

Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιον Αθηνών
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Φυσικής
Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης

ΜΔΕ «Φυσική των Υλικών»

Διπλωματική εργασία

Παρασκευή λεπτών στρωμάτων/υμενίων οξειδίων του Βαναδίου και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους στην περιοχή $80 \leq T \leq 500$ K

Θεοδώρου Ανδρέας
ΑΜ: 201403

Επιβλέπων: Επικ. Καθ. Ε.Συσκάκης

10 Οκτωβρίου 2016

Περιεχόμενα

Περίληψη **iii**

1 Θεωρητικό υπόβαθρο **1**
1.1 Οξείδια του Βαναδίου . . . 1
1.2 Πεντοξείδιο του Βαναδίου . . . 1
1.3 Μετάβαση μετάλλου-μονωτή στα οξείδια του Βαναδίου . . . 3
1.3.1 Μετάβαση μετάλλου-μονωτή . . . 3
1.3.2 Bloch / Mott / Anderson . . . 3
1.3.3 Peierls . . . 4
1.3.4 Μετάβαση στα οξείδια βαναδίου . . . 4
1.4 Μετάβαση μετάλλου-μονωτή στο VO_2 . . . 5
1.4.1 Κρυσταλλική δομή . . . 5
1.4.2 Ενεργειακές ζώνες . . . 6
1.5 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας . . . 7
1.5.1 Στο πεντοξείδιο του Βαναδίου . . . 7
1.5.2 Στο διοξείδιο του βαναδίου . . . 8
1.6 Εφαρμογές των ιδιοτήτων του VO_2 . . . 8
1.6.1 Εφαρμογές που βασίζονται στην MIT . . . 8
1.6.2 Θερμοχρωμικά υλικά και εφαρμογές τους . . . 10
1.6.3 Πλεονεκτήματα VO_2 στις εφαρμογές . . . 11

2 Πειραματική διαδικασία **13**
2.1 Παρασκευή δειγμάτων . . . 13
2.1.1 Παρασκευή λεπτών υμενίων (Films) με την μέθοδο εναπόθεσης ατμού (physical vapor deposition, PVD) . . . 13
2.1.2 Παρασκευή λεπτών στρωμάτων (Layers) από αιώρημα σκόνης V_2O_5 . . . 17
2.1.2.1 Παρασκευή δειγμάτων molten layers . . . 17
2.1.2.2 Παρασκευή δειγμάτων powder layers . . . 17
2.1.3 Θερμική επεξεργασία (Αναγωγή) . . . 17
2.2 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης . . . 18
2.2.1 Κρυοστάτης . . . 18
2.2.2 Μέτρηση σε υψηλές θερμοκρασίες . . . 19
2.2.3 Περιγραφή διάταξης μέτρησης της ηλεκτρικής αντίστασης . . . 19
2.2.4 Δημιουργία επαφών τάσης-ρεύματος . . . 20
2.2.5 Τοποθέτηση και συνδεσμολογία δειγμάτων . . . 21
2.2.6 Προετοιμασία για τη μέτρηση-μετρητική διαδικασία . . . 22
2.3 Περιθλασίμετρο σκόνης Siemens D5000 . . . 23
2.4 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) . . . 24

3 Παρουσίαση πειραματικών αποτελεσμάτων **27**
3.1 Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων δειγμάτων V_2O_5 στην περιοχή T=300-550 K 27
3.1.1 Δείγματα (molten layers, ML) V_2O_5 που έχουν τηχθεί σε T=700C . . . 27
3.1.2 Δείγματα λεπτών στρωμάτων σκόνης (Powder Layers) V_2O_5 29
3.1.3 Δείγματα λεπτών υμενίων (Films) V_2O_5 που παρασκευάστηκαν με εναπόθεση ατμών (physical vapor deposition, PVD) 32
3.1.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων για δείγματα V_2O_5 33
3.2 Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων δείγμάτων VO_2 34
3.2.1 Ηλεκτρική αντίσταση molten layers VO_2 στην περιοχή T=80-350 K . . 34
3.2.1.1 Δείγματα ML1, ML2 και ML3 34
3.2.1.2 Δείγματα ML4-6 και ML7-9 37
3.2.1.3 Δείγματα ML14-15, ML16-17 και ML18-20 40
3.2.1.4 Δείγματα ML21-22, ML25-26 και ML39 43
3.2.1.5 Δείγματα ML30-31, ML32 και ML33 44
3.2.2 Επίδραση ηλεκτρικού πεδίου στην MIT 49
3.2.3 Sintered Powder Layers VO_2 50
3.2.3.1 Δείγματα PL36, PL37 και PL38 50

4 Παράρτημα **53**
4.1 Δείγματα ML10, ML12, ML13, ML23, ML24, ML27, ML28 και ML29. 53
4.1.1 Molten layers VO_2 στα οποία έχει πραγματοποιηθεί δεύτερη αναγωγή . 55
4.1.1.1 Δείγμα ML34 55
4.1.1.2 Δείγμα ML11 57
4.1.1.3 Δείγμα ML6 59
4.1.1.4 Δείγμα ML35 60
4.1.1.5 Δείγμα ML1 61

5 Σύνοψη **64**

Βιβλιογραφία **66**

Ευχαριστίες **69**

Περίληψη

Το V_2O_5, το οξείδιο του βαναδίου με το μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσης, είναι ημιαγωγός τύπου n. Η πληθώρα των ιδιοτήτων του και το εύρος των εφαρμογών λεπτών υμενίων V_2O_5 προσέλκυσε το ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες. Το μεγάλο του οπτικό χάσμα, η πολυεπίπεδη δομή, η καλή χημική και θερμική του σταθερότητα και οι εξαιρετικές θερμοηλεκτρικές του ιδιότητες καθιστούν το V_2O_5 ένα πολύ υποσχόμενο υλικό για βιομηχανικές εφαρμογές. Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρασκευάστηκαν δείγματα λεπτών υμενίων (F) και λεπτών στρωμάτων με πορώδη (PL) και συμπαγή (ML) μικροδομή σε υποστρώματα Y-ZrO_2 και Si. Διερευνήθηκε η δομή και η μορφολογία των δειγμάτων από μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X και απεικονίσεις του ΗΜΣ. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης και I-V στις θερμοκρασίες T=300-550 K. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαιώθηκε ο μηχανισμός της αγωγιμότητας, υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης και προσδιορίστηκαν οι ηλεκτρικές ιδιότητες σε σχέση με τη μορφολογία των δειγμάτων.

Τα δείγματα VO_2 παρασκευάστηκαν με θερμική διάσπαση (αναγωγή) δειγμάτων V_2O_5 υπό συνθήκες κενού (P=2-8x10^{-2} mbar) στην περιοχή θερμοκρασιών T=480-600^oC για t=1-12h. Πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση φάσεων από περιθλασιγράμματα ακτίνων X στα αναγμένα δείγματα και διαπιστώθηκε εκτός από την ένωση VO_2 και η συνύπαρξη των ενώσεων V_2O_5 και V_6O_{13}. Δείχνοντας ότι η αναγωγή του V_2O_5 δεν είχε ολοκληρωθεί και αναδεικνύοντας την εγγενή δυσκολία αυτής της μετατροπής. Στα δείγματα αυτά παρατηρήθηκε σε θερμοκρασία T_{MIT}=330$\pm$2 K απότομη μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης ($R_H/R_L \approx 10^3$) που αποδίδεται στην μετάβαση μετάλλου-μονωτή (MIT) και συνοδεύεται από βρόχο υστέρησης μικρού πλάτους (2-4 K). Η MIT πραγματοποιείται σε διάστημα 2-3 K και συνοδεύεται από τη δομική μετάβαση (T$\leftrightarrow$M) του VO_2. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας στην ημιαγώγιμη κατάσταση (T<T_{MIT}) περιγράφεται από την εξίσωσης της βιβλιογραφίας ($\ln(T^{3/2}/R) - K_BT/\varepsilon = A - E_a/K_BT$). Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης κυμαίνονται στην περιοχή 70-80 meV. Με βάση τα αποτελέσματα της ηλεκτρικής αντίστασης και των μετρήσεων I-V συμπεραίνεται ότι η MIT μπορεί να προκληθεί όχι μόνο από θερμική διέγερση αλλά κα από εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες από την T_{MIT}.

Κεφάλαιο 1

Θεωρητικό υπόβαθρο

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται θεωρητικά στοιχεία για τα οξείδια του βαναδίου με τις ιδιότητες τους και κύρια αναφορά στην μετάβαση μετάλλου-μονωτή (metal isolator transition MIT) καθώς και εφαρμογές της.

1.1 Οξείδια του Βαναδίου

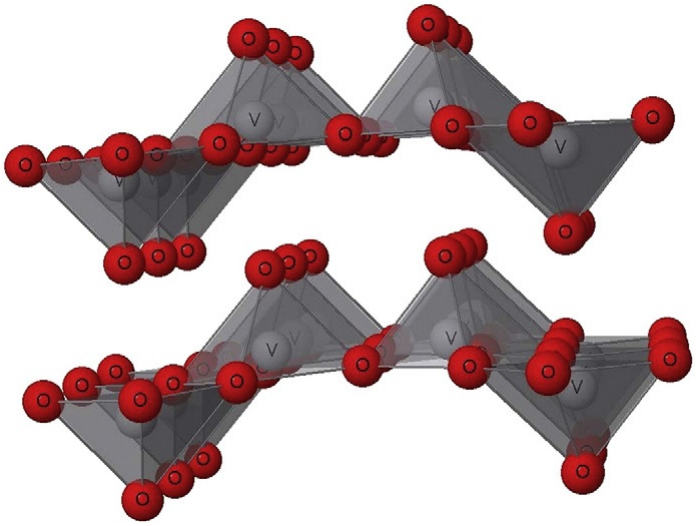
Η ηλεκτρονική δομή του βαναδίου V είναι [Ar] $3d^3 4s^2$. Είναι μέταλλο d-μετάβασης και μπορεί να βρεθεί σε διάφορες καταστάσεις οξείδωσης με τον αριθμό σθένους να μην είναι εν γένη ακέραιος αριθμός. Τα ευσταθή οξείδια που σχηματίζει με ακέραιο αριθμό σθένους 5, 4, 3 και 2 είναι V_2O_5, VO_2, V_2O_3 και VO, αντίστοιχα. Ορισμένες βασικές ιδιότητες των οξειδίων αυτών όπως πυκνότητα, θερμοκρασία τήξης και κρυσταλλική συμμετρία περιέχονται στον πίνακα 1.1. Έχει παρατηρηθεί όμως και ο σχηματισμός πολλών άλλων κρυσταλλικών οξειδίων του V με ενδιάμεσα σθένη. Κατά την αναγωγή του V_2O_5 έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός σειράς ενώσεων όπως: $V_3O_7, V_4O_9, V_6O_{13}$ που καταλήγουν εν τέλει στο VO_2. Ορισμένες άλλες ενώσεις κατατάσσονται σύμφωνα με το γενικό τύπο $V_{2n}O_{2n-1}$ $(n \geq 3)$ και ονομάζονται φάσεις Magneli. Οι φάσεις Magneli δημιουργούνται κατά την προοδευτική αναγωγή πλούσιου σε O_2 οξειδίου VO_2 σε V_2O_3. Μπορεί να θεωρηθεί ότι για τις ενώσεις Magneli ισχύει: $V_{2n}O_{2n-1} = V_2O_3 + (n-2)VO_2$, δηλαδή, ότι σε αυτές συνυπάρχουν Ιόντα V^{3+} και V^{4+}. Τα ιόντα του βαναδίου στα οξείδια VO_2 και V_2O_3 έχουν ηλεκτρονική δομή $V^{4+}(d^1)$ και $V^{3+}(d^2)$ ενώ στο V_2O_5 το ιόν V^{+5} δεν έχει 3d ηλεκτρόνια. Σε αυτά τα μεταβατικά οξείδια, τα 3d ηλεκτρόνια είναι περιορισμένα χωρικά στα μερικώς γεμάτα τροχιακά και θεωρούνται ισχυρά συσχετισμένα λόγω της άπωσης Coulomb μεταξύ δύο d ηλεκτρονίων με αντίθετο σπιν στο ίδιο ιόν. Έτσι, τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας διατηρούνται χωριστά μεταξύ τους και ως εκ τούτου είναι χωρικά εντοπισμένα στα επιμέρους ατομικά τροχιακά. Τα συσχετισμένα ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για την μεγάλη ευαισθησία των υλικών σε μικρές αλλαγές από εξωτερικά ερεθίσματα όπως η πίεση, η θερμοκρασία ή το ντοπάρισμα [1, 2, 3].

1.2 Πεντοξείδιο του Βαναδίου

Το V_2O_5 είναι το οξείδιο του βαναδίου που παρουσιάζει το μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσης και ως εκ τούτου είναι το πιο σταθερό στο σύστημα V-O. Κρυσταλλώνεται σε ορθορομβική μοναδιαία κυψελίδα και ανήκει στην ομάδα συμμετρίας P_{mnm} με πλεγματικές σταθερές a=11.51 Å, b=3.563 Å και c=4.369 Å. Η δομή του αποτελείται από στρεβλωμένη τριγωνική πυραμίδα που σχηματίζουν τα άτομα O και στο εσωτερικό τους περικλείουν άτομα V όπως φαίνεται στο

	Περιεκτικότητα Οξυγόνου (%)	Πυκνώτητα (g/cm^3)	$T_{TH\Xi H\Sigma}$	Κρυσταλλική Συμμετρία	Χρώμα	T_{MIT} (K)
V	0	6	1910	Bcc	Κιτρινοπράσινο	-
VO	50	5.75	1790	Fcc	Γκρι	120
V_2O_3	60	4.87	1970	R/M	Μαύρο	165
VO_2	66.7	4.57	1976	T/M	Σκούρο Μπλε	340
V_2O_5	71.4	3.36	690	O	Κίτρινο	-

Πίνακας 1.1: Παρουσιάζονται μερικά επιλεγμένα χαρακτηριστικά των οξειδίων του Βαναδίου



Σχήμα 1.1: Δύο στρώματα V_2O_5. Με κόκκινο και γκρι χρώμα τα άτομα οξυγόνου και βαναδίου, αντίστοιχα.

Σχ.1.1. Δομείται από ασθενώς συνδεδεμένα φύλλα που βρίσκονται παράλληλα στη κρυσταλλική κατεύθυνση (001). Επίσης, η δομή του V_2O_5, χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη καναλιών με ενεργό διάμετρο 2 Å παράλληλα προς τις κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις [010] και [001].

Από χημική άποψη, το V_2O_5 είναι ένας εξαιρετικός καταλύτης λόγω της πλούσιας και ποικιλόμορφης χημείας του που βασίζεται σε δύο παράγοντες: το εύρος του αριθμού οξείδωσης του βαναδίου, από 2^+ μέχρι 5^+, και τις ποικίλες γεωμετρίες στις συνδέσεις των οξυγόνων. Αυτός ο δομικός πλούτος είναι η πηγή για την ύπαρξη διαφορετικά διατεταγμένων ιόντων οξυγόνου που παρέχουν ένα σημαντικό συστατικό για τον έλεγχο των φυσικών και χημικών επιφανειακών του ιδιοτήτων. Λόγω τις δομής του σε στρώσεις, το V_2O_5 είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για συστήματα αποθήκευσης ενέργειας έχοντας υψηλή ιοντική χωρητικότητα αποθήκευσης [4, 5].

Το V_2O_5 έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες λόγω των βιομηχανικών του εφαρμογών όπως ηλεκτροχρωμικές συσκευές, οπτικές συσκευές εναλλαγής και αντιστρέψιμα υλικά καθόδου για μπαταρίες Li. Έχουν δημιουργηθεί τρανζίστορ επίδρασης πεδίου με βάση ατομικές νανοΐες V_2O_5 και στρώσεις από νανοσύρματα έχουν προταθεί σαν υλικό για τεχνητούς μυς. Νανοΐες και νανοσύρματα V_2O_5 μπορούν να είναι αποτελεσματικοί αισθητήρες για αιθανόλη και αμίνες όπως επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε συσκευές ανίχνευσης ηλίου[4, 6, 7].

1.3 Μετάβαση μετάλλου-μονωτή στα οξείδια του Βαναδίου

1.3.1 Μετάβαση μετάλλου-μονωτή

Η μετάβαση μετάλλου-μονωτή (MIT) ή μετάλλου-ημιαγωγού (MST) ονομάζεται η μεταβολή της θερμοκρασιακής εξάρτησης της ηλεκτρικής αντίστασης μιας στερεάς ουσίας από μεταλλική ($d\rho/dT>0$) σε ημιαγώγιμη ($d\rho/dT<0$) και αντίστροφα, μεταβαλλόμενης μιας εξωτερικής παραμέτρου. Η παράμετρος αυτή ονομάζεται "παράμετρος ελέγχου" της μετάβασης. Η πλέον συνήθης παράμετρος ελέγχου μιας MIT είναι η θερμοκρασία. Έχουν βρεθεί όμως μεταβάσεις MIT με παράμετρο ελέγχου το μαγνητικό πεδίο (B), την εξωτερική πίεση (P), το ηλεκτρικό πεδίο (E) ή την χημική σύσταση (X) μιας ένωσης. Γενικά, οι παράμετροι ελέγχου μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: α) μεταβολή θερμοκρασίας, β) μεταβολή πλάτους ζώνης και γ) μεταβολή κατάληψης ζώνης. Η μεταβολή πλάτους ζώνης μπορεί να προκληθεί από εξωτερική (ή εσωτερική χημική) πίεση. Η μεταβολή κατάληψης ζώνης συσχετίζεται με την εισαγωγή ευκίνητων φορέων. Οι μονωτές ανάλογα με το αίτιο που προκαλεί τον εντοπισμό των φορέων φορτίου μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες [8, 9, 10].

1.3.2 Bloch / Mott / Anderson

Υπάρχουν τρία είδη μετάβασης μετάλλου-μονωτή ανάλογα με το αίτιο που προκαλεί τον εντοπισμό των φορέων φορτίου και μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες: Bloch, Mott και Anderson. Η πρώτη κατηγορία μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη θεωρία ζωνών στα κρυσταλλικά στερεά. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, η κίνηση των ηλεκτρονίων επηρεάζεται από το ηλεκτροστατικό δυναμικό των ιόντων. Στην θεωρία Bloch για τους κρυστάλλους, η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου αγνοείται στην χαμιλτονιανή. Έτσι δημιουργείται χάσμα μεταξύ της κορυφής της ζώνης σθένους και του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Η μεταλλική συμπεριφορά στη θεωρία Bloch για υλικά που έχουν άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων ανά μοναδιαία κυψελίδα βασίζεται στην επικάλυψη των ζωνών. Η ζώνη σθένους (αγωγιμότητας) που είναι πλήρης (κενή) στους μονωτές είναι ακριβώς κάτω (πάνω) από το επίπεδο της ενέργειας Fermi. Αλλάζοντας μια εξωτερική παράμετρο, π.χ πίεση, μπορεί να επιτευχθεί η επικάλυψη των ζωνών και να πραγματοποιηθεί μετάβαση στη μεταλλική φάση. Αυτή η κατηγορία μετάλλων ονομάζονται επίσης ημιμέταλα.

Η θεωρία ζωνών αποτυγχάνει να ερμηνεύσει τη μονωτική συμπεριφορά κρυσταλλικών στερεών με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων ανά μοναδιαία κυψελίδα. Το μοντέλο στη θεωρία Mott αποτελείται από πλέγμα με ένα ηλεκτρόνιο να καταλαμβάνει κάθε στάθμη. Η απουσία αλληλεπιδράσεων ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και η αλληλεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών οδηγούν σε ημιπλήρη ζώνη. Σύμφωνα με τη θεωρία ζωνών θα έπρεπε να ήταν μεταλλικό αλλά στην πραγματικότητα, π.χ ένωση NiO, είναι μονωτής. Η θεωρία Mott κατάφερε να το εξηγήσει αυτό συμπεριλαμβάνοντας την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων που δεν λαμβάνονται υπόψιν στη θεωρία ζωνών. Στην περίπτωση ισχυρής άπωσης Coulomb, κοστίζει στο σύστημα περισσότερη ενέργεια για να υπάρχουν 2 ηλεκτρόνια στην ίδια στάθμη ενώ λιγότερη όταν η ζώνη χωριστεί σε μια χαμηλότερης ενέργειας μονά κατειλημμένη και μια υψηλότερης ενέργειας διπλά κατειλημμένη. Έτσι για ένα ηλεκτρόνιο η χαμηλότερη ζώνη θα είναι πλήρης και η υψηλότερη άδεια με αποτέλεσμα το σύστημα να είναι μονωτής και ονομάζεται μονωτής Mott. Το σύστημα βρίσκεται στη μεταλλική κατάσταση όταν $U<W$ και στη μονωτική όταν $U>W$ με U την ενέργεια συσχέτισης (άπωση Coulomb) και W το εύρος ζώνης των 3d τροχιακών.

Οι μονωτές Bloch και Mott περιγράφουν ένα τέλειο κρύσταλλο. Οι μονωτές Anderson χα-

ρακτηρίζονται από κρυσταλλική αταξία που δημιουργεί διαφορετικά πηγάδια δυναμικού τυχαία κατανεμημένα στις θέσεις των ιόντων. Αυτά τα τυχαία δυναμικά δημιουργούν αταξία που σχετίζεται με το εύρος ζώνης W′. Για μεγάλες τιμές του λόγου W′ /W όπου W είναι το εύρος ζώνης του κρυστάλλου χωρίς αταξία, ο εντοπισμός των ηλεκτρονίων φαίνεται να είναι προτιμητέος. Σε αντίθεση με τη μετάβαση Mott, η μετάβαση Anderson είναι πραγματοποιήσιμη σε σύστημα μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Οι μεταβάσεις Anderson και Mott σχετίζονται μεταξύ τους και σε κάποια υλικά όπως π.χ Si ντοπαρισμένο με φώσφορο, παρουσιάζονται και οι δύο μηχανισμοί [2, 11, 12].

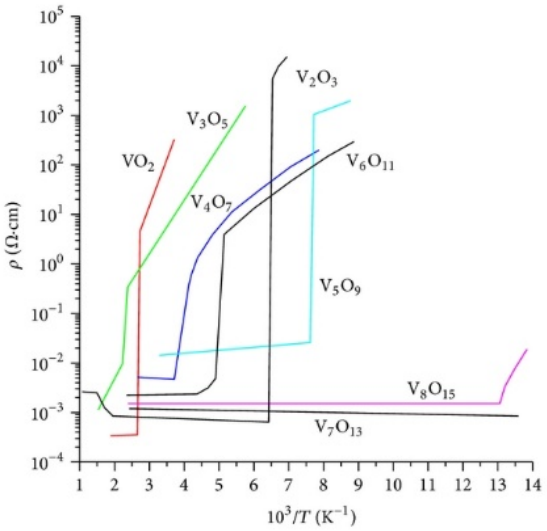
1.3.3 Peierls

Η παραμόρφωση της περιοδικής διάταξης κρυσταλλικών στερεών μπορεί να οδηγήσει σε μετάβαση μετάλλου-μονωτή. Στους μονωτές Peierls, η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-φωνονίου μπορεί να παραμορφώσει τον κρύσταλλο και να εισάγει μια καινούργια περιοδικότητα, η οποία μπορεί να δημιουργήσει χάσμα σε στερεά με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων ανά μοναδιαία κυψελίδα. Η κλασσική θεωρία ζωνών, στην οποία απουσιάζει αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-φωνονίου, προβλέπει μια ημιπλήρη ζώνη για μια μονοδιάστατη αλυσίδα με ένα ηλεκτρόνιο ανά μοναδιαία κυψελίδα. Η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-φωνονίου μπορεί να διμερίσει τα άτομα και έτσι να διπλασιάσει τη μοναδιαία κυψελίδα. Διπλασιάζοντας τη μοναδιαία κυψελίδα μπορεί να δημιουργηθεί χάσμα στα όρια τις πρώτης ζώνης Brillouin [2, 11, 12].

Στο VO_2, η μεταβολή της συμμετρίας και η ανακατανομή των ζωνών έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μιας ημιπλήρης ζώνης που καθιστά το υλικό μεταλλικό. Αν η αλλαγή της δομής προκαλεί την MIT ή η αλλαγή της δομής είναι αποτέλεσμα της MIT λόγω της ανακατανομής των ζωνών, είναι αυτό που καθορίζει αν η MIT είναι Mott ή Peierls, αντίστοιχα. Μετά από αρκετές έρευνες δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως ο μηχανισμός της MIT του VO_2.

1.3.4 Μετάβαση στα οξείδια βαναδίου

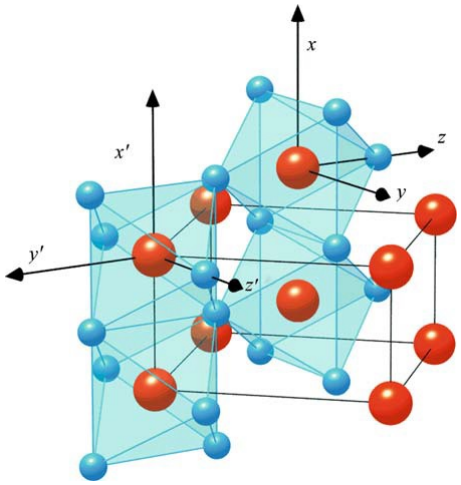
Πολλά από τα οξείδια του βαναδίου παρουσιάζουν μετάβαση μετάλλου-μονωτή [13, 14]. Στο Σχ.1.2 φαίνεται η ειδική αντίσταση ρ(T) των ενώσεων VO_2, V_2O_3, V_3O_5, V_4O_7, V_5O_9, V_6O_{11}, V_8O_{15} που παρουσιάζουν ημιαγώγιμη θερμοκρασιακή εξάρτηση dρ/dT<0 μέχρι μία χαρακτηριστική θερμοκρασία, που ονομάζεται θερμοκρασία μετάβασης, T_{MIT}. Για υψηλότερες θερμοκρασίες, δηλαδή στην περιοχή $T > T_{MIT}$, η ρ(T) παρουσιάζει μεταλλική συμπεριφορά, dρ/dT>0. Με άλλα λόγια τα περισσότερα οξείδια του βαναδίου παρουσιάζουν MIT, μεταβαλλόμενης της θερμοκρασίας. Επιπλέον, σύμφωνα με το Σχ.1.2, κατά την MIT η ειδική αντίσταση των περισσότερων οξειδίων του V παρουσιάζει δραματική μεταβολή που φθάνει μερικές τάξεις μεγέθους. Από όλα τα οξείδια του βαναδίου, στο VO_2 έχουν πραγματοποιηθεί οι περισσότερες έρευνες και αυτό οφείλεται στην θερμοκρασία μετάβασης του (340 K) που βρίσκεται κοντά στην θερμοκρασία δωματίου με αποτέλεσμα να έχει περισσότερες εφαρμογές [15].



Σχήμα 1.2: Εξάρτηση της ειδικής αντίσταση από το αντίστροφο της θερμοκρασίας για επιλεγμένα οξείδια του Βαναδίου.

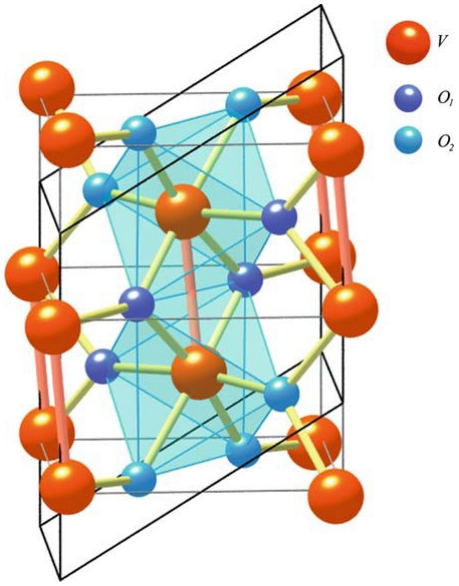
1.4 Μετάβαση μετάλλου-μονωτή στο VO_2

1.4.1 Κρυσταλλική δομή



Σχήμα 1.3: Πλέγμα ρουτιλίου VO_2. *Οι μεγάλες κόκκινες και οι μικρές μπλε σφαίρες είναι ιόντα του βαναδίου και του οξυγόνου, αντίστοιχα.*

Η κρυσταλλική δομή του VO_2 διαφέρει από τη μεταλλική και στην ημιαγώγιμη κατάσταση. Στις υψηλές θερμοκρασίες (μεγαλύτερες της θερμοκρασίας μετάβασης της δομής T_{SPT}=340 K) η μεταλλική φάση του VO_2 έχει δομή ρουτιλίου και βασίζεται σε τετραγωνικό πλέγμα (Σχ.1.3). Τα άτομα του βαναδίου είναι τοποθετημένα στις θέσεις (0, 0, 0) και (1/2, 1/2, 1/2). Κάθε άτομο του βαναδίου περιβάλλεται από άτομα οξυγόνου που σχηματίζουν οκτάεδρο. Τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται στις θέσεις ±(u, u, 0) και ±(1/2+u, 1/2-u, 1/2). Οι πλεγματικές σταθερές και η εσωτερική παράμετρος του οξυγόνου είναι $\alpha_R = 4.5546$ Å, $c_R = 2.8514$ Å και u=0.3001, σε T=360 K [12].



Σχήμα 1.4: Μονοκλινές (M1) πλέγμα VO_2 στην ημιαγώγιμη φάση.

Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την T_{SPT}, η ημιαγώγιμη φάση του VO_2 ανήκει στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα με διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας σε T=300 K : α= 5.7517 Å, b=4.5378 Å, c=5.3825 Å, β=122.646. Αυτό το μονοκλινές πλέγμα (M1) (Σχ.1.4) επιτυγχάνεται με την στρέβλωση της τετραγωνικής δομής των υψηλών θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα, άτομα του βαναδίου ζευγαρώνουν και κλίνουν σε σχέση με τον c-άξονα. Προκύπτει έτσι η μονοκλινής μοναδιαία κυψελίδα να έχει διπλάσιο μέγεθος από την τετραγωνική μοναδιαία κυψελίδα.

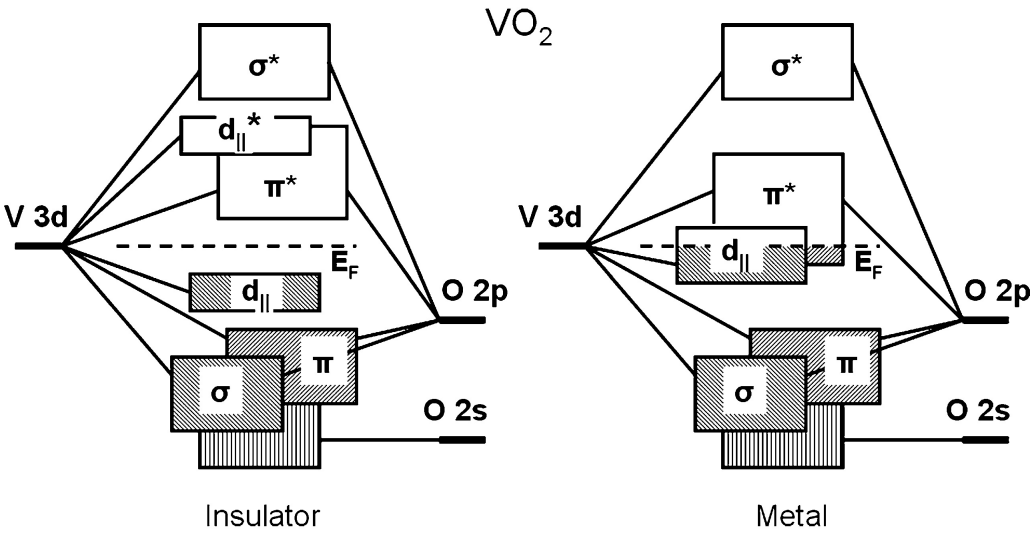
Η μετάβαση φάσης δομής περιλαμβάνει την αλλαγή του πλέγματος του VO_2 από τετραγωνικό σε μονοκλινής η οποία θεωρείται ότι πραγματοποιείται σε συμφωνία με την μετάβαση μετάλλου μονωτή ($T_{SPT} = T_{MIT}$). Ωστόσο, έχει προταθεί πρόσφατα ότι ο σχηματισμός του τετραγωνικού πλέγματος συμβαίνει σε διαφορετική θερμοκρασία από την MIT ($T_{SPT} \neq T_{MIT}$), με διαφορά μέχρι και 9 K.

1.4.2 Ενεργειακές ζώνες

Οι ενεργειακές ζώνες του VO_2 κοντά στην ενέργεια Fermi μπορούν να περιγραφούν χρησιμοποιώντας το ενεργειακό διάγραμμα στο Σχ.1.5. Η δομή των ζωνών είναι αποτέλεσμα του υβριδισμού των τροχιακών 3d του βαναδίου και 2p του οξυγόνου και αντικατοπτρίζουν την συμμετρία της ατομικής διάταξης του κρυσταλλικού πλέγματος. Στην τετραγωνική δομή της μεταλλικής φάσης το οκταεδρικό κρυσταλλικό πεδίο είναι αυτό που προκαλεί την διάσπαση των τροχιακών 3d του V στις τριπλά εκφυλισμένες t_{2g} καταστάσεις και στις διπλά εκφυλισμένες e_g. Τα τροχιακά e_g αποτελούνται από τις ζώνες σ και σ^* που βρίσκονται μακρυά από το επίπεδο Fermi και απεικονίζονται στο Σχ.1.5. Τα τροχιακά t_2g ομαδοποιούνται στις ζώνες π^* και $d_{||}$ οι οποίες βρίσκονται ακριβώς δίπλα στο επίπεδο Fermi. Τα $d_{||}$ τροχιακά ευθυγραμμίζονται κατά μήκος του c-άξονα του ρουτιλίου και κατά συνέπεια είναι σχεδόν μονοδιάστατα. Στις υψηλές θερμοκρασίες η επικάλυψη των ζωνών π^* και $d_{||}$ στο επίπεδο Fermi οδηγεί στην μεταλλική κατάσταση.

Στις χαμηλές θερμοκρασίες και την ημιαγώγιμη φάση ο διαμερισμός των ατόμων V, π.χ αποκοτούν κλίση σε σχέση με τον c-άξονα ως ένα μέρος της μονοκλινής παραμόρφωσης, έχει σαν αποτέλεσμα το διαχωρισμό της ζώνης $d_{||}$ στη δεσμική $d_{||}$ και αντιδεσμική $d^*_{||}$ ζώνη και με-

τατόπιση της ζώνης π^* πάνω και μακρυά από το επίπεδο της Fermi. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση ενεργειακού χάσματος μεταξύ του υψηλότερου ενεργειακά επιπέδου της ζώνης $d_{||}$ και του χαμηλότερου ενεργειακά επιπέδου της ζώνης π^*. Οι δύο ζώνες που προέκυψαν από το διαχωρισμό της $d_{||}$ απέχουν κατά 2.5 eV. Το οπτικό χάσμα που δημιουργείται είναι 0.7 eV, ενώ η ζώνη π^* μετατοπίζεται υψηλότερα κατά 0.5 eV.



