρι ≈77 Kelvin ή με υγρό ήλιο όπου φτάνουμε μέχρι τους ≈2 Kelvin. Σε αυτή την εργασία η τροφοδοσία του κρυοστάτη γίνεται με υγρό άζωτο. Για να επιτευχθεί αυτό χρειάζεται ο κατάλληλος εξοπλισμός αποθήκευσης του υγρού αζώτου και μεταφοράς του στον κρυοστάτη. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με τον εξοπλισμό που απεικονίζεται στο Σχήμα 2.5. Για την αποθήκευση του υγρού αζώτου χρησιμοποιείται ένα δοχείο κενού (dewar), ενώ για τη μεταφορά του υγρού χρησιμοποιείται η γραμμή μεταφοράς Janis FHT.

Η εύκαμπτη γραμμή μεταφοράς υγρού ηλίου Janis FHT είναι μια βολική και αποδοτική μέθοδος ψύξης και πλήρωσης των περισσοτέρων κρυοστατών. Μία γραμμή Janis FHT αποτελείται από ένα μεταλλικό σωλήνα που περιβάλλεται από πολλαπλές ασπίδες προ-



Σχήμα 2.5: *Σύστημα γραμμής μεταφοράς του κρυογενικού ρευστού από το dewar στον κρυοστάτη.*

στασίας από ακτινοβολία και μόνωση κενού. Ειδικά κατασκευασμένοι αποστάτες αποτρέπουν την εσωτερική γραμμή από το να έρθει σε επαφή με το εξωτερικό κάλυμμα για μέγιστη απόδοση κατά την λειτουργία. Το εύκαμπτο τμήμα έχει ακτίνα κάμψης 12 ιντσών. Μία γραμμή FHT είναι εξοπλισμένη με δύο προεκτεινόμενες άκρες χωρίς μόνωση ώστε να είναι συμβατή με μεγάλα δοχεία αποθήκευσης υγρού ηλίου ή ψηλούς ερευνητικούς κρυοστάτες. Επίσης, περιλαμβάνεται μια βαλβίδα για την εκκένωση και σφράγιση του στεγανωτικού κενού χώρου.



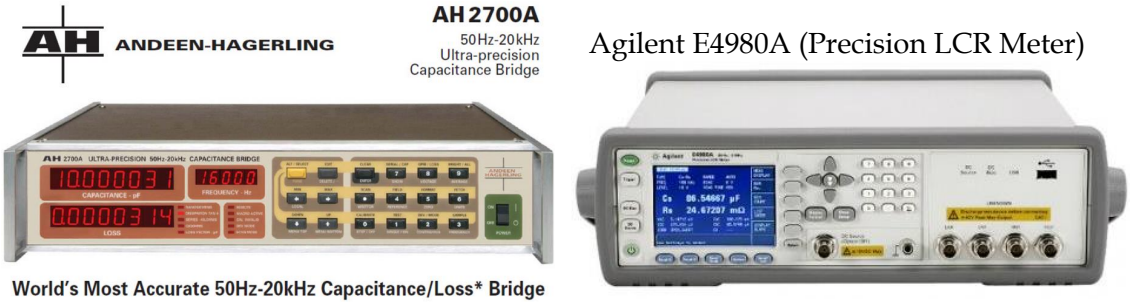
(α) ***(β)***

Σχήμα 2.6: *(α) Αισθητήρας CryoGauge 200 μέτρησης της στάθμης του υγρού αζώτου στο δοχείο[6], (β) Ηλεκτρονική πλακέτα εντός του αισθητήρα για τη βαθμονόμηση-ρύθμισή του.[6]*

Επιπλέον, το σύστημα αποτελείται από δύο ακόμα επιμέρους εξαρτήματα. Το πρώτο είναι για την παρακολούθηση των αποθεμάτων υγρού αζώτου στο δοχείο, όπου χρησιμοποιείται ένας αισθητήρας μέτρησης στάθμης CryoGauge 200 (Σχήμα 2.6), ενώ το δεύτερο και πιο σημαντικό είναι η διάταξη που κατασκευάστηκε για τον έλεγχο της ψυκτικής ισχύς στο σύστημα μέσω ενός ελεγχόμενου κινητήρα ρύθμισης της περιστροφικής βαλβίδας εξόδου του κρυογενικού ρευστού. Η διάταξη αυτή αναλύεται διεξοδικά στις επόμενες ενότητες.

2.3 AC ηλεκτρικός χαρακτηρισμός (διηλεκτρικός χαρακτηρισμός)

Στον AC ηλεκτρικό χαρακτηρισμό, το δείγμα τροφοδοτείται με εναλλασσόμενο σήμα και καταγράφονται κυρίως τα χωρητικά ή επαγωγικά χαρακτηριστικά του. Για αυτό το λόγο χρειάζονται κατάλληλα όργανα που να έχουν αυτή τη δυνατότητα. Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για αυτό το σκοπό είναι δύο. Η γέφυρα χωρητικών μετρήσεων AH2700A (Σχήμα 2.7α) υψηλής ανάλυσης για μετρήσεις συχνότητας έως 20kHz και ο Agilent E4980A (Σχήμα 2.7β) αναλυτής εμπέδησης γενικής χρήσης για μετρήσεις συχνότητας έως 2MHz.



(α) *(β)*

Σχήμα 2.7: *(α) Γέφυρα χωρητικών μετρήσεων AH2700A υψηλής ανάλυσης[7], (β) Agilent E4980A αναλυτής σύνθετης αντίστασης.[8]*

Το Agilent E4980A είναι ένας αναλυτής σύνθετης αντίστασης και είναι κατάλληλο για επιθεώρηση σχεδιασμού στοιχείων, έλεγχο ποιότητας και εργαστηριακή χρήση. Το E4980A χρησιμοποιείται για αξιολόγηση LCR στοιχείων, υλικών και συσκευών ημιαγωγών σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων (20 Hz έως 20 MHz) και με επίπεδα σημάτων ελέγχου (0.1 mVrms έως 2 Vrms, 50 μA έως 20 mArms). Δίδεται η δυνατότητα όμως για πιο διευρυμένα όρια με την κατάλληλη ρύθμιση, 0.1 mV έως 20 Vrms και 50 μA έως 200 mArms. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα για μετρήσεις με προσθήκη έως ±42V DC συνιστώσας στο είδη υπάρχον εναλλασσόμενο σήμα, DCR μετρήσεις και μετρήσεις με επιπλέον δεύτερη ανεξάρτητη πηγή συνεχούς τάσης ±10V DC.[8]

Το E4980A προσφέρει τη δυνατότητα για μετρήσεις με συσχετισμό χωρητικότητας (C) και συντελεστή διηλεκτρικών απωλειών (D) με βασική ακρίβεια ±0.05% και ±0.0005 αντίστοιχα σε όλες τις συχνότητες και με ακρίβεια επτά ψηφίων σε κάθε εύρος. Επιπλέον, με τον ενσωματωμένο συγκριτή, μπορεί να παράγει συγκριτικά αποτελέσματα για την κατηγοριοποίηση στοιχείων σε 10 κλάσεις το μέγιστο. Ένα χρήσιμο χαρακτηριστικό του E4980A είναι ότι διαθέτει μνήμη για αποθήκευση 201 συχνοτήτων, επίπεδα σημάτων ελέγχου ή επίπεδα DC συνιστωσών για την αυτοματοποίηση των μετρήσεων. Τέλος, οι συν-

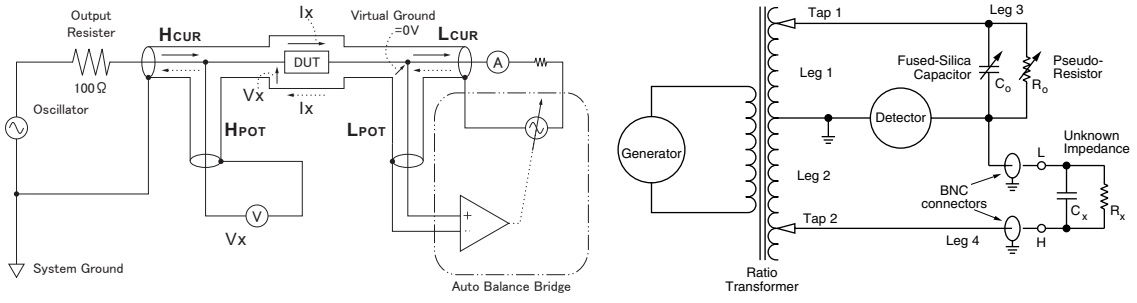
δέσεις GPIB/LAN/USB που παρέχονται βοηθούν στην παραμετροποίηση και αυτοματοποίηση των μετρήσεων.[8]

Η γέφυρα χωρητικών μετρήσεων AH2700A υψηλής ανάλυσης είναι ένα εξαιρετικά ακριβές και σταθερό όργανο που χρησιμοποιείται στην ακριβή μέτρηση της χωρητικότητας και των απωλειών σε ένα εύρος συχνοτήτων από 50Hz έως 20kHz, μέγιστης εναλλασσόμενης τάσης έως 15 Vrms και με τη δυνατότητα προσθήκης στο υπάρχον εναλλασσόμενο σήμα εξωτερικής DC συνιστώσας έως ±100V. Ο όρος "απώλειες" αναφέρεται στη συνιστώσα της σύνθετης αντίστασης η οποία είναι 90° εκτός φάσης σε σχέση με τη χωρητική συνιστώσα. Το AH2700A μπορεί να μετρήσει απώλειες ως αγωγιμότητα, συντελεστή διηλεκτρικών απωλειών, αντιστάσεις συνδεμένες σε σειρά ή παράλληλα ή ως διάνυσμα απωλειών (jpF).[7]

Η ακρίβεια και σταθερότητα του AH2700A απορρέει από τη χρήση ενός προσεχτικά σχεδιασμένου μετασχηματιστή συνδυασμένου με ένα εξαιρετικά σταθερό τυποποιημένο πυκνωτή τηγμένου πυριτίου ο οποίος περιέχεται σε ένα φούρνο ελεγχόμενης εσωτερικής θερμοκρασίας. Οι μετρήσεις γίνονται αυτόματα, εξαλείφοντας την περισσή χειροκίνητη εξισορρόπηση που χρειαζόταν παλαιότερα σε τέτοιου είδους μετρήσεις. Η γέφυρα μπορεί να λειτουργήσει είτε ως ανεξάρτητο όργανο μέτρησης από το ενσωματωμένο πάνελ ελέγχου, είτε απομακρυσμένα χρησιμοποιώντας τη σειριακή IEEE-1174 ή τη GPIB θύρα επικοινωνίας για αυτοματοποίηση των μετρήσεων.[7]

2.3.1 Λειτουργίες και τρόπος μέτρησης

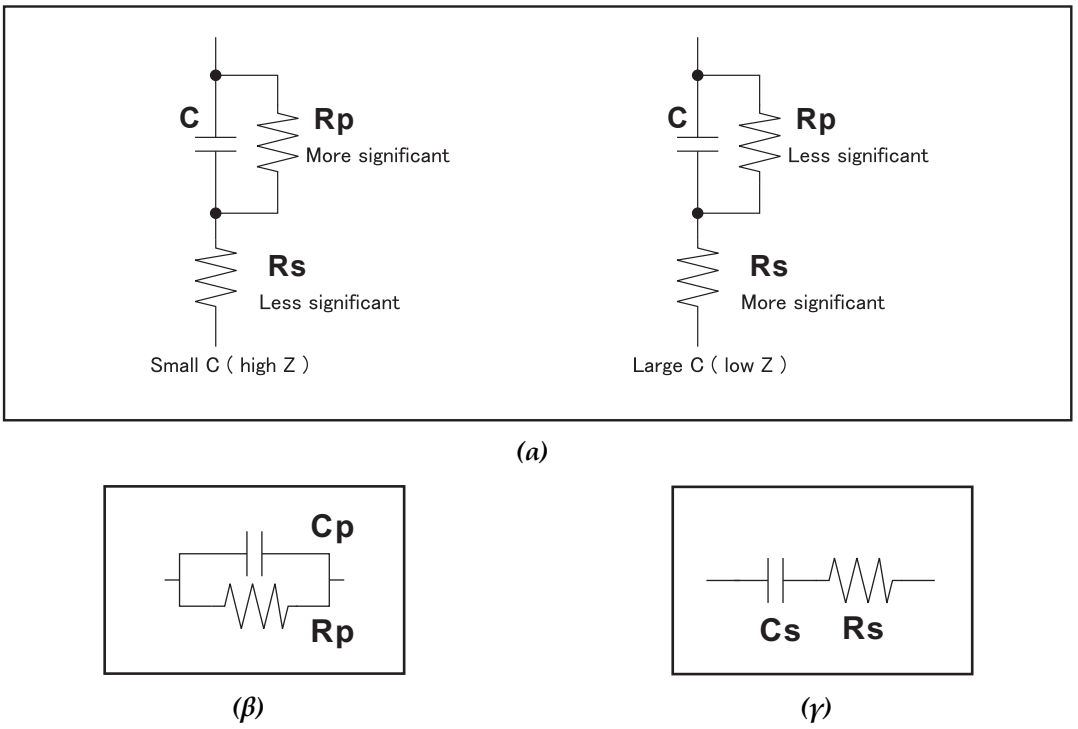
Όσον αφορά τον τρόπο μέτρησης, και τα δύο όργανα χρησιμοποιούν τεχνολογία κυκλώματος γέφυρας αυτόματης εξισορρόπησης (Σχήμα 2.8), με τη διαφορά ότι η γέφυρα του AH 2700 παρέχει καλύτερη ακρίβεια μέτρησης λόγω του σχεδιασμού της. Τα όργανα παρέχουν αρκετές συναρτήσεις για το χαρακτηρισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του υλικού, όπως συναρτήσεις εμπέδησης (Z), σύνθετης αγωγιμότητας (Y), επαγωγής (L), χωρητικότητας (C) και αντίστασης (R). Οι λειτουργίες όμως που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη μελέτη των MOFs υλικών είναι αυτές οι οποίες επιστρέφουν τη χωρητικότητα (C) και το συντελεστή διηλεκτρικών απωλειών (D).



Σχήμα 2.8: *(α) Συνδεσμολογία 4TP μαζί με γέφυρα αυτόματης εξισορρόπησης του Agilent E4980A[8], (β) Συνδεσμολογία γέφυρας του AH2700A.[7]*

Οι πραγματικοί πυκνωτές δεν είναι τέλειοι. Περιέχουν μηχανισμούς απωλειών που έχουν ως αποτέλεσμα η παράλληλη συνιστώσα αντιστάσεως της εμπέδησής τους να είναι μικρότερη από την άπειρη τιμή που αναμένεται από ένα ιδανικό πυκνωτή. Τα καλώδια και οι πλάκες των πυκνωτών (οι υπεραγωγοί εξαιρούνται) περιέχουν πάντοτε κάποια αν-

τίσταση, η οποία εμφανίζεται σε σειρά με την πραγματική χωρητικότητα. Το διηλεκτρικό υλικό στο οποίο υπάρχει το πεδίο ανάμεσα στις πλάκες του πυκνωτή, επίσης περιέχει έναν ή περισσότερους μηχανισμούς απωλειών που εμφανίζονται παράλληλα με την πραγματική τιμή του πυκνωτή. Ένα μοντέλο ενός πραγματικού πυκνωτή παρουσιάζεται όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9α το οποίο περιέχει τις αντιστάσεις τόσο το σειρά όσο και σε παράλληλα.[7]



***Σχήμα* 2.9:** *(α) Μοντέλα πυκνωτή με αντιστάσεις σε σειρά και παράλληλα[8], (β) Μοντέλο πυκνωτή με τις απώλειες να αντιπροσωπεύονται από μία ενιαία αντίσταση παράλληλης συνδεσμολογίας[8], (γ) Μοντέλο πυκνωτή με τις απώλειες να αντιπροσωπεύονται από μία ενιαία αντίσταση συνδεσμολογίας σειράς.[8]*

Ωστόσο, μια γέφυρα χωρητικών μετρήσεων δεν μπορεί να μετρήσει και τις δύο τιμές των αντιστάσεων με μία μόνο μέτρηση. Για κάθε μεμονωμένη μέτρηση, η γέφυρα μπορεί να υπολογίσει είτε την αντίσταση σειράς ή την παράλληλη αντίσταση αλλά όχι και τις δύο ταυτόχρονα. Ευτυχώς, είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν αυτές οι δύο αντιστάσεις ως μια ενιαία αντίσταση σειράς ή ως μία ενιαία παράλληλη αντίσταση. Αυτά τα ισοδύναμα κυκλώματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.9β και 2.9γ.[7]

Οι συναρτήσεις με τις οποίες οι γέφυρες επιλέχθηκαν να μετρήσουν είναι της μορφής μοντέλων παράλληλης χωρητικότητας και απωλειών. Αν επιθυμούσαμε τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται με τη μορφή σειράς, τότε η γέφυρα μετατρέπει τα δεδομένα από το μοντέλο παράλληλης συνδεσμολογίας χωρητικότητας (Cp) και αντίστασης (Rp), σε μοντέλο σειράς χωρητικότητας (Cs) και αντίσταση (Rs) χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$C_s = \left(1 + D^2\right) C_p \tag{2.1}$$

$$R_s = \frac{D^2 R_p}{1 + D^2} \tag{2.2}$$

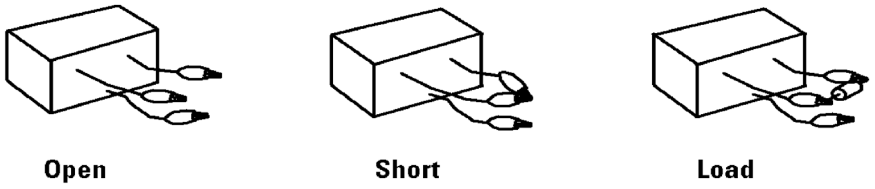
όπου ο συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών (D) δίνεται από τη σχέση:

$$D = \frac{1}{\omega C_p R_p} \tag{2.3}$$

και το ω (κυκλική συχνότητα) είναι 2π φορές η συχνότητα f λειτουργίας της γέφυρας. Ο συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών (D) έχει την ίδια τιμή για το μοντέλο σειράς ή της παράλληλης συνδεσμολογίας. [7]

Πέραν των λειτουργιών μέτρησης, τα όργανα διαθέτουν και λειτουργίες αντιστάθμισης-διόρθωσης της μετρούμενης τιμής (Σχήμα 2.10). Κάνοντας χρήση αυτών των λειτουργιών εξαλείφονται τα χαρακτηριστικά των καλωδίων σύνδεσης και οι μετρήσεις που λαμβάνονται είναι τα χαρακτηριστικά μόνο του υπό μελέτη υλικού. Οι λειτουργίες αυτές, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν μόνο στο Agilent E4980A, είναι οι εξής:

- Διόρθωση ανοιχτού κυκλώματος (Open Correction)
- Διόρθωση βραχυκυκλώματος (Short Correction)
- Διόρθωση με γνωστό φορτίο (Load Correction)
- Διόρθωση με γνωστά μήκη καλωδίων (στην προκειμένη περίπτωση τα καλώδια που χρησιμοποιήθηκαν είχαν συνολικό μήκος 2m)



Σχήμα 2.10: *Διόρθωση ανοιχτού κυκλώματος, βραχυκυκλώματος και με γνωστό φορτίο.* [8]

2.3.2 Αιτίες αρνητικών τιμών του συντελεστή διηλεκτρικών απωλειών D

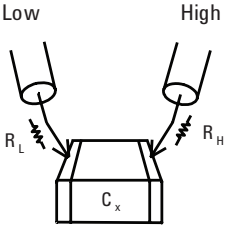
Κατά τη μέτρηση του συντελεστή διάχυσης D ενός πυκνωτή χαμηλών απωλειών, το όργανο μέτρησης σύνθετης αντίστασης ίσως κάποιες φορές εμφανίσει μία αρνητική τιμή του D παρά το γεγονός ότι ο πραγματικός συντελεστής διάχυσης ίσως είναι θετική τιμή. Μία αρνητική τιμή του D σε έναν πυκνωτή χαμηλών απωλειών θα σήμαινε ότι ο πυκνωτής αυτός πέραν της αποθήκευσης ενέργειας, θα είχε και τη δυνατότητα να παράγει ενέργεια, το οποίο γνωρίζεται ότι δεν είναι εφικτό για έναν τέτοιο πυκνωτή. Μια αρνητική τιμή μέτρησης D προκύπτει από ένα σφάλμα μέτρησης μιας μικρής συνιστώσας αντίσταση του μετρούμενου μεγέθους σύνθετης αντίστασης. Πέντε τυπικές αιτίες του φαινομένου της αρνητικής τιμής του D οι οποίες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη πριν από κάθε μέτρηση είναι:

- Αντιστάσεις μεταξύ επαφών
- Σφάλμα μέτρησης ακρίβειας οργάνου

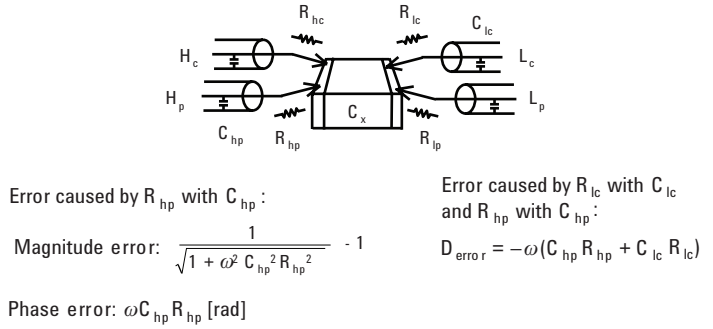
- Λάθος αντιστάθμιση βραχυκυκλώματος
- Λάθος διόρθωση μήκους καλωδίων
- Σύνθετα στοιχεία παραμένουσας εμπέδησης και τυχαίας αγωγιμότητας

Αντιστάσεις μεταξύ επαφών

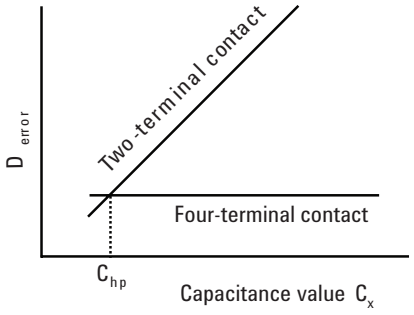
Η αντίσταση επαφής μεταξύ των ηλεκτροδίων του DUT και των ηλεκτροδίων επαφής της διάταξης δοκιμών δημιουργεί σφάλμα μέτρησης του D. Ενώ η αντίσταση επαφής της 2T (Σχήμα 2.19β) διάταξης δοκιμών προστίθεται απ' ευθείας στην μετρούμενη σύνθετη αντίσταση ως θετικό σφάλμα της τιμής του D, η αντίσταση επαφής στα ηλεκτρόδια Hp και Lc της διάταξης δοκιμών 4TP (Σχήμα 2.19γ) προκαλούν αρνητική τιμή του D (βλέπε Σχήμα 2.11). Όταν ένας πυκνωτής που έχει πολύ χαμηλό D μετριέται χρησιμοποιώντας μια διάταξη δοκιμών 4TP, αρνητική τιμή του D εμφανίζεται ανάλογα με το μέγεθος του σφάλματος μέτρησης του D λόγω της αντίστασης επαφής.[9]



(α) *Αντίσταση επαφών σε συνδεσμολογία δύο ακροδεκτών (2T)*



(β) *Αντίσταση επαφών σε συνδεσμολογία τεσσάρων ακροδεκτών (4T)*



If $R_H = R_L = R_{hp} = R_{lc}$ and $C_{hp} = C_{lc}$, D errors of two-terminal and four-terminal contacts become the same when $C_x = C_{hp}$.

This means that the two- terminal connection is a better choice when the DUT capacitance is smaller than cable capacitance (C_{hp} or C_{lc}).

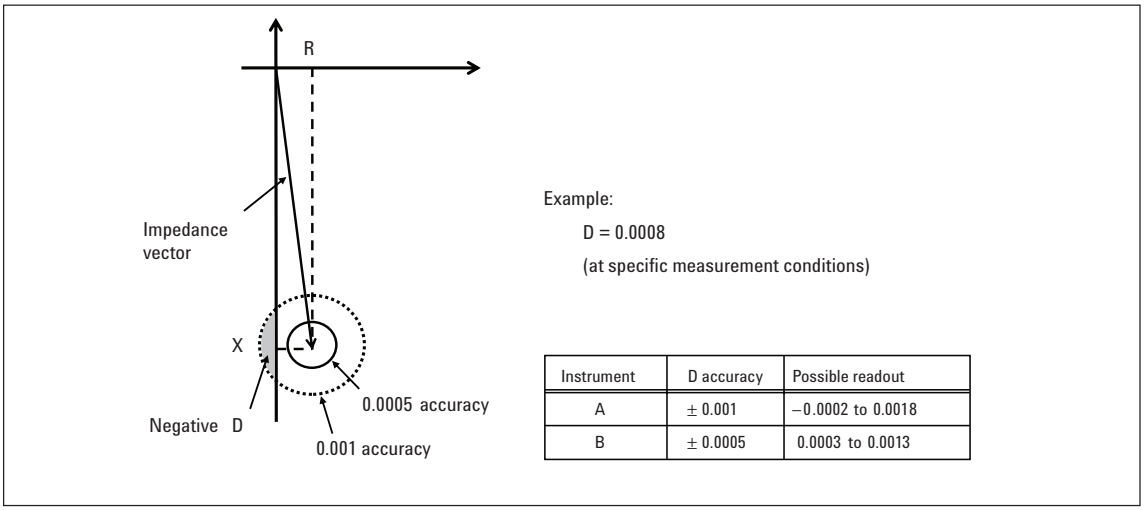
(γ) *Σφάλμα των δύο και τεσσάρων ακροδεκτών συνδεσμολογιών*

Σχήμα 2.11: *Αντιστάσεις μεταξύ των επαφών των ακροδεκτών και του υπό μελέτη υλικού.*[9]

Σφάλμα μέτρησης ακρίβειας οργάνου

Εάν ένα DUT έχει χαμηλή τιμή D σε σχέση με την ακρίβεια μέτρησης D_{inst} (επιτρεπόμενο σφάλμα μέτρησης D) του οργάνου, ο μετρούμενος συντελεστής διάχυσης μπορεί να πάρει μία αρνητική τιμή. Το Σχήμα 2.12 δείχνει πως η ακρίβεια της μέτρησης του D έχει επίπτωση στη μέτρηση και το όργανο επιστρέφει αρνητική τιμή του D. Για παράδειγμα, όταν η ακρίβεια της μέτρησης D_{inst} (ενός οργάνου A) είναι ±0.001 για έναν πυκνωτή χαμηλών απωλειών που έχει ένα συντελεστή διάχυσης 0.0008, το σφάλμα μέτρησης

της σύνθετης αντίστασης αντιπροσωπεύεται από ένα διακεκομμένο κύκλο στο διανυσματικό επίπεδο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.12. Η σκιασμένη περιοχή του διακεκομμένου κύκλου εμφανίζεται στην αριστερή πλευρά του άξονα της επαγωγικής αντίστασης (άξονας X). Αυτή η σκιασμένη περιοχή αντιπροσωπεύει την αρνητική περιοχή του D στην οποία η συνιστώσα της αντίστασης της μετρούμενης σύνθετης αντίστασης είναι αρνητική τιμή. Το επιτρεπτό εύρος τιμών D είναι από -0.0002 έως 0.0018. Σε αυτή την περίπτωση, υπάρχει πιθανότητα να εμφανιστεί μια αρνητική τιμή D. Εάν η ακρίβεια της μέτρησης D_{inst} (ενός οργάνου B) είναι ±0.0005, το μετρούμενο διάνυσμα της σύνθετης αντίστασης βρίσκεται εντός του συνεχόμενου κύκλου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.12. Η αρνητική τιμή D δεν εμφανίζεται επειδή το επιτρεπόμενο εύρος τιμών είναι από 0.0003 έως 0.0013. Κατά συνέπεια, για την αποφυγή εμφάνισης αρνητικών τιμών D σε μετρήσεις με χαμηλό συντελεστή διηλεκτρικών απωλειών, χρειάζεται να χρησιμοποιείται όργανο μέτρησης της σύνθετης αντίστασης με την καλύτερη δυνατή ακρίβεια.[9]



Instrument	D accuracy	Possible readout
A	± 0.001	−0.0002 to 0.0018
B	± 0.0005	0.0003 to 0.0013

Σχήμα 2.12: *Αρνητική τιμή μέτρησης συντελεστή διηλεκτρικών απωλειών D, λόγω της ανακρίβειας του οργάνου μέτρησης.*[9]

Λάθος αντιστάθμιση βραχυκυκλώματος

Όταν εφαρμόζεται αντιστάθμιση βραχυκύκλωσης βασισμένη σε λανθασμένη τιμή μέτρησης βραχυκυκλώματος ίσως παρουσιαστεί, αρνητική τιμή του D. Κυριότερες αιτίες μιας λανθασμένης μέτρησης βραχυκυκλώματος είναι η αντίσταση επαφής στα ηλεκτρόδια της διάταξης δοκιμών και η παραμένουσα αντίσταση της μπάρας βραχυκύκλωσης. Οι τιμές της ωμικής (Rs) και επαγωγικής (Xs) αντίστασης που λαμβάνονται από την μέτρηση βραχυκύκλωσης, αποθηκεύονται στο όργανο και αφαιρούνται από τη μετρούμενη σύνθετη αντίσταση του DUT εφαρμόζοντας την αντιστάθμιση βραχυκύκλωσης. Αν η τιμή της Rs είναι μεγαλύτερη από την πραγματική συνιστώσα (Rxm) της σύνθετης αντίστασης του DUT, η διορθωμένη αντίσταση (Rxm – Rs) παίρνει αρνητική τιμή, και ως αποτέλεσμα, παρουσιάζεται αρνητική τιμή του D. Για να αποφευχθεί αυτό το πρόβλημα, πρέπει να καθαριστούν καλά τα ηλεκτρόδια της διάταξης δοκιμών για να ελαχιστοποιηθεί η αντίσταση επαφής και να χρησιμοποιηθεί μπάρα βραχυκύκλωσης με την χαμηλότερη δυνατή υπολειπόμενη αντίσταση.[9]

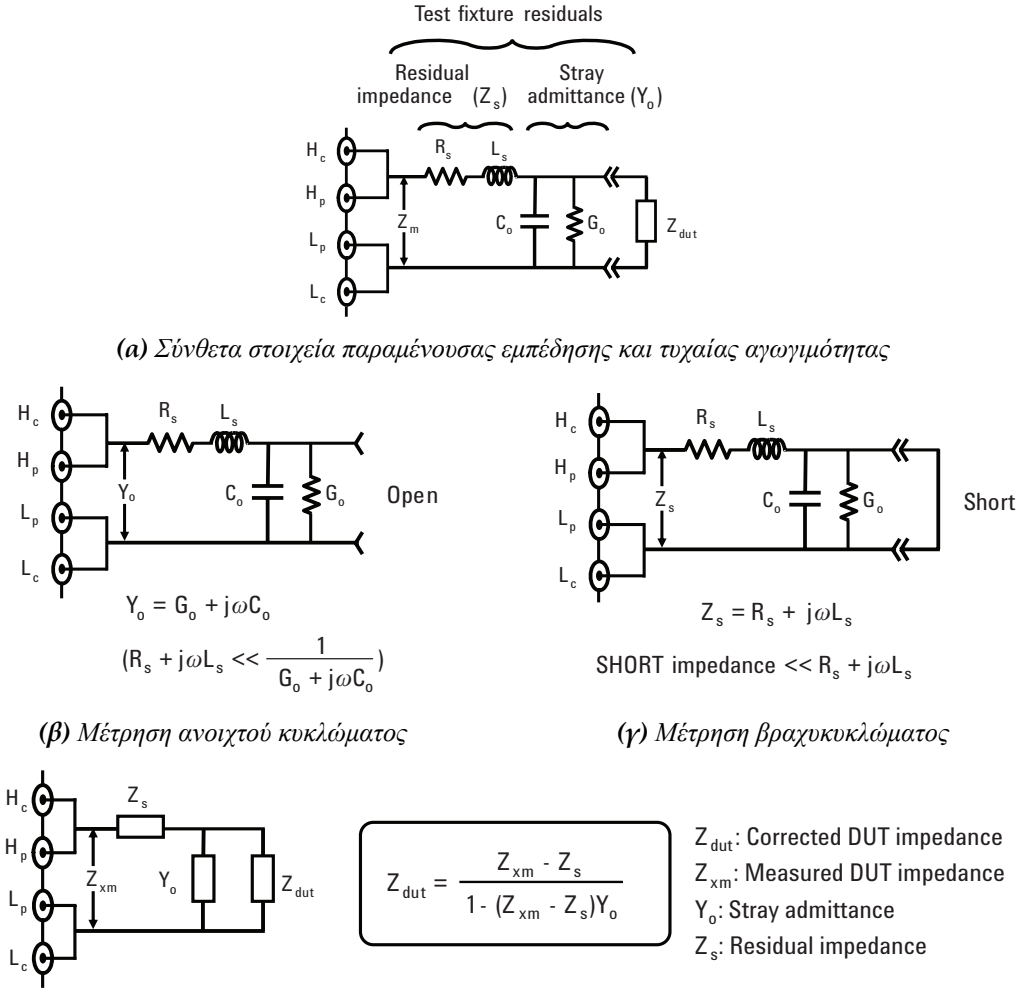
Λάθος διόρθωση μήκους καλωδίων

Όταν η διόρθωση του μήκους καλωδίων δεν εκτελείται σωστά για τα καλώδια που χρησιμοποιήθηκαν, μια αρνητική τιμή D μπορεί να εμφανιστεί σε υψηλές συχνότητες επειδή

προκαλείται από τα καλώδια ένα σφάλμα μέτρησης γωνίας φάσης. Το σφάλμα αυξάνει σε αναλογία με το τετράγωνο της συχνότητας μέτρησης. Μετά την εκτέλεση της διόρθωσης για το μήκος καλωδίων, ένα μικρό σφάλμα φάσης μπορεί να παραμείνει και να προκαλέσει μια αρνητική τιμή D επειδή τα χαρακτηριστικά των καλωδίων είναι ελαφρώς διαφορετικά από τα ίδια τα καλώδια. Η αντιστάθμιση ανοιχτού κυκλώματος/βραχυκυκλώματος/γνωστού φορτίου, μπορεί να ελαχιστοποιήσει το σφάλμα μέτρησης που οφείλεται στις διαφορές μεταξύ των καλωδίων.[9]

Σύνθετα στοιχεία παραμένουσας εμπέδησης και τυχαίας αγωγιμότητας

Χρησιμοποιώντας ένα μακρύ καλώδιο, ένα σαρωτή στοιχείων, ή μία διάταξη χειρισμού στοιχείων έχουν την τάση να προκαλούν μια αρνητική ένδειξη του D, λόγω των σύνθετων παραμενόντων στοιχείων. Όταν υπάρχει σύνθετη παραμένουσα εμπέδηση και τυχαία χωρητικότητα στο κύκλωμα σύνδεσης μεταξύ του DUT και του επιπέδου βαθμονόμησης του οργάνου μέτρησης της σύνθετης αντίστασης, τα χαρακτηριστικά του κυκλώματος σύνδεσης δεν ταιριάζουν με το μοντέλο ανοιχτού κυκλώματος/βραχυκυκλώματος (βλέπε Σχήμα 2.13).[9]



(α) *Σύνθετα στοιχεία παραμένουσας εμπέδησης και τυχαίας αγωγιμότητας*

(β) *Μέτρηση ανοιχτού κυκλώματος*

(γ) *Μέτρηση βραχυκυκλώματος*

(δ) *Συνάρτηση διόρθωσης ανοιχτού κυκλώματος/βραχυκυκλώματος*

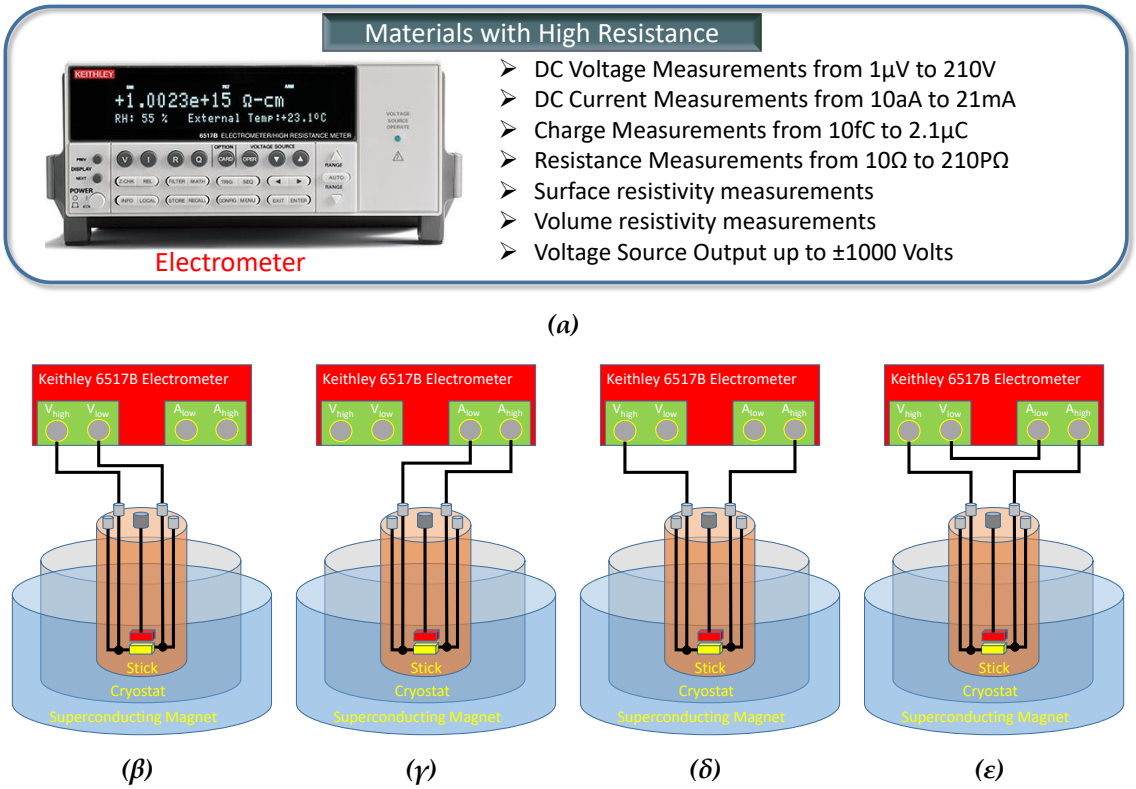
Σχήμα 2.13: *Αντιστάθμιση ανοιχτού κυκλώματος/βραχυκυκλώματος.*[9]

Εφόσον η αντιστάθμιση αυτού του είδους δεν μπορεί να απομακρύνει αποτελεσμα-

τικά το σφάλμα μέτρησης λόγω της παραμένουσας εμπέδησης και της τυχαίας χωρητικότητας, ένα σφάλμα μέτρησης προκαλείται το οποίο εμφανίζεται ως αρνητική ένδειξη D. Μία αποτελεσματική μέθοδος για την εξάλειψη των εσφαλμένων μετρήσεων που προκαλούνται από τις σύνθετες παραμένουσες εμπεδήσεις και τις τυχαίες χωρητικότητες, είναι η επιπλέον χρήση της αντιστάθμισης με γνωστό φορτίο, πέραν της αντιστάθμισης ανοιχτού κυκλώματος/βραχυκυκλώματος.[9]

2.4 DC ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

Στο συνεχές ηλεκτρικό χαρακτηρισμό υπολογίζονται τα I-V χαρακτηριστικά του υλικού. Σε αυτή τη φάση, τα όργανα που χρησιμοποιούνται είναι δύο κατηγοριών, ανάλογα με το μέγεθος της μετρούμενης αντίστασης. Για μεγάλες αντιστάσεις της τάξεως των ΜΩ έως ΡΩ χρησιμοποιείται το Keithley 6517B (Σχήμα 2.14α), το οποίο είναι ταυτόχρονα πηγή τάσης αλλά και μετρητικό, ενώ για χαμηλές αντιστάσεις χρησιμοποιείται ο συνδυασμός μίας πηγή ρεύματος Keithley 6221 μαζί με ένα νανοβολτόμετρο Keithley 2182A (βλέπε Σχήμα 2.15).

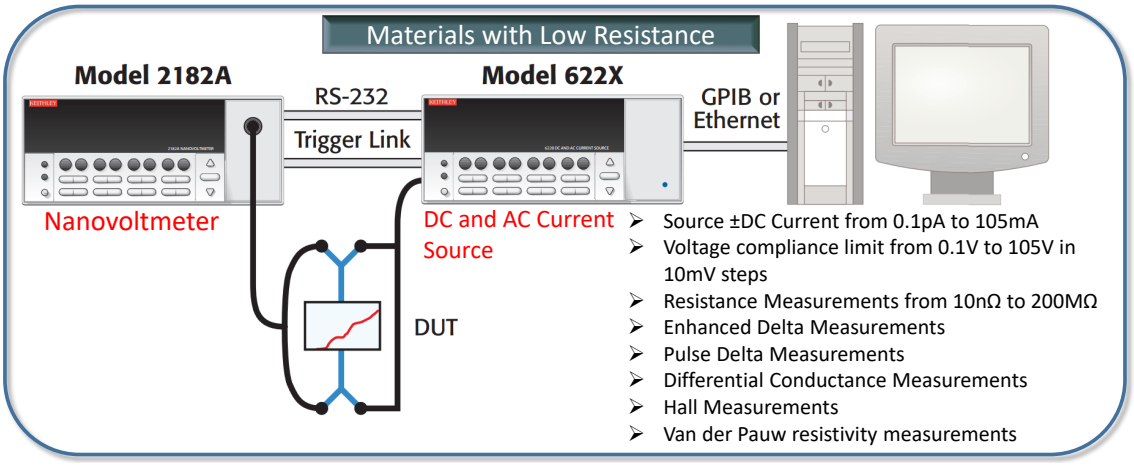


Σχήμα 2.14: *(α) Ηλεκτρόμετρο Keithley 6517 μαζί με τα χαρακτηριστικά του, (β) Χρήση του ηλεκτρόμετρου ως ανεξάρτητη πηγή, (γ) Χρήση του ηλεκτρόμετρου ως ανεξάρτητο μετρητικό όργανο στοιχείων, (δ) Χρήση του ηλεκτρόμετρου ταυτόχρονα ως πηγή τάσης και μετρητικό όργανο με ενεργοποιημένη την επιλογή βραχυκύκλωσης (Meter Connect ON) των χαμηλών σημάτων, (ε) Χρήση του ηλεκτρόμετρου ταυτόχρονα ως πηγή τάσης και μετρητικό όργανο βραχυκυκλώνοντας τα χαμηλά σήματα εξωτερικά συνδεδεμένα και απενεργοποιώντας την εσωτερική επιλογή (Meter Connect OFF).*

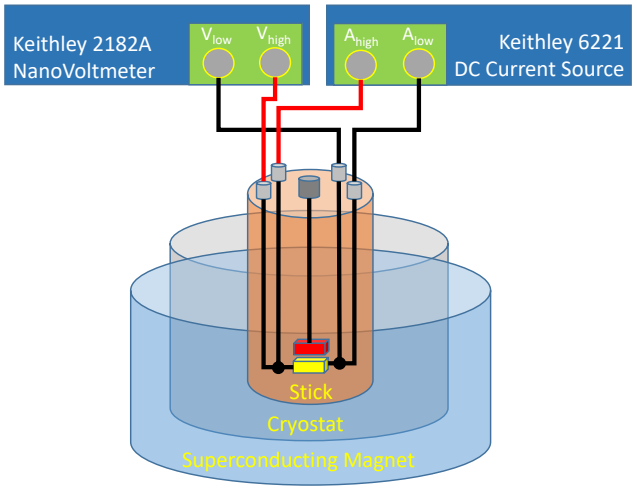
Ο μετρητής μεγάλων αντιστάσεων ή ηλεκτρόμετρο Keithley 6517B παρέχει αξιόπιστες μετρήσεις εντάσεως του ρεύματος σε επίπεδα έως 10aA ($10x10^{-18}A$), επίπεδα φορτίου έως

1fC ενώ η μέγιστη επιτρεπτή μέτρηση αντίστασης είναι στα $10^{18}\Omega$. Ακόμα, το μέγιστο εύρος τάσης που είναι ικανό να μετρήσει ο 6517B είναι έως 200V με τη σύνθετη αντίσταση εισόδου να υπερβαίνει τα 200TΩ. Μια πρόσθετη δυνατότητα του 6517B είναι η ενσωματωμένη πηγή τάσης που παρέχει έως τα ±1000V στο 1mA. Πιο συγκεντρωτικά, τα χαρακτηριστικά του 6517B παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.14 καθώς και οι τρόποι σύνδεσης του οργάνου με τη διάταξη του δειγματοφορέα.[19]

Το μοντέλο πηγής ρεύματος συνεχούς/εναλλασσομένου Keithley 6221 (Σχήμα 2.15α) συνδυάζει ευκολία χρήσης, εξαιρετικά χαμηλό θόρυβο ρεύματος, παρέχοντας επίπεδα συνεχούς ρεύματος της πηγής από 0.1pA έως 105mA. Η παροχή χαμηλού ρεύματος είναι κρίσιμος παράγοντας σε εφαρμογές με ελεγχόμενα περιβάλλοντα δοκιμών είτε πρόκειται για έρευνα και ανάπτυξη είτε για παραγωγή, ειδικά σε βιομηχανίες ημιαγώγιμων ή υπεραγώγιμων υλικών και νανοτεχνολογίας. Η παρεχόμενη δυνατότητα ελέγχου για ακριβή παροχή υψηλής ισχύος συνεχούς κάνει το 6221 ιδανικό για εφαρμογές όπως μετρήσεις φαινομένων Hall, μετρήσεις αντιστάσεων με τη μέθοδο Δέλτα, παλμικές μετρήσεις, μετρήσεις διαφορικών αγωγιμοτήτων και μετρήσεις αντίστασης με τη μέθοδο Van der Pauw.[20]



(α)



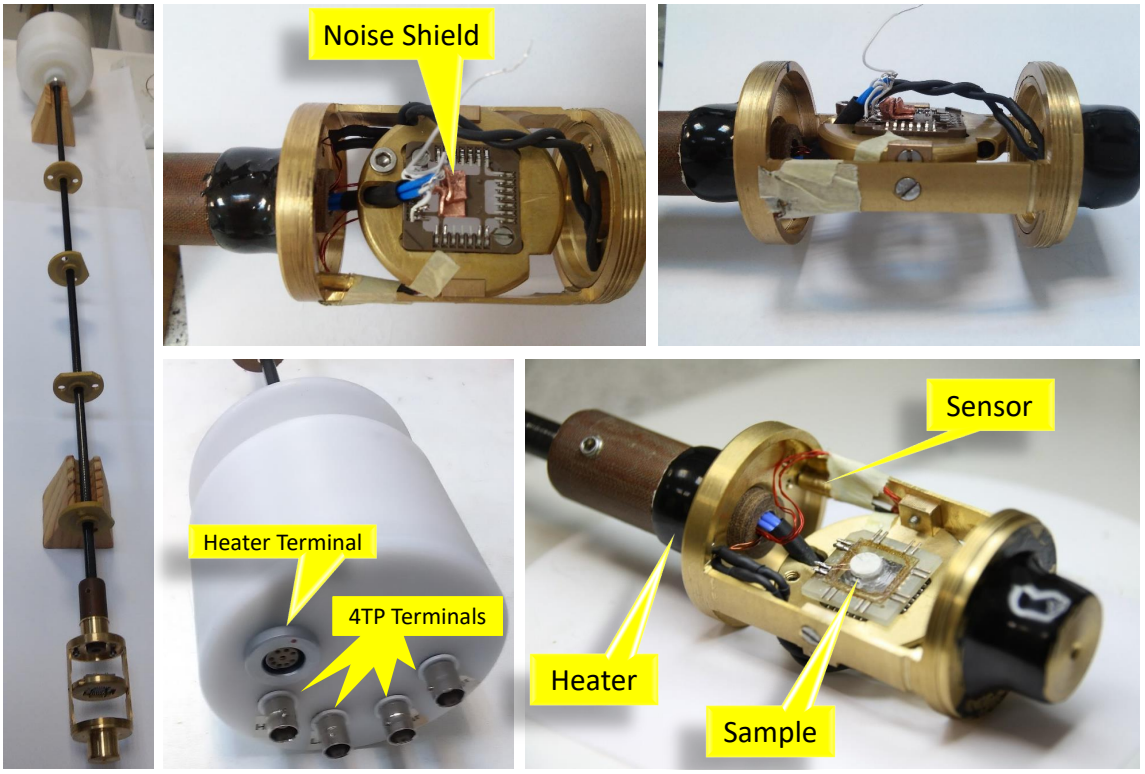
(β)

Σχήμα 2.15: *(α) Χρήση Keithley 6221 μαζί με Keithley 2182A για τη μελέτη υλικών με χαμηλές αντιστάσεις και χαρακτηριστικά αυτών, (β) Σύνδεση των οργάνων με το δειγματοφορέα.*

Το νανοβολτόμετρο Keithley 2182A (Σχήμα 2.15α) δύο καναλιών μετρήσεων είναι ένα μετρητικό όργανο βελτιστοποιημένο για σταθερές, χαμηλού θορύβου μετρήσεις τάσεως και για χαρακτηρισμό υλικών χαμηλής αντιστάσεως αξιόπιστα και επαναλαμβανόμενα. Τα επίπεδα μέτρησης του 2182A είναι από 1nV έως 120V στο πρώτο κανάλι και από 10nV έως 12V στο δεύτερο κανάλι. Καθώς είναι ένα ισχυρό ψηφιακό βολτόμετρο, παρέχει υψηλές ταχύτητες μέτρησης και σημαντικά καλύτερη επίδοση από άποψη θορύβου σε σύγκριση με άλλες εναλλακτικές μεθόδους μέτρησης. Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό του νανοβολτόμετρου, είναι ότι μπορεί να συνδεθεί με σειριακή επικοινωνία RS-232 και ένα trigger καλώδιο με το 6221, το οποίο παρέχει τη δυνατότητα στο χρήστη να το προγραμματίζει και να το ελέγχει μόνο από το 6221 μέσω θύρας GPIB αλλά και να χρησιμοποιεί τις έτοιμες διαθέσιμες συναρτήσεις υπολογισμών (όπως συνάρτηση Δέλτα, παλμικές συναρτήσεις, υπολογισμοί διαφορικών αγωγιμοτήτων) που παρέχονται από την εταιρεία όταν συνεργάζονται τα όργανα με αυτόν τον τρόπο.[21]

2.5 Δειγματοφορέας μαγνητο-διηλεκτρικών μετρήσεων

Ο δειγματοφορέας είναι μία διάταξη η οποία προϋπήρχε στο χώρο του εργαστηρίου με σκοπό τη συγκράτηση του δείγματος μέσα στο χώρο του κρυοστάτη. Αποτελείται από το κάλυμμα σφράγισης μαζί με τους ακροδέκτες, τον κορμό και τη μεταλλική κατασκευή συγκράτησης του δείγματος (βλέπε Σχήμα 2.16).



