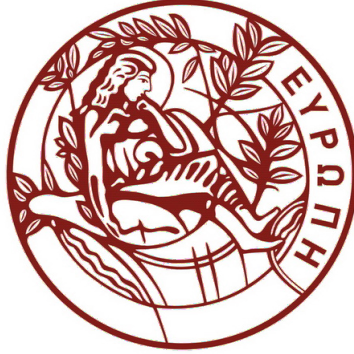


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

---

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Οξειδίων  
Μετάλλων Μετάπτωσης

---

Συγγραφέας:  
Νεκταρία Χ. ΑΝΤΩΝΙΟΥ

Υπεύθυνος καθηγητής:  
Γεώργιος ΚΥΡΙΑΚΙΔΗΣ  
Επιβλέπων:  
Δρ. Βασίλειος Μπίνας

Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών  
Τμήμα Φυσικής

Ηράκλειο, 22 Σεπτεμβρίου 2014



*‘Δεν μιλάω όπως γράφω, δεν γράφω όπως σκέφτομαι, δεν σκέφτομαι όπως θα έπρεπε να σκέφτομαι και γι’ αυτό  
τα πάντα προχωρούν μέσα σε βαθύ σκοτάδι.’*

Γιοχάνες Κέπλερ





ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

## Περίληψη

Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών

Τμήμα Φυσικής

Πτυχίο Φυσικής

### Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Οξειδίων Μετάλλων Μετάπτωσης

Νεκταρία Χ. ΑΝΤΩΝΙΟΥ

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν μέσω της μεθόδου περίθλασης ακτίνων Χ δείγματα οξειδίων μαγγανίου, σιδήρου και του ινδίου (καθώς και κράματα αυτών), το τελευταίο εκ των οποίων, αν και δεν ανήκει στα μέταλλα μετάπτωσης, έχει ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Η σύνθεση των υλικών αυτών έγινε με σκοπό τη μελλοντική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων τους.

Η εργασία αυτή ξεκινά με μία σύντομη εισαγωγή για τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης – τις εφαρμογές που βρίσκουν στις μέρες μας, καθώς και τις ηλεκτρικές και μαγνητικές τους ιδιότητες. Στη συνέχεια ακολουθεί μία περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των υλικών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των υλικών με περίθλαση ακτίνων Χ και τα συμπεράσματα της εργασίας.

---

The main subject of this thesis is the characterization and synthesis of transition metal oxides. To this end, samples of manganese, iron and indium oxides (as well as compounds thereof), the later of which, while not a transition metal, has interesting properties, were prepared and studied using the method of X ray diffraction. The synthesis of the aforementioned materials was done with the aim of performing a future study of their magnetic properties.

This work starts with a brief introduction to transition metal oxides – their contemporary applications, as well as their electrical and magnetic properties. A description of the experimental process used to prepare the materials studied in the present work is then given. Finally, the results of the study of the materials through X ray diffraction are presented and some conclusions are drawn.



## *Ευχαριστίες*

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης και υπεύθυνο καθηγητή μου κ. Γεώργιο Κυριακίδη για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του και με την ομάδα του. Ευχαριστώ επίσης τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Βασίλειο Μπίνα και μεταπτυχιακό φοιτητή Αποστόλη Ζαχόπουλο για την πολύτιμη βοήθεια που μου πρόσφεραν κατά την πειραματική διαδικασία.



# Περιεχόμενα

Περίληψη	iv
Ευχαριστίες	vi
Κατάλογος Σχημάτων	ix
Κατάλογος Πινάκων	x
Συντομογραφίες	xi
<b>1 Εισαγωγή</b>	<b>1</b>
1.1 Οξειδία μετάλλων μετάπτωσης	1
1.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης	6
1.2.1 Γενικά χαρακτηριστικά	6
1.2.2 Οξειδία μετάλλων μετάπτωσης	7
1.3 Μαγνητικές ιδιότητες οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης	10
1.3.1 Γενικά χαρακτηριστικά	10
1.4 $\text{In}_2\text{O}_3$	11
1.4.1 Κρυσταλλική δομή	11
1.4.2 Ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες	11
1.4.3 Εφαρμογές	12
1.5 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	12
1.5.1 Κρυσταλλική δομή	12
1.5.2 Φάση άλφα	13
1.5.3 Φάση γάμμα	13
1.5.4 Άλλες φάσεις	13
1.5.5 Ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες	14
1.5.6 Εφαρμογές	14
1.6 $\text{MnO}_2$	14
1.6.1 Κρυσταλλική δομή	14
1.6.2 Ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες	15
1.6.3 Εφαρμογές	15
1.7 Εξακρίβωση κρυσταλλικής δομής μέσω περίθλασης ακτίνων X	15
1.7.1 Περίθλαση ακτίνων X και ο νόμος του Bragg	16

1.7.2	Τεχνικές περίθλασης . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Σύνθεση Οξειδίων Μετάλλων Μετάπτωσης</b>	<b>20</b>
2.1	Η μέθοδος συγκαταβύθισης . . . . .	20
2.2	Στάδια παρασκευής οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Χαρακτηρισμός Υλικών με τη Μέθοδο Περίθλασης Ακτίνων-X</b>	<b>25</b>
3.1	Οξείδια του Ινδίου . . . . .	25
3.2	Οξείδια του σιδήρου . . . . .	25
3.3	Οξείδια του μαγγανίου . . . . .	26
3.4	Διαδικά χράματα οξειδίων του ινδίου και του σιδήρου . . . . .	27
3.5	Διαδικά χράματα οξειδίων του ινδίου και του μαγγανίου . . . . .	27
3.6	Διαδικά χράματα οξειδίων του μαγγανίου και του σιδήρου . . . . .	28
3.7	Τριαδικά χράματα οξειδίων του ινδίου, του σιδήρου και του μαγγανίου . . . . .	29
3.8	Συμπεράσματα . . . . .	29

