Μαγνητικές Ιδιότητες του Οξειδίου Λανθανίου Κοβαλτίου (LaCoO₃) σε Χαμηλές Θερμοκρασίες

Ανδρουλάκης Ιωάννης



Εργασία για την Απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα ΕΠΕΑΚ Εφηρμοσμένης Μοριακής Φασματοσκοπίας

> ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

 Περοβσκίτες Δομή και Σταθερότητα Η Προσέγγιση του Goodenough Γενικές θεωρήσεις 	1 1 3 3
1.2.2 Εφαρμογή στους Περοβσκίτες	5
2. Εισαγωγή Στο Οξείδιο Λανθανίου Κοβαλτίου	9
3. Πειραματική Διαδικασία	12
3.1.1 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός	12
3.1.2 Ιωδομετρική τιτλοδότηση	14
3.2.1 Ορισμοί	15
3.2.2 DC Μαγνητομετρία	16
3.2.3 ΑC Επιδεκτικότητα	17
4 Αποτελέσματα	
4.1 DC Επιδεκτικότητα	20
4.2 ΑC Επιδεκτικότητα	
5. Συζήτηση Αποτελεσμάτων	32
6. Συμπεράσματα	
7. Βιβλιογραφικές Αναφορές	

1. ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ

Τα οξείδια με τη δομή του περοβσκίτη CaTiO₃ έχουν γίνει το επίκεντρο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας λόγω της μεγάλης ποικιλίας των φυσικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Για παράδειγμα το BaTiO₃, είναι σιδηροηλεκτρικό υλικό, το StRuO₃ είναι σιδηρομαγνητικό, το LaFeO₃ είναι ασθενώς σιδηρομαγνητικό, το BaPb_{1-x}Bi_xO₃ εμφανίζει υπεραγωγιμότητα, το LaNiO₃ παρουσιάζει μεταλλική αγωγιμότητα, ενώ το LaCoO₃ έχει ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες τις οποίες πρόκειται να συζητήσουμε παρακάτω. Τα τελευταία χρόνια η έρευνα στους περοβσκίτες έχει αποκτήσει τεράστιο και αυξανόμενο ενδιαφέρον εξαιτίας της ανακάλυψης του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας υψηλών θερμοκρασιών και του φαινομένου της κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης σε οξείδια με αυτού του τύπου τη δομή.

1.1 Δομή και Σταθερότητα

Οι στοιχειομετρικοί περοβσκίτες με το γενικό χημικό τύπο ABO3 σχηματίζουν μια



Εικόνα 1. 1 Η δομή του οξειδίου του Re. Οι περοβσκίτες εμφανίζουν παρόμοια δομή. Η διαφορά βρίσκεται στην ύπαρξη ενός ατόμου από τη σειρά των σπάνιων γαιών στο κέντρο του νοητού κύβου που σχηματίζεται. μεγάλη οικογένεια οξειδίων, των οποίων η δομή βασίζεται σε αυτή του οξειδίου του Re (ReO3). Το ReO₃ έχει κυβική μοναδιαία κυψελίδα (a=3.8 Å), η οποία περιγράφεται uε δύο τρόπους, είτε τοποθετώντας τα άτομα Re στις κορυφές του κύβου είτε τοποθετώντας ένα άτομο Re στο γεωμετρικό κέντρο ενός κύβου. Όπως φαίνεται από την εικόνα 1.1, η δομή του ReO3 συγκροτείται με τη συναρμογή κανονικών οκταέδρων με τα γεωμετρικά τους κέντρα να βρίσκονται στις κορυφές ενός νοητού κύβου όπου είναι και οι θέσεις των ατόμων Re, ενώ οι κορυφές των οκταέδρων καταλαμβάνονται από ανιόντα οξυγόνου. Η παραπάνω δομή μπορεί να γίνει περισσότερο χωροπληρωτική με την εισαγωγή ενός ακόμη κατιόντος στο κέντρο του κύβου. Κατά αυτόν τον τρόπο κανείς λαμβάνει τη δομή του περοβσκίτη, πρότυπο της οποίας αποτελεί το CaTiO₃ [1].

Στο CaTiO₃ τα ιόντα Ca^{2+*} και O²⁺ συνδυάζονται για να σχηματίσουν μιας πυκνής δόμησης κυβική δομή με τα μικρότερα ιόντα Ti⁴⁺ να

βρίσκονται σε οκταεδρικό περιβάλλον. Το CaTiO₃ μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα τριδιάστατο μοτίβο το οποίο κατασκευάζετε από οκτάεδρα TiO₆ που μοιράζονται τις κορυφές τους. Το μοτίβο αυτό των οκταέδρων του Ti παρουσιάζεται στην εικόνα 1.2 όπου φαίνεται καθαρά το πως τα ανιόντα του οξυγόνου χρησιμοποιούνται σαν συνδετικοί κρίκοι έτσι ώστε να δημιουργηθούν δεσμοί Ti-O-Ti σε ευθεία γραμμή.



Εικόνα 1.2 Η δομή του CaTiO₃. Στην ιδανική δομή του περοβσκίτη τα άτομα των μετάλλων σχηματίζουν ευθεία γραμμή με αυτά των οξυγόνων (βλέπε την παχιά μαύρη γραμμή). Στο γεωμετρικό κέντρο του κύβου βρίσκεται η σπάνια ή η αλκαλική γαία (κόκκινη σφαίρα) στις κορυφές του κύβου βρίσκεται το μέταλλο (γκρίζες σφαίρες) ενώ οι πράσινες σφαίρες παριστούν άτομα οξυγόνου.

Η πλειοψηφία των περοβσκιτών με γενικό χημικό τύπο ABO₃ παρουσιάζει δομή με παραμορφωμένη κυβική κυψελίδα. Οι στοιχειομετρικοί ABO₃ περοβσκίτες κατατάσσονται σε τρεις κύριες κατηγορίες που εξαρτώνται από το σθένος των κατιόντων A και B: (α) A¹B^VO₃ (A = Na, Ag, K, και πιο σπάνια Rb, Tl, Cs ενώ B = Nb, Ta, I) (β) A^{II}B^{IV}O₃ (A = Ba, Sr, Ca, Pb και σπανιότερα Cd, ενώ B = Ti, Sn, Zr, Hf, Mn, Mo, Th, Fe, Ce, Pr, U) και (γ) A^{III}B^{III}O₃ (A = σπάνιες γαίες, Bi, Y, ενώ B = Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Ti, V, Al, Sc, Ga, In, Rh). Πολλά από τα σιδηροηλεκτρικά οξείδια ανήκουν στις πρώτες δύο κατηγορίες, και χαρακτηρίζονται από μια μικρή παραμόρφωση της κυβικής τους κυψελίδας. Ένα τυπικό παράδειγμα είναι το BaTiO₃, το οποίο έχει πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Από την άλλη πάλι, ένας μεγάλος αριθμός περοβσκιτών που ανήκουν στις δύο πρώτες οικογένειες παρουσιάζουν παραμόρφωση στη δομή τους, καθώς και υπερδομές που οφείλονται σε μικρές αποκλίσεις στις θέσεις των ιόντων από αυτές της ιδανικής δομής αλλά δεν είναι σιδηροηλεκτρικοί. Οι περισσότεροι περοβσκίτες της τρίτης οικογένειας παρουσιάζουν ρομβοεδρική παραμόρφωση.

Η σταθερότητα της δομής των περοβσκιτών προέρχεται κυρίως από την ελαχιστοποίηση της ηλεκτροστατικής (Madelung) ενέργειας η οποία επιτυγχάνεται όταν τα Β κατιόντα σχηματίσουν οκτάεδρα με τα ανιόντα οξυγόνου που μοιράζονται τις κορυφές τους. Επομένως η πρώτη προϋπόθεση για σταθερή ABO₃ δομή περοβσκίτη είναι η ύπαρξη σταθερών πολικών δομικών λίθων οκταεδρικής συμμετρίας. Αυτό με τη σειρά του απαιτεί το Β κατιόν να ρέπει προς τον σχηματισμό οκταεδρικής διαμόρφωσης καθώς επίσης να υπάρχει ένα ενεργό φορτίο σε αυτό το κατιόν. Μια δεύτερη προϋπόθεση είναι το κατάλληλο μέγεθος του Α κατιόντος, αφού αυτό αναγκαστικά θα καταλαμβάνει τον σχετικά μεγάλο κενό χώρο που αφήνει ο σχηματισμός των οκταέδρων. Μια άλλη προϋπόθεση έχει να κάνει με τα μήκη των δεσμών Α-Ο και Β-Ο, μια και αυτά καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την ύπαρξη οκταεδρικής συμμετρίας ή τη σταθεροποίηση εξαγωνικού πυκνής διατάξεως πλέγματος. Ο Goldschmidt καθόρισε τα όρια ανεκτότητας στο μέγεθος του Α κατιόντων, και εν γένει οπράγοντα ανεκτικότητας δομής, t. Ο t εξήχθη μετά από την υπόθεση ότι η δομή του περοβσκίτη πηγάζει από πυκνή δόμηση οξειδίων των Β και των Α κατιόντων, και εν γένει ορίζεται σαν:

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O)$$

όπου R_A, R_B, R_O είναι οι εμπειρικές τιμές για τις ιοντικές ακτίνες των αντιστοίχων ιόντων. Σε αυτή τη σχέση η ιδανική δομή πυκνής διάταξης του περοβσκίτη αντιστοιχεί σε t=1. Η δομή του περοβσκίτη σταθεροποιείται μόνο αν $0.8 \le t \le 1.1$. Αποκλίσεις από την τιμή t=1 οφείλονται σε ορθορομβικές και ρομβοεδρικές παραμορφώσεις, οι οποίες απαντώνται συχνά. Σπανιότερες είναι η τετραγωνική, η μονοκλινής και η τρικλινής. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο παράγοντας t, αν και χρήσιμος στο να προβλέπει τη σταθεροποίηση ή μη της περοβσκιτικής δομής, είναι προσεγγιστικός και εμπειρικός.

1.3 Η Προσέγγιση του Goodenough

1.2.1 Γενικές Θεωρήσεις

Ο Goodenough εφάρμοσε μια ημιεμπειρική προσέγγιση βασισμένη στην κρυσταλλική χημεία για να εξηγήσει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των οξειδίων των μετάλλων μεταπτώσεως. Τα κριτήρια που εφάρμοσε ήταν εμπειρικά, αλλά κατόρθωσε να δώσει μια ολοκληρωμένη, αν και απλοϊκή, εικόνα που βασίζεται στην χημική διαίσθηση, σχετιζόμενη με την επικάλυψη των τροχιακών κατιόντος-κατιόντος και κατιόντος-ανιόντος-κατιόντος. Η προσέγγιση του Goodenough πέτυχε να δώσει μια εξήγηση για τη δημιουργία εντοπισμένων και απεντοπισμένων d-ηλεκτρονίων με τη χρήση εννοιολογικών διαγραμμάτων φάσης που κατασκευάζονται με χρήση της ενέργειας μεταφοράς b_{ii} :

$$b_{ij} = (\Psi_i H \Psi_j) \approx \varepsilon_{ij} (\Psi_i \Psi_j)$$

όπου Η είναι ο ενεργειακός όρος αλληλεπίδρασης και ε_{ij} είναι η μονοηλεκτρονική ενέργεια. Το b_{ij} μετράει την ισχύ της αλληλεπίδρασης μεταξύ των εντοπισμένων τροχιακών Ψ_i και Ψ_j στα γειτονικά όμοια άτομα i και j. Αν και δεν είναι δυνατόν να λάβει κανείς καλές προσεγγιστικές τιμές για την b_{ij} μπορεί να προβλέψει την μεταβολή της, μια και είναι εφικτό να υπολογιστούν οι σχετικές εντάσεις των ολοκληρωμάτων αλληλεπίδραση κατιόντος-κατιόντος, η b_{ij} συνδέεται με το αντίστροφο της απόστασης R των κατιόντων. Αντίστοιχα σε οξείδια, όπου η αλληλεπίδραση κατιόντος-ανιόντος-κατιόντος είναι πιο σημαντική, η b_{ij} συνδέεται με την παράμετρο λ που δίνει ένα μέτρο της ομοιοπολικότητας του δεσμού ανιόντος-κατιόντος.