Σχήμα 2.16: *Δειγματοφορέας μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών*

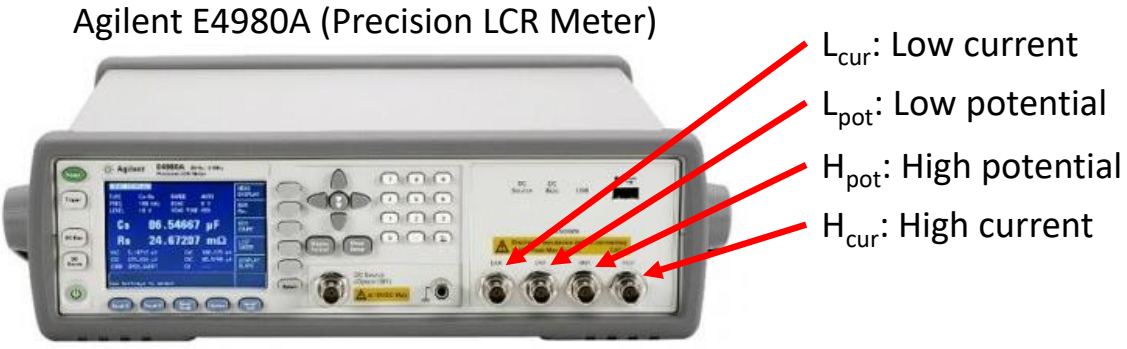
Το κάλυμμα στο πάνω μέρος του δειγματοφορέα είναι κατασκευασμένο από Teflon και αποτελεί τη βάση στήριξης του δειγματοφορέα με τον κρυοστάτη. Ταυτόχρονα σφραγίζει αεροστεγώς και το χώρο μέσα στον κρυοστάτη όπου βρίσκεται το υπό μελέτη υλικό.

Πάνω στο κάλυμμα βρίσκονται και οι ακροδέκτες των ηλεκτρικών συνδέσεων. Ο κορμός είναι φτιαγμένος έτσι ώστε το υπό μελέτη υλικό να βρίσκεται στη θέση όπου υπάρχει το μεγαλύτερο ομοιογενές μαγνητικό πεδίο (είναι περίπου στο κατακόρυφο κέντρο του υπεραγώγιμου μαγνήτη). Η ταυτοποίηση του βέλτιστου ομοιογενούς μαγνητικού πεδίου γίνεται με έναν αισθητήρα Hall. Τέλος, η μεταλλική κατασκευή αποτελεί τη βάση στήριξης του δείγματος. Στη βάση αυτή έχει τοποθετηθεί ένα θερμαντικό στοιχείο από μαγγάνιο, ενώ ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται από έναν αισθητήρα μέτρησης θερμοκρασίας που βρίσκεται δίπλα στο δείγμα.

Στο στάδιο των δοκιμών παρατηρήθηκαν διάφορα προβλήματα στη λειτουργία του συνολικού συστήματος που οφείλονταν στα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του δειγματοφορέα, τα οποία αντιμετωπίστηκαν όπως περιγράφεται στις παρακάτω υποενότητες.

2.5.1 Συνδεσμολογία δειγματοφορέα

Βασικό μέρος κατά το στάδιο της κατασκευής του δειγματοφορέα ήταν η επιλογή της διαμόρφωσης των καλωδίων σύνδεσης του υλικού με τα όργανα μέτρησης. Η επιλογή αυτή βασίστηκε στις διαμορφώσεις που προτείνονταν από την εταιρεία Agilent για τα όργανά της. Ένα όργανο με γέφυρα αυτόματης εξισορρόπησης όπως είναι το Agilent E4980A είναι γενικά εξοπλισμένο με τέσσερις BNC υποδοχές, Hcur, Hpot, Lpot και Lcur, ως τερματικά μέτρησης (βλέπε Σχήμα 2.17). Αυτά τα τερματικά συνήθως ονομάζονται "UNKNOWN (Άγνωστα)" τερματικά. Υπάρχουν αρκετές διαμορφώσεις σύνδεσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διασύνδεση ενός DUT με αυτά τα τερματικά. Επειδή κάθε μέθοδος έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά της, η πιο κατάλληλη μέθοδος θα πρέπει να επιλέγεται με βάση τη σύνθετη αντίσταση του υπό μελέτη υλικού και την απαιτούμενη ακρίβεια μέτρησης. Η διαμόρφωση που επιλέχθηκε και η οποία δίνει την καλύτερη ακρίβεια μέτρησης αλλά και το μεγαλύτερο εύρος σύνθετης αντίστασης, είναι η διαμόρφωση των τεσσάρων τερματικών ζευγών (4TP).[9]



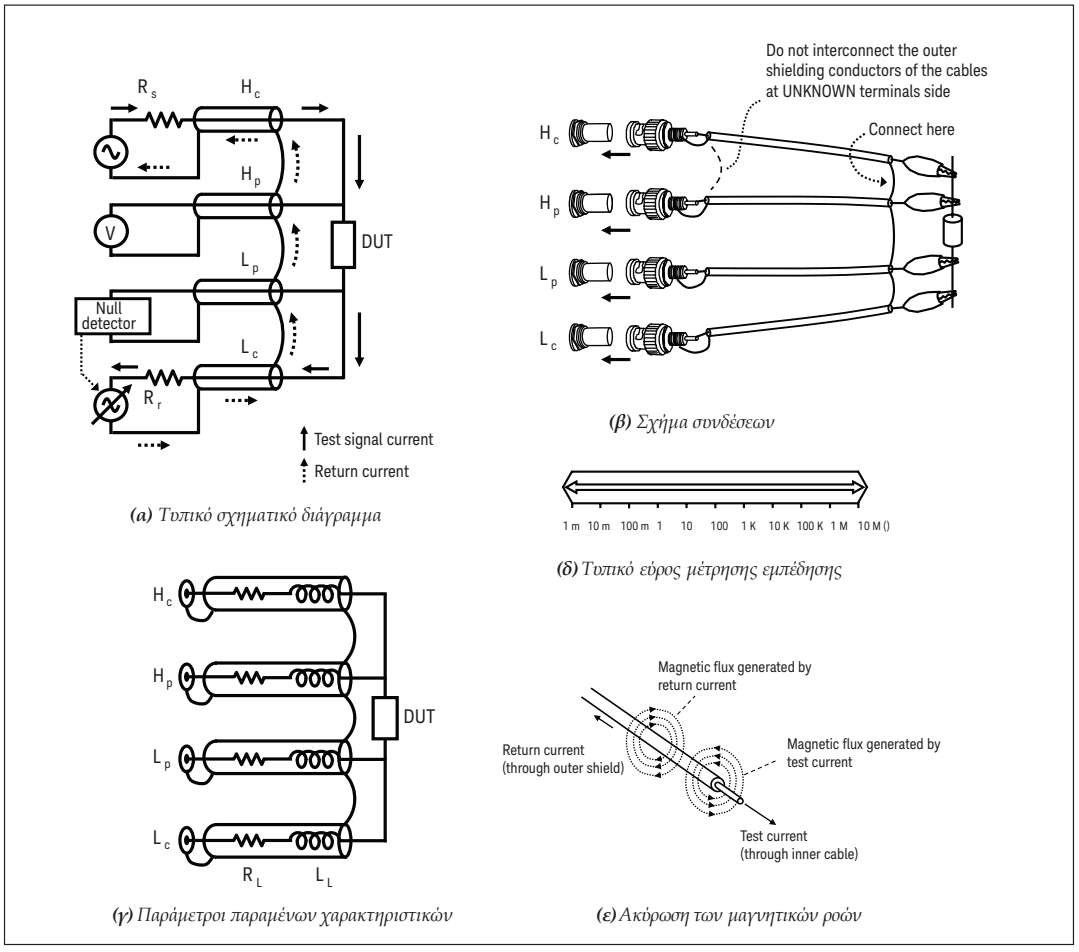
Σχήμα 2.17: *Τερματικά μέτρησης του Agilent E4980A με γέφυρα αυτόματης εξισορρόπησης.*[9]

Η διαμόρφωση των τεσσάρων τερματικών ζευγών (4TP configuration) επιλύει την επίδραση της αμοιβαίας σύζευξης μεταξύ των αγωγών εφαρμόζοντας τις παρακάτω τεχνικές είτε σε συνδυασμό είτε ανεξάρτητα:

1. Οι εξωτερικοί προστατευτικοί αγωγοί λειτουργούν ως το κανάλι επιστροφής για το ρεύμα του σήματος ελέγχου (δεν είναι γειωμένοι). Τα μαγνητικά πεδία που παράγονται από την εσωτερική και εξωτερική ροή ρεύματος αλληλοεξουδετερώνονται λόγω της αντίθετης φοράς και της ίσης εντάσεως του ρεύματος. Επειδή υπάρχει ένα

μικρό επαγωγικό μαγνητικό πεδίο, οι αγωγοί ελέγχου δεν συνεισφέρουν σε επιπρόσθετο σφάλμα από την αμοιβαία ή αυτό-επαγωγή μεταξύ των αγωγών (Σχήμα 2.18ε).[9]

2. Ένα διανυσματικό βολτόμετρο (είναι ένα βολτόμετρο δύο καναλιών με υψηλή συχνότητα δειγματοληψίας, όπου μετρά ταυτόχρονα τη φάση και την τάση των δύο σημάτων εισόδου ίδιας συχνότητας) μετράει την διαφορική τάση μεταξύ του εσωτερικού και εξωτερικού αγωγού. Η μέθοδος διαφορικής μέτρησης μπορεί να ελαχιστοποιήσει την επίδραση της αμοιβαίας επαγωγής (Σχήμα 2.18α).[9]



(α) Τυπικό σχηματικό διάγραμμα

(β) Σχήμα συνδέσεων

(δ) Τυπικό εύρος μέτρησης εμπέδησης

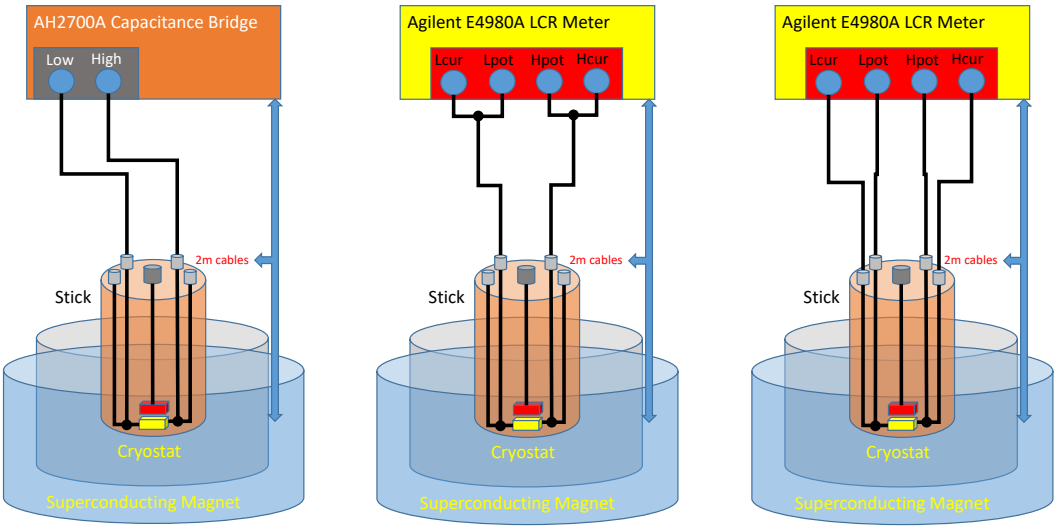
(γ) Παράμετροι παραμένων χαρακτηριστικών

(ε) Ακύρωση των μαγνητικών ροών

Σχήμα 2.18: *Διαμόρφωση τεσσάρων τερματικών ζευγών (4TP configuration).*[9]

Έτσι, κάνοντας χρήση της διαμόρφωση των τεσσάρων τερματικών ζευγών το πρόβλημα της αμοιβαίας σύζευξης εξαλείφεται. Το μεγάλο πλεονέκτημα όμως αυτής της διαμόρφωσης 4TP είναι ότι μπορεί να βελτιώσει το εύρος μέτρησης της σύνθετης αντίστασης σε κάτω του 1mΩ, σε σχέση με άλλες διαμορφώσεις. Το εύρος μέτρησης που μπορεί να επιτευχθεί από αυτήν τη διαμόρφωση εξαρτάται όμως και από το πόσο καλά η διαμόρφωση 4TP διατηρείται αυστηρά μέχρι το σημείο σύνδεσης με το DUT.[9]

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα αυτής της διαμόρφωσης πέραν του μεγάλου εύρους μέτρησης σύνθετης αντίστασης, είναι ότι με τον τρόπο που είναι σχεδιασμένη μπορεί να μετατραπεί και ως διαμόρφωση δύο τερματικών, μιας και αρκετά από τα υπόλοιπα όργανα χαρακτηρισμού που χρησιμοποιούνται εκμεταλλεύονται διαμόρφωση δύο τερματικών για μέτρηση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.19.

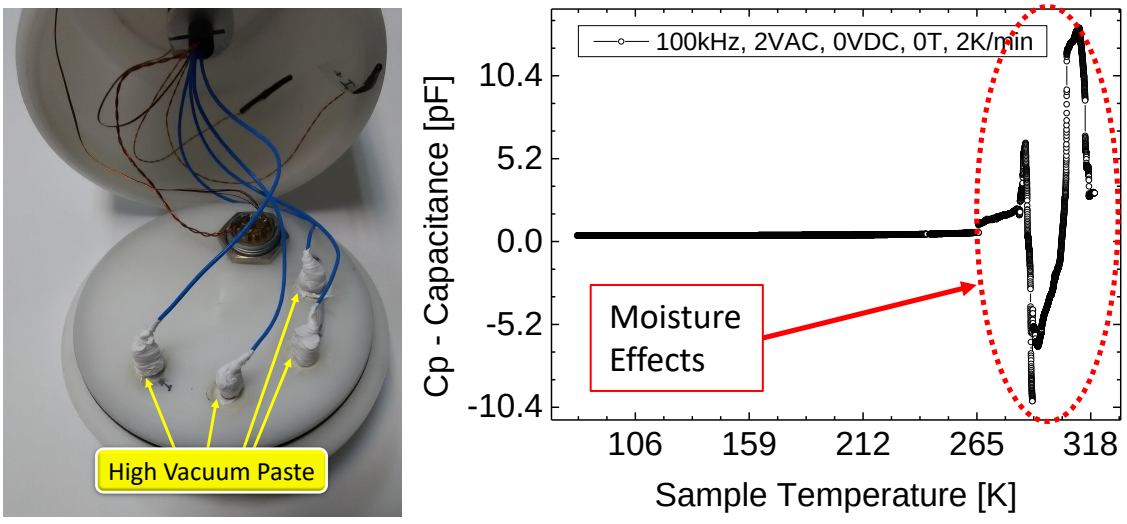


(α) 2T Configuration *(β) 2T Configuration* *(γ) 4TP Configuration*

Σχήμα 2.19: *Συνδεσμολογίες δύο και τεσσάρων ακροδεκτών σύνδεσης των AH2700A και Agilent E4980A με το μετρούμενο δείγμα.*

2.5.2 Μόνωση δειγματοφορέα από τα μόρια του αέρα (υγρασία)

Λόγω των πολύ χαμηλών σημάτων μέτρησης, η ποιότητα των μετρήσεων παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ανάλυση των δεδομένων. Ένα βασικό πρόβλημα που παρουσιάστηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν η παρουσία υγρασίας σε μέρη του δειγματοφορέα, η οποία κατέληγε πάνω στο υπό μελέτη υλικό. Μόλις το δείγμα δεχόταν την υγρασία αυτή, επηρεαζόταν σημαντικά η τελική μέτρηση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.20β, εμφανίζοντας φαινόμενα που δεν υπάρχουν.



(α) *(β)*

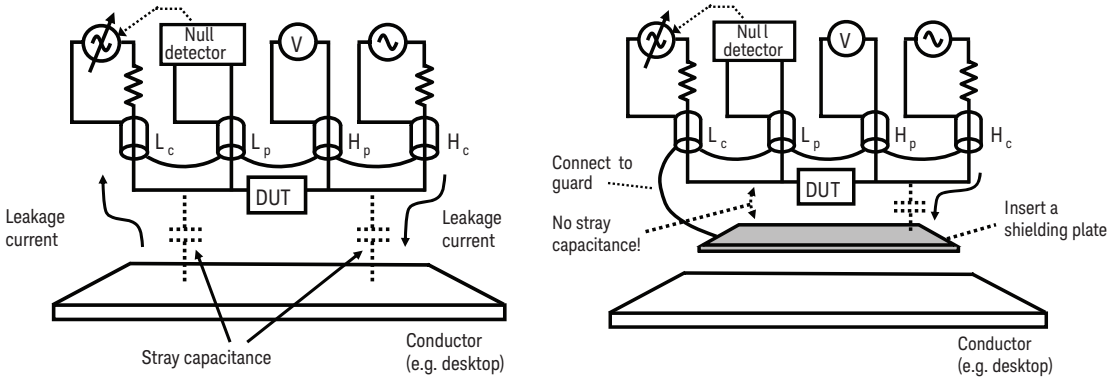
Σχήμα 2.20: *(α) Μόνωση των τερματικών επαφών με πάστα υψηλού κενού Torr Seal, (β) Επίδραση της υγρασίας στη μέτρηση της χωρητικότητας.*

Ο εντοπισμός αυτού του προβλήματος ήταν σχετικά δύσκολος, διότι η υγρασία δεν

εμφανιζόταν άμεσα αλλά μετά από αρκετά πειράματα. Η πηγή της προέλευσης της υγρασίας ήταν οι τερματικοί διακόπτες. Λόγω του κενού που δημιουργείται από την αντλία εξόδου για να δημιουργηθεί ροή κρυογενικού ρευστού στο σύστημα, διοχετεύονταν αέρας μέσα στον κρυοστάτη από τους τερματικούς διακόπτες. Με την πάροδο του χρόνου ο αέρας αυτός στις υψηλές θερμοκρασίες (από 250K έως 324K) κατέληγε να υγροποιείται και εντέλει η υγρασία αυτή να κάλυπτε και το ίδιο το δείγμα με καταστροφικές συνέπειες στο δείγμα λόγω ευαισθησίας του στο οξυγόνο αλλά και στην ίδια τη μέτρηση. Αυτό το πρόβλημα αντιμετωπίστηκε, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.20α, εφαρμόζοντας στη βάση των τερματικών επαφών αλοιφή υψηλού κενού και μονώνοντας με αυτόν τον τρόπο το χώρο του κρυοστάτη από τα μόρια του αέρα.

2.5.3 Τεχνική μείωσης ηλεκτρονικού θορύβου

Όταν το DUT είναι τοποθετημένο κοντά σε έναν αγωγό (για παράδειγμα, μια μεταλλική επιφάνεια εργασίας) και εφαρμόζεται ένα σήμα μέτρησης στο DUT, θα εμφανιστεί διαφορά δυναμικού μεταξύ του DUT και του αγωγού. Αυτό δημιουργεί τυχαίες χωρητικότητες και επιτρέπει στο σήμα μέτρησης να διαρρεύσει προς τον αγωγό όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.21α. Μη μονωμένα τμήματα του αγωγού ελέγχου μπορεί επίσης να προκαλέσουν τυχαίες χωρητικότητες μεταξύ αυτού και μιας αγώγιμης επιφάνειας. Η διαρροή του σήματος λόγω των τυχαίων χωρητικοτήτων στην πλευρά της υψηλής τάσης του DUT θα παρακάμψει το DUT και θα διαρρέει μέσω του αγωγού και των τυχαίων χωρητικοτήτων στην πλευρά της χαμηλής τάσης. Το αμπερόμετρο (I-V μετατροπέας) από την πλευρά Lc μετράει το άθροισμα του ρεύματος DUT και το πρόσθετο ρεύμα διαρροής που προκαλείται από τις τυχαίες χωρητικότητες. Έτσι, το φαινόμενο των τυχαίων χωρητικοτήτων προκαλεί σφάλμα μέτρησης. Οι τυχαίες χωρητικότητες προκαλούν μεγαλύτερο σφάλμα μέτρησης για DUT μεγαλύτερης σύνθετης αντίστασης και σε υψηλότερες συχνότητες μέτρησης.[9]



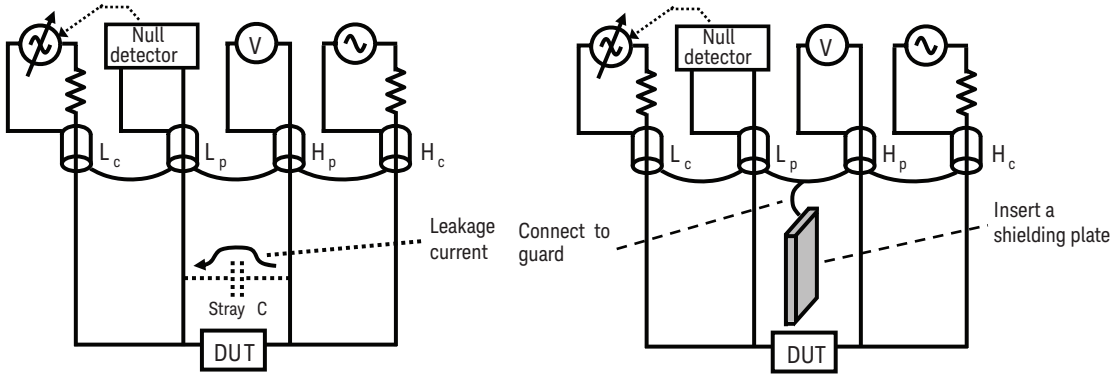
(α) ***(β)***

Σχήμα 2.21: *(α) Ηλεκτρονικός θόρυβος, τυχαίες χωρητικότητες και ρεύματα διαρροής[9], (β) Προστατευτική πλάκα αντιμετώπισης ηλεκτρονικού θορύβου.[9]*

Τοποθετώντας μια προστατευτική πλάκα μεταξύ του DUT και του αγωγού, και συνδέοντας το με το όργανο όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.21β, η διαρροή του ρεύματος λόγω των τυχαίων χωρητικοτήτων μπορεί να αποτραπεί. Εφόσον στην πλευρά της χαμηλής τάσης του DUT έχει πιθανόν μηδενική τάση (θεωρητικά γείωση) ίση με το guard potential, η διαφορά τάσης που αποδίδει τις τυχαίες χωρητικότητες στην πλευρά της χαμηλής τάσης

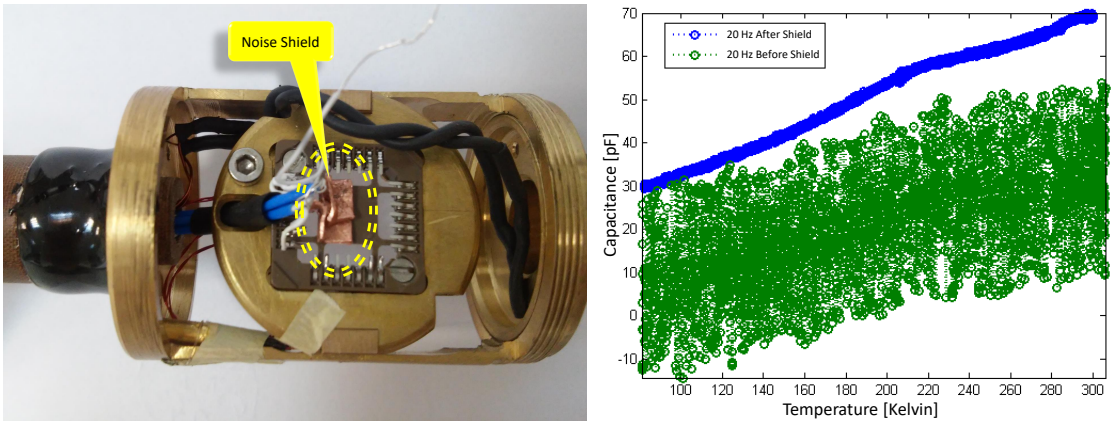
μηδενίζεται. Συνοπτικά, το προστατευτικό κάλυμμα είναι ο εξωτερικός προστατευτικός αγωγός των καλωδίων δοκιμής.[9]

Μία δεύτερη περίπτωση είναι όταν μία τυχαία χωρητικότητα παράλληλη με το DUT εμφανίζεται μεταξύ των High και Low τερματικών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.22α. Αυτή μπορεί να αφαιρεθεί με την εισαγωγή μίας πλάκας θωράκισης μεταξύ των τερματικών αυτών και συνδέοντας την πλάκα στη γείωση (όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.22β. Η τεχνική αυτή της τοποθέτησης μεταλλικής πλάκας όσο πιο κοντά στα εκτεθειμένα αγώγιμα μέρη των ακροδεκτών, παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.23, μαζί και με μία περίπτωση πειραματικών αποτελεσμάτων ενός $BaTiO_3$ σε πολύ χαμηλή συχνότητα (20 Hz), όπου είναι εμφανές η βελτίωση της χωρητικής μέτρησης συναρτήσει της θερμοκρασίας.[9]



(α) *(β)*

Σχήμα 2.22: *(α) Ηλεκτρονικός θόρυβος, τυχαίες χωρητικότητες και ρεύματα διαρροής μεταξύ των High και Low τερματικών[9], (β) Προστατευτική πλάκα εξάλειψης του ηλεκτρονικού θορύβου.[9]*



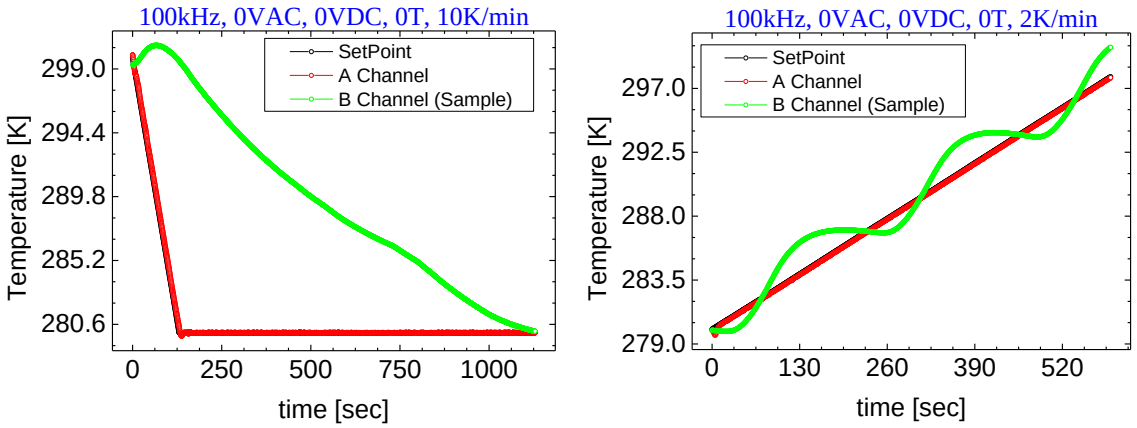
(α) *(β)*

Σχήμα 2.23: *(α) Προστατευτική πλάκα αντιμετώπισης θορύβου στο δειγματοφορέα, (β) Αποτελέσματα πριν και μετά τη μεταλλική πλάκα αντιμετώπισης του ηλεκτρονικού θορύβου.*

2.5.4 Επίδραση της μάζας του δειγματοφορέα στον έλεγχο της θερμοκρασίας

Όπως αναφέρθηκε, μία από τις βασικότερες λειτουργίες του συνολικού συστήματος είναι ο έλεγχος της θερμοκρασίας. Αν και ο τρόπος με τον οποίο επιτυγχάνεται ο έλεγχος της θερμοκρασίας περιγράφεται στην επόμενη ενότητα, θα πρέπει να αναφερθεί σε

αυτό το στάδιο, ένα πρόβλημα που προέκυψε στον έλεγχο της θερμοκρασίας στην περιοχή κοντά στο δειγματοφορέα. Το πρόβλημα ήταν η μεγάλη μάζα του δειγματοφορέα, η οποία καθιστούσε δύσκολο το έργο του ελέγχου. Λόγω της μεγάλης αδρανειακής μάζας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.24, η ψύξη του δειγματοφορέα έπαιρνε σημαντικά αργό χρόνο, με αποτέλεσμα στο στάδιο της ψύξης, η θερμοκρασία του δείγματος να καθυστερούσε αρκετά και στο στάδιο της θέρμανσης να δημιουργούνται οι ταλαντώσεις που φαίνονται στο Σχήμα 2.24. Αυτό το πρόβλημα αντιμετωπίστηκε μειώνοντας σταδιακά τη μάζα στο δειγματοφορέα, μέχρι το σημείο εκείνο όπου ο έλεγχος της θερμοκρασιακής αναρρίχησης ήταν επιθυμητός.



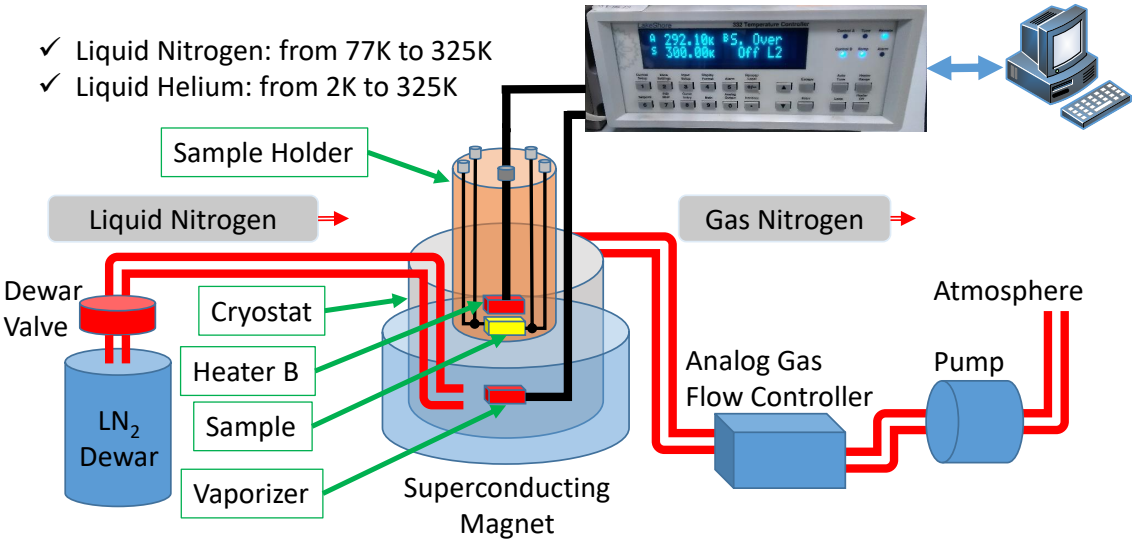
Σχήμα 2.24: *Δυσκολία ελέγχου της θερμοκρασιακής περιοχής κοντά στο δείγμα λόγω της υψηλής αδρανειακής μάζας του δειγματοφορέα.*

2.6 Έλεγχος θερμοκρασιών

Το σύστημα ελέγχου θερμοκρασιών (Σχήμα 2.25) αποτελείται από δύο βασικά μέρη. Το πρώτο είναι αυτό της δημιουργία ροής κρυογενικού υγρού στον κρυοστάτη και το δεύτερο ο ελεγκτής των θερμαντικών στοιχείων Lakeshore 332, ο οποίος είναι υπεύθυνος για τη διατήρηση της θερμοκρασίας στα επιθυμητά επίπεδα. Η συνεχόμενη ροή του υγρού κρυογενικού στοιχείου από το δοχείο κενού (dewar) στον κρυοστάτη επιτυγχάνεται μέσω μίας αντλίας που είναι τοποθετημένη στην έξοδο του συστήματος. Σε σειρά με την αντλία είναι τοποθετημένος και ένας αναλογικός ελεγκτής ροής της αέριας μάζας, μιας και στην έξοδο του κρυοστάτη το υγρό στοιχείο λόγω του ότι περνάει μέσω των θερμαντικών στοιχείων έχει μετατραπεί πλέον σε αέρια μορφή. Στο δοχείο κενού υπάρχει επιπλέον μία περιστροφική βαλβίδα, η οποία ρυθμίζει την ποσότητα εξόδου του υγρού στοιχείου. Η ροή του κρυογενικού στοιχείου ρυθμίζεται τόσο από την περιστροφική βαλβίδα του δοχείου κενού όσο και από τον αναλογικό ελεγκτή. Τα επίπεδα ανοίγματος θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μην τροφοδοτείται το σύστημα με πάρα πολύ ψύξη και να δημιουργεί πρόβλημα στη θέρμανση του χώρου στον κρυοστάτη.

Στη συνέχεια, εφόσον ρυθμιστεί το επίπεδο ψύξης του συστήματος από τις βαλβίδες, τότε για τον πραγματικό έλεγχο της θερμοκρασίας αναλαμβάνει έργο ο ελεγκτής θερμοκρασιών Lakeshore 332. Ο ελεγκτής αυτός κάνει έλεγχο της θερμοκρασίας σε δύο κανάλια (αισθητήρες θερμοκρασίας της εταιρείας Lakeshore). Ο πρώτος αισθητήρας μαζί με το θερμαντικό στοιχείο βρίσκονται στο κάτω μέρος του κρυοστάτη. Η βασικότερη λειτουργία του θερμαντικού στοιχείου είναι να μετατρέπει το υγρό άζωτο σε αέρια μορφή. Το

θερμαντικό αυτό στοιχείο έχει 40Ω αντίσταση και λόγω της μέγιστης έντασης ρεύματος 1A του οργάνου μπορεί να παραχθεί μέγιστη ισχύ έως και 40W. Το δεύτερο θερμαντικό στοιχείο μαζί με τον αισθητήρα του βρίσκονται στο μεταλλικό τμήμα του δειγματοφορέα, επιτυγχάνοντας έτσι καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας του δείγματος. Το θερμαντικό στοιχείο έχει 10Ω αντίσταση και παράγεται με 1A ένταση, 10W ισχύ.



Σχήμα 2.25: *Σύστημα ελέγχου θερμοκρασιακών περιοχών σε συνεργασία με τον ελεγκτή θερμοκρασιών Lakeshore 332.*

Για να επιτευχθεί έλεγχος κλειστού βρόχου, το όργανο ελέγχου θερμοκρασίας χρησιμοποιεί έναν PID νόμο ελέγχου. Η PID συνάρτηση αποτελείται από τρεις μεταβλητές, αναλογικό όρο (Propotional - P), ολοκληρωτικό (Integral - I) και διαφορικό (Derivative - D) (βλέπε εξίσωση (2.4)).[22]

$$\text{Heater Output} = P\left[e + I\int(e)\,dt + D\frac{de}{dt}\right] \tag{2.4}$$

όπου, το σφάλμα (e) ορίζεται ως η διαφορά της επιθυμητής θερμοκρασίας (Setpoint) με τη μετρούμενη πραγματική θερμοκρασία (Feedback Reading) (εξίσωση (2.5)) και η ρύθμιση του ολοκληρωτικού ελεγκτή I είναι το αντίστροφο του χρόνου ολοκλήρωσης $I_{seconds}$ επί 1000 (εξίσωση (2.6)).[22]

$$e = Setpoint – Feedback\ Reading \tag{2.5}$$

$$I = \frac{1000}{I_{seconds}} \tag{2.6}$$

Ο αναλογικός όρος (P), λέγεται και κέρδος (gain), πρέπει να έχει θετική τιμή για να λειτουργήσει η συνάρτηση κλειστού βρόχου. Η τιμή του P πολλαπλασιάζεται με το σφάλμα (e), ώστε να συνυπολογιστεί η συνεισφορά του αναλογικού όρου στο τελικό αποτέλεσμα. Αν η εξίσωση έχει μόνο αναλογικό όρο, πρέπει να υπάρχει πάντα ένα μικρό σφάλμα ώστε το αποτέλεσμα να μην είναι μηδέν αλλιώς μηδενίζει η ισχύ του θερμαντικού στοιχείου.[22]

Ο ολοκληρωτικός όρος (I), λέγεται και επαναφορά (reset), παρατηρεί το σφάλμα εξόδου συναρτήσει του χρόνου ώστε να επηρεάζει αναλόγως το τελικό αποτέλεσμα. Με την προσθήκη του ολοκληρωτικού όρου στην εξίσωση, το σφάλμα που είναι απαραίτητο στην περίπτωση ελέγχου μόνο με αναλογικό όρο, εδώ μπορεί να μηδενιστεί. Όταν συμβεί αυτό, ελέγχοντας βάσει μίας επιθυμητής θερμοκρασίας, ο ολοκληρωτικός όρος κρατάει σταθερή την ισχύ του θερμαντικού στοιχείου άρα και το αποτέλεσμα της εξόδου. [22]

Ο διαφορικός όρος (D), λέγεται και ρυθμός μεταβολής (rate), επενεργεί στις μεταβολές του σφάλματος συναρτήσει του χρόνου. Η δυνατότητα αντίδρασης σε μία απότομη μεταβολή του σφάλματος του διαφορικού όρου επιτρέπει την ενίσχυση του σήματος εξόδου στην περίπτωση απότομων μεταβολών των επιθυμητών θερμοκρασιών, μειώνοντας το χρόνο που χρειάζεται η πραγματική τιμή της θερμοκρασίας να φτάσει την επιθυμητή. Επίσης μπορεί να μειώσει την υπερύψωση της εξόδου σε περίπτωση όπου το σφάλμα μειωθεί απότομα όταν η πραγματική θερμοκρασία πλησιάζει την επιθυμητή. Ο διαφορικός όρος χρειάζεται σε συστήματα με απότομες μεταβατικές καταστάσεις αλλά συνήθως απενεργοποιείται στη μόνιμη κατάσταση λειτουργίας λόγω της ισχυρής αντίδρασης σε πολύ μικρές διακυμάνσεις της εξόδου. Η ρύθμιση του D όρου σχετίζεται με την κυρίαρχη σταθερά χρόνου του φορτίου, ανάλογη με το I και συνεπώς ρυθμίζεται αναλογικά με το I όταν χρησιμοποιείται. [22]

Η επιλογή των βέλτιστων PID τιμών ενός ελεγκτή μπορεί να είναι μία αρκετά δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία. Σε πολλά συστήματα, όπως στο υπό μελέτη σύστημα, μπορεί να διαρκέσει αρκετά λεπτά μία μεταβολή μεταξύ δύο επιθυμητών σημείων δυσκολεύοντας την παρατήρηση της απόκρισης. Το όργανο που χρησιμοποιείται (Lakeshore 332), δίνει τη δυνατότητα της αυτόματης ρύθμισης (AutoTune Mode) των PID όρων, με τον υπολογισμό των χαρακτηριστικών του συστήματος και σε συνδυασμό με κάποιες υποθέσεις για τυπικά κρυογενικά συστήματα και υπολογίζει τις βέλτιστες τιμές για τον P, I και D όρο ξεχωριστά. [22]

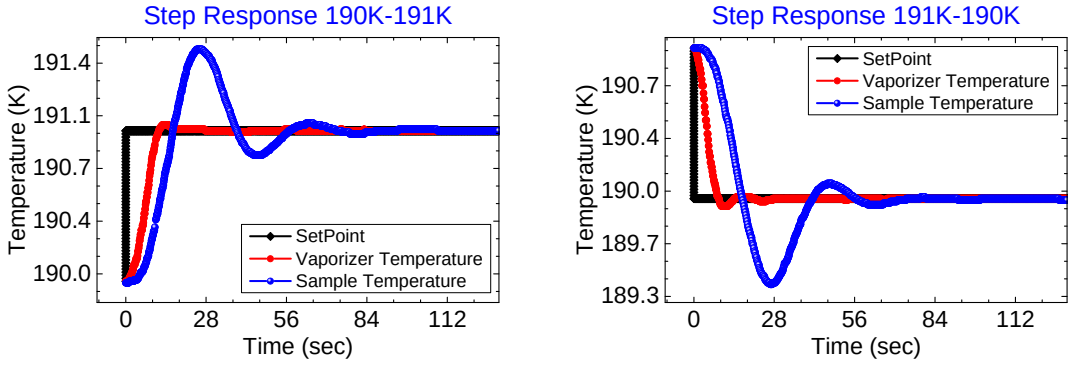
Ένα επιπλέον και χρήσιμο χαρακτηριστικό του ελεγκτή θερμοκρασιών είναι ρύθμιση διαφορετικών τιμών PID και η αποθήκευση αυτών σε ζώνες. Οι ζώνες που παρέχονται από το όργανο είναι στο σύνολο δέκα. Αυτές όμως που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τέσσερις. Λόγω της διαφορετικότητας που υπάρχει στον έλεγχο στις υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τις χαμηλές θερμοκρασίες, η χρήση ζωνών με διαφορετικές τιμές PID ήταν αναγκαία. Εφαρμόζοντας την μέθοδο αυτόματης εύρεσης των PID τιμών στις τέσσερις ζώνες, τα αποτελέσματα που ελήφθησαν είναι αυτά του Πίνακα 2.1 και οι PID αυτές τιμές χρησιμοποιήθηκαν και για το πρώτο αλλά και για το δεύτερο κανάλι ελέγχου κλειστού βρόχου της θερμοκρασίας.

Parameter	**Zone 1** **0K-90K**	**Zone 2** **90K-100K**	**Zone 3** **100K-250K**	**Zone 4** **250K-325K**
P	682.2	843.7	748.8	937.5
I	110.4	293.0	105.8	411.6
D	100	100	100	100

Πίνακας 2.1: *Παράμετροι PID τιμών των τεσσάρων ζωνών που χρησιμοποιήθηκαν και για τα δύο κανάλια ελέγχου θερμοκρασίας κλειστού βρόχου.*

Οι παραπάνω τιμές των PID εφαρμόστηκαν ως οι βέλτιστες και οι αποκρίσεις που ελήφθησαν είτε ως βηματικές συναρτήσεις, είτε ως συναρτήσεις αναρρίχησης παρουσιάζονται στα ακόλουθα γραφήματα. Το θερμοκρασιακό εύρος 190K-191K, επιλέχθηκε ως τυχαίο

εύρος αναπαράστασης της απόκρισης του συστήματος. Στο Σχήμα 2.26 παρουσιάζονται οι βηματικές αποκρίσεις θέρμανσης και ψύξης, και τα χαρακτηριστικά αυτής της απόκρισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2. Περισσότερη βάση δίνεται στα χαρακτηριστικά του αισθητήρα θερμοκρασίας του δείγματος κατά τη μόνιμη κατάσταση ισορροπίας, όπου παρατηρείται ότι η υπερύψωση και στις δύο περιπτώσεις (θέρμανση, ψύξη) είναι ≈0.5K και ότι το σφάλμα μόνιμης κατάστασης είναι μηδενικό.

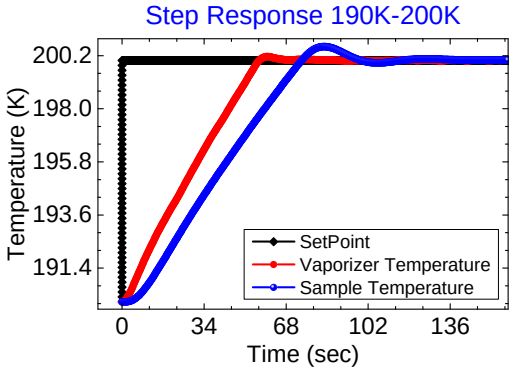


(α) Θέρμανση *(β) Ψύξη*

Σχήμα 2.26: *Τυπική βηματική απόκριση θερμοκρασιών 190K-191K.*

Βηματική Απόκριση Θεμοκρασιών				
Χαρακτηριστικά	**Θέρμανση 190K-191K**		**Ψύξη 191K-190K**	
	Vaporizer[1]	**Sample**[2]	**Vaporizer**	**Sample**
Χρόνος ανύψωσης [sec]	7.38	9.28	5.44	9.18
Υπερύψωση [K]	0.04	0.54	0.05	0.57
Χρόνος πρώτης κορυφής [sec]	12.78	24.63	9.55	26.58
Χρόνος αποκατάστασης [sec]	10.69	53.98	12.01	53.38
Σφάλμα μόνιμης κατάστασης [K]	$e < \pm 0.002$	0	$e < \pm 0.002$	0

Πίνακας 2.2: *Τυπικά χαρακτηριστικά βηματικών αποκρίσεων σε θερμοκρασιακό εύρος 190K-191K, για απόκριση θέρμανσης και ψύξης αντίστοιχα.*

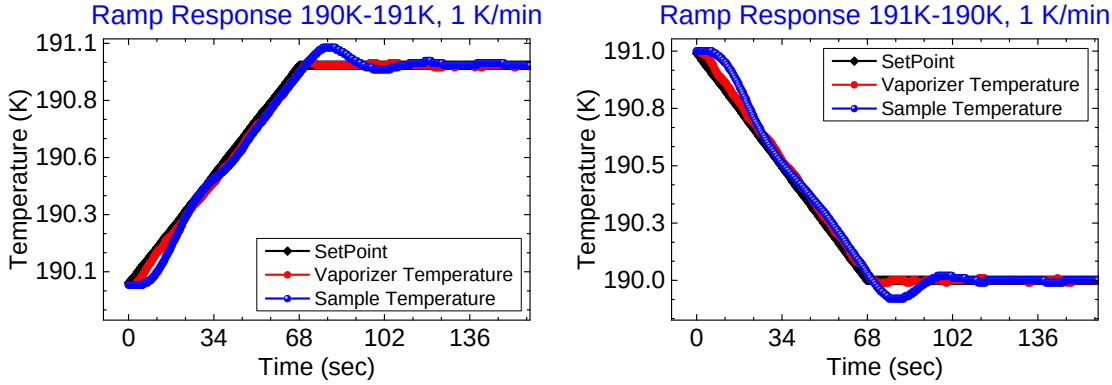


Σχήμα 2.27: *Βηματική απόκριση θερμοκρασιών 190K-200K.*

[1]Vaporizer είναι το αισθητήριο θερμοκρασίας του κρυοστάτη
[2]Sample είναι το αισθητήριο θερμοκρασίας δίπλα στο δείγμα

Είναι σημαντικό ότι, σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος βηματικής απόκρισης, 190K-200K όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.27, είναι εμφανές ότι η υπερύψωση δεν επηρεάζεται από το μεγάλο θερμοκρασικό εύρος και συνεπάγεται ότι είναι ένα χαρακτηριστικό της γενικής συμπεριφοράς του συστήματος ελέγχου θερμοκρασίας. Όμως, λόγω της μη αποδεκτής υπερύψωσης στη βηματική συμπεριφορά απόκρισης, έχει επιλεχθεί οι μεταβάσεις μεταξύ θερμοκρασιών επιπέδων να γίνονται με τη μορφή αναρρίχησης.

Στην περίπτωση της απόκρισης αναρρίχησης (Σχήμα 2.28) παρά το μεγαλύτερο χρόνο αποκατάστασης, η μετάβαση μεταξύ επιπέδων ολοκληρώνεται ομαλότερα σε σχέση με βηματική απόκριση. Ειδικότερα, όπως φαίνεται και στο Πίνακα 2.3, ένα βασικό χαρακτηριστικό που έχει βελτιωθεί σε σημαντικό βαθμό είναι η υπερύψωση, η οποία είναι 7 φορές μικρότερη σε σχέση με τη βηματική.



(α) *Θέρμανση* ***(β)*** *Ψύξη*

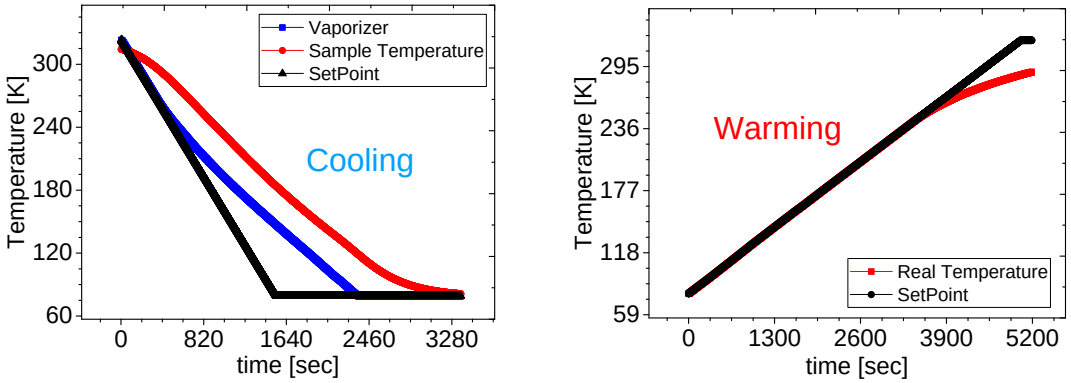
Σχήμα 2.28: *Τυπική απόκριση αναρρίχησης θερμοκρασιών 190K-191K.*

Απόκριση Αναρρίχησης Θεμοκρασιών				
Χαρακτηριστικά	**Θέρμανση 190K-191K**		**Ψύξη 191K-190K**	
	Vaporizer	**Sample**	**Vaporizer**	**Sample**
Χρόνος ανύψωσης [sec]	55.02	49.88	53.97	49.08
Υπερύψωση [K]	0.02	0.08	0.02	0.08
Χρόνος πρώτης κορυφής [sec]	71.72	77.35	72.90	76.61
Χρόνος αποκατάστασης [sec]	67.27	87.05	67.14	87.13
Σφάλμα μόνιμης κατάστασης [K]	$e < \pm 0.002$	0	$e < \pm 0.002$	0

Πίνακας 2.3: *Τυπικά χαρακτηριστικά απόκρισης αναρρίχησης σε θερμοκρασιακό εύρος 190K-191K, για απόκριση θέρμανσης και ψύξης αντίστοιχα.*

Οι τιμές των όρων του PID ελεγκτή που υπολογίστηκαν παραπάνω εφαρμόστηκαν και σε απόκριση αναρρίχησης μεγαλύτερου θερμοκρασιακού εύρους, συγκεκριμένα 80K-324K. Στο Σχήμα 2.29 φαίνεται ότι και στην ψύξη αλλά και στη θέρμανση δεν επιτυγχάνεται γραμμικός έλεγχος σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Συγκεκριμένα, υπάρχει μεγάλη θερμοκρασιακή απόκλιση κατά την ψύξη, ενώ κατά τη θέρμανση στα πρώτα στάδια έχει γραμμική συμπεριφορά, στις υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει μεγάλη απόκλιση μεταξύ της επιθυμητής και της πραγματικής θερμοκρασίας. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η αρκετά δύσκολη ρύθμιση της ψυκτικής ισχύος, η οποία σε αυτό το στάδιο επιτυγχάνεται από το επίπεδο ανοίγματος της βαλβίδας του δοχείου κενού. Για να υπάρχει γραμμικός

έλεγχος σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, απαιτείται διαφορετική ρύθμιση για τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και αντίστοιχα για τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, η οποία επιτυγχάνεται και αναλύεται στις παρακάτω ενότητες.