Σχήμα 1.5: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του VO_2 *κοντά στο επίπεδο Fermi στη μεταλλική και ημιαγώγιμη φάση που είναι αποτέλεσμα του υβριδισμού των V και O τροχιακών.*

1.5 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας

1.5.1 Στο πεντοξείδιο του Βαναδίου

Η πλέον ευσταθής πολυμορφική ένωση με σύσταση V_2O_5 είναι η ένωση α-V_2O_5, που είναι ημιαγωγός τύπου n. Η ιδιότητα του αυτή ερμηνεύεται με βάση θερμική διεγειρόμενη μεταφορά φορτίου μεταξύ των ιόντων V^{+4} και V^{+5}. Η ύπαρξη των ιόντων V^{+4} αποδίδεται σε μικρή απόκλιση της στοιχειομετρίας του O_2 από την στοιχειομετρική τιμή. Δημιουργώντας δηλαδή ενώσεις μικτού σθένους με σύσταση V_2O_{5-x} στις οποίες η μείωση του αρνητικού φορτίου αντισταθμίζεται από ισοδύναμη μείωση του θετικού φορτίου δηλαδή με τη δημιουργία ιόντων V^{+4} με συγκέντρωση 2x. Η ισχυρή σύζευξη ηλεκτρονίου-φωνονίου σε μη στοιχειομετρικές ενώσεις V_2O_{5-x} έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικρών πολαρονίων[18, 19]. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ενώσεων αυτών περιγράφεται με βάση την θερμικά διεγειρόμενη μεταπήδηση ηλεκτρονίων σύμφωνα με τη σχέση V^{+4}-O-$V^{+5}\rightarrow V^{+5}$-O-V^{+4} και υπακούει στην εξίσωση [17]:

$$\ln(\sigma T) = \frac{E_a}{K_B T} \, , \tag{1.1}$$

όπου E_a η ενέργεια ενεργοποίησης και K_B η σταθερά Boltzmann. Πειραματικά έχει διαπιστωθεί ότι E_a μεταβάλλεται σε ευρεία περιοχή ($\sim$ 0.17 - $\sim$0.29 eV) ανάλογα με την μικροδομή, την επίδραση προσμίξεων αλλά και την κρυσταλλογραφική κατεύθυνση σε δείγματα μονοκρυστάλλων .

1.5.2 Στο διοξείδιο του βαναδίου

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα της ημιαγώγιμης φάσης του VO_2 στο εύρος θερμοκρασιών 60 K< T < T_{MIT} περιγράφεται από το μοντέλο [20, 21]:

$$\sigma = en\frac{e\alpha^2}{4\pi^{1/2}\hbar} \times \frac{I^2}{E_a^{1/2}(K_BT)^{3/2}} exp(-\frac{E_a}{K_BT} + \frac{K_BT}{\varepsilon}), \tag{1.2}$$

όπου α είναι η ενδοατομική απόσταση, e το φορτίο του ηλεκτρονίου, I το ολοκλήρωμα αλληλεπικάλυψης, $\hbar$ και K_B οι σταθερές Planck και Boltzmann, αντίστοιχα. Η σταθερά ε είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, ανάλογη του τετραγώνου της ακτίνας του πολαρονίου και έχει μονάδες ενέργειας. Στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών (όταν $2K_BT > \hbar\omega_o$, όπου ω_o είναι η συχνότητα ενός οπτικού φωνονίου), η σταθερά ε δίνεται από τη σχέση

$$\varepsilon = \frac{1}{4}M\omega^2R_p^2 \tag{1.3}$$

όπου M είναι η μάζα των ατόμων και ω η χαρακτηριστική συχνότητα των φωνονίων.

Η θεωρία λαμβάνει υπόψιν τις θερμικές ατομικές μετατοπίσεις του πλέγματος βασιζόμενο στις μεταπηδήσεις μικρού πολαρονίου. Οι μετατοπίσεις των ατόμων οδηγούν στην αλλαγή των επικαλύψεων των κυματοσυναρτήσεων στις γειτονικές περιοχές και στην αλλαγή της τιμής του ολοκληρώματος αλληλεπικάλυψης I. Η τιμή του οποίου εξαρτάται από την απόσταση (R) που καλύπτουν οι μεταπηδήσεις και είναι $\sim \exp(R/R_p)$, με R_p την ενεργό ακτίνα εντοπισμού. Η ευκινησία μεταπήδησης, με τη σειρά της, είναι ανάλογη με το I^2 [22].

Σημειώνεται ότι η εξίσωση 1.2 μπορεί να γραφτεί στην μορφή:

$$ln(\frac{T^{3/2}}{R}) - \frac{K_B}{\varepsilon}T = A - \frac{E_a}{K_BT} \tag{1.4}$$

όπου A είναι σταθερά. Η τιμής της σταθεράς ε υπολογίζεται από την καλύτερη εφαρμογή της εξίσωσης 1.4 στα πειραματικά δεδομένα. Παριστάνεται γραφικά η καμπύλη $ln(\frac{T^{3/2}}{R}) - \frac{K_B}{\varepsilon}T$ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας και από την κλίση υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης.

Σε πεπερασμένες περιοχές της θερμοκρασίας πειραματικές μετρήσεις σε μονοκρυστάλλους VO_2 έδειξαν ότι $\ln(\sigma) \sim 1/T$ για T=60-120 K και $\ln(\sigma) \sim T$ για T=170-340 K λαμβάνοντας υπόψιν φαινόμενα σήραγγας.

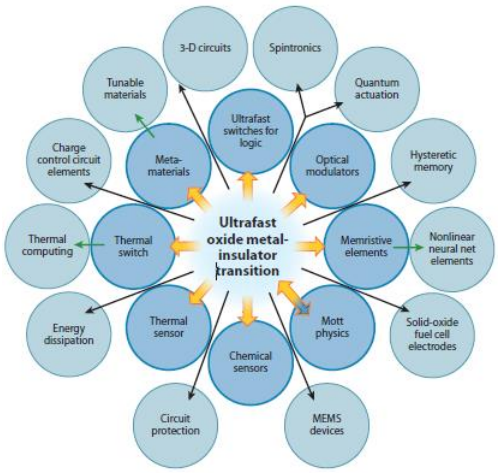
Στη μεταλλική φάση του VO_2 η εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από την θερμοκρασία περιγράφεται από γραμμική εξίσωση με ρ_o=65 μΩ και κλίση ίση με 0.54 μΩ/K [23].

1.6 Εφαρμογές των ιδιοτήτων του VO_2

1.6.1 Εφαρμογές που βασίζονται στην MIT

Υπάρχει μεγάλη ποικιλία εφαρμογών που βασίζονται στην μετάβαση μετάλλου-μονωτή του VO_2. Οι περισσότερες από αυτές αποτελούνται από λεπτά υμένια VO_2 έτσι έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός τεχνικών για την σύνθεση αυτών των υμενίων. Σε αυτές περιλαμβάνονται παλμικά λέιζερ εναπόθεσης, ιονοβολή σε περιβάλλον οξυγόνου από στόχο βαναδίου, μέθοδος sol-gel, χημική και φυσική εναπόθεση ατμών και ποικίλες τεχνικές για την ανασύνθεση των δειγμάτων όπου οξείδια με περισσότερο οξυγόνο όπως το V_2O_5 ανάγονται ή καθαρά δείγματα V οξειδώνονται [24].

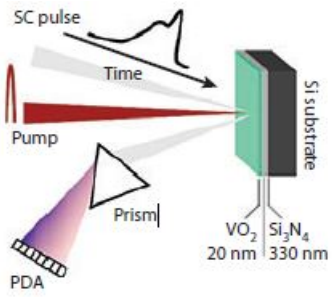
Στο Σχ.1.6 παρουσιάζονται μερικές πιθανές εφαρμογές που βασίζονται στην γρήγορη (μερικά picoseconds) μετάβαση μετάλλου-μονωτή που παρατηρείται στο VO_2 [25].



Σχήμα 1.6: Εφαρμογές της μετάβασης μετάλλου-μονωτή των οξειδίων.

Αντιπροσωπευτικές συσκευές που χρησιμοποιούν αυτή τη μετάβαση είναι οι διακόπτες δύο ή τριών τερματικών, όπου η υψηλή ηλεκτρική αντίσταση κατά την ημιαγώγιμη ($d\rho/dT<0$), αλλά και η χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση κατά τη μεταλλική ($d\rho/dT>0$) συμπεριφορά του οξειδίου μπορούν να ορίσουν την κατάσταση OFF και ON του διακόπτη. Σε μεγάλο αριθμό ερευνών έχει αναφερθεί ότι με την εφαρμογή υψηλής τάσης σε συσκευή δύο τερματικών έχει προκληθεί μετάβαση μετάλλου μονωτή ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου η οποία προκαλείται εξ' αιτίας του ηλεκτρικού πεδίου (όχι θερμικά), σύμφωνα με την θεωρία Mott.

Η απότομη μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης με την θερμοκρασία βρίσκει εφαρμογή σε οπτικές συσκευές, θερμικούς και χημικούς αισθητήρες. Από τις αρχές του 1970 το VO_2 προτάθηκε για οπτικό μέσο αποθήκευσης λόγω της MIT που παρουσιάζει. Η οπτική ενεργοποίηση της MIT έχει μελετηθεί επαρκώς και έχουν προταθεί μοντέλα για την εξήγηση της. Πολλές συσκευές εντοπισμού, διακόπτες και αισθητήρες προτάθηκαν βασιζόμενες σε αυτό το μηχανισμό. Στο Σχ.1.7, φαίνεται ένα παράδειγμα ενός ανιχνευτή παλμών φωτός που αποτελείται από υμένιο VO_2 πάχους 20 nm και υμένιο Si_3N_4 πάχους 330 nm σε υπόστρωμα Si. Όταν η συσκευή διεγείρεται με παλμικό λέιζερ κοντά στο υπέρυθρο, προκαλείται στο VO_2 η MIT έτσι η συσκευή χρησιμοποιείται ως ανιχνευτής παλμών φωτός.



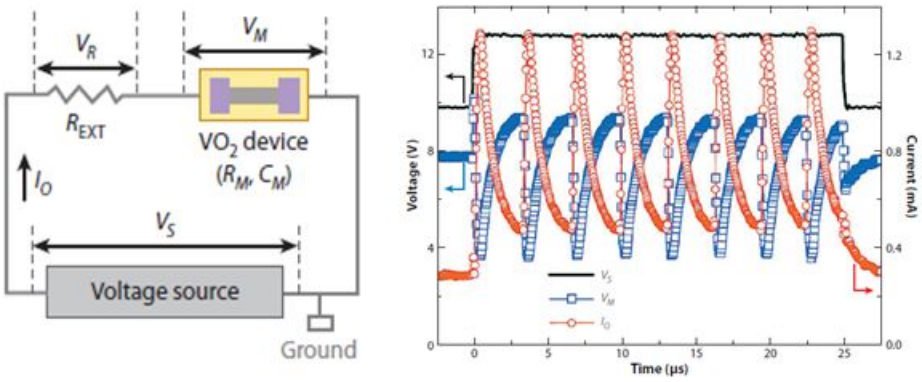
Σχήμα 1.7: Ανιχνευτής οπτικών παλμών.

Οι θερμικοί αισθητήρες απορροφούν την εισερχόμενη υπέρυθρη ακτινοβολία και ανταποκρίνονται στην αλλαγή κάποιας ηλεκτρικής ιδιότητας όπως ηλεκτρική αντίσταση, χωρητικότητα ή τάση. Οι θερμικοί αισθητήρες κατασκευάζονται πιο εύκολα και κοστίζουν λιγότερο αλλά

έχουν μεγαλύτερο χρόνο ανταπόκρισης από τους οπτικούς αισθητήρες. Οι πιο κοινοί θερμικοί αισθητήρες είναι οι θερμοηλεκτρικοί (θερμοπύλες), πυροηλεκτρικοί και μικροβολόμετρα [26].

Έχει παρατηρηθεί ότι όταν ένα υμένιο VO_2 βρίσκεται σε περιβάλλον ενός αεριού (Ar), κάτω από μεγαλύτερες πίεσης η μετάβαση πραγματοποιείται σε μεγαλύτερες τιμές της τάσης σε μετρήσεις I-V. Έτσι αρκετοί ανιχνευτές αερίων κατασκευάζονται βασισμένοι σε αυτή την ιδιότητα.

Λεπτά υμένια VO_2 χρησιμοποιήθηκαν σε ηλεκτρονικούς ταλαντωτές για ηλεκτρικά κυκλώματα στα οποία απαιτείται μια περιοδική εκπομπή σήματος όπως πομποί σήματος και ρολόγια. Κατασκευάζοντας το κύκλωμα που φαίνεται στο Σχ.1.8, μπορεί να επιτευχθεί ένας ηλεκτρονικός ταλαντωτής βασιζόμενος στην μετάβαση που προκαλείται λόγω του ηλεκτρικού πεδίου. Αρχικά, όταν η V_M είναι μικρότερη από την τάση κατωφλίου, το υμένιο VO_2 είναι στην μονωτική κατάσταση με υψηλή ηλεκτρική αντίσταση. Μόλις V_M υπερβεί την τάση κατωφλίου, με τη βοήθεια από μια επαρκή παροχή εξωτερικής τάσης V_S, το VO_2 μεταβαίνει στην μεταλλική κατάσταση χαμηλής ηλεκτρικής αντίστασης λόγω της E-MIT, που συνοδεύεται με απότομη αύξηση του ρεύματος. Ταυτόχρονα, η V_M μειώνεται ενώ η V_R αυξάνεται απότομα επειδή R_M γίνεται τάξεις μεγέθους μικρότερη λόγω MIT. Μόλις το ρεύμα προσεγγίσει την τιμή V_s/R_{ext}, η V_M γίνει αρκετά μικρή έτσι ώστε το VO_2 να μεταβεί από τη μεταλλική στη μονωτική κατάσταση. Ως εκ τούτου, η V_M αυξάνει ενώ η V_R μειώνεται αναλόγως, λόγω της αυξημένης R_M. Όταν V_M αυξάνει προς την τάση κατωφλίου, το κύκλωμα εισέρχεται το σημείο εκκίνησης της επόμενης ταλάντωσης. Αυτό είναι ένα πλήρες κύκλωμα περιοδικής ταλάντωσης, η οποία είναι συγκρίσιμη με ένα κύκλωμα RC [27].

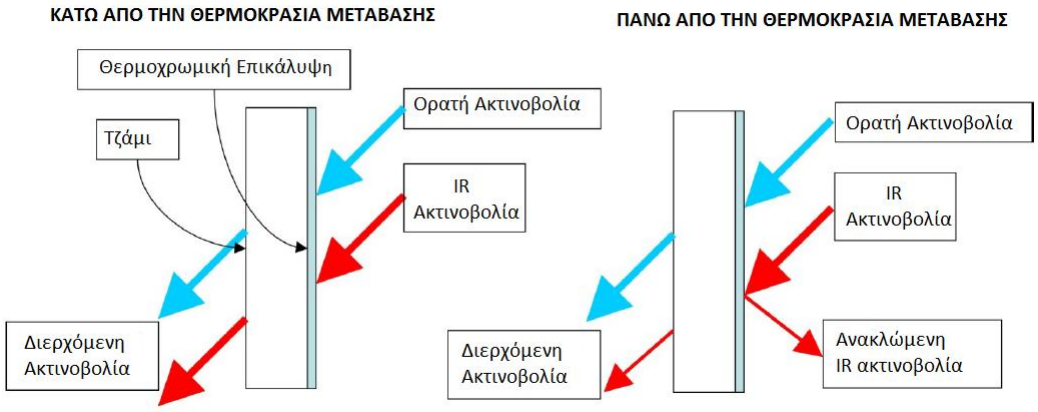


Σχήμα 1.8: Πλήρες κύκλωμα περιοδικής ταλάντωσης.

1.6.2 Θερμοχρωμικά υλικά και εφαρμογές τους

Τα θερμοχρωμικά υλικά αποτελούν μέρος μιας μεγαλύτερης κατηγορίας "έξυπνων" υλικών τα οποία ονομάζονται χρωμοτροπικά και μπορούν να αλλάξουν τις οπτικές ιδιότητες τους με κάποιο εξωτερικό ερέθισμα όπως η θερμοκρασία, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ή ηλεκτροχημικές αντιδράσεις αναγωγής. Στην περίπτωση των θερμοχρωμικών υλικών, οι οπτικές ιδιότητες μεταβάλλονται ανάλογα με την τιμή της θερμοκρασίας. Κατά συνέπεια, τα χαρακτηριστικά όπως η διαπερατότητα και η ανακλαστικότητα μπορεί να διαφέρουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η μεταβολή αυτή συνοδεύεται συνήθως από αλλαγή της δομής των υλικών και λαμβάνει χώρα σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (θερμοκρασία μετάβασης T_MIT) και συνήθως είναι εντελώς αναστρέψιμη. Τα θερμοχρωμικά υλικά μπορούν να εφαρμοστούν στα τζάμια με αποτέλεσμα το ποσοστό του φωτός και ενέργειας που θα διέρχεται και θα ανακλάται από

το τζάμι θα είναι διαφορετικό ανάλογα με την θερμοκρασία. Τέτοια θερμοχρωμικά τζάμια θα οδηγήσουν στην βελτιστοποίηση της θερμότητας που ανταλλάσσεται μεταξύ ενός κτιρίου και του εξωτερικού περιβάλλοντος. Το οξείδιο του βαναδίου (VO2) θεωρείται ιδανικό υλικό για επικάλυψη σε θερμοχρωμικά τζάμια. Για θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία μετάβασης ($T<T_{MIT}$) το VO_2 έχει χαμηλή ανακλαστικότητα στην υπέρυθρη ακτινοβολία με συνέπεια η ηλιακή ακτινοβολία άρα και η θερμότητα θα φτάνουν στο εσωτερικό του κτιρίου. Σε αντίθεση σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την θερμοκρασία μετάβασης ($T>T_{MIT}$) το μεγαλύτερο μέρος υπέρυθρης ακτινοβολίας αντανακλάται έτσι η ενέργεια (θερμότητα) επιστρέφει στο περιβάλλον όπως φαίνεται στο Σχ.1.9, [28, 29].



Σχήμα 1.9: Σχηματική συμπεριφορά θερμοχρωμικού υλικού.

Με τον τρόπο αυτό η θερμότητα που θα λαμβάνεται από την ηλιακή ακτινοβολία θα είναι υψηλή τον χειμώνα και πολύ πιο χαμηλή το καλοκαίρι. Αυτό θα προκαλέσει μείωση της ενέργειας που απαιτείται για διατήρηση μιας σταθερής θερμοκρασίας, τόσο για θέρμανση ή κλιματισμό (το χειμώνα και το καλοκαίρι αντίστοιχα), οδηγώντας σε πιο ενεργειακά αποδοτικά πράσινα κτίρια.

1.6.3 Πλεονεκτήματα VO_2 στις εφαρμογές

Όπως έχει αναφερθεί στις προηγούμενες παραγράφους αρκετά οξείδια ή περοβσκίτες παρουσιάζουν μετάβαση μετάλλου μονωτή, όμως το VO_2 υπερτερεί αυτών των υλικών. Η μετάβαση στο VO_2 πραγματοποιείται πιο γρήγορα από όλα τα υπόλοιπα καθώς σύμφωνα με τα πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα [30] χρειάζεται μόνο μερικά picoseconds για να πραγματοποιηθεί. Επιπλέον, η μετάβαση στο VO_2 παρατηρείται σε θερμοκρασία T=340 K, που βρίσκεται κοντά στην θερμοκρασία δωματίου σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά που παρουσιάζουν MIT. Στο VO_2, υπάρχει η δυνατότητα αντικατάστασης του V από κατιόντα μετάλλων ως προσμίξεις. Αυτά τα μεταλλικά κατιόντα σύμφωνα με πειραματικά αποτελέσματα έχουν την δυνατότητα να προκαλέσουν μείωση της θερμοκρασίας μετάβασης (T_{MIT}). Από το σύνολο των προσμίξεων που έχουν διερευνηθεί, το βολφράμιο φαίνεται πολλά υποσχόμενο υλικό πρόσμιξης για την μείωση της θερμοκρασίας μετάβασης (T_{MIT}) του VO_2 στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό. Σε λεπτά στρώματα του οξειδίου του βαναδίου που περιέχουν 2% ατόμα Βολφραμίου, έχει παρατηρηθεί θερμοχρωμική μετάβαση σε T=25 °C. Αυτή είναι η ιδανική θερμοκρασία για να μπορέσουν οι ενώσεις $V_{1-x}W_xO_2$ να χρησιμοποιηθούν ως θερμοχρωμική επικάλυψη στα «έξυπνα» παράθυρα αφού συμπίπτει με την θερμοκρασία δωματίου. Ακόμα χαμηλή θερμοκρασία μετάβασης παρατηρήθηκε με αντικατάσταση του V με 2 προσμίξεις όπως μολυβδαίνιο-βολφράμιο

και τιτάνιο-βολφράμιο [27]. Στην δεύτερη περίπτωση κατά την μετάβαση δεν παρατηρήθηκε κανένας βρόγχος υστέρησης.

Κεφάλαιο 2

Πειραματική διαδικασία

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει αναλυτικά όλα τα βήματα από την προετοιμασία των δειγμάτων μέχρι τη διαδικασία λήψης των μετρήσεων. Θα παρουσιαστούν οι πειραματικές διατάξεις και θα περιγραφεί ο τρόπος επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων.

2.1 Παρασκευή δειγμάτων

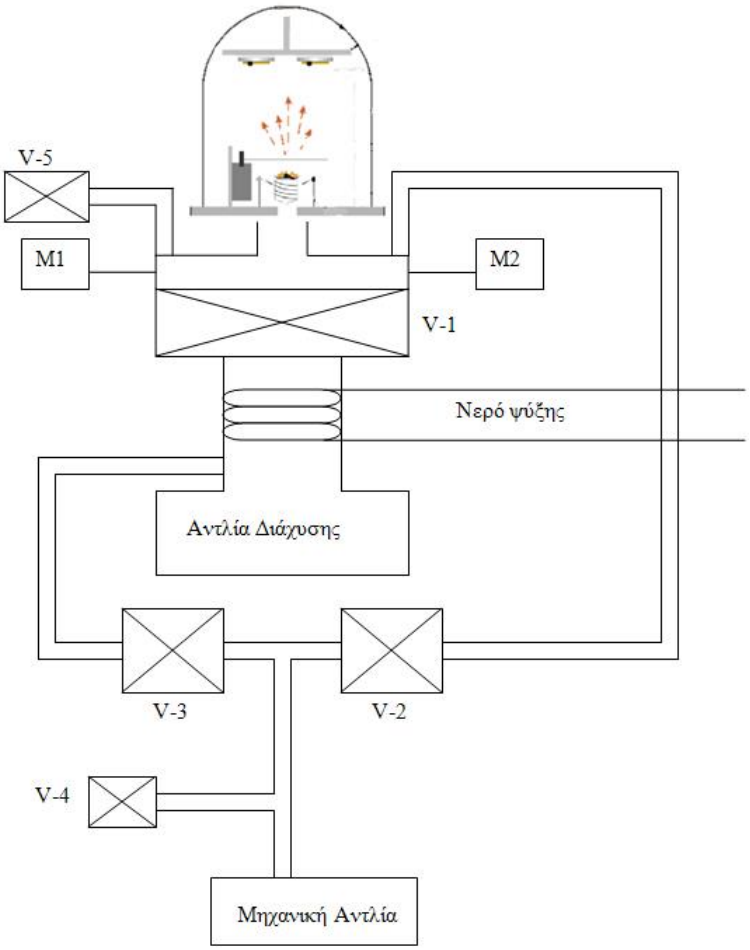
Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν δείγματα πεντοξειδίου του βαναδίου (V_2O_5) και διοξειδίου του βαναδίου (VO_2). Τα δείγματα V_2O_5 παρασκευάστηκαν με τους εξής τρόπους:
1) Λεπτά υμένια (films) με την μέθοδο εναπόθεσης ατμού (physical vapor deposition PVD)
2) Λεπτά τηγμένα στρώματα (molten layers) από αιώρημα σκόνης V_2O_5
3) Λεπτά ομοιογενή στρώματα σκόνης (powder layers) από αιώρημα σκόνης V_2O_5

Τα δείγματα VO_2 παρασκευάστηκαν με αναγωγή των δειγμάτων V_2O_5 με θέρμανση σε ειδικό κλίβανο υπό συνθήκες κενού.

2.1.1 Παρασκευή λεπτών υμενίων (Films) με την μέθοδο εναπόθεσης ατμού (physical vapor deposition, PVD)

Η μέθοδος εναπόθεσης ατμού που χρησιμοποιείται ευρέως για την εναπόθεση λεπτών υμενίων, με πάχος από 1-1000 nm [31]. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε συνθήκες υψηλού κενού και το πρόδρομο υλικό, που βρίσκεται σε στερεά ή υγρή κατάσταση, ατμοποιείται μεταφερόμενο υπό μορφή ατμού στο υπόστρωμα, όπου εναποτίθεται [32]. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η ταυτόχρονη και γρήγορη παρασκευή λεπτών υμενίων σε διαφορετικά, εν γένει, υποστρώματα με τα οποία το υμένιο εν γένη δεν αντιδρά [33][34].

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των Films φαίνεται στο Σχ.2.1. Στην κορυφή της διάταξης βρίσκεται ο γυάλινος θόλος, στο εσωτερικό του οποίου πραγματοποιείται η ατμοποίηση του υλικού, η μεταφορά του ατμού και η συμπύκνωση του στην επιφάνεια του υποστρώματος [35]. Η δημιουργία υψηλού κενού στο εσωτερικό του γυάλινου θόλου πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Αρχικά δημιουργείται προκαταρκτικό κενό ($P=10^{-2}$ mbar) με μηχανική αντλία η οποία είναι συνδεδεμένη με αντλία διαχύσεως που δημιουργεί κενό της τάξης $P=10^{-6}$ mbar. Για την μέτρηση του προκαταρκτικού κενού χρησιμοποιείται μετρητικό Pirani (M1) ενώ για το υψηλό κενό χρησιμοποιείται μετρητικό Penning (M2). Υπό συνθήκες υψηλού κενού, τα προς εναπόθεση σωματίδια μπορούν να μεταφερθούν από την πηγή στο υπόστρωμα χωρίς κρούσεις με το εναπομένο αέριο. Οι κρούσεις αυτές επηρεάζουν την ποιότητα



Σχήμα 2.1: Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των Films με τη μέθοδο PVD.

του υμενίου, δεδομένου ότι μπορούν να προκαλέσουν αλλοίωση της χημικής σύστασης του εναποτίθεντος υλικού.

Η πρώτη βασική διαδικασία της μεθόδου είναι η ατμοποίηση του πρόδρομου υλικού μέσω θερμικής εξάχνωσης. Το υλικό τοποθετείται σε σκαφίδιο εξαχνώσεως με σχήμα βάρκας (Σχ.2.2) ή σε σκαφίδιο κυλινδρικού σχήματος τυλιγμένο εξωτερικά με σύρμα που δημιουργεί 3-4 σπείρες και καταλήγει σε δύο ηλεκτρόδια. Τα ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα με τροφοδοτικό τάσης με την βοήθεια του οποίου μπορεί να επιτευχθεί η θέρμανση του σκαφιδίου και η θερμική εξάχνωση του υλικού. Η επιλογή του σκαφιδίου είναι πολύ σημαντική για τη ποιότητα των υμενίων και γίνεται με κριτήρια, την αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και την χημική του αδράνεια.

Χρειάστηκε να γίνουν αρκετές δοκιμές μέχρι να βρεθεί το κατάλληλο υλικό για το σκαφίδιο [37]. Η πρώτη εναπόθεση πραγματοποιήθηκε σε σκαφίδιο κυλινδρικού σχήματος από νικέλιο (Ni). Τα αποτελέσματα δεν ήταν θετικά αφού κατά την διαδικασία της θέρμανσης το νικέλιο αντέδρασε με το V_2O_5. Στις επόμενες εναποθέσεις χρησιμοποιήθηκαν σκαφίδια σε σχήμα βάρκας από μολυβδένιο (Mo) και ταντάλιο (Ta), όπου παρουσιάστηκαν δύο σημαντικά προβλήματα. Στην περίπτωση που ένα ποσοστό της σκόνης V_2O_5 δεν προλάβει εξαχνωθεί έγκαιρα, χάνει ποσοστό του οξυγόνου του και μετατρέπεται σε κάποιο άλλο οξείδιο. Τα περισσότερα οξείδια του βαναδίου παρουσιάζουν πολύ υψηλές θερμοκρασίες τήξης, με αποτέλεσμα οι πιο έντονες θερμάνσεις να προκαλούν την ανακρυστάλλωση του σκαφιδίου που οδηγεί στην θραύση του. Το δεύτερο πρόβλημα που παρουσιάστηκε οφειλόταν σε επιφανειακά φαινόμενα. Οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του V_2O_5 είναι ασθενέστερες από τις δυνάμεις συνάφειας



Σχήμα 2.2: Διάφοροι τύποι σκαφιδίων, με κυλινδρικό σχήμα και με σχήμα βάρκας, που χρησιμοποιούνται κατά την εναπόθεση[36].

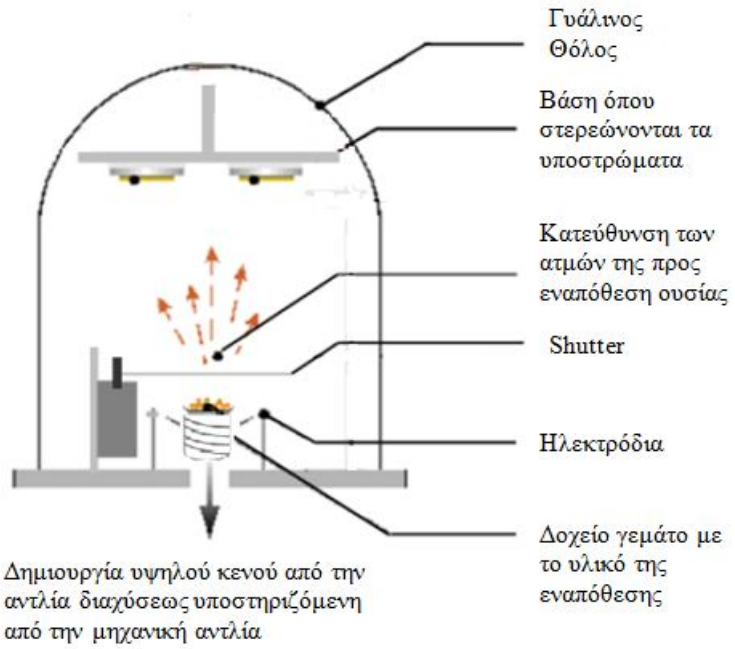
μεταξύ του V_2O_5 και του σκαφιδίου. Έτσι, το υγρό V_2O_5 τείνει συνεχώς να αυξήσει την επιφάνεια του με αποτέλεσμα να επικαλύπτει τα ηλεκτρόδια προκαλώντας βραχυκύκλωμα. Αφού τα σκαφίδια σχήματος βάρκας κρίθηκαν ακατάλληλα, χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικό σκαφίδιο από γραφίτη ύψους 11 mm και διαμέτρου 6 mm και με ένα δίσκο διαμέτρου 13 mm στην κορυφή του, για να προστατεύει το σύρμα από πιθανή έξοδο του υγρού V_2O_5, όπως φαίνεται στο Σχ.2.3. Το σκαφίδιο ήταν τυλιγμένο περιμετρικά με σύρμα βολφραμίου (W) διαμέτρου 0,5 mm δημιουργώντας σπείρες. Το σκαφίδιο είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα αλλά το σύρμα βολφραμίου μετά τις διαδοχικές θερμάνσεις έχανε την ελαστικότητα του λόγω ανακρυστάλλωσης, μετατρεπόταν σε ψαθυρό και έφτανε στο σημείο θραύσης. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε σύρμα τιτανίου (Ti) διαμέτρου 2 mm, το οποίο κρίθηκε ως κατάλληλο με μόνο μειονέκτημα την υψηλή τιμή τάσης που χρειαζόταν για να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία. Το σύρμα τιτανίου και το σκαφίδιο γραφίτη επικαλύφτηκαν εξωτερικά με πάστα οξειδίου του αλουμινίου για να επιτευχθεί καλύτερη θερμική σύνδεση μεταξύ τους.



Σχήμα 2.3: Σκαφίδιο από γραφίτη τυλιγμένο σε σπείρες από σύρμα τιτανίου και επικαλυμμένο με πάστα οξειδίου του αλουμινίου.

Για την παρασκευή των λεπτών υμενίων χρησιμοποιήθηκαν παστίλιες από συμπιεσμένη σκόνη V_2O_5. Για τον σκοπό αυτό σκόνη V_2O_5 τοποθετήθηκε σε μεταλλικό καλούπι 10 mm και στην συνέχεια συμπιέστηκε σε πρέσα λαδιού. Δημιουργήθηκαν παστίλιες διαμέτρου 10 mm και πάχους περίπου 2 mm, οι οποίες τεμαχίστηκαν σε μικρότερα κομμάτια για να χρησιμοποιηθούν στη διαδικασία εναπόθεσης.

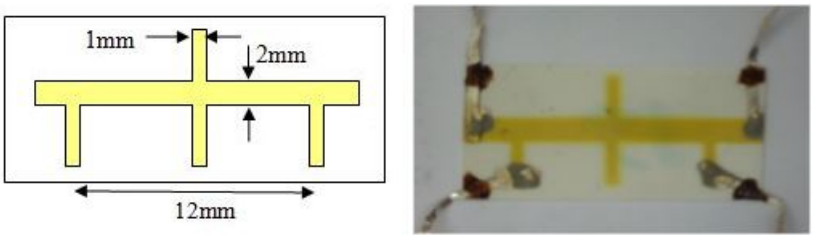
Όπως φαίνεται στο Σχ.2.4 σε κατακόρυφη απόσταση 10 cm πάνω από το σκαφίδιο με το πρόδρομο υλικό είναι στερεωμένα υποστρώματα. Χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα από Y-ZrO_2 και πυριτίου σε σχήμα ορθογωνίου μήκους 18.5 mm και πλάτους 11 mm καθώς και



Σχήμα 2.4: Γυάλινος θόλος όπου στο εσωτερικό του έγινε η παρασκευή των Films με τη μέθοδο PVD [36].