Σε ένα μέταλλο μετάπτωσης με οκταεδρική συμμετρία σε σχέση με τα ανιόντα (όπως δηλαδή στους περοβσκίτες) τα πέντε d τροχιακά δεν είναι δεκαπλά εκφυλισμένα. Σύμφωνα με τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου τα d τροχιακά χωρίζονται σε δύο εκφυλισμένες υποομάδες: τα d_{z^2} και $d_{x^2-y^2}$ τροχιακά έχουν λοβούς μέγιστης πιθανότητας προσανατολισμένους απευθείας στα γειτονικά οξυγόνα, ενώ τα d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} τροχιακά έχουν κομβικά επίπεδα σε αυτές τις κατευθύνσεις. Αυτές οι διακριτές ομάδες τροχιακώ συμμετρία τους στην ομάδα συμμετρίας O_h ενός ιδανικού οκταέδρου. Το οκταεδρικό περιβάλλον οδηγεί τα e_g και t_{2g} τροχιακά κατά μια ποσότητα Δ (crystal field splitting), με τα e_g να βρίσκονται πιο ψηλά σε ενέργεια.

Δεδομένης μιας ολικής ενεργειακής διαφοράς Δ=10 Dq ~ 1 eV, τα t_{2g} τροχιακά σταθεροποιούνται κατά 4 Dq, ενώ τα e_g τροχιακά αποσταθεροποιούνται κατά 6Dq. Το γεγονός ότι τα e_g δείχνουν προς τα ανιόντα ενώ τα t_{2g} τροχιακά προβάλλονται ανάμεσα τους, εισάγει μια ηλεκτροστατική συνεισφορά Δ_M στα 10 Dq. Παρ'όλα αυτά, η κύρια συνεισφορά στα 10 Dq προέρχεται από την ομοιοπολικότητα. Τα τροχιακά e_g συμμετρίας είναι ορθογώνια στα ανιονικά s και p_{σ} τροχιακά που σχηματίζουν σ δεσμούς με τα κατιόντα. Αντίθετα, τα τροχιακά με συμμετρία t_{2g} είναι ορθογώνια στα ανιονικά s και p_{σ} τροχιακά που σχηματίζουν σ δεσμούς με τα κατιόντα. Αντίθετα, τα τροχιακά με συμμετρία t_{2g} είναι ορθογώνια στα ανιονικά s και p_{σ} τροχιακά, και τροποποιούνται μόνο με ομοιοπολική μίξη με κατιονικά τροχιακά και τα ανιονικά p_{π} τροχιακά.

Η ομοιοπολική μίξη ανιονικών κυματοσυναρτήσεων με κατιονικές d κυματοσυναρτήσεις δεν καταστρέφει τη συμμετρία των e_g και t_{2g} τροχιακών. Τα τροποποιημένα τροχιακά σε οκταεδρικό περιβάλλον με τα ανιόντα οξυγόνου έχουν τη μορφή:

 $\Psi_{e} = N_{\sigma}(f_{e} + \lambda_{\sigma} \varphi_{\sigma})$ $\Psi_{t} = N_{\pi}(f_{t} + \lambda_{\pi} \varphi_{\pi})$

όπου τα f_e και f_σ είναι τα κατιονικά τροχιακά με e_g και t_{2g} συμμετρία, N_σ και N_π είναι σταθερές κανονικοποίησης, ενώ οι παράμετροι λ_i δίνουν ένα μέτρο της ομοιοπολικότητας του δεσμού που σχηματίζεται από τα κατιονικά τροχιακά με τα αντίστοιχα ανιονικά φ_σ και φ_π τροχιακά των γειτονικών ανιόντων που δίνουν σ και π δεσμούς με τα κατιόντα αντίστοιχα. Γενικά ισχύει ότι $\lambda_{\sigma} > \lambda_{\pi}$ ενώ b_{ij}~ λ^2 . Για μικρές τιμές b_{ij} (ή με άλλα λόγια του ολοκληρώματος αλληλοεπικάλυψης) τα εξωτερικά d ηλεκτρόνια είναι εντοπισμένα και για μεγάλα b_{ij} είναι ελεύθερα. Σε ορισμένα οξείδια υπάρχει μια κρίσιμη τιμή της ενέργειας μεταφοράς b_c, η οποία χωρίζει την ενεργειακή περιοχή των ελευθέρων ηλεκτρονίων από εκείνη των εντοπισμένων. Όμως, η ενέργεια b_{ij} σχετίζεται με τις παραμέτρους R και λ και έτσι δύναται να βρεθούν εκφράσεις για τις κρίσιμες τιμές R_c και λ_c που σχετίζονται με τη θέση των ατόμων του μετάλλου στον περιοδικό πίνακα, τον αριθμό οξείδωσης, το ολικό σπιν του κατιόντος κτλ.

1.2.2 Εφαρμογή Στους Περοβσκίτες

Στη δομή του περοβσκίτη υπάρχουν μόνο τρία πιθανά ολοκληρώματα αλληλοεπικάλυψης για τα τροχιακά Ψ_e και Ψ_t με τα γειτονικά κατιόντα*:

$$\begin{split} \Delta_{cc} &\equiv (\Psi_{t2}, \Psi_{t3}) \\ \Delta^{\sigma}_{cac} &\equiv (\Psi_{e1}, \Psi_{e2}) = N_{\sigma}^{2} \lambda_{\sigma}^{2} \\ \Delta^{\pi}_{cac} &\equiv (\Psi_{t1}, \Psi_{t2}) = N_{\pi}^{2} [\lambda_{\pi}^{2} + 2\lambda_{\pi} (f_{b} \varphi_{\pi})] \end{split}$$

Τα κατιόντα 1, 2 είναι γειτονικά στις ακμές του κύβου της εικόνας 1.3 με έναν ανιόν ενδιάμεσα τους, ενώ τα κατιόντα 2, 3 βρίσκονται σε απέναντι πλευρές του κύβου (δηλαδή πάνω στη διαγώνιο). Έχει δειχθεί ότι η απόσταση της διαγωνίου του κύβου στη δομή αυτή είναι περίπου 5.5 Å, δηλαδή αρκετά μεγάλη ώστε το Δ_{ce} να παίζει σημαντικό ρόλο και άρα δεν λαμβάνεται υπόψιν. Αυτό σημαίνει ότι τα μεγέθη των ολοκληρωμάτων Δ_{cac}^{π} και Δ_{cac}^{σ} και Δ_{cac}^{σ} λαι αρκετά μεγάλη ώστε το Δ_{ce} να παίζει σημαντικό ρόλο και άρα δεν λαμβάνεται υπόψιν. Αυτό σημαίνει ότι τα μεγέθη των ολοκληρωμάτων Δ_{cac}^{π} και Δ_{cac}^{σ} και Δ_{cac}^{σ} λαι αρκετά μεγάλη ώστε το Δ_{ce} να παίζει σημαντικό ρόλο και άρα δεν λαμβάνεται υπόψιν. Αυτό σημαίνει ότι τα μεγέθη των ολοκληρωμάτων Δ_{cac}^{π} και Δ_{cac}^{σ} και Δ_{cac}^{σ} και Δ_{cac}^{σ} λα^σ_{cac}. Αν τα παραπάνω ολοκληρώματα είναι αρκετά μεγάλα, τότε είναι κατάλληλο να κατασκευαστούν τροχιακά συλλογικής ηλεκτρονικής συμπεριφοράς (ζώνες) μέσα από τα διάφορα Ψ_{e} και Ψ_{t} . Αυτού του είδους τα τροχιακά (ή ζώνες) καλούνται σ^{*} και σχέτες αντίστοιχα. Από την άλλη, αν τα ολοκληρώματα αλληλοεπικάλυψης είναι σχετικά μικρά, τότε τα d ηλεκτρόνια είναι εντοπισμένα σε διακριτές κατιονικές θέσεις και όλες οι αλληλεπιδράσεις των Ψ_{e} και Ψ_{t} τροχιακών λαμβάνουν χώρα μέσω του ανιόντος (αλληλεπιδράσεις υπερανταλλαγής και διπλής ανταλλαγής). Επομένως, είναι δυνατόν να οριστεί ένα κρίσιμο ολοκλήρωμα Δ_{c} (ανάλογο του b_{c}) τέτοιο ώστε να δίνει εντοπισμένη συμπεριφορά για τα ηλεκτρόνια αν $\Delta_{cac} < \Delta_{c}$ και συλλογική αν $\Delta_{cac} < \Delta_{c}$.

Για την εφαρμογή εννοιολογικών διαγραμμάτων φάσης προκειμένου να ερμηνευτούν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των οξειδίων των μεταβατικών μετάλλων, η μέθοδος του Goodenough προτείνει την κατασκευή μονοηλεκτρονικών ενεργειακών διαγραμμάτων υποθέτοντας τον πιο πιθανό υβριδισμό των κατιονικών και ανιονικών τροχιακών [1]. Αυτά τα διαγράμματα προσομοιάζουν με τα ενεργειακά επίπεδα των μονοηλεκτρονικών μοριακών τροχιακών για απομονωμένα μόρια. Η διαφορά έγκειται στο ότι τα διακριτά ενεργειακά επίπεδα στα οξείδια μπορούν να σχηματίζουν ζώνες που εξαρτώνται από τις αλληλεπιδράσεις κατιόντος-κατιόντος και κατιόντος-ανιόντος.

Πολλές από τις ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες των οξειδίων με τη δομή του περοβσκίτη μπορούν να γίνουν κατανοητές με έναν απλό τρόπο επεκτείνοντας το ενεργειακό διάγραμμα καταστάσεων για το ReO₃ (εικόνα 1.4) στο σύμπλοκο (BO₃)ⁿ. Στο διάγραμμα του ReO₃, οι γεμάτες δεσμικές καταστάσεις (που είναι κυρίως ανιονικές 2s και 2p) και οι κενές αντιδεσμικές καταστάσεις (που είναι κυρίως κατιονικές 6s, 6p) χωρίζονται από ένα μεγάλο ενεργειακό χάσμα (~5 eV) εξαιτίας της διαφοράς στην ηλεκτροαρνητικότητα μεταξύ του Re και του οξυγόνου. Οι 5d καταστάσεις του κατιόντος, που είναι αντιδεσμικές σε σχέση με τις ανιονικές 2s και 2p, βρίσκονται εντός του χάσματος. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του οξειδίου καθορίζονται από τη φύση των d-καταστάσεων (δηλαδή αν αυτές είναι εντοπισμένες ή

^{*} Το cc συμβολίζει αλληλεπίδραση κατιόντος-κατιόντος, ενώ το cac αλληλεπίδραση κατιόντοςανιόντος-κατιόντος. Η υπερσημείωση σ δηλώνει τη μίξη eg, ενώ η π τη μίξη t_{2g} τροχιακών.

απεντοπισμένες). Στο $ReO_3,$ τόσο τα t_{2g} όσο και τα e_g τροχιακά είναι απεντοπισμένα



Εικόνα 1.3 Σχηματική παράσταση της επικάλυψης των τροχιακών στο χώροεπειδή οι τιμές των παραμέτρων λ_π και λ_σ είναι αντίστοιχα μεγάλες. Η t_{2g} ενεργειακή ζώνη είναι ημικατειλημμένη κάνοντας έτσι το οξείδιο μεταλλικό.



Εικόνα 1. 4 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το οξείδιο του ρηνίου.