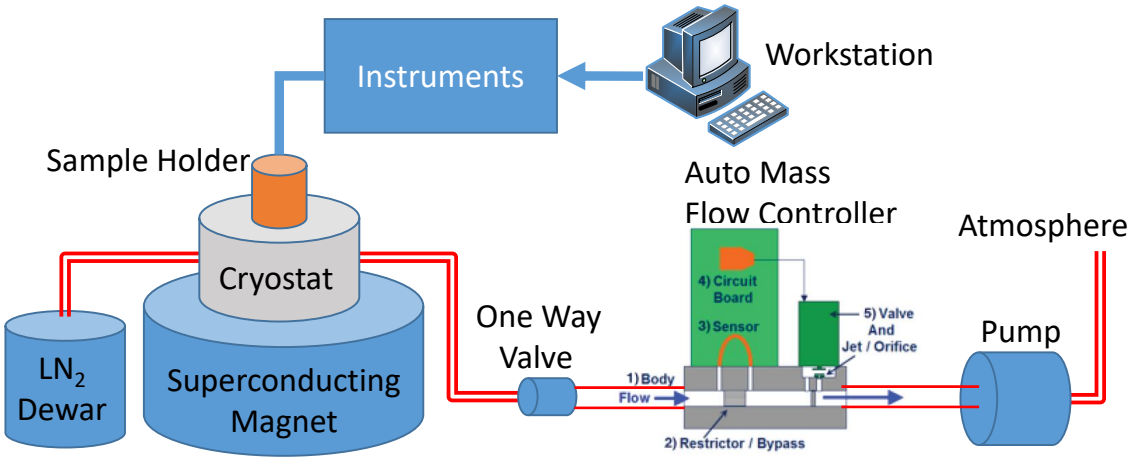


(α) Ψύξη *(β) Θέρμανση*

Σχήμα 2.29: *Αποκρίσεις αναρρίχησης θέρμανσης και ψύξης για θερμοκρασιακό εύρος 80K-324K.*

2.6.1 Mass Flow Controller

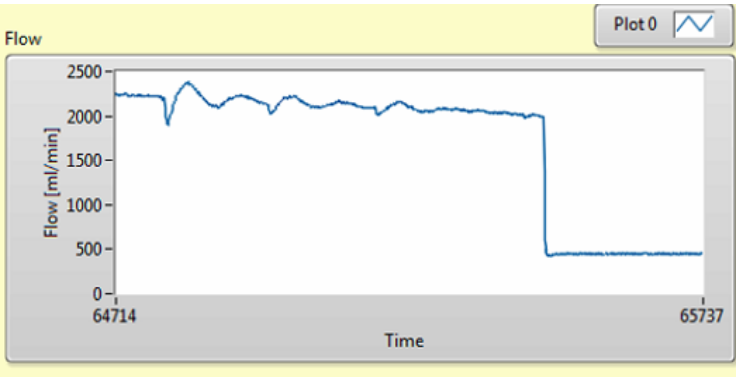
Η λύση που αρχικά επιλέχθηκε για τον καλύτερο γραμμικό έλεγχο σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος ήταν η προσθήκη ενός αυτόματου συστήματος ελέγχου της ροής του κρυογενικού αερίου (Auto Mass Flow Controller) στην έξοδο του κρυοστάτη. Ο MFC είναι μία διάταξη η οποία αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό κύκλωμα ρύθμισης μίας βαλβίδας στην εξοδό του με σκοπό τον έλεγχο της ροής εξόδου και διαθέτει σειριακή επικοινωνία σύνδεσης RS-232 με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή για προγραμματισμό της διάταξης.



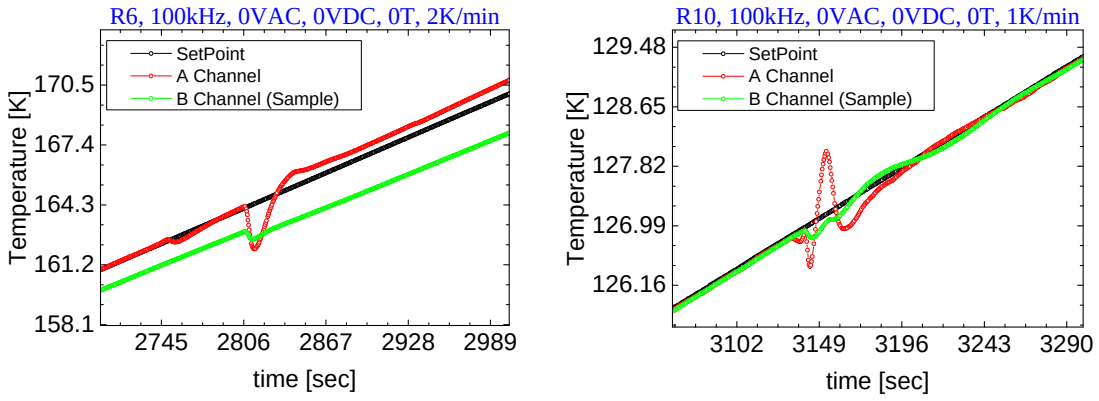
Σχήμα 2.30: *Διάταξη ελέγχου ροής αζώτου κάνοντας χρήση ενός MFC.*

Υλοποιώντας το κύκλωμα του Σχήματος 2.30, παρατηρήθηκε ότι ο MFC δεν κατάφερνε να λειτουργήσει με τον επιθυμητό τρόπο. Σύμφωνα με το Σχήμα 2.31, υπήρχαν απότομες μεταβολές της ροής εξόδου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας, το οποίο είχε ως αποτέλεσμα η συμπεριφορά αυτή να αποτυπώνεται και στη θερμοκρασιακή απόκριση του συστήματος. Η συμπεριφορά αυτή εικάζεται ότι οφείλεται στο γεγονός ότι δεν υπήρχε σταθερή ροή

εξαρχής στην είσοδο του MFC, μιας και η αέρια μορφή του κρυογενικού παραγόταν εντός του κρυοστάτη, λόγω του τρόπου κατασκευής του κρυοστάτη και δεν μπορεί να αποφευχθεί. Στο Σχήμα 2.32, παρουσιάζονται δύο περιπτώσεις όπου ο έλεγχος της ροής μέσω του MFC επηρέασε αρνητικά τον έλεγχο της θερμοκρασίας σε τέτοιο βαθμό που εμφανίστηκαν φαινόμενα μετασχηματισμών φάσεων χωρίς να υπάρχουν στην πραγματικότητα.



Σχήμα 2.31: *Απότομες μεταβολές της ροής εξόδου του MFC.*



Σχήμα 2.32: *Περιπτώσεις επίδρασης της θερμοκρασίας λόγω των απότομων μεταβολών του MFC.*

2.6.2 Διάταξη ελέγχου βαλβίδας εισαγωγής κρυογενικού ρευστού

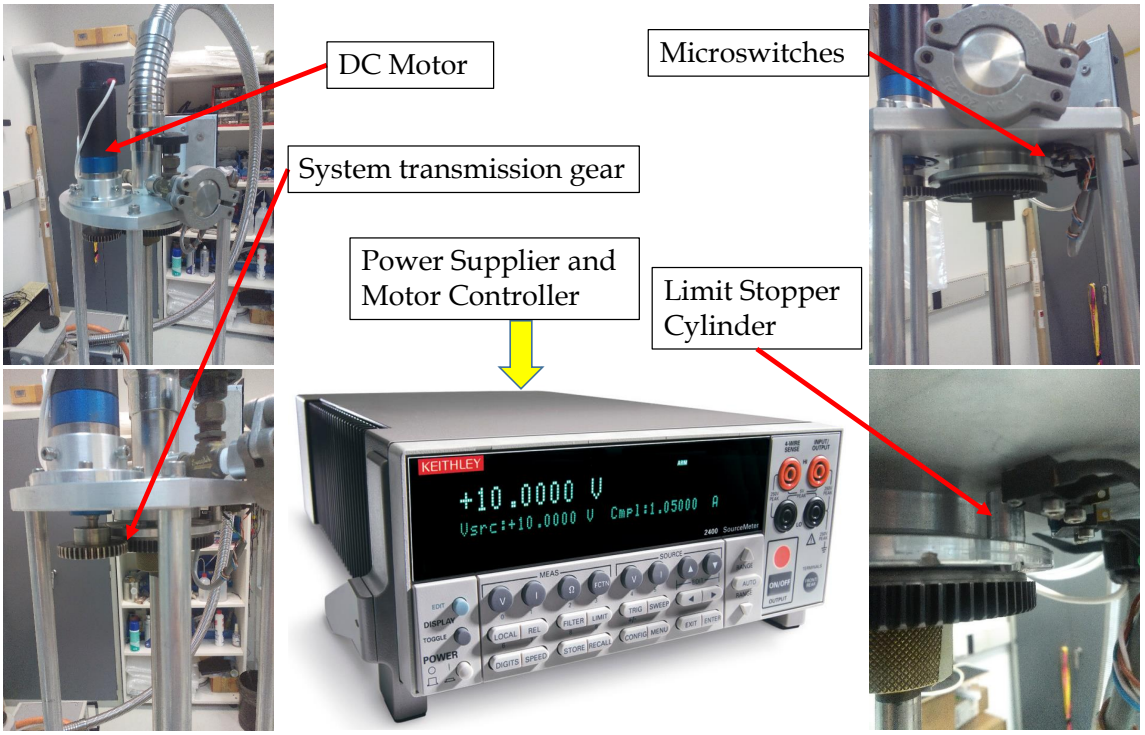
Η μη αποδεκτή συμπεριφορά του MFC οδήγησε στην αναζήτηση νέων λύσεων. Η λύση που επιλέχθηκε ήταν να εφαρμοστεί έλεγχος της ροής εισόδου του κρυογενικού υγρού στον κρυοστάτη. Έτσι σχεδιάσθηκε και κατασκευάσθηκε εξ' ολοκλήρου μία διάταξη ελέγχου της περιστροφικής βαλβίδας του δοχείου κενού με αυτόματο μηχανοκίνητο τρόπο. Στο Σχήμα 2.33 παρουσιάζονται τα διάφορα τμήματα που αποτελούν τη συνολική διάταξη στήριξης της κατασκευής.

Η κατασκευή που συγκρατεί τη γραμμή μεταφοράς κρυογενικού υγρού μεταξύ του δοχείου κενού και του κρυοστάτη αποτελείται επιπλέον από το αισθητήριο στάθμης του υγρού και το ηλεκτρομηχανολογικό τμήμα ελέγχου της περιστροφικής βαλβίδας. Το ηλεκτρομηχανολογικό τμήμα είναι αυτό που φαίνεται στο Σχήμα 2.34 και αποτελείται από τον κινητήρα συνεχούς ρεύματος ±24Volt Faulhaber 3863-024C, το σύστημα μετάδοσης κίνησης μέσω γραναζιών και τους τερματικούς διακόπτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την επαλήθευση τερματισμού μίας πλήρης περιστροφής της βαλβίδας. Το σύστημα αυτό

τροφοδοτείται και ελέγχεται μέσω ενός τροφοδοτικού ρεύματος Keithley 2400.

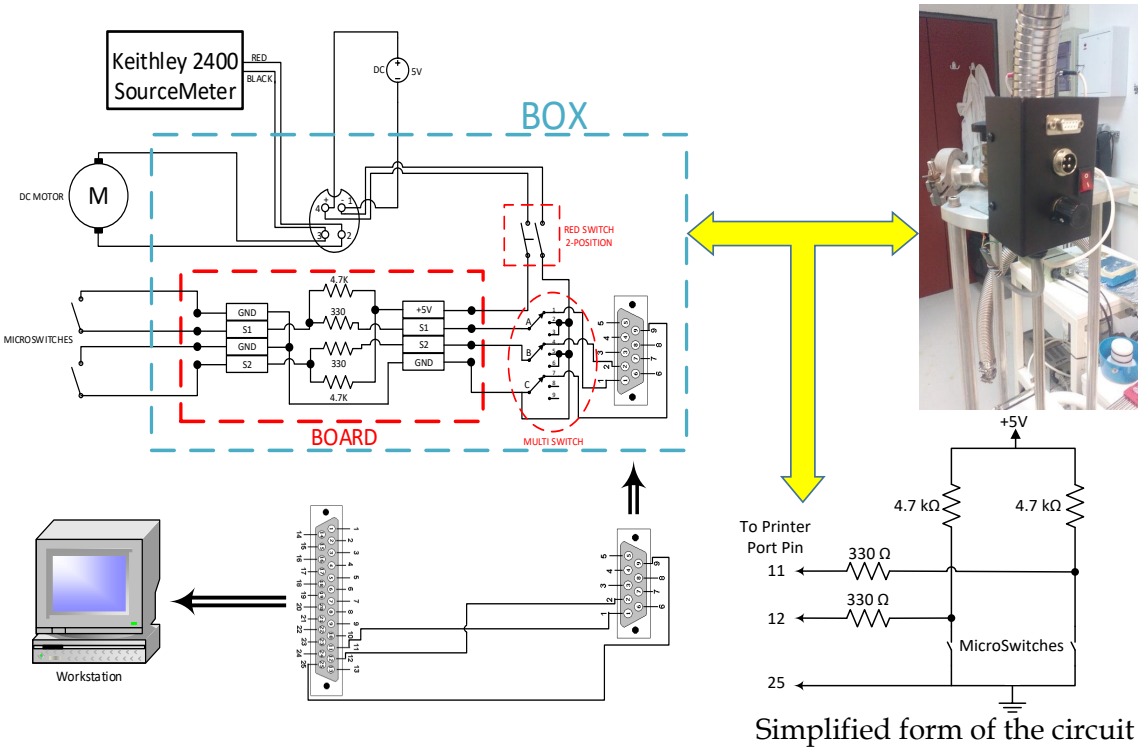


Σχήμα 2.33: *Επιμέρους τμήματα και εξαρτήματα της κατασκευής ελεγχόμενης μηχανοκίνητης περιστροφικής βαλβίδας του δοχείου κενού αποθήκευσης του υγρού αζώτου.*



Σχήμα 2.34: *Ηλεκτρομηχανολογικά εξαρτήματα της ελεγχόμενα μηχανοκίνητης περιστροφικής βαλβίδας.*

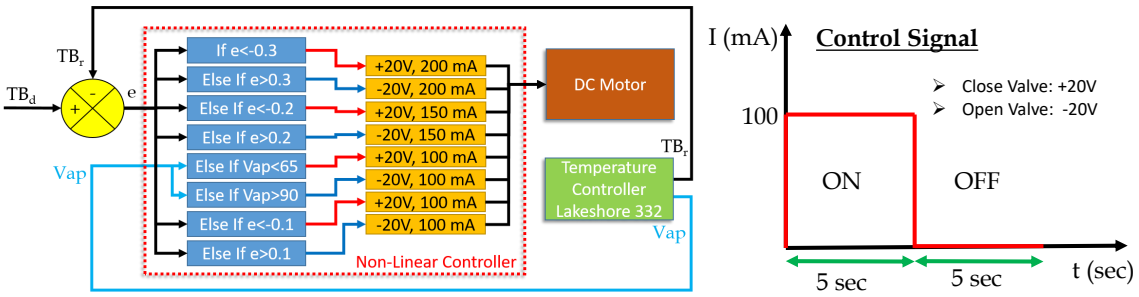
Ο έλεγχος της ροής επιτυγχάνεται περιστρέφοντας τη βαλβίδα αντίστοιχα με τα επίπεδα ψύξης που χρειάζονται στις επιθυμητές θερμοκρασίες. Το τροφοδοτικό επιτρέπει έλεγχο της φοράς περιστροφής μέσω της πολικότητας της τροφοδοσίας του μοτέρ (ενδεικτικά η αριστερόστροφη περιστροφή με +20V ισοδυναμεί με κλείσιμο της βαλβίδας) και της ταχύτητας περιστροφής μέσω του επιπέδου ρεύματος τροφοδοσίας του μοτέρ. Χρησιμοποιούνται 3 επίπεδα ταχύτητας που αντιστοιχούν σε 100mA, 150mA και 200mA, ανάλογα με το σφάλμα εξόδου. Στο Σχήμα 2.35 παρουσιάζεται το ηλεκτρονικό διάγραμμα της κατασκευής με το οποίο επιτυγχάνεται ο έλεγχος και η εποπτεία του συνολικού συστήματος μέσω της παράλληλης θύρας του ηλεκτρονικού υπολογιστή. Οι τερματικοί διακόπτες πληροφορούν το σύστημα για την πλήρη ανοικτή ή κλειστή βαλβίδα και αποτρέπουν την περιστροφή εκτός των ορίων αυτών.



Σχήμα 2.35: *Ηλεκτρονικό κύκλωμα ελέγχου του κινητήρα και διασύνδεση των τερματικών επαφών μέσω της παράλληλης θύρας με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή.*

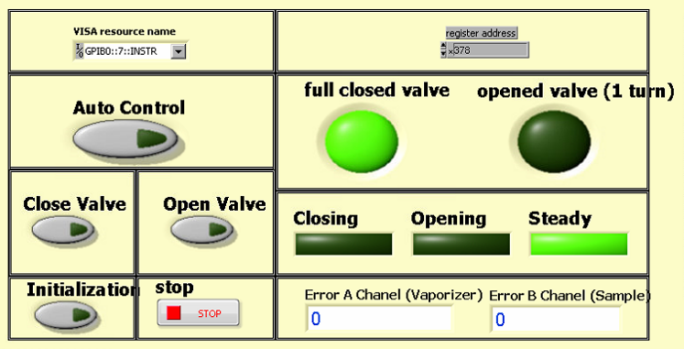
Ο αλγόριθμος ελέγχου είναι αυτός του Σχήματος 2.36α και αποτελείται από τέσσερις καταστάσεις. Αρχικά υπολογίζεται το σφάλμα επιθυμητής-πραγματικής θερμοκρασίας και ανάλογα με το επίπεδο σφάλματος δίνεται εντολή φοράς και ταχύτητας περιστροφής στο μοτέρ με σειρά προτεραιότητας των καταστάσεων. Η πρώτη κατάσταση εκτελείται όταν το σφάλμα είναι μεγαλύτερο από 0.3K όπου δίνεται η μεγαλύτερη ταχύτητα στο μοτέρ, η δεύτερη κατάσταση εκτελείται όταν το σφάλμα είναι μεγαλύτερο του 0.2K όπου δίνεται το μεσαίο επίπεδο ταχύτητας. Το χαμηλότερο επίπεδο ταχύτητας δίδεται στο μοτέρ στην τρίτη κατάσταση, όταν τα επίπεδα θερμαντικής ισχύος του θερμαντικού στοιχείου στον κρυοστάτη είναι εκτός των επιλεγμένων ορίων 65-90% αρχικά και τέλος στην τέταρτη κατάσταση όταν το σφάλμα είναι μεγαλύτερο του 0.1K. Για σφάλματα μικρότερα από 0.1K η βαλβίδα παραμένει σταθερή. Το σήμα ελέγχου (Σχήμα 2.36β) του κινητήρα είναι διακοπτικής μορφής ώστε να παρέχεται κατάλληλος χρόνος επίδρασης των θερμοκρασιακών αλλαγών από τη μεταβολή της ψυκτικής ισχύος, όπου για $5sec$ ο κινητήρας

τροφοδοτείται με ρεύμα και για άλλο τόσο χρόνο παραμένει ανενεργός. Ο αλγόριθμος αυτός υλοποιήθηκε μέσω της υψηλού επιπέδου αντικειμενοστραφούς προγραμματισμού γλώσσας LabView και το γραφικό περιβάλλον διεπαφής χρήστη απεικονίζεται στο Σχήμα 2.37.

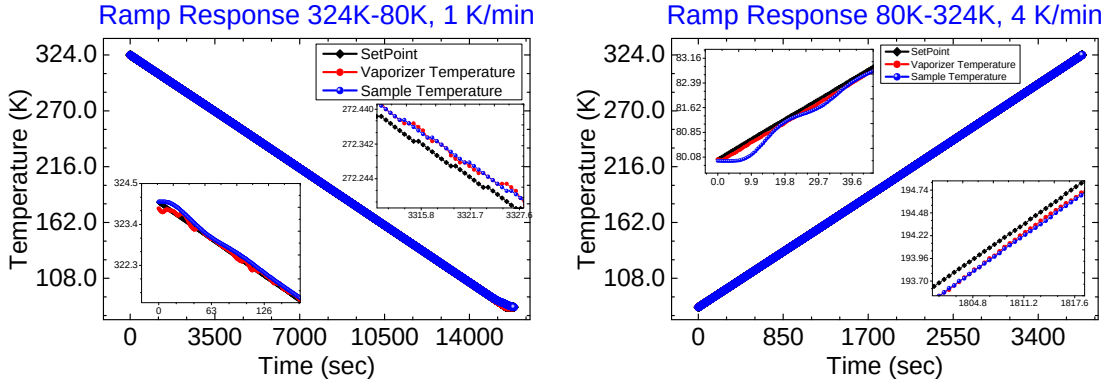


(α) *(β)*

Σχήμα 2.36: *(α) Αλγόριθμος ελέγχου κλειστού βρόχου του κινητήρα με αναδράσεις πραγματική θερμοκρασία και επίπεδο έντασης θερμαντικού στοιχείου του κρυοστάτη, (β) Σήμα ελέγχου του κινητήρα.*



Σχήμα 2.37: *Γραφικό περιβάλλον διεπαφής χρήστη ελέγχου της μηχανοκίνητης περιστρεφόμενης βαλβίδας.*

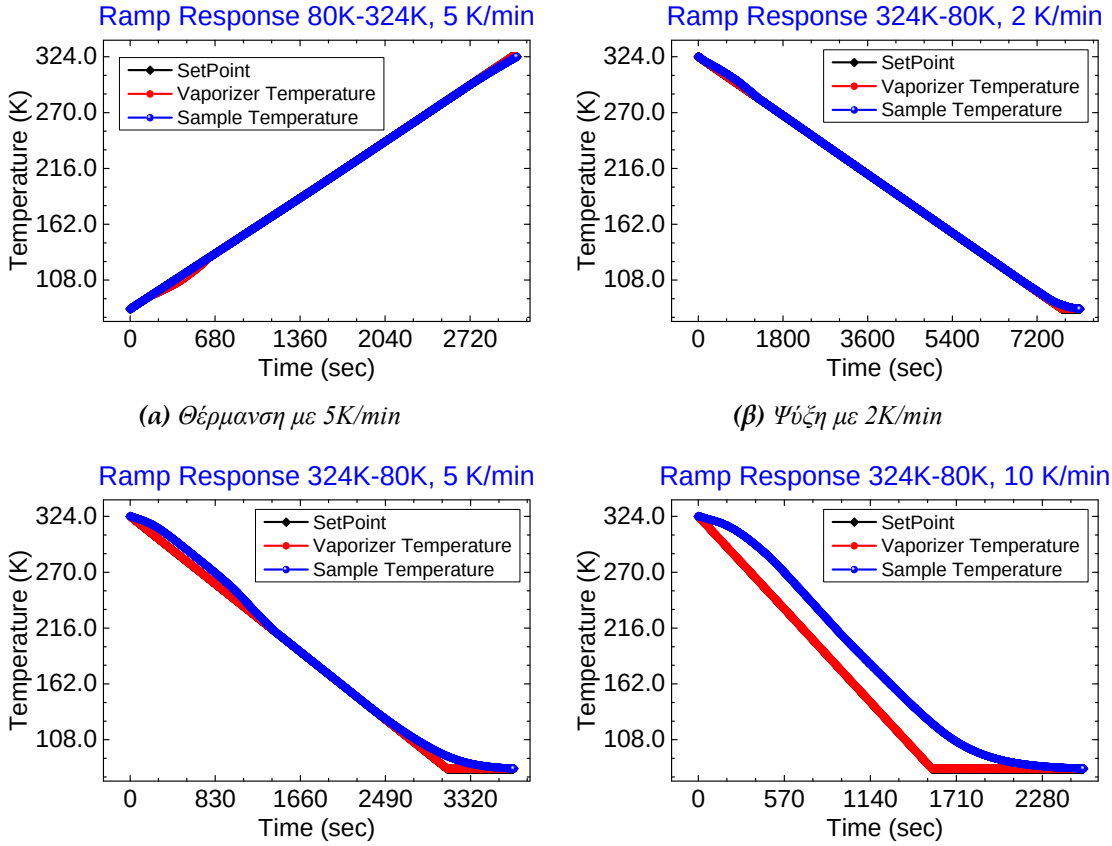


(α) *Ψύξη με 1K/min* ***(β)*** *Θέρμανση με 4K/min*

Σχήμα 2.38: *Βέλτιστα τελικά αποτελέσματα αποκρίσεων αναρρίχησης ψύξης και θέρμανσης για θερμοκρασιακό εύρος 80K-324K.*

Από τις αποκρίσεις αναρρίχησης που ελήφθησαν σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος παρατηρείται πολύ καλός γραμμικός έλεγχος μέχρι 1K/min στην περίπτωση της ψύξης και

μέχρι 4K/min στην περίπτωση της θέρμανσης (Σχήμα 2.38). Στην περίπτωση της ψύξης σε πολλά πειράματα δεν απαιτείται γραμμικός έλεγχος και για αυτό το λόγο είναι αποδεκτή και μεγαλύτερη ταχύτητα (π.χ. 10K/min). Η λύση με αυτή την διάταξη έδωσε καλύτερα αποτελέσματα και γραμμικό έλεγχο έχοντας ταυτόχρονα σταθερή λειτουργία, η οποία απεικονίζεται και στα αποτελέσματα της απόκρισης αναρρίχησης θερμοκρασίας του Σχήματος 2.39.



(α) *Θέρμανση με 5K/min*

(β) *Ψύξη με 2K/min*

(γ) *Ψύξη με 5K/min*

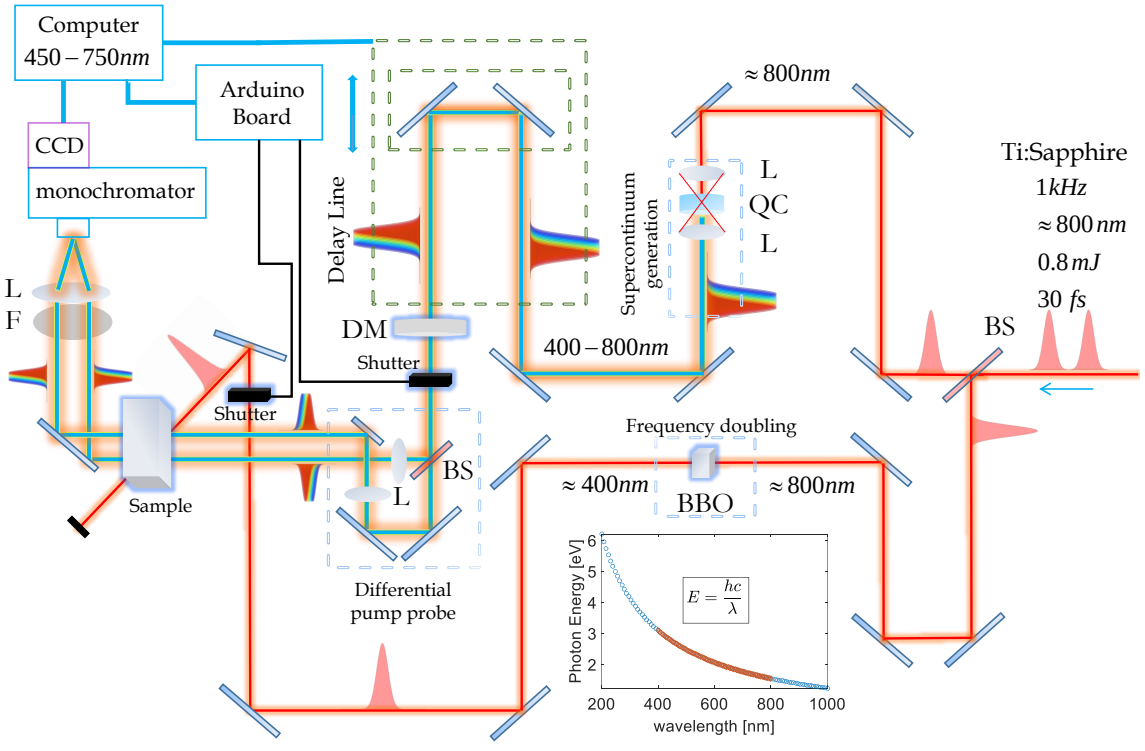
(δ) *Ψύξη με 10K/min*

Σχήμα 2.39: *Επιπλέον αποτελέσματα αποδεκτών αποκρίσεων αναρρίχησης ψύξης και θέρμανσης για θερμοκρασιακό εύρος 80K-324K.*

Κεφάλαιο 3

Ανάπτυξη της Πειραματικής Διάταξης Pump-Probe

Η τεχνική pump-probe είναι μια διαδεδομένη τεχνική για τη μελέτη δυναμικών φαινομένων στην ύλη. Σε αυτή, χρησιμοποιείται οπτική χρονοαναλυόμενη φασματοσκοπία για να μελετήσει τις υπερταχείς διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σε στερεά υλικά μετά από τη διέγερσή της με ισχυρούς υπερβραχείς παλμούς λέιζερ.



Σχήμα 3.1: *Πειραματική διάταξη Differential Pump-Probe.*

Μια σχηματική αναπαράσταση του σταθμού pump-probe παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1. Η διάταξη αποτελείται από μια πηγή παλμικών δεσμών laser χρονικής διάρκειας $\approx 30fs$, ανακλαστικούς φακούς (Σχήμα 3.2α), διαχωριστές δέσμης, ένα ειδικό φιαλίδιο χαλαζία για τη δημιουργία λευκού φωτός (Supercontinuum Generation)[23], έναν κρύσταλλο Beta Barium Borate (BBO), μια διάταξη ελέγχου της καθυστέρησης του probe παλ-

μού, δύο κλείστρων με το σύστημα ελέγχου τους, μία βάση τριών βαθμών ελευθερίας όπου προσαρμόζουμε το δειγματοφορέα και ένα μονοχρωμάτορα μαζί με έναν ανιχνευτή συζευγμένου φορτίου (CCD).



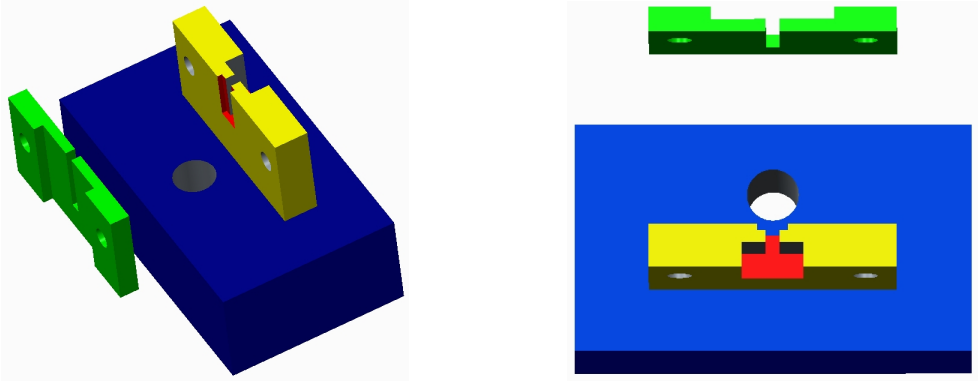
(α) ***(β)***

Σχήμα 3.2: *(α) Σύστημα κατεύθυνσης των δεσμών laser, (β) Παλμικό Ti:Sapphire femtosecond laser.*

Αρχικά, μία παλμική δέσμη laser δημιουργείται από μία πηγή Ti:Sapphire femtosecond laser (Σχήμα 3.2β) με ρυθμό επανάληψης 1kHz η οποία εκπέμπει υπερβραχείς παλμούς φωτός ρυθμισμένους στα 795nm, με ενέργεια 0.8 mJ και διάρκεια παλμού 30 fs. Έπειτα, με ένα διαχωριστή δεσμών, η παραχθείσα ακτίνα laser χωρίζεται στους δύο απαιτούμενους παλμούς, τον παλμό διέγερσης (pump) και τον παλμό ανίχνευσης (probe). Ο pump παλμός διέρχεται από ένα μη γραμμικό οπτικό κρύσταλλο (BBO) όπου γίνεται διπλασιασμός της συχνότητας του παλμού. Δηλαδή, με την προσθήκη του κρυστάλλου παράγεται δεύτερη αρμονική (Second Harmonic Generation - SHG) [24] και το μήκος κύματος του αρχικού παλμού γίνεται 400nm. Υποδιπλασιασμός του μήκους κύματος του παλμού σημαίνει μεγαλύτερη ενέργεια φωτονίων E, σύμφωνα με τη σχέση $E = hc/\lambda$ (περίπου διπλάσια ενέργεια σε σχέση με τα 800nm), άρα και ισχυρότερη δέσμη φωτονίων διέγερσης του υλικού, όπου h η σταθερά του Planck, c η ταχύτητα του φωτός και λ το μήκος κύματος. Η επιλογή του μήκους κύματος του παλμού διέγερσης συνήθως εξαρτάται από το μήκος κύματος υψηλότερης απορρόφησής του, όπου είναι άμεσα εξαρτώμενο από τα ενεργειακά επίπεδα διέγερσης του μελετώμενου υλικού και οι πληροφορίες αυτές μπορούν να ανακτηθούν εφαρμόζοντας στο υλικό Ultraviolet–Visible (UV-Vis) φασματοσκοπία απορρόφησης. Τα 400nm στη συγκεκριμένη περίπτωση, επιλέχτηκαν για τη μελέτη του VO_2, μιας και αυτό είναι το μήκος κύματος μεγαλύτερης απορρόφησής του, σύμφωνα με τη UV-Vis φασματοσκοπία που έγινε στο υλικό. Μετά ο παλμός pump οδηγείται στο δειγματοφορέα όπου εστιάζεται πάνω στο υπό εξέταση υλικό υπό γωνία και το διεγείρει.

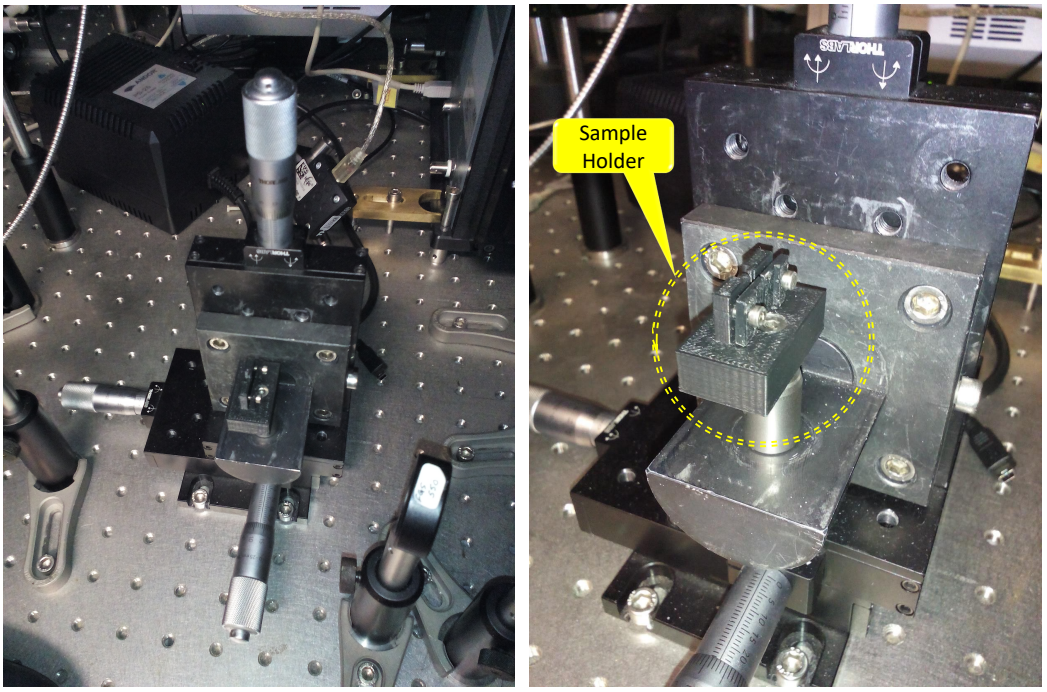
Η probe δέσμη οδηγείται και εστιάζεται με μια διάταξη φακών σε ένα φιαλίδιο χαλαζία (Quartz Cuvette) το οποίο περιέχει απεσταγμένο νερό. Εκμεταλλευόμενοι το φαινόμενο του Self Phase Modulation (Αυτοδιαμόρφωση Φάσης) [25] παράγουμε υπερσυνεχές που εκτείνεται από τα 400 στα 800nm του ορατού φάσματος. Το ορατό αυτό φως οδηγείται σε μια διάταξη όπου μεταβάλλεται το μήκος της διαδρομής της δέσμης. Η μεταβολή αυτή δημιουργεί μια καθυστέρηση στο χρόνο άφιξης της probe δέσμης στο δείγμα σε σχέση με την pump δέσμη για τη διεξαγωγή του πειράματος. Στη συνέχεια, η pump δέσμη οδηγείται σε ένα διχρωματικό καθρέφτη (Dichromatic Mirror). Λόγω της δημιουργίας του λευκού φωτός από ένα μήκος κύματος 800nm, τα παραγόμενα μήκη κύματος εμπεριέχουν τα 800nm σε μεγαλύτερο βαθμό, οπότε με το διχρωματικό καθρέφτη φιλτράρετε το λευκό φως εξαλείφοντας από τη δέσμη το μήκη κύματος των 800nm και άνω. Το επόμενο τμήμα

στη διάταξη είναι ένα σύστημα φακών και ενός διαχωριστή δεσμών ώστε να παραχθούν δύο πανομοιότυπες δέσμες probe οι οποίες χρησιμοποιούνται ως signal και reference στο differential pump probe scheme του σταθμού μας. Η μία δέσμη οδηγείται ακριβώς στο σημείο του δείγματος όπου πέφτει και η pump δέσμη για να μετρηθεί η συμπεριφορά του διεγερμένου υλικού. Η δεύτερη probe δέσμη πέφτει σε διαφορετικό σημείο του υλικού και χρησιμοποιείται ως μέτρηση αναφοράς της συμπεριφοράς του υλικού σε κατάσταση ηρεμίας. Η διαφορά των δύο δεσμών δίνει την τελική εικόνα της διεγερμένης κατάστασης. Τα μήκη κύματος του λευκού φωτός που επιτυγχάνονται με αυτή τη διάταξη και χρησιμοποιούνται για ανάλυση μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή είναι από 450 έως 750nm.



(α) ***(β)***

Σχήμα 3.3: *3D σχέδια του δειγματοφορέα των MOF υλικών για την pump-probe τεχνική χαρακτηρισμού.*



(α) ***(β)***

Σχήμα 3.4: *(α) Πλατφόρμα τριών βαθμών ελευθερίας, (β) Δειγματοφορέας των MOF υλικών τοποθετημένος στο τραπέζι τριών βαθμών ελευθερίας.*

Ανάμεσα στις διατάξεις καθυστέρησης του probe παλμού και της δημιουργίας του δεύτερου probe παλμού και πριν το σημείο πρόσπτωσης της pump δέσμης πάνω στο δείγμα, υπάρχουν δύο κλείστρα (shutters) που παρέχουν τη δυνατότητα διακοπής μίας εκ των δεσμών ή και των δύο ως εξελικτικό στάδιο της pump-probe τεχνικής. Ο χειρισμός αυτών των κλείστρων γίνεται μέσω ενός κυκλώματος ελέγχου βασισμένο σε μια αναπτυξιακή πλατφόρμα Arduino.

Για τη στήριξη του δείγματος στο κατάλληλο επίπεδο όπου περνούν οι pump και probe δέσμες έχει τοποθετηθεί μία πλατφόρμα τριών βαθμών ελευθερίας με χειροκίνητη ρύθμιση ακριβείας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4. Πάνω στην πλατφόρμα αυτή έχει προσαρμοστεί ο δειγματοφορέας των υπό μελέτη MOF υλικών (Σχήμα 3.3), ο οποίος έχει σχεδιαστεί στο παραμετρικό πρόγραμμα 3D σχεδιασμού PTC Creo Parametric 3.0 και κατασκευάσθηκε κάνοντας χρήση ενός 3D εκτυπωτή πλαστικής ύλης. Τα σχηματικά διαγράμματα του δειγματοφορέα δίνονται στο Παράρτημα Α.

Τέλος, οι δυο ακτίνες probe οδηγούνται μέσω ενός φακού εστίασης στην είσοδο του μονοχρωμάτορα, Andor Shamrock 303i. Ο μονοχρωμάτορας είναι μία οπτική συσκευή η οποία με μηχανικό τρόπο δίνει στην έξοδό του τη δέσμη αναλυμένη φασματικά, δηλαδή, το συνολικό εύρος μηκών κύματος φωτός που δέχεται στην είσοδο. Στην έξοδο του μονοχρωμάτορα υπάρχει μία CCD συσκευή, (Andor Newton CCD), η οποία είναι ένας ανιχνευτής φωτονίων που αποτελείται από πολλά φωτοευαίσθητα ημιαγώγιμα στοιχεία, συνήθως πυριτίου. Τα φωτόνια που ανιχνεύονται από τα στοιχεία αυτά, μετατρέπονται με ευθεία αναλογία σε ηλεκτρικό φορτίο. Η πληροφορία αυτή μεταφέρεται στον υπολογιστή από τον οποίο ελέγχεται ολόκληρη η διάταξη της τεχνικής pump-probe.

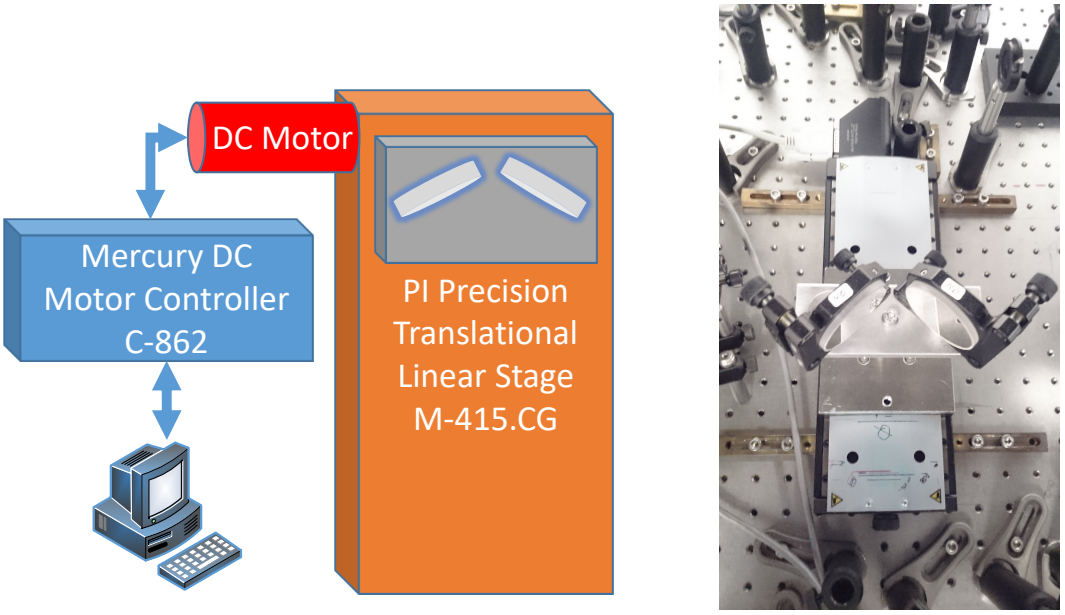
Τα πιο βασικά τμήματα για την λειτουργία της παραπάνω διάταξης καθώς και τα εξαρτήματα που κατασκευάσθηκαν για την ανάπτυξη της διάταξης, παρουσιάζονται λεπτομερώς στις παρακάτω ενότητες του Κεφαλαίου.

3.1 Σύστημα ακριβείας γραμμικής κίνησης

Μία βασική παράμετρος της pump-probe τεχνικής είναι η δυνατότητα μεταβολής της σχετικής χρονικής άφιξης των παλμών probe σε σχέση με τη δέσμη pump. Για να επιτευχθεί αυτό, χρειάστηκε να τοποθετηθεί ένα σύστημα μονού άξονα ελεγχόμενης γραμμικής κίνησης (Σχήμα 3.5α). Το σύστημα αυτό αποτελείται από 3 μέρη, τον άξονα γραμμικής κίνησης, τον κινητήρα συνεχούς ρεύματος μετάδοσης κίνησης στον άξονα και τον ελεγκτή του κινητήρα.

Η πλατφόρμα γραμμικής κίνησης που χρησιμοποιείται είναι της PI Precision Translational Linear Stage M-415.CG (Σχήμα 3.5β) με ενσωματωμένο κινητήρα συνεχούς ρεύματος ±12V και σύστημα γραναζιών κίνησης. Τα πιο σημαντικά τεχνικά χαρακτηριστικά αυτής της πλατφόρμας είναι το συνολικό μήκος διαδρομής που αντιστοιχεί σε 150mm, η σχεδιαστική ανάλυση κίνησης είναι 3.5nm, ενώ η εγγυημένη ελάχιστη ανάλυση είναι 100nm. Αυτό εξαρτάται από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του κινητήρα και αισθητήρα θέσης που επιλέγονται. Έχει επιλεχθεί από την εταιρεία με θετική τιμή επιθυμητής θέσης η πλατφόρμα να κινείται προς τη μεριά του κινητήρα ενώ με αρνητική στην αντίθετη. Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό είναι ότι η πλατφόρμα στα άκρα της διαδρομής διαθέτει μηχανικούς τερματικούς διακόπτες, εξασφαλίζοντας έτσι την άμεση διακοπή της κίνησης σε περίπτωση όπου ο χρήστης ξεπεράσει τις ακραίες αυτές θέσεις.

Ο ελεγκτής του κινητήρα PI Mercury DC-Motor Controller C-862 (Σχήμα 3.6) χρησιμο-



(α) *(β)*

Σχήμα 3.5: *Σύστημα ακριβείας γραμμικής κίνησης.*

ποιεί PWM σήμα ισχύος 15Watt για τον έλεγχό του κινητήρα, τροφοδοτείται με 12-15V, 1-2A, παρέχει έλεγχο της θέσης, ταχύτητας και επιτάχυνσης του κινητήρα και διαθέτει σειριακή επικοινωνία RS-232 με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Επίσης παρέχει υψηλού επιπέδου γλώσσα μνημονικών εντολών με δυνατότητα μακροεντολών για τον προγραμματισμό μέσω του υπολογιστή. Τα πλήρη χαρακτηριστικά του ελεγκτή αλλά και της πλατφόρμας μετάδοσης γραμμικής κίνησης παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β.



(α) *(β)* *(γ)*

Σχήμα 3.6: *Ελεγκτής DC κινητήρα PI Mercury DC-Motor Controller C-862.*

Για την ορθή αλλά και βέλτιστη λειτουργία της κίνησης του συστήματος καθυστέρησης της δέσμης, ο έλεγχος της θέσης του κινητήρα γίνεται μέσω ενός PID ελεγκτή. Η εξίσωση που αποτελεί τους PID όρους του ελεγκτή δεν παρέχεται από την εταιρεία, οπότε η εύρεση των όρων χρησιμοποιώντας κάποια αναλυτική μέθοδο δεν είναι εφικτή. Για το λόγο αυτό, οι PID όροι που ρυθμίζουν την απόκριση του συστήματος υπολογίστηκαν βάσει εμπειρικού κανόνα. Οι τιμές που βρέθηκαν μέσω δοκιμών είναι αυτές του Πίνακα 3.1 και η τελική βηματική απόκριση της θέσης του συστήματος για μία τυχαία περίπτωση με επιθυμητή θέση $5000\,fs$ παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7. Πέραν των PID τιμών, στον Πίνακα αυτόν παρουσιάζονται και τιμές ρύθμισης ταχύτητας και επιτάχυνσης, που δίδονται ως επιλογή από τον ελεγκτή, αλλά και το σφάλμα της μόνιμης κατάστασης το οποίο όπως πα-

ρατηρείται από τις τιμές ελέγχου που χρησιμοποιήθηκαν αντιστοιχεί σε μηδενική τιμή.