**Βιβλιογραφία**

# Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Τυπική μορφή εμπορικού ζεόλιθου που βρίσκει χρήση ως μέσο φιλτραρίσματος πόσιμου νερού. . . . .	1
1.2	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ σε μορφή πούδρας (powder form). . . . .	2
1.3	Ο ΠΠ με αναγραφή των ομάδων, περιόδων και τομέων $s$ , $d$ και $f$ . Τα μέταλλα μετάπτωσης βρίσκονται στη μπλε σκιαγραφημένη περιοχή. . . . .	3
1.4	Σχηματική απεικόνιση μετάλλου μετάπτωσης $d$ . Σημειώνονται τα εντοπισμένα ηλεκτρονιακά νέφη $d$ και τα μη εντοπισμένα ηλεκτρόνια $s$ . . . . .	4
1.5	Αλληλοεπικάλυψη και διαχωρισμός των ατομικών ενεργειακών σταθμών $3d$ και $4s$ σε ενεργειακές ζώνες ενός στερεού. Η στοιβάδα $3d$ εκτείνεται από το σημείο Β στο C, ενώ η στοιβάδα $4s$ εκτείνεται από το σημείο Α στο D. . . . .	5
1.6	Μεταβολή της πυκνότητας καταστάσεων $N(E)$ για τις ζώνες $3d$ (αριστερά) και $4s$ (δεξιά) συναρτήσει της ενέργειας $E$ για μονοστοιχειακό μέταλλο Ni. Η σκιασμένη περιοχή δείχνει τις κατειλημμένες από ηλεκτρόνια ζώνες και με $E_F$ σημειώνεται η ενέργεια του επιπέδου Fermi. . . . .	6
1.7	Κρυσταλλική δομή $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , μία HSTC ένωση χαλκού που παρουσιάζει υπεραγωγιμότητα σε θερμοκρασία 93.7 K. . . . .	8
1.8	Σχηματική αναπαράσταση της πυκνότητας καταστάσεων, όπως αυτή υπολογίζεται στα πλαίσια του μοντέλου $p - d$ για (a) μονωτή τύπου Mott – Hubbard (αριστερά) και (b) μονωτή τύπου μεταφοράς φορτίου (δεξιά). Οι ενδείξεις LHB και UHB αναφέρονται στη λεγόμενη κατώτερη και ανώτερη ζώνη Hubbard αντίστοιχα, ενώ η στάθμη Fermi υποδηλώνεται με το σύμβολο $E_F$ . . . . .	9
1.9	Καμπύλη Bethe – Slater. . . . .	11
1.10	Κρυσταλλική δομή του $\text{In}_2\text{O}_3$ . . . . .	12
1.11	Κρυσταλλική δομή του $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	13
1.12	Κρυσταλλική δομή του $\text{MnO}_2$ . . . . .	15
1.13	Σχηματική αναπαράσταση της περίθλασης ακτίνων X από δύο παράλληλα ατομικά επίπεδα, $A - A'$ και $B - B'$ . . . . .	16
1.14	Σχηματικό διάγραμμα ενός περιθλασίμετρου ακτίνων X. Η σημασία των συμβόλων εξηγείται στο κείμενο. . . . .	17
1.15	Φάσμα περίθλασης ακτίνων X από δείγμα $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	18
2.1	Τα 5 στάδια της μεθόδου συγκαταβύθισης. . . . .	21
3.1	Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για τα δείγματα με οξείδια του ινδίου που προέκυψαν με συγκαταβύθιση $\text{NH}_4\text{OH}$ και $\text{NaOH}$ . . . . .	26
3.2	Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για τα δείγματα με οξείδια του σιδήρου που προέκυψαν με συγκαταβύθιση $\text{NH}_4\text{OH}$ (κόκκινη καμπύλη) και $\text{NaOH}$ (μπλε καμπύλη). . . . .	27
3.3	Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για δείγματα με οξείδια του μαγγανίου που προέκυψαν με συγκαταβύθιση $\text{NH}_4\text{OH}$ (κόκκινη καμπύλη) και $\text{NaOH}$ (μπλε καμπύλη). . . . .	28
3.4	Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για δείγματα διαδίκων κραμάτων οξειδίου του ινδίου και οξειδίου του σιδήρου για διαφορετικές συστάσεις που προέκυψαν με συγκαταβύθιση $\text{NH}_4\text{OH}$ . . . . .	29

- 3.5 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για δείγματα διαδικών κραμάτων οξειδίου του ινδίου και οξειδίου μαγγανίου για διαφορετικές συστάσεις που προέκυψαν με συγκαταβύθιση  $\text{NH}_4\text{OH}$ . . . 30
- 3.6 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για δείγματα διαδικών κραμάτων οξειδίου του μαγγανίου και οξειδίου του σιδήρου για διαφορετικές συστάσεις που προέκυψαν με συγκαταβύθιση  $\text{NaOH}$ . . . 31
- 3.7 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για δείγματα διαδικών κραμάτων οξειδίου του μαγγανίου και οξειδίου του σιδήρου για διαφορετικές συστάσεις που προέκυψαν με συγκαταβύθιση  $\text{NH}_4\text{OH}$ . . 32
- 3.8 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για δείγματα τριαδικών κραμάτων οξειδίων του ινδίου, του σιδήρου και του μαγγανίου για διαφορετικές συστάσεις που προέκυψαν με συγκαταβύθιση  $\text{NH}_4\text{OH}$ . 32



# Κατάλογος Πινάκων

1.1 Ηλεκτρονιακές δομές των μετάλλων μετάπτωσης της 1ης σειράς . . . . .	3
1.2 Αριθμοί οξείδωσης των μετάλλων μετάπτωσης της 1ης σειράς . . . . .	4
2.1 . . . . .	24

# Συντομογραφίες

ΟΜΜ : Οξείδια Μετάλλων Μετάπτωσης  
ΠΠ : Περιοδικός Πίνακας



*Αφιερωμένο στους γονείς μου και στον Τάσο...*



# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

### 1.1 Οξείδια μετάλλων μετάπτωσης

Τα οξείδια μετάλλων βρίσκουν στις μέρες μας ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών ως καταλυτικές ουσίες στις πετρελαϊκές, χημικές και περιβαλλοντικές βιομηχανίες, ενώ η χρήση τους έχει αυξηθεί σημαντικά από τα μέσα του 20ου αιώνα. Στις χημικές βιομηχανίες χρησιμοποιούνται εκτενώς ως επιλεκτικοί οξειδωτικοί καταλύτες για τη σύνθεση χημικών μεσολαβητών και ως περιβαλλοντικοί καταλύτες για την επιλεκτική μετατροπή ανεπιθύμητων ρύπων σε μη-επιβλαβείς μορφές. Στις πετρελαϊκές βιομηχανίες χρησιμοποιούνται ως συστατικά καταλυτικών ενώσεων. Για παράδειγμα, οι ζεόλιθοι (zeolites) –αργιλοπυριτικές ουσίες υπό τη μορφή μικροπορώδων στερεών– και γενικότερα υλικά που δρουν ως καταλυτικά «μοριακά κόσκινα» (molecular sieves) βρίσκουν χρήση ως προσροφητικές ουσίες για τον διαχωρισμό αερίων και σε δίκτυα πόσιμου νερού για φιλτράρισμα μέσω παγίδευσης τοξικών ουσιών (Σχήμα 1.1).