Παρόμοια διαγράμματα μπορούν να κατασκευαστούν και στην περίπτωση των ABO₃ περοβσκιτών. Στην περίπτωση αυτή, οι παράμετροι λ_{π} και λ_{σ} (ομοιοπολικότητα των B και O τροχιακών) παίζουν τον πρωτεύοντα ρόλο στο να καθοριστεί η συμπεριφορά των t_{2g} και e_g ηλεκτρονίων. Στους περοβσκίτες αυτές οι παράμετροι ακολουθούν ορισμένους κανόνες:

i)
$$\lambda_{\pi} < \lambda_{\alpha}$$

ii) Το λ αυξάνει καθώς αυξάνει ο αριθμός οξείδωσης του Β

- iii) Αν ο αριθμός οξείδωσης μένει σταθερός, τότε το λ αυξάνει ακολουθώντας τον κύριο κβαντικό αριθμό των d τροχιακών.
- iv) Όσο πιο βασικό είναι το Α τόσο μεγαλύτερο είναι το λ_{B-O} (Αυτό συμβαίνει γιατί τα Α και Β συναγωνίζονται για μεταφορά φορτίου τους μέσω του ανιόντος).
- ν) Μείωση της γωνίας δεσμού B-O-B από τις 180° μειώνει το λ.
- νi) Στα κατιόντα που έχουν ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό των d τροχιακών και τον ίδιο αριθμό οξείδωσης, η ακτινική επέκταση των d τροχιακών μειώνεται καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός, Z, του B κατιόντος.
- vii) Στα κατιόντα που περιέχουν d ηλεκτρόνια με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό και έχουν τον ίδιο αριθμό οξείδωσης, η ενδοατομική αλληλεπίδραση ανταλλαγής μειώνει την ακτινική επέκταση καθώς αυξάνει ο ολικός αριθμός αδέσμευτων ηλεκτρονίων στο κατιόν.

Η παραπάνω θεωρητική περιγραφή έχει κυριαρχήσει στη μελέτη των οξειδίων με τη δομή του περοβσκίτη αν και έχει αποδειχθεί αρκετές φορές ανεπαρκής μια και αγνοεί σε μεγάλο βαθμό ηλεκτρονικά φαινόμενα συσχετισμού και ανταλλαγής. Οι μαγνητικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία τονίζουν μια ακόμη φορά την ανάγκη για πληρέστερη θεωρητική περιγραφή αυτού του είδους των οξειδίων.

2. Εισαγωγή Στο Οξείδιο Λανθανίου Κοβαλτίου

Το οξείδιο λανθανίου κοβαλτίου (LaCoO₃) είναι ένας ηλεκτρονικά ισχυρά συζευγμένος p-τύπου ημιαγωγός που παρουσιάζει μια μετάβαση ημιαγωγού-μετάλλου περίπου στους 500 K [2-4]. Επιπρόσθετα έχει ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, μια εκ των οποίων είναι η ασυνήθιστη θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνητικής του επιδεκτικότητας $\chi(T)$ [5-7].

Είναι ενδιαφέρον να τονίσουμε ότι σχεδόν όλες οι μετρήσεις dc επιδεκτικότητας που έχουν δημοσιευτεί μέχρι τώρα έγιναν υπό μαγνητικό πεδίο 1 Tesla [8-10]. Αυτές οι μετρήσεις έδειξαν ότι η μαγνητική επιδεκτικότητα του LaCoO₃ παρουσιάζει ένα ελάχιστο περίπου στους 35 K και αυξάνεται δραστικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά αυτή έχει παρατηρηθεί για όλα τα δείγματα που έχουν μελετηθεί, είτε πολυκρυσταλλικές σκόνες είτε μονοκρυστάλλους, και έχει αποδοθεί στην ύπαρξη παραμαγνητικών προσμίζεων εντός των δειγμάτων. Η μαγνητική επιδεκτικότητα αυξάνει απότομα μετά τους 35 K και εμφανίζει ένα ευρύ μέγιστο γύρω από τους 90 K. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η επιδεκτικότητα ακολουθεί συμπεριφορά σχεδόν Curie-Weiss στο διάστημα για T<400 K και T>600 K, ενώ στο διάστημα 400<T<600 K παραμένει σχεδόν σταθερή.

Μετρήσεις περίθλασης νετρονίων σε πολυκρυσταλλικά δείγματα LaCoO₃ δεν έδειξαν κάποιου είδους μαγνητική τάξη μέχρι τους 4 K [11-13], και επομένως υποστήριξαν την άποψη ότι το ευρύ μέγιστο στην επιδεκτικότητα περίπου στους 90 K δεν μπορεί να σηματοδοτεί την έναρξη αντισιδηρομαγνητικής τάξης. Το μέγιστο αυτό αποδόθηκε σε μια θερμικά ενεργοποιούμενη σπιν μετάπτωση [5, 7]. Συγκεκριμένα οι Raccah και Goodenough πρώτοι πρότειναν ότι όλα τα τρισθενή ιόντα κοβαλτίου στο LaCoO₃ βρίσκονται σε μια μη μαγνητική θεμελιώδη κατάσταση χαμηλού σπιν (Co^{III} : $t_{2g}^{6}e_{g}^{0}$, S=0), ενώ καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία εποικίζεται η κατάσταση υψηλού σπιν (Co³⁺ : $t_{2g}^{4}e_{g}^{2}$, S=2). Αρκετές πρόσφατες φασματοσκοπικές μελέτες προσπάθησαν να ρίξουν φως στις έρευνες για τις μεταβάσεις στους 90 και 500 K χωρίς όμως ιδιαίτερη επιτυχία μια και τα αποτελέσματα τους αλληλοαναιρούνται [14-20]. Παρ'όλα αυτά η πλειονότητα των νέων μελετών τείνει προς την εικόνα μιας θερμικά ενεργοποιούμενης σπιν μετάπτωσης σπιν μετάπτωσης από κατάσταση υψηλού σπιν μεταπους τους 30 και τους την είναι τη κατάσταση στους δη που τους απου τους τους στις τους αλληλοαναιρούνται [14-20]. Παρ'όλα αυτά η πλειονότητα των νέων μελετών τείνει προς την εικόνα μιας θερμικά ενεργοποιούμενης σπιν μετάπτωσης από κατάσταση χαμηλού σπιν σε κατάσταση την αύξηση της θερμοκρασίας.

Πρόσφατες μετρήσεις περίθλασης πολωμένων νετρονίων σε δείγμα οξειδίου λανθανίου κοβαλτίου που αποτελούνταν από αρκετούς μεγάλους μονοκρυστάλλους, στην θερμοκρασιακή περιοχή από 10 μέχρι 700 K, έδειξαν ότι η παραμαγνητική σκέδαση είναι σχεδόν μηδενική για το σημείο (1.07, 0, 0) του αντιστρόφου πλέγματος [14, 15]. Επιπρόσθετα, οι μετατοπίσεις Knight για τα ⁵⁹Co και ¹⁵⁹La είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας για την θερμοκρασιακή περιοχή κάτω των 30 K. Τα παραπάνω αποτελέσματα τόσο από τις μετρήσεις πολωμένων νετρονίων όσο και από τις μετρήσεις NMR θεωρήθηκαν ισχυρές αποδείξεις για την πρόταση που θέλει το LaCoO₃ να έχει διαμαγνητική θεμελιώδη κατάσταση. Όμως, πρέπει να τονίσουμε ότι υπάρχουν παλαιότερες μελέτες που συμπέραναν ότι η θεμελιώδης κατάσταση ενδέχεται να είναι μαγνητική. Για παράδειγμα οι Heikes, Miller και Mazelsky ερμήνευσαν τις μετρήσεις τους στηριζόμενοι πάνω σε μαγνητική επιδεκτικότητα αλλά και σε ιδιότητες ηλεκτρονιακής μεταφοράς, προτείνοντας ένα μοντέλο ενδιάμεσου σπιν με S=1 σαν την θεμελιώδη κατάσταση του LaCoO₃ [2].

Θεωρητικοί υπολογισμοί, από την ομάδα του Korotin, για τον προσδιορισμό της δομής των ενεργειακών ζωνών του LaCoO₃ με τη μέθοδο LDA^{*}+U, που αποτελεί μια γενίκευση της LDA, έδειξαν ότι η κατάσταση ενδιάμεσου σπιν βρίσκεται χαμηλότερα σε ενέργεια από αυτήν του υψηλού σπιν [22]. Οι ίδιοι υπολογισμοί έδειξαν ότι η κατάσταση ενδιάμεσου σπιν πρέπει να έχει μεταλλικό χαρακτήρα κάτι που έρχεται σε αντίθεση με τις μετρήσεις ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης. Προκειμένου να εξηγηθεί η ημιαγώγιμη φύση του LaCoO₃ προτάθηκε ότι η κατάσταση ενδιάμεσου σπιν αναπτύσσει τροχιακή τάξη εξαιτίας φαινομένου Jahn-Teller στην ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $t_{2g}^{5}e_{g}^{-1}$ που οδηγεί σε ενεργειακό

^{*} Local Density Approximation

χάσμα περίπου 2 eV. Σύμφωνα με την ίδια ερευνητική ομάδα η απώλεια αυτής της τροχιακής τάξης με την αύξηση της θερμοκρασίας επιτρέπει στις μεγάλου εύρους e_g ζώνες να περνούν πάνω από τη επιφάνεια Fermi και να οδηγούν το LaCoO₃ στη μεταλλική κατάσταση. Ακόμα, θεωρητικοί υπολογισμοί με τη μέθοδο του συναρτησιακού της πυκνότητας με χρήση της GGC (Generalized Gradient Corrected) προσέγγισης καθώς και των supercell και virtual crystal προσεγγίσεων απέτυχαν να προβλέψουν μια μικρού χάσματος ημιαγώγιμη συμπεριφορά ενώ αντίθετα τα αποτελέσματα υποστήριξαν μεταλλικό χαρακτήρα [23]. Επιπρόσθετοι θεωρητικοί υπολογισμοί για τον προσδιορισμό της δομής των ενεργειακών ζωνών του LaCoO₃ με την μέθοδο LSDA[#] έδειξαν ότι το εν λόγω οξείδιο εμφανίζει ημιμεταλλική συμπεριφορά με ένα άμεσο χάσμα περίπου 0.04 eV. Τα παραπάνω κάνουν φανερό ότι, παρ'όλο το πλήθος των θεωρητικών και πειραματικών μελετών, η ηλεκτρονική δομή του LaCoO₃ παραμένει αμφισβητήσιμη.

Μια πρόσφατη μελέτη ασχολήθηκε με την μετάβαση μετάλλου-ημιαγωγού με μετρήσεις οπτικής αγωγιμότητας και ηλεκτρικής αντίστασης [25]. Η μελέτη αυτή κατέλειξε στο συμπέρασμα ότι αυτή η μετάβαση χαρακτηρίζεται από μιας μεγάλης ενεργειακής κλίμακας αλλαγή στην ηλεκτρονιακή δομή με ταυτόχρονη απότομη αύξηση στην πυκνότητα των φορέων και αποδόθηκε σε εξαφάνιση χάσματος φορτίου. Αυτά τα χαρακτηριστικά αναγνωρίστηκαν σαν χαρακτηριστικά μετάβασης τύπου Mott σε ισχυρά συζευγμένα ηλεκτρονιακά συστήματα.

Ακόμα ένα ερώτημα που γεννήθηκε μετά από αρκετές μαγνητικές μελέτες στο LaCoO₃ είναι αυτό της ύπαρξης μακράς ή βραχείας εμβέλειας μαγνητικής τάξης [10-12]. Όπως ήδη αναφέρθηκε, μελέτες περίθλασης νετρονίων σε χαμηλές θερμοκρασίες απέκλεισαν την πιθανότητα ύπαρξης μακράς εμβέλειας μαγνητικής τάξης. Όμως, η μελέτη περίθλασης πολωμένων νετρονίων από την ομάδα του Asai κατέδειξε μαγνητική σκέδαση στους 295 K στο σημείο (1, 0, 0) του αντιστρόφου πλέγματος που οδήγησε στο συμπέρασμα ύπαρξης ασθενούς σιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης στο υπό μελέτη οξείδιο [15]. Προτάθηκε ότι η ασθενής σιδηρομαγνητική φάση στο LaCoO3 οφείλεται σε βραγείας εμβέλειας σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών κατιόντων κοβαλτίου σε κατάσταση υψηλού σπίν. Οι Menyuk, Dwight και Raccah πρώτοι παρατήρησαν υστέρηση στην καμπύλη μαγνήτισης ως προς το μαγνητικό πεδίο και επομένως συμπέραναν την ύπαρξη μικρού σιδηρομαγνητικού σήματος σε αυτό το οξείδιο. Οι ίδιοι πρότειναν ότι η εναπομένουσα μαγνήτιση στο LaCoO3 οφείλεται σε απομονωμένες περιοχές μιας μαγνητικής φάσης που βρίσκεται διεσπαρμένη σε ένα μη μαγνητικό υπόβαθρο και ότι οι διαφορές στο μέγεθος και στον αριθμό αυτών των περιοχών προκαλούν τις αναντιστοιχίες που παρατηρούνται στις μαγνητικές ιδιότητες μεταξύ διαφορετικών δειγμάτων LaCoO3.