Παράμετροι	**Τιμές**
P	400
I	500
D	300
Όριο ολοκλήρωσης	2000
Ταχύτητα	150000
Επιτάχυνση	165000
Σφάλμα μόνιμης κατάστασης (βήματα)	0 έως 2
Σφάλμα μόνιμης κατάστασης (fs)	0 έως 0.046

Πίνακας 3.1: *Παράμετροι ρύθμισης του PID Mercury ελεγκτή και σφάλμα μόνιμης κατάστασης βηματικής απόκρισης.*

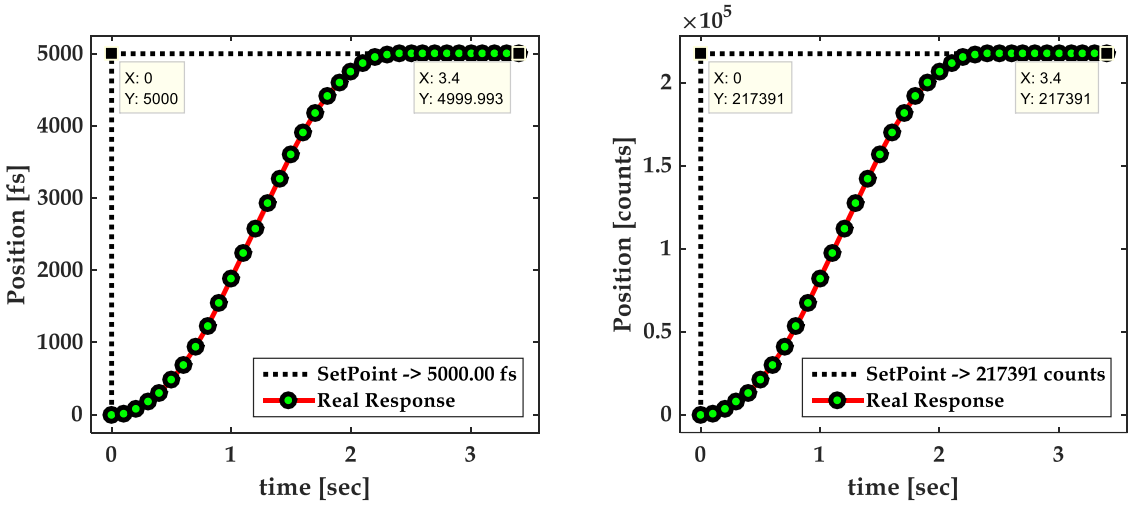
Η τιμή που δέχεται ως έγκυρη ο ελεγκτής για να κινηθεί ο κινητήρας είναι ο αριθμός των βημάτων κίνησης. Επειδή όμως η επιθυμητή θέση κίνησης που δίνεται από τον αλγόριθμο είναι σε fs, θα πρέπει να γίνει μία μετατροπή που να αντιστοιχεί σε επιθυμητά $fs/count$. Γνωρίζουμε ότι μία δέσμη laser ταξιδεύει την ταχύτητα του φωτός c και ότι η συνολική απόσταση του άξονα κίνησης είναι $\Delta L = 150mm$. Σύμφωνα με το Σχήμα 1.2, για να υπολογιστεί η απόσταση Δt που διένυσε η δέσμη σε fs αν ανακλάται από δύο κάτοπτρα όπως στην περίπτωσή μας, τότε ο χρόνος που διανύει είναι 2 φορές η συνολική απόσταση ΔL προς την ταχύτητα του φωτός (εξίσωση (3.1)). Έπειτα, μπορούν να βρεθούν τα συνολικά βήματα Q του άξονα κίνησης διαιρώντας τη συνολική απόσταση ΔL με την ανάλυση του ενός βήματος, όπου είναι $q = 0.0035\mu m$. Εφόσον, γνωρίζουμε το συνολικό χρόνο Δt και τα συνολικά βήματα Q, ο χρόνος που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα r κίνησης του κινητήρα υπολογίζεται από τη σχέση (3.3) και είναι $r = 0.023 fs/count$.

$$\Delta t = \frac{2\Delta L}{c} = \frac{2 \cdot 0.15\,[m]}{2.99792458x10^{8}\,[^{m}/_{\mathrm{s}}]} = 1.0007x10^{-9}\ [\mathrm{s}] = 1.0007x10^{6}\ [fs] \tag{3.1}$$

$$Q = \frac{\Delta L}{q} = \frac{0.15\ [m]}{3.5x10^{-9}\ [^{m}/_{count}]} = 4.2857x10^{7}\ [counts] \tag{3.2}$$

$$r = \frac{\Delta t}{Q} = \frac{1.0007x10^{6}\ [fs]}{4.2857x10^{7}\ [counts]} = 0.023\ [^{fs}/_{count}] \tag{3.3}$$

Στο Σχήμα 3.7 παρατηρείται η βηματική απόκριση για επιθυμητή θέση $5000fs$, κάνοντας εφαρμογή των PID και υπολοίπων παραμέτρων του Πίνακα 3.1. Η καταγραφή της βηματικής απόκρισης έγινε μέσω αλγόριθμου σε γλώσσα LabView, αποθήκευσης των βημάτων του κινητήρα και του συνολικού χρόνου με χρόνο δειγματοληψίας $100msec$, εκτελώντας την επιθυμητή θέση των $5000fs$. Τα βήματα που αντιστοιχούν σε αυτή τη θέση λόγω στρογγυλοποίησης αφού ο ελεγκτή δεν δέχεται δεκαδικές τιμές είναι $217391counts$. Από τη βηματική απόκριση με επιθυμητή θέση $counts$ παρατηρούμε ότι το σφάλμα είναι μηδέν, ενώ στη βηματική απόκριση με επιθυμητή θέση fs υπάρχει ένα πολύ μικρό σφάλμα στη μόνιμη κατάσταση ισορροπίας. Το σφάλμα αυτό είναι λόγω της στρογγυλοποίησης κατά τη μετατροπή από fs σε $counts$ και είναι αποδεκτή η τιμή αλλά και ούτε μπορεί να αφαιρεθεί.



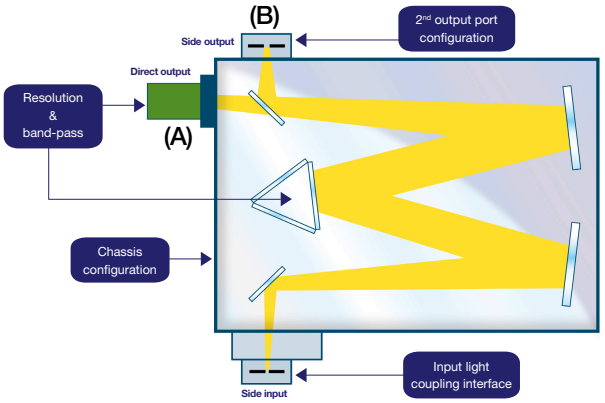
Σχήμα 3.7: *Τυπική βηματική απόκριση επιθυμητής θέσης (setpoint->5000fs).*

Από τα γραφήματα του Σχήματος 3.7, μπορεί να παρατηρηθεί ότι ο κινητήρας για να διανύσει τα 217391 βήματα που αντιστοιχούν σε $5000fs$ χρόνο καθυστέρησης της pump δέσμης έχει ένα χρόνο αποκατάστασης των $2sec$, ως ένα μέτρο ένδειξης της ταχύτητάς του. Τέλος, τα αποτελέσματα των βηματικών αυτών αποκρίσεων είναι αρκετά ικανοποιητικά, μιας και η απόκριση θυμίζει συμπεριφορά συστημάτων ελέγχου πρώτης τάξης, χωρίς ταλαντώσεις, χωρίς σφάλμα μόνιμης κατάστασης ισορροπίας και με μία αρκετά μεγάλη ταχύτητα ρύθμισης όπως αυτή έχει ρυθμιστεί από τον ελεγκτή σύμφωνα με τον Πίνακα 3.1.

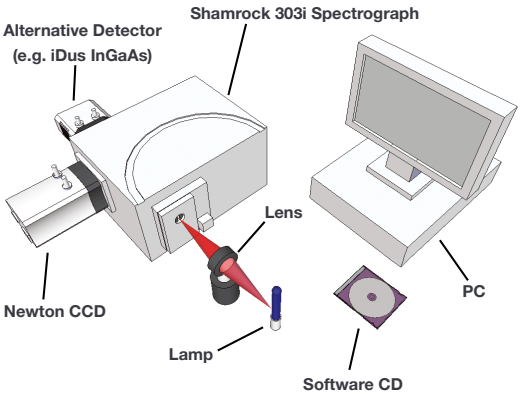
3.2 Μονοχρωμάτορας

Ο μονοχρωμάτορας είναι μία διάταξη όπου κύριο χαρακτηριστικό της είναι να αναλύει την εισερχόμενη ακτινοβολία στα μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται, ώστε αυτά να είναι ανιχνεύσιμα από τη συσκευή καταγραφής. Ο μονοχρωμάτορας που χρησιμοποιείται είναι ο Andor Shamrock 303i και παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.8. Είναι ένα σύστημα υψηλής απόδοσης, ανθεκτικής σχεδίαση και χρησιμοποιείται σε απαιτητικές εφαρμογές χαμηλού φωτισμού. Πρόκειται για μία εξαιρετικά ευέλικτη πλατφόρμα διαμόρφωσης με ένα ευρύ φάσμα συσκευών σύζευξης φωτός όπως είναι η Andor Newton CCD κάμερα και διαφόρων τύπων οπτικά φράγματα (gratings). Τα βασικά χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου μονοχρωμάτορα είναι το μήκος εστίασης $303mm$, το πάχος της σχισμής εισόδου $100\mu m$, η ακρίβεια μήκους κύματος $0.04nm$, το οπτικό φράγμα (grating) με 150 γραμμές ανά mm βελτιστοποιημένο (blazed) στα $800nm$ και η επικοινωνία με τον υπολογιστή μέσω USB 2.0 πρωτοκόλλου. [26]

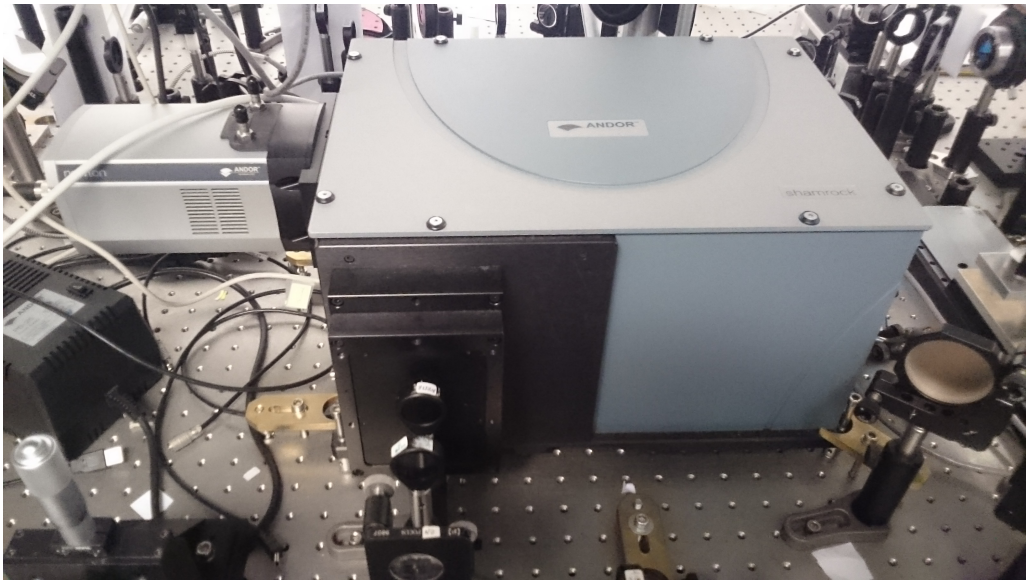
Ο μονοχρωμάτορας αυτός χρησιμοποιεί την τεχνική Czerny–Turner, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8α. Στην τεχνική αυτή, αρχικά, το ευρύ φάσμα της probe δέσμης εστιάζεται στην σχισμή εισόδου. Η ποσότητα της ενέργειας του φωτός που διατίθεται για χρήση εξαρτάται από τη ένταση της δέσμης στο χώρο που ορίζεται αμέσως μετά από τη σχισμή εισόδου (πλάτος x ύψος) και την γωνία υποδοχής του οπτικού συστήματος. Η σχισμή είναι τοποθετημένη σε σημείο τέτοιο που η δέσμη μετά που ανακλάται στον πρώτο καθρέφτη που συναντά, να εστιάζεται αποτελεσματικότερα σε ένα άλλο καμπύλο καθρέφτη, γνωστό και ως κατευθυντήριο καθρέφτη. Στη συνέχεια, το εστιασμένο φως καταλήγει σε ένα



(α) Czerny–Turner μονοχρωμάτορας.[26]



(β) Εξωτερικά μέρη μονοχρωμάτορα.[26]



(γ) Μονοχρωμάτορας στο χώρο του εργαστηρίου.

Σχήμα 3.8: *Μονοχρωμάτορας Andor Shamrock 303i.*

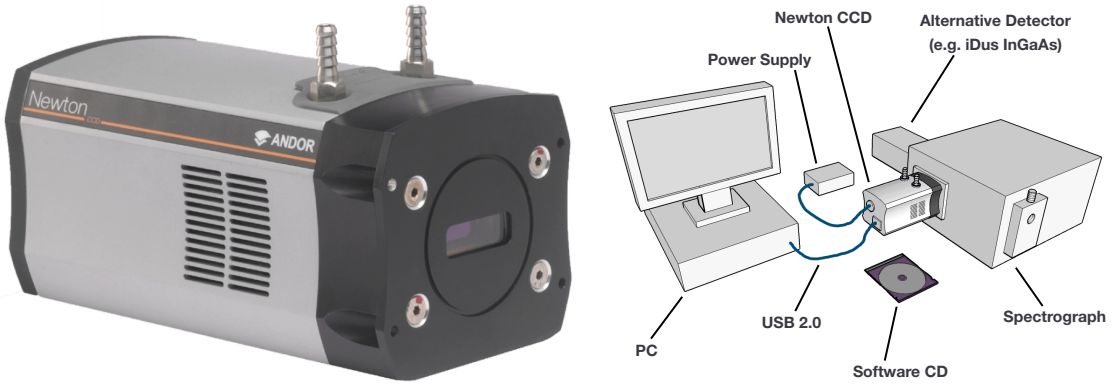
οπτικό φράγμα και αναλύεται, ενώ στη συνέχεια το φως συλλέγεται από ένα άλλο κάτοπτρο, το οποίο επαναεστιάζει το φως, τώρα όμως φασματικά αναλυμένο, στη σχισμή εξόδου.[26]

Στη σχισμή εξόδου, τα χρώματα του φωτός απλώνονται (όπως τα χρώματα του ουράνιου τόξου). Σε αυτό το σημείο συνδέεται ο ανιχνευτής φωτονίων (CCD κάμερα), ώστε να γίνει η καταγραφή των διάφορων μηκών κυμάτων.[26]

3.3 Ανιχνευτής φασματοσκοπίας (CCD κάμερα)

Ο ανιχνευτής του συστήματος φασματοσκοπίας, είναι μία κάμερα συζευγμένου φορτίου (Σχήμα 3.9α) και αποτελείται από ένα ημιαγώγιμο ηλεκτρονικό στοιχείο (μικροτσίπ) πυριτίου, όπου φέρει έναν δισδιάστατο πίνακα με φωτοαισθητήρες (pixels). Όταν αυτά εκτίθενται σε φωτεινή πηγή απελευθερώνουν ηλεκτρόνια κατ' αναλογία με τα φωτόνια που πέφτουν τους. Μετά την έκθεση στο φως, ο αριθμός των συγκεντρωμένων ηλεκτρο-

νίων στο κάθε pixel καθορίζει τη φωτεινότητα του αντίστοιχου σημείου πάνω στην οθόνη του υπολογιστή, με τον οποίο είναι συνδεδεμένος ο ανιχνευτής CCD. Ο δισδιάστατος πίνακας του μικροτσίπ συνήθως αναφέρεται και ως ο χώρος της εικόνας. Τα pixels συχνά περιγράφονται ως διατεταγμένα σε γραμμές και στήλες (οι γραμμές είναι οριζόντια και οι στήλες κάθετα). Ένα τυπικό CCD-chip μπορεί να περιλαμβάνει ως και 400 γραμμές και 1600 στήλες. Συγκεκριμένα η CCD που χρησιμοποιείται εμπεριέχει μικροτσίπ με 256 γραμμές και 1024 στήλες. Το CCD μικροτσίπ της κάμερας που χρησιμοποιείται είναι μία αργή συσκευή ειδικά σχεδιασμένη για επιστημονικές εφαρμογές, σε αντίθεση με τα πολύ γρήγορα CCD μικροτσίπ που χρησιμοποιούνται στις βιντεοκάμερες για καταγραφή βίντεο. Ένα παράδειγμα ενός τυπικού CCD-chip παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.10. [10]



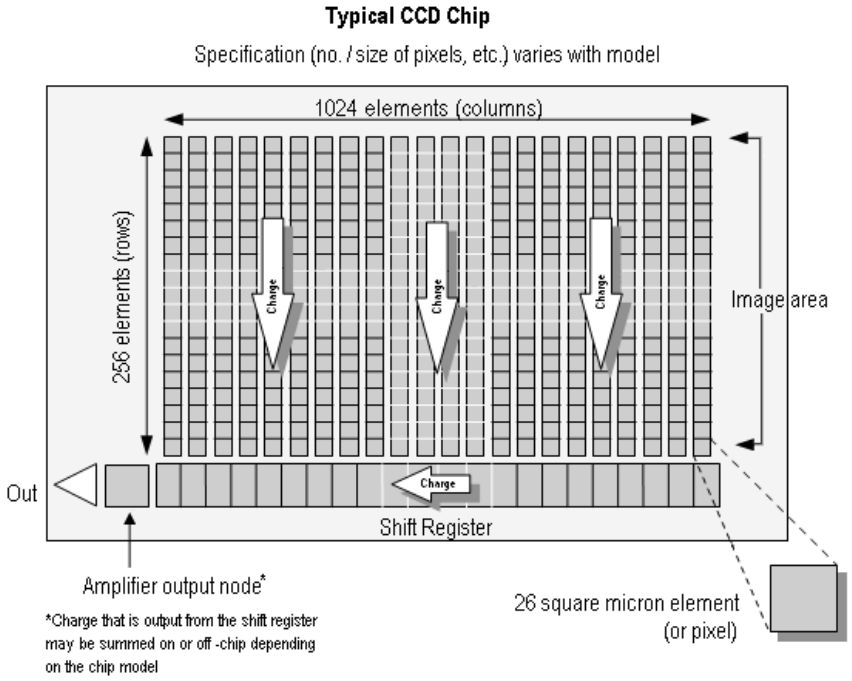
(α) *Andor Newton CCD.* [10] ***(β)*** *Σύνδεση κάμερας με μονοχρωμάτορα.* [10]

Σχήμα 3.9: *Ανιχνευτής συζευγμένου φορτίου (CCD).* [10]

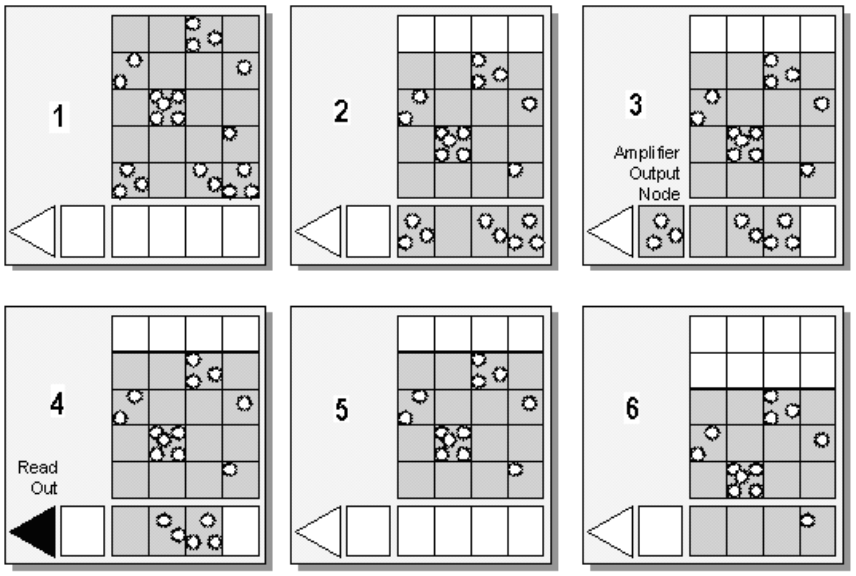
Η CCD κάμερα, για να εξάγει τα δεδομένα από τα pixels χρησιμοποιεί έναν καταχωρητή ολίσθησης. Ο καταχωρητής αυτός είναι τοποθετημένος στο κάτω μέρος του μικροτσίπ και παράλληλα με τις γραμμές περισυλλογής φωτός. Έχει τον ίδιο αριθμό pixels με αυτόν των γραμμών, αλλά είναι επικαλυμμένος σε αντίθεση με τα υπόλοιπα pixels, έτσι ώστε να μην προσπίπτει καθόλου φως πάνω του. [10]

Στο στάδιο της καταγραφής των δεδομένων, το φορτίο μετακινείται κατακόρυφα στον καταχωρητή ολίσθησης και στη συνέχεια αυτός το προωθεί στον κόμβο εξόδου του ενισχυτή. Η διαδικασία αυτή ολοκληρώνεται για όλες τις γραμμές της κάθε μία στήλης και με αυτόν τον τρόπο εξάγεται η πληροφορία στην έξοδο. Η ακολουθία ανάγνωσης της πληροφορίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.11 και αντιστοιχεί στη βασική ρύθμιση λήψης εικόνας πλήρους ανάλυσης (Full Resolution Image Binning Pattern), όπου επιτρέπει την καταγραφή των δεδομένων της CCD κάμερας για κάθε ένα pixel ξεχωριστά. [10]

Ο ανιχνευτής όμως, πέραν της καταγραφής όλων των pixel ως εικόνα, παρέχει και τη δυνατότητα της συσσώρευσης της πληροφορίας ως μία γραμμή ή ως μία στήλη. Αυτό επιτυγχάνεται αθροίζοντας το φορτίο όλων των στηλών σε μία γραμμή (Vertical Binning), η οποία έπειτα προωθείται στην έξοδο ή το αντίστροφο (Horizontal Binning). Η τεχνική που χρησιμοποιείται συνήθως είναι η πλήρης κατακόρυφη συσσώρευση (Full Vertical Binning). Μία επιπλέον τεχνική που παρέχεται από την κάμερα είναι η πολλαπλή ανίχνευση γραμμών σε ομάδες (Multi-Track). Συγκεκριμένα, ορίζονται ομάδες γραμμών και τα pixels που αντιστοιχούν σε κάθε ομάδα αθροίζονται με την τεχνική Vertical Binning. Η τεχνική Multi-Track παρέχεται σε υποκατηγορίες όπως είναι η ομαδοποίησης ενός συνόλου γραμμών (Single-Track) και η ομαδοποίηση γραμμών με τυχαία σειρά (Random-Track). Η διαφορά της Random-Track με την Multi-Track είναι ότι ο χρήστης επιλέγει σε ποιες



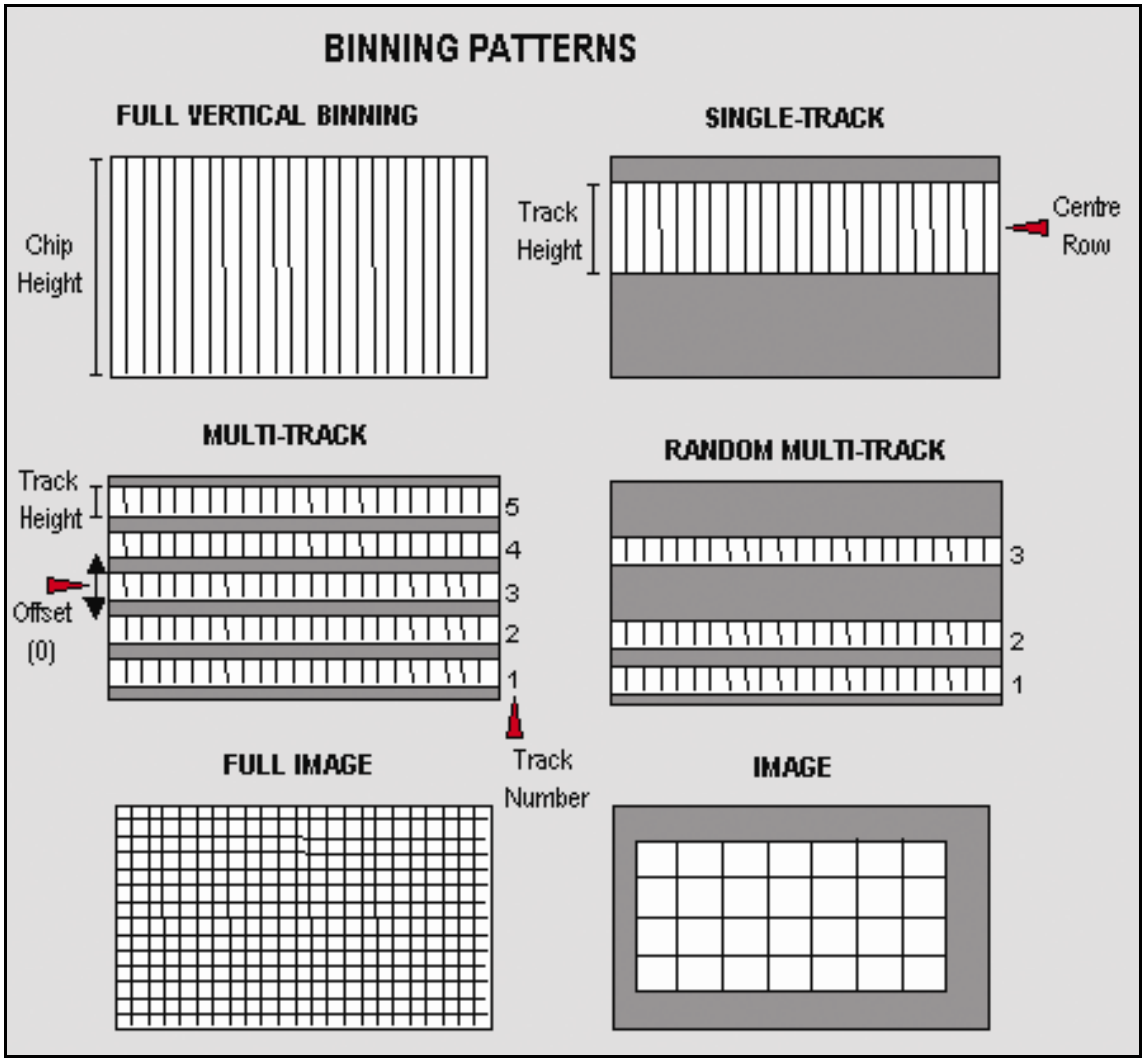
Σχήμα 3.10: *Τυπικό μικροτσίπ CCD κάμερας 256x1024 στοιχείων.*[10]



Σχήμα 3.11: *Διαδικασία καταχώρησης των δεδομένων.*[10]

γραμμές θέλει να γίνει η ομαδοποίηση, ενώ η Multi-Track υπολογίζει αυτόματα το πλήθος των ομάδων που αντιστοιχούν σε όλες τις γραμμές ανάλογα με ένα offset που επιλέγεται μεταξύ των γραμμών. Οι τεχνικές αυτές παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.12.[10]

Σε αυτό το σημείο, θα πρέπει να αναφερθεί ότι κατά τη διαδικασία των πειραμάτων, ο αλγόριθμος έχει υλοποιηθεί ώστε να υπολογίζει μέσω της CCD κάμερας με την τεχνική Random-Track. Εφόσον, η τεχνική χαρακτηρισμού που χρησιμοποιείται είναι Differential Pump-Probe, οι δέσμες ενδιαφέροντος probe που καταλήγουν στην κάμερα είναι δύο. Με την τεχνική Random-Track επιλέγονται οι δύο ομάδες των γραμμών στα pixels που διε-



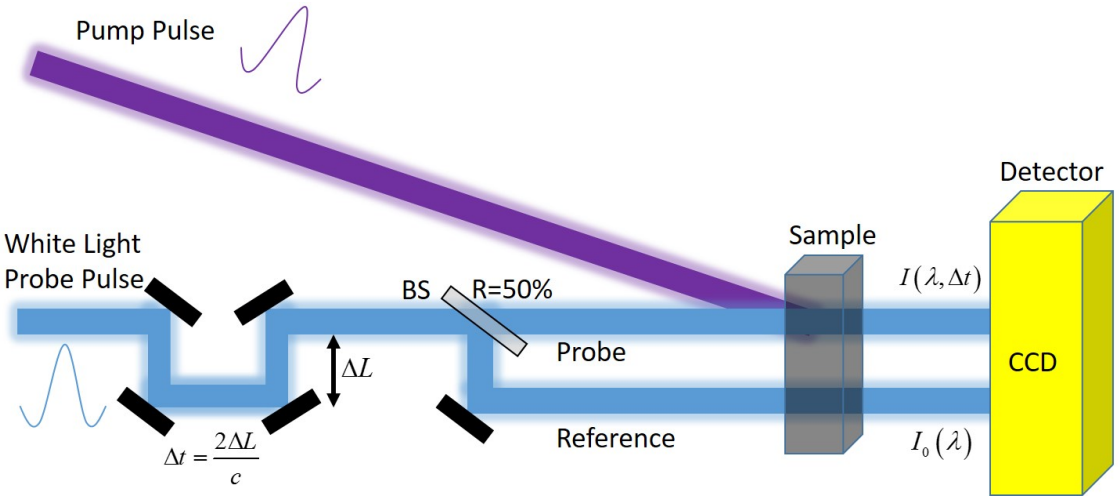
Σχήμα 3.12: *Επιλογές τρόπου ρύθμισης καταχώρησης των δεδομένων.* [10]

γείρουν οι probe δέσμες. Στη συνέχεια η ανάλυση που ακολουθεί βασίζεται στα αθροιζόμενα φορτία των δύο αυτών ομαδοποιημένων γραμμών, επιστρέφοντας δύο διανύσματα φορτίων 1024 τιμών για κάθε ομάδα.

3.4 Υπολογισμός μεταβατικών φασμάτων απορρόφησης (Transient-absorption spectroscopy)

Στην τεχνική χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe (Σχήμα 3.13), η pump δέσμη διεγείρει το υλικό και η probe δέσμη χωρίζεται σε δύο δέσμες. Η πρώτη δέσμη (probe) διέρχεται από το ίδιο σημείο από όπου εστιάζεται η pump δέσμη, ενώ η δεύτερη δέσμη (reference) διέρχεται μέσω του υλικού σε διαφορετικό σημείο. Συνεπώς, η φασματική κατανομή των probe και reference δεσμών καταγράφεται ταυτοχρόνως, με την παρουσία $I(\lambda, \Delta t)$ (pump+probe) και την απουσία $I_0(\lambda)$ της διαταραχής pump του δείγματος (reference), για μήκος κύματος λ και χρονική καθυστέρηση Δt. Για να μετρηθούν τα μεταβατικά φάσματα απορρόφησης (Transient-absorption spectroscopy), η απευθείας κατα-

γραφή της απορρόφησης σύμφωνα με τη σχέση (3.5) δεν είναι επαρκής. Στην πραγματικότητα, ορισμένα τμήματα της καταγεγραμμένης πληροφορίας των σημάτων, δεν έχουν άμεση σχέση με τη μεταβατική απορρόφηση και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τη σωστή καταγραφή της (π.χ. φωτισμός περιβάλλοντος, ηλεκτρονικός θόρυβος, φθορισμός ή εκπομπή από το διεγερμένο υλικό). Σε κάθε περίπτωση, η κατανομή του φάσματος των δύο δεσμών, δεν μπορεί να είναι ακριβώς η ίδια, λόγω των διαφορετικών οπτικών διαδρομών τους. Αυτά τα φαινόμενα έχουν ληφθεί υπόψη για την καταγραφή της πραγματικής απορρόφησης $\Delta A\left(\lambda, \Delta t\right)$, η οποία υπολογίζεται από τη σχέση (3.6).[1]



Σχήμα 3.13: *Τεχνική χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe.*[1]

Για τον υπολογισμό της σχέσης απορρόφησης αρχικά γίνεται εφαρμογή του νόμου Beer–Lambert:

$$I\left(\lambda, \Delta t\right) = I_0\left(\lambda\right) \times 10^{\varepsilon_\lambda N(\Delta t) l} \tag{3.4}$$

όπου, ε_λ είναι ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού σε μήκος κύματος λ, $N\left(\Delta t\right)$ είναι η συγκέντρωση και περιεκτικότητα των διαλυμάτων του αναλύτη που απορροφά τη χρονική στιγμή Δt ακτινοβολία μήκους κύματος λ και l είναι το μήκος της διαδρομής διέγερσης του υλικού. Συνεπώς, η σχέση της απορρόφησης $A\left(\lambda, \Delta t\right)$ που προκύπτει από την εξίσωση (3.4), είναι:

$$A\left(\lambda, \Delta t\right) = \varepsilon_\lambda N\left(\Delta t\right) l = \log_{10}\left(\frac{I_0\left(\lambda\right)}{I\left(\lambda, \Delta t\right)}\right) \tag{3.5}$$

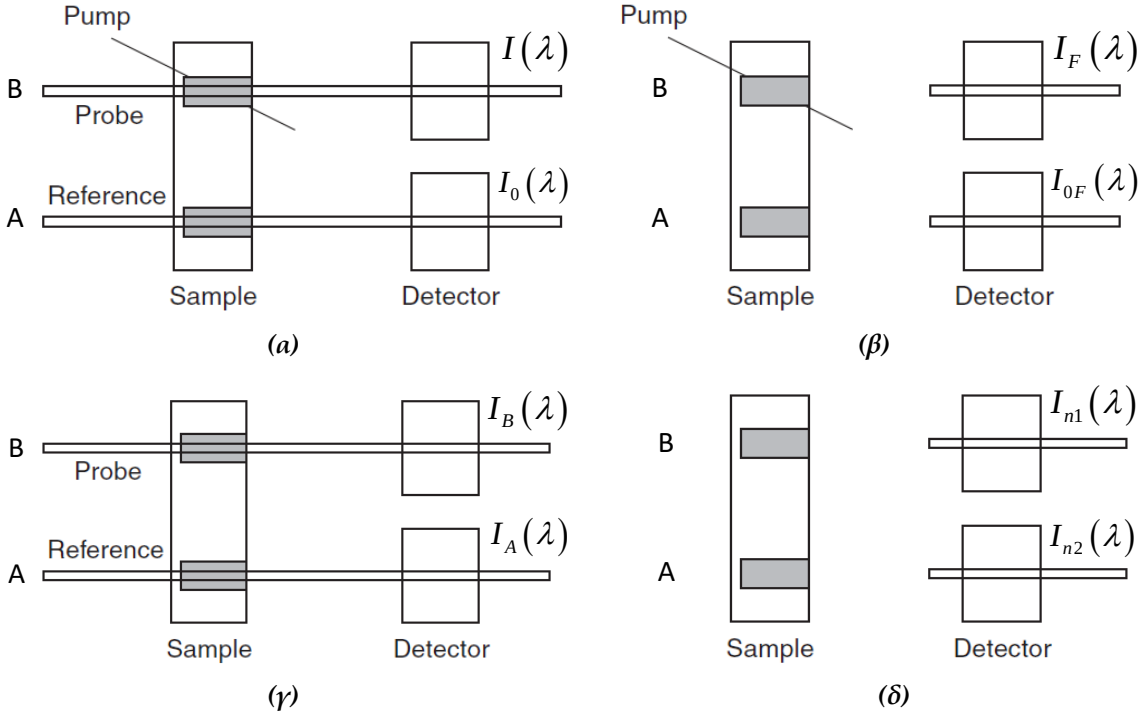
Η εξίσωση (3.5), δείχνει τον τρόπο υπολογισμού της απορρόφησης του υλικού σε ιδανικές συνθήκες. Στην πραγματικότητα όμως, η επίδραση του θορύβου περιβάλλοντος θα επηρεάσει το τελικό αποτέλεσμα. Για το λόγο αυτό, ορίζοντας τις ακόλουθες μετρούμενες ποσότητες, μπορεί να υπολογιστεί η σχέση της πραγματικής απορρόφησης $\Delta A\left(\lambda, \Delta t\right)$, όπως αυτή παρουσιάζεται στην εξίσωση (3.6).[1]

- $I\left(\lambda\right)$ και $I_0\left(\lambda\right)$ είναι οι φασματικές κατανομές των σημάτων με την παρουσία της pump, probe και reference (Σχήμα 3.14α).[1]
- $I_F\left(\lambda\right)$ και $I_{0F}\left(\lambda\right)$ είναι οι φασματικές κατανομές των σημάτων παρουσίας μόνο της pump δέσμης στο υλικό (Σχήμα 3.14β). Σε αυτή την περίπτωση η κάμερα καταγράφει μόνο την εκπομπή του δείγματος και θόρυβο.[1]

- $I_A(\lambda)$ και $I_B(\lambda)$ είναι οι φασματικές κατανομές των σημάτων απουσίας pump αλλά με παρουσία της probe και reference δέσμης (Σχήμα 3.14γ). Σε αυτή την περίπτωση η κάμερα καταγράφει τις φασματικές κατανομές της probe και reference δέσμης επάλληλα στο θόρυβο.[1]
- $I_{n1}(\lambda)$ και $I_{n2}(\lambda)$ είναι τα καταγραφέντα σήματα στην απουσία όλων των δεσμών (Σχήμα 3.14δ). Σε αυτή την περίπτωση η κάμερα καταγράφει μόνο θόρυβο, περιβάλλοντος και ηλεκτρονικό.[1]

Με αυτούς τους ορισμούς και για μια δεδομένη χρονική καθυστέρηση Δt, η πραγματική απορρόφηση $\Delta A(\lambda, \Delta t)$, διορθωμένη για όλα τα παρασιτικά φαινόμενα θορύβου και όλες τις πιθανές μεταβολές των φασματικών κατανομών κατά μήκος των διαφορετικών οπτικών διαδρομών, μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta A(\lambda, \Delta t) = \log_{10}\left(\left(\frac{I_0(\lambda) - I_{0F}(\lambda)}{I(\lambda) - I_F(\lambda)}\right)\left(\frac{I_B(\lambda) - I_{n1}(\lambda)}{I_A(\lambda) - I_{n2}(\lambda)}\right)\right) \tag{3.6}$$

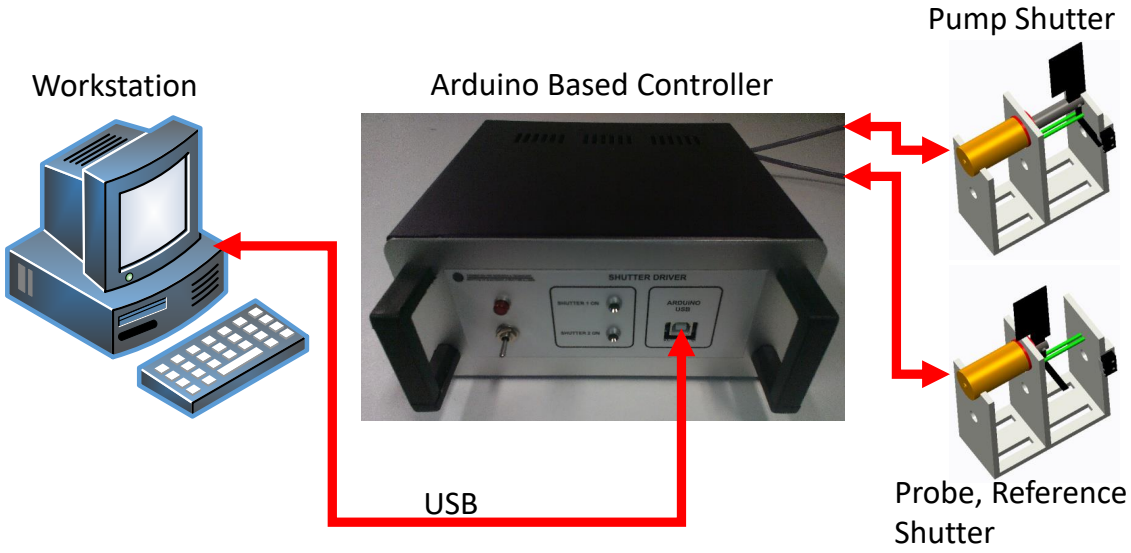


Σχήμα 3.14: *Απεικόνιση των τεσσάρων καταστάσεων καταγραφής σημάτων των Differential Pump-Probe πειραμάτων.[1] (α) Καταγραφή συνολικών σημάτων, (β) Η συμβολή της εκπομπής διέγερσης του υλικού στα καταγραφέντα σήματα του (α), (γ) Σήματα που επιτρέπουν τη διόρθωση των φασματικών διαφορών μεταξύ των probe σημάτων με απουσία της διέγερσης, (δ) Η συνεισφορά του θορύβου (φωτισμός περιβάλλοντος και ηλεκτρονικός θόρυβος) στο καταγραφόμενο σήμα.*

Είναι κατανοητό, ότι για τον υπολογισμό της πραγματικής τιμής απορρόφησης του υλικού θα πρέπει ο αλγόριθμος εκτέλεσης του πειράματος να είναι σε θέση να καταγράψει τις τέσσερις καταστάσεις του Σχήματος 3.14. Για να επιτευχθεί αυτό, κατασκευάσθηκε η διάταξη που περιγράφεται στην ενότητα 3.5, με την οποία δημιουργούνται οι τέσσερις καταστάσεις. Αυτό επιτυγχάνεται επιτρέποντας ή όχι την πρόσπτωση των ακτίνων πάνω στο υλικό χρησιμοποιώντας δύο ηλεκτρικά ελεγχόμενα κλείστρα (shutters), όπου με το ένα ελέγχεται η pump δέσμη και με το άλλο οι probe και reference δέσμες.

3.5 Κατασκευή διάταξης ελέγχου διέλευσης των δεσμών λέιζερ (Shutters)

Για τον έλεγχο της διέλευσης των δεσμών λέιζερ, με απώτερο σκοπό τον υπολογισμό της πραγματικής απορρόφησης του υλικού σχεδιάσθηκε και κατασκευάσθηκε η διάταξη του Σχήματος 3.15. Η διάταξη αποτελείται από την ηλεκτρονική κατασκευή ελέγχου βασισμένη σε αναπτυξιακή πλατφόρμα Arduino και τα δύο κλείστρα διέλευσης των δεσμών.



Σχήμα 3.15: *Διάταξη ελέγχου διέλευσης των δεσμών λέιζερ.*

Τα ηλεκτρικά κλείστρα (Σχήμα 3.17) αποτελούνται από τη βάση στήριξης, τον ηλεκτρομαγνήτη (Σχήμα 3.16) με τάση τροφοδοσίας $24Volt$ για την κίνηση των κλείστρων, έναν τερματικό διακόπτη για την ένδειξη κλειστής θέσης και τη μεταλλική πλάκα μαύρου χρώματος διακοπής της δέσμης. Τα πλήρη χαρακτηριστικά του ηλεκτρομαγνήτη δίνονται στο Παράρτημα Β.

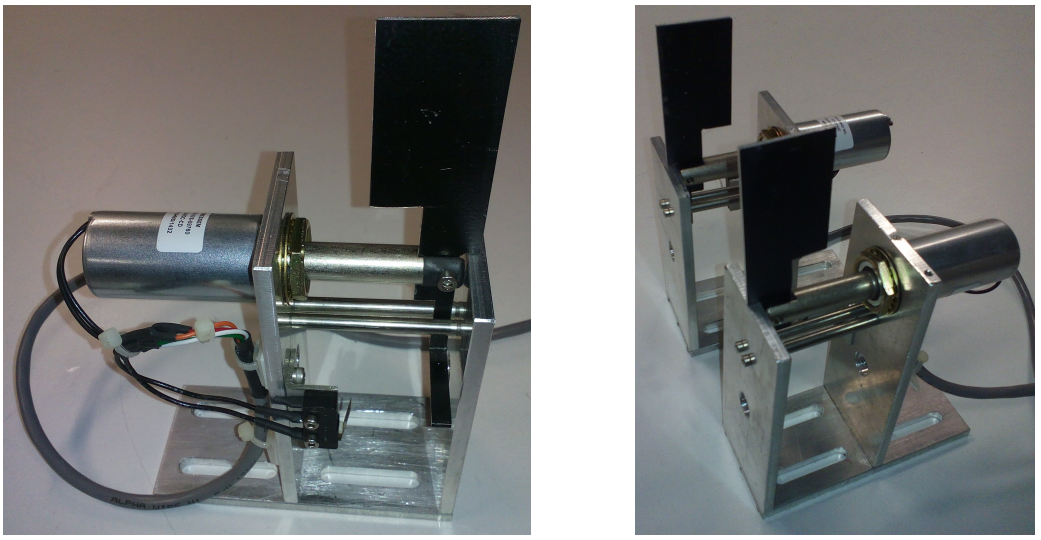


(α) ***(β)*** ***(γ)***

Σχήμα 3.16: *Εξαρτήματα ηλεκτρομαγνήτη για την κίνηση των κλείστρων.*

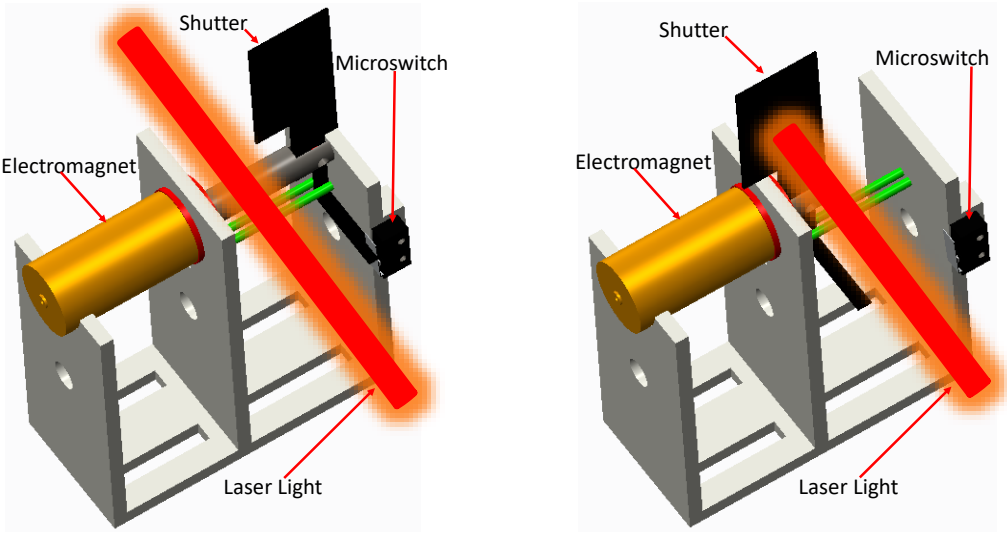
Η λειτουργία του ηλεκτρικού κλείστρου είναι αρκετά απλή. Η δέσμη διέρχεται στο μέσο τμήμα του κλείστρου. Μόλις ο ηλεκτρομαγνήτης τροφοδοτηθεί με ρεύμα, τότε ελκύει το κλείστρο προς το μέρος του (κλειστή θέση). Σε αυτή τη θέση, η δέσμη διακόπτεται και δεν καταλήγει στο υλικό. Όταν μηδενιστεί η τάση τροφοδοσίας, τότε ο ηλεκτρομαγνήτης ελευθερώνει το κλείστρο και με τη βοήθεια ενός ελατηρίου που βρίσκεται στο εσωτερικό μέρος του ηλεκτρομαγνήτη μεταξύ αυτού και του άξονα οδήγησης, σπρώχνει το κλείστρο μέχρι το αντίθετο άκρο της βάσης (ανοιχτή θέση). Σε αυτή τη θέση, η δέσμη ελευθερώνε-

ται και πλέον καταλήγει να προσπίπτει στο υλικό. Οι θέσεις αυτές, της λειτουργίας των κλείστρων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.18.



(α) ***(β)***

Σχήμα 3.17: *Κατασκευή κλείστρων.*

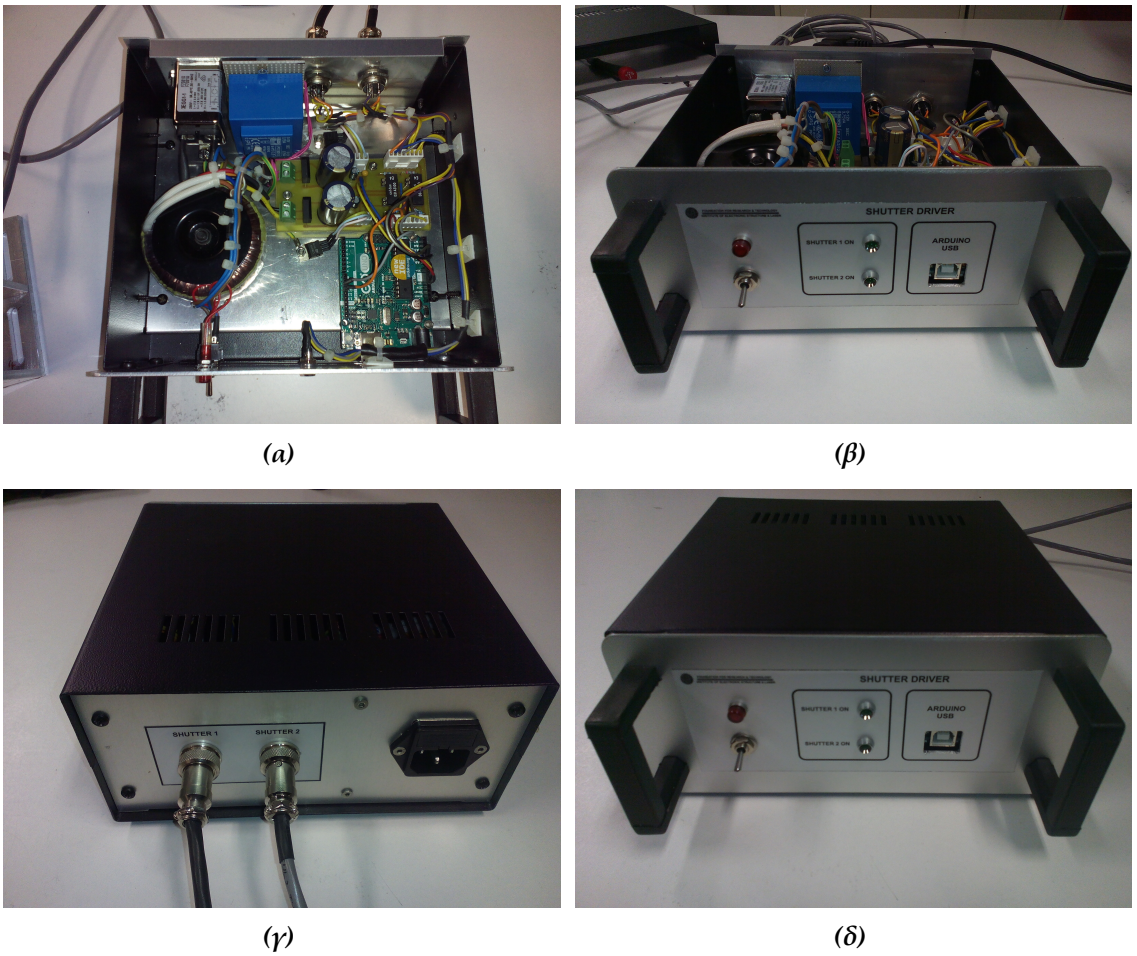


(α) *Ανοιχτή θέση.* ***(β)*** *Κλειστή θέση.*

Σχήμα 3.18: *Θέσεις λειτουργίας κλείστρων.*

Για τον έλεγχο της θέσης των κλείστρων έχει κατασκευασθεί η ηλεκτρονική διάταξη του Σχήματος 3.19. Η διάταξη αυτή αποτελείται από δύο βασικά μέρη. Την αναπτυξιακή πλατφόρμα Arduino και την πλακέτα με τα ηλεκτρονικά στοιχεία μετατροπής των χαμηλών σημάτων ($5V$) του Arduino σε ονομαστική τάση τροφοδοσίας του ηλεκτρομαγνήτη ($24V$). Μόλις δοθεί η εντολή θέσης από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή σε ένα από τα δύο κλείστρα, η πλατφόρμα Arduino δίνει την αντίστοιχη τάση ελέγχου ($5V$ κλειστή θέση και $0V$ ανοιχτή θέση) στην έξοδο που αντιστοιχεί στο κλείστρο. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια των relay διακοπτών, η τάση ελέγχου του Arduino μεταφράζεται σε $24V$ ή $0V$ αντίστοιχα. Η τάση αυτή τροφοδοτεί τον ηλεκτρομαγνήτη όπου αυτός με τη σειρά ελκύει ή όχι τη με-

ταλλική πλάκα του κλείστρου. Η διαδικασία που μόλις περιγράφηκε είναι ο τρόπος με τον οποίο λειτουργεί και ελέγχει η διάταξη τα ηλεκτρικά κλείστρα μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή. Στο Παράρτημα Α δίνονται τα ηλεκτρικά σχέδια αυτής της κατασκευής.