ΣΧΗΜΑ 1.1: Τυπική μορφή εμπορικού ζεόλιθου που βρίσκει χρήση ως μέσο φιλτραρίσματος πόσιμου νερού.

Πέρα από τη χρησιμότητά τους ως καταλύτες, τα οξείδια μετάλλων παίζουν σημαντικό ρόλο σε τομείς όπως η ανόργανη χημεία, η φυσική συμπυκνωμένη ύλη, η γεωλογία, η επιστήμη υλικών και τις επιστήμες μηχανικών.

Η σημασία των οξειδίων μετάλλων έγγυται στην ποικιλία, χημική σταθερότητα και τις χημικές και φυσικές τους ιδιότητες όπως πιεζοηλεκτρισμός, υπεραγωγιμότητα, αρνητικοί συντελεστές θερμικής διαστολής, ηλεκτρική αγωγιμότητα, σιδηρομαγνητισμός/αντισιδηρομαγνητισμός και μεταβάσεις low-spin/high-spin. Σε επίπεδο εφαρμογών χρησιμοποιούνται, μεταξύ άλλων, ως πολύτιμοι λίθοι, διαφανείς αγωγοί ρεύματος και αισθητήρες αερίων (gas sensors). Εμφανίζονται δε σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές, μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li-ion batteries), λάμπες φθορισμού, κινητά τηλέφωνα και κυψέλες καυσίμων. Τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης (OMM) είναι προσμίξεις στοιχείων μετάπτωσης με άτομα O. Παραδείγματα OMM αποτελούν τα  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Σχήμα 1.2) και  $\text{MnO}_2$ .

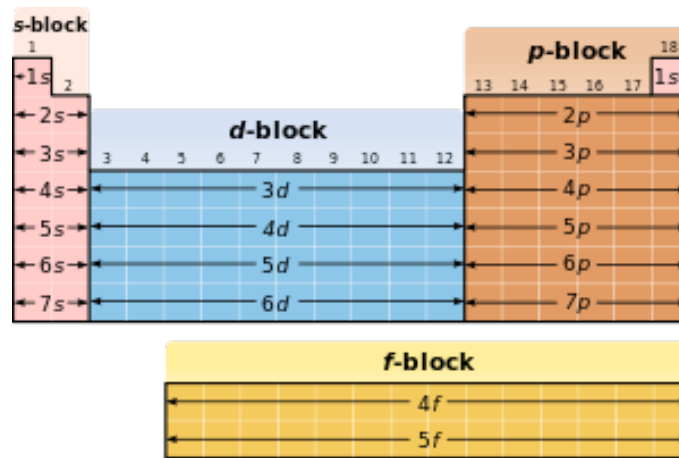


ΣΧΗΜΑ 1.2:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  σε μορφή πούδρας (powder form).

Τα μέταλλα μετάπτωσης είναι όλα τα χημικά στοιχεία που βρίσκονται μεταξύ των ομάδων 3 και 12 και ανήκουν στον τομέα *d* του Περιοδικού Πίνακα (ΠΠ). Ο τομέας *d* περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων τους, τοποθετείται σε υποστοιβιάδα *d* και έχει συνολικά 10 ομάδες, όσος είναι και ο συνολικός αριθμός των στάθμεων που μπορούν να καταληφθούν από ηλεκτρόνια στην εν λόγω υποστοιβιάδα. Η ονομασία τους οφείλεται στο γεγονός ότι τα άτομα των στοιχείων αυτών διαθέτουν ηλεκτρόνια σθένους σε περισσότερες από μία ενεργειακές στάθμες. Πρόκειται για 24 μεταλλικά στοιχεία που βρίσκονται στις περιόδους 4, 5 και 6 του ΠΠ (Σχήμα 1.3), δημιουργώντας έτσι τις ακόλουθες σειρές μετάλλων μετάπτωσης:

- 1η κύρια σειρά (4η περίοδος στον ΠΠ): Σε αυτήν ανήκουν τα στοιχεία Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn
- 2η κύρια σειρά (5η περίοδος στον ΠΠ): Σε αυτήν ανήκουν τα στοιχεία Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd
- 3η κύρια σειρά (6η περίοδος στον ΠΠ): Σε αυτήν ανήκουν τα στοιχεία Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ag

Στα στοιχεία της 4ης περιόδου γίνεται πλήρωση της  $3d$  υποστοιβιάδας. Στην 5η περίοδο συμπληρώνεται η υποστοιβιάδα  $4d$ , ενώ στην 6η περίοδο πληρώνεται η υποστοιβιάδα  $5d$ . Στα στοιχεία του τομέα *d* δεν παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές μεταξύ των ιδιοτήτων τους. Αυτό συμβαίνει διότι, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των στοιχείων αυτών, το τελευταίο ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε εσωτερική υποστοιβιάδα *d*, ενώ η εξωτερική στοιβιάδα σε



ΣΧΗΜΑ 1.3: Ο ΠΠ με αναγραφή των ομάδων, περιόδων και τομέων  $s$ ,  $d$  και  $f$ . Τα μέταλλα μετάπτωσης βρίσκονται στη μπλε σκιαγραφημένη περιοχή.