Πρέπει να παρατηρήσουμε ότι όλες οι μετρήσεις με περίθλαση νετρονίων έχουν γίνει πάνω σε δείγματα που ουσιαστικά αποτελούν συσσωμάτωμα αρκετών μονοκρυστάλλων. Όμως, τέτοιες μελέτες δεν είναι ιδανικές για την διερεύνηση όλου του αντιστρόφου πλέγματος και έτσι ενδέχεται να μην έχουν ανακαλύψει την ύπαρξη μακράς ή βραχείας εμβέλειας μαγνητικής τάξης στο LaCoO₃. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι οι Menyuk, Dwight και Raccah σε μελέτη περίθλασης νετρονίων είχαν παρατήρησει την ύπαρξη τριών μαγνητικών κορυφών σε μικρές γωνίες, οι οποίες δεν αναγνωρίστηκαν. Επιπρόσθετα, φαίνεται να μην υπάρχει στη βιβλιογραφία μια συστηματική μελέτη ούτε της dc μαγνητικής επιδεκτικότητας σε σχέση με το εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, ούτε της ac επιδεκτικότητας σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο, τη συχνότητα και την θερμοκρασία, η οποία θα μπορούσε να αποδειχθεί διαφωτιστική ως προς τις μαγνητικές ιδιότητες του LaCoO₃. Επιπρόσθετα, δεν υπάρχει καμιά ολοκληρωμένη μελέτη που να θέτει επί τάπητος το ερώτημα της ύπαρξης κάποιου είδους μαγνητικής τάξης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τέλος, δεν έχει δοθεί ακόμα μια οριστική εξήγηση για την απότομη αύξηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (T<35 K).

Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται μια συστηματική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων μονοφασικού δείγματος LaCoO3 σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης, εξηγείται ο

[#] Local Spin Density Approximation

τύπος και η προέλευση των αποκαλούμενων παραμαγνητικών προσμίξεων και εξετάζεται η σχέση τους με τις μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του συστήματος. Τέλος, δίνονται αποδείξεις για την ύπαρξη σιδηρομαγνητικών αλλά και αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων, ενώ παράλληλα παρέχεται μια απλουστευμένη εικόνα η οποία δίνει μια ποιοτική εξήγηση για τις διαθέσιμες μαγνητικές και ηλεκτρικές μετρήσεις.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός

Το LaCoO₃ έχει δομή περοβσκίτη με ρομβοεδρική παραμόρφωση. Πειράματα περίθλασης νετρονίων σε χαμηλές θερμοκρασίες (T < 200 K) προσδιόρισαν την ομάδα συμμετρίας του σε R $\overline{3}$ c με δύο μη διακριτά ιόντα κοβαλτίου ανά μοναδιαία κυψελίδα [12]. Η δομή αυτή πιστεύεται ότι διατηρείται όχι μόνο μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου αλλά και πολύ πιο πάνω.

Πολυκρυσταλλική σκόνη του LaCoO₃ παρασκευάστηκε με την αποσύνθεση στους 1000 °C των υδροξειδίων La³⁺ και Co³⁺ που συγκαταβυθίστηκαν από υδατικό διάλυμα των νιτρικών τους αλάτων. Ο χαρακτηρισμός της κρυσταλλικής δομής του οξειδίου έγινε με την τεχνική της περίθλασης των ακτίνων X. Ο ακριβής προσδιορισμός των παραμέτρων της δομής πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Rietveld. Οπτικά παρασκευάσματα του LaCoO₃ εξετάστηκαν σε εγκάρσια διατομή με ανακλώμενο φως για τον εντοπισμό τυχόν προσμίξεων. Οι παραπάνω μέθοδοι δείχνουν ότι το δείγμα με το οποίο έγιναν οι μετρήσεις έχει τη σωστή

δομή (R 3 c), ενώ επίσης βρέθηκε απαλλαγμένο από προσμίξεις μέσα στα όρια ανίχνευσης του περιθλασίμετρου Siemens D 500 το οποίο χρησιμοποιήθηκε για το σκοπό αυτό.

Το φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ απεικονίζεται στην εικόνα 3.1. Τα δεδομένα της περίθλασης συγκρίνονται με δεδομένα από τη βιβλιογραφία στον ακόλουθο πίνακα.

LaCoO ₃		LaCoO ₃ [37]	
d[Å]	$I_{rel}[\%]^*$	d[Å]	I_{rel} [%]
3.824	31	3.820	20
2.721	99	2.719	100
2.680	100	2.688	95
2.216	29	2.217	25
2.182	8	2.182	8
1.912	60	1.912	70
1.719	7	1.718	10
1.703	8	1.702	8
1.571	39	1.571	35
1.546	14	1.546	20
1.361	13	1.3604	20
1.344	14	1.3439	25
1.214	4	1.2816	4
1.206	6	1.2746	6
1.263	4	1.2610	2
1.215	10	1.2137	20
1.206	10	1.2051	20
1.088	4	1.1594	4
1.127	6	1.1544	8
1.022	4	1.1441	4
1.013	8	1.1085	10

* I_{rel} [%] = (I/ I_{max})100



Εικόνα 3.1 Φάσμα περίθλασης ακτίνων X του οξειδίου λανθανίου κοβαλτίου. Η ανάλυση κατά Rietveld έδωσε συμμετρία δομής $R\overline{3}$ c με παραμέτρους δομής α₀=5.442Å και c₀=13.096 Å.

3.1.2 Ιωδομετρική τιτλοδότηση

Για την εξήγηση πολλών φυσικών φαινομένων στους περοβσκίτες του τύπου LaMO₃, είναι απαραίτητος ο καθορισμός της ακριβούς συγκέντρωσης των τρισθενών μεταλλικών κατιόντων $[M^{3+}]$. Επιπρόσθετα, αν είναι γνωστή η $[M^{3+}]$ τότε γίνεται δυνατός ο προσδιορισμός της ποσότητας του οξυγόνου και άρα της ακριβούς στοιχειομετρίας του περοβσκίτη.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των τρισθενών ατόμων κοβαλτίου $[Co^{3+}]$ έγινε με χρήση της συσκευής της εικόνας 3.2. Αυτή η μέθοδος έχει περιγραφεί από τους Jonker και van Santen για το LaMnO₃ όπου και έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα [38]. Αξίζει να σημειωθεί ότι με την μέθοδο αυτή δεν μπορεί να γίνει διαχωρισμός μεταξύ δύο μετάλλων. Έτσι στην περίπτωση περοβσκιτών AB_xC_{1-x}O₃ μόνο η ολική συγκέντρωση $[B_x]+[C_{1-x}]$ μπορεί να προσδιοριστεί. Περίπου 100mg του δείγματος που εξετάζεται τοποθετούνται στην φιάλη. Ακριβώς 80 ml συμπυκνωμένου HCl προστίθενται με αργό ρυθμό στην φιάλη ενώ το διάλυμα αναδεύεται συνεχώς. Το τρισθενές κοβάλτιο αντιδρά με τα ιόντα χλωρίου για να παραχθεί τελικά αέριο χλώριο. Με τη βοήθεια ρεύματος αερίου αζώτου το αέριο χλώριο που δημιουργείται διοχετεύεται σε διάλυμα ιωδιούχου καλίου (5gr KI σε 200 ml ενός ασθενούς θειούχου διαλύματος) και το ιώδιο που απελευθερώνεται τιτλοδοτείται με ένα 0.105N διάλυμα Na₂S₂O₃. Επειδή η μέθοδος ενέχει και οπτική παρατήρηση, προστίθεται δείκτης αμύλου στο διάλυμα KI. Με αυτό τον τρόπο ελαχιστοποιείται το σφάλμα που εισέρχεται στον προσδιορισμό του τέλους της τιτλοδότησης (ας σημειωθεί ότι ο δείκτης δύναται να

ανιχνεύσει συγκεντρώσεις μέχρι και 10^{-7} N). Κατά την πειραματική διαδικασία γίνονται οι ακόλουθες αντιδράσεις:



Εικόνα 3.2 Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για την ιωδομετρική τιτλοδότηση δειγμάτων οξειδίου λανθανίου κοβαλτίου.

 $2M^{3+} + 2Cl^{-} \leftrightarrow 2M^{2+} + Cl_{2}$ $Cl_{2} + 3l^{-} \leftrightarrow 2Cl^{-} + I_{3}^{-}$ $I_{3}^{-} + 2S_{2}O_{3}^{-2} \leftrightarrow 3I_{3}^{-} + S_{4}O_{6}^{-2}$

Μετά την πλήρη διάλυση του δείγματος στο HCl, η ροή του αερίου αζώτου διατηρείται για δύο έως τρεις ώρες. Έτσι εξασφαλίζεται η μεταφορά όλης της ποσότητας του παραγόμενου αερίου χλωρίου στο διάλυμα KI. Μια επιπρόσθετη προφύλαξη κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας έχει να κάνει με την αποφυγή της έκθεσης του διαλύματος KI στο φως. Κάτι τέτοιο προκαλεί αποσύνθεση του KI και δημιουργία ιόντων ιωδίου που δεν προέρχονται από την αντίδραση με το χλώριο, οδηγώντας έτσι σε σφάλματα.

3.2.1 Ορισμοί

Η περιγραφή των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν θα γίνει αφού δοθεί αρχικά ο ορισμός της διπολικής μαγνητικής ροπής. Η μαγνητική διπολική ροπή, m, είναι μια ιδιότητα του υλικού που δείχνει το μέτρο των μαγνητικών πεδίων που δημιουργούνται από το ίδιο το υλικό. Ένα μικρό, αλλά ισχυρά μαγνητικό υλικό μπορεί να έχει την ίδια ροπή, m, με ένα μεγάλο, αλλά μαγνητικά ασθενές υλικό. Η διπολική ροπή προέρχεται είτε από μόνιμη μαγνήτιση του υλικού ή από επαγόμενη μαγνήτιση μέσω ενός εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου (Η). Στο γκαουσιανό (cgs) σύστημα μονάδων η m μετράται σε emu ενώ στο διεθνές σύστημα μονάδων (SI) έχει μονάδες $A \cdot m^2$.

Η σύγκριση μεταξύ δειγμάτων από διαφορετικά υλικά διαφορετικής χωρικής γεωμετρίας δεν μπορεί να γίνει άμεσα. Η παράμετρος που εισάγεται για μια τέτοια σύγκριση είναι η μαγνήτιση ανά μονάδα όγκου **M**. Η **M** ορίζεται σαν :

M = m/V (1)

όπου V, είναι ο όγκος του δείγματος. Η M μετράται σε διαστάσεις emu/cm³ ή A/m για το γκαουσιανό και το διεθνές σύστημα αντίστοιχα. Ανάλογα ορίζεται και η μαγνήτιση ανά μονάδα μάζας.

Η σύνδεση της μαγνήτισης με το εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο γίνεται μέσω της μαγνητικής επιδεκτικότητας, **χ** :

χ=M/H (2)

Αν και έχει μια σχετικά απλή μορφή η παραπάνω εξίσωση έχει πολύ μεγάλη σημασία ιδιαίτερα στην ac μέθοδο μετρήσεων.