(α) ***(β)***

(γ) ***(δ)***

Σχήμα 3.19: *Κατασκευή ηλεκτρονικής διάταξης ελέγχου των κλείστρων.*

Κεφάλαιο 4

Αλγόριθμοι και Επικοινωνία με Ηλεκτρονικό Υπολογιστή

Οι σταθμοί που αναπτύχθηκαν για το χαρακτηρισμό υλικών αποτελούνται από μία εκτενή σειρά οργάνων και διατάξεων. Υπάρχουν όργανα με τα οποία διεγείρουμε το υλικό με κάποια φυσική παράμετρο (π.χ. θερμοκρασία, μαγνητικό πεδίο κ.α.), όργανα ελέγχου και καταγραφής, αλλά και διατάξεις ηλεκτρικές ή μηχανικές εκτέλεσης κάποιας εργασίας. Ο εξοπλισμός αυτός μπορεί να ρυθμιστεί και να υλοποιήσει μία και μόνο επιθυμητή εργασία και στη συνέχεια να ξαναρυθμιστεί για άλλη εργασία. Είναι κατανοητό, ότι εφόσον οι σταθμοί αυτοί έχουν σχεδιαστεί για να εκτελούν μία σειρά πειραμάτων, θα πρέπει να είναι σε θέση να ρυθμίζουν, ελέγχουν και να μεταβάλλουν τις παραμέτρους με αυτοματοποιημένο τρόπο. Για το λόγο αυτό, σχεδιάσθηκαν οι αλγόριθμοι που αναλύονται στις επόμενες ενότητες του Κεφαλαίου, οι οποίοι επικοινωνούν με τα όργανα και τις διατάξεις των σταθμών για την εκτέλεση της ακολουθίας εντολών του κάθε πειράματος. Η γλώσσα προγραμματισμού που επιλέχθηκε για να υλοποιηθεί η αυτοματοποιημένη διαδικασία των πειραμάτων είναι η υψηλού επιπέδου αντικειμενοστραφούς προγραμματισμού γλώσσα LabView.

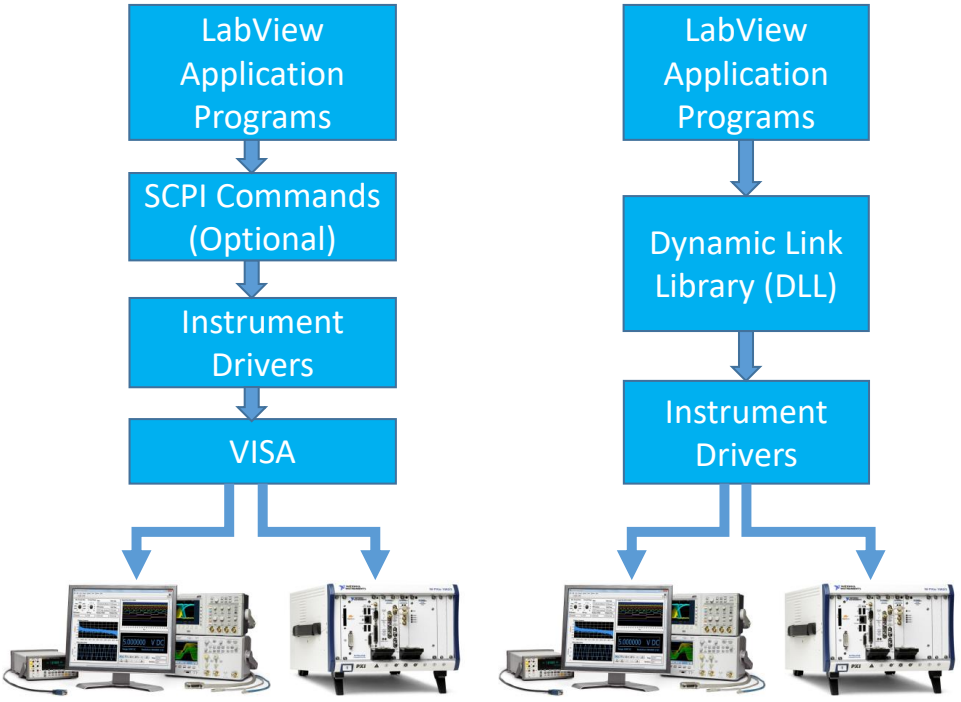
4.1 Πρωτόκολλα επικοινωνίας και διασύνδεση με ηλεκτρονικό υπολογιστή

Ένα όργανο που έχει κατασκευασθεί για να επικοινωνεί με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή χρησιμοποιεί και ένα πρωτόκολλο επικοινωνίας. Ανάλογα με την τεχνολογία που χρησιμοποιεί το κάθε όργανο υπάρχουν και διαφορετικά πρωτόκολλα. Τα πιο διαδεδομένα είναι πρωτόκολλα σειριακής και παράλληλης επικοινωνίας. Τα όργανα που χρησιμοποιούνται από τους πειραματικούς σταθμούς χρησιμοποιούν σειριακή (RS-232), παράλληλη GPIB, USB ή Ethernet επικοινωνία.

Ό βασικότερος λόγος επιλογής της γλώσσας LabView για τον προγραμματισμό των πειραμάτων, ήταν η ευκολία που παρέχεται στην επικοινωνία των οργάνων χρησιμοποιώντας τη διεπαφή προγραμματισμού εφαρμογών NI-VISA. Η αρχιτεκτονική VISA (Virtual Instrument Software Architecture) είναι ένα πρότυπο για τη διαμόρφωση, τον προγραμματισμό και την αντιμετώπιση προβλημάτων σε συστήματα οργάνων που περιλαμβάνουν διεπαφές GPIB, VXI, PXI, Serial, Ethernet ή USB. Συνεπώς, το πρότυπο VISA

παρέχει τη διασύνδεση προγραμματισμού μεταξύ των οργάνων και του ηλεκτρονικού υπολογιστή, σε ένα ενιαίο περιβάλλον προγραμματισμού για όλα τα όργανα, όπως είναι η γλώσσα LabVIEW.

Επιπλέον, υπήρχαν όργανα για τα οποία παρέχονταν από την εταιρεία κατασκευής, Dynamic Link Library (DLL) αρχεία για την επικοινωνία τους με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Σε αυτή την περίπτωση το πρότυπο επικοινωνίας VISA δεν ήταν απαραίτητο, καθώς ο προγραμματισμός των οργάνων γινόταν απευθείας από το LabView μέσω των αρχείων αυτών. Συγκεκριμένα τα όργανα που προγραμματίζονται μέσω των DLL αρχείων είναι ο ελεγκτής του κινητήρα, η CCD κάμερα και ο μονοχρωμάτορας της τεχνικής χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe. Στο Σχήμα 4.1, φαίνονται τα διαφορετικά επίπεδα επικοινωνίας του LabView με τα όργανα στις δύο περιπτώσεις ροής πληροφορίας που χρειάστηκαν.



Σχήμα 4.1: *Διαγράμματα ροής εκτέλεσης εντολών των οργάνων κάνοντας χρήση αρχιτεκτονικής VISA ή DLL αρχείων μέσω γλώσσας προγραμματισμού LabView.*

Στα περισσότερα όργανα επικρατούσε το IEEE-488 (GPIB) πρωτόκολλο επικοινωνίας. Οι εντολές που χρησιμοποιεί αυτό το μέσο επικοινωνίας ονομάζονται Standard Commands for Programmable Instruments (SCPI), οι οποίες αποτελούν πρότυπο για τη σύνταξη εντολών και ελέγχου προγραμματιζόμενων οργάνων δοκιμών και μετρήσεων. Οι εντολές SCPI είναι σύνολο ASCII χαρακτήρων, οι οποίοι αποστέλλονται στο όργανο μέσω του GPIB, και αποτελούνται από μία ή περισσότερες λέξεις κλειδιά (keywords) ως παράμετροι ρύθμισης του οργάνου. Ωστόσο, για μαζικά δεδομένα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η δυαδική μορφή. Στο Σχήμα 4.2 φαίνεται η χρήση της SCPI εντολής IDN ως παράδειγμα προγραμματισμού οργάνου χρησιμοποιώντας το πρωτόκολλο επικοινωνίας του LabView VISA.

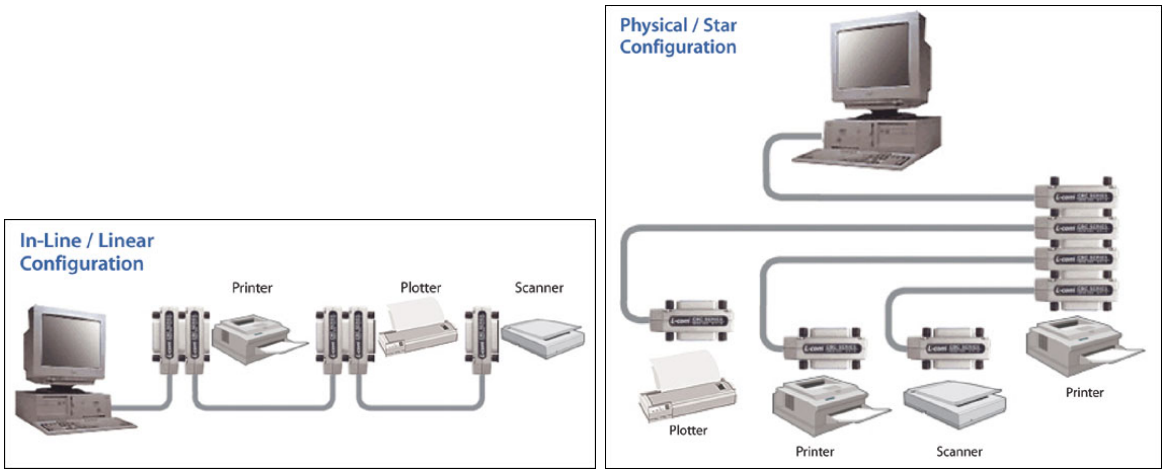
Το GPIB πρωτόκολλο είναι ένα σύστημα παράλληλης επικοινωνίας, το οποίο επιτρέπει τη διασύνδεση πολλαπλών συσκευών μέσω της ίδιας θύρας. Υπάρχουν δύο τρόποι σύνδεσης των οργάνων. Η γραμμική σύνδεση (In-Line/Linear Configuration) (Σχήμα 4.3α)



Σχήμα 4.2: *Παράδειγμα χρήσης εντολής SCPI για προγραμματισμό οργάνου μέσω NI-VISA και LabView.*

επιτρέπει την πληροφορία να μεταδίδεται από το ένα όργανο στο άλλο. Στην ακτινωτή σύνδεση (Physical/Star Configuration) (Σχήμα 4.3β) η πληροφορία μεταδίδεται ταυτόχρονα σε όλα τα όργανα. Είναι κατανοητό, ότι η ακτινωτή σύνδεση είναι πιο γρήγορη σε σχέση με τη γραμμική, όμως υπάρχουν περιορισμοί όταν ο αριθμός των οργάνων γίνεται αρκετά μεγάλος και συγκεκριμένα άνω των τεσσάρων ανά κόμβο. Πέραν του παραπάνω περιορισμού, στην υλοποίηση του δικτύου σύνδεσης των οργάνων μέσω GPIB ελήφθησαν υπόψη και οι παρακάτω γενικοί περιορισμοί δημιουργίας ενός διαύλου επικοινωνίας:

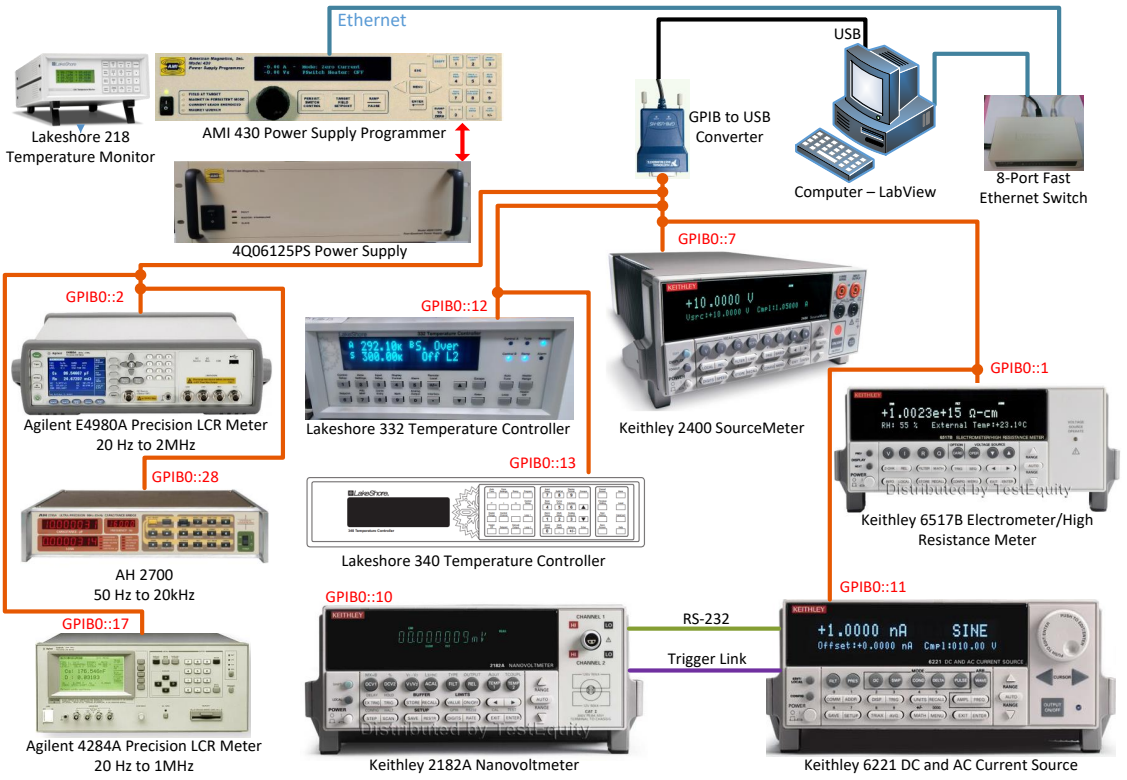
- Το μέγιστο μήκος μεταξύ δύο συνεχόμενων οργάνων δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 4 μέτρα.
- Το μέγιστο συνολικό μήκος καλωδίων να μην υπερβαίνει τα 20 μέτρα.
- Ο μέγιστος αριθμός οργάνων σε ένα δίαυλο επικοινωνίας να μην υπερβαίνει τα 15, με τουλάχιστον τα 2/3 εξ αυτών να είναι ενεργοποιημένα.



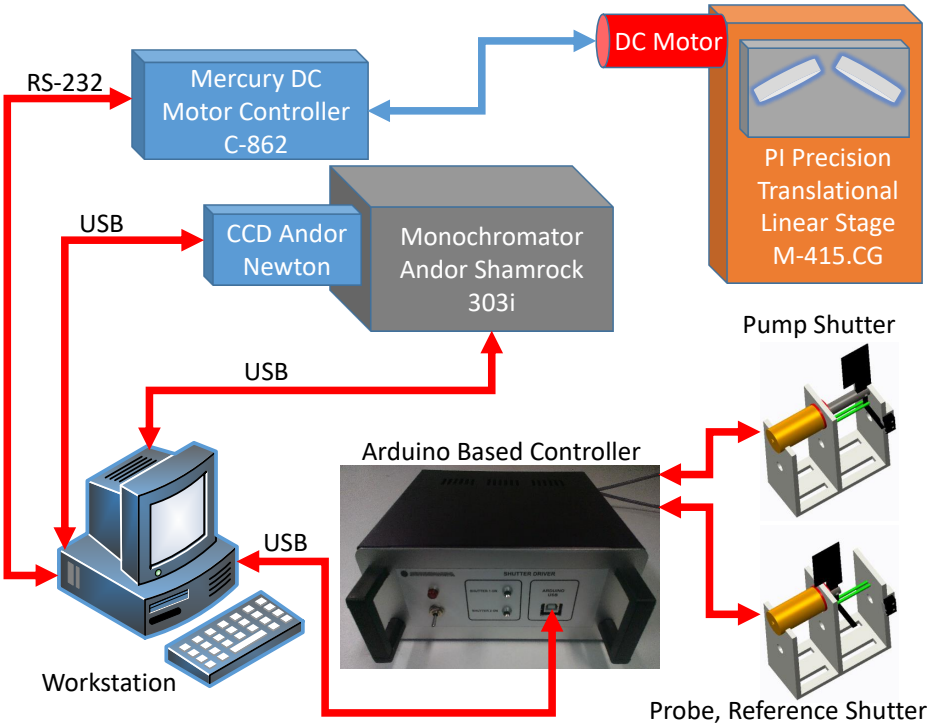
(α) *Γραμμική σύνδεση.* ***(β)*** *Ακτινωτή Σύνδεση.*

Σχήμα 4.3: *Τρόποι διασύνδεσης της GPIB επικοινωνίας.*

Τα περισσότερα διαθέσιμα όργανα του σταθμού μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών διέθεταν GPIB επικοινωνία. Με βάση τα παραπάνω, ο δίαυλος επικοινωνίας με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή που δημιουργήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.4. Τα υπόλοιπα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν, συνδέθηκαν στον ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω Ethernet και RS-232 θυρών διασύνδεσης. Στην τεχνική χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν λιγότερα συγκριτικά με το MD-Setup και τα περισσότερα εξ αυτών χρησιμοποιούν USB επικοινωνία εκτός του ελεγκτή του κινητήρα που χρησιμοποιεί RS-232 επικοινωνία.



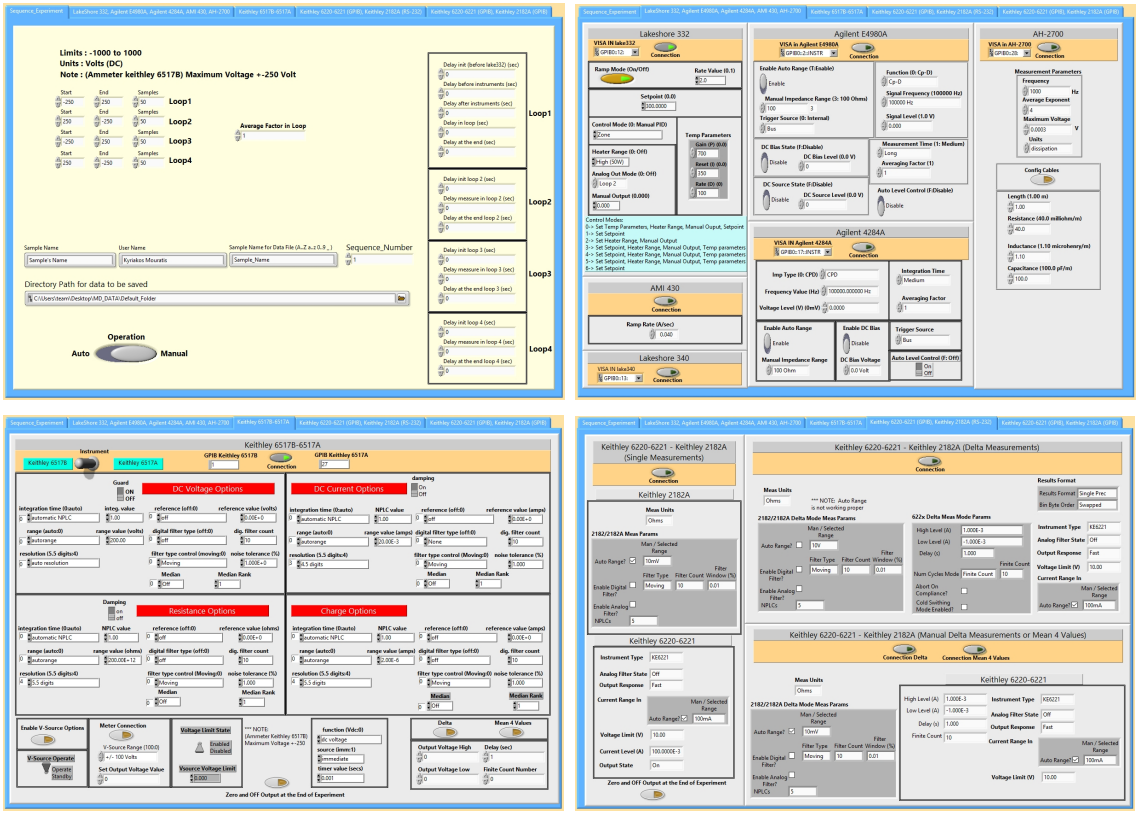
Σχήμα 4.4: *Σχεδιάγραμμα διασύνδεσης με ηλεκτρονικό υπολογιστή του σταθμού μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών.*



Σχήμα 4.5: *Σχεδιάγραμμα διασύνδεσης με ηλεκτρονικό υπολογιστή της τεχνικής χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe.*

4.2 Αλγόριθμοι εκτέλεσης πειραμάτων του σταθμού μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών

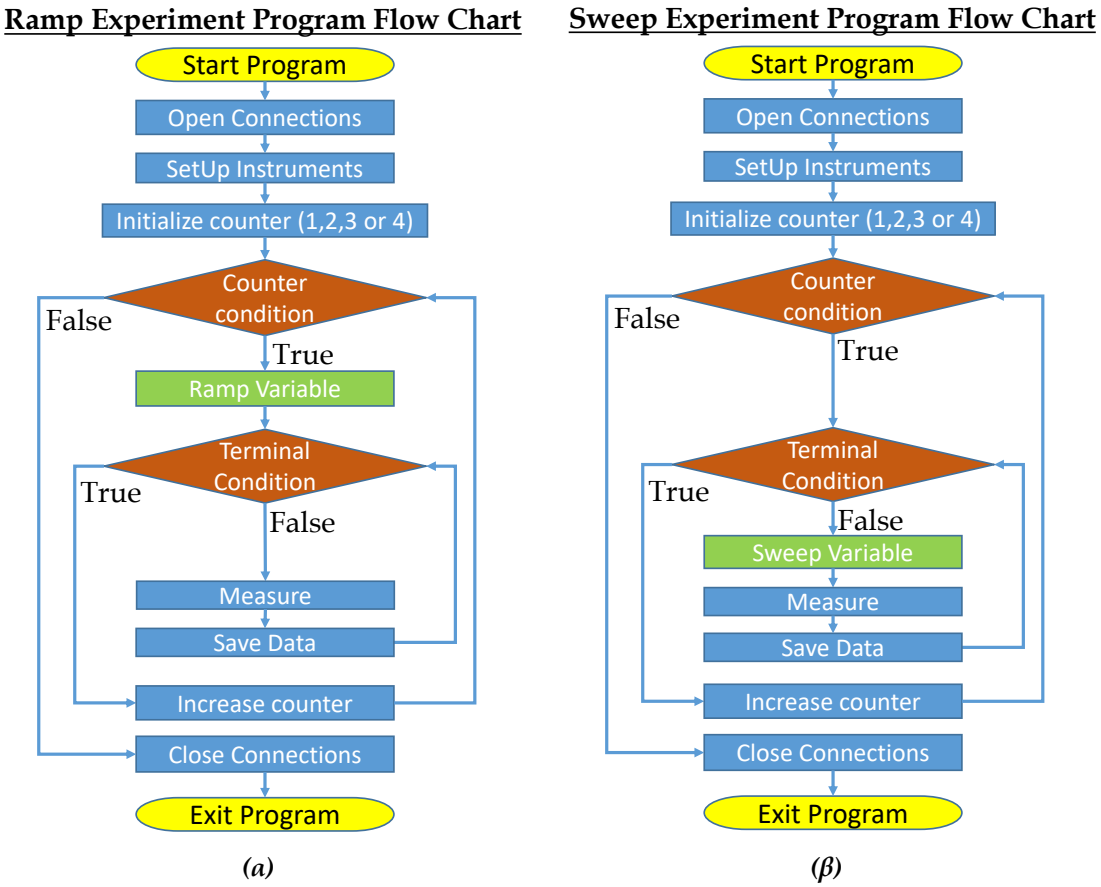
Για να είναι μία διάταξη πλήρως αυτοματοποιημένη χρειάζεται να δημιουργηθούν αλγόριθμοι μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή οι οποίοι θα επικοινωνούν με τα όργανα και θα εκτελούν εντολές ανάγνωσης ή εγγραφής πληροφοριών για την εκτέλεση των πειραμάτων. Τα προγράμματα που δημιουργήθηκαν βασίστηκαν στο σχεδιασμό μέσω της γλώσσας LabView. Τα πειράματα που εκτελούνται μέσω του σταθμού μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών εξαρτώνται από τη φυσική παράμετρο (π.χ. θερμοκρασία, μαγνητικό πεδίο, ηλεκτρικό πεδίο) που επιδρά στο υπό μελέτη υλικό. Με αυτό σαν δεδομένο ο κάθε αλγόριθμος εκτέλεσης πειραμάτων που δημιουργήθηκε, είχε ως στόχο τη ρύθμιση και μεταβολή της φυσικής παραμέτρου από το αντίστοιχο όργανο και ταυτόχρονα την καταγραφή των υπολοίπων φυσικών παραμέτρων από τα επιπλέον όργανα καταγραφής. Στην περίπτωση ενός πειράματος συναρτήσει θερμοκρασίας, ο αλγόριθμος ρυθμίζει και ελέγχει τα επιθυμητά επίπεδα θερμοκρασίας που του έχουν οριστεί και ταυτόχρονα μπορεί να καταγράψει τις επιπλέον παραμέτρους, όπως είναι για παράδειγμα η χωρητικότητα, ο συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών, η σύνθετη μιγαδική αντίσταση, η διηλεκτρική σταθερά, το ηλεκτρικό ρεύμα, η ηλεκτρική τάση.



Σχήμα 4.6: *Παράδειγμα αλγόριθμου εκτέλεσης πειράματος σάρωσης DC τάσης με το ηλεκτρόμετρο σε τέσσερις κατευθύνσεις.*

Ο τρόπος σχεδίασης των αλγορίθμων βασίστηκε στον τρόπο με τον οποίο τα όργανα ελέγχου ρυθμίζουν τις φυσικές παραμέτρους. Υπήρχαν δύο βασικές κατηγορίες παραμέτρων, αυτές που απαιτούσαν χρόνο για να έρθουν σε μόνιμη κατάσταση ηρεμίας (θερμοκρασία και μαγνητικό πεδίο) και αυτές όπου αυτό επιτυγχάνεται άμεσα. Στις παρα-

μέτρους με τους αργούς χρόνους απόκρισης ο έλεγχος γίνεται μέσα από το ίδιο το όργανο και η συνάρτηση που παρέχεται για τις μεταβολές τις παραμέτρου είναι η συνάρτηση αναρρίχησης. Στις υπόλοιπες η εντολή εκτελείται από τον αλγόριθμο και εν συνεχεία άμεσα από το όργανο. Συνεπώς, οι αλγόριθμοι σχεδιάσθηκαν ώστε να εκτελούν τα πειράματα είτε με χρήση των συναρτήσεων αναρρίχησης είτε σαρώνοντας τις επιθυμητές τιμές των παραμέτρων. Η σάρωση των επιθυμητών φυσικών παραμέτρων επιτυγχάνεται είτε μέσω του αλγορίθμου χρησιμοποιώντας γραμμική συσχέτιση είτε μέσω αρχείου τιμών με το οποίο δίδεται η δυνατότητα ακανόνιστης σάρωσης. Παραδείγματα τέτοιας σάρωσης είναι η τετραγωνική, τριγωνική, ημιτονοειδή μορφή ή οποιαδήποτε άλλη εικόνα σάρωσης. Μία επιπλέον σειρά πειραμάτων που έπρεπε το σύστημα να είναι σε θέση να υλοποιεί, ήταν τα πειράματα με τα οποία παρατηρούνται φαινόμενα μνήμης στα υλικά, σε οποιαδήποτε φυσική παράμετρο. Για το λόγο αυτό, οι αλγόριθμοι επεκτάθηκαν στον υπάρχοντα τρόπο σχεδίασης ώστε να δίνεται η επιλογή στο χρήστη να εκτελέσει πειράματα φαινομένων μνήμης σε δύο, τρεις ή τέσσερις κατευθύνσεις. Το σύνολο των αλγορίθμων σύμφωνα με τους τρόπους εκτέλεσης των πειραμάτων ανέρχεται σε 100 και ένα παράδειγμα αυτών σε γραφικό περιβάλλον διεπαφής χρήστη, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.6.

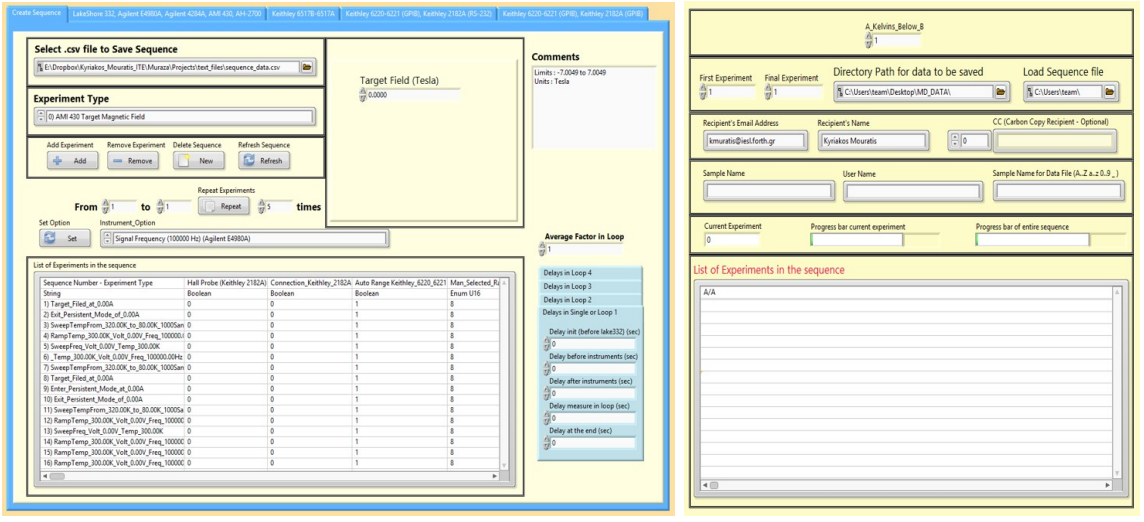


Σχήμα 4.7: *(α) Διάγραμμα ροής εκτέλεσης πειραμάτων από όργανα που χρησιμοποιούν συνάρτηση αναρρίχησης της μεταβαλλόμενης φυσικής παραμέτρου, (β) Διάγραμμα ροής εκτέλεσης πειραμάτων σαρώνοντας αλγοριθμικά τη μεταβαλλόμενη φυσική παράμετρο.*

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ροής εκτέλεσης των πειραμάτων με χρήση συνάρτησης αναρρίχησης ή σαρώνοντας την επιθυμητή φυσική παράμετρο και με την επιλογή των κατευθύνσεων για φαινόμενα μνήμης. Ο αλγόριθμος, αρχικά όταν

εκτελεστεί, δημιουργεί τα αντικείμενα επικοινωνίας με τα όργανα και όταν ολοκληρωθεί αυτό, ρυθμίζει τις λειτουργίες μέτρησης των οργάνων. Έπειτα, θα εκτελέσει τη ρουτίνα του αλγόριθμου ανάλογα με την τιμή του μετρητή κατευθύνσεων που ορίστηκε. Στη συνέχεια, αν το πείραμα χρησιμοποιεί συνάρτηση αναρρίχησης, η εντολή εκκίνησης δίδεται πριν το βρόγχο επανάληψης, ενώ αν γίνεται σάρωση της παραμέτρου εκτελείται εντός του βρόχου. Κατά τη διάρκεια παραμονής του αλγόριθμο στο βρόχο γίνεται καταγραφή και αποθήκευση των δεδομένων. Η συνθήκη εξόδου και το κλείσιμο της επικοινωνίας με τα όργανα, ολοκληρώνεται αρχικά από το εάν έχει εκτελεστεί το επιθυμητό εύρος της μεταβαλλόμενης φυσικής παραμέτρου και έπειτα αν έχουν ολοκληρωθεί οι επιλεγμένες κατευθύνσεις.

Υπάρχουν πειράματα που εκτελούνται σε μικρό χρονικό διάστημα και άλλα που αργούν πολύ, όπως τα πειράματα συναρτήσει θερμοκρασίας όπου ο μέσος όρος εκτέλεσης μιας επιθυμητής διαδρομής είναι 2 ώρες. Σε κάθε περίπτωση, μετά την ολοκλήρωση του πειράματος θα πρέπει να ρυθμιστούν οι νέες παράμετροι και να εκτελεστεί το επόμενο πείραμα. Η διεξαγωγή πειραμάτων με αυτό τον τρόπο είναι αρκετά χρονοβόρα διαδικασία και απαιτεί τη συνεχόμενη παρουσία του χρήστη στο χώρο. Για να ξεπεραστεί αυτό δημιουργήθηκαν οι αλγόριθμοι του Σχήματος 4.8, με τους οποίους δημιουργείται και αποθηκεύεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή ένα αρχείο ακολουθίας πειραμάτων επέκτασης .csv (βλέπε Σχήμα 4.9).



(α) ***(β)***

Σχήμα 4.8: *(α) Αλγόριθμος δημιουργίας αρχείου sequence, (β) Αλγόριθμος εκτέλεσης αρχείου sequence.*

	A	B	C	D	E	
1	Sequence Number - Experiment Type	Hall Probe (Keithley 2182A)	Connection_Keithley_2182A	Auto Range Keithley_6220_6221	Man_Selected_Range_Keithley_6220_6221	C
2	String	Boolean	Boolean	Boolean	Enum U16	B
3	1) 05SetUp_Instruments_CpD_60Hz_0VAC	0	0	1	8	
4	2) 07RampTemp_324K_to_150K_CpD_60Hz_0VAC	0	0	1	8	
5	3) 05SetUp_Instruments_CpD_60Hz_2VAC	0	0	1	8	
6	4) 07RampTemp_150K_to_324K_CpD_60Hz_2VAC	0	0	1	8	
7	5) 05SetUp_Instruments_CpD_600Hz_0VAC	0	0	1	8	
8	6) 07RampTemp_324K_to_150K_CpD_600Hz_0VAC	0	0	1	8	
9	7) 05SetUp_Instruments_CpD_600Hz_2VAC	0	0	1	8	
10	8) 07RampTemp_150K_to_324K_CpD_600Hz_2VAC	0	0	1	8	

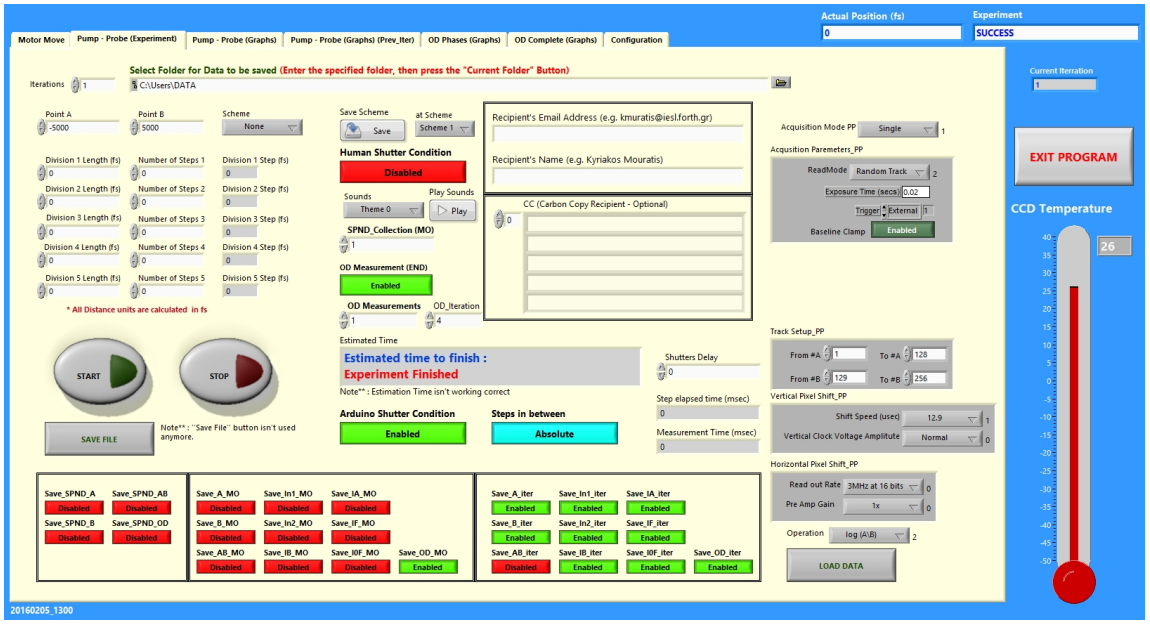
Σχήμα 4.9: *Αρχείο sequence επέκτασης .csv αποθήκευσης των πειραμάτων.*

Το αρχείο δημιουργείται από τον αλγόριθμο του Σχήματος 4.8α και τα δεδομένα που αποθηκεύονται σε αυτό είναι οι ρυθμίσεις των παραμέτρων για το κάθε ένα πείραμα ξε-

χωριστά. Στην πρώτη γραμμή αποθηκεύεται το όνομα της παραμέτρου, στη δεύτερη η μορφή της πληροφορίας και στις υπόλοιπες το είδος των πειραμάτων μαζί με τις αριθμητικές τιμές ρύθμισης των παραμέτρων. Έπειτα, για την εκτέλεση των πειραμάτων ακολουθίας, το αρχείο καλείται από τον αλγόριθμο του Σχήματος 4.8β, όπου με την αντίστροφη διαδικασία ανάκτησης της πληροφορίας ενεργοποιεί τον αλγόριθμο του συγκεκριμένου πειράματος της κάθε γραμμής, ρυθμίζει τις παραμέτρους του και το εκτελεί. Η εκτέλεση του πειράματος της κάθε γραμμής στο αρχείο ακολουθίας ενεργοποιείται μόνο όταν έχει ολοκληρωθεί το προηγούμενο πείραμα. Κάνοντας χρήση των αλγορίθμων εκτέλεσης πειραμάτων σε ακολουθία, το σύστημα μπορεί να πραγματοποιεί πειράματα για μεγάλο χρονικό διάστημα ακόμα και για μέρες χωρίς την απαραίτητη παρουσία του χρήστη. Τέλος, μία χρήσιμη λειτουργία που εισάχθηκε στον αλγόριθμο αυτό, είναι η δυνατότητα αποστολής ηλεκτρονικών μηνυμάτων μέσω διαδικτύου στον χρήστη, της ολοκλήρωσης των πειραμάτων.

4.3 Αλγόριθμοι εκτέλεσης πειραμάτων της Pump-Probe διάταξης

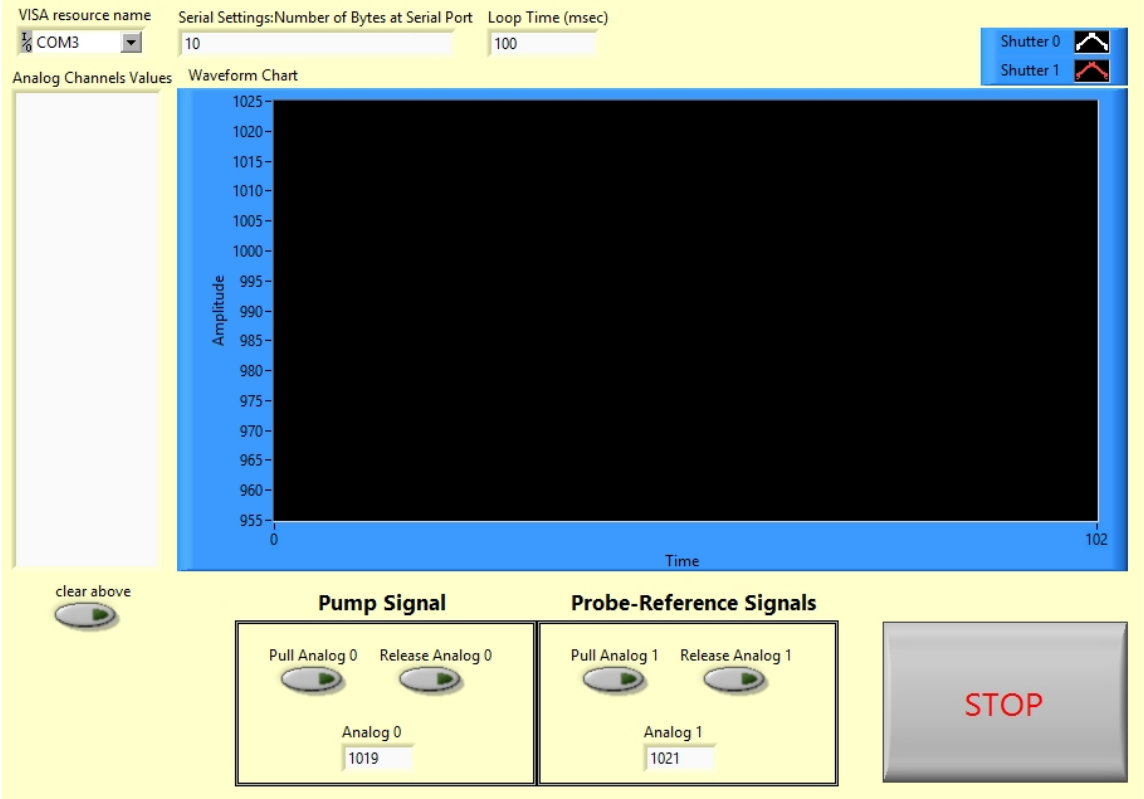
Για τη διάταξη της τεχνικής χαρακτηρισμού Pump-Probe χρησιμοποιήθηκε η γλώσσα προγραμματισμού LabView για το σχεδιασμό των αλγόριθμων εκτέλεσης των πειραμάτων. Οι αλγόριθμοι που σχεδιάσθηκαν ήταν δύο. Ο βασικός αλγόριθμος εκτέλεσης του πειράματος (Σχήμα 4.10) και ο βοηθητικός αλγόριθμος ελέγχου των ηλεκτρικών κλείστρων (Σχήμα 4.11).



Σχήμα 4.10: *Αλγόριθμος εκτέλεσης πειραμάτων με την τεχνική χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe.*

Για τη διεξαγωγή του πειράματος, αρχικά εκτελείται ο αλγόριθμος των κλείστρων και έπειτα ο βασικός. Ο αλγόριθμος των κλείστρων πραγματοποιεί συνεχόμενη ανάγνωση της κατάστασης των κλείστρων (ανά $100msec$) και αποστολή αυτής της πληροφορίας στο buffer της σειριακής εισόδου επικοινωνίας. Λόγω αυτού του τρόπου λειτουργίας και επι-

κοινωνίας με την πλατφόρμα Arduino, η απομόνωση του ως αυτόνομο πρόγραμμα ελέγχου των κλείστρων ήταν αναπόφευκτη. Όμως τη βασική λειτουργία της χρονικής στιγμής ελέγχου των κλείστρων τη λαμβάνει το βασικό πρόγραμμα το οποίο χειρίζεται μέσω εντολών το βοηθητικό αυτό πρόγραμμα.

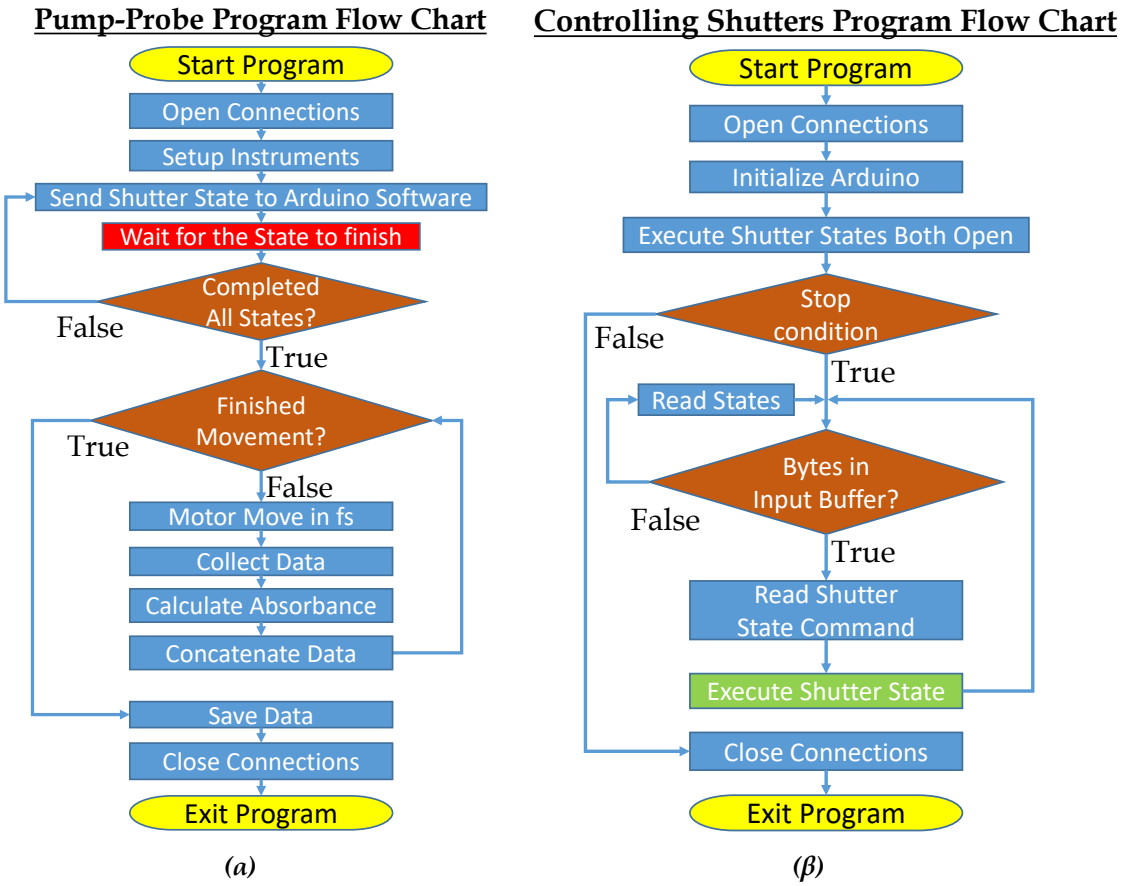


Σχήμα 4.11: *Αλγόριθμος ελέγχου των κλείστρων.*

Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ροής της πληροφορίας των δύο αλγορίθμων. Στο βοηθητικό πρόγραμμα των κλείστρων (Σχήμα 4.12β) μετά την επικοινωνία και την αρχικοποίηση της αναπτυξιακής πλατφόρμας Arduino, η πρώτη διεργασία που εκτελείται είναι να ανοίξουν και τα δύο κλείστρα. Έπειτα ο αλγόριθμος μπαίνει σε ένα ατέρμονα βρόχο όπου διαβάζει και αποθηκεύει την πληροφορία της κατάστασης των κλείστρων. Σε αυτό το στάδιο ο αλγόριθμος καθαρίζει το buffer σε κάθε ανάγνωση της πληροφορίας που επιστρέφεται από την πλατφόρμα Arduino. Με τις ταχύτητες ανάγνωσης που επιλέχθηκαν, το buffer δεν ξεπερνάει τα 15 bytes συνολικά σε κάθε κύκλο επανάληψης. Το επόμενο βήμα του αλγορίθμου είναι να εκτελέσει μία από τις τέσσερις καταστάσεις των κλείστρων. Αυτό όμως υλοποιείται μόνο όταν σταλεί εντολή από το βασικό πρόγραμμα, η οποία θα διαβαστεί και θα μεταφραστεί σε εντολή εκτέλεσης των κλείστρων. Μόλις αυτό γίνει, ο αλγόριθμος ξαναμπαίνει σε λειτουργία ανάγνωσης της κατάστασης των κλείστρων. Ο αλγόριθμος σταματάει τη λειτουργία του μόνο από το κουμπί Stop που υπάρχει στο γραφικό περιβάλλον του.

Στο διάγραμμα ροής του βασικού αλγόριθμου (Σχήμα 4.12α), αντίστοιχα όπως στους υπόλοιπους αλγόριθμους, το πρώτο βήμα είναι η δημιουργία επικοινωνίας και η αρχικοποίηση των παραμέτρων του πειράματος. Έπειτα, η διεργασία που καλείται να εκτελέσει είναι να δώσει τις κατάλληλες εντολές στο βοηθητικό αλγόριθμο για ενεργοποίηση των καταστάσεων των κλείστρων. Σε κάθε εντολή που δίνει, περιμένει μέχρι να ολοκληρωθεί η τρέχουσα κατάσταση για να προχωρήσει στην επόμενη. Όταν ολοκληρωθούν όλες οι

καταστάσεις, προχωράει στο κυρίως μέρος του κώδικα. Στο σημείο αυτό ο αλγόριθμος μπαίνει σε ένα βρόχο, όπου σε κάθε επανάληψη, αρχικά δίνει εντολή κίνησης στον κινητήρα σε fs και έπειτα καταγράφει από την CCD κάμερα τα δεδομένα. Στη συνέχεια υπολογίζει την ποσότητα απορρόφησης σύμφωνα με τη σχέση (3.6) και από τα δεδομένα που προήλθαν από το αρχικό στάδιο ελέγχου των κλείστρων. Τα αποτελέσματα αυτά τα ομαδοποιεί σε ένα δισδιάστατο πίνακα εφαρμόζοντας την τεχνική της συνένωσης πινάκων. Τέλος, όταν ολοκληρωθούν τα συνολικά επιθυμητά βήματα κίνησης του κινητήρα τότε ο αλγόριθμος αποθηκεύει τα δεδομένα σε κατάλληλα αρχεία στον ηλεκτρονικό υπολογιστή, κλείνει τις επικοινωνίες με τα όργανα και σταματάει τη λειτουργία του.

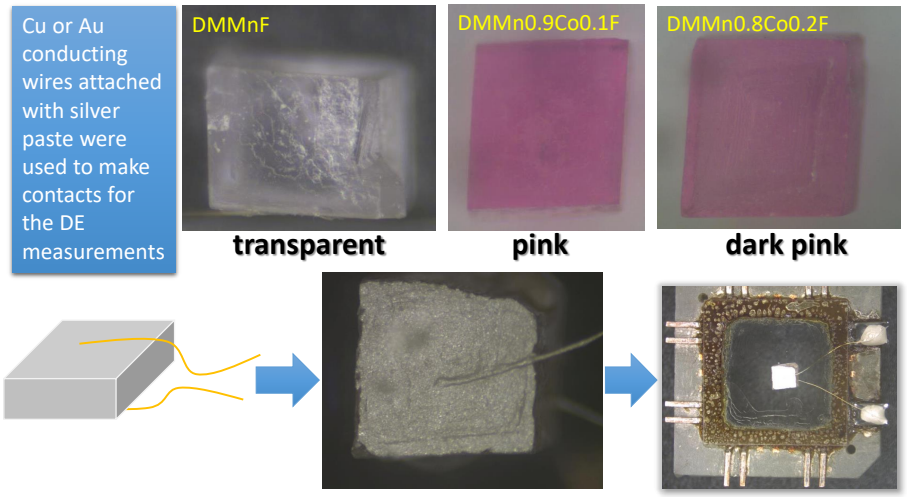


Σχήμα 4.12: *(α) Διάγραμμα ροής εκτέλεσης πειραμάτων της τεχνικής χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe, (β) Διάγραμμα ροής εκτέλεσης αλγορίθμου ελέγχου των κλείστρων.*

Κεφάλαιο 5

Μετρήσεις - Αποτελέσματα

Στο Κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που υλοποιήθηκαν. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με το σταθμό του μαγνητο-διηλεκτρικού χαρακτηρισμού, χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τη φυσική παράμετρο συσχέτισης των αποτελεσμάτων. Ειδικότερα, ελήφθησαν δεδομένα διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συχνότητας. Χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις αυτές τρεις στοιχειομετρίες MOF υλικών, το καθαρό Μαγγάνιο $DMMnF$ και δύο ενώσεις με ποσοστιαίες προσμίξεις αυτού $DMMn0.9Co0.1F$ και $DMMn0.8Co0.2F$. Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται οι κρύσταλλοι MOF και ο τρόπος που δημιουργούνται οι επαφές πάνω στον κρύσταλλο (χρήση αγώγιμης πάστας από ασήμι) για να συνδεθούν με το δειγματοφορέα. Οι διαστάσεις των υλικών (μήκος mm x πλάτος mm x πάχος mm) είναι για το $DMMnF$ ($1.60 \times 1.16 \times 1.03$), για το $DMMn0.9Co0.1F$ ($1.87 \times 1.69 \times 0.88$) και για το $DMMn0.8Co0.2F$ ($1.62 \times 1.49 \times 0.84$).