στρογγυλά διαμέτρου 12.6 mm. Τα υποστρώματα κατά την διαδικασία της εναπόθεσης δεν θερμάνθηκαν σε υψηλότερη θερμοκρασία. Ανάμεσα στα υποστρώματα και το σκαφίδιο υπάρχει ένας μεταλλικός φράκτης, που μπορεί να κινηθεί κυκλικά, ο οποίος αποκόπτει την πορεία των σωματιδίων προς τα υποστρώματα. Στην πλευρά των υποστρωμάτων που εναποτίθεται τα μόρια του υλικού τοποθετείται μάσκα από χαλκό ώστε τα υμένια να παίρνουν τη μορφή που απεικονίζεται στο Σχ.2.5. Η μάσκα έχει αυτό το σχήμα ώστε να είναι πιο εύκολη η δημιουργία επαφών για τις ηλεκτρικές μετρήσεις καθώς και ο υπολογισμός της ειδικής αντίστασης.

Όταν δημιουργηθεί το επιθυμητό κενό αρχίζει η διαδικασία της θέρμανσης του σκαφιδίου με σκοπό την θερμική εξάχνωση του υλικού. Οι ατμοί του υλικού κατευθύνονται προς τα υποστρώματα όπου συμπυκνώνονται σε ένα ομοιόμορφο λεπτό υμένιο. Η διαδικασία της εναπόθεσης διαρκεί περίπου 5 λεπτά. Όταν το σκαφίδιο και τα ηλεκτρόδια επανέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου ο θάλαμος απομονώνεται από το σύστημα των αντλιών και γίνεται εξαέρωση στο εσωτερικό του.



Σχήμα 2.5: Η μορφή των δειγμάτων μετά την εναπόθεση λόγω της χρησιμοποίησης της μάσκας όπου δεξιά φαίνονται οι επαφές τάσης-ρεύματος.

Μετά την διαδικασία της εναπόθεσης τα δείγματα τοποθετούνται σε κλίβανο μέσα σε σκαφίδιο Al_2O_3, σε θερμοκρασία 500°C και σε συνθήκες ατμόσφαιρας για περίπου 5-10 λεπτά. Αυτή η διαδικασία γίνεται για καλύτερη διασύνδεση των κρυσταλλιτών του υλικού που εναποτέθηκε και να δημιουργηθεί ένα συνεχές υμένιο ελαφρώς οξειδωμένο.

2.1.2 Παρασκευή λεπτών στρωμάτων (Layers) από αιώρημα σκόνης V_2O_5

Δημιουργήθηκε αιώρημα σκόνης V_2O_5 σε αιθυλική αλκοόλη. Για το σκοπό αυτό τοποθετήθηκαν $\simeq$ 1.5 g σκόνης και 15 ml καθαρής αιθυλικής αλκοόλης σε πλαστικό σωλήνα στον οποίο επίσης προστέθηκαν $\simeq$ 30 g μπίλιες ZrO_2 με 2-5 mm διάμετρο που βοηθούν στην καλύτερη ανάμειξη του μείγματος. Το μείγμα τοποθετήθηκε σε περιστροφικό ανάμεικτη όπου παρέμεινε για περίπου 5 ώρες.

Αμέσως μετά το τέλος της ανάμειξης μεταφέρθηκε με πιπέτα μικρή ποσότητα (1-2 σταγόνες) αιωρήματος στην επιφάνεια λεπτών ($\simeq 100 - 150$ μm) πυκνωμένων φύλλων Y-ZrO_2 ή υποστρωμάτων πυριτίου. Το πλάτος των φύλλων αυτών είναι 5-7 mm και το μήκος τους 4-5 cm. Εξ αιτίας της επιφανειακής τάσης το αιώρημα κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια σχηματίζοντας ένα ισόπαχο υγρό υμένιο. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη απομένει λεπτό ομοιογενές στρώμα σκόνης πάνω στην επιφάνεια του φύλλου.

Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές τακτικές για την περαιτέρω επεξεργασία των δειγμάτων για την παρασκευή των molten και powder Layers:

2.1.2.1 Παρασκευή δειγμάτων molten layers

Ένα φύλλο τοποθετείται (οριζόντια) σε σκαφίδιο Al_2O_3 και εισάγεται αργά σε κλίβανο ο οποίος έχει προθερμανθεί σε T = 700°C (Θερμοκρασία τήξης V_2O_5, T = 690°C). Σε χρονικό διάστημα 1-2 λεπτά μετά την τοποθέτηση του σκαφιδίου στο κέντρο του κλίβανου το στρώμα σκόνης έχει λιώσει και το σκαφίδιο απομακρύνεται γρήγορα. Με τη στερεοποίηση του τήγματος δημιουργείται το λεπτό πολυκρυσταλλικό στρώμα V_2O_5.

2.1.2.2 Παρασκευή δειγμάτων powder layers

Τα φύλλα τοποθετούνται σε σκαφίδιο Al_2O_3 και εισάγονται σε κλίβανο ο οποίος θερμαίνεται σε T = 500°C. Αυτή η διαδικασία αποσκοπεί στην απομάκρυνση οργανικών ουσιών που προήλθαν από την αιθυλική αλκοόλη αλλά κυρίως στην αλληλεπίδραση και διασύνδεση των κόκκων σκόνης του V_2O_5, με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός λεπτού, συνεχούς και ομοιογενούς στρώματος πάνω στην επιφάνεια του φύλλου.

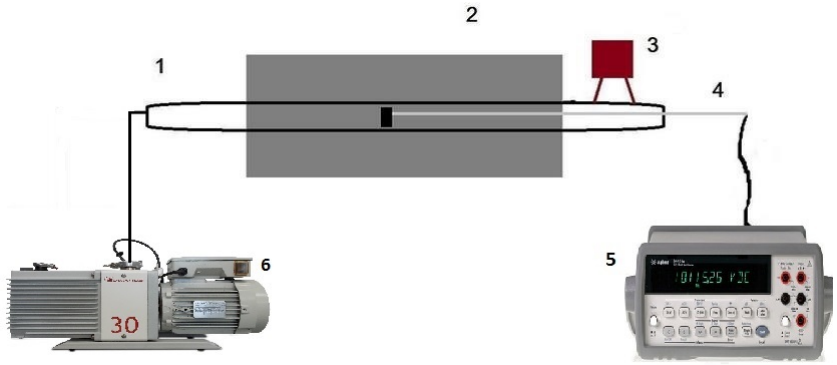
2.1.3 Θερμική επεξεργασία (Αναγωγή)

Για την ολοκλήρωση της παρασκευής των δειγμάτων του VO_2 είναι απαραίτητη η διαδικασία αναγωγής [39] κατά την οποία αναμένεται με την θέρμανση σε συνθήκες κενού να πραγματοποιηθεί η εξής αντίδραση:

$$2V_2O_5 \rightarrow 4VO_2 + O_2 \tag{2.1}$$

Οι θερμάνσεις για την αναγωγή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν στο εσωτερικό ειδικού κλίβανου, ο οποίος αποτελείται από ένα ημιαγώγιμο κυλινδρικό σωλήνα (SiC) που περικλείεται από ένα κυλινδρικό σωλήνα από οξείδιο του αλουμινίου. Στα άκρα του ημιαγώγιμου σωλήνα είναι συνδεδεμένα ηλεκτρόδια από τροφοδοτικό τάσης, έτσι υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας. Στο Σχ.2.6 φαίνεται η διάταξη του κλίβανου όπου πραγματοποιούνται οι θερμάνσεις αναγωγής των δειγμάτων.

Μέσα στον κλίβανο βρίσκεται ο σωλήνας quartz (1) που αντέχει σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και είναι συνδεδεμένος με μηχανική αντλία (6) που δημιουργεί προκαταρκτικό κενό στο εσωτερικό του. Ακριβώς στο κέντρο του σωλήνα όπου τοποθετούνται τα δείγματα υπάρχει θερμοστοιχείο NiCr-Ni (4) τοποθετημένο σε λεπτό συμπαγή σωλήνα σωλήνα Al_2O_3, που



Σχήμα 2.6: Διάταξη κλίβανου:(1) σωλήνας quartz, (2) ο κλίβανος, (3) μετρητής πίεσης P, (4) θερμοστοιχείο NiCr-Ni, (5) βολτόμετρο, (6) μηχανική αντλία

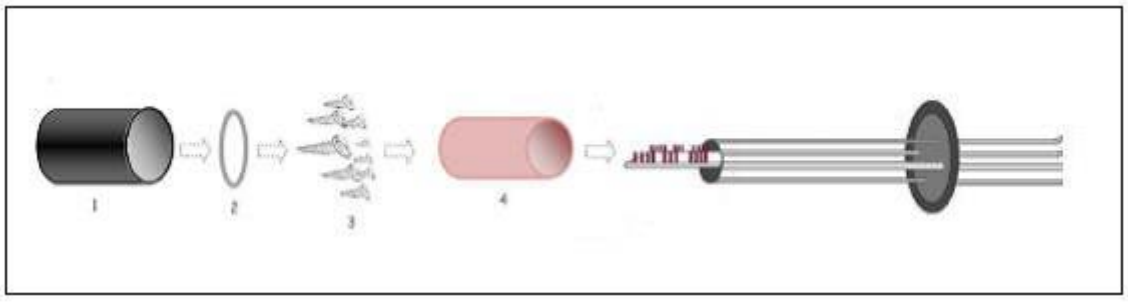
χρησιμοποιείται για την μέτρηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον στην άκρη του σωλήνα υπάρχει η αισθητήρας Pirani (3) για την μέτρηση της πίεσης στο εσωτερικό του. Τα δείγματα από τα λεπτά στρώματα V_2O_5 τοποθετούνται σε ειδικά πυρίμαχα σκεύη από quartz και εισάγονται στον κέντρο του κλίβανου. Οι συνθήκες υπό τις οποίες τα δείγματα θερμάνθηκαν μεταβλήθηκαν μεταξύ 400^{o}C και 610^{o}C και ο χρόνος θέρμανσης από 1 μέχρι 12 ώρες. Η θέρμανση των δειγμάτων πραγματοποιείται σε συνθήκες κενού P=2-8x10^{-2} mbar.

2.2 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων V_2O_5 και VO_2 στο εύρος θερμοκρασιών 80-550 K. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συσκευές για το εύρος των χαμηλών και υψηλών θερμοκρασιών και χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά υλικά για την δημιουργία των επαφών σε κάθε κατηγορία δειγμάτων.

2.2.1 Κρυοστάτης

Οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων για την περιοχή θερμοκρασιών 80-350 K πραγματοποιούνται στον κρυοστάτη. Ο κρυοστάτης αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη (Σχ.2.7):



Σχήμα 2.7: Κλείσιμο της περιοχής του δειγματοφορέα:(1) κύλινδρος τυλιγμένος με αντίσταση, (2) Ίνδιο, (3)βίδες, (4) εσωτερικός κύλινδρος.

Τον δειγματοφορέα, πάνω στον οποίο μπορούν να τοποθετηθούν μέχρι και 4 δείγματα. Είναι κατασκευασμένος από χαλκό (Cu) και έχει 16 κατάλληλους ακροδέκτες με τους οποίους θα συνδεθούν τα δείγματα.

Αντίσταση πλατίνας τοποθετημένη στο εσωτερικό μέρος του δειγματοφορέα, όπου ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας γίνεται με καμπύλη βαθμονόμησης R=f(T), με R την αντίσταση πλατίνας.

Ένα κυλινδρικό ατσάλινο κέλυφος, το οποίο σφραγίζει και επιπλέον προστατεύει όλα τα μέρη της συσκευής, όταν αυτή βυθίζεται στο υγρό άζωτο.

Το δεύτερο εξωτερικό μεταλλικό κέλυφος το οποίο στερεώνεται στον κρυοστάτη με βίδες και στο ενδιάμεσο περιέχει λεπτή λωρίδα από ίνδιο για να πετυχαίνεται η στεγανότητα. Επιπλέον, το κέλυφος είναι τυλιγμένο με αντίσταση, που συνδέεται με εξωτερικό τροφοδοτικό, με την οποία μπορούν να επιτευχθούν θερμοκρασίες υψηλότερες από 300 K και χρησιμοποιείται στην διαδικασία της θέρμανσης.

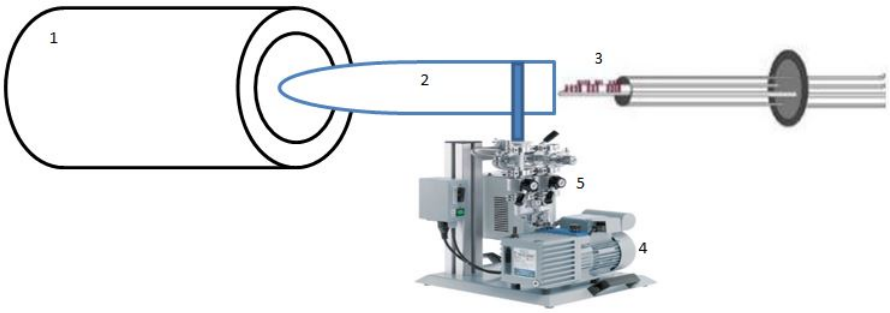
Ένας μεταλλικός σωλήνας, μεγάλου ύψους και μικρής διατομής μέσω της οποίου διέρχονται τα σύρματα, που ενώνουν το δειγματοφορέα με την έξοδο.

Μανόμετρο για την μέτρηση της πίεσης στο εσωτερικό όπου βρίσκονται τα δείγματα.

Βαλβίδα ασφαλείας, η οποία προφυλάσσει την συσκευή, όταν ενδεχόμενα η πίεση στο εσωτερικό του κρυοστάτη αυξηθεί.

2.2.2 Μέτρηση σε υψηλές θερμοκρασίες

Για τις μετρήσεις της αντίστασης στις υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιείται διαφορετική συσκευή. Η συσκευή αποτελείται από δειγματοφορέα Al_2O_3 και 10 ακροδέκτες για την σύνδεση των δειγμάτων. Η συσκευή τοποθετείται σε σωλήνα από quartz που μπορεί να σφραγιστεί και στεγανοποιηθεί. Ο σωλήνας quartz είναι συνδεδεμένος με αντλία διαχύσεως υποστηριζόμενη από μηχανική αντλία έτσι οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης μπορούν να πραγματοποιηθούν υπό συνθήκες υψηλού κενού. Στο κάτω μέρος του δειγματοφορέα υπάρχει θερμοστοιχείο NiCr-Ni, για την μέτρηση της θερμοκρασίας. Υπάρχει συρόμενος φούρνος που με την μετακίνηση του όπως φαίνεται στο Σχ.2.8 περικλείει στο εσωτερικό του το σωλήνα quartz. Ο φούρνος είναι συνδεδεμένος με τροφοδοτικό ώστε να υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας.

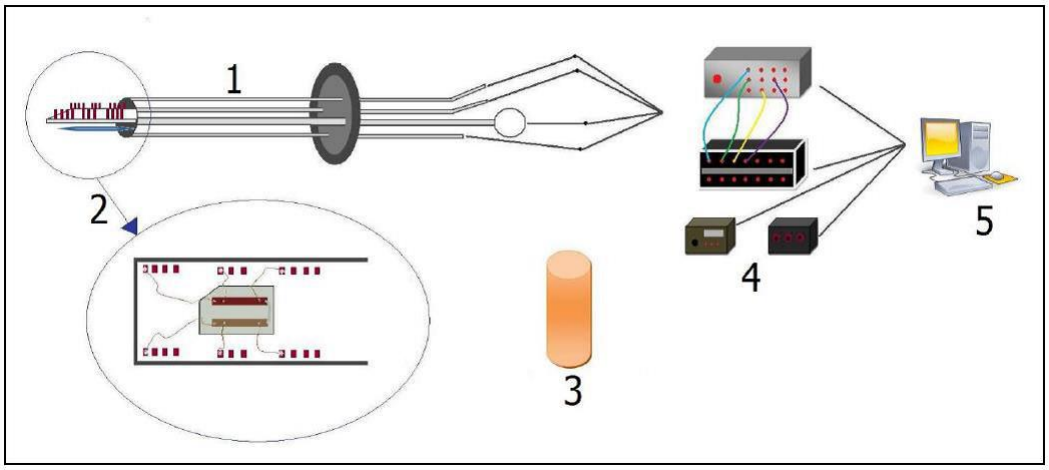


Σχήμα 2.8: Διάταξη μέτρησης στις υψηλές θερμοκρασίες:(1) συρόμενος φούρνος, (2) σωλήνας quartz, (3) δειγματοφορέας, (4) μηχανική αντλία, (5) αντλία διαχύσεως

2.2.3 Περιγραφή διάταξης μέτρησης της ηλεκτρικής αντίστασης

Η διάταξη μέτρησης της αντίστασης φαίνεται στο Σχ.2.9 και αποτελείται από τα ακόλουθα στοιχεία:

Πηγή ρεύματος (225 current source, Keithley): Καθορίζει την ένταση του ρεύματος που θα περνά από τα δείγματα. Οι τιμές του ρεύματος που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ήταν από 10 μA μέχρι 1 mA.



Σχήμα 2.9: Όργανα και συνδεσμολογία για τη λήψη μετρήσεων (1) Συσκευή κρυοστάτη, (2) Δειγματοφορέας (Κάτοψη απεικόνιση της σύνδεσης δειγμάτων- ακροδεκτών), (3) Δοχείο αζώτου, (4) Όργανα μέτρησης, (5) Ηλεκτρονικός Υπολογιστής.

Εναλλάκτης πολικότητας: Είναι υπεύθυνος για την αντιστροφή της πολικότητας του dc-ρεύματος.

Βολτόμετρο (2000 multimetre, Keithley): Υπεύθυνο για την μέτρηση όλων των τάσεων ώστε να γίνουν οι υπολογισμοί των αντιστάσεων και της θερμοκρασίας από τον υπολογιστή.

Ηλεκτρονικός υπολογιστής: Λαμβάνει τα δεδομένα από το βολτόμετρο που είναι συνδεδεμένος και κάνοντας τους κατάλληλους υπολογισμούς εμφανίζει τις τιμές όλων των τάσεων καθώς και των αντιστάσεων των δειγμάτων. Επιπλέον, ο υπολογιστής προσδιορίζει την θερμοκρασία που βρίσκονται τα δείγματα.

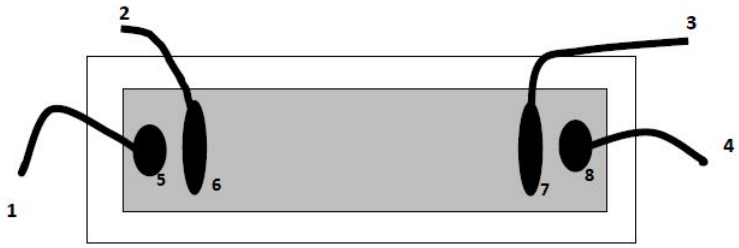
Για την μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες ο κρυοστάτης τοποθετείται σε ένα θερμομονωτικό δοχείο με υγρό άζωτο. Το θερμομονωτικό δοχείο θα χρειαστεί να γεμίσει 2-3 φορές με άζωτο ώστε να η θερμοκρασία στο χώρο των δειγμάτων να μειωθεί σε T=77 K και στη συνέχεια αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου.

2.2.4 Δημιουργία επαφών τάσης-ρεύματος

Για να μπορέσουν να μετρηθούν τα δείγματα θα πρέπει να δημιουργηθούν στα άκρα τους τέσσερις επαφές, δύο για τάση και δύο για ρεύμα. Σε κάθε κατηγορία δειγμάτων χρησιμοποιείται διαφορετικός τρόπος και διαφορετικά υλικά για την δημιουργία των επαφών ανάλογα με τις ιδιότητες τους. Στα δείγματα VO_2, οι επαφές του ρεύματος (5, 8) θα επιτευχθούν επαλείφοντας τα δύο άκρα του δείγματος με ασημόκολλα (κολλοειδής άργυρος), ενώ οι επαφές τάσης (6, 7) επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία, σε δύο σημεία κοντά στις επαφές ρεύματος αλλά προς το εσωτερικό του δείγματος, όπως φαίνεται στο Σχ.2.10. Στο σημείο αυτό χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μην προκληθεί αλληλοεπικάλυψη των επαφών τάσης-ρεύματος που θα οδηγήσει σε βραχυκύκλωμα.

Τοποθετείται αγώγιμο σύρμα χαλκού σε κάθε μια από τις επαφές, που θα διευκολύνει την μέτρηση, αφού αυτά θα συνδεθούν με την συσκευή του κρυοστάτη. Τα σύρματα στερεώνονται στη βάση (ZrO_2) με την χρήση οργανικής κόλλας ενώ στην συνέχεια τοποθετείται ασημόκολλα στις επαφές, που θα εξασφαλίσει την αγώγιμη σύνδεση.

Στα δείγματα V_2O_5, ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τη διαφορά όπως φαίνεται και στον πίνακα 2.1, ότι χρησιμοποιούνται σύρματα χρυσού και πλατίνα για τις επαφές. Ο λόγος είναι ότι οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι T=900 K) όπου ο άργυρος



Σχήμα 2.10: Δείγμα με δύο επαφές τάσης (6, 7) και δύο ρεύματος (5, 8) και αφού έχουν προστεθεί τα σύρματα στις επαφές τάσης (2, 3) και ρεύματος (1, 4). Με άσπρο χρώμα είναι το φύλλο ZrO_2 και με γκρι το VO_2.

αντιδρά με το V_2O_5, έτσι επιλέχτηκαν δυο αδρανή υλικά για την δημιουργία των επαφών.

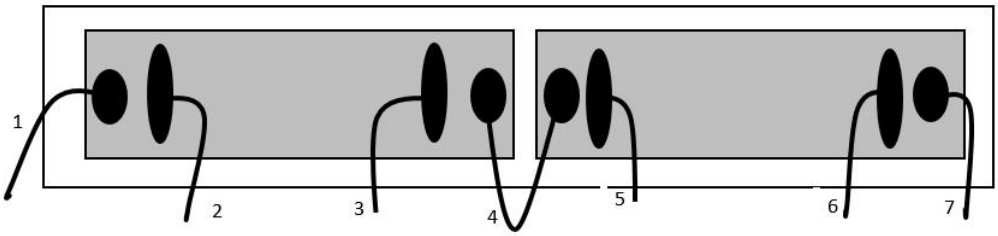
Απαραίτητο βήμα πριν από την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας είναι ο έλεγχος της καλής λειτουργίας των επαφών. Αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση βολτόμετρου και την μέτρηση της αντίστασης ανάμεσα στα σημεία 1-2, 2-3, 3-4, 1-4, 2-4, 1-3 (Σχ.2.10). Όταν η τιμή της αντίστασης ανάμεσα στα σημεία 1-2, 3-4, καθώς και στα 1-3, 2-3, 2-4, 1-4 είναι συγκρίσιμη θεωρείται ότι λειτουργούν ορθά. Σε περίπτωση που κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει, σημαίνει ότι κάποια επαφή δεν λειτουργεί ικανοποιητικά και χρειάζεται επιδιόρθωση. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με την προσθήκη επιπρόσθετης ασημόκολλας/πλατίνας.

		T<350 K	T>350 K
V_2O_5	Σύρματα	Ag	Au
	Πάστα	Ag	Pt
VO_2	Σύρματα	Cu	Cu
	Πάστα	Ag	Ag

Πίνακας 2.1: Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε ομάδα δειγμάτων για την δημιουργία των επαφών.

2.2.5 Τοποθέτηση και συνδεσμολογία δειγμάτων

Η επιφάνεια του δειγματοφορέα επαλείφεται με ειδικό λίπος (high vacuum grease Leybold-Heraus) με σκοπό την σταθερότερη στήριξη των δειγμάτων, καθώς και την θερμική σύνδεση τους με την επιφάνεια του δειγματοφορέα. Για να εξασφαλιστούν οι σωστές ενδείξεις του θερμομέτρου, είναι αναγκαία η προσεχτική θερμική σύνδεση των δειγμάτων με τον δειγματοφορέα.



Σχήμα 2.11: Σύνδεση σε σειρά δύο δειγμάτων (1,4,7: επαφές ρεύματος και 2,3,5,6: επαφές τάσης).

Τοποθετούνται όλα τα δείγματα και συνδέονται οι επαφές, τάσης και ρεύματος, με τους αντίστοιχους ακροδέκτες του δειγματοφορέα. Τα δείγματα πρέπει να τοποθετηθούν σε σειρά,

έτσι ώστε να υπάρχουν δύο ακροδέκτες ρεύματος και 4 ακροδέκτες (για 2 δείγματα) τάσεων. Τοποθετείται ασημόκολλα σε όλες τις συνδέσεις καθώς και σε όλες τις επαφές που ενδεχόμενα χρειάζονται βελτίωση, έτσι όλες οι επαφές καθίστανται αγώγιμες. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παραπάνω διαδικασία είναι πολύ σημαντική και απαιτεί μεγάλο βαθμό προσοχής, αφού π.χ. στην περίπτωση που η ασημόκολλα κυλήσει στον δειγματοφορέα θα προκαλέσει βραχυκύκλωμα.

Ο έλεγχος για την αγωγιμότητα όλων των επαφών πραγματοποιείται με την βοήθεια πολύμετρου, κάνοντας όλους τους δυνατούς συνδυασμούς μεταξύ των ακροδεκτών. Στην περίπτωση που διαπιστωθεί ότι μεταξύ δύο επαφών δεν υφίσταται κλειστό κύκλωμα διορθώνεται με την προσθήκη ασημόκολλας στην εν λόγω επαφή. Το τελευταίο στάδιο είναι η σωστή τοποθέτηση του κυλινδρικού κελύφους όπως παρουσιάζεται στο Σχ.2.7. Στην άκρη του κελύφους είναι τοποθετημένο ίνδιο (μαλακό μέταλλο), έτσι όταν το κέλυφος βιδωθεί το ίνδιο παραμορφώνεται κατάλληλα και επιφέρει την απαιτούμενη στεγανότητα στο εσωτερικό του. Αυτό είναι απαραίτητο ώστε όταν η συσκευή τοποθετηθεί στο υγρό άζωτο αυτό να μην μπορεί να εισχωρήσει στο εσωτερικό του κελύφους. Επειδή σε αυτή την περίπτωση αφενός η ψύξη των δειγμάτων θα είναι αρκετά απότομη, με αποτέλεσμα την ύπαρξη ανομοιογενειών της θερμοκρασίας του δειγματοφορέα και αφετέρου η απότομη εξάτμιση του υγρού θα μπορούσε να δημιουργήσει μεγάλη πίεση με κίνδυνο την καταστροφή της συσκευής.

2.2.6 Προετοιμασία για τη μέτρηση-μετρητική διαδικασία

Πριν από την έναρξη οποιασδήποτε μέτρησης πραγματοποιούνται οι απαραίτητες συνδέσεις των συσκευών. Πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται τόσο κατά την ψύξη όσο και κατά την θέρμανση. Κατά τη διαδικασία της ψύξης, που γίνεται πρώτη, τα δείγματα ψύχονται σε θερμοκρασία περίπου 77 K, αλλά τα πειραματικά σημεία που λαμβάνονται στο διάστημα αυτό δεν χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία. Αυτό συμβαίνει γιατί η θερμοκρασία δεν είναι ομοιογενής κατά μήκος του δείγματος, άρα η ένδειξη του θερμομέτρου που βρίσκεται σε επαφή με το δειγματοφορέα ενδέχεται τη χρονική στιγμή της μέτρησης να μην αντιστοιχεί στην πραγματική θερμοκρασία του δείγματος. Βέβαια, τα πειραματικά αυτά σημεία αποτελούν γνώμονα για την παραπέρα εξέλιξη της μέτρησης. Στην επεξεργασία χρησιμοποιούνται τα πειραματικά δεδομένα που λαμβάνονται μέχρι η θερμοκρασία να φθάσει σε T=290 K από T=77 K. Η διαδικασία της θέρμανσης πετυχαίνεται μέσω των αντιστάσεων που βρίσκονται ενσωματωμένες στο κέλυφος του κρυοστάτη. Χρειάζονται μερικές ώρες για την θέρμανση στην επιθυμητή θερμοκρασία γύρω σε T=350 K. Σε αυτή την περίπτωση, στη επεξεργασία χρησιμοποιούνται όλα τα πειραματικά σημεία που λαμβάνονται τόσο κατά την θέρμανση στους 350 K όσο και μέχρι η θερμοκρασία να φθάσει ξανά σε θερμοκρασία δωματίου.

Στον υπολογιστή, με την βοήθεια του οποίου γίνεται λήψη των πειραματικών δεδομένων, έχει εγκατασταθεί το πρόγραμμα MEAS 2000. Το πρόγραμμα έχει την δυνατότητα υπολογισμού όλων των επιθυμητών μεγεθών που χρειάζονται από το πείραμα. Επίσης, με την βοήθεια του προγράμματος καθορίζεται το χρονικό διάστημα (25 sec) μεταξύ δυο πειραματικών σημείων χάρις την αυτόματη μέτρηση (Auto timer), ενώ παράλληλα αποθηκεύονται τα δεδομένα. Τα αρχεία μπορούν πολύ εύκολα να εισαχθούν σε άλλου είδους εξειδικευμένα προγράμματα όπως το Microcal Origin για να περαιτέρω επεξεργασία.

Δημιουργείται το αρχείο στο οποίο θα αποθηκευτεί η τρέχουσα μέτρηση. Η ονομασία κάθε φορά δίνεται με βάση τις συνθήκες επεξεργασίας του δείγματος και τις συνθήκες υπό τις οποίες διεξάγεται η μέτρηση. Στην περίπτωση που έχουμε δύο δείγματα επιλέγονται τα ακόλουθα μεγέθη για να εμφανίζονται στην οθόνη:
$V_{1+},\ V_{2+},\ V_{1-},\ V_{2-}$: Οι τιμές των τάσεων των δύο δειγμάτων κατά την θετική (+) και αρνητική (-) φορά του ρεύματος

V_{th1} V_{th2}: Η τάση στα άκρα του θερμομέτρου
I_- : Η τιμή του ρεύματος που διαρρέει τα δείγματα
$R_1,\ R_2$: Η τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων
T: Η θερμοκρασία στην οποία βρίσκονται τα δείγματα
Ακολουθούν δοκιμαστικές μετρήσεις, για να διαπιστωθεί εάν η συσκευή και οι συνδέσεις λειτουργούν ικανοποιητικά, ενώ παράλληλα υπάρχει η δυνατότητα γραφικής απεικόνισης των διαθέσιμων δεδομένων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι καθώς το ρεύμα διαρρέει κάθε δείγμα που είναι συνδεδεμένο σε σειρά με τα υπόλοιπα (επομένως όλα τα δείγματα διαρρέονται από ρεύμα της ίδιας έντασης), το βολτόμετρο μετράει διαδοχικά την τάση στα άκρα τους ($V_{1+},\ V_{2+}$). Το ρεύμα αντιστρέφεται αυτόματα και το βολτόμετρο μετρά ξανά τις τάσεις ($V_{1-},\ V_{2-}$). Η τιμή της ζητούμενης τάσης V είναι το ήμισυ της διαφοράς των δύο τάσεων V_+ και V_- που αντιστοιχούν στις δύο φορές του ρεύματος. Άρα από το νόμο του Ohm (R=V/I) υπολογίζεται η τιμή της αντίστασης κάθε δείγματος.

Ο λόγος που πραγματοποιείται η αντιστροφή ρεύματος που διαρρέει τα δείγματα είναι για να αποφευχθεί ο παράγοντας της θερμοηλεκτρικής τάσης. Αν σε μια αγώγιμη ράβδο η κατανομή της θερμοκρασίας δεν είναι ομοιογενής, τότε εμφανίζεται ένα θερμοηλεκτρικό πεδίο που εισάγει την έννοια της θερμοτάσης. Η θερμοτάση εξαρτάται από το υλικό και από την διαφορά θερμοκρασίας στα άκρα της ράβδου.

Το ηλεκτρικό πεδίο έχει την ακόλουθη μορφή:

$$E = Q\nabla T \tag{2.2}$$

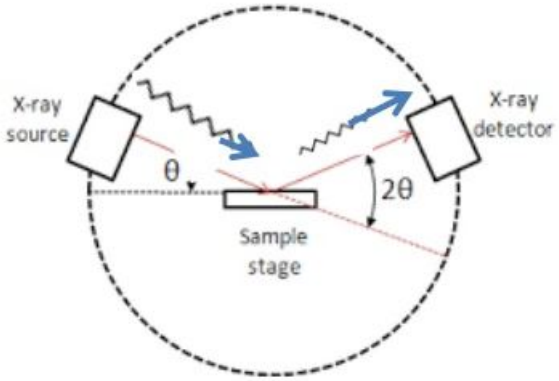
όπου Q καλείται θερμοηλεκτρική ισχύς. Συνεπώς κατά την μια φορά η τάση που μετριέται είναι $V_+ = V_o + V_T$ όπου V_o η τάση χωρίς βαθμίδα θερμοκρασίας, ενώ κατά την αντίθετη φορά είναι $V_- = -V_o + V_T$. Άρα αφού $V = (V_+ - V_-)/2$ η V_T απαλείφεται και έτσι δεν υπεισέρχεται στις μετρήσεις.

Αναφέρεται ότι για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων τα μεγέθη που χρειάζονται είναι οι αντιστάσεις R_1, R_2 και η θερμοκρασία T. Η ανάλυση των δεδομένων γίνεται μέσω του προγράμματος Microcal Origin.

2.3 Περιθλασίμετρο σκόνης Siemens D5000

Το περιθλασίμετρο σκόνης (Siemens D5000) στο οποίο πραγματοποιήθηκε περιθλασιμετρία ακτίνων X, βασίζεται στην γεωμετρία Bragg-Brentano και αποτελείται από τα εξής τμήματα: α) γεννήτρια παραγωγής ακτίνων X (λυχνία Cu), β) γωνιόμετρο και γ) σύστημα συλλογής και καταγραφής σκεδαζόμενης δέσμης (απαριθμητής-ηλεκτρονικό σύστημα-ηλεκτρονικός υπολογιστής). Το γωνιόμετρο και το σύστημα συλλογής και καταγραφής παρουσιάζονται στο Σχ.2.12,όπου δίνεται μια εικόνα τις γεωμετρίας του περιθλασίμετρου σκόνης[40, 41].