όλα σχεδόν τα στοιχεία αυτά παραμένει με δύο ηλεκτρόνια. Μερικές από τις κοινές ιδιότητές τους συνοψίζονται παρακάτω:

- έχουν μεταλλικό χαρακτήρα
- έχουν πολλούς αριθμούς οξειδωσης
- σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα
- σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις
- έχουν την ικανότητα να καταλύουν αντιδράσεις

Οι ηλεκτρονιακές δομές και οι αριθμοί οξειδωσης των στοιχείων μετάπτωσης της 1ης σειράς δίνονται στους Πίνακες 1.1 και 1.2.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1: Ηλεκτρονιακές δομές των μετάλλων μετάπτωσης της 1ης σειράς

21Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$3d^1$	$4s^2$
22Ti	[Ar]	$3d^2$	$4s^2$
23V	[Ar]	$3d^3$	$4s^2$
24Cr	[Ar]	$3d^5$	$4s^1$
25Mn	[Ar]	$3d^5$	$4s^2$
26Fe	[Ar]	$3d^6$	$4s^2$
27Co	[Ar]	$3d^7$	$4s^2$
28Ni	[Ar]	$3d^8$	$4s^2$
29Cu	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^1$
30Zn	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^2$

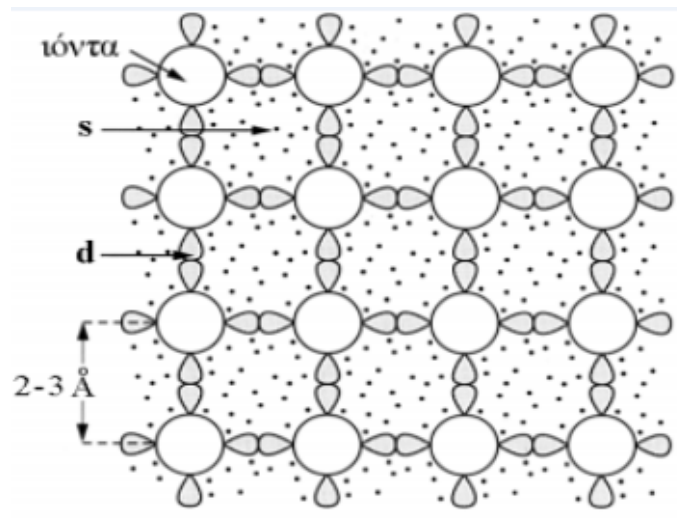
Ένας σημαντικός στόχος των επιστημόνων που συνθέτουν και χρησιμοποιούν οξείδια μετάλλων είναι η κατανόηση της προέλευσης των ιδιοτήτων τους. Στην παρούσα ενότητα θα παρουσιαστούν οι ηλεκτρικές ιδιότητες των οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης που πηγάζουν από τη δομή των ενεργειακών ζωνών τους.



ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2: Αριθμοί οξείδωσης των μετάλλων μετάπτωσης της 1ης σειράς

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
								+1	
		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+4	+4		+4					
		+5							
			+6	+6					
				+7					

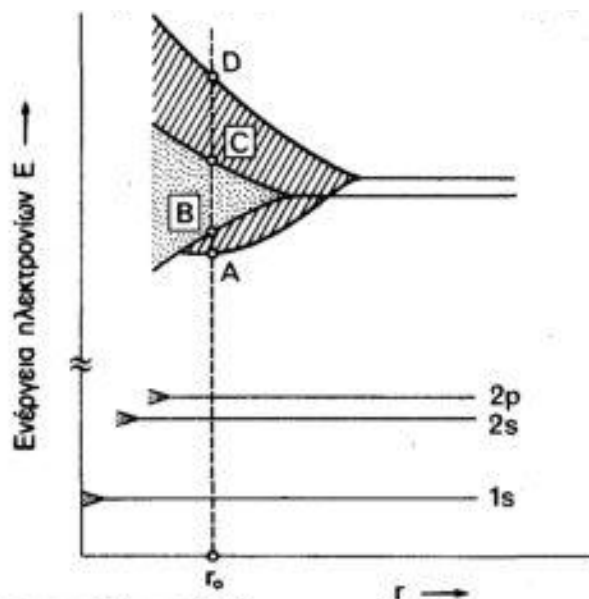
Τα μέταλλα μετάπτωσης κρυσταλλώνονται τυπικά σε δομές πυκνής στοίβαξης και οι ενέργειες συνοχής τους είναι της τάξης των μερικών eV/άτομο (π.χ. 4.28 eV/άτομο και 8.90 eV/άτομο για τα στοιχεία Fe και W). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ύπαρξη των ηλεκτρονίων  $d$  στα εν λόγω στοιχεία, τα οποία ισχυροποιούν τους μεταλλικούς δεμούς με αποτέλεσμα να μειώνουν την απόσταση μεταξύ σταθερών γειτονικών ιόντων, καθώς παραμένουν ουσιαστικά εντοπισμένα στη γειτονιά του μητρικού πυρήνα (Σχήμα 1.4). Η διαφορετική φύση των δεσμών σε σχέση με τα «κανονικά» μέταλλα έχει σημαντικές επιπτώσεις στις ιδιότητες των μετάλλων μετάπτωσης. Έτσι, παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική ηλεκτρική αντίσταση, ενώ πολλά είναι σιδηρομαγνητικά ή αντισιδηρομαγνητικά υλικά.



ΣΧΗΜΑ 1.4: Σχηματική απεικόνιση μετάλλου μετάπτωσης  $d$ . Σημειώνονται τα εντοπισμένα ηλεκτρονιακά νέφη  $d$  και τα μη εντοπισμένα ηλεκτρόνια  $s$ .

Η ανάλυση των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των μεταβατικών μετάλλων έδειξε ότι το σύστημα των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας σε αυτά διαφέρει από εκεί των υπολοίπων μετάλλων. Στα ελεύθερα άτομα των μεταβατικών μετάλλων η ενεργειακή στάθμη της στοιβάδας  $4s$  είναι χαμηλότερη από αυτήν της  $3d$ , με αποτέλεσμα αρχικά να συμπληρώνεται η πρώτη. Εξάιρεση αποτελούν η στήλη του Cu και του Cr, όπου συμφέρει ενεργειακά πρώτα η συμπλήρωση της  $p$  υποστοιβάδας. Αυτό έχει ως συνέπεια τη δυνατότητα εμφάνισης ελεύθερων ηλεκτρονίων και συνεπώς μαγνητικών ιδιοτήτων.