3.2.2 DC Μαγνητομετρία

Τα dc μαγνητόμετρα μετρούν τη μαγνητική ροπή ενός υλικού. Αν το προς μέτρηση υλικό δεν έχει μόνιμη μαγνητική διπολική ροπή τότε απαιτείται η επιβολή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου Η, το οποίο επάγει μαγνήτιση. Στη συνέχεια ένα πηνίο χρησιμοποιείται για την ανίχνευση της αλλαγής στη μαγνητική ροή εξαιτίας της ύπαρξης μαγνητικής διπολικής ροπής. Η εικόνα 3.3 δείχνει με απλοποιημένο τρόπο την πειραματική διάταξη της μέτρησης. Το πεδίο Η, μαγνητίζει το υλικό σε μια τιμή ροπής m στη συνέχεια αυτή μετράται από το πηνίο και το κύκλωμα ανίχνευσης. Στην πράξη χρησιμοποιείται ένα σύστημα από πηνία για την ελαχιστοποίηση του θορύβου.



Εικόνα 3.3 Αρχή μέτρησης dc επιδεκτικότητας.

Το κύκλωμα ανίχνευσης ανιχνεύει ηλεκτρική τάση μόνο αν υπάρξει αλλαγή στη μαγνητική ροή διαμέσου του πηνίου (αρχή Faraday). Το πεδίο είναι σταθερό χωρικά και έτσι δεν γίνεται λήψη σήματος που να σχετίζεται με οποιοδήποτε τρόπο με το πεδίο. Η μεταβολή της μαγνητικής ροής μέσα από το πηνίο επιτυγχάνεται με την κίνηση του υλικού κατά τον άξονα συμμετρίας του πηνίου. Με κατάλληλη βαθμονόμηση του κυκλώματος ανίχνευσης η λαμβανόμενη τιμή τάσης αποδίδεται στη πραγματική τιμή της μαγνητικής διπολικής ροπής του δείγματος.

Μια άλλη δυνατότητα που μας δίνεται είναι να μεταβάλλουμε το εξωτερικό μαγνητικό πεδίου Η και να επαναλάβουμε τη διαδικασία μέτρησης. Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να πάρουμε καμπύλες μαγνήτισης σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο. Τέλος η αναστροφή της φοράς του μαγνητικού πεδίου παρέχει τη δυνατότητα λήψης βρόχων υστέρησης. Οι δύο παραπάνω μετρήσεις είναι εξαιρετικά χρήσιμες στη μελέτη και το χαρακτηρισμό μαγνητικών υλικών.

Η dc ή στατική επιδεκτικότητα , χ_{dc} , καθορίζεται από τη σχέση (2) διαιρώντας τη μετρούμενη τιμή μαγνήτισης με το μαγνητικό πεδίο. Γενικά η μελέτη ενός άγνωστου μαγνητικού υλικού με μόνο οδηγό την χ_{dc} απαιτεί μεγάλη προσοχή αν η καμπύλη μαγνήτισης-πεδίου δεν είναι γνωστή. Όπως δείχνει η εικόνα 3.4 η μέτρηση της χ_{dc} σε τιμή πεδίου που αντιστοιχεί στη διατομή των δύο καμπυλών θα δώσει ίδια αποτελέσματα για δύο τελείως διαφορετικά υλικά.



Εικόνα 3.4 Καμπύλες μαγνήτισης ως προς το πεδίο. Ας σημειωθεί ότι για το ίδιο πεδίο μπορεί να αντιστοιχεί η ίδια τιμή μαγνήτισης για τελείως διαφορετικά υλικά και θερμοκρασίες.

3.2.3 ΑС επιδεκτικότητα

Η μέτρηση της ας επιδεκτικότητας, όπως και αυτή της dc μαγνήτισης, βασίζεται στη χρήση ενός πηνίου με το οποίο ανιχνεύονται αλλαγές στη μαγνητική ροή εξαιτίας του δείγματος. Η κύρια διαφορά εντοπίζεται στον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλεται η μαγνητική ροή.

Στην ας μέτρηση της επιδεκτικότητας το δείγμα βρίσκεται στο μέσον του πηνίου ανίχνευσης και η μέτρηση οδηγείται με ένα επιβαλλόμενο ας μαγνητικό πεδίο (H_{ac}). Η εικόνα 3.5 δείχνει πώς η μαγνητική ροπή του υλικού θα ακολουθεί το επιβαλλόμενο πεδίο σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Το κύκλωμα ανίχνευσης, μεταξύ άλλων, αποτελείται συνήθως από ένα δεύτερο κενό πηνίο ανίχνευσης το οποίο έχει αντίθετη φορά περιέλιξης. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται εξισορρόπηση του φαινομένου της μεταβολής της μαγνητικής ροής εξαιτίας του H_{ac}. Πρέπει να σημειωθεί ότι το δείγμα μένει ακίνητο κατά τη διάρκεια της μέτρησης.



Εικόνα 3.5 Αρχή μέτρησης ας επιδεκτικότητας.

Το κύκλωμα μέτρησης σε αυτή την περίπτωση ανιχνεύει μεταβολές της μαγνητικής ροπής (Δm) κατά την έκθεση του υλικού στο ac πεδίο. Η κατάλληλη βαθμονόμηση του οργάνου της μέτρησης δίνει αποτελέσματα ανάλογα των εξισώσεων (1) και (2).

$$\chi_{ac} = \Delta m / V H_{ac} \rightarrow dM / dH$$
 (4)

Η εξίσωση (4) υποδεικνύει ότι η ac επιδεκτικότητα είναι στην πραγματικότητα η κλίση της M(H) καμπύλης. Η έννοια της μέτρησης της κλίσης μπορεί να γίνει καλύτερα κατανοητή από την εικόνα 3.6 όπου φαίνεται μια ac μέτρηση της επιδεκτικότητας υπό ένα dc πεδίο. Η ac τεχνική ανιχνεύει μεταβολές στη μαγνήτιση που οδηγούν στην μέτρηση της dM/dH στο

όριο των μικρών ας πεδίων. Για τον παραπάνω λόγο η ας μέτρηση της επιδεκτικότητας πολλές φορές καλείται και διαφορική. Αξίζει να σημειωθεί ότι για να ισχύει χ_{ac}=χ_{dc} πρέπει η μέτρηση να γίνεται σε μια περιοχή της M(H) καμπύλης που μπορεί να προσεγγισθεί γραμμικά. Διαφορετικά η συνήθης πρακτική είναι η μέτρηση να γίνεται στο όριο H→0.



Εικόνα 3.6 Διαφορά μεταξύ της ας και της dc μέτρησης της επιδεκτικότητας. Η ac μέθοδος μετράει την κλίση της καμπύλης M(H).

Η ας τεχνική μέτρησης είναι συμπληρωματική της dc. Η αξία της έγκειται στα επιπρόσθετα φυσικά αποτελέσματα που μπορεί κανείς να λάβει σε σχέση με το υλικό το οποίο μελετάται. Για να γίνει κατανοητό αυτό πρέπει να τονιστεί η διαφορά μεταξύ της dc και της ac μέτρησης.

Σε μια dc μέτρηση, η μαγνητική διπολική ροπή του δείγματος δεν αλλάζει σε σχέση με το χρόνο. Έτσι γίνεται μια στατική μαγνητική μέτρηση. Η ac απόκριση σε αυτού του τύπου τις μετρήσεις έχουν να κάνουν με την περιοδική κίνηση του δείγματος του ίδιου. Από την άλλη σε μια ac μέτρηση η μαγνητική διπολική ροπή του υλικού αλλάζει με το χρόνο αποκρινόμενη στο H_{ac} πεδίο. Με αυτό τον τρόπο μας επιτρέπεται μια μελέτη δυναμικών φαινομένων (χρονοεξαρτημένων) του μαγνητικό συστήματος που μελετάμε.

Η μαγνητοδυναμική μελέτη των υλικών μπορεί να μελετηθεί μέσω της μιγαδικής επιδεκτικότητας ($\chi'+i\chi''$). Το πραγματικό μέρος χ' αντιπροσωπεύει το τμήμα της επιδεκτικότητας το οποίο βρίσκεται σε φάση με το ας πεδίο, ενώ το φανταστικό μέρος χ'' αντιπροσωπεύει το τμήμα της επιδεκτικότητας το οποίο βρίσκεται σε φάση με το αλοίο βρίσκεται εκτός φάσης σε σχέση με το οδηγών ας πεδίο. Το χ'' συνδέεται με ενεργειακές απώλειες, ή με άλλα λόγια με την ενέργεια που απορροφά το δείγμα από το πεδίο.

4. Αποτελέσματα

4.1 DC επιδεκτικότητα

Στην εικόνα 4.1 φαίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της dc μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ, του LaCoO₃ για διάφορες τιμές του μαγνητικού πεδίου που κυμαίνονται από 0.04 μέχρι 7 Tesla. Είναι φανερό ότι η χ(Τ) παρουσιάζει μια ισχυρή εξάρτηση από το μαγνητικό πεδίο για θερμοκρασίες μικρότερες των 100 K. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την πιθανή ύπαρξη σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στο οξείδιο λανθανίου κοβαλτίου.

Για τη μικρότερη τιμή του μαγνητικού πεδίου (H=0.04 Tesla) η επιδεκτικότητα, χ, παρουσιάζει ένα ελάχιστο (χ_{min})σε θερμοκρασία περίπου T_{min} ~16 K. Η θέση του ελαχίστου μετακινείται προς υψηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση του μαγνητικού πεδίου και φτάνει την τιμή T_{min} ~ 35 K για πεδίο H=1 Tesla. Για μεγαλύτερα μαγνητικά πεδία το ελάχιστο μετακινείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και φτάνει στην τιμή των T_{min} ~30 K για τη μεγαλύτερη τιμή μαγνητικού πεδίου H=7 Tesla. Αξίζει να σημειωθεί ότι για θερμοκρασίες μικρότερες της T_{min} και για πεδία κάτω από 1 Tesla (H≤1 Tesla) η επιδεκτικότητα αυξάνεται σημαντικά ενώ στα υψηλότερα πεδία η κατάσταση αλλάζει δραματικά. Για πεδίο 5 Tesla (H=5 Tesla) η επιδεκτικότητα αυξάνεται ελάχιστα ενώ παραμένει σχεδόν σταθερή για τιμή πεδίου ίση με 7 Tesla (H=5 Tesla). Η συμπεριφορά της χ σε υψηλά πεδία είναι σύμφωνη με τα συμπεράσματα της μελέτης μετατόπισης Knight στο πείραμα NMR που περιγράφεται στην αναφορά 21. Φαίνεται ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες (T<10K) υπάρχουν σιδηρομαγνητικά πεδία.

Στη θερμοκρασιακή περιοχή μετά το ελάχιστο (T > T_{min}) η μαγνητική επιδεκτικότητα αυξάνεται παρουσιάζοντας μέγιστη τιμή (χ_{max}) στην περιοχή μεταξύ 50 και 100 K (50<T_{max}<100 K) η οποία εξαρτάται από το εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Πιο συγκεκριμένα η θέση του μεγίστου αυξάνεται με την αύξηση της τιμής του μαγνητικού πεδίου. Αυτή η ισχυρή πεδιακή εξάρτηση της τιμής χ_{max} — η οποία παρατηρείται για πρώτη φορά — υποδεικνύει ότι το μέγιστο στη μαγνητική επιδεκτικότητα δεν οφείλεται μόνο στη θερμικά ενεργοποιούμενη σπιν μετάπτωση αλλά και στην ύπαρξη άλλου είδους μαγνητικών αλληλεπιδράσεων.