Σχήμα 5.1: *Απεικόνιση των MOF κρυστάλλων, ο τρόπος με τον οποίο δημιουργούνται οι επαφές και η τοποθέτησή τους στο αποσπώμενο εξάρτημα σύνδεσης με το δειγματοφορέα μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών.*

Για τα πειράματα στο σταθμό της τεχνικής χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe, δεν χρησιμοποιήθηκαν τα MOF υλικά λόγω τεχνικής δυσλειτουργίας του συστήματος λέιζερ που προέκυψε κατά τη διάρκεια των μετρήσεών τους και το οποίο απαίτησε εξειδικευμένο τεχνικό από την εταιρεία κατασκευής, με αποτέλεσμα την μη λειτουργία του κατά

τους τελευταίους 10 μήνες. Παρόλα αυτά παρουσιάζονται εδώ οι μετρήσεις που έγιναν με το υλικό VO_2 το οποίο ήταν το υλικό δοκιμής της διάταξης. Βέβαια πρέπει να επισημανθεί ότι η μέτρηση αυτή δεν ήταν τυπική καθώς αφορούσε διδακτορική διατριβή η οποία υλοποιούνταν παράλληλα. Από αυτά προκύπτει η σωστή λειτουργία της διάταξης καθώς και του αλγορίθμου που δημιουργήθηκε για τη σχετική ανάλυση.

5.1 Μαγνητο-διηλεκτρικές μετρήσεις

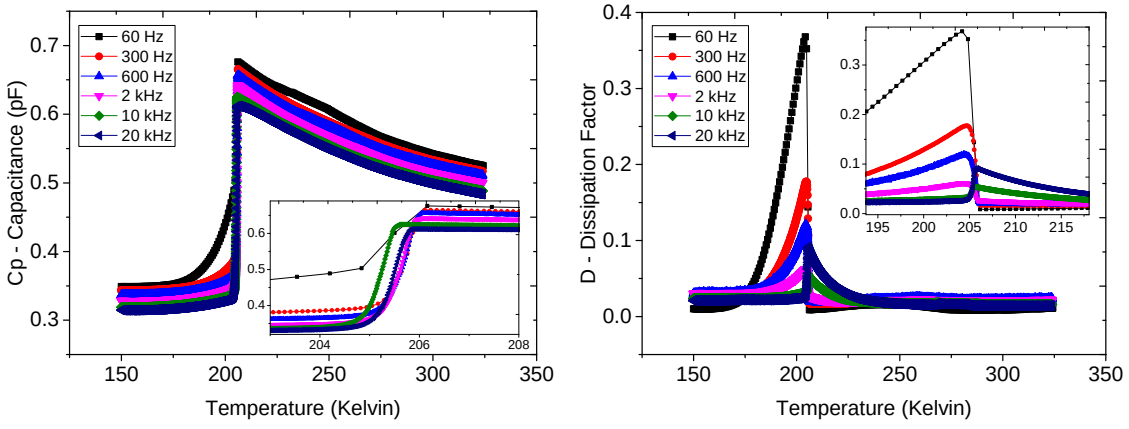
Όπως αναφέρθηκε στην υποενότητα 2.3.1, τα όργανα διηλεκτρικού χαρακτηρισμού υπολογίζουν για το υπό μελέτη υλικό την τιμή της χωρητικότητας Cp μοντέλου παράλληλης συνδεσμολογίας και το συντελεστή διηλεκτρικών απωλειών D. Από αυτές τις ποσότητες μπορούμε να υπολογίσουμε τη σύνθετη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά, εφαρμόζοντας τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\varepsilon' = \frac{t_d \cdot C_p}{A \cdot \varepsilon_0} \tag{5.1}$$

$$D = \tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{5.2}$$

όπου, t_d είναι το πάχος του υλικού σε m, A είναι η επιφάνεια του υλικού σε m^2, ε_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού $8.854187817 \times 10^{-12}\ \left[F \cdot m^{-1}\right]$. Με ε' συμβολίζεται το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς και με ε'' το φανταστικό μέρος της.

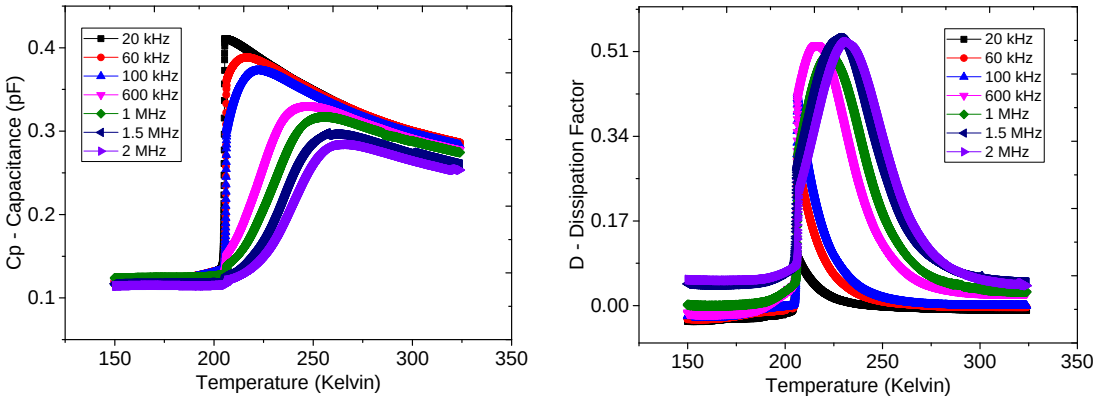
Από τα Σχήματα 5.2 και 5.3, που παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των πειραμάτων συναρτήσει θερμοκρασίας, παρατηρείται ότι ο μετασχηματισμός φάσης προκύπτει στους 205K για το $DMMnF$. Στις χαμηλές συχνότητες (Σχήμα 5.2), παρατηρείται ότι η τιμή της χωρητικότητας Cp παίρνει τη μεγαλύτερη τιμή της για την μικρότερη υπό χρήση συχνότητα και μειώνεται καθώς αυξάνεται η συχνότητα. Σε πολύ μεγάλες συχνότητες, $500kHz$ και άνω (Σχήμα 5.3), παρατηρείται ότι η μετάβαση γίνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και με πιο αργό ρυθμό.



(α) *Χωρητικότητα Cp.* ***(β)*** *Συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D.*

Σχήμα 5.2: *Χωρητικότητα Cp και συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D συναρτήσει θερμοκρασίας σε συχνότητες από $60Hz$ έως $20kHz$ για το MOF υλικό με $DMMnF$ στοιχειομετρία.*

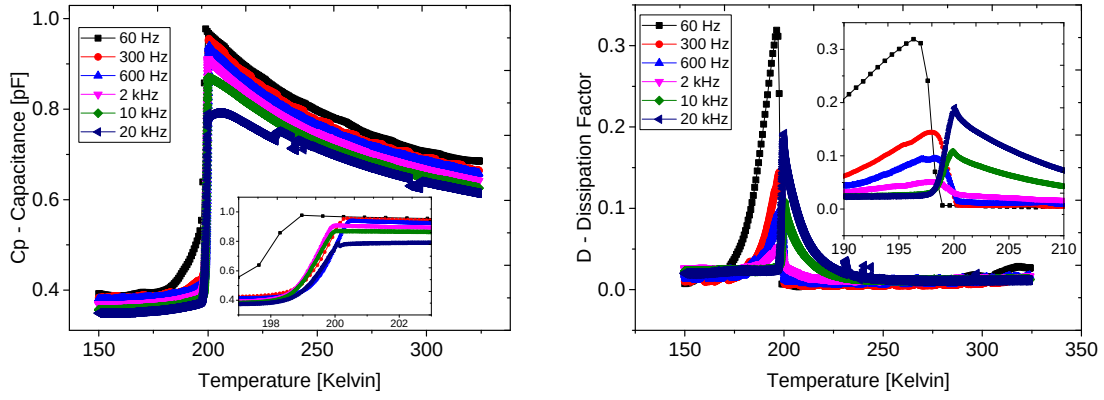
Από το ίδιο Σχήμα προκύπτει μία παρόμοια συμπεριφορά των τιμών του συντελεστή διηλεκτρικών απωλειών D. Στις χαμηλές συχνότητες, η τιμή του D αυξάνεται με γρήγορο ρυθμό μέχρι τη θερμοκρασία μετάβασης και μειώνεται επίσης απότομα μετά από αυτήν. Αντίθετα στις πολύ υψηλές συχνότητες, το D αυξάνεται σχετικά αργά μέχρι τη θερμοκρασία μετάβασης (η οποία είναι μεγαλύτερη από πριν) και μειώνεται επίσης αργά μετά από αυτήν.



(α) *Χωρητικότητα Cp.* ***(β)*** *Συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D.*

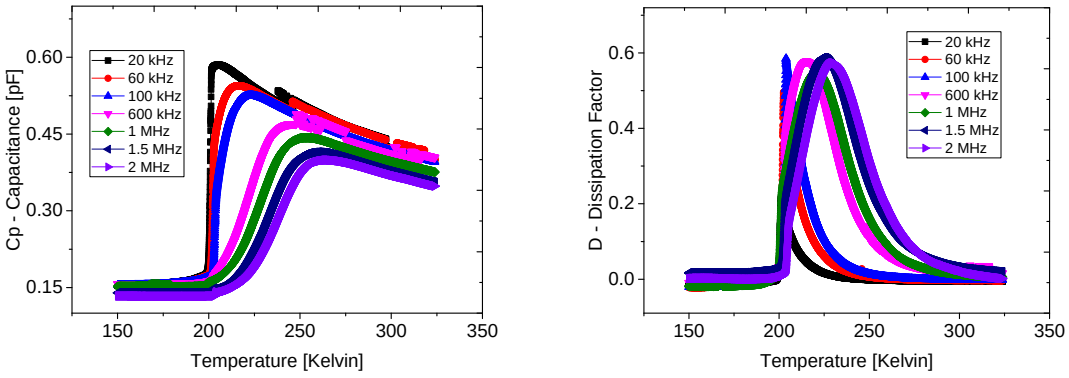
Σχήμα 5.3: *Χωρητικότητα Cp και συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D συναρτήσει θερμοκρασίας σε συχνότητες από $20kHz$ έως $2MHz$ για το MOF υλικό με $DMMnF$ στοιχειομετρία.*

Από τα παραπάνω αποδεικνύεται ότι το υλικό αλλάζει φάση στους 205K. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, εικάζεται ότι το υλικό μεταβαίνει από την σιδηροηλεκτρική κατάσταση στην παραηλεκτρική και το είδος της θερμοκρασιακής μετάβασης είναι πρώτης τάξεως (first-order transition). Στην περίπτωση των $DMMn0.9Co0.1F$ (Σχήματα 5.4 και 5.5) και $DMMn0.8Co0.2F$ (Σχήματα 5.6 και 5.7) MOF υλικών οι θερμοκρασιακές αποκρίσεις παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Οι διαφορές σε σχέση με το $DMMnF$ είναι ότι η θερμοκρασιακή μετάβαση γίνεται σε μικρότερη θερμοκρασία (≈200K) στις χαμηλές συχνότητες, ενώ στις υψηλές συχνότητες από $60kHz$ και άνω η μετάβαση αυτή αλλάζει μορφή και τιμή θερμοκρασίας μετάβασης.[13]



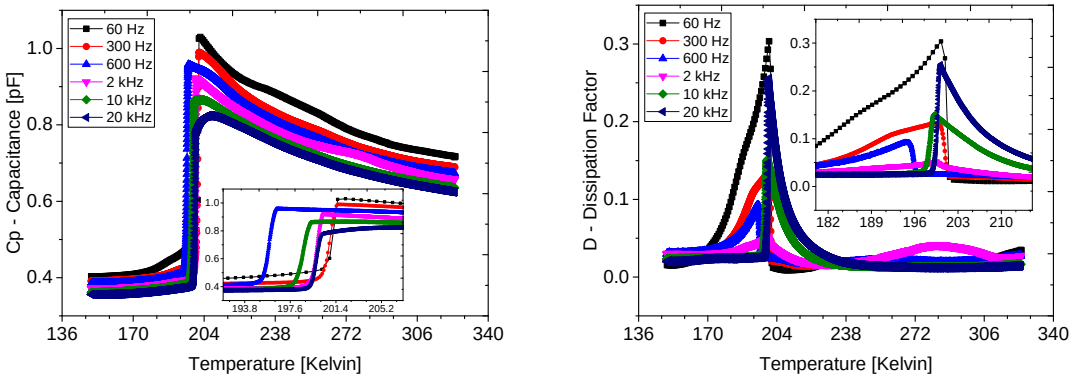
(α) *Χωρητικότητα Cp.* ***(β)*** *Συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D.*

Σχήμα 5.4: *Χωρητικότητα Cp και συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D συναρτήσει θερμοκρασίας σε συχνότητες από $60Hz$ έως $20kHz$ για το MOF υλικό με $DMMn0.9Co0.1F$ στοιχειομετρία.*



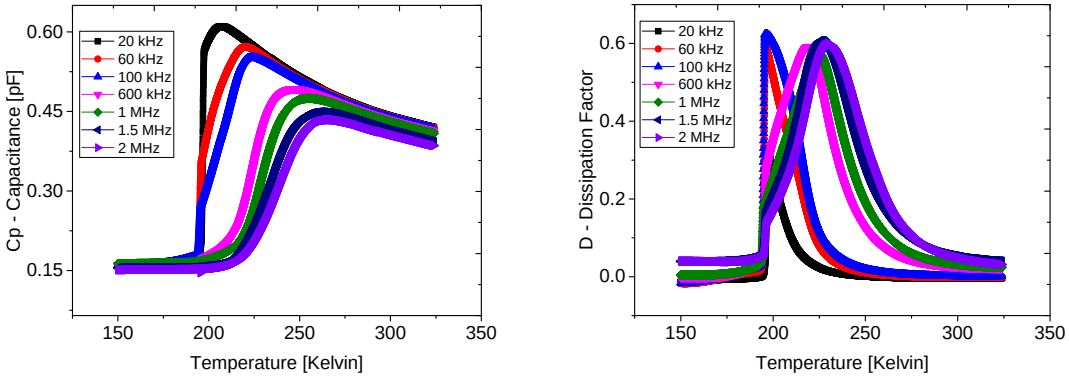
(α) *Χωρητικότητα Cp.* ***(β)*** *Συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D.*

Σχήμα 5.5: *Χωρητικότητα Cp και συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D συναρτήσει θερμοκρασίας σε συχνότητες από $20kHz$ έως $2MHz$ για το MOF υλικό με $DMMn0.9Co0.1F$ στοιχειομετρία.*



(α) *Χωρητικότητα Cp.* ***(β)*** *Συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D.*

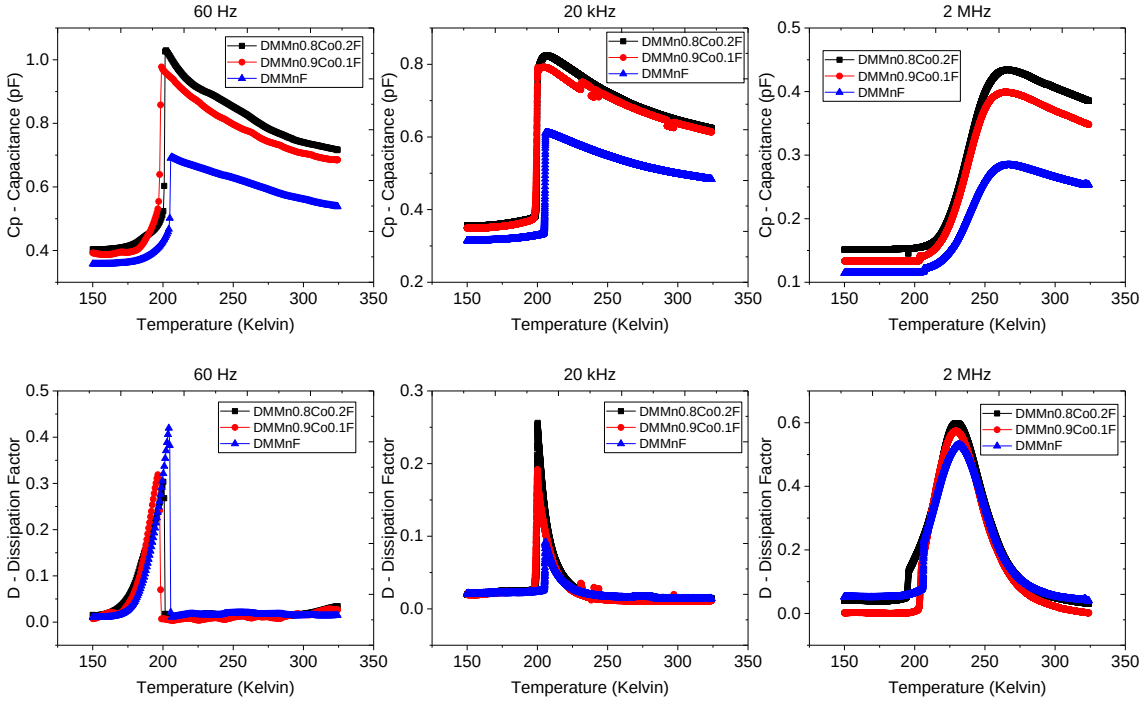
Σχήμα 5.6: *Χωρητικότητα Cp και συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D συναρτήσει θερμοκρασίας σε συχνότητες από $60Hz$ έως $20kHz$ για το MOF υλικό με $DMMn0.8Co0.2F$ στοιχειομετρία.*



(α) *Χωρητικότητα Cp.* ***(β)*** *Συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D.*

Σχήμα 5.7: *Χωρητικότητα Cp και συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών D συναρτήσει θερμοκρασίας σε συχνότητες από $20kHz$ έως $2MHz$ για το MOF υλικό με $DMMn0.8Co0.2F$ στοιχειομετρία.*

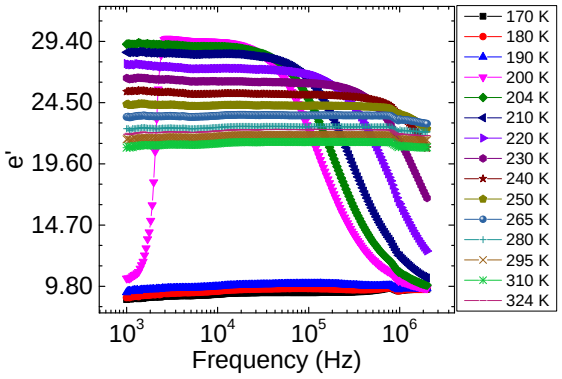
Στη συνολική απεικόνιση των αποτελεσμάτων (Σχήμα 5.8), φαίνονται οι διαφορές που προκύπτουν με την μεταβολή της ποσοστιαίας πρόσμιξης του κοβαλτίου στο μαγγάνιο. Από τα γραφήματα αυτά συμπεραίνεται αρχικά, ότι ενισχύεται η τιμή της χωρητικότητας καθώς αυξάνεται το ποσοστό του κοβαλτίου ανεξαρτήτως της συχνότητας. Επίσης παρατηρείται ότι η ύπαρξη του κοβαλτίου στο υλικό μειώνει τη θερμοκρασία μετάβασης, όμως η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού του από 10% σε 20% φαίνεται να μην την επηρεάζει αισθητά. Τέλος, παρατηρείται ότι το κοβάλτιο δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη γενική εικόνα συμπεριφοράς που υπήρχε αρχικά από το μαγγάνιο.



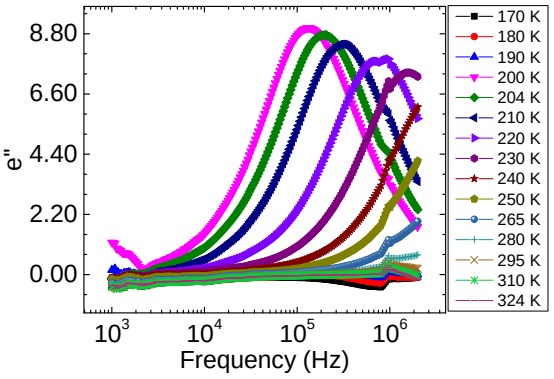
Σχήμα 5.8: *Συνολικά συγκριτικά αποτελέσματα θερμοκρασιακών αποκρίσεων των τριών στοιχειομετρίων των MOF υλικών.*

Μια δεύτερη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε ήταν η απόκριση της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς των υλικών συναρτήσει της συχνότητας σε διάφορες θερμοκρασίες. Η πραγματική τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς παραμένει σταθερή σε όλο το εύρος των μετρούμενων συχνοτήτων για θερμοκρασίες μέχρι τη θερμοκρασία μετάβασης. Για θερμοκρασίες μετά την τιμή μετάβασης η διηλεκτρική σταθερά αυξάνει την τιμή της. Για μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρατηρείται ότι η διηλεκτρική σταθερά ενώ αρχικά έχει σταθερή τιμή στη συνέχεια μειώνεται και η συχνότητα στην οποία ξεκινάει η μείωση αυτή είναι ανάλογη με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ειδικότερα, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και η συχνότητα στην οποία μειώνεται η τιμή του ε′. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η καταγραφή του ε′ πολύ κοντά στο σημείο μετάβασης (200K) εμφανίζει μία συμπεριφορά του υλικού, η οποία δείχνει ότι αρχικά βρίσκεται σε κατάσταση πριν τη μετάβαση και εν συνεχεία περνάει στην φάση μετά τη μετάβαση. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι πιθανόν το υλικό την ώρα της καταγραφής να βρισκόταν στο οριακό σημείο μετάβασης και με την παραμικρή αλλαγή της θερμοκρασίας να μετατοπίστηκε στην επόμενη φάση. Για το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, παρατηρείται μία αντίστοιχη αλλαγή στη συμπεριφορά μετά τη θερμοκρασία μετάβασης. Ενώ πριν τη θερμοκρασία μετάβασης το ε″ είναι σταθερό, μετά παρουσιάζει μία μορφή καμπύλης κανονικής κατανομής (Γκαουσιανή κατανομή), στην οποία μετατοπίζεται το

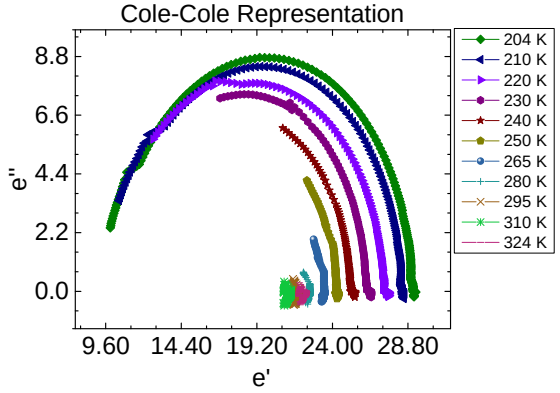
μέγιστό της σε συχνότητα αντίστοιχη με αυτή στην οποία εμφανίζεται η μείωση του ε′ της διηλεκτρικής σταθεράς.



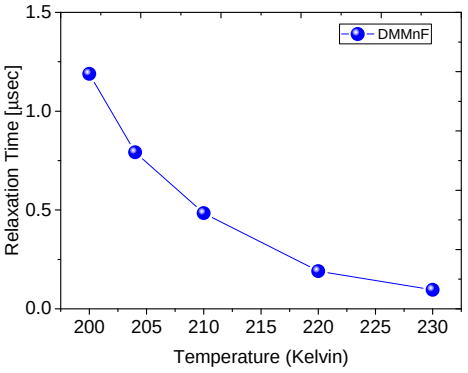
(α) *Πραγματικό μέρος ε′ της διηλεκτρικής σταθεράς.*



(β) *Φανταστικό μέρος ε″ της διηλεκτρικής σταθεράς.*



(γ) *Cole-Cole Αναπαράσταση.*



(δ) *Χρόνος χαλάρωσης ηλεκτρικών διπόλων.*

Σχήμα 5.9: *Αποτελέσματα πειράματος συναρτήσει συχνότητας για το MOF υλικό με $DMMnF$ στοιχειομετρία.*

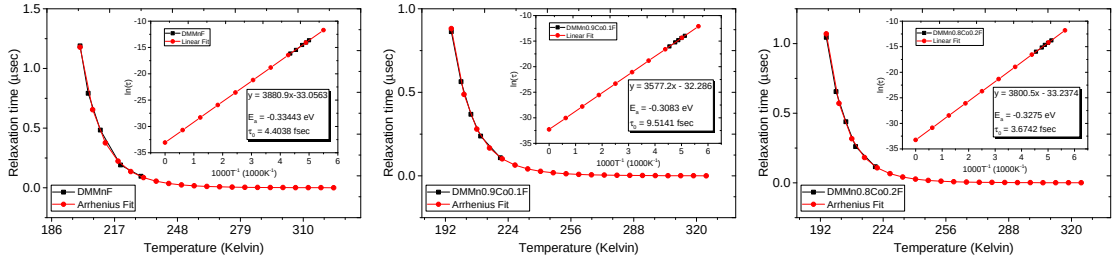
Όταν υλικά εμφανίζουν τέτοιου είδους συμπεριφορά, τότε χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις Debye (εξίσωση (5.3) και (5.4)) με την οποία συσχετίζεται το πραγματικό μέρος συναρτήσει του φανταστικού της διηλεκτρικής σταθεράς (Σχήμα 5.9), είναι εφικτός ο υπολογισμός του χρόνου που χρειάζονται τα ηλεκτρικά δίπολα για να ευθυγραμμιστούν με το ηλεκτρικό πεδίο (χρόνος χαλάρωσης). Η μορφή των καμπυλών των Debye εξισώσεων όταν παρουσιάζεται αυτό το φαινόμενο είναι ημικύκλια. Ο λόγος που αυτά δεν απεικονίζονται πλήρως στο Σχήμα 5.9γ για όλες τις θερμοκρασίες, είναι επειδή στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες χρειάζεται να γίνει καταγραφή της συμπεριφοράς σε υψηλότερες συχνότητες, το οποίο δεν είναι εφικτό στη διάταξη αυτή μιας και η μέγιστη συχνότητα καταγραφής είναι τα $2MHz$. Ο χρόνος χαλάρωσης των ηλεκτρικών διπόλων σύμφωνα με τα παραπάνω παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.9δ.[13]

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{\varepsilon_\sigma - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}\varepsilon_\infty \tag{5.3}$$

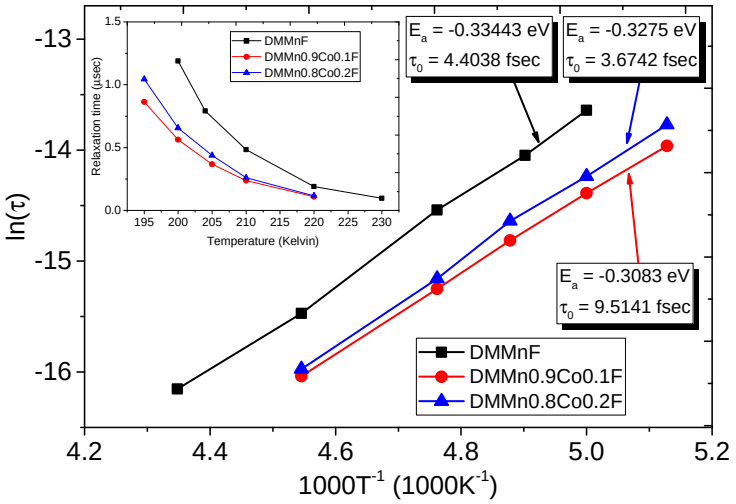
$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_\sigma - \varepsilon_\infty)\,\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{5.4}$$

όπου ε_σ, ε_∞, ω και τ είναι η στατική διηλεκτρική σταθερά, η διηλεκτρική σταθερά υψηλής συχνότητας, η γωνιακή συχνότητα και ο χρόνος χαλάρωσης αντίστοιχα.

Οι αποκρίσεις της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας για τα MOF υλικά με τις προσμίξεις Κοβαλτίου είχαν την ίδια συμπεριφορά με αυτή του καθαρού Μαγγάνιου, δηλαδή το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς για θερμοκρασίες μετά τη θερμοκρασία μετάβασης έχει φθίνουσα πορεία από μία συχνότητα και πάνω, και το φανταστικό μέρος έχει καμπύλη κανονικής κατανομής. Από τα αντίστοιχα δεδομένα αυτά, εξάγονται επίσης οι χρόνοι χαλάρωσης ή ευθυγράμμισης των ηλεκτρικών διπόλων με το ηλεκτρικό πεδίο για τα τρία υλικά και τα συνολικά αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 5.11. Από τα δεδομένα αυτά, το συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι οι προσμίξεις Κοβαλτίου στη στοιχειομετρία μειώνουν το χρόνο χαλάρωσης, άρα τα ηλεκτρικά δίπολα ευθυγραμμίζονται γρηγορότερα με το ηλεκτρικό πεδίο σε σχέση με το Μαγγάνιο.



Σχήμα 5.10: *Αναπαράσταση αποτελεσμάτων των χρόνων χαλάρωσης των MOF υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας και Arrhenius αναπαράσταση αυτών καθώς και τα προσαρμοσμένα δεδομένα.*



Σχήμα 5.11: *Συνολικά συγκριτικά αποτελέσματα της Arrhenius αναπαράστασης και των χρόνων χαλάρωσης συναρτήσει θερμοκρασίας των τριών στοιχειομετρίων των MOF υλικών.*

Μία διαφορετική αναπαράσταση των χρόνων χαλάρωσης είναι η Arrhenius απεικόνιση (Σχήματα 5.10 και 5.11), όπου αναπαρίστανται οι φυσικές λογαριθμικές τιμές των χρόνων χαλάρωσης $\ln(\tau)$ συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας T^{-1} πολλαπλασιασμένη επί 1000. Η εικόνα που προκύπτει από την Arrhenius αναπαράσταση, είναι γραμμική εξάρτηση των λογαριθμικών χρόνων χαλάρωσης με την αντίστροφη θερμοκρασία. Η Arrhenius εξίσωση των χρόνων χαλάρωσης δίνεται από τη σχέση:

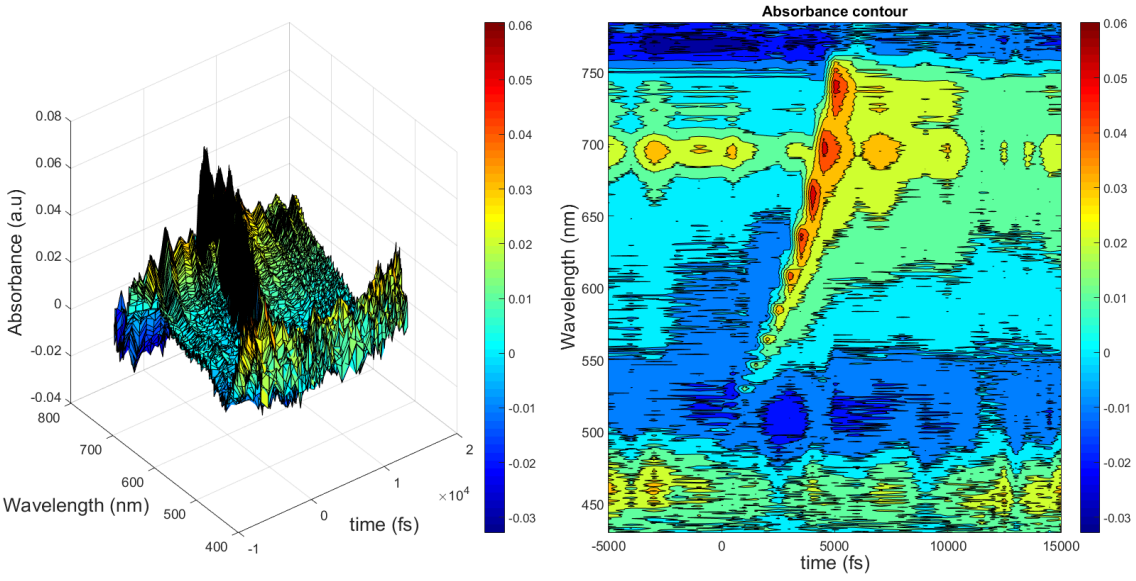
$$\tau = \tau_0 \exp^{\frac{-E_a}{k_B T}} \tag{5.5}$$

όπου, k_B η σταθερά του Boltzmann σε $8.6173303 \times 10^{-5}\ \left[eV \cdot K^{-1}\right]$, τ_0 ο προ-εκθετικός συντελεστής και E_a η ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία ορίζεται και ως η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για το φαινόμενο των χρόνων χαλάρωσης. Προσαρμόζοντας (fitting) τα δεδομένα των χρόνων χαλάρωσης μέσω της εξίσωσης (5.5), μπορούν να υπολογιστούν οι παράμετροι τ_0 και E_a. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό αυτών των παραμέτρων είναι προσαρμογή μη-γραμμικών ελάχιστων τετραγώνων και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν είναι αυτά του Πίνακα 5.1.

Μονοκρύσταλλοι MOF	Προ-Εκθετικός Συντελεστής $\tau_0\ [fsec]$	Ενέργεια Ενεργοποίησης $E_a\ [eV]$
DMMnF	4.4038	-0.33443
DMMn0.9Co0.1F	9.5141	-0.30826
DMMn0.8Co0.2F	3.6742	-0.32750

Πίνακας 5.1: *Δεδομένα της Arrhenius εξίσωσης κάνοντας fitting των αρχικών αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των μη-γραμμικών ελάχιστων τετραγώνων.*

5.2 Μετρήσεις πολυφασματικής και χρονοαναλυόμενης απεικόνισης (Pump-Probe)

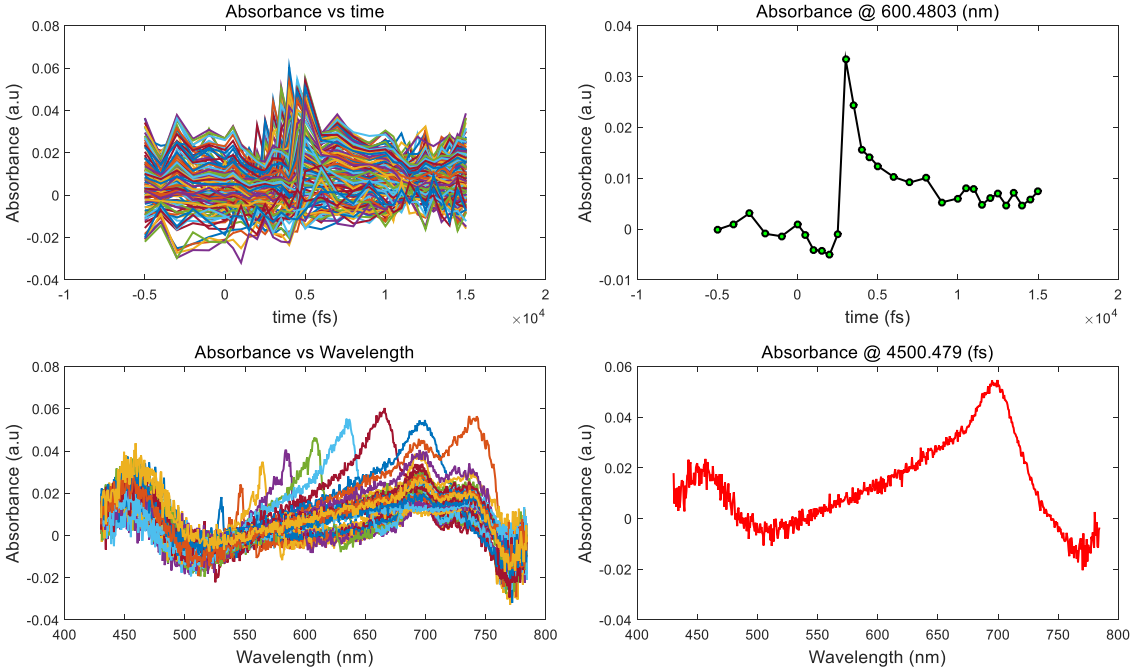


Σχήμα 5.12: *Τρισδιάστατη και contour αναπαράσταση της απορρόφησης του VO_2 συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης και του μήκους κύματος.*

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή του Κεφαλαίου, σε αυτό το τμήμα της έρευνας χρησιμοποιήθηκε μόνο το VO_2 ως δοκιμαστικό υλικό για τη λειτουργία του συστήματος. Στην τεχνική χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe γίνεται η καταγραφή της απορρόφησης του υλικού συναρτήσει του μήκους κύματος από $450nm$ έως $750nm$ και της χρονικής καθυστέρησης ανίχνευσης σε σχέση με την διέγερση του υλικού.

Στα Σχήματα 5.12 και 5.13 δίνεται η ανάλυση των δεδομένων ως τρισδιάστατη ή δισδιάστατη απεικόνιση. Επιλέχτηκε να απεικονιστεί ως παράδειγμα η χρονική απόκριση

του διεγερμένου υλικού στα $600nm$. Από τα δεδομένα αυτά παρατηρείται ότι η απορρόφηση στο συγκεκριμένο μήκος κύματος ξεκινάει με μεγάλη καθυστέρηση και κορυφώνεται στα $4ps$. Μετά από την κορύφωση της διέγερσης παρατηρείται δυναμική πτώση της απορρόφησης με εκθετικό τρόπο. Η απορρόφηση έχει μειωθεί περίπου στο $1/5$ της μέγιστης τιμής της σε χρόνο $15ps$ που ήταν και το άνω όριο της συγκεκριμένης καταγραφής της δυναμικής απόκρισης του υλικού. Αντίστοιχα, δίδεται και ένα παράδειγμα για επιλεγμένη χρονική καθυστέρηση διέγερσης $4.5ps$, όπου απεικονίζεται το φάσμα απορρόφησης του υλικού μόλις $500fs$ μετά τη χρονική στιγμή της μέγιστης απορρόφησης. Παρατηρούμε ότι η επαγώμενη καμπύλη απορρόφησης παρουσιάζει μία ευρεία ζώνη απορρόφησης η οποία έχει εύρος της τάξεως των 50 και πλέον nm με την κορυφή να παρουσιάζεται στα $700nm$. Μία πιο γενική ιδέα της συνολικής συμπεριφοράς της απορρόφησης του υλικού συναρτήσει του μήκους κύματος και της χρονικής καθυστέρησης ταυτοχρόνως, απεικονίζεται στο Σχήμα 5.12 είτε σε τρισδιάστατη μορφή ή σε contour αναπαράσταση.



Σχήμα 5.13: *Δισδιάστατη αναπαράσταση της απορρόφησης του VO_2 συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης και του μήκους κύματος.*

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα - Προοπτικές

Ο σκοπός της εργασίας ήταν η αυτοματοποίηση συστημάτων χαρακτηρισμού υλικών με ισχυρούς ηλεκτρονιακούς δεσμούς. Μία κατηγορία τέτοιων υλικών είναι τα υπό μελέτη MOF υλικά με τη χημική φόρμουλα $[(CH_3)_2NH_2]\,[M(HCOO)_3]$, όπου $M = Mn$ το καθαρό Μαγγάνιο και $M = Mn0.9Co0.1$, $Mn0.8Co0.2$ Μαγγάνιο με ποσοστιαίες προσμίξεις Κοβαλτίου. Τα συστήματα που αυτοματοποιήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν είναι ο σταθμός μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών και η διάταξη τεχνικής χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe.

Αρχικά αναπτύχθηκε ο σταθμός μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών. Ο σταθμός αυτός πραγματοποιεί ηλεκτρικές μετρήσεις συναρτήσει μαγνητικού πεδίου και θερμοκρασίας. Αποτελείται από τον υπεραγώγιμο μαγνήτη, τον κρυοστάτη, το σύστημα μεταφοράς και ελέγχου του κρυογενούς στοιχείου (υγρό άζωτο) και τα μετρητικά όργανα. Για τη σωστή λειτουργία του ήταν απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί ένας δειγματοφορέας όπου θα συγκρατεί το υπό μελέτη υλικό στη σωστή θέση εντός του κρυοστάτη και παράλληλα να δίνει τη δυνατότητα για ακριβείς μετρήσεις. Η βελτιστοποίηση του δειγματοφορέα ήταν μέρος της εργασίας με σκοπό την καλύτερη ακρίβεια των μετρήσεων αλλά και διόρθωσης των χαρακτηριστικών για την αντιμετώπιση διάφορων προβλημάτων της συνολικής λειτουργίας του συστήματος, όπως ήταν ο έλεγχος της θερμοκρασίας στο χώρο του κρυοστάτη. Στη συνέχεια, σχεδιάσθηκε και κατασκευάσθηκε ένα σύστημα μηχανοκίνητου ελέγχου της περιστροφικής βαλβίδας εισόδου του κρυογενικού υγρού από το δοχείο κενού στον κρυοστάτη, για τον έλεγχο της θερμοκρασίας σε όλο το παρεχόμενο εύρος (από 77K έως 324K). Έπειτα, ολοκληρώθηκαν οι αλγόριθμοι με τους οποίους αυτοματοποιείται το σύστημα μετρήσεων ως σύνολο.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με αυτό το σύστημα είναι ο υπολογισμός της χωρητικότητας Cp και του συντελεστή διηλεκτρικών απωλειών D των MOF μονοκρύσταλλων με τις χημικές φόρμουλες $[(CH_3)_2NH_2]\,[Mn(HCOO)_3]$ καθαρού Μαγγάνιου και $[(CH_3)_2NH_2]\,[Mn0.9Co0.1(HCOO)_3]$, $[(CH_3)_2NH_2]\,[Mn0.8Co0.2(HCOO)_3]$ Μαγγάνιου με ποσοστιαίες προσμίξεις Κοβαλτίου συναρτήσει θερμοκρασίας και συχνότητας, παρουσιάζοντας παρόμοια συμπεριφορά και τα τρία μετρούμενα MOF υλικά. Η τιμή της χωρητικότητας ήταν ≈0.5pF για το καθαρό Μαγγάνιο και ενισχύεται η τιμή της σε ≈1pF για τα MOF υλικά με προσμίξεις Κοβαλτίου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων επιβεβαιώνουν την ύπαρξη θερμοκρασιακής μετάβασης και αλλαγής φάσης του υλικού, με θερμοκρασιακή μετάβαση τα 205K για το καθαρό Μαγγάνιο και μικρή μείωση της θερμοκρασίας μετάβασης στους 200K με την προσθήκη του Κοβάλτιου. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασιακή μετάβαση εξαρτιόνταν από την εφαρμοζόμενη συχνότητα,

όπου μετατοπιζόταν σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες όσο αυξανόταν η συχνότητα με ταυτόχρονη μεταβολή της μορφής της. Από τα αποτελέσματα της μέτρησης της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας συμπεραίνεται (από τη μορφή της εικόνας και την Debye εξίσωση) ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ τους, και με αυτά ως δεδομένα μπορεί να υπολογιστεί ο χρόνος που χρειάζονται τα ηλεκτρικά δίπολα για να ευθυγραμμιστούν με το ηλεκτρικό πεδίο. Ειδικότερα, οι στοιχειομετρίες των MOF υλικών με ποσοστιαίες προσμίξεις Κοβαλτίου παρατηρήθηκε ότι έχουν μικρότερο χρόνο ηρεμίας, άρα και μεγαλύτερη ταχύτητα ευθυγράμμισης των ηλεκτρικών διπόλων με το ηλεκτρικό πεδίο. Επιπλέον, κάνοντας fitting με τη μέθοδο των μη-γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων υπολογίστηκαν μέσω της Arrhenius εξίσωσης ο προ-εκθετικός συντελεστής τ_0 και η ενέργεια ενεργοποίησης E_a των χρόνων χαλάρωσης.

Από τα παραπάνω το βασικό συμπέρασμα που προέκυψε πέραν του χρόνου ηρεμίας και της ενέργειας ενεργοποίησης, είναι η αλλαγή της φάσης του υλικού λόγω θερμοκρασίας στα πειράματα θερμοκρασιακής εξάρτησης. Η έλλειψη όμως περαιτέρω δεδομένων, όπως φαινόμενα υστέρησης (hysteresis loop), δεν επιτρέπει να συγκεκριμενοποιηθεί το είδος των δύο φάσεων πριν και μετά τη μετάβαση, δηλαδή για παράδειγμα αν μεταβαίνει από σιδηροηλεκτρική φάση σε παραηλεκτρική ή το αντίστροφο. Για να δοθούν περισσότερες εξηγήσεις των φυσικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο υλικό θα πρέπει να γίνουν επιπλέον μετρήσεις, όπως για φαινόμενα υστέρησης, μετρήσεις πυρορεύματος και πόλωσης. Επιπλέον, εφόσον τα MOF υλικά είναι πιθανά πολυσιδηρικά και έχουν μαγνητο-ηλεκτρικές ιδιότητες θα πρέπει να γίνουν και επιπλέον μετρήσεις με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου για να αποδειχθούν οι ιδιότητες αυτές των πολυσιδηρικών υλικών.

Στη συνέχεια αναπτύχθηκε η διάταξη της τεχνικής χαρακτηρισμού Differential Pump-Probe. Τα βασικά της μέρη είναι το παλμικό λέιζερ, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, η διάταξη δημιουργίας χρονικής καθυστέρησης στον παλμό καταγραφής, ο μονοχρωμάτορας, η κάμερα καταγραφής σύζευξης φορτίου (CCD) και η κατασκευή ελέγχου της διέλευσης των δεσμών λέιζερ για την μέτρηση της πραγματικής απορρόφησης ενός υλικού. Από τα παραπάνω τμήματα, έγιναν βελτιστοποιήσεις στο σύστημα ελέγχου της κίνησης για τη δημιουργία χρονικής καθυστέρησης και σχεδιάσθηκε-κατασκευάσθηκε το σύστημα ελέγχου των ηλεκτρικών κλείστρων διέλευσης των δεσμών λέιζερ. Έπειτα, δημιουργήθηκε ο αλγόριθμος ελέγχου, καταγραφής, ανάλυσης και απεικόνισης για την ελεγχόμενη λειτουργία της τεχνικής χαρακτηρισμού.

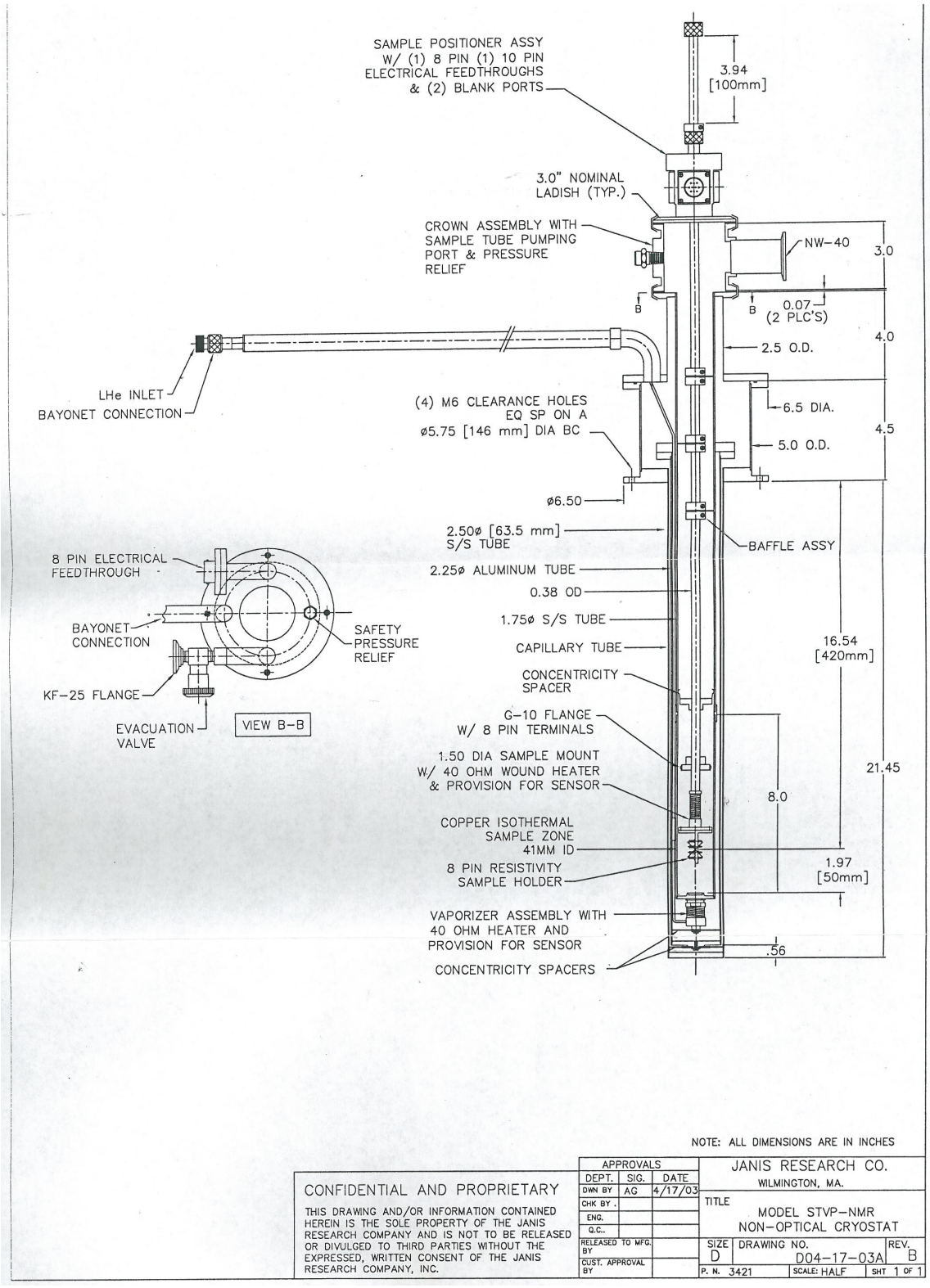
Λόγω τεχνικών προβλημάτων η ολοκλήρωση των μετρήσεων με τα MOF υλικά δεν κατέστη δυνατή. Όμως παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων από τη χρήση του υλικού VO_2, οι οποίες καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια δοκιμών του συστήματος, που έγιναν για να επιβεβαιωθεί η σωστή λειτουργία του συστήματος. Τα συμπεράσματα που μπορούν να εξάγονται από αυτό το σύστημα είναι η επίδραση του μήκους κύματος και της χρονικής καθυστέρησης μετά από διέγερση του υλικού. Συνεπάγεται ότι εφόσον αποδεικνύεται η σωστή λειτουργία της διάταξης και του συστήματος ελέγχου, θα μπορούν να πραγματοποιηθούν τα αντίστοιχα πειράματα στα MOF υλικά.