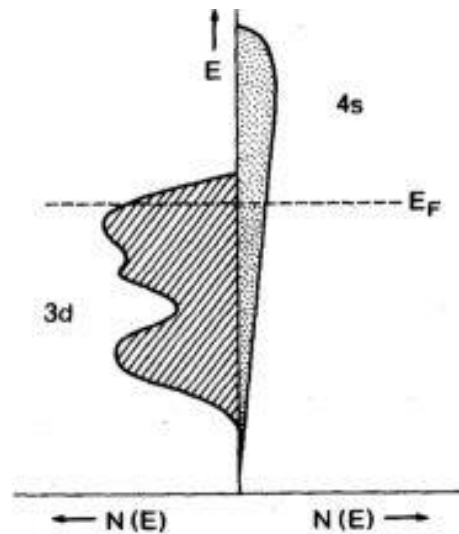
Οι ενεργειακές στάθμες ελεύθερων ατόμων τροποποιούνται όταν εκείνα πλησιάσουν μεταξύ τους κατά το σχηματισμό ενός στερεού. Όταν τα ελεύθερα άτομα των μετάλλων μετάβασης σχηματίσουν ένα μονοατομικό στερεό, βρίσκονται σε θέσεις ισορροπίας και έχουν διατομική απόσταση  $r_0$ . Οι  $3d$  και  $4s$  ενεργειακές στάθμες των ατόμων αλληλοεπικαλύπτονται και διαχωρίζονται, σχηματίζοντας τις αντίστοιχες  $3d$  και  $4s$  ενεργειακές ζώνες (Σχήμα 1.5).



ΣΧΗΜΑ 1.5: Αλληλοεπικάλυψη και διαχωρισμός των ατομικών ενεργειακών σταθμών  $3d$  και  $4s$  σε ενεργειακές ζώνες ενός στερεού. Η στοιβάδα  $3d$  εκτείνεται από το σημείο B στο C, ενώ η στοιβάδα  $4s$  εκτείνεται από το σημείο A στο D.

Σε μία ενεργειακή ζώνη ενός στερεού υπάρχει μεγάλος αριθμός ενεργειακών επιπέδων. Η πυκνότητα καταστάσεων  $N(E)$  της ενεργειακής ζώνης είναι μία συνάρτηση που προσδιορίζει τη μορφή της και περιγράφει τον αριθμό των καταστάσεων σε απειροστό ενεργειακό εύρος μεταξύ  $E$  και  $E + dE$ , ανά μονάδα ενέργειας. Ο υπολογισμός της εξάρτησης της πυκνότητας καταστάσεων από την ενέργεια σε μία ζώνη είναι σημαντική, διότι παρέχει πληροφορίες σχετικά με ιδιότητες των μετάλλων και των κραμάτων τους, όπως είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, οι οπτικές και μαγνητικές τους ιδιότητες. Στο Σχήμα 1.6 δίνονται οι γραφικές παραστάσεις της πυκνότητας καταστάσεων για τις ζώνες  $3d$  και  $4s$  συναρτήσει της ενέργειας για μονοστοιχειακό μέταλλο Ni.

Στα μεταβατικά μέταλλα υπάρχει σχετικά μεγάλη πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων κοντά στην ενέργεια Fermi. Η συνεισφορά των ηλεκτρονίων  $d$  στην πυκνότητα καταστάσεων είναι ίδια με αυτή ενός απομονωμένου ατόμου. Αυτό οφείλεται στο ότι τα ηλεκτρόνια  $3d$  σε ένα μεταβατικό μέταλλο είναι πολύ εντοπισμένα, όπως είχε αναφερθεί στην προηγούμενη ενότητα. Η πυκνότητα των ηλεκτρονίων τους δεν εκτείνεται λοιπόν σε μεγάλες αποστάσεις από το μητρικό πυρήνα, με συνέπεια την ύπαρξη περιορισμένης πυκνότητας ηλεκτρονίων στα τοιχώματα των ατομικών κυψελίδων. Σχηματίζονται έτσι στενές ενεργειακές ζώνες  $3d$ , με τα  $3d$  ηλεκτρόνια αφ' ενός να συμπεριφέρονται σε κάποιο βαθμό σαν ηλεκτρόνια αγωγιμότητας και αφ' ετέρου να είναι πολύ εντοπισμένα λόγω του ηλεκτροστατικού δυναμικού των ιόντων, διατηρώντας σε κάποιο βαθμό τα ατομικά τους χαρακτηριστικά.



ΣΧΗΜΑ 1.6: Μεταβολή της πυκνότητας καταστάσεων  $N(E)$  για τις ζώνες  $3d$  (αριστερά) και  $4s$  (δεξιά) συναρτήσει της ενέργειας  $E$  για μονοστοιχειακό μέταλλο Ni. Η σκιασμένη περιοχή δείχνει τις κατειλημμένες από ηλεκτρόνια ζώνες και με  $E_F$  σημειώνεται η ενέργεια του επιπέδου Fermi.

## 1.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης

### 1.2.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες —όπως για παράδειγμα η ειδική ηλεκτρική αντίσταση— των στερεών οφείλονται στα ηλεκτρόνια που είναι ασθενώς συνδεδεμένα με τα άτομα του πλέγματος. Εν γένει εξαρτώνται από το υλικό, τη θερμοκρασία και την πίεση.