Πάνω από τους 100 K, η χ σχεδόν ακολουθεί το νόμο Curie-Weiss αλλά όπως δείχνει το ένθετο της εικόνας 4.1 συνεχίζει να υπάρχει μια ελαφρά πεδιακή εξάρτηση. Αξίζει ακόμα να σημειώσουμε ότι το αντίστροφο της επιδεκτικότητας , χ^{-1} , σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας δεν έχει γραμμική συμπεριφορά. Αυτό πιστοποιείται από την εικόνα 4.2 όπου εμφανίζεται το αντίστροφο της επιδεκτικότητας στη θερμοκρασιακή περιοχή 5<T<300 K. Και τα δύο παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα — η πεδιακή εξάρτηση της χ και η μη γραμμικότητα του αντιστρόφου της επιδεκτικότητας με τη θερμοκρασία — είναι σύμφωνα με τις μετρήσεις περίθλασης πολωμένων νετρονίων οι οποίες υποστήριξαν την ύπαρξη ασθενούς σιδηρομαγνητικού σήματος στο LaCoO₃ στους 295 K.



Εικόνα 4.1 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας για το οξείδιο λανθανίου κοβαλτίου όπως μετρήθηκε κάτω από διάφορα μαγνητικά πεδία από 0.04 μέχρι 7 Tesla. Οι μετρήσεις έγιναν μετά από ψύξη του δείγματος υπό μηδενικό μαγνητικό πεδίο. Το ένθετο της εικόνας δείχνει την μαγνητική επιδεκτικότητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες υπό μαγνητικά πεδία H=0.1 και 7 Tesla.



Εικόνα 4.2 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του αντίστροφου της μαγνητικής επιδεκτικότητας για το LaCoO₃ σε πεδίο H=0.1 Tesla. Αξίζει να σημειωθεί ότι για T>100 K η καμπύλη δεν είναι ευθεία.

Η εικόνα 4.3 παρουσιάζει καμπύλες μαγνήτισης ως προς το μαγνητικό πεδίο σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασία 1.8 Κ παρατηρείται ξεκάθαρα η ύπαρξη υστέρησης που αποτελεί άμεση και ακλόνητη πειραματική απόδειξη για την ύπαρξη σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στο οξείδιο λανθανίου κοβαλτίου. Το παρατηρούμενο συνεκτικό πεδίο (coercive field) είναι της τάξης των 0.04 Tesla. Παρατηρούμε ακόμα ότι η καμπύλη υστέρησης δεν εισέρχεται σε κορεσμό ακόμα και με την επιβολή μαγνητικού πεδίου 7 Tesla. Αυτό συνηγορεί υπέρ της άποψης ότι οι σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις πρέπει να είναι βραχείας εμβέλειας και επιβεβαιώνει όλες τις μελέτες περίθλασης νετρονίων που έχουν τονίσει ότι δεν υπάρχουν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας στο LaCoO₃ [15]. Η υστερετική συμπεριφορά στις καμπύλες μαγνήτισης (M(H)) μπορεί να παρατηρηθεί σε θερμοκρασίες μέχρι και 100 K, πράγμα που αποδεικνύει την ύπαρξη σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αξίζει ακόμα να σημειώσουμε μια σημαντική παρατήρηση. Το συνεκτικό πεδίο δεν παρουσιάζει μια μονοτονικά φθίνουσα συμπεριφορά με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως θα αναμένονταν. Αντίθετα έχει μια μέγιστη τιμή περίπου στους 25 K. Το τελευταίο υποδεικνύει ότι πρέπει να υπάρχουν διαφορετικοί μηχανισμοί υπεύθυνοι για τις σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις που παρατηρούνται σε διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές.

Η εικόνα 4.4 παρουσιάζει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της dc μαγνήτισης υπό συνθήκες ψύξης του δείγματος με μηδενικό πεδίο (M_{ZFC}) και με μη μηδενικό πεδίο(M_{FC}) υπό τιμές πεδίου 0.1, 1 και 7 Tesla^{*}. Φαίνεται ότι υπάρχει μια σημαντική διαφορά μεταξύ των $M_{ZFC}(T)$ και $M_{FC}(T)$ καμπυλών που εμφανίζεται κάτω από μια ορισμένη χαρακτηριστική θερμοκρασία, T_{irr} , η οποία μειώνεται με την αύξηση του πεδίου. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι το LaCoO₃ επιδεικνύει μη αντιστρέψιμα θερμομαγνητικά φαινόμενα.

^{*} Η καμπύλη M_{ZFC} λαμβάνεται αφού το δείγμα ψυχθεί στην κατώτερη θερμοκρασία σε πλήρως απομαγνητισμένο περιβάλλον. Έπειτα επιβάλλεται το μαγνητικό πεδίο και τα δεδομένα λαμβάνονται καθώς το δείγμα θερμαίνεται. Όταν το δείγμα φτάσει στην ανώτερη θερμοκρασία που μας ενδιαφέρει, η μέτρηση διακόπτεται και το δείγμα ψύχεται στην θερμοκρασία εκκίνησης χωρίς προηγουμένως να έχει μηδενιστεί το μαγνητικό πεδίο. Τα αποτελέσματα είναι πολύ σημαντικά για το χαρακτηρισμό συστημάτων που παρουσιάζουν δυναμικά φαινόμενα χαλάρωσης (π.χ. spin-glasses) μια και συνήθως σε τέτοια υλικά οι παραπάνω μετρήσεις της μαγνήτισης δεν συμπίπτουν.



Εικόνα 4.3 (a) Εξάρτηση της μαγνήτισης από το μαγνητικό πεδίο για το LaCoO₃ στους 1.8, 10 και 25K. (b) Μεγένθυση των καμπυλών υστέρησης στις θερμοκρασίες 1.8 και 10K. (c) Θερμοκρασιακή εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου. Σημειώνεται ότι η καμπύλη δεν είναι μονοτονικά φθίνουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 4.4 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνήτισης υπό συνθήκες ψύξης του δείγματος χωρίς μαγνητικό πεδίο (ZFC) και υπό συνθήκες ψύξης του δείγματος σε μαγνητικό πεδίο (FC). (a) H=0.1 Tesla με T_{irr}=75K. (b) H=1 Tesla με T_{irr}=24K (c) H=7 Tesla με T_{irr}=15K. Τα βέλη υποδεικνύουν την θερμοκρασία απόκλισης των δύο καμπυλών T_{irr}.

4.2 AC επιδεκτικότητα

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του πραγματικού και του φανταστικού μέρους, χ΄ και χ΄, της γραμμικής ας μαγνητικής επιδεκτικότητας απεικονίζονται στις εικόνες 4.5 και 4.6 αντίστοιχα, σαν συνάρτηση του dc μαγνητικού πεδίου. Το γραμμικό μέρος της επιδεκτικότητας μετρήθηκε με εναλλασσόμενο ας πεδίο πλάτους $h_0=1$ Oe και συχνότητας ενός χιλιοκύκλου το δευτερόλεπτο (1 kHz). Για $H_{dc}=0$ (δηλαδή κάτω από πειραματικές συνθήκες ιδανικές για την διερεύνηση της θεμελιώδους κατάστασης), παρατηρούμε μια αύξηση της χ΄ (περίπου στους 90K) η οποία σηματοδοτεί την έναρξη μιας σιδηρομαγνητικής φάσης (ΣΦ2). Με τη μείωση της θερμοκρασίας η χ΄ παρουσιάζει μέγιστο στους 62 K περίπου και μετά μειώνεται απότομα για να σχηματίσει ένα ελάχιστο περίπου στους 22 K. Επιπρόσθετα η χ΄ παρουσιάζει μια ευρεία κορυφή στους 50K η οποία πιθανότατα αποτελεί υπέρθεση αρκετών άλλων καμπυλών σαν αποτέλεσμα υπέρθεσης φαινομένων. Καθώς το πεδίο αυξάνεται παρατηρούμε ότι το μέγιστο στους 62 K μειώνεται σε ένταση ενώ μετακινείται προς υψηλότερη θερμοκρασία. Είναι χαρακτηριστικό ότι για $H_{dc}=5$ Tesla τόσο το μέγιστο όσο και το ελάχιστο στις καμπύλες χ΄ έχουν εξαφανιστεί. Επιπρόσθετα, η επιβολή

πεδίου H_{dc} =0.05 Tesla εξαφανίζει τη κορυφή στην χ΄ ενώ στη θέση της προηγούμενης εμφανίζεται μια νέα κορυφή περίπου στους 28 Κ. Η εξαφάνιση της ευρείας κορυφής στην χ΄ υπονοεί ότι οι σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις που παρατηρούνται στο LaCoO₃ για θερμοκρασίες πάνω από 35 Κ επηρεάζονται δραστικά από μικρά μαγνητικά πεδία τα οποία και καταστέλλουν εύκολα τις κβαντικές σπιν διακυμάνσεις. Αντίθετα η κορυφή στους 28 Κ επιμένει να υπάρχει και να επηρεάζεται ελάχιστα από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ακόμα και όταν αυτό έχει λάβει τη μέγιστη τιμή του, δηλαδή, 7 Tesla. Προτείνουμε επομένως πως η κορυφή στους 28 Κ στην χ΄ υποδεικνύει την απαρχή μιας αντισιδηρομαγνητικής φάσης.

Σε ακόμη χαμηλότερες θερμοκρασίες, κάτω από 15 K, η χ΄΄ παρουσιάζει μια εκτίναξη προς υψηλότερες τιμές. Αυτή η συμπεριφορά μας οδηγεί στο συμπέρασμα ύπαρξης μιας ακόμα μαγνητικής φάσης. Επιπρόσθετα στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή η χ΄ παρουσιάζει μια κορυφή η οποία μειώνεται σε ένταση και μετακινείται προς υψηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση του dc πεδίου. Η παραπάνω συμπεριφορά της ac επιδεκτικότητας είναι συνεπής με την ύπαρξη σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Όπως γίνεται φανερό από την εικόνα 4.5 η συμπεριφορά της χ_{ac} (εύρη κορυφών, εντάσεις κ.ά.) σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή είναι τελείως διαφορετική από εκείνη στην περιοχή των υψηλότερων θερμοκρασιών (T>30 K). Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι για T<15 K υπάρχει μια ακόμα σιδηρομαγνητική φάση (ΣΦ1) διαφορετική από την ΣΦ2.

Είναι ακόμα αρκετά ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι το φανταστικό μέρος της ac επιδεκτικότητας, χ΄, είναι μη μηδενικό και έχει θετική κλίση για θερμοκρασίες πάνω από 100 K το οποίο μπορεί να ερμηνευθεί σαν ένδειξη μιας ακόμα μαγνητικής μετάβασης σε υψηλότερη θερμοκρασία. Η τελευταία παρατήρηση είναι σύμφωνη με τα δεδομένα για την dc επιδεκτικότητα της παρούσας μελέτης, που παρέχουν ενδείξεις για ύπαρξη μαγνητικών αλληλεπιδράσεων σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Εικόνα 4.5 Το πραγματικό μέρος της γραμμικής ac επιδεκτικότητας, χ΄, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας υπό διάφορα μαγνητικά πεδία. Τα σημεία ελήφθησαν με το οδηγών πεδίο να ταλαντεύεται σε συχνότητα 1kHz και πλάτος 10e.



Εικόνα 4.6 Το φανταστικό μέρος της ας επιδεκτικότητας, χ΄΄, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας σε διάφορα μαγνητικά πεδία. Τα σημεία ελήφθησαν με το οδηγών πεδίο να ταλαντεύεται σε συχνότητα 1kHz σε πλάτος 1Oe. Το ένθετο της εικόνας δείχνει μετρήσεις της , χ΄΄, σε υψηλές

θερμοκρασίες υπό πεδία H_{dc} =0 Tesla και H_{dc} =5 Tesla. Αξίζει να σημειωθεί ότι η χ΄(Τ), είναι μη μηδενική και έχει θετική κλίση.