Τέλος, ως μελλοντική βελτιστοποίηση του σταθμού μαγνητο-διηλεκτρικών χαρακτηρισμών προτείνεται η επέκταση του αλγορίθμου για την καταγραφή περισσοτέρων παραμέτρων (θερμοκρασία, συχνότητα, χωρητικότητα, διηλεκτρική σταθερά κλπ) ταυτόχρονα, ειδικότερα σε πειράματα θερμοκρασιακής εξάρτησης, μιας και ο χρόνος ολοκλήρωσης ενός τέτοιου πειράματος είναι αρκετά μεγάλος. Για παράδειγμα, ένα πείραμα θα ήταν κατά τη διάρκεια αναρρίχησης και καταγραφής της θερμοκρασίας, να γίνεται σάρωση όλων των συχνοτήτων με ταυτόχρονη καταγραφή των διηλεκτρικών χαρακτηριστικών

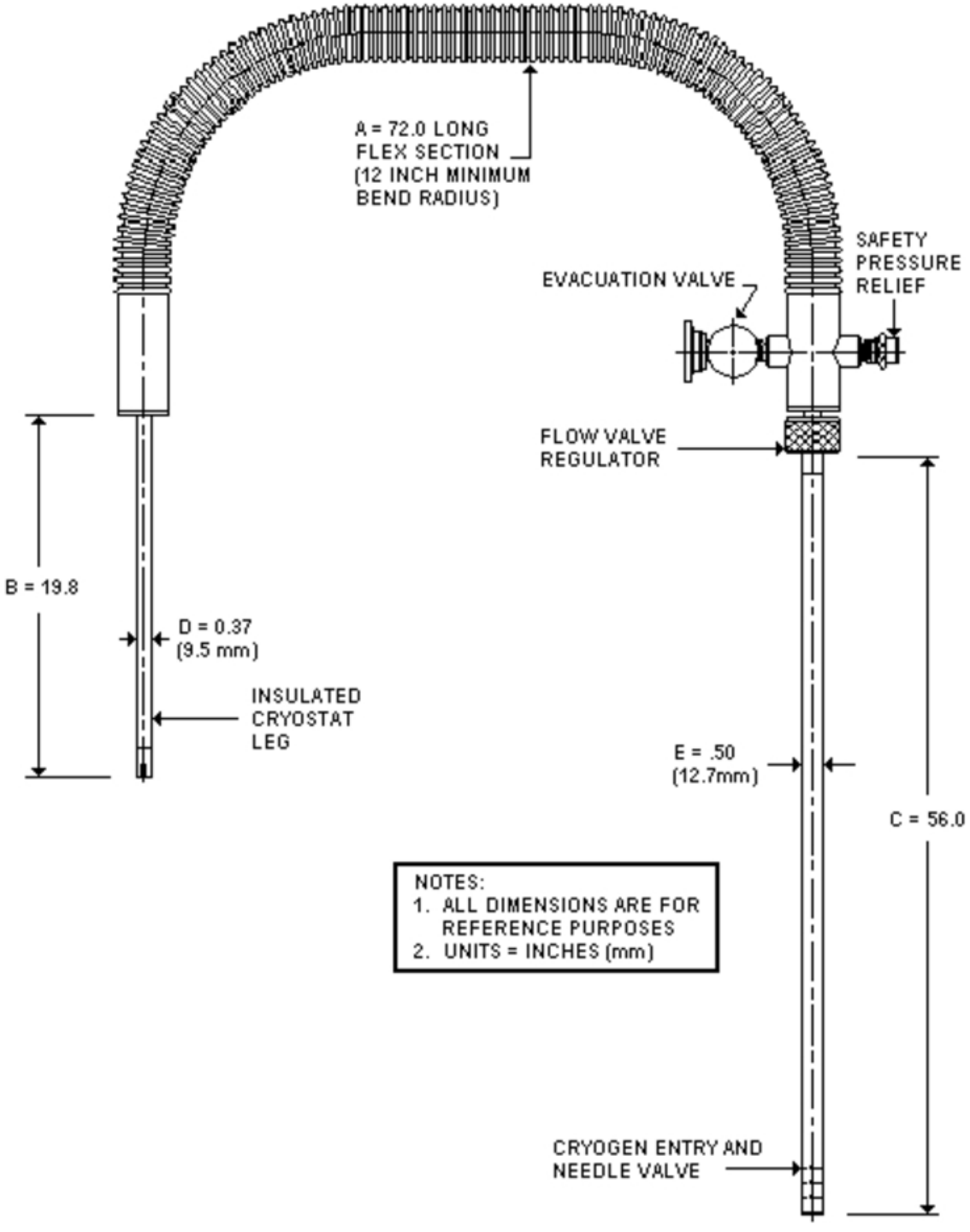
του υλικού για τις συχνότητες αυτές, καθώς η θερμοκρασία μεταβάλλεται. Όσον αφορά τη διάταξη Pump-Probe, μία εξέλιξη που προτείνεται είναι η δημιουργία αλγόριθμου εκτέλεσης πειραμάτων σε αλληλουχία χωρίς την απαραίτητη παρουσία του χρήστη.

Παράρτημα - Α

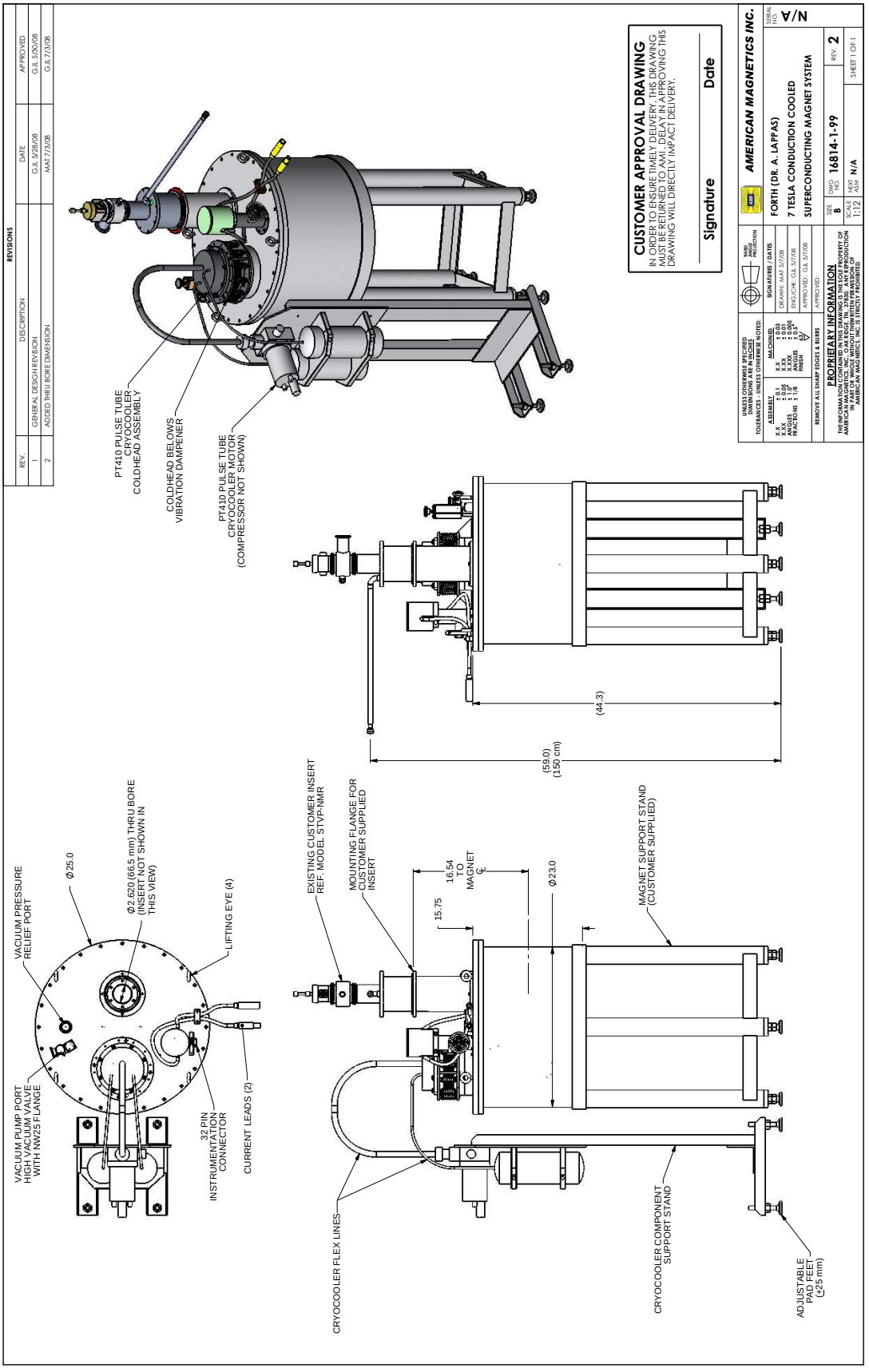
Σχηματικά Διαγράμματα



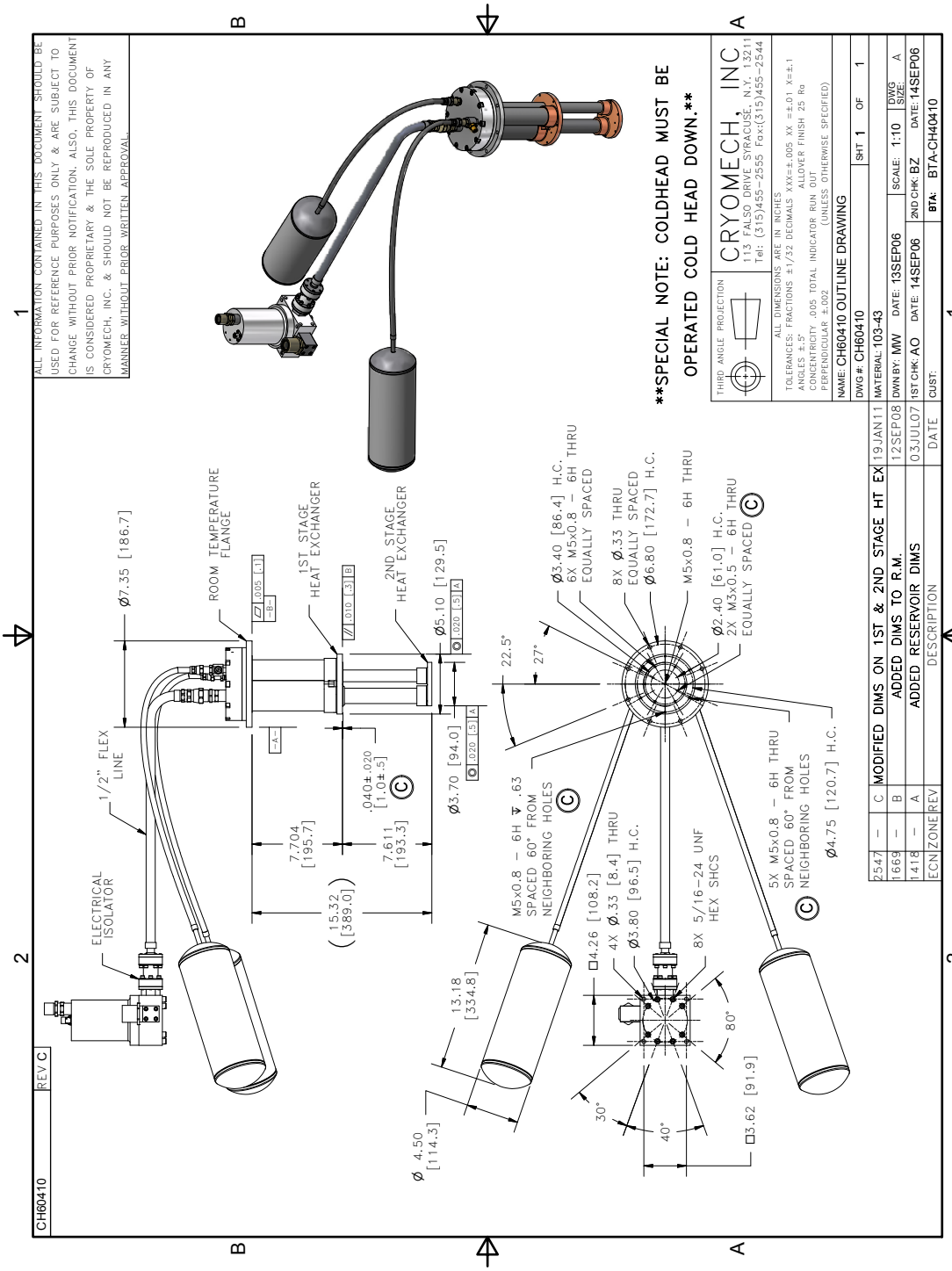
Σχήμα Α.1: *Σχεδιάγραμμα του κρυοστάτη συνεχούς ροής υγρού ηλίου ή αζώτου.*



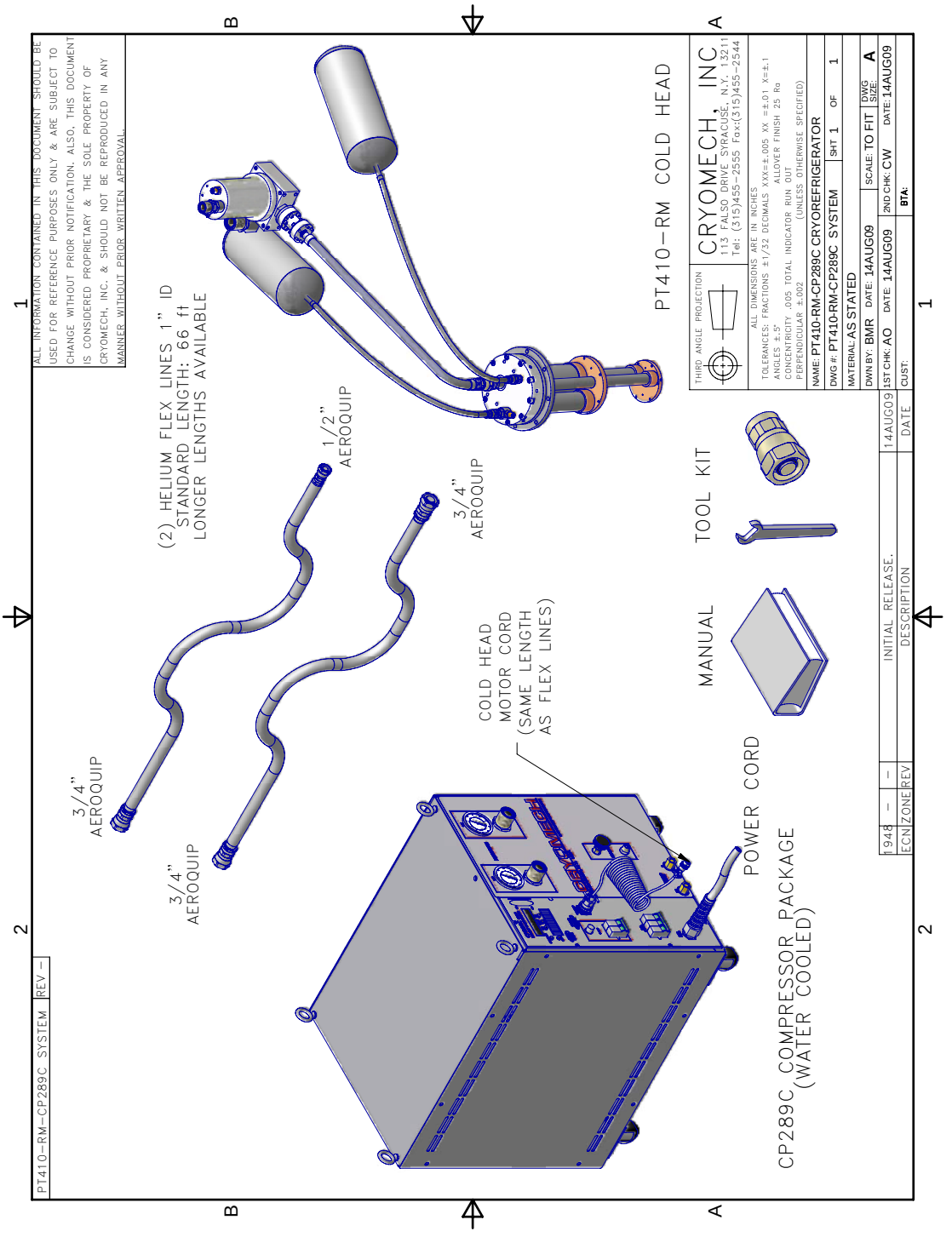
Σχήμα Α.2: *Σχεδιάγραμμα εύκαμπτης και υψηλής απόδοσης γραμμής μεταφοράς υγρού ηλίου ή αζώτου για κρυοστάτη συνεχούς ροής.*



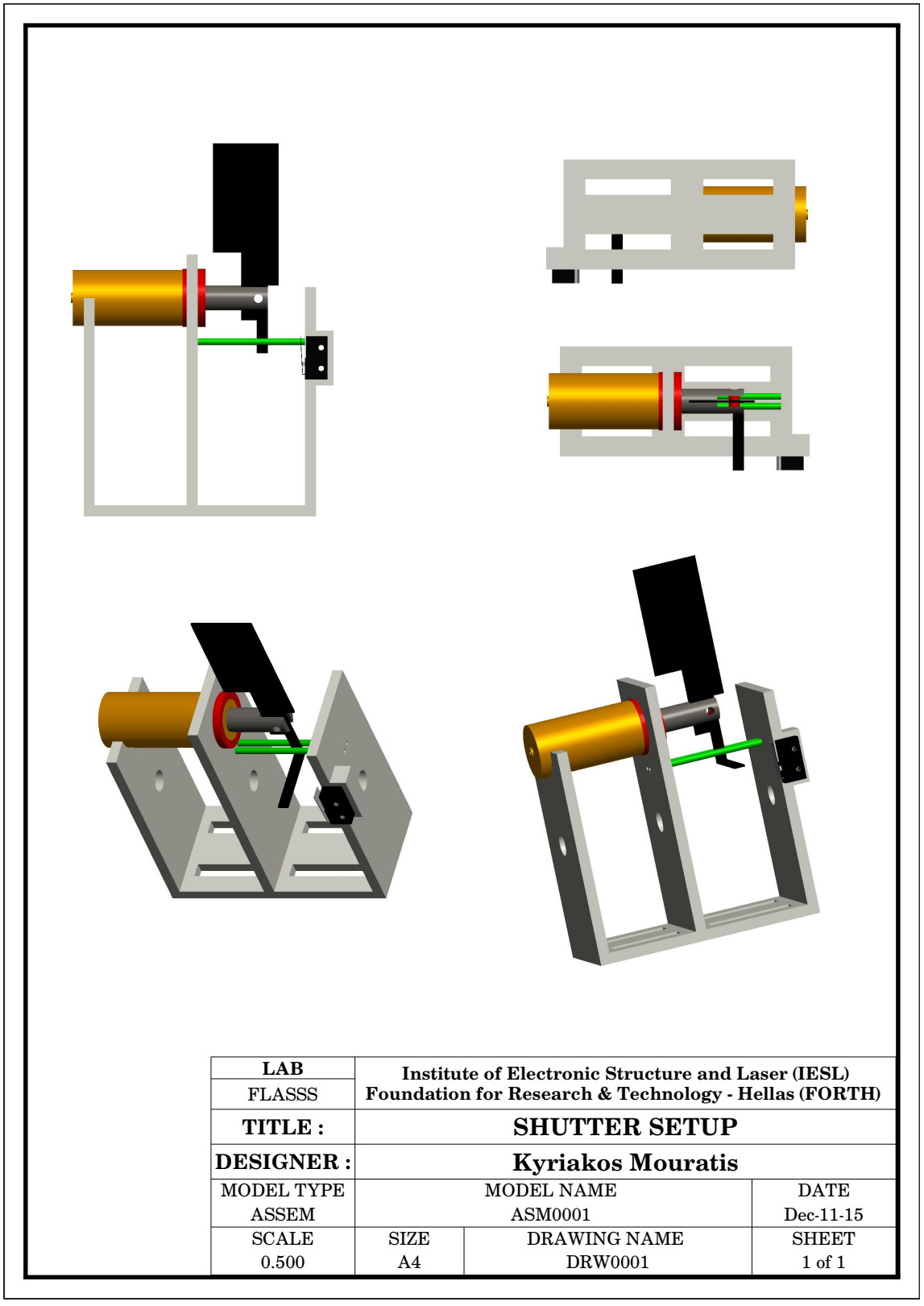
Σχήμα Α.3: *Σχεδιάγραμμα του συστήματος υπεραγώγιμου μαγνήτη.*



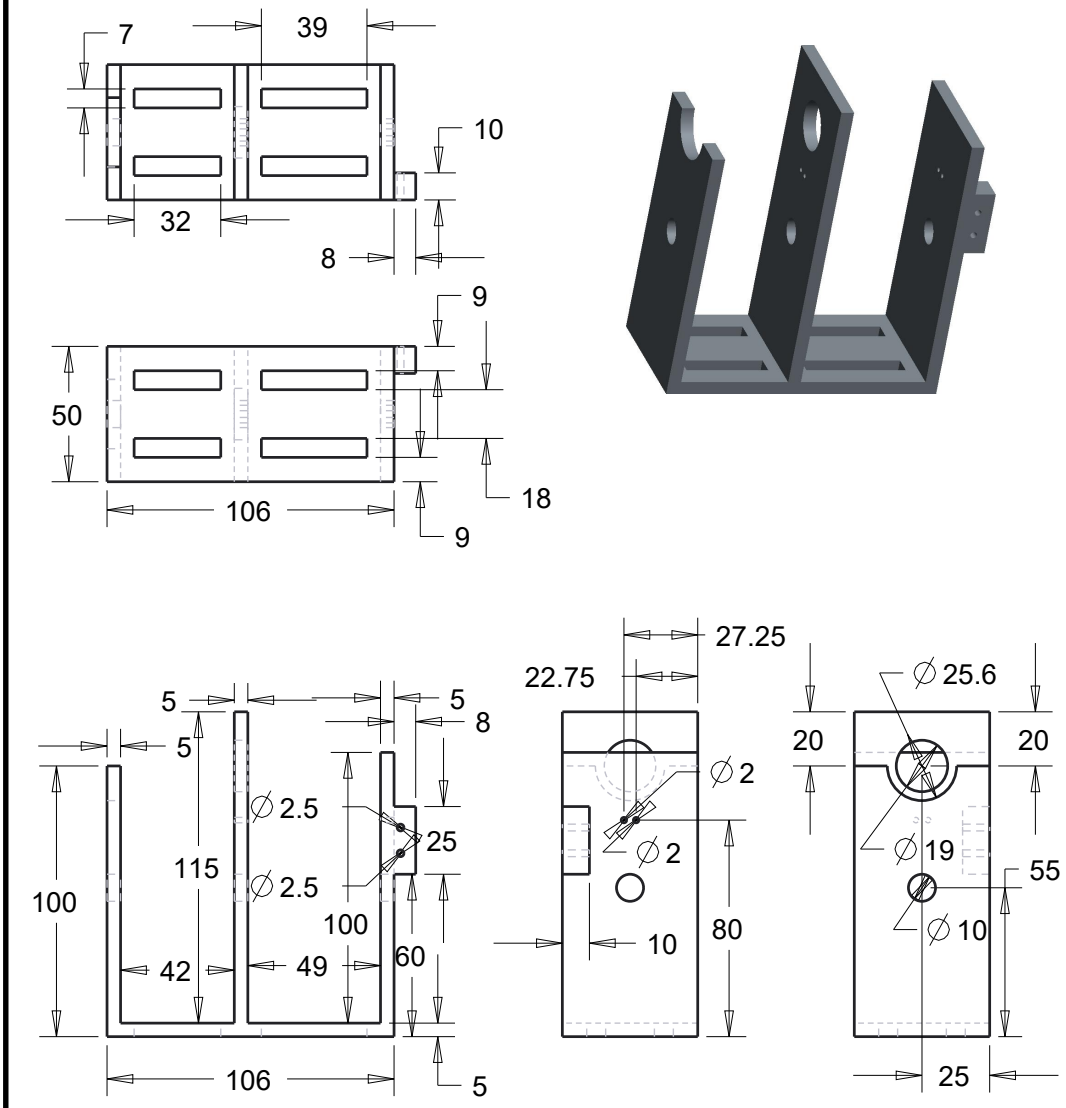
Σχήμα Α.4: *Σχεδιάγραμμα κρυογενή ψύκτη παλμικού σωλήνα Cryomech Model PT410 με απομακρυσμένο κινητήρα ελέγχου των περιστροφικών βαλβίδων.*



Σχήμα Α.5: *Σχεδιάγραμμα κρυογενή ψύκτη παλμικού σωλήνα Cryomech Model PT410 μαζί με τον υδρόψυκτο συμπιεστή CP289C .*

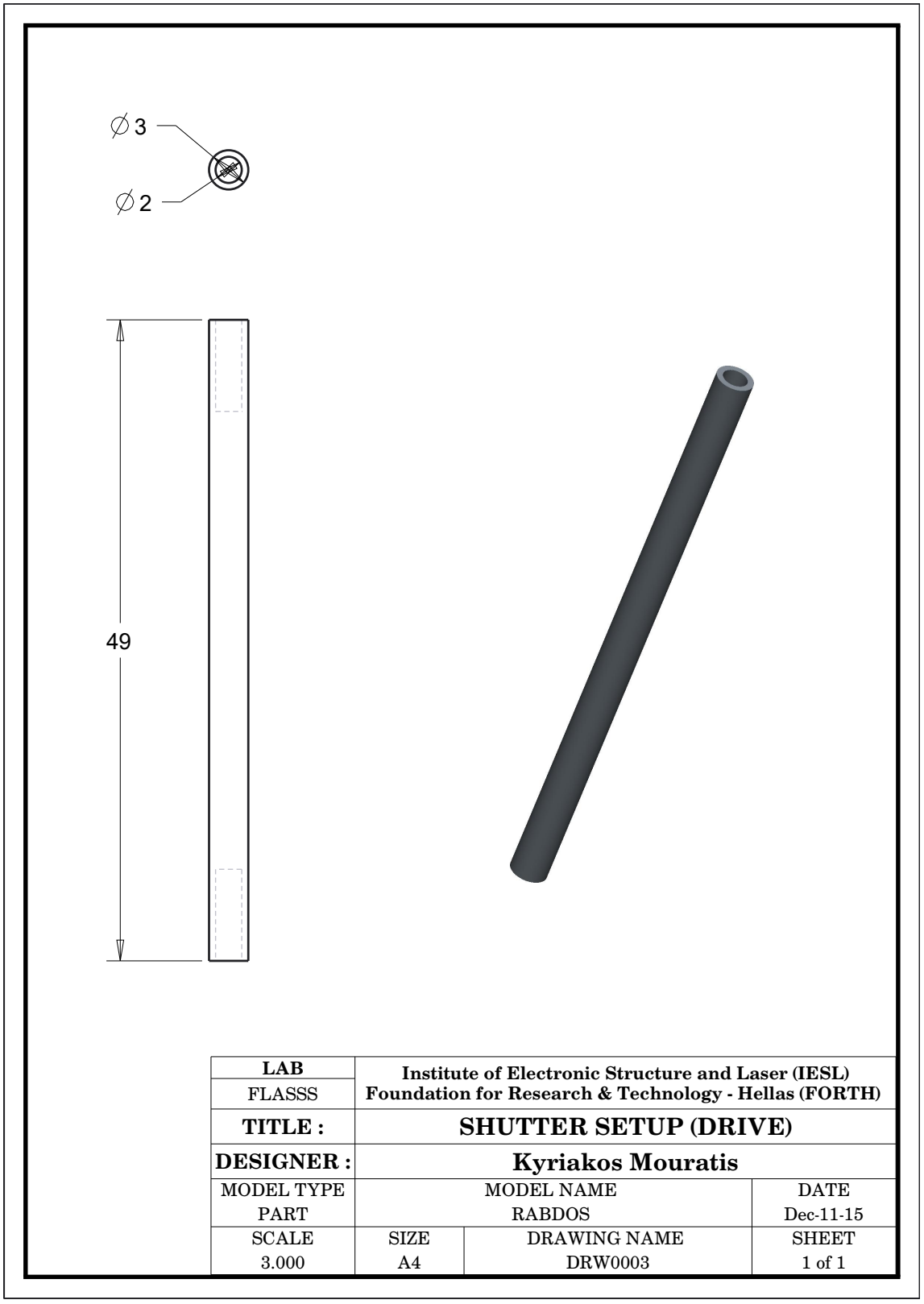


Σχήμα Α.6: *Σχεδιάγραμμα συνολικής διάταξης κλείστρων για την pump-probe τεχνική χαρακτηρισμού.*



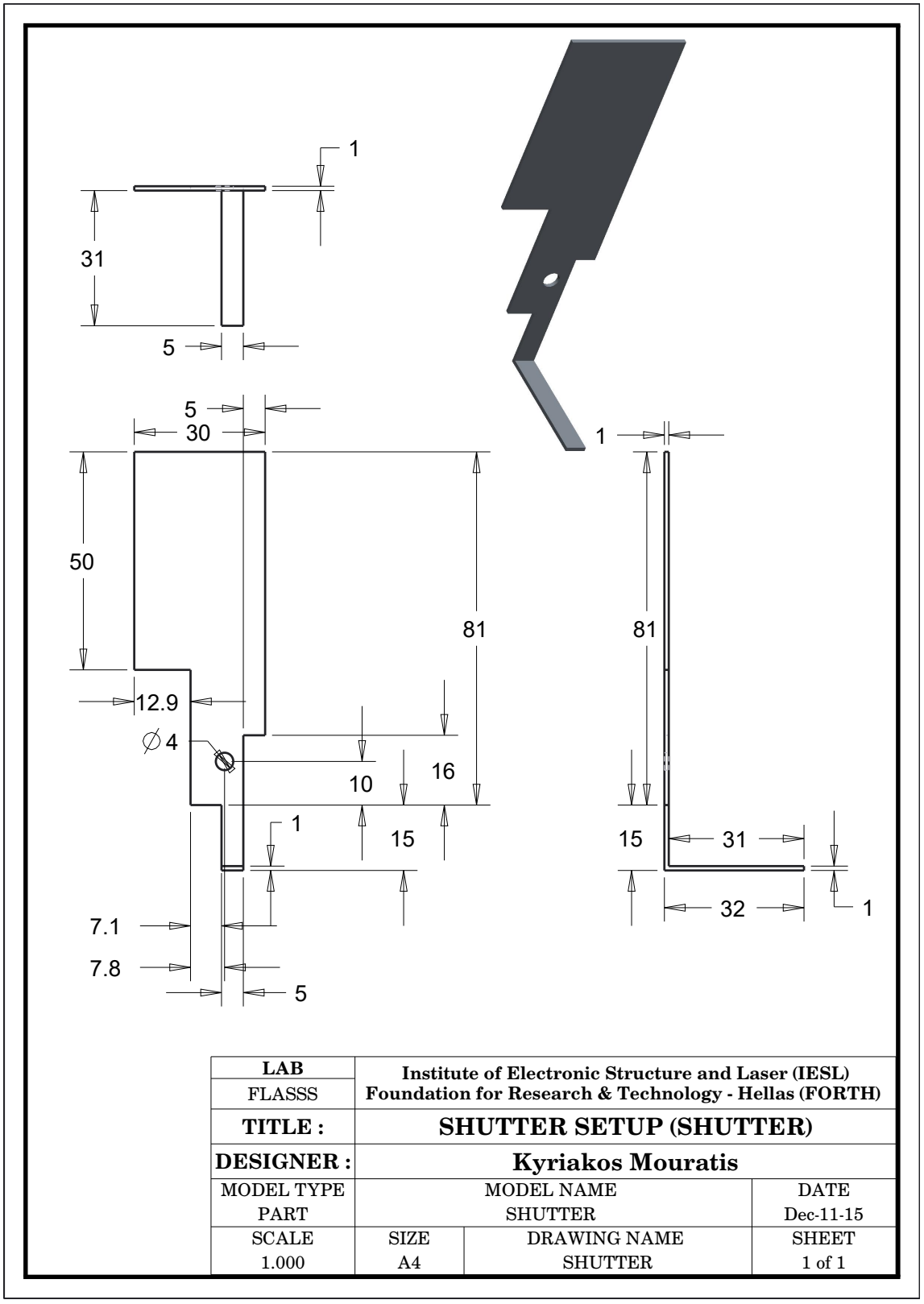
LAB	**Institute of Electronic Structure and Laser (IESL)**		
FLASSS	**Foundation for Research & Technology - Hellas (FORTH)**		
TITLE :	**SHUTTER SETUP (BASE)**		
DESIGNER :	**Kyriakos Mouratis**		
MODEL TYPE	MODEL NAME		DATE
PART	PRT0001		Dec-11-15
SCALE	SIZE	DRAWING NAME	SHEET
0.500	A4	DRW0002	1 of 1

Σχήμα Α.7: *Σχεδιάγραμμα βάσης κλείστρων για την pump-probe τεχνική χαρακτηρισμού.*



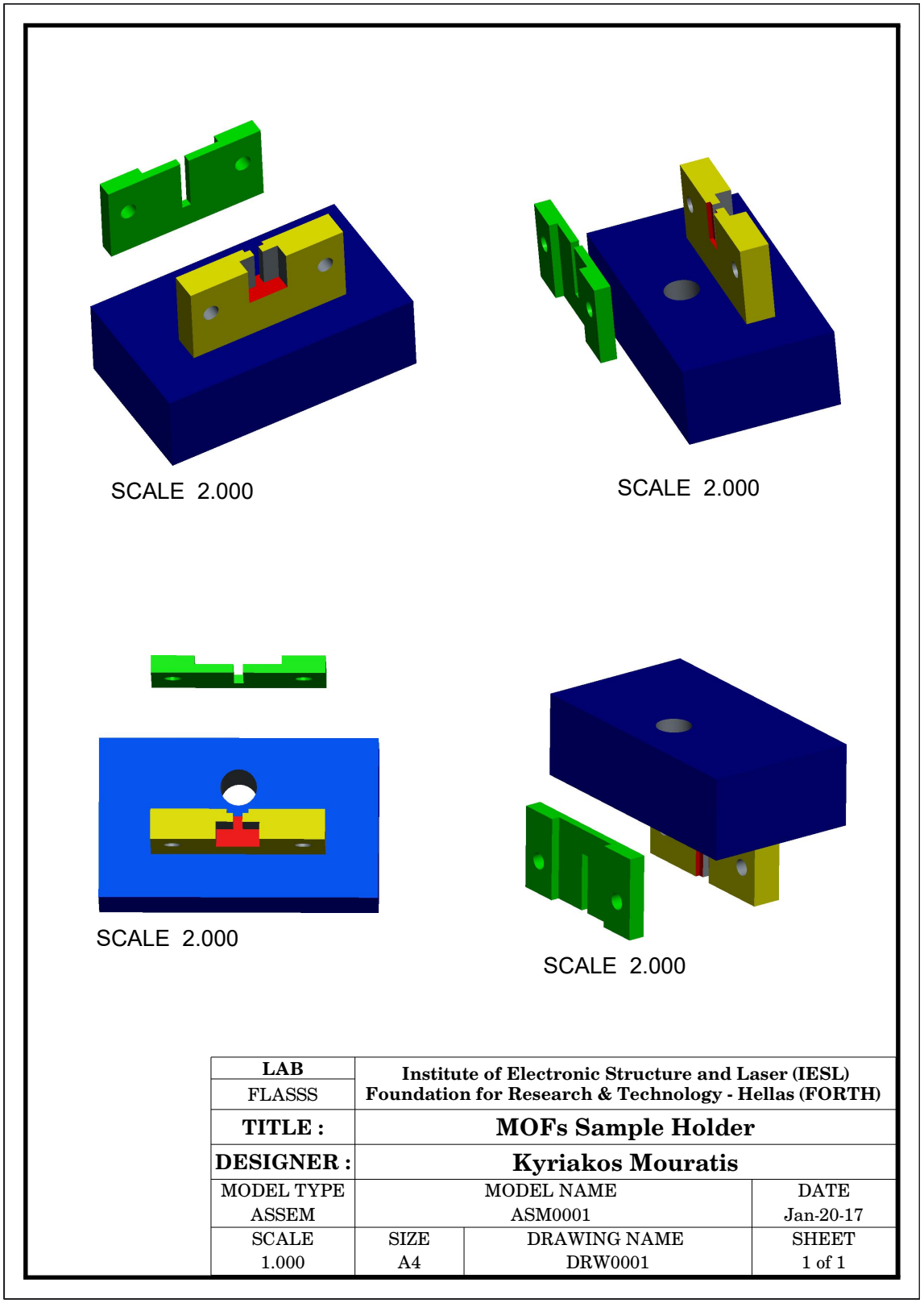
LAB FLASSS	**Institute of Electronic Structure and Laser (IESL)** **Foundation for Research & Technology - Hellas (FORTH)**		
TITLE :	**SHUTTER SETUP (DRIVE)**		
DESIGNER :	**Kyriakos Mouratis**		
MODEL TYPE PART	MODEL NAME RABDOS		DATE Dec-11-15
SCALE 3.000	SIZE A4	DRAWING NAME DRW0003	SHEET 1 of 1

Σχήμα Α.8: *Σχεδιάγραμμα οδηγών κλείστρων για την pump-probe τεχνική χαρακτηρισμού.*



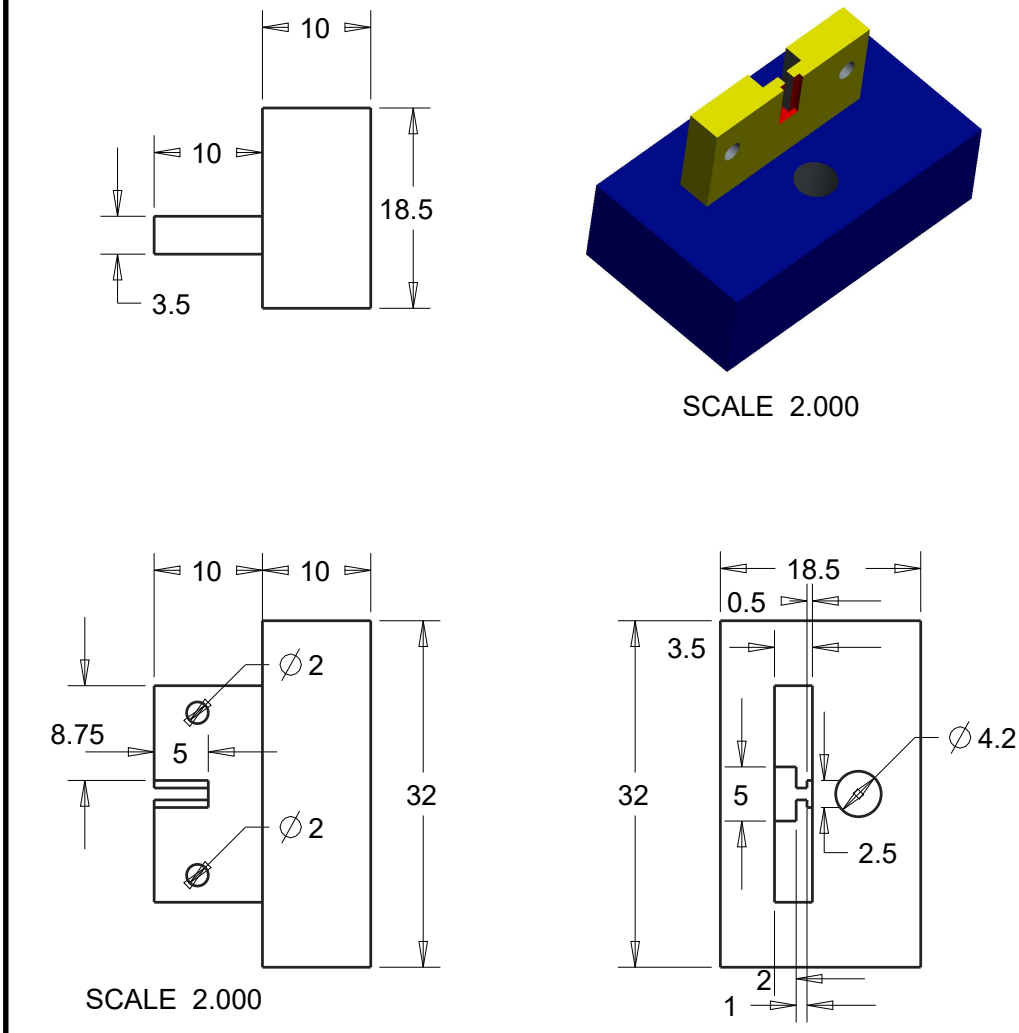
LAB FLASSS	**Institute of Electronic Structure and Laser (IESL)** **Foundation for Research & Technology - Hellas (FORTH)**		
TITLE :	**SHUTTER SETUP (SHUTTER)**		
DESIGNER :	**Kyriakos Mouratis**		
MODEL TYPE PART	MODEL NAME SHUTTER		DATE Dec-11-15
SCALE 1.000	SIZE A4	DRAWING NAME SHUTTER	SHEET 1 of 1

Σχήμα Α.9: *Σχεδιάγραμμα κλείστρων για την pump-probe τεχνική χαρακτηρισμού.*



LAB	**Institute of Electronic Structure and Laser (IESL)**		
FLASSS	**Foundation for Research & Technology - Hellas (FORTH)**		
TITLE :	**MOFs Sample Holder**		
DESIGNER :	**Kyriakos Mouratis**		
MODEL TYPE ASSEM	MODEL NAME ASM0001		DATE Jan-20-17
SCALE 1.000	SIZE A4	DRAWING NAME DRW0001	SHEET 1 of 1

Σχήμα Α.10: *Σχεδιάγραμμα του δειγματοφορέα των MOFs υλικών για την τεχνική χαρακτηρισμού pump-probe.*

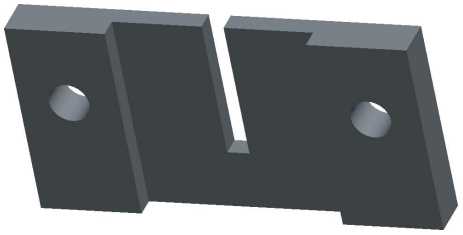


LAB FLASSS	**Institute of Electronic Structure and Laser (IESL) Foundation for Research & Technology - Hellas (FORTH)**		
TITLE :	**MOFs Sample Holder (Base)**		
DESIGNER :	**Kyriakos Mouratis**		
MODEL TYPE PART	MODEL NAME SAMPLE_HOLDER		DATE Jan-20-17
SCALE 1.000	SIZE A4	DRAWING NAME DRW0002	SHEET 1 of 1

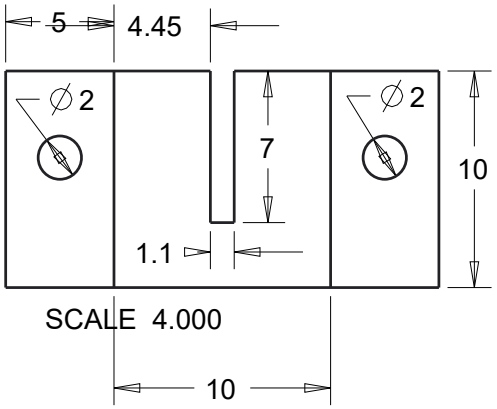
Σχήμα Α.11: *Σχεδιάγραμμα της βάσης του δειγματοφορέα των MOFs υλικών για την τεχνική χαρακτηρισμού pump-probe.*

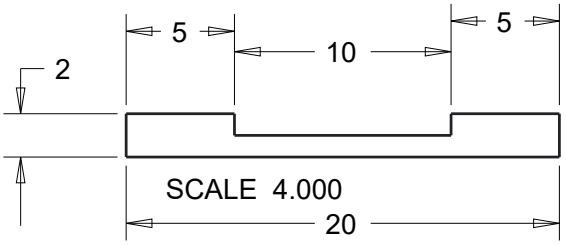


SCALE 4.000



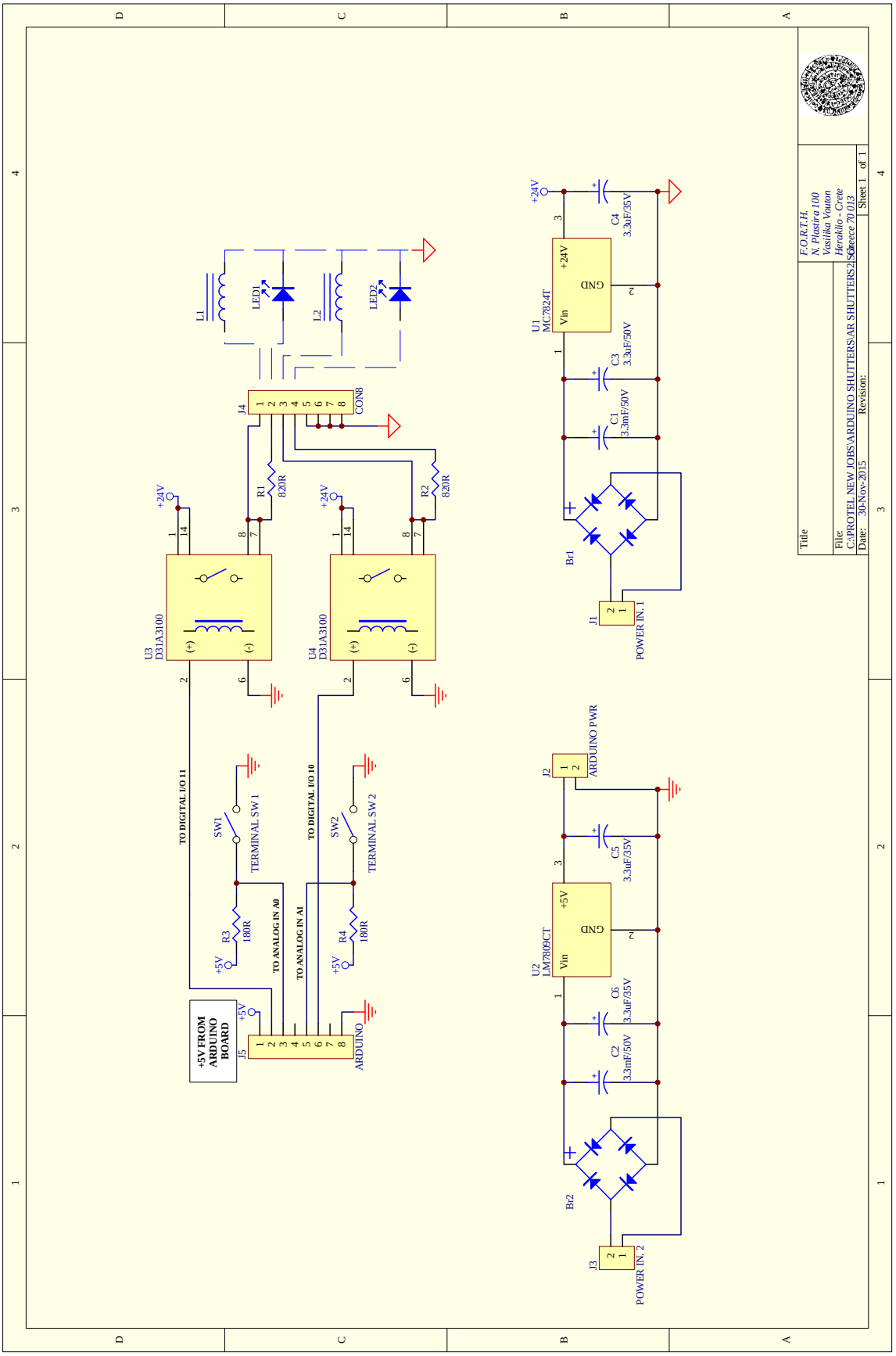
SCALE 4.000



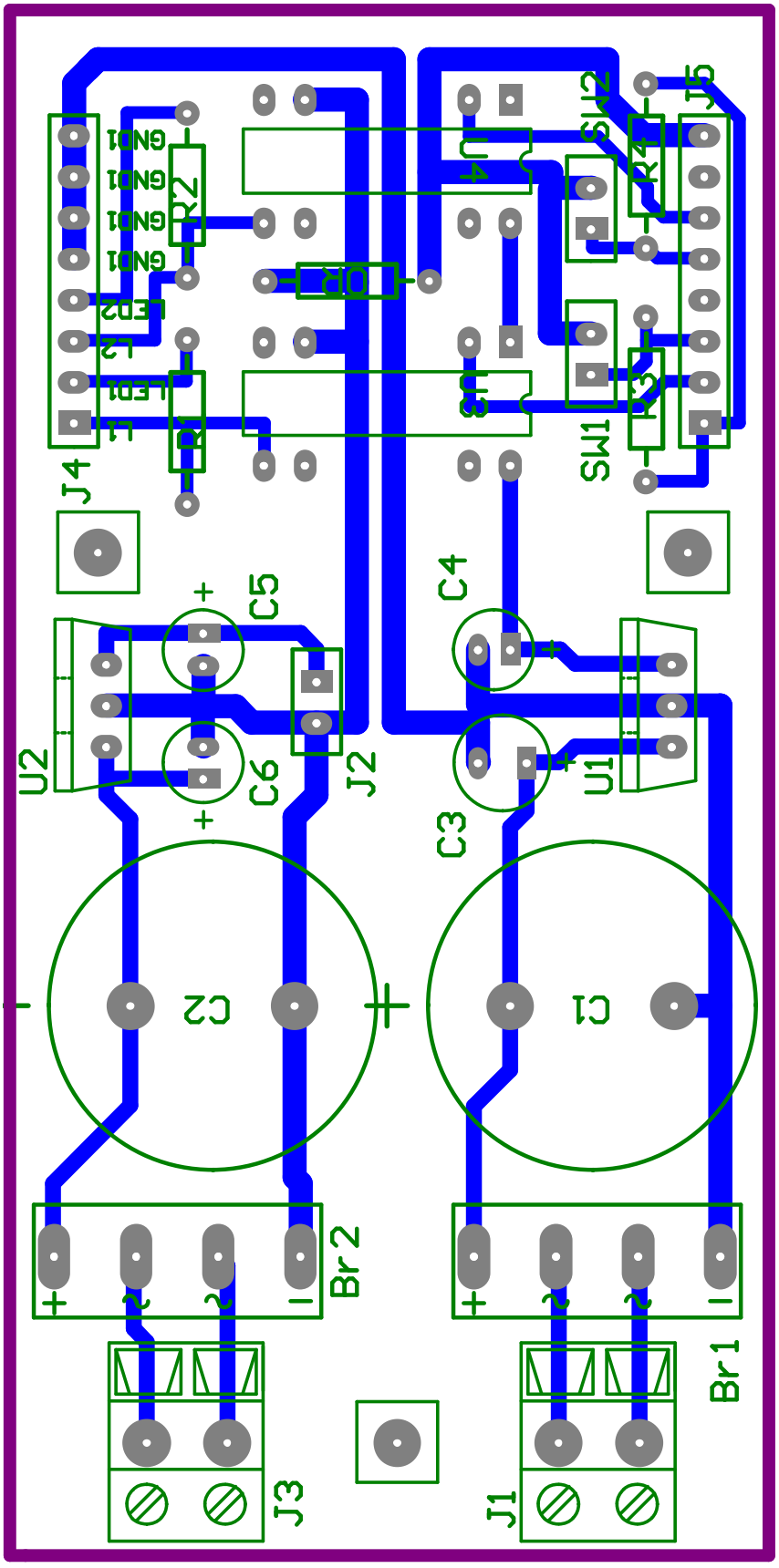


LAB	**Institute of Electronic Structure and Laser (IESL)**		
FLASSS	**Foundation for Research & Technology - Hellas (FORTH)**		
TITLE :	**MOFs Sample Holder (Moving Part)**		
DESIGNER :	**Kyriakos Mouratis**		
MODEL TYPE PART	MODEL NAME KINOUMENO		DATE Jan-20-17
SCALE 3.000	SIZE A4	DRAWING NAME DRW0003	SHEET 1 of 1

Σχήμα Α.12: *Σχεδιάγραμμα του κινούμενου μέρους του δειγματοφορέα των MOFs υλικών για την τεχνική χαρακτηρισμού pump-probe.*



Σχήμα Α.13: *Σχεδιάγραμμα ηλεκτρικών συνδέσεων διάταξης ελέγχου των κλείστρων.*



Σχήμα Α.14: *PCB σχέδιο ηλεκτρικών συνδέσεων διάταξης ελέγχου των κλείστρων για την εκτύπωση πλακέτας.*

Παράρτημα - Β

Datasheets

American Magnetics, Inc.