Η πρώτη προσπάθεια κατανόησης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των μετάλλων έγινε από τους Drude και Lorentz, οι οποίοι μελέτησαν ένα απλουστευμένο μοντέλο όπου τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας συμπεριφέρονται ως τέλειο αέριο χωρίς αλληλεπιδράσεις και συγκρούονται τυχαία και ελαστικά με τα θετικά ιόντα του μετάλλου. Αν και η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων στο εν λόγω μοντέλο αποτελεί ελεύθερο παράμετρο, η εύλογη υπόθεση ότι ισούται με τις τυπικές αποστάσεις μεταξύ των ατόμων του πλέγματος (δηλαδή μερικά Å) οδηγεί σε εσφαλμένα συμπεράσματα όσον αφορά το μέγεθος της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης τυπικών μετάλλων σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπλέον, η συναρτησιακή εξάρτηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης από τη θερμοκρασία που προβλέπεται από το μοντέλο δεν συμφωνεί με τα πειράματα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Η πρώτη μελέτη των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας στα πλαίσια της κβαντικής θεωρίας έγινε από τον Sommerfeld, ο οποίος μελέτησε τις ιδιότητες ενός αερίου μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων με βάση τη στατιστική Fermi – Dirac. Η θεωρία του επεκτάθηκε αργότερα από τον Bloch, ο οποίος έλαβε επιπλέον υπόψη του ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται υπό την επίδραση ενός περιοδικού δυναμικού στο χώρο λόγω των ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού. Ο Bloch ανακάλυψε ότι ένα αέριο ηλεκτρονίων απουσία αλληλεπιδράσεων σε ένα πλέγμα με τέλεια

περιοδικότητα οδηγεί σε μηδενική ειδική ηλεκτρική αντίσταση, οδηγώντας έτσι στη σημερινή εικόνα ότι η μη-μηδενική ηλεκτρική αντίσταση οφείλεται κυρίως σε ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα καθώς και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Συγκεκριμένα, τα είδη αλληλεπιδράσεων που θεωρούνται υπεύθυνες για τη μη-μηδενική ειδική ηλεκτρική αντίσταση στα μέταλλα και τα κράματά τους χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες σχεδιάσεων:

- Σκέδαση από προσμίξεις στο υλικό, οι οποίες είναι ελαστικές και ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία. Εξαρτάται μόνο από το είδος των προσμίξεων και των ατελειών στο πλέγμα.
- Σκέδαση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, η οποία οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων. Επειδή η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασής τους είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την κινητική τους ενέργεια, η ηλεκτρική αντίσταση που οφείλεται σε σχεδιάσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου είναι ανάλογη του τετραγώνου της θερμοκρασίας. Επιπλέον, σε μαγνητικά μέταλλα η σκέδαση αυτή μπορεί να εξαρτάται σημαντικά και από το σχετικό προσανατολισμό των σπιν των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων.
- Σκέδαση από δονήσεις του πλέγματος, που οφείλεται στην κίνηση των ιόντων του πλέγματος γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους. Η σκέδαση αυτή μπορεί να περιγραφεί ως εκπομπή ή απορρόφηση ενός φωνονίου (το κβάντο της δονητικής κίνησης των ιόντων του πλέγματος) από ένα ηλεκτρόνιο. Οι σχεδιάσεις ηλεκτρονίου-φωνονίου χωρίζονται με τη σειρά τους σε δύο περιπτώσεις, ανάλογα με τη μέγιστη ενέργεια των φωνονίων:<sup>1</sup> (α) Αν η θερμική ενέργεια  $k_B T$  είναι πολύ μεγαλύτερη της μέγιστης ενέργειας των φωνονίων, η ειδική ηλεκτρική αντίσταση είναι ανάλογη της απόλυτης θερμοκρασίας  $T$ , και (β) αν η θερμική ενέργεια είναι πολύ μικρότερη της μέγιστης ενέργειας των φωνονίων, οπότε η ειδική ηλεκτρική αντίσταση είναι ανάλογη του  $T^5$  (νόμος του Bloch).

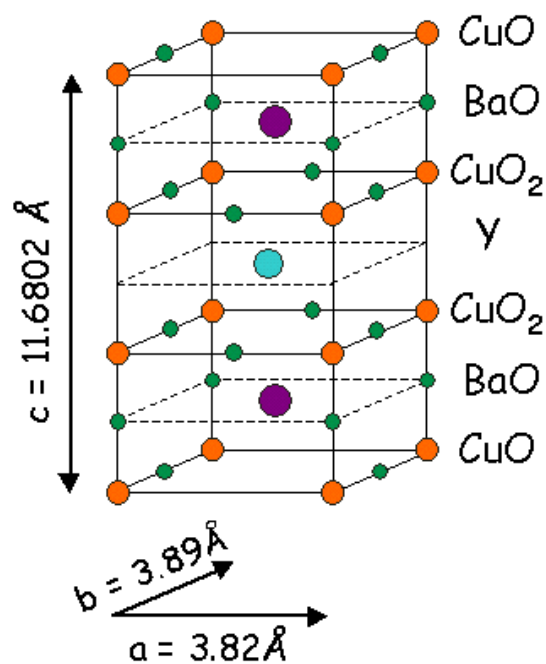
### 1.2.2 Οξειδία μετάλλων μετάπτωσης

Η μελέτη των οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης από τη σκοπιά της σύγχρονης θεωρητικής έρευνας στον τομέα της φυσικής συμπεκνωμένης ύλης πυροδοτήθηκε από την ανακάλυψη υπεραγωγικών ενώσεων χαλκού (cuprates) –π.χ.  $YBa_2Cu_3O_7$ – το 1986. Πέρα από ενώσεις χαλκού υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγιμότητας (high temperature super-conductors, HTSC), μία άλλη ενδιαφέρουσα κατηγορία υλικών που αναδύθηκε είναι οι λεγόμενοι μαγγανίτες (manganites) με δομή περοβσκίτη (perovskite structure), η μελέτη των οποίων άρχισε από τη δεκαετία του 1950 και συνεχίζεται στις μέρες μας με την ανακάλυψη του φαινομένου της κολοσιαίας μαγνητοαντίστασης (colossal magnetoresistance, CMR) που παρουσιάζουν τα εν λόγω υλικά. Μία κοινή φυσική έννοια που συναντάται στα δύο αυτά είδη οξειδίων είναι η φύση των  $3d$  ηλεκτρονίων τους, τα οποία αλληλεπιδρούν ισχυρά ως σύστημα πολλών σωματιδίων.

Η κρυσταλλική δομή μιας σειράς από HTSC ενώσεων χαλκού ονομάζεται δομή πολυεπίπεδου περοβσκίτη (layered-perovskite structure), όπου τα χαρακτηριστικά διδιάστατα φύλλα  $CuO_2$  εναποθέτονται μαζί με άλλα φύλλα το

<sup>1</sup> Κατά αναλογία με τα φωτόνια, η ενέργεια ενός φωνονίου είναι κβαντισμένη και εξαρτάται από τη συχνότητα δόνησης των ιόντων του πλέγματος.