Η δέσμη μετά την έξοδο της από τη γεννήτρια ακτίνων X περνά από ένα σύστημα παράλληλων μεταλλικών πλακών-διαφραγμάτων ώστε να ευθυγραμμιστεί και εν συνεχεία περνά από μια σχισμή μείωσης της απόκλισης της δέσμης. Η σκεδαζόμενη από το δείγμα δέσμη περνά από μια σχισμή σκέδασης, η οποία μειώνει τη σκέδαση από άλλες αιτίες (αέρας, φθορισμός, κ.α.), καθώς επίσης και από ένα σύστημα μεταλλικών παράλληλων πλακών όπου ευθυγραμμίζεται. Κατόπιν, περνά από μια σχισμή, η οποία παρέχει τη δυνατότητα επιλογής του επιθυμητού κάθε φορά εύρους της εισερχόμενης στο καταμετρητή δέσμης. Τέλος, η δέσμη περνά από ένα μονοχρωμάτορα (κρύσταλλος γραφίτη) για την αποκοπή της ακτινοβολίας CuK_β και εισέρχεται στον απαριθμητή σπινθήρων[42, 8, 1].



Σχήμα 2.12: Γεωμετρία Bragg-Brentano

Στο περιθλασίμετρο γεωμετρίας Bragg-Brentano το δείγμα, το οποίο τοποθετείται στο κέντρο του γωνιομετρικού κυκλικού δίσκου και ο απαριθμητής περιστρέφονται ταυτόχρονα με λόγο ταχυτήτων 1:2. Το περιθλασίγραμμα σκόνης είναι το διάγραμμα της έντασης της σκεδαζόμενης δέσμης σαν συνάρτηση της γωνίας σκέδασης 2θ. Τα μέγιστα έντασης ονομάζονται ανακλάσεις Bragg. Τα άτομα είναι διατεταγμένα σε οικογένειες παράλληλων κρυσταλλογραφικών επιπέδων (hkl), απόστασης d_{hkl} μεταξύ τους. Η σκεδαστική μονάδα είναι ένα τέτοιο επίπεδο. Ενισχυτική συμβολή συμβαίνει όταν οι γωνίες πρόσπτωσης και περίθλασης θ, είναι ίσες και η διαφορά δρόμου των δεσμών που σκεδάζονται είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος, δηλαδή ικανοποιεί τη σχέση Bragg:

$$2d_{hkl}sin\theta_B = n\lambda \tag{2.3}$$

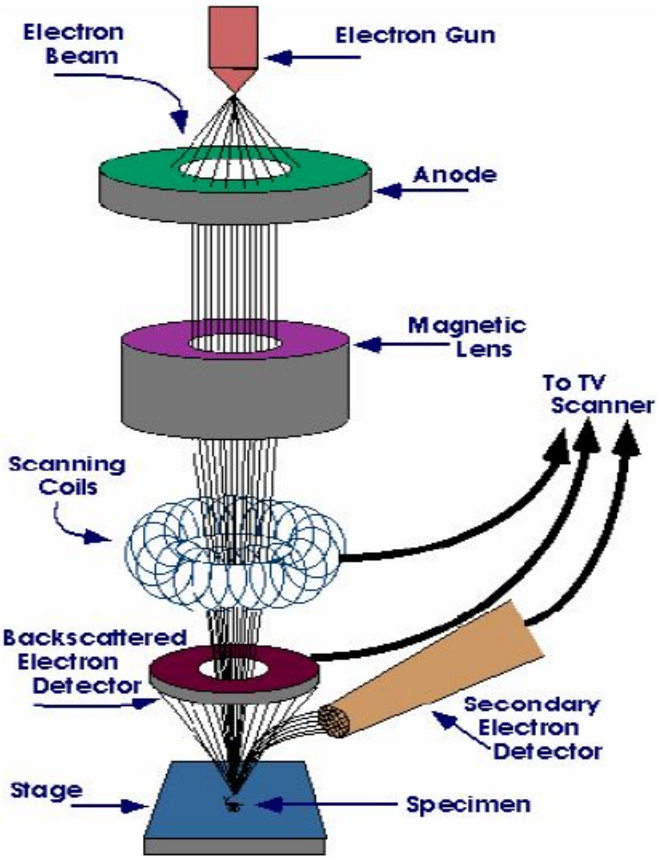
Τα δείγματα που χρησιμοποιούνται στις μετρήσεις περιθλασιμετρίας μπορούν να έχουν δύο μορφές. Μπορούν να τοποθετηθούν μαζί με το υπόστρωμα στο οποίο έχουν αναπτυχθεί σε γυαλί με τη χρήση ταινίας διπλής όψης και στερεώνονται στον δειγματοφορέα της συσκευής. Το πλεονέκτημα είναι ότι το δείγμα δεν αλλοιώνεται και υπάρχει η δυνατότητα για επιπλέον μετρήσεις στο δείγμα όπως ηλεκτρικής αντίστασης. Μειονέκτημα είναι η εμφάνιση υψηλών κορυφών στο περιθλασίγραμμα που οφείλονται στο υπόστρωμα και δυσχεραίνουν την περαιτέρω ανάλυση όταν αυτές συμπίπτουν με τις προς μελέτη κορυφές. Για καλύτερα αποτελέσματα τα δείγματα εισάγονται στη συσκευή υπό τη μορφή σκόνης. Με καθαρό νυστέρι το υλικό αποκολλάται από το υπόστρωμα και τοποθετείται σε γουδί όπου αλέθεται μέχρι να πάρει τη μορφή σκόνης, με κόκκους μικρού διαμετρήματος για βελτίωση της ποιότητας των κορυφών του περιθλασιγράμματος. Η σκόνη απλώνεται σε βάση γυαλιού, ψεκάζεται με αιθανόλη και με μεταλλική σπάτουλα παίρνει κυκλικού δίσκου. Η διαδικασία αποσκοπεί στη δημιουργία ομοιόμορφου πάχους σε όλη την έκταση του δίσκου και στον τυχαίο προσανατολισμό των κόκκων.

Οι μετρήσεις περιθλασιμετρίας πραγματοποιούνται για την διερεύνηση της φασικής σύστασης και των κρυσταλλικών παραμέτρων των δειγμάτων. Ο ρυθμός λήψης μετρήσεων επιλέχθηκε να είναι $0.03^o/2$sec.

2.4 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (ΗΜΣ), σε αντίθεση με τα οπτικά μικροσκόπια για την απεικόνιση ενός αντικειμένου, χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας 10-40 KeV. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα

φωτεινά κύματα αλλά επειδή το μήκος κύματος τους είναι <1 Å, η απεικόνιση μπορεί να γίνει με πολύ μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα.



Σχήμα 2.13: Σχηματική επεξήγηση του ΗΜΣ.

Το ΗΜΣ, χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων η οποία δημιουργείται με τη βοήθεια πηγής ηλεκτρονίων π.χ. ένα νήμα βολφραμίου. Όταν το νήμα θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, εκπέμπει ένα νέφος ηλεκτρονίων, σύμφωνα με το θερμιονικό φαινόμενο. Κάτω από το νήμα τοποθετείται μια πλάκα καθόδου με οπή, και ακριβώς από κάτω, μια πλάκα ανόδου με οπή επίσης. Τα ηλεκτρόνια, έλκονται από την πλάκα ανόδου και περνούν μέσα από την οπή της. Όπως φαίνεται στο Σχ.2.13, το ΗΜΣ χρησιμοποιεί ηλεκτρομαγνητικούς φακούς. Ο ηλεκτρομαγνητικός φακός αποτελείται από πηνίο το οποίο εκτρέπει τα εισερχόμενα ηλεκτρόνια, με τελικό αποτέλεσμα να λειτουργεί σαν φακός με μεταβλητή εστιακή απόσταση. Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης αλληλεπιδράσουν με το δείγμα, υφίστανται σκεδάσεις ενώ παράλληλα παράγονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων. Η πληροφορία από αυτά δίνει την ασπρόμαυρη εικόνα των δειγμάτων. [1, 43, 38, 44]

Για να μπορέσουν τα δείγμα τα να μπουν στο ειδικό θάλαμο του μικροσκοπίου θα πρέπει να υποστούν ειδική επεξεργασία. Αρχικά, από τα δείγματα αφαιρέθηκαν τα αγώγιμα σύρματα και καθαρίστηκαν από υπολείμματα οργανικής κόλλας ή ασημόκολλας που υπήρχε στην επιφάνεια τους. Στη συνέχεια, τα δείγματα είναι απαραίτητο να σπάσουν σε μικρά κομμάτια ώστε

να προκύψουν οι επιφάνειες θραύσης. Τα μικρά κομμάτια από τα δείγματα, τοποθετήθηκαν στο δειγματοφορέα του μικροσκοπίου, έτσι ώστε η επιφάνεια θραύσης τους που πρόκειται να απεικονισθεί, να είναι προσεγγιστικά κάθετη στη δέσμη των ηλεκτρονίων. Ακολούθως τα δείγματα επιχρυσώθηκαν επειδή για μπορέσει να εξετασθεί κάποιο αντικείμενο μέσα στο SEM, πρέπει να είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Για την πραγματοποίηση της επιχρύσωσης, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ιονοβολής, με τη βοήθεια ηλεκτρικού πεδίου και αερίου Αργού σε χαμηλή πίεση 0,15 Torr. Το πεδίο ιονίζει το Αργό, με αποτέλεσμα τα άτομα του να φορτιστούν θετικά. Ακολούθως, τα ιόντα αργού επιταχύνονται προς τον αρνητικά φορτισμένο στόχο χρυσού, διώχνοντας άτομα ή μικρές ομάδες ατόμων του χρυσού από την επιφάνεια του. Τα τελευταία κατευθύνονται και επικάθονται στην επιφάνεια του δείγματος, δημιουργώντας μια λεπτή στρώση χρυσού. Μετά την επιχρύσωση ο δειγματοφορέας τοποθετείται στο SEM για την απεικόνιση των δειγμάτων.

Σκοπός της διαδικασίας είναι να απεικονιστούν οι επιφάνειες καθώς και οι επιφάνειες θραύσης των δειγμάτων. Φωτογραφίζοντας τις επιφάνειες των δειγμάτων αντλούνται πληροφορίες για το μέγεθος των κρυσταλλιτών, την αραιότητα και την τραχύτητα του δείγματος. Από τις επιφάνειες θραύσης των δειγμάτων μπορεί να προσδιοριστεί το πάχος τους με βάση την μεγέθυνση και την κλίμακα που αναγράφεται στις φωτογραφίες.

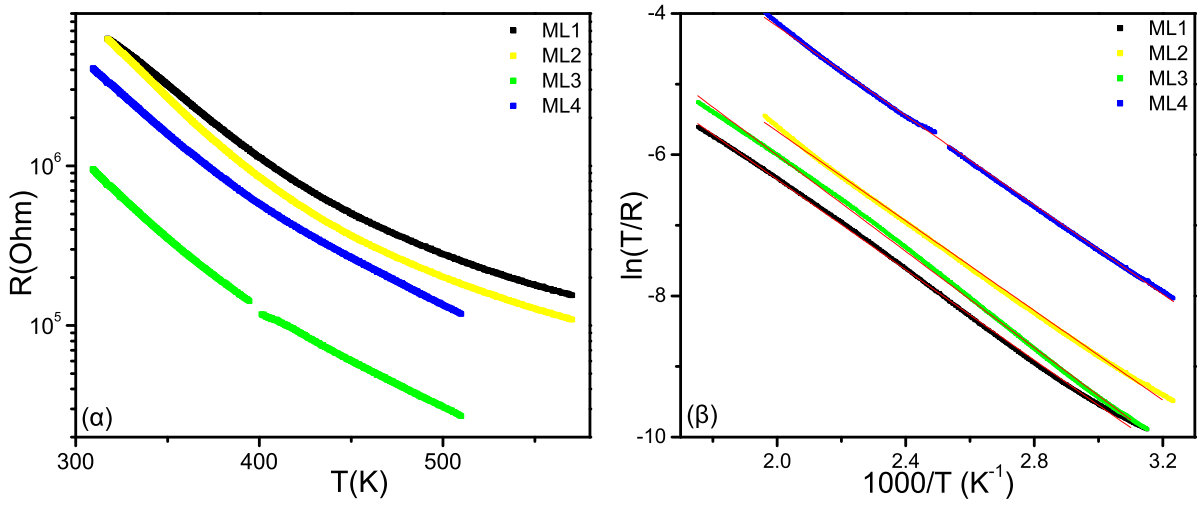
Κεφάλαιο 3

Παρουσίαση πειραματικών αποτελεσμάτων

3.1 Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων δειγμάτων V_2O_5 στην περιοχή T=300-550 K

3.1.1 Δείγματα (molten layers, ML) V_2O_5 που έχουν τηχθεί σε T=700C

Μελετήθηκαν δείγματα molten layers (ML) που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο που έχει προαναφερθεί στην ενότητα 2.1.2.1. Στο Σχ. 3.1α, φαίνονται μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης στην περιοχή θερμοκρασιών T=300-550 K που πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες αέρα (P=1 bar). Σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών φαίνεται ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας της ηλεκτρικής αντίστασης η οποία μειώνεται συνεχώς με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για το εύρος θερμοκρασιών που μελετήθηκε, δεν παρατηρήθηκε απότομη μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης σε κανένα από τα δείγματα που να δηλώνει κάποια μετάβαση στο V_2O_5.



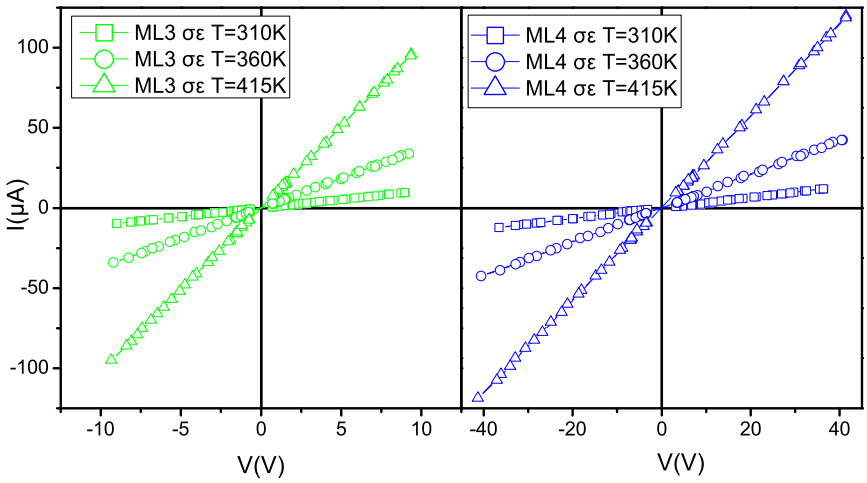
Σχήμα 3.1: α) Εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης των ML δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας. β) Διάγραμμα Arrhenius των ML δειγμάτων.

Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν στην εξίσωση 1.1. Όπως φαίνεται στο Σχ.3.1β, τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να προσομοιωθούν με ευθείες γραμμές. Δηλαδή η αγωγιμότητα μπορεί να αποδοθεί στο μηχανισμό μικρού πολαρονίου με σταθερή E_a σε όλη την περιοχή.

Δείγματα	ML1	ML2	ML3	ML4
E_a(meV)	274.8	292.9	272.9	272

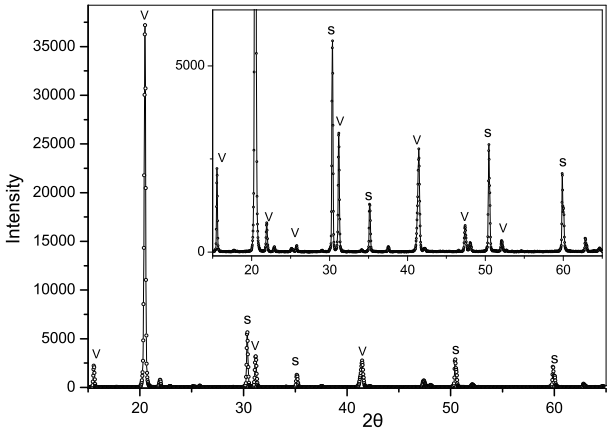
Πίνακας 3.1: Οι ενέργειες ενεργοποίησης για τα ML δείγματα.

Οι τιμές της E_a που προσδιορίσθηκαν από τις κλίσεις των ευθειών περιέχονται στον πίνακα 3.1. Για τα δείγματα ML1, ML3 και ML4 οι E_a παρουσιάζουν πολύ μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους και βρίσκονται σε καλή συμφωνία με αποτελέσματα μετρήσεων για μονοκρυσταλλικά δείγματα V_2O_5 ($E_a = 0.26$eV [45])



Σχήμα 3.2: Διαγράμματα ρεύματος-τάσης για τα δείγματα ML3 και ML4, στις θερμοκρασίες T= 310, 360, 415 K.

Στα δείγματα ML3 και ML4, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις έντασης ηλεκτρικού ρεύματος (I) – τάσης (V) με χρήση τροφοδοτικού τάσης σε θερμοκρασίες T=310, 350 και 415 K. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχ.3.2. Διαπιστώνεται εύκολα η γραμμική εξάρτηση της τάσης από την ένταση ρεύματος. Η αύξηση της κλίσης της καμπύλης I-V αιτιολογείται από τον νόμο του Ohm και τη συνεχώς μειούμενη ηλεκτρική αντίσταση αυξανόμενης της θερμοκρασίας.

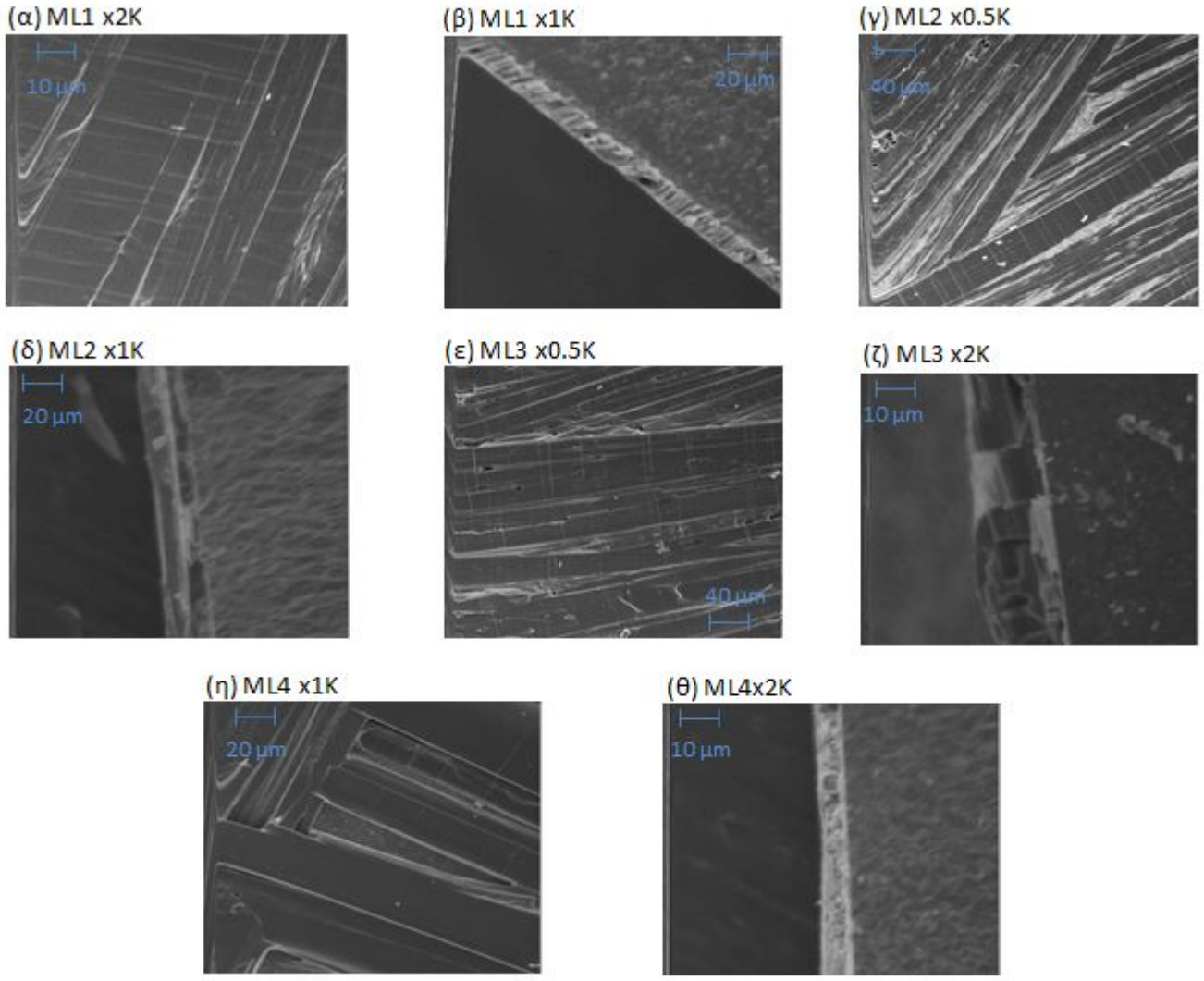


Σχήμα 3.3: Περιθλασίγραμμα για δείγμα ML.

Σε ML δείγμα που παρασκευάστηκε υπό τις ίδιες συνθήκες πραγματοποιήθηκε μέτρηση περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχ.3.3, όπου με τα γράμματα

“V”και “S”συμβολίζονται οι κορυφές που αποδίδονται στο V_2O_5 και στο υπόστρωμα του Y-ZrO_2, αντίστοιχα. Οι ισχυρότερες κύριες κορυφές για το V_2O_5 είναι στις γωνίες 2θ: 20.2^o, 21.7^o, 31.1^o και 41.4^o ενώ για το υπόστρωμα YSZ στις γωνίες 2θ: 30.3^o, 35.1^o, 50.4^o και 59.8^o.

Στο Σχ.3.4, οι φωτογραφίες α, γ, ε και η από το ΗΜΣ απεικονίζουν τις επιφάνειες των δειγμάτων τα οποία εμφανίζονται αρκετά συμπαγή με μικρές οπές στην επιφάνεια τους. Τα δείγματα είναι πολυκρυσταλλικά, φαίνονται οι κατευθύνσεις των κρυσταλλιτών, πλάτους 20-30 μm, που δημιουργούν μικρό αριθμό κρυστάλλων στην επιφάνεια του δείγματος. Στις φωτογραφίες β, δ, ζ και θ απεικονίζονται οι επιφάνειες θραύσης των δειγμάτων από τις οποίες υπολογίστηκαν τα πάχη, τα οποία αντιστοιχούν σε 5.2, 7.2, 25 και 8.9 μm για τα δείγματα ML1, ML2, ML3 και ML4.

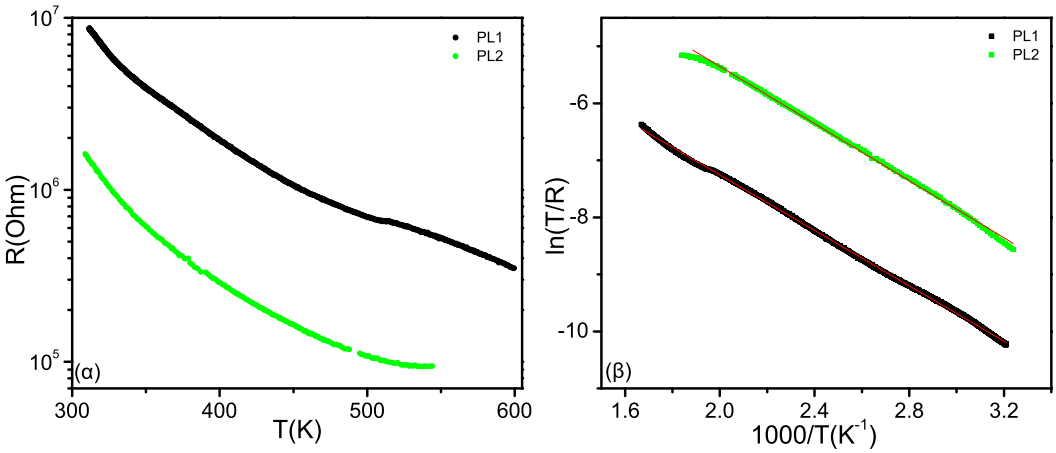


Σχήμα 3.4: Φωτογραφίες των επιφανειών και επιφανειών θραύσης ML δειγμάτων από το ΗΜΣ.

3.1.2 Δείγματα λεπτών στρωμάτων σκόνης (Powder Layers) V_2O_5

Τα δείγματα powder layers (PL) παρασκευάστηκαν με την μέθοδο που έχει προαναφερθεί στην ενότητα 2.1.2.2. Στο Σχ. 3.5 α, φαίνεται η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης από την θερμοκρασία, επιβεβαιώνεται ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας και η απουσία κάποιας μετάβασης. Η αλλαγή στην κλίση της καμπύλης του δείγματος PL1 σε T=515 K οφείλεται σε απότομη

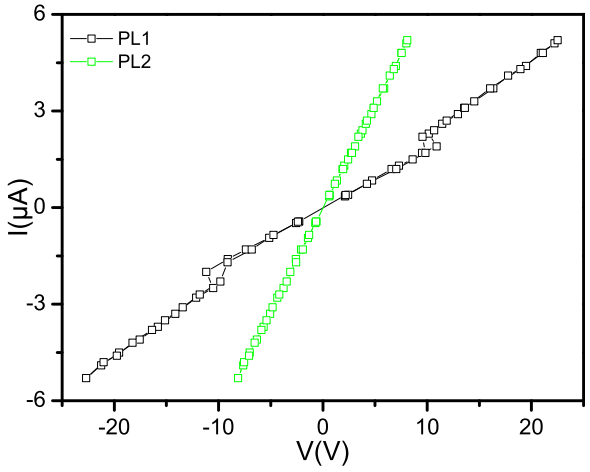
αλλαγή του ρυθμού ψύξης. Στο Σχ.3.5 β, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα υπό μορφή διαγραμμάτων Arrhenius. Τα αποτελέσματα μπορούν να προσαρμοστούν με ευθείες γραμμές, με μικρές αποκλίσεις. Επομένως η αγωγιμότητα περιγράφεται από το μοντέλο μικρού πολαρονίου. Οι ενέργειες ενεργοποίησης που προσδιορίσθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2. Οι τιμές αυτές είναι μέσα στην περιοχή τιμών της E_a που έχουν δημοσιευθεί για δείγματα V_2O_5, η οποία εκτείνεται από 0.17 εως 0.29 eV [18].



Σχήμα 3.5: α)Εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων V_2O_5, PL1 και PL2 συναρτήσει της θερμοκρασίας. β)Διάγραμμα Arrhenius για τα PL δείγματα.

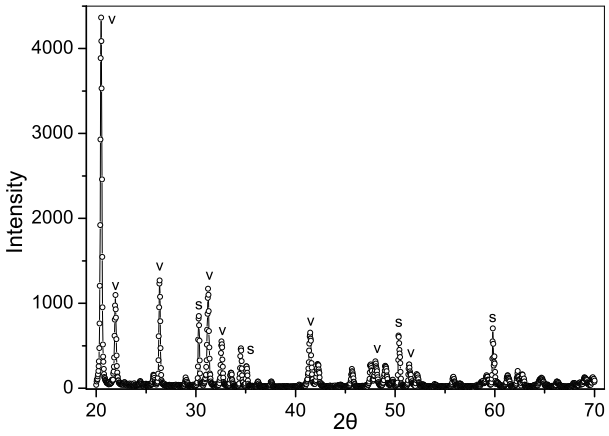
Δείγματα	PL1	PL2
E_a(meV)	209	215.3

Πίνακας 3.2: Οι ενέργειες ενεργοποίησης για τα PL δείγματα.



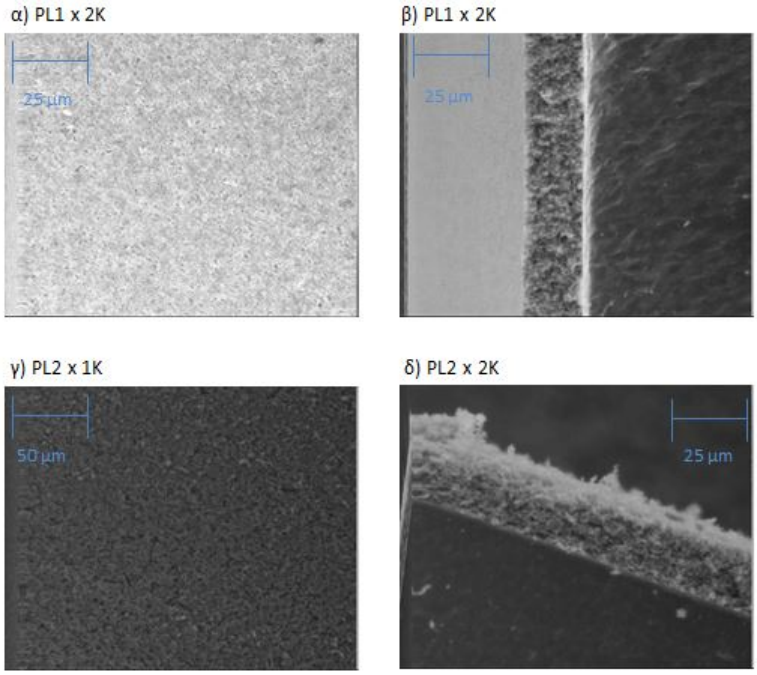
Σχήμα 3.6: Μέτρηση ρεύματος-τάσης για τα δείγματα PL1 και PL2 σε θερμοκρασία T=310 K.

Στα δείγματα PL1 και PL2 πραγματοποιήθηκε μέτρηση της καμπύλης I-V με χρήση τροφοδοτικού τάσης σε θερμοκρασία T=310 K. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχ.3.6. Και τα δύο δείγματα χαρακτηρίζονται από γραμμική εξάρτηση ρεύματος-τάσης. Για το δείγμα PL1 η γραμμική εξάρτηση παρουσιάζει ασυνέχεια για τιμή τάσης V=± 12 V συνοδευόμενη από απότομη αύξηση στην κλίση της καμπύλης I-V η οποία συνεχίζει να είναι γραμμική για υψηλότερες τιμές (|V|>12 V). Πρέπει να σημειωθεί ότι η ασυνέχεια της I-V φαίνεται να είναι αντιστρεπτή.



Σχήμα 3.7: Περιθλασίγραμμα ακτίνων Χ για δείγμα PL. Με τα γράμματα "V" και "S" συμβολίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στο V_2O_5 και στο υπόστρωμα Y-ZrO_2, αντίστοιχα.

Σε δείγματα PL που παρασκευάστηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Ένα αντιπροσωπευτικό περιθλασίγραμμα φαίνεται στο Σχ.3.7. Παρατηρείται η ύπαρξη περισσότερων κορυφών σε σύγκριση με τα δείγματα ML που μπορούν να αποδοθούν στο V_2O_5 και αυτό οφείλεται στον τυχαίο προσανατολισμό των κρυσταλλιτών.

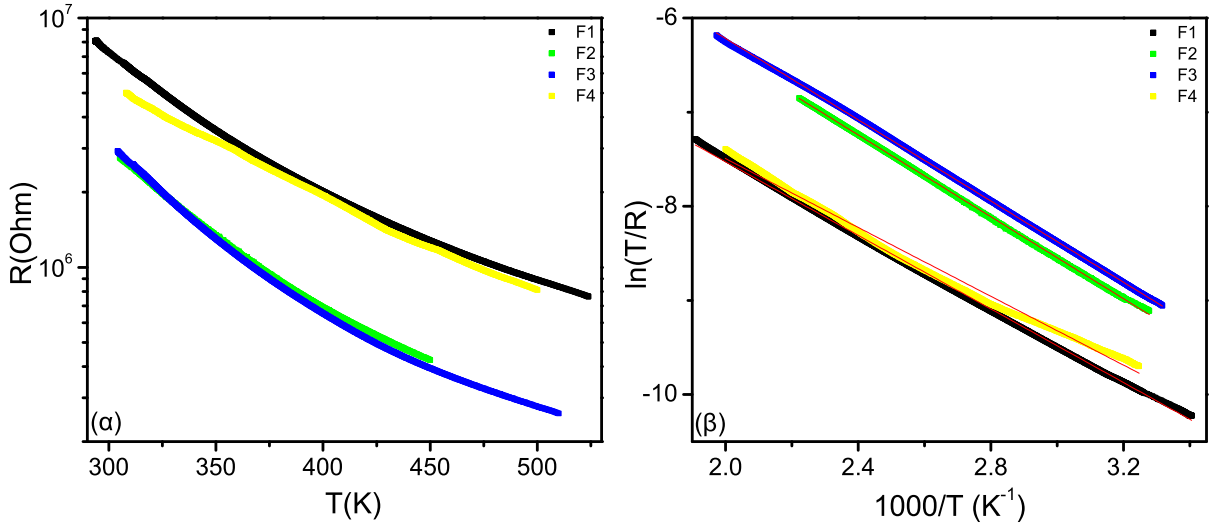


Σχήμα 3.8: Φωτογραφίες των PL δειγμάτων στο ΗΜΣ.

Στο Σχ.3.8, απεικονίζονται αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες της επιφάνειας (α, γ) και της επιφάνειας θραύσης (β, δ) των PL δειγμάτων. Τα δείγματα PL σύμφωνα με το Σχ.3.8(β,δ), έχουν πάχος περίπου 20 μm και φαίνεται να είναι αρκετά πορώδη. Εμφανίζουν ομοιόμορφα κατανεμημένους πόρους τόσο στην επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό τους.

3.1.3 Δείγματα λεπτών υμενίων (Films) V_2O_5 που παρασκευάστηκαν με εναπόθεση ατμών (physical vapor deposition, PVD)

Τα δείγματα αυτής της κατηγορίας παρασκευάστηκαν με την μέθοδο PVD (ενότητα 2.1.1) και θερμάνθηκαν σε T=500 ^{o}C για t=15 λεπτά. Οι τιμές της ηλεκτρικής αντίστασης είναι αρκετά υψηλές, R>1 MΩ σε T=300 K. Από το Σχ.3.9α, που φαίνεται η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης από την θερμοκρασία, είναι εμφανές ότι τα δείγματα παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών.



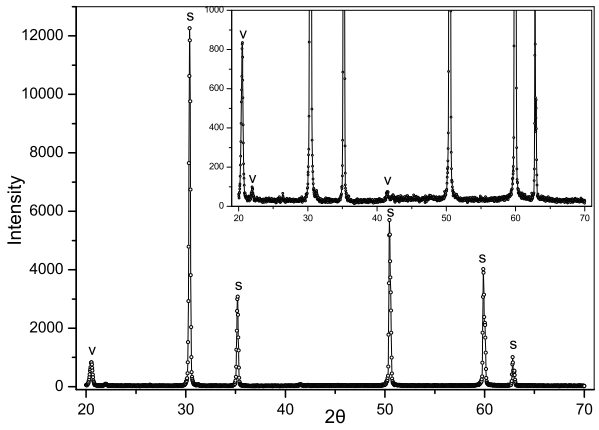
Σχήμα 3.9: α)Εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης λεπτών υμενίων V_2O_5 από τη θερμοκρασία. β)Διάγραμμα Arrhenius.