Στην εικόνα 4.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων του πραγματικού μέρους της ac επιδεκτικότητας σαν συνάρτηση της συχνότητας του οδηγούντος πεδίου στην περιοχή συχνοτήτων από 333 Hz μέχρι 5kHz (333 \leq f \leq 5000 Hz). Παρατηρούμε ότι η κορυφή στους 62 K μειώνεται σε ένταση και μετακινείται σε υψηλότερη θερμοκρασία με την αύξηση της συχνότητας κάτι που υποδεικνύει την ύπαρξη δυναμικών φαινομένων χαλάρωσης στο σύστημα. Η εξάρτηση της χ΄ από τη συχνότητα μαζί με την ύπαρξη θερμομαγνητικής υστέρησης και την ύπαρξη οξείας κορυφής στην χ΄ για T<15 K (βλ. Εικόνα 4.5 για H_{dc} \leq 2 Tesla) μπορούν να ερμηνευθούν σαν αρκετές ενδείξεις για συμπεριφορά spin glass[#]. Παρ'όλα αυτά, είναι γνωστό ότι μια spin glass μαγνητική φάση θα πρέπει να εμφανίζει μια κορυφή στην τρίτη αρμονική του σήματος της ac επιδεκτικότητας από όπου γίνεται φανερό ότι δεν υπάρχει κορυφή για T<15 K. Συνεπώς καταλήγουμε ότι το LaCoO₃ δεν παρουσιάζει spin glass φάση.

[#] Τα spin glass είναι μετασταθή σπιν συστήματα στα οποία καμιά διαμόρφωση σπιν δεν φαίνεται να μπορεί να ελαχιστοποιήσει την ολική μαγνητική ενέργεια του συστήματος, με αποτέλεσμα αυτή να παρουσιάζεται εκφυλισμένη.



Εικόνα 4.7 Εξάρτηση του πραγματικού μέρους της γραμμικής ac επιδεκτικότητας από την συχνότητα του οδηγούντος πεδίου σε σχέση με τη θερμοκρασία. Τα σημεία ελήφθησαν υπό μηδενικό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ενώ το οδηγών πεδίο είχε πλάτος 1 Oe.



Εικόνα 4.8 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του πραγματικού μέρους της τρίτης αρμονικής της μη γραμμικής ας επιδεκτικότητας για το LaCoO₃ σε μηδενικό εξωτερικό πεδίο. Τα σημεία ελήφθησαν με το οδηγών πεδίο να ταλαντεύεται σε συχνότητα 111 Ηz και πλάτος 10e.

5. Συζήτηση των Αποτελεσμάτων

To αποτέλεσμα της ιωδομετρικής τιτλοδότησης, δηλαδή ότι [Co³⁺]≥100.9%, συνήθως αποδίδεται στην παρουσία περίσσειας οξυγόνου. Όμως υπάρχουν πειραματικές [26] αλλά και θεωρητικές [27] μελέτες, οι οποίες υποδεικνύουν ότι η δομή του περοβσκίτη δεν μπορεί να δεχθεί οξυγόνο σε διαπλεγματικές θέσεις. Επομένως για να εξηγήσουμε τα πειραματικά αποτελέσματα των ιωδομετρικών τιτλοδοτήσεων προτείνουμε ότι στο LaCoO₃ υπάρχουν ενδογενείς δομικές ατέλειες, πιο συγκεκριμένα πλεγματικά κενά στη θέση των ατόμων La³⁺, των οποίων η προέλευση καθορίζεται από θερμοδυναμικές αρχές και η συγκέντρωση τους εξαρτάται από την εκάστοτε μέθοδο παρασκευής. Εξαιτίας της ύπαρξης κενών τρισθενών πλεγματικών θέσεων η αρχή της ουδετερότητας του ηλεκτρικού φορτίου απαιτεί ένας μικρός αριθμός ατόμων κοβαλτίου (~1%) να εμφανιστούν σαν τετρασθενή ιόντα με διαμόρφωση χαμηλού σπιν (Co^{IV} : t_{2g}⁵e⁰_g, S=1/2). Αυτά τα ιόντα Co^{IV} είναι πιθανότατα κατανεμημένα τελείως τυχαία και αποτελούν σταθερά και εντοπισμένα μαγνητικά δίπολα με σπιν ½ (S=1/2) για όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μας ενδιαφέρει. Είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσεων στο LaMnO₃ (δηλαδή πιθανή ύπαρξη ιόντων Mn⁴⁺ διεσπαρμένων στο κρυσταλλικό πλέγμαι [28].

Η ύπαρξη ενδογενών πλεγματικών κενών ακόμα και στα πιο τέλεια παρασκευασμένα δείγματα έχει εδραιωθεί σε πάρα πολλά υλικά. Για παράδειγμα, έχει αποδειχθεί ότι μια από τις πλεγματικές θέσεις του οξυγόνου παρουσιάζεται συστηματικά κενή στις αλυσίδες επιπέδων του υπεραγωγού υψηλών θερμοκρασιών YBa₂Cu₃O_{7-δ} [29]. Παρόμοια, στην οικογένεια των υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών με βάση των υδράργυρο πλεγματικά κενά στις θέσεις του οδραργύρου και στα υποπλέγματα του οξυγόνου πιστεύεται ότι έχουν κρίσιμη σημασία ακόμα και για την εμφάνιση της υπεραγώγιμης συμπεριφοράς [30].

Αξίζει να σημειώσουμε ότι το ντοπάρισμα του LaCoO₃ με δισθενή μη μαγνητικά ιόντα στροντίου, Sr^{2+} , οδηγεί επίσης στην εμφάνιση τετρασθενών ιόντων κοβαλτίου, Co^{IV} . Υπάρχουν σημαντικές διαφορές αλλά και αξιοσημείωτες ομοιότητες μεταξύ των δύο συστημάτων. Στην περίπτωση του LaCoO₃ με πλεγματικά κενές θέσεις La, το ντοπάρισμα με οπές προέρχεται από τα 2p τροχιακά του οξυγόνου ενώ στην περίπτωση αντικατάστασης του La με Sr οι οπές προέρχονται από τα 3d τροχιακά του κοβαλτίου [31]. Από την άλλη μεριά, έχει αποδειχθεί μια έντονα παρόμοια συμπεριφορά στην ηλεκτρονική δομή του LaCoO₃ και του μεταλλικού La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃ σε υψηλές θερμοκρασίες [25].

Μετρήσεις οπτικής αγωγιμότητας στο LaCoO₃ αποκάλυψαν μια φασματική αλλαγή με την αύξηση της θερμοκρασίας η οποία δεν μπορεί να ερμηνευτεί στα πλαίσια ενός μοντέλου μείωσης του ενεργειακού χάσματος όπως στους ημιαγωγούς μικρού χάσματος [25]. Η ίδια μελέτη εξήγε την ποσότητα N_{eff}, η οποία ορίζεται να είναι ο ενεργός αριθμός ελεύθερων φορέων και αντιπροσωπεύει την αύξηση στην κινητική ενέργεια του συστήματος αυξανομένης της θερμοκρασίας. Η ποσότητα N_{eff} βρέθηκε μη μηδενική για θερμοκρασίες άνω των 9 Κ. Οι παραπάνω παρατηρήσεις αποτέλεσαν τη βάση για να προταθεί ότι το LaCoO₃ είναι ένας μονωτής τύπου Mott-Hubbard[#], κάτι που συμφωνεί με έναν αρκετά μεγάλο αριθμό δημοσιευμένων μελετών [π.χ. βλ. αναφορές 7, 8, 13]. Στην παρούσα μελέτη προτείνουμε ότι το LaCoO₃ παρέχει τη δυνατότητα στις οπές, που εισέρχονται στο σύστημα εξαιτίας των πλεγματικών κενών στις θέσεις La³⁺, να κινηθούν σε ζώνες πάνω από την επιφάνεια Fermi, επειδή παρουσιάζει δομή ενεργειακών ζωνών παραπλήσια ενός μετάλλου. Επομένως, μια μικρή ποσότητα φορέων φορτίου παραμένει βραστικά τόσο τις μαγνητικές όσο και τις ηλεκτρικές ιδιότητες του οξειδίου ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

[#] Ένας μονωτής τύπου Mott-Hubbard είναι ένα υλικό το οποίο παρουσιάζει ασυνήθιστα μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων ανά μοναδιαία κυψελίδα έτσι ώστε να μη μπορεί να δικαιολογηθεί η ημιαγώγιμη ηλεκτρική του συμπεριφορά. Μάλιστα θεωρητικοί υπολογισμοί της δομής των ενεργειακών ζωνών σε τέτοια υλικά προβλέπουν μεταλλικότητα. Πρώτος ο Sir Nevill Mott, βασισμένος στις ιδέες του Wilson, πρότεινε ότι τέτοια υλικά γίνονται μονωτές κάτω από μια ορισμένη θερμοκρασία, εξαιτίας της ισχυρής ηλεκτρονιακής τους σύζευξης.

Στη θερμοκρασιακή περιοχή από 1.8 K μέχρι 10 K, οι ηλεκτρικές μετρήσεις δείχνουν ότι η ηλεκτρονική σύζευξη των d-ηλεκτρονίων είναι κυρίαρχη. Επομένως, προτείνουμε ότι οι παρατηρούμενες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις (ΣΦ1) εδραιώνονται με αλληλεπιδράσεις υπερανταλλαγής μεταξύ Co^{IV} και κατιόντων κοβαλτίου σε κατάσταση ενδιαμέσου ή και υψηλού σπιν διαμέσου των ανιόντων οξυγόνου. Αυτή η αλληλεπίδραση έχει προταθεί από τον J. B. Goodenough [33], ο οποίος απέδειξε θεωρητικά ότι κατιόντα Co^{IV} μπορούν να σταθεροποιήσουν γειτονικά τρισθενή κατιόντα κοβαλτίου σε διαμορφώσεις υψηλότερου σπιν. Επακόλουθα τα κατιόντα κοβαλτίου συζεύγονται για να δώσουν σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση σύμφωνα με το σχήμα Co^{IV}-O-Co^s (όπου s = iii ή 3+). Εξαιτίας της προφανούς εξάρτησης των σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων από τη συγκέντρωση των Co^{IV}, αναμένουμε το μέγεθος της αυθόρμητης μαγνήτισης να εξαρτάται από τη μέθοδο παρασκευής των δειγμάτων του οξειδίου. Το παραπάνω μπορεί εν δυνάμει να εξηγήσει την παρατηρούμενη ασυμφωνία μεταξύ διαφορετικών μελετών όσον αφορά τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε θερμοκρασίες κάτω από 35K.

Είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι στη μελέτη της ομάδας του Tokura [25], το ντοπάρισμα με ιόντα Sr^{2+} αυξάνει αρκετά την μαγνητική επιδεκτικότητα για T<35 K ακόμα και για συγκέντρωση [Sr^{2+}] της τάξης των 2 ppt (parts per thousand) ενώ ποιοτικά η $\chi(T)$ παραμένει η ίδια. Σε συγκέντρωση 5 ppt [Sr^{2+}] η αύξηση στην χ είναι σημαντικά μεγαλύτερη εξαιτίας της αύξησης του αριθμού των σιδηρομαγνητικά αλληλεπιδρώντων περιοχών που κυριαρχούν στη περιοχή των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών. Αν αναλογιστούμε ότι η αντικατάσταση La³⁺ με Sr²⁺ οδηγεί στην εμφάνιση τετρασθενών ιόντων κοβαλτίου φτάνουμε στο συμπέρασμα ότι η μελέτη της αναφοράς 24 επιβεβαιώνει την εικόνα που δίνουμε μέχρι τώρα για την εξήγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Μια πιθανή προέλευση του αντισιδηρομαγνητισμού στο οξείδιο λανθανίου κοβαλτίου είναι η τάξη που δημιουργείται στα e_g τροχιακά [22]. Η πιθανή ύπαρξη του αντισιδηρομαγνητισμού στο LaCoO₃ αναφέρεται για πρώτη φορά. Η κατηγοριοποίηση του LaCoO₃ σαν ένας μονωτής τύπου Mott-Hubbard μας υποχρεώνει να αναμένουμε την μετάβαση σε μια αντισιδηρομαγνητική τάξη. Μάλιστα στις περιπτώσεις πολύ καθαρών δειγμάτων, η θεωρία για τους Mott-Hubbard μονωτές προβλέπει την εμφάνιση του αντισιδηρομαγνητισμού ταυτόχρονα με τη μετάβαση από την μεταλλική στην ημιαγώγιμη φάση. Στις περιπτώσεις που το δείγμα περιέχει μαγνητικές προσμίξεις (όπως θα μπορούσε κανείς να φανταστεί την δράση των Co^{IV}), ο αντισιδηρομαγνητισμός κάνει την εμφάνιση του σε θερμοκρασία χαμηλότερη από αυτήν της μετάβασης μετάλλου ημιαγωγού και μάλιστα ενδέχεται αυτός να μην εμφανιστεί καθόλου αν η συγκέντρωση των προσμίξεων είναι αρκετά υψηλή.