ένα πάνω στο άλλο κατά μήκος ενός κύριου άξονα (δείτε το Σχήμα 1.7 για ένα παράδειγμα δομής μίας HTSC ένωσης χαλκού). Η χημική σύσταση των HTSC ενώσεων χαλκού που ανακαλύφθηκαν αρχικά είναι της μορφής  $R_{2-\chi}A_{\chi}CuO_4$ , όπου  $R$  και  $A$  είναι ένα τρισθενές ιόν σπάνιας γαίας και ένα δισθενές ιόν αλκαλικής γαίας, αντίστοιχα. Για  $\chi = 0$  το σθένος του ιόντος  $Cu$  είναι  $2+$  και η αντίστοιχη ηλεκτρονιακή δομή  $3d^9$ . Επιπροσθέτως, το τροχιακό  $3d_{x^2-y^2}$  στο ιόν του  $Cu$  είναι κατειλημμένο από μία οπή (μία κενή θέση ηλεκτρονίου), επομένως σύμφωνα με τη συμβατική εικόνα των ενεργειακών ζωνών η υψηλότερη ενεργειακή ζώνη στην ένωση χαλκού πρέπει να είναι ημικατειλημμένη και το σύστημα θα έπρεπε –αγνοώντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων– να συμπεριφέρεται ως αγωγός. Εντούτοις, τα πειράματα δείχνουν ότι συμπεριφέρεται ως μονωτής. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων πρέπει να γίνονται σημαντικές και δεν μπορούν να αγνοηθούν.



ΣΧΗΜΑ 1.7: Κρυσταλλική δομή  $YBa_2Cu_3O_{6+\chi}$ , μία HSTC ένωση χαλκού που παρουσιάζει υπεραγωγιμότητα σε θερμοκρασία 93.7 K.

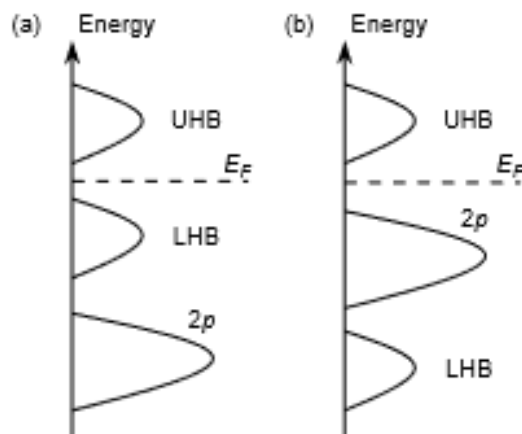
Όπως και στις ενώσεις χαλκού, έτσι και στους μαγγανίτες με δομή περοβσκίτη (π.χ.  $R_{1-\chi}A_{\chi}MnO_3$  που μελετήθηκαν αρχικά στα πλαίσια έρευνας σχετικά με το φαινόμενο CMR) η συμβατική θεωρία ενεργειακών ζωνών προβλέπει –αγνοώντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων– σε περιπτώσεις όπως το  $LaMnO_3$  ότι το σύστημα πρέπει να συμπεριφέρεται ως αγωγός, ενώ τα πειράματα δείχνουν πως συμπεριφέρεται ως μονωτής.

Από θεωρητικής άποψης, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των  $d$  ηλεκτρονίων περιγράφονται με σύγχρονους όρους στα πλαίσια της λεγόμενης δεύτερης κβάντωσης (second quantization). Μπορεί ναδειχθεί ότι η χαμιλτονιανή της αλληλεπίδρασής τους χωρίζεται σε 4 διαφορετικούς όρους, κάθε ένας εκ των οποίων αντιπροσωπεύει ένα διαφορετικό είδος αλληλεπίδρασης (πάντα κουλομπικού χαρακτήρα) μεταξύ των ηλεκτρονίων:

- Άμεσες αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων στο ίδιο τροχιακό.

- Άμεσες αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων σε διαφορετικά τροχιακά.
- Αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής (exchange interactions), οι οποίες εμφανίζονται γενικότερα μεταξύ ταυτόσημων φερμιονίων και οφείλονται στην απαγορευτική αρχή του Pauli.
- Αλληλεπιδράσεις μεταπήδησης ζεύγους (pair-hopping interactions).

Στην περίπτωση ενός συστήματος οξειδίου μετάλλου η κύρια αλληλεπίδραση είναι μεταξύ ηλεκτρονίων  $3d$  στα ιόντα μετάλλου (π.χ. Cu ή Mn) και  $2p$  στα ιόντα O. Στα πλαίσια του λεγόμενου μοντέλου  $p-d$  ( $p-d$  model) η αλληλεπίδραση αυτή μπορεί να μελετηθεί θεωρητικά μέσω μίας κατάλληλης χαμιλτονιανής και να προσδιοριστεί η πυκνότητα καταστάσεων, καθώς και το χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών που προκύπτουν στο κρυσταλλικό στερεό. Στο Σχήμα 1.8 αναπαρίστανται γραφικά οι πυκνότητες καταστάσεων, όπως αυτές υπολογίζονται από το μοντέλο  $p-d$ , σε δύο διαφορετικές περιπτώσεις που θα αναλυθούν παρακάτω. Και στις δύο περιπτώσεις αξίζει να σημειωθεί ότι το σύστημα συμπεριφέρεται ως μονωτής, όπως ακριβώς παρατηρείται σε συστήματα ενώσεων χαλκού και μαγγανιτών όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων θεωρείται ότι πράγματι οδηγεί τα συστήματα αυτά σε συμπεριφορά μονωτή αντί αγωγού.



ΣΧΗΜΑ 1.8: Σχηματική αναπαράσταση της πυκνότητας καταστάσεων, όπως αυτή υπολογίζεται στα πλαίσια του μοντέλου  $p-d$  για (a) μονωτή τύπου Mott – Hubbard (αριστερά) και (b) μονωτή τύπου μεταφοράς φορτίου (δεξιά). Οι ενδείξεις LHB και UHB αναφέρονται στη λεγόμενη κατώτερη και ανώτερη ζώνη Hubbard αντίστοιχα, ενώ η στάθμη Fermi υποδηλώνεται με το σύμβολο  $E_F$ .