P.O. Box 2509, 112 Flint Road, Oak Ridge, TN 37831-2509
Phone: (865) 482-1056 **Fax: (865) 482-5472**
Internet: http://www.americanmagnetics.com E-mail: sales@americanmagnetics.com

MAGNET SYSTEM SPECIFICATIONS

AMI JOB #**016814** MAGNET #**13399**

TYPE: **CRYOGEN-FREE VERTICAL FIELD MAGNET SYSTEM**

MODEL: **CC-A7035-3**

FOR: **Dr. Alexandros Lappas**

Foundation for Research and Technology - Hellas

Institute of Electronic Structure and Laser (IESL)

TEST DATE: **3/2/09 - 3/3/09**

Rated Central Field[1]	**70 KG**
Rated Current	**74.6 Amp**
Maximum Test Field	**70 KG**
Field to Current Ratio	**939 Gauss/Amp**
Homogeneity over 1 cm DSV	**±0.1%**
Measured Inductance	**24.72 Henrys**
Ramp Rate from 0T to 60 Amps	**0.08 Amps/sec (2.0 V)**
Ramp Rate from 0T to 74.6 Amps	**0.04 Amps/sec (1.0 V)**
Ramp Time from 0T to 7T	**20 minutes**
Room Temperature Vertical Axial Bore	**2.55”**
System Cooldown Time from 300K to 4K[2]	**~14 hours**
Approx. System Weight	**80 kg.(175 lbs.)**
Nominal Magnet Resistance[3]	**1762 Ohms without 20 Ohm resistor**
Persistent Switch	**Installed**
Time to Cool Persistent Switch	**5 minutes**

1. Magnet not warranted for operation above 70 KG.
2. Compressor input power: 200 VAC/50 Hz (3 Phase)
3. All resistance measurements made at room temperature at magnet power connectors.

710 - 8084

emessem
SOLENOID COMPANY LTD
ELECTROMAGNETIC EQUIPMENT

QUALITY SINCE 1912

D.C. Cylindrical Solenoid

Robust enclosed coil design with nose mounting

Rectifier for A.C. supply
Stroke up to 25mm
Pushing version available (RP)

10
Product group

Type R16 x 16
(RP16 x 16)

- Long stroke design with integral clevis end (fig. 1)
- Pull operation (version with threaded pushrod available)
- Increasing force characteristic (fig. 2)
- Threaded mounting nose with anti-rotation feature, locknut and shakeproof washer
- Coil with insulation to class B, for voltages up to 250 volts
- Protection classification - DIN VDE0470 / EN60529
  Flying leads - IP00
- UL rated materials of construction
- Zinc / nickel plated iron parts
- Suitable for operation in any attitude
- Modifications and special designs on request
- Increased protection solenoid for arduous service on:
  Machine tools
  Motor vehicles
  Automation
  Packaging and coin equipment
  Textile machinery
  Office machines
  Remote control
  Medical equipment

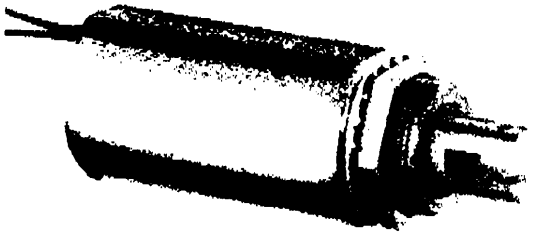


Fig. 1
R16 x16

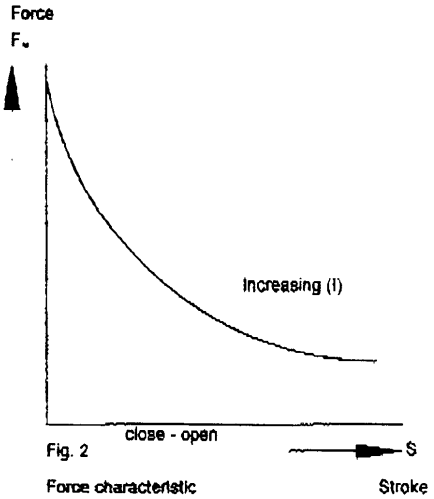


Fig. 2
Force characteristic

Stroke

emessem
A MEMBER OF THE MAGNET-SCHULTZ GROUP OF COMPANIES
3 & 4 Capital Park
High Street, Old Woking
Surrey GU22 9LD.
Phone
01483 794700 Main
01483 794701 Sales
Fax 01483 757298
E-mail
sales@emessem-solenoid.co.uk

emessem
London

Product group **10**

Performance and dimensional data for type R16 x 16 and RP16 x 16

		R16 x 16 - Pull			RP16 x 16 - Push		
Duty Rating		Continuous	Intermittent	Impulse	Continuous	Intermittent	Impulse
Stroke s	(mm)	Magnetic force F_M (N)					
	0	25.3	35.6	42.3	25.2	39.0	46.4
	2	6.9	19.2	28.6	5.6	14.2	30.3
	4	3.8	13.7	23.1	2.7	7.3	21.8
	8	1.8	8.3	17.0	0.8	2.8	13.3
	12	1.1	5.6	12.9	0.2	1.8	8.3
	16	0.76	4.0	10.0			
	20	0.45	2.6	7.4			
	25	0.11	1.2	3.5			
Power Consumption P_{25}	(Watts)	5.5	38	96	5.5	38	96
Armature Weight m_A	(kg)	0.043			0.038		
Solenoid Weight m_M	(kg)	0.161					

0mm is completion of energised stroke.

TABLE BASIS

24V / Continuous - Intermittent - Impulse duty
Mounted on steel plate 152 x 152 x 3mm
Horizontal working
Tolerance +/- 10% (inherent and manufacture)

Ambient temperature 25°C
Free air mounted
Pull arrangement

Conversion Factors
1 N = 0.102 kp ≈ 0.1 kp
1 Ncm = 0.102 kpcm ≈ 0.1 kpcm
1 kp = 1 kg = 2.2 lbs
1 mm = 0.039 in.
1 cmkp = 0.856 in. lbs

MAGNETIC FORCE (F_M)

is listed in HOT condition at RATED voltage
Adjust for armature weight

POWER CONSUMPTION (P_{25})

is listed with a 25°C coil temperature (decrease / HOT)

DUTY RATING

The proportion of time that the solenoid is energised per operation cycle, normally shown in %.

$$\text{Proportion (\%)} = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100$$

For each coil type: maximum energised (proportion) time/cycle -
Continuous: (100%) Intermittent: (10%) 60secs. Impulse: (5%) 0.1secs.

Order Example

Type	R16 x 16
Voltage	24v DC
Duty rating	Continuous

SUPPLY VOLTAGE

Standard DC: 24V, 97V, 205V (for AC 50 / 60Hz rectified, 110, 230V)
Rectifier can be provided for AC supply.

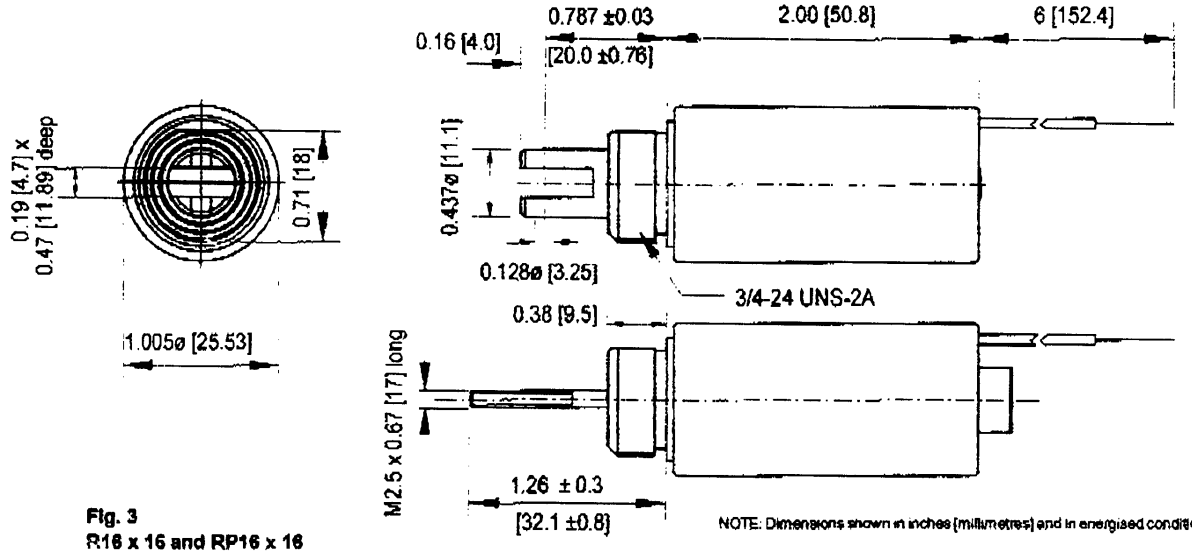


Fig. 3
R16 x 16 and RP16 x 16

NOTE: Dimensions shown in inches [millimetres] and in energised condition.

DC-Micromotors

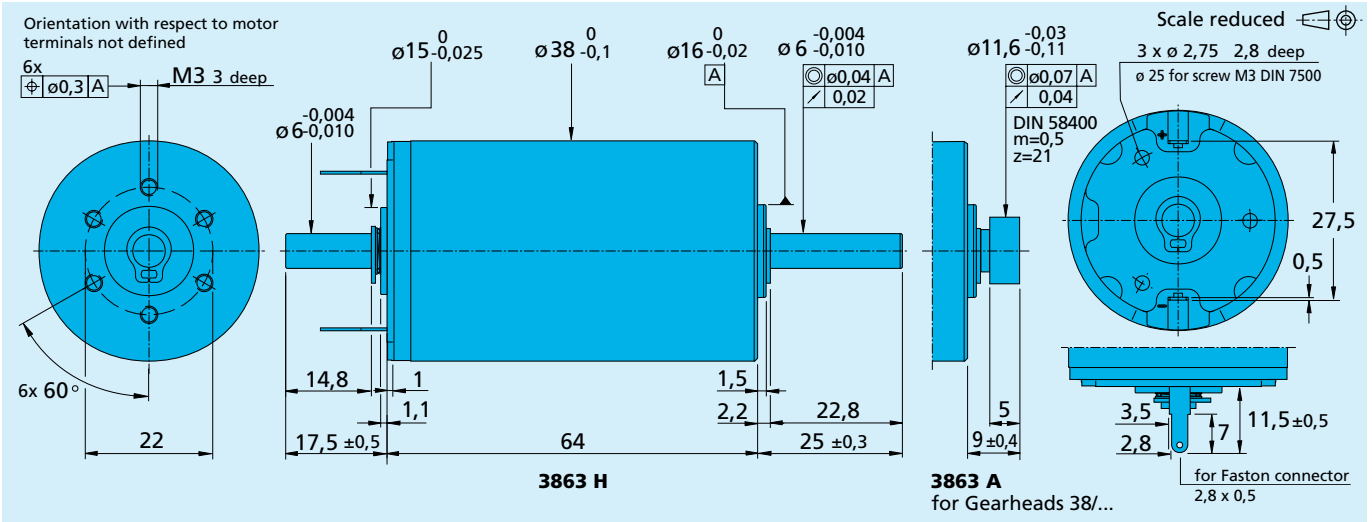
Graphite Commutation

110 mNm

For combination with (overview on page 14-15)
Gearheads:
38/1, 38/2, 44/1
Encoders:
IE2 – 16 ... 512, 5500, 5540

Series 3863 ... C

		3863 H		012 C	018 C	024 C	036 C	048 C	
1	Nominal voltage	U_N		12	18	24	36	48	Volt
2	Terminal resistance	R		0,16	0,40	0,62	1,58	2,47	Ω
3	Output power	$P_{2\ max.}$		204	189	220	197	226	W
4	Efficiency	$\eta_{max.}$		85	84	85	85	85	%
5	No-load speed	n_o		6 500	6 600	6 700	6 400	6 700	rpm
6	No-load current (with shaft ø 6,0 mm)	I_o		0,480	0,320	0,240	0,150	0,120	A
7	Stall torque	M_H		1 200	1 090	1 250	1 170	1 290	mNm
8	Friction torque	M_R		8,1	8,0	8,0	7,9	8,1	mNm
9	Speed constant	k_n		569	380	287	181	142	rpm/V
10	Back-EMF constant	k_E		1,76	2,63	3,49	5,51	7,05	mV/rpm
11	Torque constant	k_M		16,8	25,1	33,3	52,6	67,3	mNm/A
12	Current constant	k_I		0,060	0,040	0,030	0,019	0,015	A/mNm
13	Slope of n-M curve	$\Delta n/\Delta M$		5,4	6,1	5,4	5,5	5,2	rpm/mNm
14	Rotor inductance	L		30	70	130	280	500	µH
15	Mechanical time constant	τ_m		6	6,5	6	6	6	ms
16	Rotor inertia	J		110	100	110	100	110	gcm²
17	Angular acceleration	$\alpha_{max.}$		110	110	120	110	120	$\cdot 10^3$rad/s²
18	Thermal resistance	$R_{th\,1}$ / $R_{th\,2}$		1,5 / 6					K/W
19	Thermal time constant	τ_{w1} / τ_{w2}		33 / 843					s
20	Operating temperature range:								
	– motor			– 30 ... + 125					°C
	– rotor, max. permissible			+ 155					°C
21	Shaft bearings			ball bearings, preloaded					
22	Shaft load max.:								
	– with shaft diameter			6,0					mm
	– radial at 3 000 rpm (3 mm from bearing)			60					N
	– axial at 3 000 rpm			6					N
	– axial at standstill			50					N
23	Shaft play:								
	– radial	≤		0,015					mm
	– axial	=		0					mm
24	Housing material			steel, black coated					
25	Weight			400					g
26	Direction of rotation			clockwise, viewed from the front face					
Recommended values - mathematically independent of each other									
27	Speed up to	$n_{e\ max.}$		8 000	8 000	8 000	8 000	8 000	rpm
28	Torque up to	$M_{e\ max.}$		110	110	110	110	110	mNm
29	Current up to (thermal limits)	$I_{e\ max.}$		7,6	4,9	3,8	2,4	1,9	A



For details on technical information and lifetime performance refer to pages 28-34.

For options on DC-Micromotors refer to page 64.
Specifications subject to change without notice.

M-405 · M-410 · M-415 Precision Translation Stage

High-Load Linear Stage with Crossed Roller Bearings



M-405.DG, M-410.DG and
M-415.PD high-precision translation stages

Ordering Information

Translation Stage

M-4 . (Travel Range . Motor)

- **05** Travel Range 50 mm
- **10** Travel Range 100 mm
- **15** Travel Range 150 mm

- **CG** DC Motor Gearhead
- **DG** DC Motor Gearhead
- **PD** ActiveDrive™ DC Motor, Includes 24 V Power Supply
- **2S** 2-Phase Stepper Motor
- **M0** Manual Drive

Ask about custom designs!

- **Travel Ranges up to 150 mm**
- **Stress-Relieved Aluminum Base for Highest Stability**
- **Crossed Roller Bearings**
- **Manual, DC-Servo and Stepper-Motor Drives**
- **Knob for Convenient Manual Position Adjustment**
- **Direction-Sensing Reference Switch**

M-400 series translation stages are compact, leadscrew-driven stages with a travel range of 50, 100 and 150 mm. All models are equipped with low-friction leadscrews for excellent resolution and repeatability. Precision crossed roller bearings guarantee 2 µm/100 mm straightness of travel. The stage base is precision machined from high-density, stress-relieved aluminum for exceptional stability and minimum weight.

Five Versions

One manual and four motorized versions are available: Models M-4xx.2S are equipped with direct-drive, 2-phase stepper motors providing 0.1 µm minimum incremental motion. Models M-4xx.CG and M-4xx.DG utilize closed-loop DC motors with shaft-mounted position encoders and precision gearheads providing 0.1 µm minimum incremental motion (encoder resolution 3 nm). The top-of-the-line M-4xx.PD versions feature the high-performance ActiveDrive™ system.

ActiveDrive™

The ActiveDrive™ design, developed by PI, features a high-efficiency PWM (pulse width modulation) servo-amplifier mounted side-by-side with the DC motor and offers several advantages:

- Increased efficiency, by eliminating power losses between the amplifier and motor
- Reduced cost of ownership and improved reliability, because no external driver is required
- Elimination of PWM amplifier noise radiation, by mounting the amplifier and motor together in a single, electrically shielded case

Limit and Reference Switches

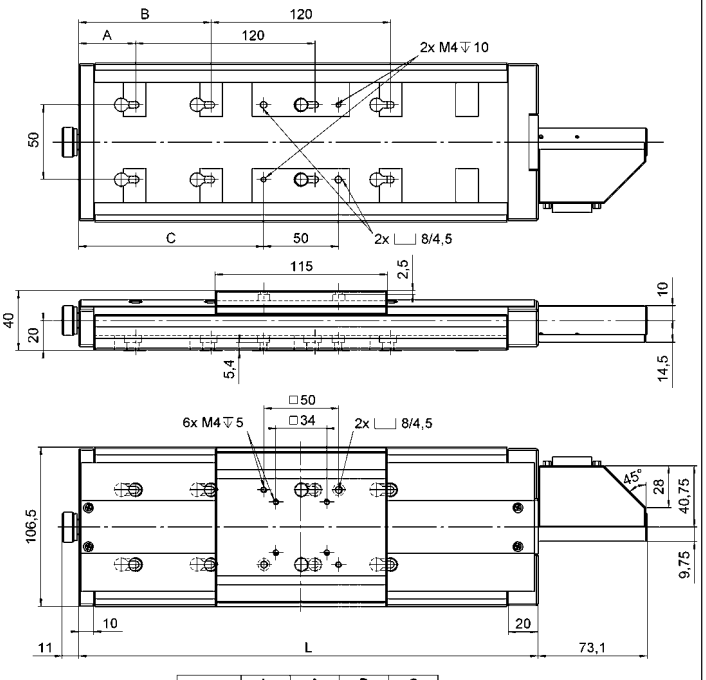
For the protection of your equipment, non-contact Hall-effect limit and reference switches are installed. The direction-sensing reference switch supports advanced automation applications with high precision (motorised versions only). All stages of this series can be cross stacked and combined with the M-592.00 Z-axis mounting bracket to provide multi-axis motion.

Notes

See “Accessories” for adapters, bracket, etc. (p. 4-90 *ff*).

Application Examples

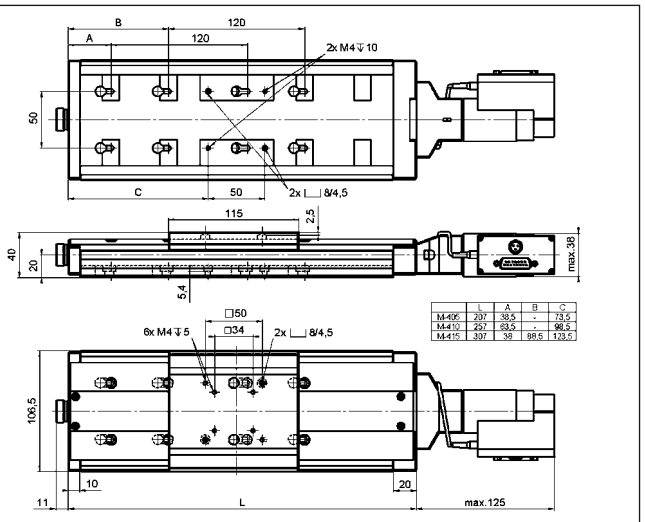
- Automation
- R&D
- Semiconductor technology
- Metrology
- Quality assurance testing



	L	A	B	C
M-405	207	38,5	-	73,5
M-410	257	63,5	-	98,5
M-415	307	38	88,5	123,5

M-405.CG, M-410.CG, M-415.CG
dimensions in mm, cable length 3 m, Sub-D connector 15-pin

© Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG 2008. Subject to change without notice. All data are superseded by any new release.
The newest release for data sheets is available for download at www.pi.ws. Cat120E Inspirations2009 08/10.18



M-405.DG, M-410.DG, M-415.DG, M-405.PD, M-410.PD and M-415.PD
dimensions in mm, cable length 3 m, Sub-D connector 15-pin



M-405.CG translation stage

Technical Data

Model	M-405.CG / M-410.CG / M-415.CG	M-405.DG / M-410.DG / M-415.DG	M-405.PD / M-410.PD / M-415.PD	M-405.2S / M-410.2S / M-415.2S	Units
Motion and positioning					
Travel range	50 / 100 / 150	50 / 100 / 150	50 / 100 / 150	50 / 100 / 150	mm
Integrated sensor	Rotary encoder	Rotary encoder	Rotary encoder	–	
Sensor resolution	2048	2000	4000		cts./rev.
Encoder bandwidth					
Design resolution	0.0035	0.0085	0.125	0.0781	µm
Min. incremental motion	0.1	0.1	0.25	0.1	µm
Unidirectional repeatability	0.2	0.2	0.2	0.2	µm
Bidirectional repeatability	2	2	2	2	µm
Pitch, yaw	±25 / ±50 / ±75	±25 / ±50 / ±75	±25 / ±50 / ±75	±25 / ±50 / ±75	µrad
Max. velocity	0.7	1.5	15	3.5	mm/s
Mechanical properties					
Spindle pitch	0.5	0.5	0.5	0.5	mm
Gear ratio	69.12:1	$(28/12)^4$:1 ≈ 29.6:1			
Motor resolution	–	–	–	6400*	steps/rev.
Max. load	200	200	200	200	N
Max. push / pull force	40 / 40	50 / 50	50 / 50	50 / 50	N
Max. lateral force	150	150	150	150	N
Drive properties					
Motor type	DC-motor, gearhead	DC-motor, gearhead	ActiveDrive™ DC Motor	2-phase stepper motor*	
Operating voltage	0 to ±12	0 to ±12	0 to ±24	24	V
Electrical power	2	3	30	–	W
Limit and reference switches	Hall-effect	Hall-effect	Hall-effect	Hall-effect	
Miscellaneous					
Operating temperature range	-20 to +65	-20 to +65	-20 to +65	-20 to +65	°C
Material	Aluminum, steel	Aluminum, steel	Aluminum, steel	Aluminum, steel	
Mass	2	2.1	2.1	2.1	kg
Recommended controller/driver	C-863 (single-axis) C-843 PCI board (up to 4 axes)	C-863 (single-axis) C-843 PCI board (up to 4 axes)	C-863 (single-axis, p. 4-114) C-843 PCI board (p. 4-120) (up to 4 axes)	C-663 (single-axis) (p. 4-112)	

*2-phase stepper motor, 24 V chopper voltage, max. 0.8 A/phase, 400 full steps/rev., motor resolution with C-663 stepper motor controller

C-862

Mercury™ II DC-Motor Controller/Driver



Mercury™ II Palm-Top Controller front and back view. Euro and dollar coins for size comparison.

Application Examples

- Flexible automation
- Quality control
- Test equipment
- Photonics packaging
- Fiber alignment

Ordering Information

C-862.00
Mercury™ II Palm-Top DC-Motor Controller Set, Including Power Supply

C-862.10
Mercury™ II Palm-Top DC-Motor Controller

C-890.PS
Wide-Range Power Supply for Mercury Controller

C-862.CN
Additional Network Connecting Cable

C-860.CN
Network Connecting Cable with C-860 Mercury™ Controller

C-862.IO
I/O Connecting Cable with Open End for C-862 Mercury™ Controller

- **High Performance at Low Cost**
- **Integrated Driver, no External Amplifier Required**
- **Stand-Alone Functionality**
- **Daisy-Chain Network for Multi-Axis Applications**
- **Easy Address Setting**
- **Macro Command Language**
- **Non-Volatile EEPROM for Macros and Parameters**
- **Parameters can Be Changed On-the-Fly**
- **TTL Inputs for Limit & Origin Switches**
- **Motor-Brake Control**
- **Additional TTL I/O Lines**

The Mercury™ Palm-Top DC-Motor Controller is the optimal solution for motion control applications where a precision positioner is to be controlled by a PC or PLC (programmable logic controller).

Integrated Amplifier and PWM Outputs

The unique Mercury™ concept combines a high-performance motion controller and an integrated power amplifier in an extremely small package. Additional PWM control outputs allow the direct operation of any DC-motor-driven PI micropositioning system–even high-speed stages such as the M-500 ActiveDrive™ Translation Stages–reducing costs, increasing reliability and simplifying the setup.

Dual Processor Architecture

The Mercury™ II controller employs a highly specialized processor providing high-performance PID motion control with many options for trajectory generation and filter settings. Position, velocity and other motion parameters can be changed on-the-fly. For heightened system safety and performance, all communication and command parsing activity is handled by a second, independent processor. Any quadrature TTL incremental encoder can be used for position feedback (linear scales, rotary encoders, interferometers).

Limit and origin switch inputs and a motor-brake output are also standard.

Macro Command Language

The Mercury™ II controller offers a high-level mnemonic command language with macro and compound command functionality. Macros can be stored in the non-volatile EEPROM for later recall. An autostart macro is available to run automation tasks at power up (no run-time computer communication required!).

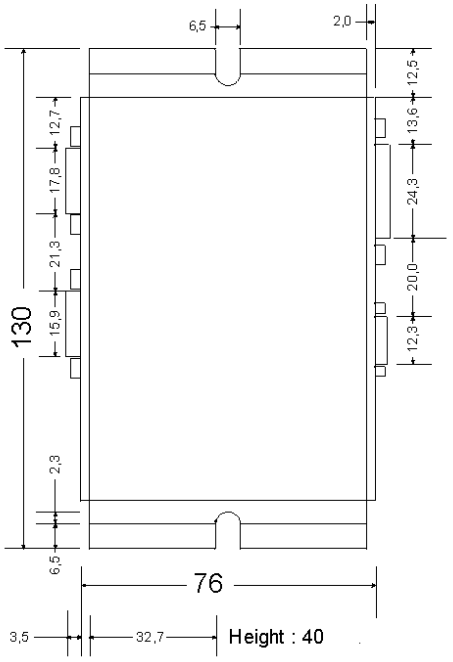
Network Capability

Up to 16 Mercury™ II controllers can be daisy-chained for multi-axis motion control applications. Each controller includes software, an RS-232 communications cable and a network cable. The C-862.00 set also includes the C-890.PS wide-range power supply, networkcable and a null modem cable for PC connection.

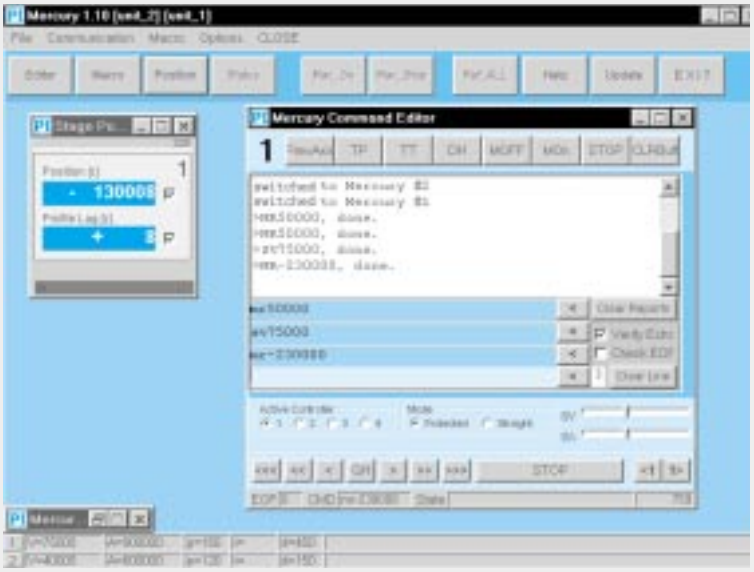
www.pi.ws

Technical Data

Model	C-862
Function	Stand-alone DC-servo-motor controller
Servo characteristics	31-bit velocity, acceleration & position registers, 16-bit programmable PID, 256 µs, parameter changes on-the-fly
Output power	15-watt PWM on-board, additional output for PWM drivers
Encoder input	A/B (quadrature) TTL signals (single-ended or RS-422 differential mode), max. 10^6 counts / sec
Stall detection	Motor stop, servo off, triggered by programmable position error
Limit switches	2 TTL (pull-up/pull-down, programmable)
Origin switches	1 TTL (pull-up/pull-down, programmable), real-time position capture
Motor brake output	5 V TTL , software controllable
Additional I/O Lines	5 V TTL
Interface / Communication	RS-232, 9-pin (m) sub-D (cable included)
Command Set:	40 high-level mnemonic commands, ASCII format, compound & macro command capability (non-volatile EEPROM)
Motor connector	15-pin (f) sub-D
Internal safety features	Watchdog timer
Operating voltage	12 - 15 V, 1 - 2 A
Weight	0.3 kg



C-862 dimensions in mm



Mercury™ software, showing the terminal window and selection of controllers 1 through 4.



Mercury™ software, start screen

Micro & NanoAutomation Solutions for Emerging Technologies:

http://www.pi.ws

USA
Polytec PI, Inc.
Email: info@polytecpi.com
http://www.polytecpi.com
USA East (Canada)
Tel: +1 (508) 832 3456
Fax: +1 (508) 832 0506
USA West (Mexico)
Tel: +1 (714) 850 1835
Fax: +1 (714) 850 1831

GERMANY
Physik Instrumente (PI)
GmbH & Co.
Auf der Römerstrasse 1
76228 Karlsruhe
Tel: +49 (721) 4846-0
Fax: +49 (721) 4846-100
Email: info@pi.ws
http://www.pi.ws

JAPAN
PI-Polytec Co., Ltd.
Email: info@pi-polytec.co.jp
Tel: +81 (425) 526 7300
Fax: +81 (425) 526 7301

ITALY
Physik Instrumente (PI) S. r. l.
Tel: +39 (02) 665 011 01
Fax: +39 (02) 665 014 56
Email: info@pionline.it
http://www.pionline.it

FRANCE
Polytec PI S.A.
Tel: +33 (1) 48 10 39 30
Fax: +33 (1) 48 10 08 03
Email: pi.phot@polytec-pi.fr
http://www.polytec-pi.fr

UK
Lambda Photometrics Ltd.
Tel: +44 (1582) 76 43 34
Fax: +44 (1582) 71 20 84
Email: info@lambdaphoto.co.uk
http://www.lambdaphoto.co.uk



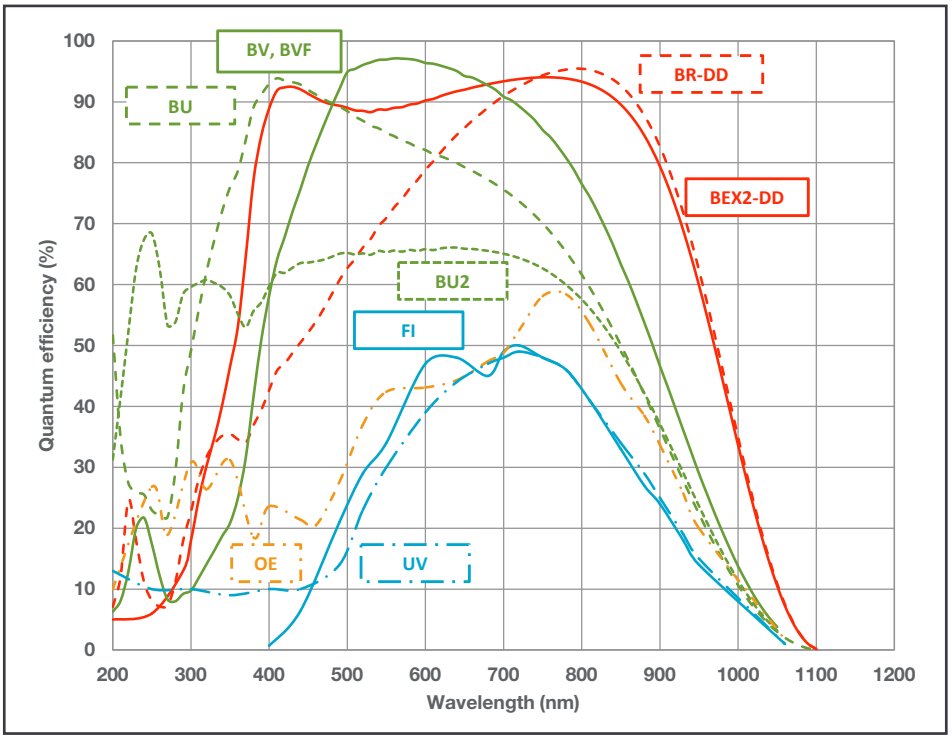
ANDOR

an Oxford Instruments company

Spectroscopy Solutions

Highlights

- Multi-MHz readout
- Ultrafast Crop Mode
- Peak QE of 95%
- TE cooling to -100°C
- UltraVac™ - guaranteed hermetic vacuum seal technology
- Fringe supression technology for back-thinned options (DU 920 only)
- NIR-optimized Deep-Depletion sensor option
- 13.5 x 13.5 µm and 26 x 26 µm pixel size options
- USB 2.0 plug and play connectivity
- User-friendly opto-mechanical coupling interface to Shamrock spectrographs
- 16 bit digitization



Key Applications

- Absorption - Transmission - Reflection
- Diffuse reflectance
- Raman (244, 532, 785 and 833 nm)
- Fluorescence - Luminescence - Photoluminescence
- Plasma studies
- Fast Transient phenomena study
- Chemical mapping
- Plasmonics

Newton CCD

Market-leading platform for ultrafast Spectroscopy

This high-end USB 2.0 Newton CCD series brings together Andor's ultra fast, low noise electronics platform and market-leading deep thermo-electric cooling to -100°C, complemented by Andor's Ultravac™ technology with its un-matched reliability track record in the scientific and industrial community.

Broadband detection rates of up to 1,600 spectra per second are enabled with intelligent Crop Mode operation. The Newton CCD is an ideal tool for ultrafast UV, VIS or NIR spectroscopy (or all the above with the Dual AR-coating BEX2-DD technology!), such as 2D chemical mapping, online process monitoring or non-invasive medical diagnosis.

The Newton 940 series offers 13.5 x 13.5 µm pixels for the highest UV to VIS resolution spectroscopy, while the 920 series and its 26 x 26 µm offers the highest dynamic range for UV to NIR applications.

Both > 6.6 mm high sensors are ideally suited for multi-track spectroscopy or hyper-spectral imaging.

ANDOR

an Oxford Instruments company

Spectroscopy Solutions



Features and Benefits

Multi-MHz readout	High repetition rates achievable with low noise electronics - ideal for transient phenomena study
TE cooling to -100°C	Negligible dark current without the inconvenience of LN_2
UltraVac™ - guaranteed hermetic vacuum seal technology	Permanent vacuum integrity, critical for deep cooling and best sensor performance access
Down to 13.5 x 13.5 µm pixel size	Optimized pixel size for achievement of high resolution spectroscopy
Crop mode operation	Achieve the highest possible spectral rates of over 1,600 spectra per second
Deep-depletion sensor options	High NIR QE, virtually etalon-free - ideal for NIR Raman. Superior broadband detection with Dual-AR technology option (BEX2-DD)
Software-selectable output amplifiers (DU940)	Choice of High Dynamic Range (HDR) or High Sensitivity (HS)
User-friendly opto-mechanical coupling interface	Readily integrate with Andor Shamrock spectrograph series
USB 2.0 connectivity	User friendly plug-and-play connection directly to the back of the camera

Model Specifications Comparison

Model	Active pixels (µm)	Pixel Size (µm)	Sensor Options
DU920	1024 x 255	26 x 26	BU, BU2, BV, OE
DU920-Bx-DD	1024 x 256	26 x 26	BR-DD, BEX2-DD
DU940	2048 x 512	13.5 x 13.5	BU, BU2, BV, FI, UV

Sensor Options

Option	Description
BEX2-DD	Back-Illuminated, Deep Depletion CCD with fringe suppression, extended range dual-AR coating
BR-DD	Back-Illuminated, Deep Depletion CCD with fringe suppression
BU	Back-Illuminated CCD, UV-Enhanced, 350 nm optimized
BU2	Back-Illuminated CCD, UV-Enhanced, 250 nm optimized
BV	Back-Illuminated CCD, VIS optimized
BVF	Back-Illuminated CCD, VIS optimized with fringe supression
FI	Front-Illuminated CCD
OE	Open-Electrode CCD

Andor, the Andor logo and Product Name are trademarks of Andor Technology Ltd. All other marks are property of their owners. Changes are periodically made to the product and specifications are subject to change without notice.

Head Office
7 Millennium Way
Springvale Business Park
Belfast BT12 7AL
Northern Ireland
Tel: +44 (0)28 9023 7126
Fax: +44 (0)28 9031 0792

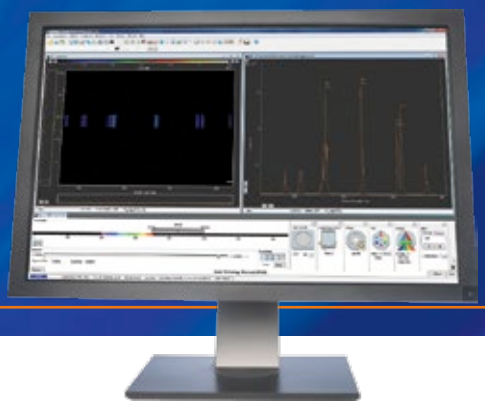
North America
300 Baker Avenue
Suite 150
Concord, MA 01742
USA
Tel: +1 860-290-9211
Fax: +1 860-290-9566

Japan
5F IS Building
3-32-42 Higashi-Shinagawa
Tokyo 140-0002
Japan
Tel: +81-(0)3-6732-8968
Fax: +81-(0)3-6732-8939

China
Unit 1, Building A,
Qing He Shun Shi Jia Ye
Pioneer Park,
No. 66 Zhu Fang Road,
Haidian District,
Beijing 100085
P. R. China
Tel: +86 (0)10-5129-4977
Fax: +86 (0)10-6445-5401

Find us on

OXFORD INSTRUMENTS
The Business of Science®



ANDOR
an Oxford Instruments company

Spectroscopy Solutions

Highlights

- Pre-aligned, pre-calibrated spectrograph systems
- Image astigmatism correction with toroidal optics (Shamrock 193i, 303i and Shamrock 500i)
- All-in-one interactive and dedicated Solis software
- USB 2.0 connectivity
- Indexed Dual and triple exchangeable grating turret
- Double detector outputs
- Innovative adaptive focus technology (Shamrock 193i)
- Wide range of accessories available
- Gold and Silver optics coating options for superior NIR detection
- Seamless connections to microscope
- µManager software control



Shamrock Motorized Series

Research-grade high performance spectrographs

The Shamrock imaging spectrographs are research grade, high performance and rugged platforms designed for working with demanding low-light applications, but equally suited to routine measurements. The Shamrock series boosts a range of highly versatile accessories and are seamlessly configurable.

The Shamrock 193i boasts 'intelligent' motorized adaptive focusing, allowing access to the very best spectral resolution performance in any configuration with un-matched repeatability.

These instruments can be easily integrated with Andor's world-class range of CCDs, Electron-Multiplying CCDs, Intensified CCDs and InGaAs cameras to offer a versatile, yet most sensitive modular solutions on the market. Andor Solis software offers the most user-friendly and state-of-the-art real-time control of detectors, spectrograph and motorized accessories at the touch of a button.

Key Applications

- Absorption - Transmission -Reflection (UV-NIR and SWIR)
- Raman (244 to 1,064 nm)
- Fluorescence - Luminescence - Photoluminescence (UV-NIR and SWIR)
- Micro-Raman and micro-Fluorescence
- Single molecule spectroscopy
- Plasma studies
- Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)
- Plasmonics

ANDOR

an Oxford Instruments company

Spectroscopy Solutions



Features and Benefits

Pre-aligned, pre-calibrated detector and spectrograph systems	Motorized, individually factory-calibrated systems - out of the box operation and seamless integration to experimental set-ups
Image astigmatism correction with toroidal optics (Shamrock 193i, 303i and 500i)	Maximum light throughput and optimized multi-track capabilities
USB 2.0 connectivity	“Plug-and-play” connectivity, ideal for laptop operation and multi USB cameras control
Dual or triple exchangeable grating turret	Interchangeable in the field, RFID tag and seemless integration (Shamrock 193i only)
Double detector outputs	For extended wavelength coverage when combining Andor UV-NIR CCD and InGaAs cameras, and up to LWIR with PbS, InSb and MCT detectors
Innovative adaptive focus	Intelligent and user-friendly interface for uncompromised high spectral resolution performance
Wide range of accessories available	Motorized slits and filter wheel Microscope interfaces Shutters Fiber-optic and lens couplers Multi-way fiber-optic bundles
Monochromator capabilities (Shamrock 193i, 500i and 750)	Extract best optical resolution while allowing use of Single Point Detectors with sensitivity up to 12 µm
Gold or Silver optics coating options	Most efficient for NIR detection when used in conjunction with Andor InGaAs cameras or infrared single point detectors

Spectrograph Specifications Comparison*

	193i	303i	500i	750
Aperture (F/#)	F/3.6	F/4	F/6.5	F/9.8
Focal length (mm)	193	303	500	750
Reciprocal dispersion (nm/mm)	3.53	2.41	1.44	1.01
Wavelength resolution (nm)	0.21	0.1	0.06	0.04
Bandpass (nm)	81	67	40	28
Imaging correction optics	Y	Y	Y	Y+

* = Specifications given for a 1200 l/mm grating at 500 nm, 10 µm slit and 13.5 µm pixel size, 27.6 mm wide CCD ; resolution figures assume FWHM of 5x 13.5 µm pixels.
+ Achieved through lens-based aberations correction.

Head Office
7 Millennium Way
Springvale Business Park
Belfast BT12 7AL
Northern Ireland
Tel: +44 (0)28 9023 7126
Fax: +44 (0)28 9031 0792

North America
300 Baker Avenue
Suite 150
Concord, MA 01742
USA
Tel: +1 860-290-9211
Fax: +1 860-290-9566

Japan
5F IS Building
3-32-42 Higashi-Shinagawa
Tokyo 140-0002
Japan
Tel: +81-(0)3-6732-8968
Fax: +81-(0)3-6732-8939

China
Unit 1, Building A,
Qing He Shun Shi Jia Ye
Pioneer Park,
No. 66 Zhu Fang Road,
Haidian District,
Beijing 100085
P. R. China
Tel: +86 (0)10-5129-4977
Fax: +86 (0)10-6445-5401

Find us on

Andor, the Andor logo and Product Name are trademarks of Andor Technology Ltd. All other marks are property of their owners. Changes are periodically made to the product and specifications are subject to change without notice.

OXFORD INSTRUMENTS
The Business of Science®

Βιβλιογραφία

[1] C. Rulliere *et al.*, *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experimets*, 2nd ed. Springer Science+Business Media, Inc, 2005.

[2] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh, and J. Reedijk, "Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, no. 8, pp. 1715–1724, 2013. [Online]. Available: http://www.degruyter.com/view/j/pac.2013.85.issue-8/pac-rec-12-11-20/pac-rec-12-11-20.xml

[3] Y. Tian, A. Stroppa, Y. Chai, L. L.-Q. Yan, S.-G. S. Wang, P. Barone, S. Picozzi, Y. Sun, W. Wang, L. L.-Q. Yan, J.-Z. Cong, Y.-L. Zhao, F. Wang, S.-P. Shen, T. Zou, D. Zhang, S.-G. S. Wang, X.-F. Han, and Y. Sun, "Magnetoelectric coupling in the paramagnetic state of a metal-organic framework," *Scientific Reports*, vol. 3, p. 2024, 2013. [Online]. Available: http://www.nature.com/articles/srep02024

[4] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *Nature Photonics*, vol. 8, no. 7, pp. 506–514, 2014. [Online]. Available: http://www.nature.com/nphoton/journal/v8/n7/full/nphoton.2014.134.html

[5] S. Chaemchuen, N. A. Kabir, K. Zhou, and F. Verpoort, "Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO_2 adsorption to biogas green energy," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 24, pp. 9304–9332, 2013. [Online]. Available: http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84887931325{&}partnerID=40{&}md5=8ffaf01e689ded39606c3021c487bb88

[6] Quantum Cryogenics, *CRYOGAUGE 200: Capacitance Level Gauge - Instalation and Operating Instruction Manual*. [Online]. Available: http://www.quantumcryogenics.com/overview/cryogenics/level-gauge-and-alarm/cryogauge-200.htm

[7] ANDEEN-HANGERLING, *AH2700A 50Hz - 20kHz Ultra-Precision Capacitance Bridge: Operation and Maintenance Manual*. [Online]. Available: https://public.magnet.fsu.edu/graf/Manuals/Andeen%20Hagerling/Deviation%20Mode%20Manual.pdf

[8] Agilent Technologies, *Agilent E4980A Precision LCR Meter: User's Guide*. [Online]. Available: http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/E4980-90080.pdf

[9] Keysight Technologies, *Impedance Measurement Handbook: A guide to measurement technology and techniques*, 5th ed. [Online]. Available: http://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/5950-3000.pdf

[10] Andor Technology, *User's Guide to the: Andor Newton*. [Online]. Available: http://www.tokyoinst.co.jp/product_file/file/AD01_man01_ja.pdf

[11] A. Stolow, A. E. Bragg, and D. M. Neumark, "Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 4, pp. 1719–1757, 2004. [Online]. Available: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr020683w

[12] C. Burda and M. A. El-Sayed, "High-density femtosecond transient absorption spectroscopy of semiconductor nanoparticles. A tool to investigate surface quality," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, no. 1-2, pp. 165–177, jan 2000. [Online]. Available: http://www.degruyter.com/view/j/pac.2000.72.issue-1-2/pac200072010165/pac200072010165.xml

[13] M. Mączka, A. Gągor, B. Macalik, A. Pikul, M. Ptak, and J. Hanuza, "Order-disorder transition and weak ferromagnetism in the perovskite metal formate frameworks of $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ and $[(CH_3)_2ND_2][M(HCOO)_3]$ (M = Ni, Mn)," *Inorganic chemistry*, vol. 53, no. 1, pp. 457–467, 2014. [Online]. Available: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24320242

[14] H.-R. Wenk and A. Bulakh, *Minerals: their constitution and origin*. Cambridge University Press, 2004.

[15] P. Jain, V. Ramachandran, R. J. Clark, D. Z. Hai, B. H. Toby, N. S. Dalal, H. W. Kroto, and A. K. Cheetham, "Multiferroic behavior associated with an order-disorder hydrogen bonding transition in metal-organic frameworks (MOFs) with the perovskite ABX_3 architecture," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 38, pp. 13 625–13 627, 2009. [Online]. Available: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja904156s

[16] M. Wilson, *Superconducting Magnets*, ser. Monographs on Cryogenics. Clarendon Press, 1983. [Online]. Available: https://books.google.gr/books?id=Z51mCRlTaxkC

[17] American Magnetics Inc., *Model 430 Power Supply Programmer: Instalation, Operation, and Maintenance Instructions*. [Online]. Available: http://www.americanmagnetics.com/support/manuals/mn-430.pdf

[18] F. Pobell, *Matter and methods at low temperatures*. Springer Science & Business Media, 2007.

[19] Keithley, *Model 6517B Electrometer: User's Manual*. [Online]. Available: https://smt.at/wp-content/uploads/smt-handbuch-keithley-6517b-englisch.pdf

[20] ——, *Model 6220 DC Current Source Model 6221 AC and DC Current Source: User's Manual*. [Online]. Available: http://www.imperial.ac.uk/media/imperial-college/research-centres-and-groups/centre-for-bio-inspired-technology/7293202.PDF

[21] ——, *Model 2182A NanoVoltMeter: User's Manual*. [Online]. Available: http://www.tek.com/sites/tek.com/files/media/media/resources/2182A-15912.pdf

[22] Lakeshore, *Model 332 Temperature Controller: User's Manual*. [Online]. Available: http://www.lakeshore.com/ObsoleteAndResearchDocs/332_Manual.pdf

[23] J. M. Dudley and J. R. Taylor, *Supercontinuum generation in optical fibers*. Cambridge University Press, 2010.

[24] Y. Shen, "Optical second harmonic generation at interfaces," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 40, no. 1, pp. 327–350, 1989.

[25] R. Stolen and C. Lin, "Self-phase-modulation in silica optical fibers," *Physical Review A*, vol. 17, no. 4, p. 1448, 1978.

[26] Andor Technology, *Andor Shamrock 303i Specifications*. [Online]. Available: http://www.andor.com/spectrograph/shamrock-spectrograph-series/shamrock-303i