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τη σχέση 1.1 παρουσιάζεται στο Σχ.3.9β. Φαίνεται ότι τα πειραματικά δεδομένα ακολουθούν με πολύ καλή προσέγγιση τη σχέση Arrhenius. Οι τιμές της E_a που προσδιορίστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3 και βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με αντίστοιχες τιμές από την βιβλιογραφία (E_a = 170 meV [19]).

Δείγματα	F1	F2	F3	F4
E_a(meV)	168.1	187.1	185.7	157.3

Πίνακας 3.3: Οι ενέργειες ενεργοποίησης των Films.

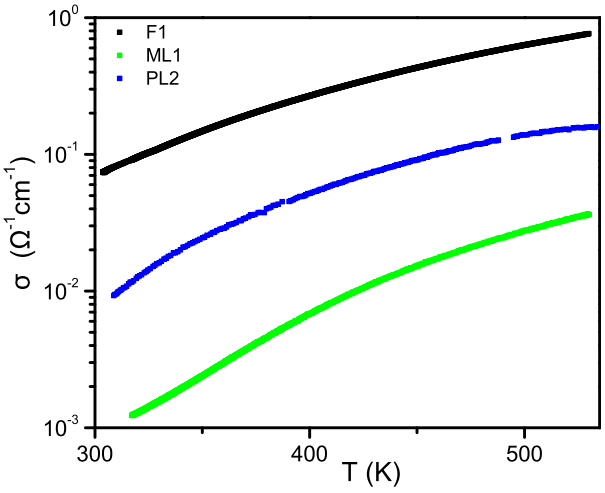
Στο Σχ.3.10, απεικονίζεται περιθλασίγραμμα που πραγματοποιήθηκε σε Film που παρασκευάστηκε υπό τις ίδιες συνθήκες. Όπως είναι αναμενόμενο παρουσιάζονται κορυφές με υψηλή ένταση που μπορούν να αποδοθούν στο υπόστρωμα. Λόγω του μικρού πάχους (≈100 nm) των υμενίων V_2O_5 οι κορυφές που οφείλονται σε αυτό είναι χαμηλές αλλά επιβεβαιώνουν ότι το δείγμα είναι κρυσταλλικό.



Σχήμα 3.10: Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ για δείγμα Film.

3.1.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων για δείγματα V_2O_5

Σε όλα τα δείγματα ανεξάρτητα από τον τρόπο παρασκευής τους παρατηρήθηκε ημιαγώγιμη συμπεριφορά σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών T=300-550 K. Ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας του V_2O_5, σύμφωνα με την ενότητα 1.5.1, οφείλεται στην μεταπήδηση ηλεκτρονίων μεταξύ των ιόντων V^{+4} και V^{+5} [46, 18] και σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα περιγράφεται σε πολύ καλή προσέγγιση από την σχέση Arrhenius 1.1. Σε κανένα από τα δείγματα δεν παρατηρήθηκε ασυνέχεια ή αναντιστρεπτότητα, σε αντίθεση με πρόσφατες δημοσιεύσεις που αναφέρονται στην ύπαρξη μετάβασης μετάλλου μονωτή σε δείγματα V_2O_5 σε T=530 K [26, 14].



Σχήμα 3.11: Ηλεκτρική αγωγιμότητα σ ($\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$) για τα δείγματα ML1, PL2 και F1 συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Για τα δείγματα ML1, PL2 και F1 προσδιορίσθηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ=1/ρ) χρησιμοποιώντας την σχέση:

$$R = \rho \frac{l}{wd}, \tag{3.1}$$

όπου ρ η ειδική αντίσταση, l η απόσταση των επαφών τάσης, w το πλάτος και d το πάχος του δείγματος που προσδιορίσθηκε από τις φωτογραφίες της επιφάνειας θραύσης στο ΗΜΣ. Στο Σχ.3.11 παρουσιάζεται η αγωγιμότητα των ML1, PL2 και F1 στην περιοχή T=300-350 K. Τα πειραματικά αποτελέσματα για το δείγμα F1 βρίσκονται σε καλή συμφωνία με αποτελέσματα από δείγματα, που παρασκευάστηκαν με εναπόθεση από gel V_2O_5 με αγωγιμότητα

($\sigma = 0.1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ σε T=300 K [19]). Για τα δείγματα PL2 και ML1 η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε T=300 K είναι σημαντικά χαμηλότερη, κατά 1 και 2 τάξεις μεγέθους, αντίστοιχα. Αυτό οφείλεται στο πάχος των ορίων κρυσταλλιτών. Όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες του ΗΜΣ στα δείγματα ML οι κρυσταλλίτες είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτεροι σε σύγκριση με τα δείγματα Film ή PL. Επομένως, τα όρια των κρυσταλλιτών θα έχουν μεγαλύτερο πάχος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα παγιδεύονται στο εσωτερικό των κρυσταλλιτών φορείς και να αυξάνεται η ηλεκτρική αντίσταση των ML δειγμάτων. Ένας άλλος λόγος της χαμηλής αγωγιμότητας των δειγμάτων ML οφείλεται στην διεύθυνση του ρεύματος που διαπερνά το δείγμα σε σχέση με την κατεύθυνση των κρυστάλλων. Μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης στις 3 κατευθύνσεις ενός μονοκρυσταλλικού δείγματος V_2O_5 έδειξαν ότι η τιμή της ειδικής αντίστασης μεταβάλλεται με την κρυσταλλογραφική κατεύθυνση με αναλογία σ_a:σ_b:σ_c=1:3.7:31 [17].

Από τους πίνακες 3.1-3.3, φαίνεται ότι τα δείγματα παρουσιάζουν διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης ανάλογα με το τρόπο παρασκευής τους. Τα δείγματα ML παρουσιάζουν την υψηλότερη $E_a(\simeq 0.27\text{eV})$ που βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τιμές για μονοκρυσταλλικά δείγματα που παρουσίασαν $E_a = 0.26$ eV [17]. Στα δείγματα Films παρατηρήθηκε η χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης, E_a = 0.16 - 0.19 eV. Και οι τιμές αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με τιμές για δείγματα που παρασκευάστηκαν με εναπόθεση από gel V_2O_5 ($E_a = 0.17$ eV) [19].

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ για τα δείγματα ML (Σχ.3.3) και PL (Σχ.3.7) φαίνεται ότι στα δείγματα PL εμφανίζονται περισσότερες κορυφές που μπορούν να αποδοθούν στο V_2O_5 αλλά με μικρότερη ένταση. Αυτό οφείλεται στον τυχαίο προσανατολισμό των κρυσταλλιτών μέσα στο δείγμα σε αντίθεση με τα δείγματα ML όπου οι κρυσταλλίτες ευθυγραμμίζονται προς συγκεκριμένες κατευθύνσεις.

3.2 Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων δείγμάτων VO_2

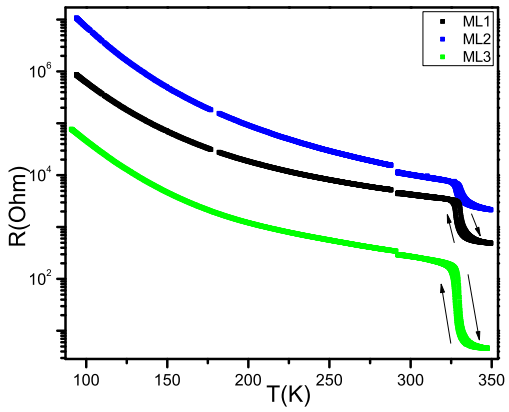
Μελετήθηκαν λεπτά συμπαγή στρώματα molten layers (ML) και πυροσυσσωματομένα στρώματα σκόνης powder layers (PL) (τρόπος παρασκευής ενότητα 2.1.2.1), που είχαν υποστεί θερμική επεξεργασία στην περιοχή θερμοκρασιών T=480-630 °C για χρονικό διάστημα από 1-12 ώρες, σε συνθήκες κενού P= 2-8x10^{-2} mbar. Στόχος της επεξεργασίας αυτής είναι η απομάκρυνση του O_2 δηλαδή η μετατροπή του V_2O_5 σε VO_2. Δημιουργήθηκαν στα δείγματα επαφές τάσης-ρεύματος και πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας καθώς και μετρήσεις έντασης ρεύματος (I) - τάσης (V). Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ και τα δείγματα φωτογραφήθηκαν από το ΗΜΣ. Στις επόμενες ενότητες παρουσιάζονται οι συνθήκες αναγωγής για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν μαζί με την περιγραφή και ανάλυση των πειραματικών τους αποτελεσμάτων.

3.2.1 Ηλεκτρική αντίσταση molten layers VO_2 στην περιοχή T=80-350 K

3.2.1.1 Δείγματα ML1, ML2 και ML3

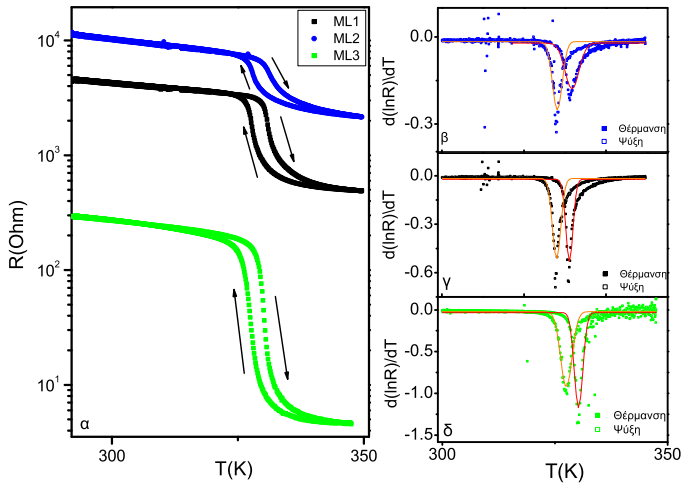
Τα δείγματα ML1-3 θερμάνθηκαν για t=12 h σε T=480-490 °C σε συνθήκες κενού P=2x10^{-2} mbar. Οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης πραγματοποιήθηκαν με ένταση ρεύματος I=100 μA για τα δείγματα ML1 και ML2 και I=10 μA για το δείγμα ML3. Στο Σχ.3.12, παρουσιάζεται η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης από τη θερμοκρασία. Σε T=330-331 K, κατά την διαδικασία της θέρμανσης, παρουσιάζεται απότομη μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων. Ο λόγος R_H/R_L, (με R_H και R_L την τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης σε T= 310 και 350 K, αντίστοιχα) για τα δείγματα ML1,2 και 3 είναι 8.03, 4.25 και 51.87, αντίστοιχα. Αυτή η μεταβολή μπορεί να αποδοθεί στην μετάβαση μετάλλου-μονωτή (MIT) που παρατηρείται στο

VO_2. Για $T<T_{MIT}$ φαίνεται ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων η οποία σε $T\backsimeq 80$ K γίνεται μεγαλύτερη από $\sim 10^{-5}$ Ohm. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από την θερμοκρασία μετάβασης παρατηρείται μείωση στην κλίση της καμπύλης R=f(T), που τείνει στην μεταλλική συμπεριφορά.



Σχήμα 3.12: Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων VO_2 ML1, ML2 και ML3 με την θερμοκρασία.

Στο Σχ.3.13 α, παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η καμπύλη R=f(T) για το εύρος θερμοκρασιών T=300-350 K. Από το Σχ.3.13 α, φαίνεται ευκρινέστερα ότι η MIT των δειγμάτων συνοδεύεται από βρόγχο υστέρησης, κάτι αναμενόμενο για μετάβαση πρώτης τάξης. Έτσι η μετάβαση πραγματοποιείται σε υψηλότερη θερμοκρασία (T_{MIT_θ}) κατά την θέρμανση σε σύγκριση με τη ψύξη (T_{MIT_ψ}). Για να επιτευχθεί μεγαλύτερη ακρίβεια στον προσδιορισμό της T_{MIT} καθώς και του πλάτους(W_θ, W_ψ) της μετάβασης παρουσιάζεται στα Σχ.3.13 β-δ, η παράγωγος του λογαρίθμου της ηλεκτρικής αντίστασης ($\frac{d[\ln R(T)]}{dT}$) συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα πειραματικά δεδομένα του Σχ.3.13 α. Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται με γκαουσιανή καμπύλη που φαίνεται με κόκκινο χρώμα για την διαδικασία της θέρμανσης και με πορτοκαλί για την διαδικασία της ψύξης. Το μέγιστο και το πλάτος της γκαουσιανής κορυφής αντιστοιχούν στην T_{MIT} και στο πλάτος της MIT, αντίστοιχα.

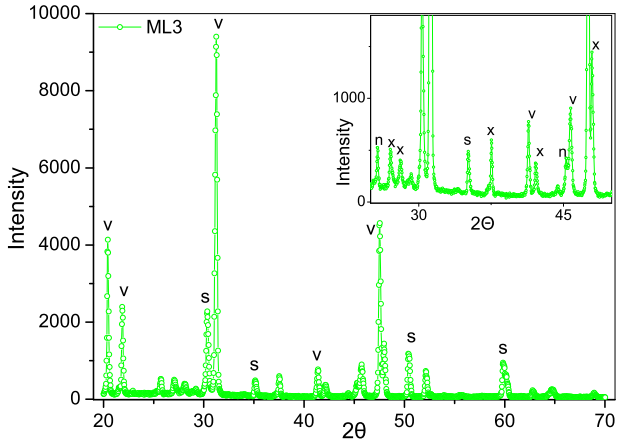


Σχήμα 3.13: (α) Η ηλεκτρική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα ML1, ML2 και ML3 στην περιοχή θερμοκρασιών T=300-350 K. (β,γ,δ) Η παράγωγος του lnR(T) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα ML1, ML2 και ML3, αντίστοιχα.

Στον πίνακα 3.4, παρουσιάζονται η μείωση (R_H/R_L) της ηλεκτρικής αντίστασης κατά την MIT, οι T_{MIT} για την διαδικασία της θέρμανσης (T_{MIT_θ}) και της ψύξης (T_{MIT_ψ}) καθώς και το πλάτος μετάβασης την θέρμανση (W_θ) και τη ψύξη (W_ψ). Τα δείγματα ML1, ML2 παρουσιάζουν μείωση της ηλεκτρικής τους αντίστασης, μικρότερη από 1 τάξη μεγέθους ενώ το δείγμα ML3 σχεδόν 2 τάξεις μεγέθους που πραγματοποιείται σε διάστημα 2-3 K. Ο ρυθμός θέρμανσης και ψύξης κοντά στην T_{MIT} είναι 0,39 και 0,36 K/min, αντίστοιχα. Ο βρόχος υστέρησης για τα δείγματα ML1, ML2 και ML3 είναι 3.2, 3.6 και 2.7 K, αντίστοιχα.

Δείγμα	ML1	ML2	ML3
R_H/R_L	8.03	4.25	51.87
T_{MIT_θ}(K)	331.1	331.7	330.2
T_{MIT_ψ}(K)	327.9	328.1	327.5
W_θ(K)	2	4	2.2
W_ψ(K)	2.4	2.8	3
E_a(meV)	64.13	71.6	66.1

Πίνακας 3.4: Παρουσιάζονται η $\frac{R_H}{R_L}$ κατά την MIT, οι θερμοκρασίες T_{MIT_θ} και T_{MIT_ψ}, το εύρος (W_θ) και (W_ψ) καθώς και η E_a.



Σχήμα 3.14: Περιθλασίγραμμα ακτίνων X για τα δείγματα ML3.

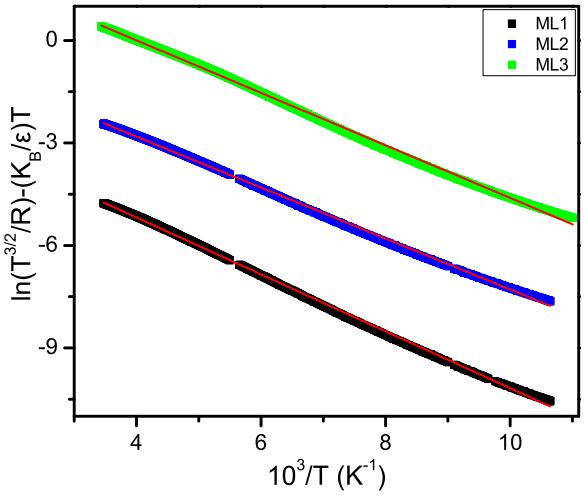
Στα δείγματα ML1 και ML3 πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X σε T≃300 K με στόχο τη διερεύνηση της φασικής σύστασης των δειγμάτων. Στο Σχ.3.14, φαίνεται το περιθλασίγραμμα για το δείγμα ML3 που θεωρείται αντιπροσωπευτικό. Πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση των φάσεων με τη βοήθεια πρότυπων περιθλασιγραμμάτων από τη βάση δεδομένων του περιθλασίμετρου με τα ακόλουθα αποτελέσματα

α) Οι κορυφές "s"μπορούν να αποδοθούν στο υπόστρωμα (Y-ZrO_2) (JCPDS: 01-089-9069)

β) Οι κορυφές "v", στις γωνίες 2θ: 20.4, 21.9, 31, 41.4, 45.7 οφείλονται στην ένωση V_2O_5 (JCPDS: 00-001-0359). Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι οι εντάσεις των ανακλάσεων στις γωνίες 20.4 και 31 φαίνονται αντεστραμμένες, πιθανό λόγω προτιμητέου προσανατολισμού κατά την κρυστάλλωση του V_2O_5

γ) Οι κορυφές "x"στις γωνίες 2θ: 26.9, 28.1, 37.5, 42.1, 47.9 που διακρίνονται ευκρινέστερα στο ένθετο οφείλονται στην μονοκλινή αλλοτροπική μορφή M1 του VO_2 (JCPDS: 00-019-1398)

δ) Οι κορυφές "n"στις γωνίες 2θ: 25.7, 45.3, μπορούν να αποδοθούν στην ένωση V_6O_{13} (JCPDS: 00-019-1399)



Σχήμα 3.15: Η καμπύλη $ln(\frac{T^{3/2}}{R}) - \frac{K_B}{\varepsilon}T$ *συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τα δείγματα ML1, ML2 και ML3*

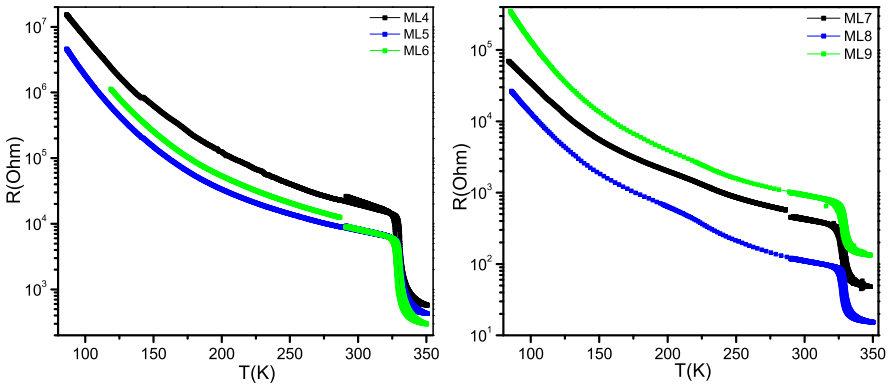
.

Με βάση τα αποτελέσματα αυτά συμπεραίνεται ότι το υπό μελέτη δείγμα δεν έχει αναχθεί σε όλο του τον όγκο. Αποτελείται από στρώματα με διάταξη $VO_2/V_6O_{13}/ V_2O_5$ από την επιφάνεια προς το υπόστρωμα. Ωστόσο η MIT σε T≃330 K μπορεί με βεβαιότητα να αποδοθεί στο στρώμα του VO_2.

Στο Σχ.3.15 απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα σε διάγραμμα $\ln(\frac{T^{3/2}}{R}) - \frac{K_B}{\varepsilon}$ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τα δείγματα ML1, ML2 και ML3. Τα αποτελέσματα μπορούν να προσαρμοστούν με ευθείες γραμμές. Στον πίνακα 3.4 φαίνονται οι τιμές της E_a για τα δείγματα, οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχες τιμές για δείγματα μονοκρυστάλλων VO_2 (E_a=66.5 meV [20]).

3.2.1.2 Δείγματα ML4-6 και ML7-9

Τα δειγμάτων ML4-6 θερμάνθηκαν για t=5 h σε T=530°C και τα δείγματα ML7-9 που θερμάνθηκαν για t=2 h σε T=530-540°C, σε συνθήκες κενού P=2x10^{-2} mbar. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ένταση ρεύματος I=10 μA για τα δείγματα ML4, ML5, ML7, ML9 και I=100 μA για τα δείγματα ML6 και ML8. Στο Σχ.3.16 απεικονίζονται οι μετρήσεις της ηλεκτρι- κής



Σχήμα 3.16: Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων ML4-9 από την θερμοκρασία.

αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Είναι εμφανές ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν

Δείγματα	ML4	ML5	ML6	ML7	ML8	ML9
R_H/R_L	33.5	17.6	25	8.2	7.3	7
T_{MIT_θ}(K)	331	331.5	331.5	329.8	330	330.1
T_{MIT_ψ}(K)	327.6	328	328	326.7	326.9	327.1
W_θ(K)	2.3	3.1	3.4	3.6	3.2	4.2
W_ψ(K)	2.6	3	3.1	4.6	3.8	5.6
E_a(meV)	61	71.1	86.3	35.2	40.9	61

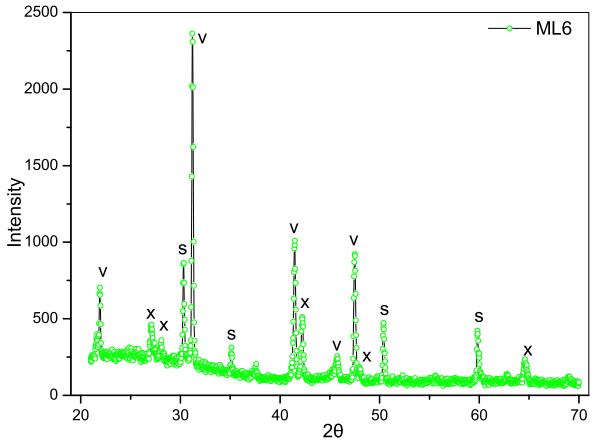
Πίνακας 3.5: Παρουσιάζονται η $\frac{R_H}{R_L}$ κατά την MIT, οι θερμοκρασίες T_{MIT_θ} και T_{MIT_ψ}, το εύρος (W_θ) και (W_ψ) καθώς και η E_a.

ημιαγώγιμη συμπεριφορά σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας μετάβασης τους.

Στον πίνακα 3.5 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της MIT των δειγμάτων. Τα δείγματα ML4-6 παρουσιάζουν 4-5 φορές μεγαλύτερη μείωση στην ηλεκτρική τους αντίσταση σε σχέση με τα δείγματα ML7-9. Σημαντικό ρόλο σε αυτή τη διαφορά έχει ο χρόνος αναγωγής αφού τα δείγματα ML4-6, έχουν αναχθεί 3 ώρες περισσότερες από τα αντίστοιχα ML7-9. Αποτέλεσμα αυτού είναι να έχει πραγματοποιηθεί καλύτερη και πιο ομοιόμορφη αναγωγή που οδήγησε σε μεγαλύτερο ποσοστό VO_2 στα δείγματα. Ο βρόγχος υστέρησης είναι εμφανές και έχει πλάτος 3.5 K στα δείγματα ML4-6 ενώ στα δείγματα ML7-9 παρουσιάζεται μικρότερος με πλάτος 3.1 K. Οι θερμοκρασίες μετάβασης τόσο κατά την διαδικασία της θέρμανσης όσο και κατά την ψύξη παρουσιάζονται 1-1.5 K χαμηλότερες στα δείγματα ML7-9.

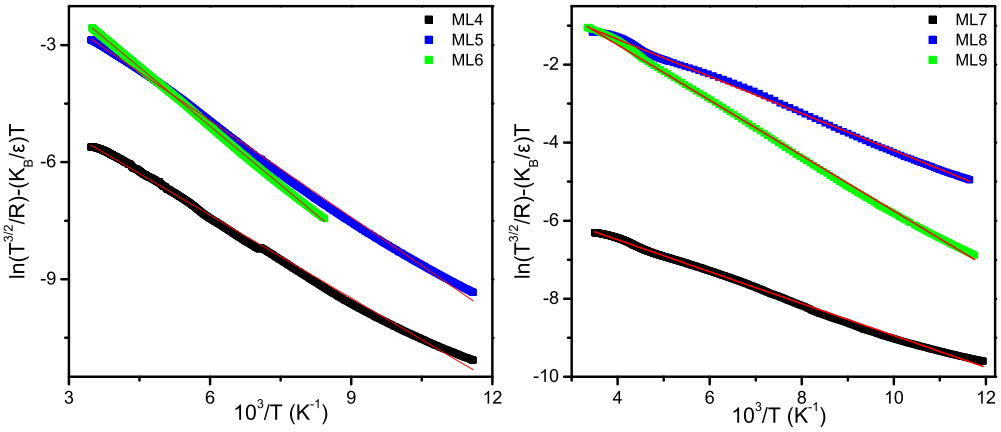
Στο Σχ.3.17 απεικονίζεται περιθλασίγραμμα ακτίνων X που πραγματοποιήθηκε στο δείγμα ML6 σε T=300 K. Παρατηρούνται κορυφές ισχυρής έντασης που οφείλονται στο V_2O_5. Οι κορυφές που συμβολίζονται με "x", δείχνουν ότι σημαντικό ποσοστό του δείγματος μετατράπηκε κατά την αναγωγή σε VO_2.

Για τον υπολογισμό της E_a των δειγμάτων, έγινε προσαρμογή στην εξίσωση 1.4, των πειραματικών δεδομένων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχ.3.18 και μπορούν να προσομοιωθούν με ευθείες γραμμές για τα δείγματα ML4-6, με μικρές αποκλίσεις. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο στα δείγματα ML7 και ML8, όπου οι αποκλίσεις είναι μεγαλύτερες κυρίως στις υψηλές θερμοκρασίες. Στον πίνακα 3.5 φαίνονται οι τιμές της E_a, και είναι συγκρίσιμες με την βιβλιογραφία [21] με εξαίρεση τις τιμές για τα δείγματα ML7 και ML8 οι τιμές είναι πολύ χαμηλές.



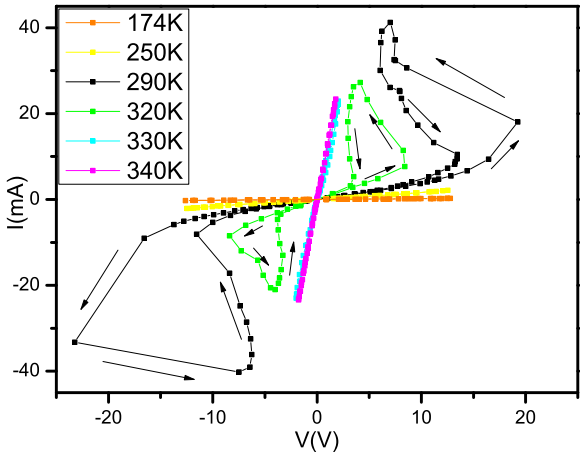
Σχήμα 3.17: Περιθλασιόγραμμα ακτίνων X στο δείγμα ML6.

Στο Σχ.3.19, απεικονίζονται οι μετρήσεις I-V που πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα ML6 στις θερμοκρασίες T=174, 250, 290, 320, 330 και 340 K. Για τις μετρήσεις σε θερμοκρασίες



Σχήμα 3.18: Η καμπύλη $ln(\frac{T^{3/2}}{R}) - \frac{K_B}{\varepsilon}T$ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τα δείγματα ML4, ML5 και ML6.

T=174 και 250 K όπου το δείγμα βρίσκεται σε χαμηλές θερμοκρασίες μακριά από την T_{MIT} παρατηρείται γραμμική σχέση της έντασης ρεύματος με την τάση που αποκλίνει όσο το ρεύμα αυξάνεται. Στις θερμοκρασίες T=290 και 320 K παρατηρήθηκε ιδιόμορφη εξάρτηση της έντασης του ρεύματος από την τάση. Για την θερμοκρασία T=290 K, διακρίνεται σχεδόν γραμμική σχέση περίπου μέχρι να αναπτυχθεί στα άκρα του δείγματος τάση V=19 V. Εκεί αρχίζει να φαίνεται απότομη αύξηση του ρεύματος που συνοδεύεται με σημαντική μείωση της τάσης και συνεχίζεται η αύξηση του ρεύματος με σταθερή τάση. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στο φαινόμενο Joule, το οποίο προκαλεί θέρμανση του δείγματος. Η αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος το οδηγεί στη MIT. Η απότομη μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης κατά την MIT αντισταθμίζεται από απότομη αύξηση του ρεύματος που διαρρέει το δείγμα το οποίο τελικά οδηγείται στη μεταλλική κατάσταση.



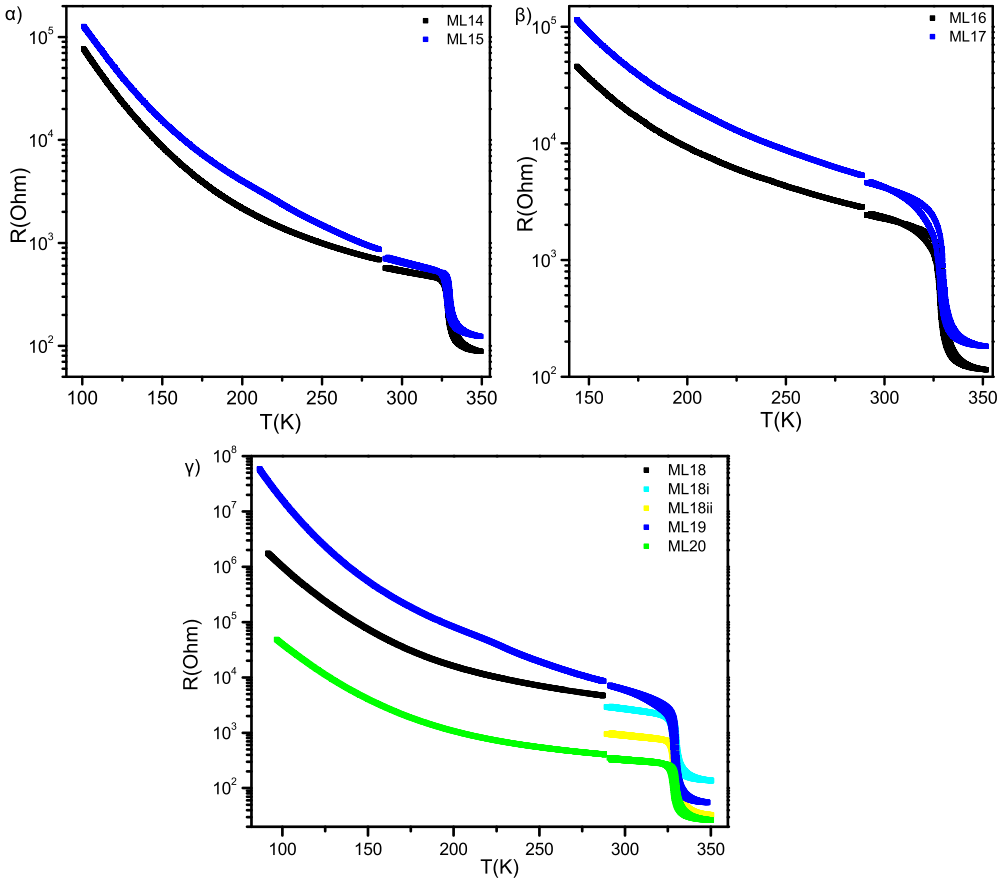
Σχήμα 3.19: Οι χαρακτηριστικές καμπύλες (I-V) για το ML6 στις θερμοκρασίες T=174, 250, 290, 320, 330 και 340K.

Με τη μείωση της τάσης στο τροφοδοτικό, διακρίνεται ισχυρή μείωση της έντασης του ρεύματος, ενώ παράλληλα η τάση στα άκρα του δείγματος παρουσιάζει μέτρια αύξηση μέχρι V=13 V. Σε αυτή την τάση το δείγμα επιστρέφει στην ημιαγώγιμη κατάσταση.
Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε δύο φορές με θετική και αρνητική φορά του ρεύματος και παρατηρήθηκαν παρόμοια αποτελέσματα όπως φαίνεται και στο Σχ.3.19. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στις μετρήσεις (I-V) σε T=320 K, με την διαφορά ότι η μετάβαση από την ημια-

γώγιμη στην μεταλλική κατάσταση του δείγματος πραγματοποιήθηκε αυξανόμενης της τάσης σε V=8.4 V ενώ κατά την μείωση σε V= 3.5 V. Οι μετρήσεις σε T=330 και 340 K, υποδηλώνουν ότι το δείγμα βρίσκεται ήδη στην μεταλλική κατάσταση σε συμφωνία με τις μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης, παρατηρήθηκε γραμμική εξάρτηση του ρεύματος από την τάση.

3.2.1.3 Δείγματα ML14-15, ML16-17 και ML18-20

Τα δείγματα ML14-15 θερμάνθηκαν για t=4.5 h σε T=535-540°C, τα ML16-17 θερμάνθηκαν για t=4 h σε T=545-550°C και τα ML18-20 θερμάνθηκαν για t=4.5 h σε T = 560°C σε συνθήκες κενού P=2x10^{-2} mbar. Όλες οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης πραγματοποιήθηκαν με ένταση ρεύματος I=10 μA και όλα τα δείγματα αναπτύχθηκαν σε υπόστρωμα Y-ZrO_2. Όπως φαίνεται από τις συνθήκες θερμικής επεξεργασίας τα δείγματα θερμάνθηκαν περίπου για το ίδιο χρονικό διάστημα αλλά σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Στο Σχ.3.20, φαίνεται τα αποτελέσματα των μετρήσεων στην περιοχή T=80-350 K και γίνεται εύκολα αντιληπτός ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας της ηλεκτρικής αντίστασης σε T<T_{MIT}.