Στην περιοχή 20 < T < 100 K μια δεύτερη σιδηρομαγνητική μετάβαση κάνει την εμφάνιση της (ΣΦ2). Το ευρύ μέγιστο στις μετρήσεις της επιδεκτικότητας φαίνεται να είναι μια υπέρθεση αρκετών άλλων καμπυλών, κάτι που μπορεί να υποδεικνύει την ύπαρξη σιδηρομαγνητικών περιοχών διαφορετικού μεγέθους. Σε αυτή την περιοχή προτείνουμε ότι οι λίγοι ενυπάρχοντες ελεύθεροι φορείς, δίνουν σιδηρομαγνητική σύζευξη μέσω αλληλεπιδράσεων τύπου RKKY μεταξύ των Co^{IV}. Η προτεινόμενη ύπαρξη ποικίλου μεγέθους μικρο-περιοχών Weiss στο εσωτερικό των οποίων ο σιδηρομαγνητισμός εκδηλώνεται μέσω RKKY αλληλεπιδράσεων μπορεί να εξηγήσει την παρατηρούμενη θερμομαγνητική υστέρηση.

Συγκεντρωτικά, λοιπόν, η καμπύλη της μαγνητικής επιδεκτικότητας μέχρι τους 100 Κ αποτελείται από την υπέρθεση τεσσάρων διαφορετικών αλληλεπιδράσεων. Της ΣΦ1 για T<10 K, μιας αντισιδηρομαγνητικής φάσης για T<30 K, της ΣΦ2 για 20<T< 100 K και μια τελευταία η οποία προέρχεται από την θερμικά ενεργοποιούμενη σπιν μετάπτωση των κατιόντων κοβαλτίου. Με την επιβολή εξωτερικού πεδίου 7 Tesla οι σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις σχεδόν μπαίνουν στον κορεσμό ενώ οι αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις σχεδόν καταστρέφονται. Επομένως η παρατηρούμενη μικρή αύξηση στην dc επιδεκτικότητα, για T>30 K, μπορεί να αποδοθεί στην θερμικά ενεργοποιούμενη σπιν μετάπτωση των κάτι που δεν μας δίνει τη δυνατότητα να καταλήξουμε σε μια συγκεκριμένη σπιν κατάσταση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Πάνω από τους 100 K η ηλεκτρονική συσχέτιση αντιστέκεται στα θερμικά φαινόμενα λιγότερο αποτελεσματικά. Επομένως κάποιος θα ανάμενε σημαντικές αλλαγές προς μια μεταλλική συμπεριφορά στην θερμοκρασιακή περιοχή από 100 μέκρι και 400 K. Όμως καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ένας σημαντικά μεγάλος αριθμός τρισθενών κατιόντων κοβαλτίου διεγείρεται στην κατάσταση ενδιάμεσου σπιν S=1. Εξαιτίας του περιττού αριθμού ηλεκτρονίων στα e_g τροχιακά κάνει την εμφάνιση του το φαινόμενο Jahn-Teller [21, 35]. Το φαινόμενο Jahn-Teller άρει την O_h συμμετρία των κατιόντων κοβαλτίου οδηγόντας τα σε D_{4h}. Η ελάττωση της συμμετρίας είναι αρκετά σημαντική για το ηλεκτρονιακό σύστημα μια και οι φορείς τώρα εκτίθενται στο λιγότερο θωρακισμένο κατιονικό ηλεκτροστατικό δυναμικό των ατόμων κοβαλτίου. Σαν αποτέλεσμα η ημιαγώγιμη φάση σταθεροποιείται περισσότερο.

Η σταθεροποίηση της ημιαγώγιμης φάσης φαίνεται ξεκάθαρα στις μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης της μελέτης που υποδεικνύεται στην αναφορά 35. Είναι ενδιαφέρον να σημειώσουμε την ανωμαλία που σημειώνεται στην ηλεκτρική αντίσταση περίπου στου 300K. Το πλατώ που φαίνεται να υπάρχει γύρω από τους 300 K παραμένει ανεξήγητο. Στην εικόνα που εμείς παρουσιάζουμε όμως μπορεί να αναγνωριστεί σαν ένα ανάλογο του φαινομένου Kondo. Πιο συγκεκριμένα η αύξηση στον αριθμό ελεύθερων φορέων, που επέρχεται με την αύξηση στη θερμοκρασία έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ενεργού διαδικασίας μαγνητικής σκέδασης πάνω στις πλεγματικές θέσεις των Co^{IV} που οδηγούν επακόλουθα σε υψηλότερες τιμές ηλεκτρικής αντίστασης. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης στο σύστημα La_{1-x}Sr_xCoO₃ για x=0.002, 0.005 και 0.01 έδειξαν πιο εκτεταμένο πλατώ, κάτι που υποστηρίζει άμεσα τον ισχυρισμό μας.

6. Συμπεράσματα

Παρουσιάσαμε μια εκτεταμένη και συστηματική μαγνητική μελέτη του LaCoO₃. Οι μετρήσεις dc και ac μαγνητικής επιδεκτικότητας παρέχουν αποδείξεις για την ύπαρξη σιδηρομαγνητικών (ΣΦ1, ΣΦ2) και αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα η ΣΦ1 παρατηρείται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (T<10 K) και αποδόθηκε σε αλληλεπιδράσεις υπερανταλλαγής μεταξύ Co^{IV} και κατιόντων κοβαλτίου σε κατάσταση ενδιαμέσου ή και υψηλού σπιν διαμέσου των ανιόντων οξυγόνου (δηλαδή Co^{IV}-O-Co^s, όπου s = iii ή 3+). Η ΣΦ2 παρατηρείται στην περιοχή από περίπου 20 K μέχρι περίπου 100 K και αποδόθηκε σε σύζευξη των Co^{IV} μέσω αλληλεπιδράσεων RKKY. Ο ασθενής αντισιδηρομαγνητισμός που παρατηρήθηκε αποδόθηκε στην εμφάνιση e_g τροχιακής τάξης. Η πρώτη πειραματική ένδειξη για την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητισμός ότι ο αντισιδηρομαγνητισμός δεν εμφανίζεται ταυτόχρονα με τη μετάβαση από την μεταλλική στην ημιαγώγιμη φάση αποδόθηκε στην δράση των Co^{IV} ως μαγνητικών προσμίξεων. Η ύπαρξη των Co^{IV} δικαιολογήθηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα των ιωδομετρικών τιτλοδοτήσεων και αποδόθηκε στην ύπαρξη ενδογενών πλεγματικών κενών στις θέσεις του La.

Όσον αφορά το οξείδιο λανθανίου κοβαλτίου, φαίνεται πως υπάρχει μια πληθώρα από περίπλοκα φαινόμενα που πρέπει να λάβει κανείς υπόψιν του. Η παρούσα μελέτη καταδεικνύει ότι η τελική και διαπαντός εξήγηση όλων των συναρπαστικών φαινομένων που παρατηρούνται στο LaCoO₃ απαιτεί εκ βαθέων ανάλυση της δομής και προσεκτικότερη πειραματική και θεωρητική εργασία.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- ¹ J. B. Goodenough and J. M. Longo, Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-related Compounds, Landolt-Börnstein New Series III/4a, Springer-Verlag, Berlin, 1970
- ² R. R. Heikes, R. C. Miller, and R. Mazelsky, Physica **30**, 1600 (1964).
- ³ V. G. Bhide, D. S. Rajoria, G. R. Rao, and C. N. R. Rao, Phys. Rev. B 6, 1021 (1972).
- ⁴ G. Thornton, B. C. Tofield, and D. E. Williams, Solid State Commun. 44, 1213 (1982).
- ⁵ G. H. Jonker and J. H. Van Santen, Physica **19**, 120 (1953).
- ⁶ C. S. Naiman, R. Gilmore, B. DiBartolo, A. Linz, and R. Santoro, J. Appl. Phys. **36**, 1044 (1965).
- ⁷ P. M. Raccah and J. B. Goodenough, Phys. Rev. **155**, 932 (1967).
- ⁸ M. A. Señarís-Rodríguez and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. **116**, 224 (1995).
- ⁹ S. Yamaguchi, Y. Okimoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. B 55, R8666 (1997).
- ¹⁰ T. Saitoh. T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano, Phys. Rev. B 55, 4257 (1997).
- ¹¹ W. C. Koehler and E. O. Wollan, J. Phys. Chem. Solids **2**, 100 (1957).
- ¹² N. Menyuk, K. Dwight, and P. M. Raccah, J. Phys. Chem. Solids **28**, 549 (1967).
- ¹³ G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat, J. Solid State Chem. **61**, 301 (1986).
- ¹⁴ K. Asai, P. Gehring, H. Chou, and G. Shirane, Phys. Rev. B **40**, 10982 (1989).
- ¹⁵ K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J. M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi,
 Y. Okajima, and K. Kohn, Phys. Rev. B 50, 3025 (1994).
- ¹⁶ A. Chainani, M. Mathew, and D. D. Sarma, Phys. Rev. B 46, 9976 (1992).
- M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky,
 H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. B 47, 16124 (1993).
- ¹⁸ M. Abbate, R. Potze, G. A. Sawatzky, and A. Fujimori, Phys. Rev. B 49, 7210 (1994).
- ¹⁹ S. R. Barman and D. D. Sarma, Phys. Rev. B **49**, 13979 (1994).

- ²⁰ K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane, and K. Kohn, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 290 (1998).
- ²¹ M. Itoh, M. Sugahara, I. Natori, and K. Motoya, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 3967 (1995).
- ²² M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B 54, 5309 (1996).
- ²³ P. Ravindran, P. A. Korzhavyi, H. Fjellvåg, and A. Kjekshus, Phys. Rev. B 60, 16423 (1999).
- ²⁴ D. D. Sarma, N. Shanthi, S. R. Barman, N. Hamada, H. Sawada, and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **75**, 1126 (1995).
- ²⁵ Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura, and H. Takagi, Phys. Rev. B 58, R1699 (1998).
- ²⁶ B. C. Toffield and W. C. Scott, J. Solid State Chem. **10** 183 (1974).
- ²⁷ J. B. Goodenough and J. M. Longo, *in Landolt-Börnstein, New Series III* (Springer Verlag, New York, 1970), Vol. 4a, p. 127.
- ²⁸ C. Ritter, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, S. Oseroff, and S-W. Cheong, Phys. Rev. B 56, 8902 (1997).
- ²⁹ C. P. Poole Jr., H. A Farach, and R. J. Creswick, *Superconductivity* (Academic Press, 1995), p. 186.
- ³⁰ N. H. Hur, N. H. Kim, S. H. Kim, Y. K. Park, and J. C. Park, Physica C 231, 227 (1994).
- ³¹ F. Munakata, H. Takahashi, Y. Akimune, Y. Shichi, M. Tanimura, Y. Inoue, Rittaporn Itti, and Yasumasa Koyama, Phys. Rev. B 56, 979 (1997).
- ³² G. Thornton, I. W. Owen, and G. P. Diakun, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 417 (1991).
- ³³ J. B. Goodenough, J. Phys. Chem. Solids **6**, 287 (1958).
- ³⁴ A. Singh and P. Sen, Phys. Rev. B **57**, 10598 (1998).
- ³⁵ D. Louca, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, H. Röder, and G. H. Kwei, Phys. Rev. B 60, 10378 (1999).
- ³⁶ S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **53**, R2926 (1996).

- ³⁷ Powder Diffraction File, File No. 25-1060, JCPDS, USA, 1975
- ³⁸ G. H. Jonker anf J. H. van Santen, *Physica* XVI, 337 (1950)