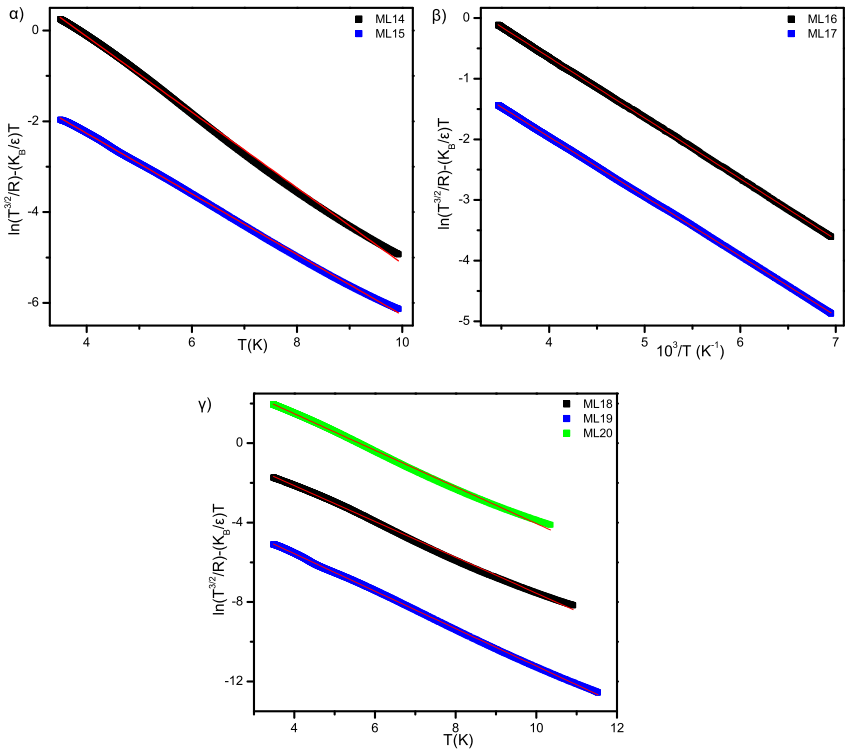
Σχήμα 3.20: Ηλεκτρική αντίσταση δειγμάτων ML συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στον πίνακα 3.6, παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της MIT των δειγμάτων. Φαίνεται ότι τα δείγματα που θερμάνθηκαν σε υψηλότερη θερμοκρασία παρουσίασαν μεγαλύτερη μείωση της ηλεκτρικής τους αντίστασης κατά την μετάβαση, με την μέγιστη μεταβολή να εμφανίζεται για το δείγμα ML19. Οι θερμοκρασίες μετάβασης και το πλάτος του βρόχου υστέρησης δεν φαίνεται να επηρεάζονται από την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την αναγωγή, αφού δεν παρατηρείται κάποια συστηματική μεταβολή. Στα δείγματα ML18-20, η μετάβαση είναι πιο απότομη καθώς τα πλάτη μετάβασης κατά τη ψύξη φαίνεται να μειώνονται με την αύ-

Δείγματα	ML14	ML15	ML16	ML17	ML18i	ML18ii	ML19	ML20
R_H/R_L	6.1	4.9	17.5	18.8	18.1	26	79.9	11.8
T_{MIT_θ}(K)	330.7	330.5	330.3	330.1	330.3	330.4	330.1	330.3
T_{MIT_ψ}(K)	328.3	327.7	328	327.8	327.9	328.1	328	327.8
W_θ(K)	3	2.8	3.2	2.9	2.1	2	1.7	2.6
W_ψ(K)	3.2	3.2	3.3	3.4	2.4	2.2	2.2	2.9
E_a(meV)	71.7	57.4	86	84.5	77.6	77.6	81.1	79.2

Πίνακας 3.6: Παρουσιάζονται η $\frac{R_H}{R_L}$ κατά την MIT, οι θερμοκρασίες T_{MIT_θ} και T_{MIT_ψ}, το εύρος (W_θ) και (W_ψ) καθώς και η E_a.

ξηση της θερμοκρασίας αναγωγής. Στο δείγμα ML18 τοποθετήθηκε μια επιπλέον επαφή τάσης στο κέντρο του, για αυτό παρουσιάζονται 2 μετρήσεις (18i, 18ii) στην περιοχή θερμοκρασιών T=300-350 K, που αντιπροσωπεύουν τα δυο του μέρη. Αυτός είναι ο λόγος που εμφανίζεται η μεγάλη διαφορά στις τιμές της ηλεκτρικής αντίστασης σε θερμοκρασία δωματίου. Από τα αποτελέσματα της μέτρησης συμπεραίνεται ότι στρώματα του VO_2 στο δείγμα ML18 δεν είναι ομοιογενές σε όλο το μήκος του αφού παρουσιάζεται διαφορετικός ο λόγος R_H/R_L, στα δυο του μέρη.

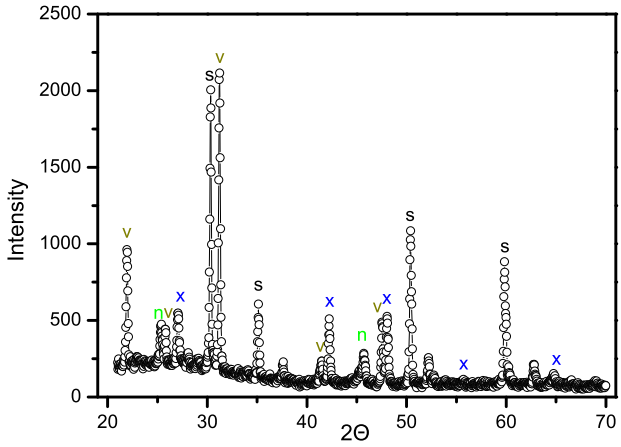


Σχήμα 3.21: Ηλεκτρική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας.

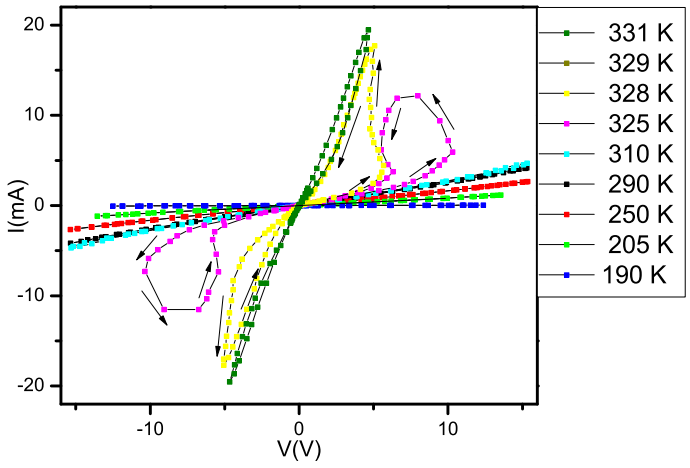
Έγινε προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση 1.4 και υπολογίστηκε η E_a των δειγμάτων που περιλαμβάνεται στον πίνακα 3.6. Η προσαρμογή παρουσιάζεται στο Σχ.3.21. Τα αποτελέσματα μπορούν να προσομοιωθούν με ευθείες για όλα τα δείγματα, επομένως η αγωγιμότητα περιγράφεται από το μοντέλο που περιγράφηκε στην ενότητα 1.5.2. Τα δείγματα ML14-15 που έδειξαν την μικρότερη μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης κατά την μετάβαση παρουσίασαν και μικρότερη E_a. Τα δείγματα ML16-17 παρουσίασαν τις μεγαλύτερες τιμές της E_a ≈85 meV. Στα δείγματα ML 18-20 που παρατηρήθηκε μεγαλύτερη μεταβολή της

ηλεκτρικής αντίστασης κατά την MIT, οι E_a προσεγγίζουν την τιμή της βιβλιογραφίας.

Στο Σχ.3.22 φαίνεται το περιθλασίγραμμα ακτίνων X για το δείγμα ML14. Εκτός από τις κορυφές που αποδίδονται στο υπόστρωμα (Y-ZrO_2) και συμβολίζονται με "s"διακρίνονται ισχυρές κορυφές που οφείλονται στο V_2O_5 ("v") που δείχνουν ότι κατά την διαδικασία της αναγωγής ένα μέρος του δείγματος δεν ανάχθηκε. Επιπλέον, η παρουσία του V_6O_{13} ("n") όπου παρατηρήθηκε μερικώς αναγωγή. Οι κορυφές του VO_2 που συμβολίζονται με "x", δείχνουν ότι μεγάλο ποσοστό του δείγματος μετατράπηκε στο επιθυμητό οξείδιο στο οποίο οφείλεται η μετάβαση MIT. Συμπεραίνεται, ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του δείγματος δεν ήταν το VO_2 έτσι δικαιολογείται η μικρή μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης κατά την μετάβαση.



Σχήμα 3.22: Περιθλασίγραμμα ακτίνων X για το δείγμα ML 14. Με "s", "x", "v" και "n" συμβολίζονται οι κορυφές λόγω υποστρώματος, VO_2, V_2O_5 *και* V_6O_{13}, *αντίστοιχα.*



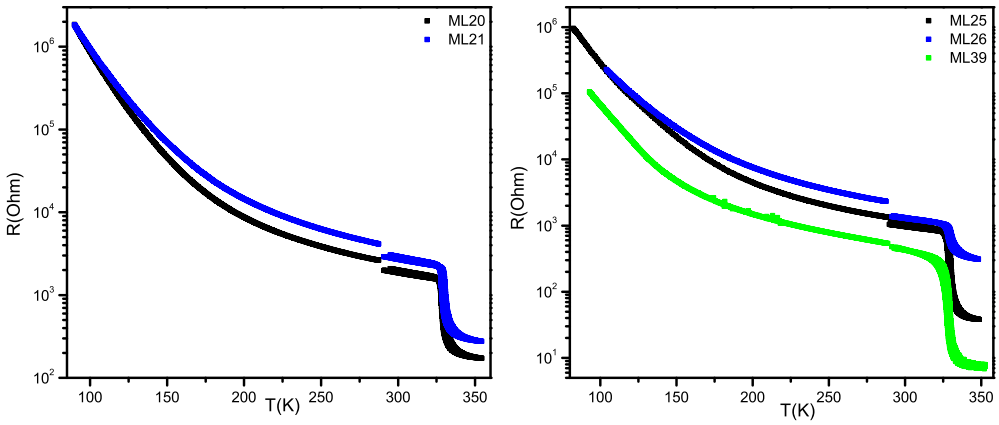
Σχήμα 3.23: Οι χαρακτηριστικές καμπύλες (I-V) για το δείγμα ML18 στις θερμοκρασίες T=190, 205, 250, 290, 310, 325, 328, 331 K.

Στο Σχ.3.23 απεικονίζονται οι μετρήσεις ρεύματος τάσης του δείγματος ML18 για θερμοκρασίες στην περιοχή T=190-331 K που φαίνονται στη λεζάντα. Για τις θερμοκρασίες T=190, 205, 250, 290 και 310 K το δείγμα βρίσκεται στην ημιαγώγιμη κατάσταση και παρατηρήθηκε γραμμική σχέση για τις μικρές τάσεις. Η σχέση ρεύματος-τάσης αρχίζει να αποκλίνει από την γραμμικότητα για υψηλότερες τιμές της τάσης λόγω του φαινομένου Joule και την συνεπακόλουθη αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος που οδηγεί σε μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης. Στις θερμοκρασίες T=325 και 328 K παρατηρήθηκε ιδιόμορφη συμπεριφορά της καμπύλης

I-V, που οφείλεται σε απότομη μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης του δείγματος και μπορεί να αποδοθεί στην MIT. Λόγω του ρεύματος που διαρρέει το δείγμα και του φαινομένου Joule μέρος του δείγματος θερμάνθηκε μέχρι την T_{MIT}. Για την I-V που λήφθηκε σε θερμοκρασία T=325 K η απότομη μείωση της ηλ.αντίστασης παρατηρήθηκε σε τάση V=10.3 V τόσο κατά την θετική όσο και την αρνητική φορά του ρεύματος. Ενώ, σε τάση V=6.3 V κατά την θετική φορά και σε V=5.8 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος το δείγμα μεταβαίνει από τη μεταλλική στην ημιαγώγιμη κατάσταση. Στην I-V σε T=328 K η μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης παρατηρήθηκε σε V=5.6 V κατά την θετική φορά και V=4.5 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος. Στην I-V σε T=331 K παρατηρήθηκε μικρή απόκλιση από την γραμμικότητα δεδομένου ότι το δείγμα βρίσκεται στη μεταλλική κατάσταση.

3.2.1.4 Δείγματα ML21-22, ML25-26 και ML39

Τα δείγματα ML21-22 θερμάνθηκαν για t=7.5 h σε T=555-565 °C, τα ML25-26 θερμάνθηκαν για t=5.5 h σε T=570-575 °C και το ML39 θερμάνθηκε για t=3 h σε T = 555°C, σε συνθήκες κενού P=2x10^{-2} mbar. Όλες οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης πραγματοποιήθηκαν με ένταση ρεύματος I=10 μA και όλα τα δείγματα αναπτύχθηκαν σε υπόστρωμα Y-ZrO_2. Στο Σχ.3.24 φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων στο εύρος θερμοκρασιών T=80-350 K και γίνεται εύκολα αντιληπτός ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας της ηλεκτρικής αντίστασης σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της TMIT.



Σχήμα 3.24: Ηλεκτρική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας.

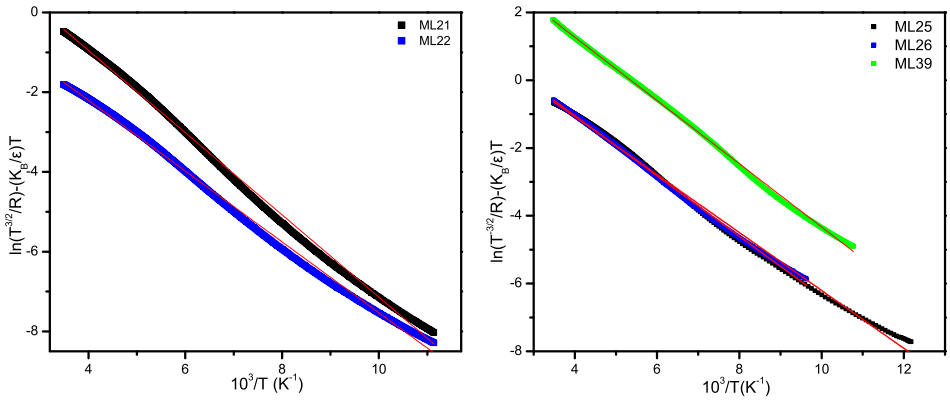
Δείγματα	ML21	ML22	ML25	ML26	ML39
R_H/R_L	10.8	9.8	25.3	3.9	50
T_{MIT_θ}(K)	331	331	330.4	331	329.3
T_{MIT_ψ}(K)	328.1	328.1	328.4	328.3	325.9
W_θ(K)	2.3	2.3	2.4	4	4.3
W_ψ(K)	2.1	1.9	2.5	3.6	6.2
$E_a(meV)$	88.7	76.4	73.5	76.5	80.3

Πίνακας 3.7: Παρουσιάζονται η $\frac{R_H}{R_L}$ κατά την MIT, οι θερμοκρασίες T_{MIT_θ} και T_{MIT_ψ}, το εύρος (W_θ) και (W_ψ) καθώς και η E_a.

Στον πίνακα 3.7 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της MIT των δειγμάτων. Η μεγαλύτερη μεταβολή R_H/R_L κατά τη μετάβαση παρατηρήθηκε στο δείγμα ML39. Στα δείγματα ML21-22, ο λόγος R_H/R_L είναι σημαντικά μικρότερος, λόγω του μεγάλου χρόνου αναγωγής (πιθανής

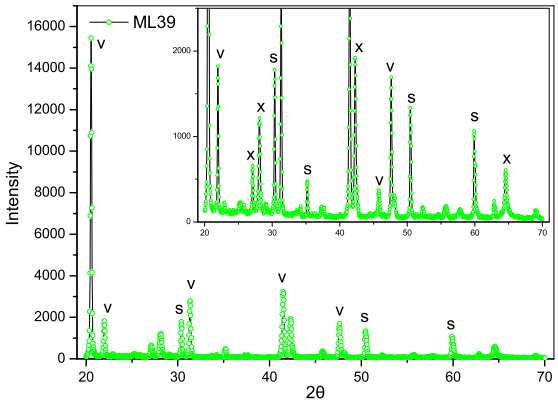
υπεραναγωγής). Οι θερμοκρασίες TMIT μεταβάλλονται ελάχιστα για τα δείγματα με εξαίρεση το δείγμα ML39, όπου η μετάβαση παρατηρήθηκε σε ελαφρώς χαμηλότερη θερμοκρασία.

Έγινε προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με την εξίσωση 1.4 και υπολογίστηκε η E_a των δειγμάτων που φαίνεται στον πίνακα 3.7. Η προσαρμογή παρουσιάζεται στο Σχ.3.25. Έγινε προσπάθεια να προσομοιωθούν αποτελέσματα με ευθείες γραμμές αλλά τα πειραματικά σημεία αποκλίνουν σε αρκετές περιοχές από την γραμμικότητα. Οι τιμές της E_a, παρουσιάζονται υψηλότερες από τις αναμενόμενες.



Σχήμα 3.25: Ηλεκτρική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο δείγμα ML39 πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ με τα αποτελέσματα να απεικονίζονται στο Σχ.3.26. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ταυτοποίησης των φάσεων οι υψηλές κορυφές που οφείλονται στο V_2O_5 (“v”) δείχνουν ότι κατά την διαδικασία της αναγωγής ένα μέρος του δείγματος δεν ανάχθηκε καθόλου. Οι κορυφές του VO_2 που συμβολίζονται με “x”, δείχνουν ότι ποσοστό του δείγματος μετατράπηκε στο επιθυμητό οξείδιο στο οποίο οφείλεται η μετάβαση MIT. Οι κορυφές λόγω του υποστρώματος του Y-ZrO_2 συμβολίζονται με το γράμμα “s”. Συμπεραίνεται, ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του δείγματος είναι το V_2O_5, με το VO_2 να είναι το δεύτερο οξείδιο με το μεγαλύτερο ποσοστό. Έκπληξη αποτελεί η απουσία της κρυσταλλικής φάσης V_6O_{13} σε σύγκριση με τα υπόλοιπα αποτελέσματα.

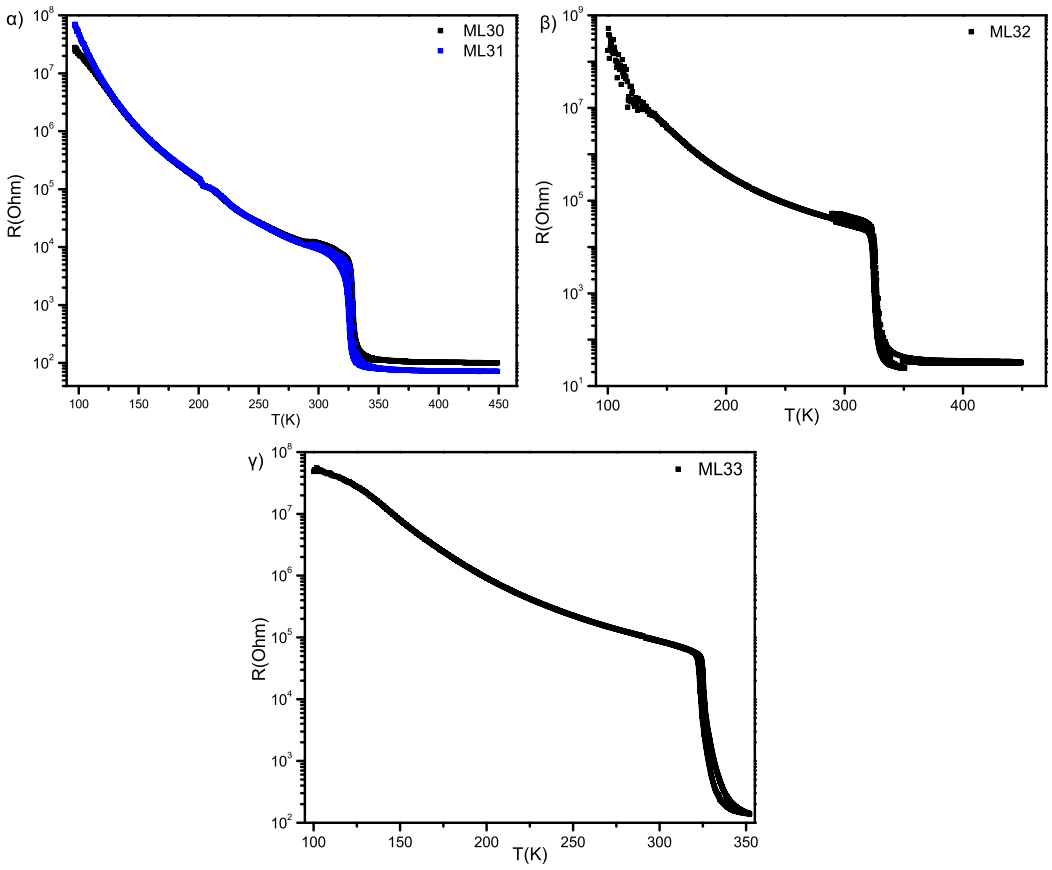


Σχήμα 3.26: Περιθλασιγραμμα ακτίνων Χ για το δείγμα ML39. Με “s”, “x”και “v”συμβολίζονται οι κορυφές λόγω υποστρώματος, VO_2, V_2O_5 *και* V_6O_{13}, *αντίστοιχα.*

3.2.1.5 Δείγματα ML30-31, ML32 και ML33

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης στα δείγματα ML30-31 τα οποία θερμάνθηκαν για t=2 h σε T=530 °C, στο ML32 που θερμάνθηκε για t=1 h σε T=600 °C και

στο ML33 που θερμάνθηκε για t=5 h σε T=600 °C. Η σημαντική διαφορά με τα υπόλοιπα δείγματα είναι ότι σε αυτή την σειρά δειγμάτων οι θερμάνσεις για την αναγωγή πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες κενού P=8x10 $^{-2}$ mbar. Οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης πραγματοποιήθηκαν με ένταση ρεύματος I=10 μA και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχ.3.27. Η ημιαγώγιμη συμπεριφορά των δειγμάτων διακόπτεται από την MIT που συνοδεύεται από την απότομη μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης. Στην περιοχή θερμοκρασιών T=290-315 K, η ηλεκτρική αντίσταση μειώνεται με ρυθμό 137.2, 140.5 και 474.7 Ohm/K για τα δείγματα ML30, ML31 και ML32, αντίστοιχα. Στην περιοχή θερμοκρασιών T=400-460 K, ο ρυθμός μείωσης της R είναι 0.05, 0.04 και 4x10^{-4} Ohm/K για τα δείγματα ML30, ML31 και ML32, αντίστοιχα. Φαίνεται ότι τα δείγματα τείνουν προς την μεταλλική κατάσταση. Η μη μεταλλική συμπεριφορά των δειγμάτων στην περιοχή T>TMIT οφείλεται στην παρουσία άλλων οξειδίων στο δείγμα (π.χ V_2O_5), τα οποία είναι ημιαγώγιμα σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών.



Σχήμα 3.27: Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων ML30, ML31, ML32 και ML33 από την θερμοκρασία.

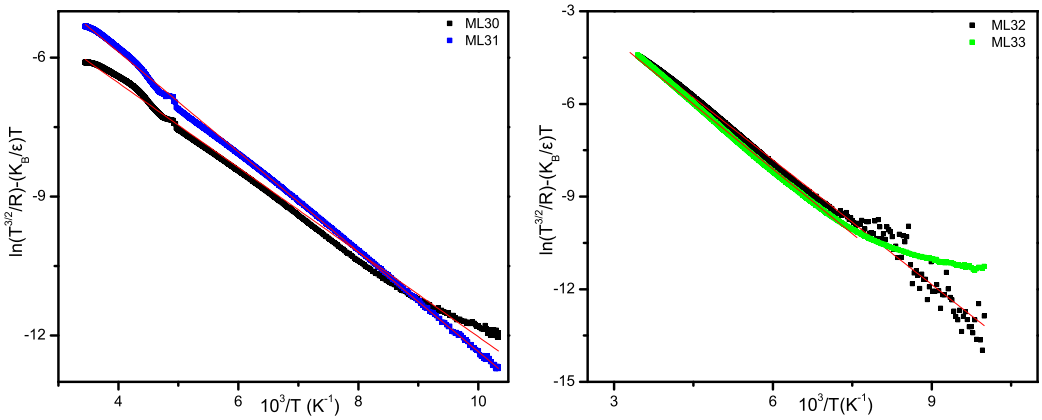
Στον πίνακα 3.8 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των MIT για τα δείγματα αυτά. Τα δείγματα αυτής της ομάδας παρουσιάζουν τον μεγαλύτερο λόγο R_H/R_L κατά την μετάβαση MIT. Στο δείγμα ML32 η μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης είναι μεγαλύτερη από 3 τάξεις μεγέθους. Οι θερμοκρασίες μετάβασης κατά την διαδικασία της ψύξης είναι οι χαμηλότερες που έχουν παρατηρηθεί στα molten layers με το δείγμα ML33 να παρουσιάζει τη χαμηλότερη σε T=324.1 K.

Έγινε προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση 1.4 και υπολογίστηκε η E_a των δειγμάτων που φαίνεται στον πίνακα 3.8. Η προσαρμογή παρουσιάζεται στο Σχ.3.28. Τα αποτελέσματα μπορούν να προσομοιωθούν με ευθείες γραμμές με αποκλίσεις στις χαμηλές

Δείγματα	ML30	ML31	ML32	ML33
R_H/R_L	74.4	90.4	1185.5	530.8
T_{MIT_θ}(K)	328.6	328.6	327.1	325.8
T_{MIT_ψ}(K)	325	325	324.7	324.1
W_θ(K)	2.7	2.5	4	2.7
W_ψ(K)	3.8	3.7	4.1	4.7
$E_a(meV)$	78.6	92.7	115.6	126.5

Πίνακας 3.8: Λόγος $\frac{R_H}{R_L}$ κατά την MIT, θερμοκρασίες T_{MIT_θ} και T_{MIT_ψ}, εύρος (W_θ) και (W_ψ) καθώς και E_a.

θερμοκρασίες. Οι τιμές της E_a, είναι οι μεγαλύτερες από όλα τα molten layers, με το δείγμα ML33 να έχει την μεγαλύτερη, E_a=126.5 meV.

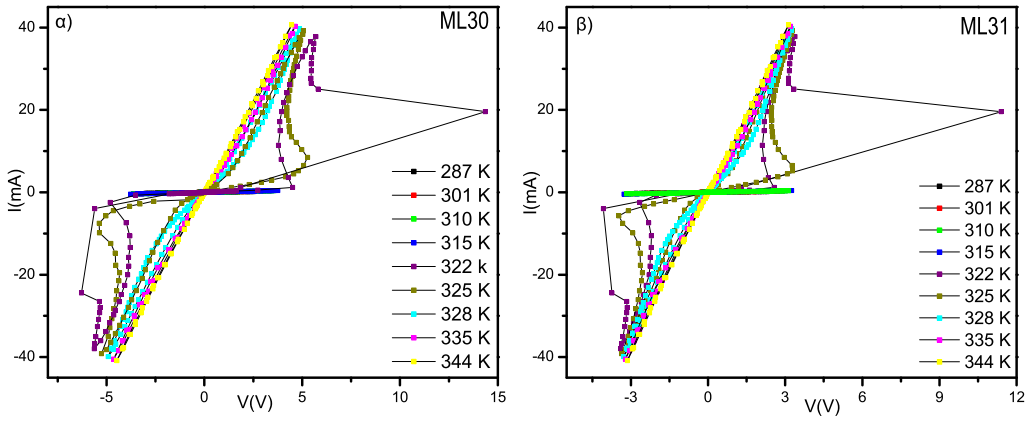


Σχήμα 3.28: Διάγραμμα Arrhenius για τα δείγματα ML30-33.

Στα δείγματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις έντασης ρεύματος-τάσης. Στο Σχ.3.29 απεικονίζονται οι μετρήσεις για τα δείγματα ML30 και ML31 για θερμοκρασίες στην περιοχή T=287-344 K. Για τις θερμοκρασίες T=287, 301, 310, 315 K παρατηρήθηκες γραμμική σχέση ανάμεσα στο ρεύμα που διαρρέει τα δείγματα και την τάση που αναπτύσσεται στα άκρα τους. Τα δύο δείγματα βρίσκονται στην ημιαγώγιμη κατάσταση παρουσιάζοντας υψηλές τιμές στην ηλεκτρική τους αντίσταση με αποτέλεσμα να διαρρέονται από χαμηλό ρεύμα έτσι να μην θερμαίνονται εξαιτίας του φαινομένου Joule.

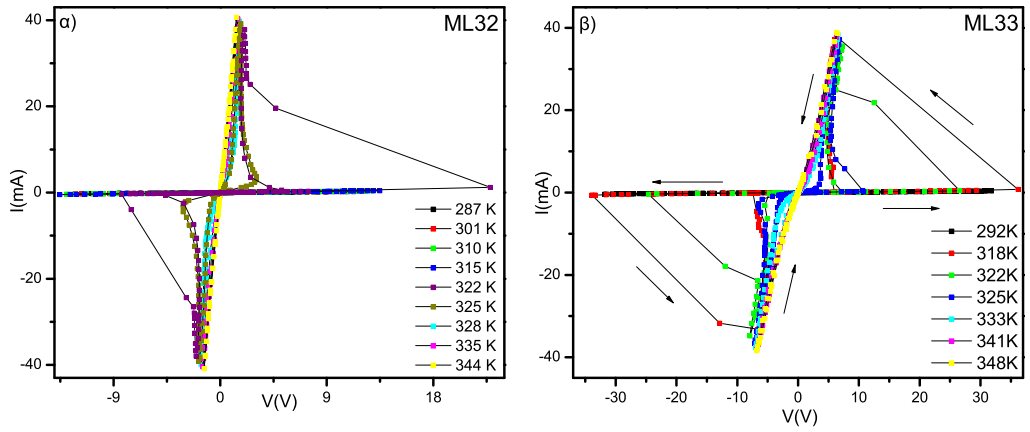
Στην θερμοκρασία T=322 K παρατηρείται MIT λόγω της θέρμανσης Joule σε V=14.4 V και V=11.4 V κατά την θετική φορά και V=5.6 V και V=4.1 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος στα δείγματα ML30 και ML31, αντίστοιχα. Η μετάβαση από την μεταλλική στην ημιαγώγιμη κατάσταση πραγματοποιείται σε τάση V=4.5 V και V=2.6 V κατά την θετική φορά και V=4.8 V και V=2.6 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος στα δείγματα ML30 και ML31, αντίστοιχα.

Στην θερμοκρασία T=325 K παρατηρείται πάλι MIT λόγω της θέρμανσης Joule σε V=5.3 V και V=3.3 V κατά την θετική φορά και V=5.4 V και V=3.4 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος στα δείγματα ML30 και ML31, αντίστοιχα. Η μετάβαση από την μεταλλική στην ημιαγώγιμη κατάσταση πραγματοποιείται σε τάση V=1.2 V και V=0.8 V κατά την θετική φορά και V=1.1 V και V=0.7 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος στα δείγματα ML30 και ML31, αντίστοιχα. Στις θερμοκρασίες T=328, 335 και 344 K τα δείγματα βρίσκονται στη μεταλλική κατάσταση για αυτό και παρουσιάζουν μεγαλύτερη κλίση λόγω της χαμηλής ηλεκτρικής αντί-



Σχήμα 3.29: Χαρακτηριστικές καμπύλες (I-V) για τα δείγματα ML30 και ML31 στις θερμοκρασίες T=287, 301, 310, 315, 322, 325, 328, 335 και 344 K.

στασης. Οι καμπύλες ρεύματος-τάσης παρουσιάζουν κυρίως γραμμική σχέση με μικρές αποκλίσεις λόγω της θέρμανσης Joule.



Σχήμα 3.30: Οι χαρακτηριστικές καμπύλες (I-V) για τα δείγματα ML32 και ML33.

Στο Σχ.3.30 α, απεικονίζονται οι μετρήσεις ρεύματος-τάσης για το δείγμα ML32 για τις θερμοκρασίες T=287, 301, 310, 315, 322, 325, 328, 335 και 344 K. Για τις θερμοκρασίες T=287, 301, 310, 315 K παρατηρήθηκε γραμμική σχέση ανάμεσα στην ένταση ρεύματος και την τάση που αναπτύσσεται στα άκρα του δείγματος. Το δείγμα βρίσκεται στην ημιαγώγιμη κατάσταση παρουσιάζοντας υψηλές τιμές στην ηλεκτρική του αντίσταση με αποτέλεσμα να διαρρέεται από χαμηλό ρεύμα και έτσι να μην θερμαίνεται ισχυρά λόγω του φαινομένου Joule. Στην θερμοκρασία T=322 K παρατηρήθηκε MIT λόγω της θέρμανσης Joule σε V=22.8 V κατά την θετική φορά και V=8.3 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος. Η μετάβαση από την μεταλλική στην ημιαγώγιμη κατάσταση πραγματοποιείται σε τάση V=5.2 V κατά την θετική φορά και V=4.6 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος. Στην θερμοκρασία T=325 K παρατηρείται πάλι MIT λόγω της θέρμανσης Joule σε V=3 V κατά την θετική φορά και V=3.1 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος. Η μετάβαση από την μεταλλική στην ημιαγώγιμη κατάσταση πραγματοποιείται σε τάση V=0.8 V κατά την θετική φορά και V=0.8 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος. Στις θερμοκρασίες T=328, 335 και 344 K το δείγμα βρίσκεται στην μεταλλική κατάσταση για αυτό και παρουσιάζει μεγαλύτερη κλίση. Οι καμπύλες ρεύματος-τάσης για αυτές τις θερμοκρασίες παρουσιάζουν κατά προσέγγιση γραμμική σχέση με μικρές αποκλίσεις λόγω της θέρμανσης Joule με αποτέλεσμα μικρές αποκλίσεις στην τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης

του δείγματος.

Στο Σχ.3.30 β, απεικονίζονται οι μετρήσεις ρεύματος-τάσης για το δείγμα ML33 για θερμοκρασίες στην περιοχή T=292-348 K. Για την θερμοκρασία T=292 K παρατηρήθηκε γραμμική σχέση ανάμεσα στην ένταση ρεύματος και την τάση που αναπτύσσεται στα άκρα του δείγματος. Το δείγμα βρίσκεται στην ημιαγώγιμη κατάσταση εμφανίζοντας υψηλές τιμές ηλεκτρικής αντίστασης με αποτέλεσμα να διαρρέεται από χαμηλό ρεύμα. Η σημαντική διαφορά που παρουσιάζει το δείγμα ML33 σε αυτό το διάγραμμα είναι ότι η μετάβαση πραγματοποιείται ακαριαία. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μετάβαση δεν πραγματοποιείται λόγω του φαινομένου Joule αλλά από το ηλεκτρικό πεδίο [50, 51, 52]. Το δείγμα λειτουργεί σαν διακόπτης δύο τερματικών ο οποίος ενεργοποιείται λόγω του ηλεκτρικού πεδίου όταν η τάση στα άκρα του υπερβεί μια συγκεκριμένη τάση κατωφλίου.

	ML30		ML31		ML32		ML33	
		V_{MIT}		V_{MIT}		V_{MIT}		V_{MIT}
T=318 K	Ημιαγ. κατ.		Ημιαγ. κατ.		Ημιαγ. κατ.		I→M	36.2 (+)
								33.9 (-)
							M→I	5.5 (+)
								6.8 (-)
T=322 K	I→M	14.4 (+)	I→M	14.1 (+)	I→M	22.8 (+)	I→M	26.6 (+)
		5.6 (-)		4.1 (-)		8.3 (-)		24.6 (-)
	M→I	4.5 (+)	M→I	2.6 (+)	M→I	5.2 (+)	M→I	5.8 (+)
		4.8 (-)		2.6 (-)		4.6 (-)		5.5 (-)
T=325 K	I→M	5.3 (+)	I→M	3.3 (+)	I→M	3 (+)	I→M	10.6 (+)
		5.4 (-)		3.4 (-)		3.1 (-)		6.5 (-)
	M→I	1.2 (+)	M→I	0.8 (+)	M→I	0.8 (+)	M→I	3.5 (+)
		1.1 (-)		0.7 (-)		0.8 (-)		2.6 (-)

Πίνακας 3.9: Τάσεις στις οποίες πραγματοποιήθηκε η MIT για τα δείγματα ML30-33, στις θερμοκρασίες T=318, 322 και 325 K. Με (+) και (-) συμβολίζεται η θετική και η αρνητική φορά του ρεύματος, αντίστοιχα.

Στην θερμοκρασία T=318 K παρατηρείται MIT σε V=36.2 V κατά την θετική φορά και V=33.9 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος. Η μετάβαση από την μεταλλική στην ημιαγώγιμη κατάσταση πραγματοποιείται σε τάση V=5.5 V κατά την θετική φορά και V=6.8 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος.

Στην θερμοκρασία T=322 K παρατηρείται επίσης MIT σε V=26.6 V κατά την θετική φορά και V=24.6 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος. Η μετάβαση από την μεταλλική στην ημιαγώγιμη κατάσταση πραγματοποιείται σε τάση V=5.8 V κατά την θετική φορά και V=5.5 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος.

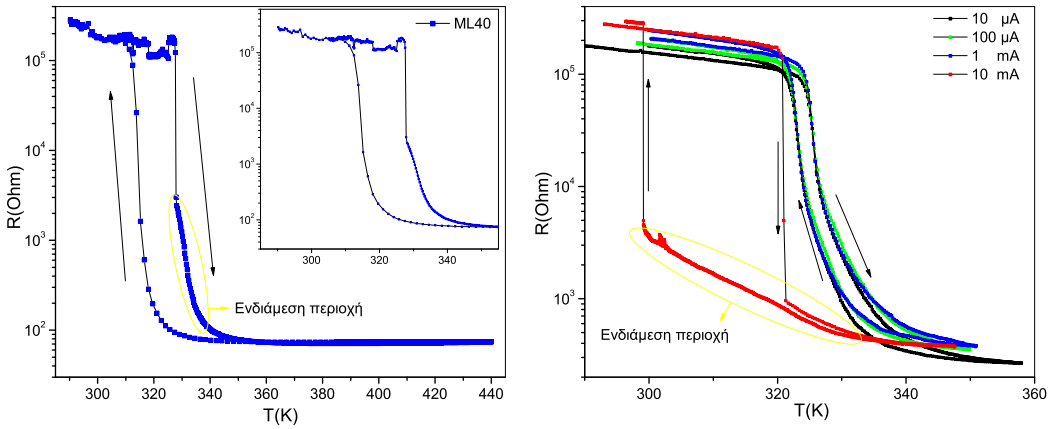
Στην θερμοκρασία T=325 K παρατηρείται επίσης MIT σε V=10.6 V κατά την θετική φορά και V=6.5 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος. Η μετάβαση από την μεταλλική στην ημιαγώγιμη κατάσταση πραγματοποιείται σε τάση V=3.5 V κατά την θετική φορά και V=2.6 V κατά την αρνητική φορά του ρεύματος. Παρατηρείται ότι η τάση στην οποία πραγματοποιείται η μετάβαση μειώνεται όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, κάτι που αναμενόταν λόγω της μείωσης της ηλεκτρικής αντίστασης. Η τάση κατωφλίου φαίνεται να αυξάνεται συστηματικά με την μείωση της θερμοκρασίας. Αυτή η αύξηση αποδίδεται στην μείωση της αγωγιμότητας του καναλιού VO_2 στις χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Στις θερμοκρασίες T=333, 341 και 348 K το δείγμα βρίσκεται στην μεταλλική κατάσταση και χαρακτηρίζεται από γραμμική χαρακτηριστική I-V.

Στον πίνακα 3.9, παρουσιάζονται συγκεντρωμένες όλες οι τιμές των τάσεων, που είχαν αναπτυχθεί στα άκρα δειγμάτων ML30-33, ακριβώς πριν πραγματοποιηθεί η MIT για τις θερμοκρασίες T=318, 322 και 325 K. Με I→M και M→I συμβολίζονται η μετάβαση από μεταλλική στην ημιαγώγιμη και το αντίθετο, αντίστοιχα. Με (+) και (-) συμβολίζεται η θετική και η αρνητική φορά του ρεύματος, αντίστοιχα.

3.2.2 Επίδραση ηλεκτρικού πεδίου στην MIT

Στο δείγμα ML40 που θερμάνθηκε για t=5 h σε θερμοκρασία T=540 °C σε συνθήκες κενού P=8x10^{-2} mbar πραγματοποιήθηκε μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσεις της θερμοκρασίας με ένταση ρεύματος I=10 mA. Στα δείγματα ML33 και ML40 πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης με διαφορετική ονομαστική ένταση ρεύματος από 10 μA μέχρι 10 mA. Αυτές οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για να διερευνηθεί κατά πόσο το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να επιδράσει και να ενεργοποιήσει την μετάβαση μετάλλου μονωτή. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχ.3.31. Στο δείγμα ML33 φαίνεται ότι ο λόγος R_H/R_L μειώνεται ελαφρώς με την αύξηση της έντασης του ρεύματος από 10 μA μέχρι 1 mA. Σε αυτές τις μετρήσεις οι θερμοκρασίες μετάβασης τόσο κατά την θέρμανση (T_{MIT}=325.8 K) όσο και κατά τη ψύξη (T_{MIT}=324 K) παραμένουν αναλλοίωτες.



Σχήμα 3.31: Εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων ML33 και ML40 από την θερμοκρασία.

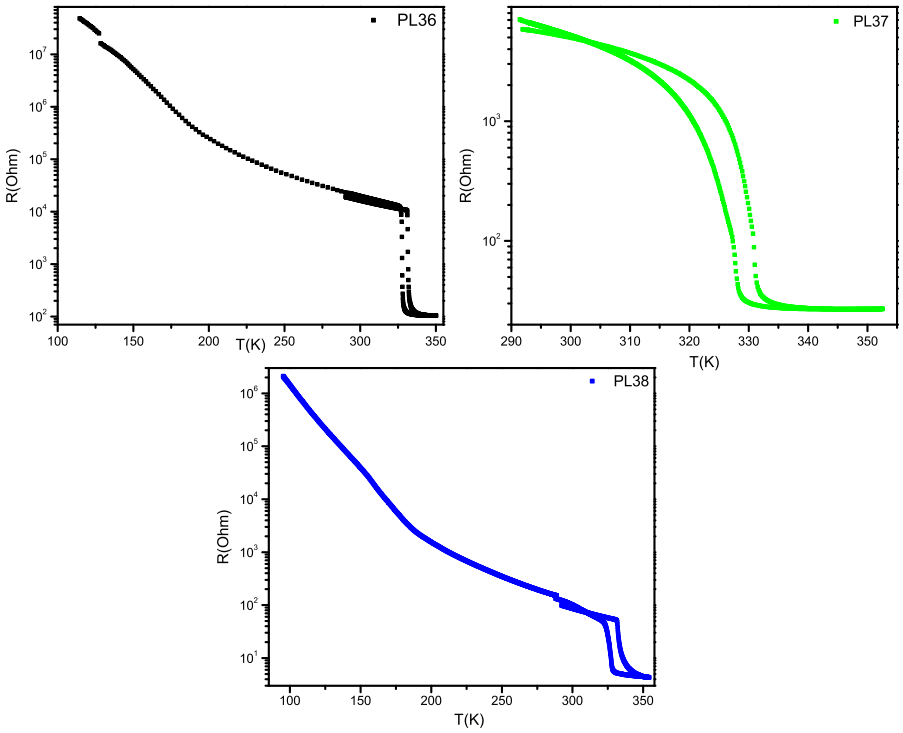
Στις μετρήσεις με ένταση ρεύματος 10 mA και στα δύο δείγματα παρατηρήθηκε ιδιόμορφη συμπεριφορά της καμπύλης R(T). Στο δείγμα ML33 παρατηρήθηκε ακαριαία μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης σε T≃321 K, συνοδευόμενη από ιδιαίτερα πλατύ βρόχο υστέρησης ≈21 K, όταν η τάση στα άκρα του είναι V=35.9 V. Κάτι αντίστοιχο είχε παρατηρηθεί στις μετρήσεις I-V του ιδίου δείγματος, σε T=318 K για V=36.2 V. Στο δείγμα ML40 παρατηρήθηκε ακαριαία μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης σε T≃328 K, συνοδευόμενη από πλατύ βρόχο υστέρησης ≈14 K. Με την αύξησης της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε ότι η ηλεκτρική αντίσταση στα δείγματα μειώνεται γραμμικά μέχρι θερμοκρασία T≃330 K. Αυτή η περιοχή αντιστοιχεί σε μια ενδιάμεση κατάσταση ανάμεσα στην απότομη μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης και την μετάβαση φάσης της δομής [53]. Η καμπύλη R=f(T), μπορεί να περιγραφεί σε τρεις φάσεις: στην μετάβαση από την ημιαγώγιμη μονοκλινή στην τρικλινή δομή, στην ενδιάμεση περιοχή και την μετάβαση στην τετραγωνική δομή ρουτιλίου της μεταλλικής φάσης. Σύμφωνα με πρόσφατες δημοσιεύσεις η MIT πραγματοποιείται όταν μικρή συγκέντρωση οπών βρεθούν στην ζώνη σθένους του VO_2. Το ντοπάρισμα από οπές και η διάχυση φορέων προκαλεί την MIT. Η MIT μπορεί να καθοδηγηθεί με το ντοπάρισμα οπών που προκαλείται από εξωτερικά ερεθίσματα όπως το ηλεκτρικό πεδίο. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σε συσκευή δύο

τερματικών [53, 52]

3.2.3 Sintered Powder Layers VO_2

Αυτή η σειρά δειγμάτων παρασκευάστηκε όπως αναφέρεται στην ενότητα 2.1.2.2. Πρέπει να τονισθεί ότι στις περισσότερες προσπάθειες για την παρασκευή αυτών των δειγμάτων, μετά την διαδικασία της αναγωγής το λεπτό ομοιογενές στρώμα VO_2 παρουσίαζε σημαντικές μορφολογικές αλλοιώσεις δηλαδή ρωγμές, παραμόρφωση και είχε αποκολληθεί από την επιφάνεια του φύλλου.

3.2.3.1 Δείγματα PL36, PL37 και PL38



Σχήμα 3.32: Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων PL36-38 συναρτήσει της θερμοκρασίας.

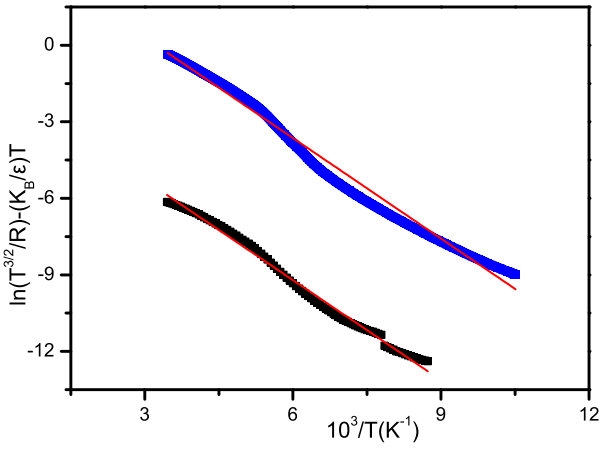
Το δείγμα PL36 θερμάνθηκε για t=3 h σε T=525-530°C, το PL37 για t=4 h σε T=585°C και για t=1 h σε T=560°C και το PL38 για t=3 h σε T=560°C σε συνθήκες κενού P=2x10^{-2} mbar. Τα δείγματα PL36 και PL37 αναπτύχθηκαν σε υπόστρωμα ZrO_2 ενώ το PL38 ήταν ελεύθερο στρώμα που για τις ανάγκες της μέτρησης είχε κολληθεί με GE σε υπόστρωμα ZrO_2. Οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης πραγματοποιήθηκαν με ένταση ρεύματος I=100 μA, με τα αποτελέσματα να φαίνονται στο Σχ.3.32. Οι τιμές της ηλεκτρικής αντίστασης σε T$\simeq$100 K είναι πολύ υψηλές, R>1 μΩ, ενώ διακρίνεται αλλαγή στην κλίση της.

Στον πίνακα 3.10 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της μετάβασης των PL δειγμάτων. Τα δείγματα PL36 και PL 37, παρουσιάζουν μεταβολή R_H/R_L μεγαλύτερη από 2 τάξεις μεγέθους σε αντίθεση με το δείγμα PL38 όπου η αντίστοιχη μεταβολή είναι μικρότερη κατά 1 τάξη. Οι θερμοκρασίες μετάβασης όσο και το πλάτος του βρόγχου υστέρησης είναι συγκρίσιμα με αντίστοιχες τιμές για δείγματα molten layers. Το πλάτος μετάβασης για το δείγμα PL36 είναι 0.6 K, δείχνοντας ότι η μετάβαση πραγματοποιείται πολύ απότομα. Φαίνεται να υπάρχει ομοιογένεια

στη σύσταση σε όλο το εύρος του δείγματος. Επιπλέον, πιθανό να οφείλεται στις μη ισχυρές δυνάμεις ανάμεσα στο στρώμα σκόνης και το υπόστρωμα. Στο δείγμα PL38, παρατηρήθηκε βρόχος υστέρησης με πλάτος 6.9 K που αντιπροσωπεύει την μεγαλύτερη τιμή από όλες των μετρήσεων. Η μεγάλη διαφορά αυτή ίσως οφείλεται στην χρήση κόλλας για να στερεωθεί το δείγμα PL38 στο υπόστρωμα, που ασκεί ισχυρές δυνάμεις θλίψης το δείγμα.

Δείγματα	PL36	PL37	PL38
R_H/R_L	160	118.9	16.9
T_{MIT_θ}(K)	331.5	330.3	332.5
T_{MIT_ψ}(K)	327.6	327.6	326.3
W_θ(K)	0.6	-	5.9
W_ψ(K)	0.6	-	4
$E_a(meV)$	112.4	-	113

Πίνακας 3.10: Παρουσιάζονται η $\frac{R_H}{R_L}$ κατά την MIT, οι θερμοκρασίες T_{MIT_θ} και T_{MIT_ψ}, το εύρος (W_θ) και (W_ψ) καθώς και η E_a.

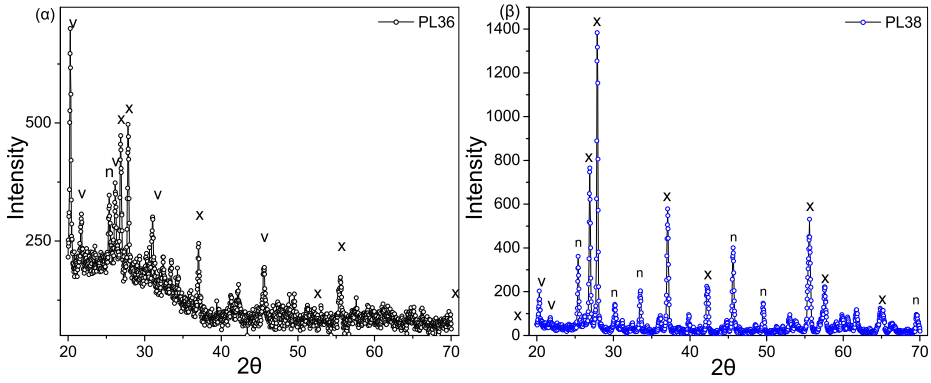


Σχήμα 3.33: Η καμπύλη $ln(\frac{T^{3/2}}{R}) - \frac{K_B}{\varepsilon}T$ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τα δείγματα PL36-38.

Το δείγμα PL36 αποκολλήθηκε από το υπόστρωμα, αλέστηκε σε γουδί και πραγματοποιήθηκε μέτρηση περιθλασιμετρίας ακτίνων X. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ταυτοποίησης των φάσεων με βάση το περιθλασίγραμμα στο Σχ.3.34α, φαίνεται ότι στο δείγμα συνυπάρχουν οι κρυσταλλικές φάσεις V_2O_5, V_6O_{13} και VO_2.

Το περιθλασίγραμμα του δείγματος PL38 απεικονίζεται στο Σχ.3.34β. Οι κορυφές που συμβολίζονται με "x"και μπορούν να αποδοθούν στην ένωση VO_2, δείχνουν ότι αυτό είναι η κύρια φάση του δείγματος. Η φάση με το δεύτερο μεγαλύτερο ποσοστό είναι η ένωση V_6O_{13} που συμβολίζονται με το γράμμα "n". Παράλληλα παρατηρήθηκε και η ένωση του V_2O_5 που συμβολίζεται με το γράμματα "v".

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με την εξίσωση 1.4, φαίνεται στο Σχ.3.33. Τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να προσαρμοστούν κατά τμήματα γραμμικά που χωρίζονται από απότομη μεταβολή της κλίσης της καμπύλης σε T$\simeq$160 K. Αυτή μπορεί να αποδοθεί στο υψηλό ποσοστό της ένωσης V_6O_{13}, όπως ταυτοποιήθηκε στα περιθλασιγράμματα των δειγμάτων, η οποία παρουσιάζει MIT σε T_{MIT} $\simeq$150 K. Η MIT σε αυτή την θερμοκρασία μπορεί να



Σχήμα 3.34: Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ για τα δείγματα PL36 και PL38.

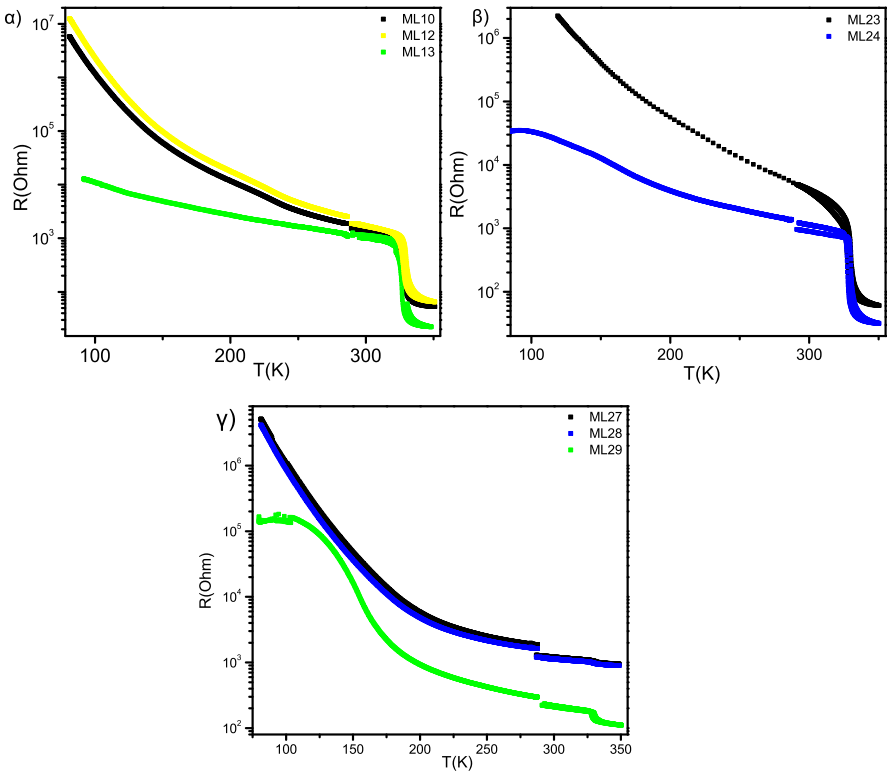
επιβεβαιωθεί και από τις μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας όπως φαίνεται στο Σχ.3.32, για τα δείγματα ML36 και ML38.

Κεφάλαιο 4

Παράρτημα

4.1 Δείγματα ML10, ML12, ML13, ML23, ML24, ML27, ML28 και ML29.

Τα δείγματα ML10, ML12 και ML13 θερμάνθηκαν για t=5 h σε T=535-550 °C, τα ML23-24 θερμάνθηκαν για t=1.5 h σε T=565 °C και για t=1.5 h σε T=590 °C και τα ML27-29 θερμάνθηκαν για t=4 h σε T=600-610 °C σε συνθήκες κενού P=2x10^{-2} mbar. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ηλ. αντίστασης με ένταση ρεύματος I=100 μA για τα δείγματα ML10, ML12 και με I=10 μA για τα δείγματα ML13, ML23-24 και ML27-29. Τα δείγματα ML10, ML12, ML23, ML27 και ML28 αναπτύχθηκαν σε υπόστρωμα Y-ZrO_2 ενώ τα δείγματα ML13, ML24 και ML29 σε υπόστρωμα πυριτίου (100). Στο Σχ.4.1 φαίνεται η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης από τη θερμοκρασία. Είναι εμφανές η ημιαγώγιμη συμπεριφορά όλων των δειγμάτων στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών.



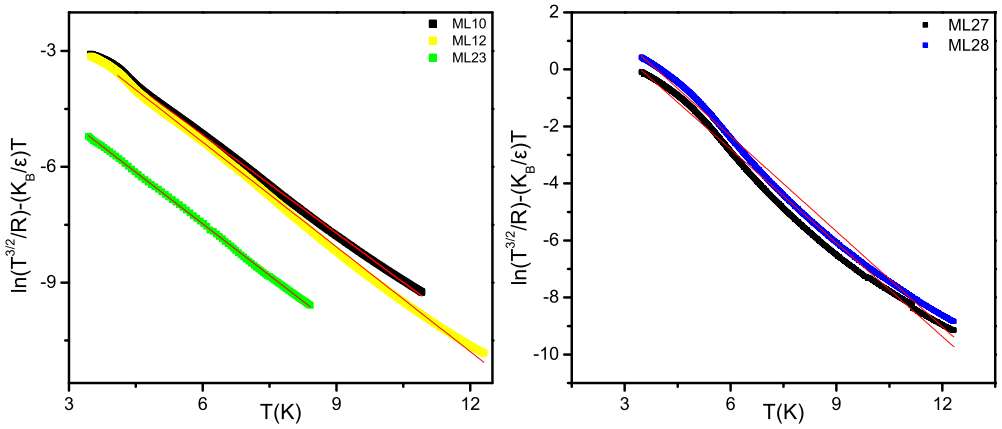
Σχήμα 4.1: Ηλεκτρική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα.

Στον πίνακα 4.1, υπολογίζονται τα χαρακτηριστικά της MIT των δειγμάτων. Την μικρότερη μεταβολή ηλεκτρικής αντίστασης κατά την μετάβαση παρουσιάζουν τα δείγματα ML27-29 τα οποία έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία στην υψηλότερη θερμοκρασία (T=610 ^{o}C), με αποτέλεσμα την απώλεια μεγαλύτερου ποσοστού οξυγόνου από το επιθυμητό. Στα υπόλοιπα δείγματα η μείωση της ηλ. αντίστασης κατά τη μετάβαση πλησιάζει τις δύο τάξεις μεγέθους.

Δείγματα	ML10	ML12	ML13	ML23	ML24	ML27	ML28	ML29
Υπόστρωμα	ZrO_2	ZrO_2	Si	ZrO_2	Si	ZrO_2	ZrO_2	Si
R_H/R_L	23.4	23.1	45.4	43	26	1.2	1.8	1.9
T_{MIT_θ}(K)	329.8	330.1	329.4	330.1	330.1	330.6	330.5	330.7
T_{MIT_ψ}(K)	327.3	327.4	326.4	327.4	327.3	328.6	328.5	328.2
W_θ(K)	2.8	3.3	2.5	2.5	1.5	3.2	2.8	1.9
W_ψ(K)	3.7	4	2.3	2.8	1.7	2.9	2.5	1.8
E_a (meV)	73.2	77.6	-	76.6	-	94.2	95.8	-

Πίνακας 4.1: Παρουσιάζονται η $\frac{R_H}{R_L}$ *κατά την MIT, οι θερμοκρασίες* T_{MIT_θ} *και* T_{MIT_ψ}*, το εύρος* (W_θ) *και* (W_ψ) *καθώς και η* E_a.

Είναι εμφανές ότι το διαφορετικό υπόστρωμα επηρεάζει σημαντικά τα χαρακτηριστικά της μετάβασης των δειγμάτων λόγω των δυνάμεων εφελκυσμού και θλίψης που προκαλεί στα στρώματα VO_2 [47, 48, 49]. Αυτό συμβαίνει λόγω του διαφορετικού θερμικού συντελεστή που παρουσιάζουν τα δύο διαφορετικά είδη υποστρωμάτων. Τα δείγματα που έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα πυριτίου παρουσιάζουν μεγαλύτερη μείωση της ηλεκτρικής τους αντίστασης κατά την μετάβαση. Επιπλέον, συγκρίνοντας τα πλάτη της MIT τόσο κατά την θέρμανση όσο και κατά την ψύξη φαίνεται ότι σε αυτά τα δείγματα η μετάβαση πραγματοποιείται αρκετά πιο απότομα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες[12]. Στο δείγμα ML23 φαίνεται η ηλεκτρική αντίσταση να μειώνεται με γρήγορο ρυθμό (100 Ohm/K) στο εύρος θερμοκρασιών T=290-325 K, κάτι που δεν παρατηρήθηκε στα υπόλοιπα δείγματα όπου ο ρυθμός είναι περίπου 20 Ohm/K.

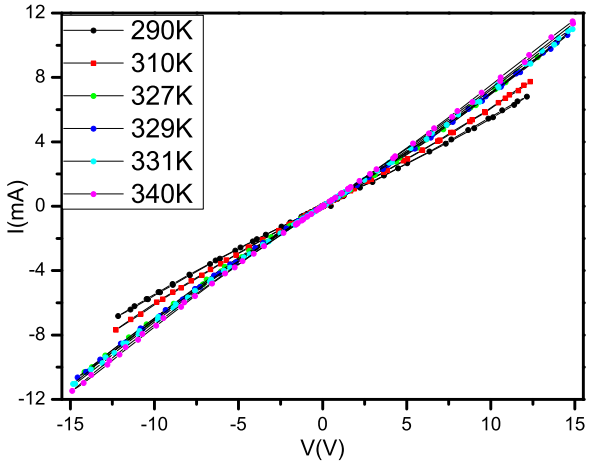


Σχήμα 4.2: Η καμπύλη $ln(\frac{T^{3/2}}{R}) - \frac{K_B}{\varepsilon}T$ *συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας.*

Έγινε προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση 1.4 και υπολογίστηκε η E_a των δειγμάτων που φαίνεται στον πίνακα 4.1. Η προσαρμογή παρουσιάζεται στο Σχ.4.2. Τα αποτελέσματα μπορούν να προσομοιωθούν με ευθείες γραμμές για τα δείγματα ML10, ML12 και ML23 με μικρές αποκλίσεις κυρίως στις υψηλές θερμοκρασίες. Οι E_a αυτών των δειγμάτων είναι συγκρίσιμες με την βιβλιογραφία [20]. Τα δείγματα ML27 και ML28 παρουσιάζουν

μεγάλες αποκλίσεις από την γραμμικότητα σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών πιθανό λόγω υπεραναγωγής τους. Οι τιμές της E_a παρουσιάζονται αρκετά μεγαλύτερες από τα υπόλοιπα δείγματα. Στα δείγματα ML13, ML24 και ML29 δεν υπολογίστηκε η E_a, λόγω του ημιαγώγιμου υποστρώματος από το οποίο επηρεάζεται σημαντικά.

Στο Σχ.4.3, απεικονίζονται οι μετρήσεις I-V του δείγματος ML27 για τις θερμοκρασίες T=290, 310, 327, 329, 331 και 340 K. Στις θερμοκρασίες T=290 και 310 K, το δείγμα παρουσιάζει μικρή μεταβολή της ηλεκτρικής του αντίστασης όπως φαίνεται και στο Σχ.4.1 και για αυτό δεν παρατηρείται απότομη αύξηση του ρεύματος. Οι θερμοκρασίες T=327, 329, 331 και 340 K είναι μεγαλύτερες από την T_{MIT} και αναμένεται μεγαλύτερη κλίση της καμπύλης I-V λόγω της μικρότερης ηλεκτρικής αντίστασης του δείγματος. Δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στη μορφή των καμπυλών πριν και μετά τη MIT λόγω της ελάχιστης μείωσης της ηλ.αντίστασης του δείγματος κατά την MIT. Σε αυτές τις θερμοκρασίες παρατηρείται μικρή απόκλιση από την γραμμικότητα λόγω τις θέρμανσης Joule στις μεγαλύτερες τιμές του ρεύματος.



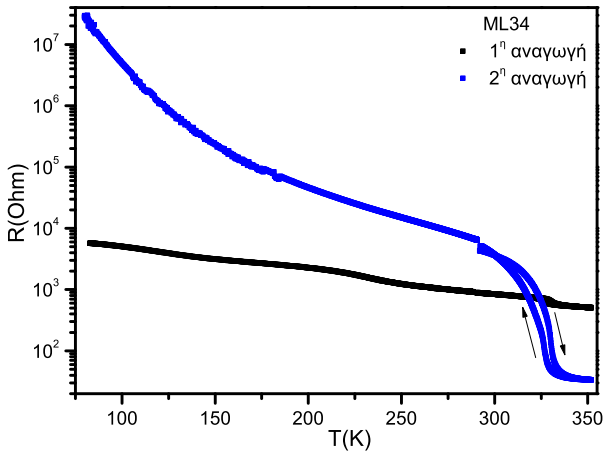
Σχήμα 4.3: Οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για το δείγμα ML27 στις θερμοκρασίες T=290, 310, 327, 329, 331 και 340 K.

4.1.1 Molten layers VO_2 στα οποία έχει πραγματοποιηθεί δεύτερη αναγωγή

Θεωρήθηκε αναγκαίο σε μερικά δείγματα να πραγματοποιηθεί και δεύτερη αναγωγή με θέρμανση στον κλίβανο υπό συνθήκες κενού $P=2x10^{-2}$ mbar για να παρατηρηθεί πως επιδρά εκ νέου στα δείγματα. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας και έγινε σύγκριση στα χαρακτηριστικά της μετάβασης καθώς και στην ενέργεια ενεργοποίησης των δειγμάτων. Επιπλέον, σε κάποια δείγματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X, πριν και μετά την δεύτερη αναγωγή οι οποίες παρουσιάζονται και εξηγούνται αναλυτικά.

4.1.1.1 Δείγμα ML34

Το δείγμα ML34 θερμάνθηκε αρχικά για t=2 h σε T=530°C και στην συνέχεια θερμάνθηκε για t=3 h σε T=540°C σε συνθήκες κενού $P=2x10^{-2}$ mbar. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης με ένταση ρεύματος I=10 μA μετά την πρώτη και μετά την δεύτερη αναγωγή με τα αποτελέσματα να φαίνονται στο Σχ.4.4. Παρατηρείται μεγάλη διαφορά στη



Σχήμα 4.4: Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης του δείγματος ML34 με την θερμοκρασία.

μορφή που παρουσιάζουν οι δύο καμπύλες τόσο κατά την μετάβαση όσο και στην εξάρτηση της ηλ.αντίστασης από την θερμοκρασία για T<300 K.

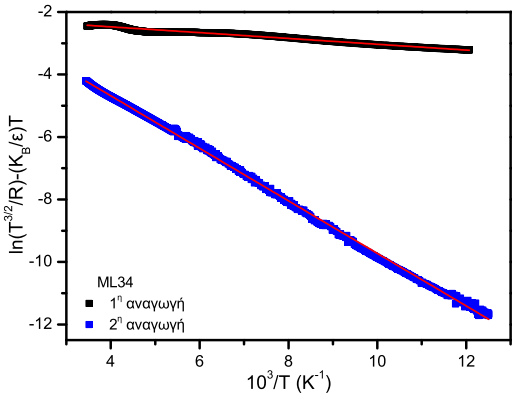
Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της μετάβασης καθώς και οι ενέργειες ενεργοποίησης για το δείγμα ML34, για τις δύο αναγωγές. Η μείωση της ηλ.αντίστασης μετά από την πρώτη αναγωγή είναι ελάχιστη, ενώ μετά τη δεύτερη αναγωγή η ηλ.αντίσταση παρουσιάζει μείωση σχεδόν 2 τάξεις μεγέθους. Παρά την τεράστια αλλαγή στο μέγεθος της μετάβασης η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε δεν μεταβλήθηκε σχεδόν καθόλου.

Δείγματα	ML34	ML34
Αναγωγή	1	2
R_H/R_L	1.6	55.4
T_{MIT_θ}(K)	330.4	329.8
T_{MIT_ψ}(K)	326.6	326.3
W_θ(K)	4.2	4.6
W_ψ(K)	4.5	3.9
$E_a(meV)$	8	55

Πίνακας 4.2: Παρουσιάζονται η μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης ($\frac{R_H}{R_L}$) κατά την MIT, οι θερμοκρασίες T_{MIT} για την διαδικασία της θέρμανσης (T_{MIT_θ}) και ψύξης (T_{MIT_ψ}) καθώς και το εύρος μετάβασης για την διαδικασία της θέρμανσης (W_θ) και ψύξης (W_ψ).

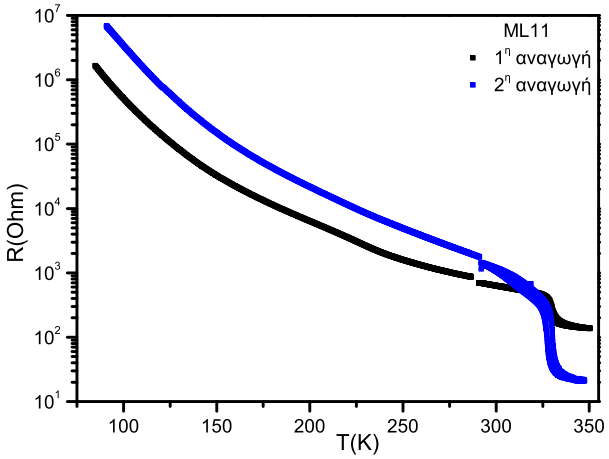
Έγινε προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση 1.4 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχ.4.5. Φαίνεται να υπάρχει καλή συμφωνία μόνο για την μέτρηση που πραγματοποιήθηκε μετά την δεύτερη αναγωγή. Στην πρώτη αναγωγή τα πειραματικά δεδομένα αποκλίνουν αισθητά στις υψηλές θερμοκρασίες. Από την κλίση της ευθείας υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης και φαίνονται στον πίνακα 4.2.

Είναι φανερό ότι μετά την πρώτη αναγωγή το ποσοστό του διοξειδίου του βαναδίου ήταν ελάχιστο με αποτέλεσμα την μηδαμινή μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης κατά την μετάβαση. Επιπλέον, η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης στο εύρος των χαμηλών θερμοκρασιών T=80-300 K, έχει αυτή την μορφή λόγω της ποικιλίας ιόντων του βαναδίου με αριθμό οξείδωσης μεταξύ των τιμών 4-5. Μετά την δεύτερη αναγωγή αυξήθηκε σημαντικά η συγκέντρωση του VO_2 στο δείγμα έτσι εμφανίστηκε μεγαλύτερη μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης.



Σχήμα 4.5: Η καμπύλη $ln(\frac{T^{3/2}}{R}) - \frac{K_B}{\varepsilon}T$ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για το δείγμα 34. Με κόκκινη γραμμή φαίνεται η προσαρμογή της γραμμικής εξίσωσης Y=aX+b, όπου από την κλίση της υπολογίζεται η E_a.

4.1.1.2 Δείγμα ML11



Σχήμα 4.6: Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης του δείγματος ML11 μετά την πρώτη αναγωγή και μετά την δεύτερη αναγωγή συναρτήσει της θερμοκρασίας.

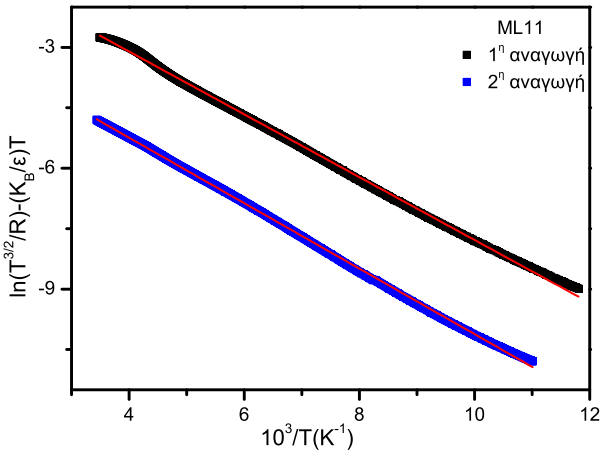
Το δείγμα ML11 θερμάνθηκε αρχικά για t=5 h σε T=535-550°C και στην συνέχεια θερμάνθηκε για t=3 h σε T=550-555°C σε συνθήκες κενού P=2x10^{-2} mbar. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με ένταση ρεύματος I=10 μA μετά την πρώτη αναγωγή και με ένταση ρεύματος I=100 μA μετά την δεύτερη αναγωγή, με τις καμπύλες ηλεκτρικής αντίστασης-θερμοκρασίας να φαίνονται στο Σχ.4.6. Είναι εμφανής ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας των δειγμάτων πριν από την MIT. Φαίνεται η μεγάλη διαφορά που παρουσιάζουν οι δύο καμπύλες κατά την μετάβαση. Σε αντίθεση η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης με την θερμοκρασία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες φαίνεται να ακολουθεί την ίδια μορφή.

Στον πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της μετάβασης καθώς και η ενέργεια ενεργοποίησης. Η μετάβαση στο δείγμα ML11, μετά από την πρώτη αναγωγή είναι σχεδόν εξαφανισμένη ενώ στην συνέχεια η ηλεκτρική αντίσταση παρουσιάζει σχεδόν 2 τάξεις μεγέθους μείωση. Παρά την μεγάλη αλλαγή στο μέγεθος της μετάβασης, η θερμοκρασία μετάβασης δεν φαίνεται να μεταβάλλεται. Ο βρόγχος υστέρησης παρέμεινε ο ίδιος με πλάτος 2.9 K ενώ το πλάτος της μετάβασης αυξήθηκε μετά τη δεύτερη αναγωγή τόσο για την διαδικασία της θέρμανσης όσο και της ψύξης.

Δείγματα	ML11	ML11
Αναγωγή	1	2
R_H/R_L	4.1	30.7
T_{MIT_θ}(K)	330.1	330.2
T_{MIT_ψ}(K)	327.2	327.3
W_θ(K)	3.8	4.6
W_ψ(K)	2.2	2.5
$E_a(meV)$	67	69.9

Πίνακας 4.3: Παρουσιάζονται η $\frac{R_H}{R_L}$ κατά την MIT, οι θερμοκρασίες T_{MIT_θ} και T_{MIT_ψ}, το εύρος (W_θ) και (W_ψ) καθώς και η E_a.

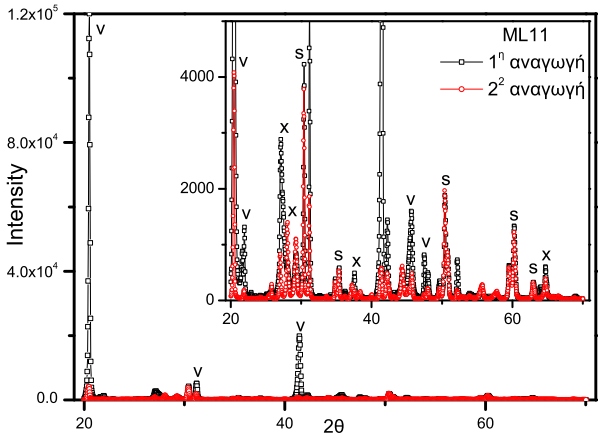
Έγινε προσαρμογή της εξίσωσης 1.4, στα πειραματικά δεδομένα των δειγμάτων και παρουσιάζονται στο Σχ.4.7. Φαίνεται να υπάρχει καλή συμφωνία των πειραματικών δεδομένων αφού μπορούν να προσαρμοστούν με ευθείες γραμμές με μικρές αποκλίσεις, στην περίπτωση της πρώτης αναγωγής, στις υψηλές θερμοκρασίες. Οι ενέργειες ενεργοποίησης φαίνονται στον πίνακα 4.3, βρίσκονται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία και δεν φαίνεται να έχει επηρεαστεί η εξάρτηση της R από τη θερμοκρασία, μετά τη δεύτερη αναγωγή.



Σχήμα 4.7: Η καμπύλη $ln(\frac{T^{3/2}}{R}) - \frac{K_B}{\varepsilon}T$ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για το δείγμα ML11.

Στο δείγμα ML11, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περιθλασιομετρίας μετά από κάθε αναγωγή με τα αποτελέσματα να φαίνονται στο Σχ.4.8. Γίνεται εύκολα αντιληπτή η μεγάλη μείωση στην συγκέντρωση του πεντοξειδίου του βαναδίου στο δείγμα που αντιπροσωπεύεται κυρίως από την μείωση της έντασης των κορυφών στις γωνίες 20.2^o, 21.9^o και 41.4^o και την παράλληλη αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του βαναδίου στο δείγμα που αντιπροσωπεύεται κυρίως από την αύξηση της έντασης των κορυφών στις γωνίες 27.8^o και 55.5^o.

Με τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις είναι φανερό μετά την πρώτη αναγωγή, ότι το ποσοστό του διοξειδίου του βαναδίου ήταν ελάχιστο με αποτέλεσμα την μηδαμινή μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης κατά την μετάβαση. Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης στο εύρος των χαμηλών θερμοκρασιών T=80-300 K, παραμένει σχεδόν η ίδια λόγο της αρκετά μικρότερης ηλεκτρικής αντίστασης του διοξειδίου του βαναδίου σε σύγκριση με τα υπόλοιπα οξείδια του βαναδίου. Αποτέλεσμα αυτού είναι το μεγαλύτερο ποσοστό του ρεύματος να διαπερνά το VO_2, θεωρώντας ότι τα διάφορα οξείδια βρίσκονται σε παράλληλη σύνδεση, έτσι να μην υπάρ-

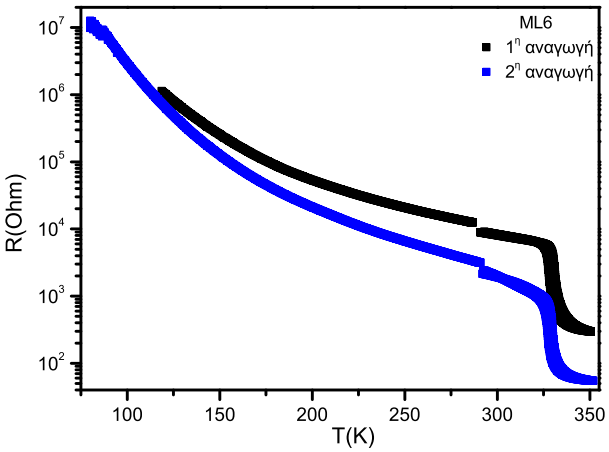


Σχήμα 4.8: Περιθλασιομετρία ακτίνων Χ για το δείγμα ML11 μετά την πρώτη και μετά την δεύτερη αναγωγή.

χει σημαντική διαφορά ανάμεσα στις δύο μετρήσεις.

4.1.1.3 Δείγμα ML6

Το δείγμα ML6 θερμάνθηκε αρχικά για t=5 h σε T=530°C και στην συνέχεια θερμάνθηκε για t=3 h σε T=545°C σε συνθήκες κενού P=2x10^{-2} mbar. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης με ένταση ρεύματος I=100 μA μετά την πρώτη και μετά την δεύτερη αναγωγή με τα αποτελέσματα να απεικονίζονται στο Σχ.4.9. Παρατηρείται ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας των δύο δειγμάτων πριν από την MIT.



Σχήμα 4.9: Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης του δείγματος ML6 μετά την πρώτη αναγωγή και μετά την δεύτερη αναγωγή συναρτήσει της θερμοκρασίας.

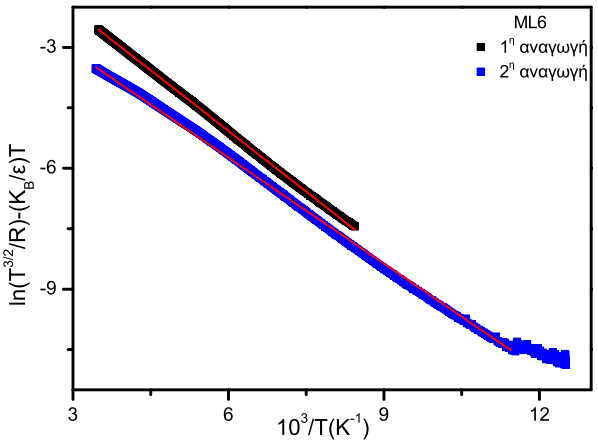
Στον πίνακα 4.4 υπολογίζονται τα χαρακτηριστηκά της μετάβασης στις δύο αναγωγές. Η μετάβαση στο δείγμα ML6, μετά από την δεύτερη αναγωγή αυξάνεται ελάχιστα αλλά η θερμοκρασία μετάβασης παραμένει η ίδια. Η τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης σε θερμοκρασία δωματίου μειώνεται μετά την δεύτερη αναγωγή. Ο βρόγχος υστέρησης για την πρώτη και δεύτερη αναγωγή έχει πλάτος 3.5 K και 2.9 K, αντίστοιχα. Το πλάτος της μετάβασης μειώθηκε μετά τη δεύτερη αναγωγή τόσο για την διαδικασία της θέρμανσης όσο και της ψύξης.

Έγινε προσαρμογή της εξίσωσης 1.4, στα πειραματικά δεδομένα των δειγμάτων και παρουσιάζονται στο Σχ.4.10 όπου φαίνεται να υπάρχει καλή συμφωνία των πειραματικών δεδομένων

Δείγματα	ML6	ML6
Αναγωγή	1	2
R_H/R_L	25	26.6
$T_{MIT_\theta}(K)$	331.5	330.1
$T_{MIT_\psi}(K)$	328	327.2
$W_\theta(K)$	3.4	2.6
$W_\psi(K)$	3.1	3
$E_a(mev)$	86.3	73.3

Πίνακας 4.4: Παρουσιάζονται η $\frac{R_H}{R_L}$ κατά την MIT, οι θερμοκρασίες T_{MIT_θ} και T_{MIT_ψ}, το εύρος (W_θ) και (W_ψ) καθώς και η E_a.

με αποκλίσεις μετά την δεύτερη αναγωγή στις χαμηλές θερμοκρασίες. Παρατηρείται μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης (πίνακας 4.4) με την δεύτερη αναγωγή.



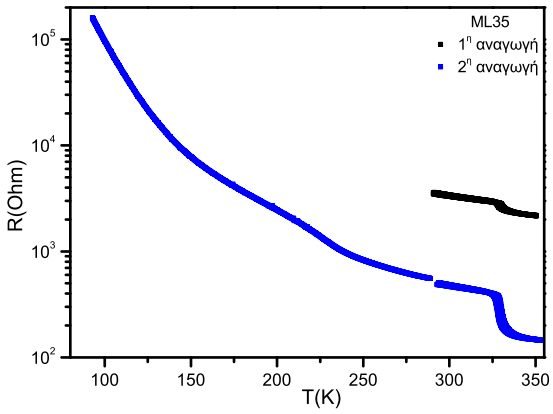
Σχήμα 4.10: Η καμπύλη $ln(\frac{T^{3/2}}{R}) - \frac{K_B}{\varepsilon}T$ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για το δείγμα ML6.

4.1.1.4 Δείγμα ML35

Το δείγμα ML35 θερμάνθηκε αρχικά για t=7 h σε T=540°C και στην συνέχεια θερμάνθηκε για t=3.5 h σε T=530°C σε συνθήκες κενού P=2x10^{-2} mbar. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης με ένταση ρεύματος I=10 μA, με τα αποτελέσματα να φαίνονται στο Σχ.4.9. Παρατηρείται ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας του δείγματος πριν από την MIT για την μέτρηση μετά την δεύτερη αναγωγή. Δεν πραγματοποιήθηκε μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης σε χαμηλές θερμοκρασίες πριν από την δεύτερη αναγωγή.

Η μετάβαση στο δείγμα ML35, μετά από την δεύτερη αναγωγή αυξάνεται ελάχιστα όπως φαίνεται στον πίνακα 4.5 αλλά η θερμοκρασία μετάβασης παραμένει η ίδια. Η τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης σε θερμοκρασία δωματίου μειώνεται μετά την δεύτερη αναγωγή. Ο βρόγχος υστέρησης για την πρώτη και δεύτερη αναγωγή έχει πλάτος 3.1 και 2.7 K, αντίστοιχα. Το πλάτος της μετάβασης μειώθηκε μετά τη δεύτερη αναγωγή τόσο για την διαδικασία της θέρμανσης όσο και της ψύξης.

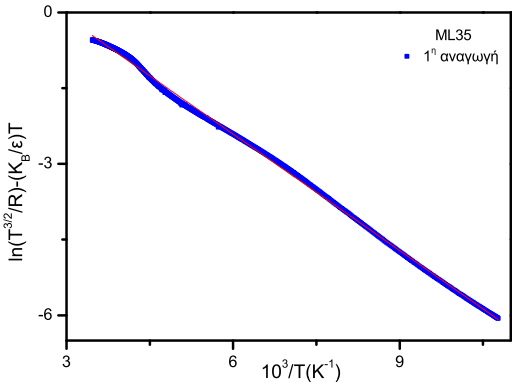
Μετά την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων που παρουσιάζονται στο Σχ.4.12, φαίνεται να μπορούν να προσομοιωθούν με ευθεία με αποκλίσεις στις υψηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.11: Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης του δείγματος ML35 μετά την πρώτη αναγωγή και μετά την δεύτερη αναγωγή συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Δείγματα	35	35
Αναγωγή	1	2
R_H/R_L	1.5	3.1
T_{MIT_θ}(K)	331.1	330.5
T_{MIT_ψ}(K)	328	327.8
W_θ(K)	2.7	2.9
W_ψ(K)	2.6	3.1
$E_a(meV)$	-	66.2

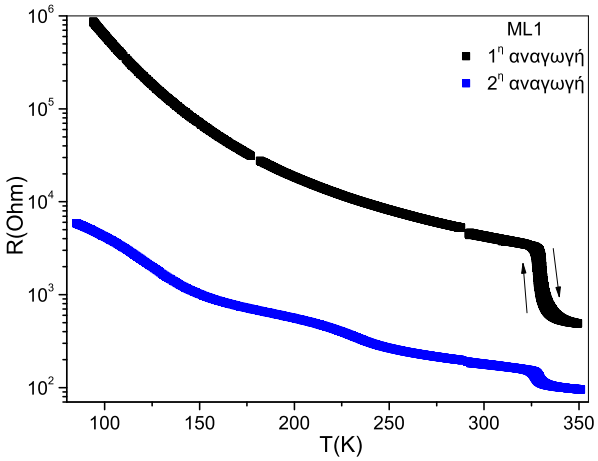
Πίνακας 4.5: Παρουσιάζονται η $\frac{R_H}{R_L}$ κατά την MIT, οι θερμοκρασίες T_{MIT_θ} και T_{MIT_ψ}, το εύρος (W_θ) και (W_ψ) καθώς και η E_a.



Σχήμα 4.12: Η καμπύλη $ln(\frac{T^{3/2}}{R}) - \frac{K_B}{\varepsilon}T$ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για το δείγμα ML35.

4.1.1.5 Δείγμα ML1

Το δείγμα ML1 θερμάνθηκε αρχικά για t=12 h σε T=480-490°C και στην συνέχεια θερμάνθηκε για t=1 h σε T=530°C σε συνθήκες κενού P=2x10^{-2} mbar. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης με ένταση ρεύματος I=100 μA, που παρουσιάζονται στο Σχ.4.13. Παρατηρείται ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας του δείγματος πριν από την MIT για την μέτρηση τόσο πριν όσο και μετά την δεύτερη αναγωγή.



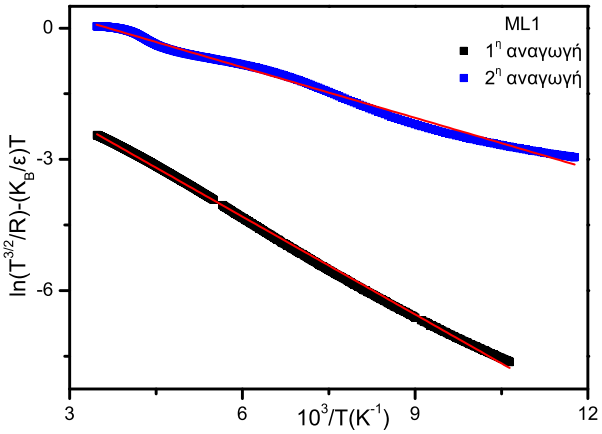
Σχήμα 4.13: Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης του δείγματος ML1 μετά την πρώτη αναγωγή και μετά την δεύτερη αναγωγή συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στον πίνακα 4.6 φαίνονται τα χαρακτηριστικά της μετάβασης. Η μετάβαση στο δείγμα ML1, μετά από την δεύτερη αναγωγή μειώνεται τείνοντας να εξαφανιστεί, που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το ποσοστό του διοξειδίου του βαναδίου μειώθηκε γιατί τα δείγματα υπερανάχθηκαν. Η τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης σε θερμοκρασία δωματίου μειώνεται μετά την δεύτερη αναγωγή. Ο βρόγχος υστέρησης για την πρώτη και δεύτερη αναγωγή έχει πλάτος 3.2 και 3 K, αντίστοιχα. Το πλάτος της μετάβασης αυξήθηκε μετά τη δεύτερη αναγωγή τόσο για την διαδικασία της θέρμανσης όσο και της ψύξης.

Δείγματα	ML1	ML1
Αναγωγή	1	2
R_H/R_L	8.3	1.8
T_{MIT_θ}(K)	331.1	329.5
T_{MIT_ψ}(K)	327.9	326.5
W_θ(K)	2	3.5
W_ψ(K)	2.4	4.2
$E_a(meV)$	64.1	33.1

Πίνακας 4.6: Παρουσιάζονται η $\frac{R_H}{R_L}$ κατά την MIT, οι θερμοκρασίες T_{MIT_θ} και T_{MIT_ψ}, το εύρος (W_θ) και (W_ψ) καθώς και η E_a.

Από το Σχ.4.14, φαίνεται να αλλάζει σημαντικά η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης από την θερμοκρασία για T<300 K. Μετά την δεύτερη αναγωγή τα πειραματικά σημεία αποκλίνουν σημαντικά από την γραμμική προσαρμογή, κάτι που ήταν αναμενόμενο λόγω του χαμηλού ποσοστού διοξειδίου του βαναδίου στο δείγμα. Παρουσιάζονται δύο μικρές μεταβολές στην κλίση της R=f(T) σε θερμοκρασίες T=123 K και T=233 K.



Σχήμα 4.14: Η καμπύλη $ln(\frac{T^{3/2}}{R}) - \frac{K_B}{\varepsilon}T$ *συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για το δείγμα ML1.*

Κεφάλαιο 5

Σύνοψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρασκευάστηκαν λεπτά στρώματα / υμένια οξειδίων του Βαναδίου (V_2O_5 και VO_2) και μελετήθηκαν οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης, R(T), στην περιοχή T=80-550 K και μετρήσεις χαρακτηριστικών έντασης ρεύματος-τάσης (I-V), στην περιοχή T=180-350 K. Η φασική σύσταση και η μικροδομή των δειγμάτων διερευνήθηκε με τη βοήθεια μετρήσεων περιθλασιομετρίας ακτίνων X και απεικόνιση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με τρεις διαφορετικούς τρόπους:
α) Παρασκευάστηκαν λεπτά υμένια (thin films, F) με τη μέθοδο εναπόθεσης ατμού (PVD) με θερμική εξάχνωση/(εξάτμιση υγρού) V_2O_5 από σκαφίδιο γραφίτη σε συνθήκες υψηλού κενού (P$\simeq$4x10^{-5} mbar). Τα δείγματα F εναποτέθηκαν σε υποστρώματα Y-ZrO_2 και Si (1 0 0) ευρισκόμενα σε T$\simeq$300 K.
β) Με τη βοήθεια αιωρήματος σκόνης παρασκευάστηκαν λεπτά (<20 μm) στρώματα σκόνης (powder layers, PL) V_2O_5 τα οποία πυροσσυσωματώθηκαν σε T=500^{o}C.
γ) Δείγματα PL τήχθηκαν σε T=690-700 ^{o}C δημιουργώντας συμπαγή λεπτά (<10 μm) στρώματα V_2O_5 (molten layers, ML) σε υποστρώματα Y-ZrO_2 και Si.

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων περιθλασιμετρίας ακτίνων X τα δείγματα V_2O_5 (F, PL, ML) είναι μονοφασικά και παρουσιάζουν ορθορομβική συμμετρία. Με βάση τη σύγκριση των περιθλασιγραμάτων για τα δείγματα PL και ML συμπεραίνεται ότι η κρυστάλλωση στα συμπαγή δείγματα ML πραγματοποιείται με προτιμητέο προσανατολισμό. Αυτό υποστηρίζεται και από οπτική εξέταση αλλά και με τη βοήθεια της απεικόνισης των επιφανειών τους στο SEM.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ηλεκτρικής αντίστασης όλα τα δείγματα V_2O_5 χαρακτηρίζονται από ημιαγώγιμη συμπεριφορά στην περιοχή 300-550 K. Τα πειραματικά αποτελέσματα δεν επιβεβαιώνουν πρόσφατες αναφορές συσχετισμένες με μετάβαση μετάλλου μονωτή. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας υποδεικνύει ως επικρατέστερο το μηχανισμό μεταπήδησης μικρών πολαρονίων μεταξύ ιόντων V^{+4} και V^{+5} σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία. Ωστόσο οι τιμές για την ενέργεια ενεργοποίησης της αγωγιμότητας είναι σημαντικά διαφορετικές και υπακούν στην σχέση: $E_{a,F} < E_{a,PL} < E_{a,ML}$. Παράλληλα τα πειραματικά δεδομένα για τις απόλυτες τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε T=300 K δείχνουν $\sigma_{ML} < \sigma_{PL} < \sigma_F$. Συνολικά διαπιστώθηκε ισχυρή εξάρτηση της ηλ. αγωγιμότητας δειγμάτων V_2O_5 από την ύπαρξη επιφανειών/διεπιφανειών κρυσταλλιτών, που δικαιολογείται με την παραδοχή ισχυρότερης απόκλισης από την στοιχειομετρία δηλαδή υψηλότερη συγκέντρωση V^{+4} στις περιοχές αυτές.

Τα δείγματα VO_2 παρασκευάστηκαν με αναγωγή ($2V_2O_5 \rightarrow 4VO_2 + O_2$) αντίστοιχων δειγμάτων V_2O_5 υπό συνθήκες κενού (P=2-8x10^{-2} mbar). Τόσο η θερμοκρασία (500-600 ^{o}C) όσο

και ο χρόνος (1-12 h) μεταβλήθηκαν με στόχο την βελτιστοποίηση της διαδικασίας της αναγωγής.

Ταυτοποίηση των φάσεων περιθλασιγραμμάτων ακτίνων Χ πραγματοποιήθηκε σε δείγματα ML και PL μετά από αναγωγή υπό διαφορετικές συνθήκες. Διαπιστώθηκε ότι εκτός από την ένωση VO_2 στα δείγματα σε πολλές περιπτώσεις συνυπάρχουν και τα οξείδια V_6O_{13} και V_2O_5, δείχνοντας ότι η μετατροπή $V_2O_5 \rightarrow VO_2$ δεν είχε ολοκληρωθεί και αναδεικνύοντας την εγγενή δυσκολία της μετατροπής αυτής σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία.

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ηλεκτρικής αντίστασης τα δείγματα χαρακτηρίζονται από ημιαγώγιμη συμπεριφορά με υψηλές (>1 MΩ) τιμές σε $T \simeq 100$ K. Σε θερμοκρασία T_{MIT}=330 $\pm$ 2 K παρατηρήθηκε απότομη μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης που αποδίδεται στη μετάβαση μετάλλου-μονωτή (MIT) στο VO_2. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η MIT συνοδεύεται από βρόχο υστέρησης μικρού πλάτους (2-4 K) μεταβαλλόμενο ελαφρά με την αύξηση της μεταβολής R_H/R_L κατά την MIT. Οι πραγματικές τιμές για την μεταβολή R_H/R_L ευρίσκονται στην περιοχή 5-10^3 ανάλογα με το πάχος του στρώματος VO_2. Το πάχος του στρώματος VO_2 φαίνεται να είναι συστηματικά μεγαλύτερο για τα δείγματα PL, όπως αναμένεται δεδομένου ότι η συμπαγής μικροδομή των δειγμάτων ML αναμένεται να μην ευνοεί την απομάκρυνση του O_2.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων στην περιοχή $80 < T < T_{MIT}$ μπορεί να περιγραφεί με τη βοήθεια εξίσωσης της βιβλιογραφίας ($\ln(T^{3/2}/R) - K_BT/\varepsilon = A - E_a/K_BT$). Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης κυμαίνονται στην περιοχή 70-80 meV.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων οι χαρακτηριστικές I-V δείχνουν τυπική γραμμική συμπεριφορά σε $T<T_{MIT} \simeq 330$ K. Σε θερμοκρασίες κοντά στην T_{MIT} παρατηρήθηκαν ιδιόμορφες σε μεγάλο βαθμό μεταβολές της χαρακτηριστικής I-V που οφείλονται στην μετάβαση I$\rightarrow$M (ή M$\rightarrow$I) σε μέρος τουλάχιστον του δείγματος, εξαιτίας της αυτοθέρμανσης του λόγω φαινομένου Joule τόσο στις μετρήσεις I-V όσο και σε μετρήσεις R(T). Παρατηρήθηκε όμως ότι σε ορισμένα δείγματα η μετάβαση I$\leftrightarrow$M πραγματοποιείται ακαριαία συνοδευόμενη από ιδιαίτερα πλατύ βρόχο υστέρησης η οποία δεν μπορεί να αποδοθεί σε θερμικά αίτια. Οι παρατηρήσεις αυτές επιβεβαιώνουν την διέγερση MIT από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, σύμφωνα και με πρόσφατες συναφείς αναφορές στη βιβλιογραφία.

Βιβλιογραφία

[1] Hastings Mthobisi Cele, Synthesis of VO2 Nanostructures for Infrared Modulation Applications, Master thesis

[2] M.Naziri, Vibrational and Optical Properties of Vanadium Dioxide, PhD Thesis 2013

[3] N.Shen et al, RSC Adv., 2015

[4] S.Beke et al, Thin Solid Films 519 (2011) 1761–1771

[5] C.Lasmal, Degree of Doctor of Philosophy in Applied Physics (2015)

[6] Manil Kang et al, Thermochimica Acta 576 (2014) 71– 74

[7] M.Benmoussa, Thin Solid Films 265 (1995) 22-28

[8] Thomas Reeswinkel, Self-lubricious tool coatings for ecological metal cutting

[9] Venkata Raviteja Yarlagadda, Conductivitiy measurments of molten metal oxide electrolytes and their evaluation in a direct carbon fuel cell (DCFC), PhD Thesis, 2011

[10] A.Zylbersztejn, Physical Review B, vol 11, N 11, 1975

[11] R. Scherwitzl, Metal-insulator transitions in nickelate heterostructures, Phd Thesis, 2012

[12] D. Ruzmetov, Metal-Insulator Transition in Thin Film Vanadium Dioxide PhD Thesis

[13] S. Nkosi, Master of science, 2009

[14] Ganhua Fu, Phd Thesis, 2007

[15] Changzheng Wu, Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 5157

[16] Patrina I B and Ioffe V A, 1965, Sou. Phys.-Solid State, 6, 2581-5

[17] T.Allersma et al, the journal of chemical Physics 46, 154 (1967)

[18] C.Sanchez et al, J. Phys. C: Solid State Phys., 15 (1982)

[19] C.Sanchez et al, Philosophical Magazine Part B, 47:3, 279-290

[20] V. N. Andreev, V. A. Klimov, Physics of the Solid State, 2007, Vol. 49, No. 12, pp. 2251–2255

[21] A.Pergament, Phys. Status Solidi B 247, No. 9, 2213–2217 (2010)

[22] H. Böttger, V. V. Bryksin, and T. Damker, in: Polarons in Advanced Materials, edited by A. S. Alexandrov (Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2007), pp. 107–148

[23] P.B Allen et al PRB 48, 4359 (1993)

[24] Markus Josef Niederberger, PhD Thesis, 2000

[25] Zheng, Magnetic, electrical and magnetotransport propertiew of CrO_2 and VO_2-based thin films and heterostructures, PhD Thesis, 2013

[26] K.Karsli, Vanadium oxide (VOx) thin films elaborated by sol gel metod for microbolometer applications, degree of the master of science

[27] Z.Yanga, Annu. Rev. Mater. Res. 2011. 41:337–67

[28] C. Lamsal, Nova Science Publishers, 2014

[29] Shuyi Li, VO_2-based Thermochromic and Nanothermochromic Materials for Energy-Efficient Windows, PhD Thesis 2013

[30] Z. Yanga, Applied Physics Letters 98, 192113, 2011

[31] Donald M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing

[32] http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1558# Deposition

[33] https://en.wikipedia.org/wiki/Physical vapor deposition

[34] https://en.wikipedia.org/wiki/Evaporation (deposition)

[35] James E. Morris, PVD lectures, 2012

[36] A.Paone, THERMOCHROMIC FILMS OF VO2:W FOR “SMART” SOLAR ENERGY APPLICATIONS

[37] Al-Kuhaili et al, Thin Solid Films 460 (2004) 30–35

[38] Scanning electron microscope, Purdue university, Radiogical and Environmental Management, http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm

[39] G. Monfort, Applied Surface Science 322 (2014) 21–27

[40] Χ. Αντιγόνη, Προσδιορισμός δομής και μικροδομής υλικών τεχνολογικού ενδιαφέροντος (νανοκρυσταλλικό TiO_2, υπεραγωγός υψηλών θερμοκρασιών) με XRPD, 2015, Μεταπτυχιακή εργασία

[41] Γ. Βερτσιώτη, Επίδραση του Fe στην τροχιακή και μαγνητική τάξη των ενώσεων $LaMn_{1-x}Fe_xO_{3+\delta}$ με έμφαση στην περιοχή δ≈0, Μεταπτυχιακή εργασία

[42] https://en.wikipedia.org/wiki/X-raycrystallography

[43] How SEM works, Seal laboratories, Διαδίκτυο, http://www.seallabs.com/how-sem-works.html

[44] Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια, Κωνσταντίνος Φασσέας, Καθηγητής Γ.Π.Α., Διαδίκτυο, http://www.aua.gr/fasseas/electron%20microscopes.htm

[45] J.Haemers et al, phys. stat. sol. (a) 20, 381 (1973)

[46] S.Krishakuma, S.Menon, phys. stat. sol. (a) 153, 439 (1996)

[47] W. King, Journal of The American Ceramic Society

[48] J.Cao et al, Nature Nanotechnology, vol 4, 2009

[49] M. Nakano, Letter Nature, vol 487, 2012

[50] G.Stefanovich et al, J. Phys, Condens. Matter 12 (2000)

[51] J. Lappalainen, Springer Science Business Media, LLC 2008

[52] Hyun-Tak Kim, Applied Physics Letters 86, 242101 s2005d

[53] Temperature dependence of the first-order metal-insulator transition in VO2 and programmable critical temperature sensor

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών του ΕΚΠΑ.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της εργασίας, Επίκουρο Καθηγητή Εμμανουήλ Συσκάκη για την βοήθεια, την υπομονή και τη συμπαράσταση που μου έδειξε. Με την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές του τόσο σε επιστημονικό επίπεδο, όσο και σε ανθρώπινο επίπεδο, με εισήγαγε με θαυμάσιο τρόπο στο χώρο της Πειραματικής Φυσικής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθ. Μαρία Καλαμιώτου υπεύθυνη του εργαστηρίου περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ όπου πραγματοποιήθηκαν οι αντίστοιχες μετρήσεις.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αν. Καθ. Δημοσθένη Σταμόπουλο για τις χρήσιμες συμβουλές του και την συνεργασία στην παρασκευή λεπτών στρωμάτων V_2O_5 με την μέθοδο spin coating, τα οποία θα μελετηθούν σε μελλοντικό στάδιο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου και κυρίως τον υποψήφιο διδάκτορα Κ. Γεωργαλά για την συνεργασία τους και την καλή ατμόσφαιρα που είχαν δημιουργήσει στο χώρο του εργαστηρίου.