Δεδομένου ότι το ενεργειακό χάσμα ορίζεται ως η ενέργεια που απαιτείται για να αφαιρεθεί ένα ηλεκτρόνιο από μία συγκεκριμένη θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα και να τοποθετηθεί σε μία άλλη που βρίσκεται μακριά από την αρχική, στα πλαίσια του μοντέλου  $p-d$  υπάρχουν ακριβώς δύο δυνατότητες:

- Το ηλεκτρόνιο αφαιρείται από μία θέση ιόντος μετάλλου και τοποθετείται σε μία άλλη θέση ιόντος μετάλλου. Το χάσμα αυτό ονομάζεται χάσμα Mott – Hubbard (Mott – Hubbard gap) και έχει εύρος της τάξης της ενέργειας αλληλεπίδρασης Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίων στο ίδιο τροχιακό.

- Το ηλεκτρόνιο αφαιρείται από μία θέση ιόντος O και τοποθετείται σε μία θέση ιόντος μετάλλου. Το χάσμα αυτό ονομάζεται χάσμα μεταφοράς φορτίου (charge-transfer gap) και έχει εύρος της τάξης της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των τροχιακών  $2p$  και  $3d$  των ιόντων O και μετάλλου, αντίστοιχα.

Όταν το εύρος του χάσματος Mott – Hubbard είναι μικρότερο από το εύρος του χάσματος μεταφοράς φορτίου, η ελάχιστη ενέργεια διέγερσης είναι ίση με το εύρος το πρώτου χάσματος και το σύστημα ονομάζεται μονωτής τύπου Mott – Hubbard (Mott – Hubbard type insulator). Στην αντίθετη περίπτωση, το σύστημα ονομάζεται μονωτής τύπου μεταφοράς φορτίου (charge-transfer type insulator). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8, η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων οδηγεί στο διαχωρισμό της  $d$  ενεργειακής ζώνης σε δύο συνιστώσες: την κατειλημμένη που ονομάζεται κατώτερη ζώνη Hubbard (lower Hubbard band, LHB) και τη μη κατειλημμένη ζώνη που ονομάζεται ανώτερη ζώνη Hubbard (upper Hubbard band, UHB). Η παρουσία των δύο αυτών ζωνών εκατέρωθεν της στάθμης Fermi σημαίνει ότι το στερεό συμπεριφέρεται τελικά ως μονωτής. Σημειώνεται επίσης ότι τα χαλκικές ενώσεις και οι μαγγανίτες που συμπεριφέρονται ως μονωτές ανήκουν στην κατηγορία μονωτών τύπου μεταφοράς φορτίου.

## 1.3 Μαγνητικές ιδιότητες οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης

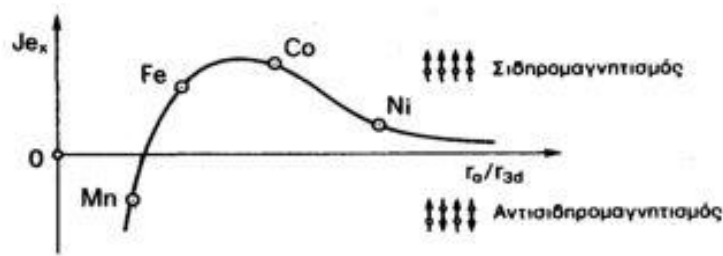
### 1.3.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Οι μαγνητικές ιδιότητες των υλικών οφείλονται στις δυνάμεις ανταλλαγής που ασκούνται μεταξύ των ηλεκτρονίων τους. Η έννοια της δύναμης ανταλλαγής εισήχθη από τον Heisenberg, ο οποίος στα πλαίσια ενός απλουστευμένου μοντέλου μελέτησε την ενέργεια  $E_{\text{exch}}$  ενός συστήματος ηλεκτρονίων που αλληλεπιδρούν μόνο με άμεσα γειτονικά ηλεκτρόνια μέσω των σπιν τους, η οποία ονομάζεται ενέργεια ανταλλαγής. Σύμφωνα με το μοντέλο του Heisenberg,

$$E_{\text{exch}} = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j,$$

όπου  $\mathbf{s}_i$  και  $\mathbf{s}_j$  τα διανύσματα σπιν του  $i$ -οστού και  $j$ -οστού ηλεκτρονίου και  $J_{ij}$  οι λεγόμενες σταθερές ανταλλαγής. Οι αγκύλες  $\langle \cdot \rangle$  στο παραπάνω άθροισμα αναφέρονται στο γεγονός ότι η άθροιση γίνεται ως προς τους πλησιέστερους γείτονες. Για δεδομένο ζεύγος γειτονικών ηλεκτρονίων,  $J_{ij} > 0$  σημαίνει ότι η ενέργεια ανταλλαγής μειώνεται όταν τα σπιν τους είναι παράλληλα, ενώ το αντίθετο συμβαίνει όταν  $J_{ij} < 0$ . Απαραίτητη προϋπόθεση για την εμφάνιση σιδηρομαγνητισμού στα πλαίσια του μοντέλου του Heisenberg είναι λοιπόν ο μέσος όρος των σταθερών ανταλλαγής,  $J_{\text{ex}}$ , να είναι ένας θετικός αριθμός.

Εν γένει, οι σταθερές ανταλλαγής εξαρτώνται από τη διατομική απόσταση του εκάστοτε στερεού. Η εξάρτηση αυτή για τα μέταλλα μετάπτωσης αποτυπώνεται στη λεγόμενη καμπύλη Bethe – Slater, η οποία δίνει την εξάρτηση μίας τυπικής του  $J_{\text{ex}}$  από το λόγο της ενδοατομικής απόστασης  $r_0$  προς το μέγεθος του τροχιακού  $3d$ ,  $r_{3d}$  (Σχήμα 1.9).



ΣΧΗΜΑ 1.9: Καμπύλη Bethe – Slater.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.9, όταν η διατομική απόσταση  $r_0$  υπερβεί μία κρίσιμη τιμή, τότε  $J_{ex} > 0$  και με βάση το μοντέλο του Heisenberg ευνοείται η παράλληλη διάταξη των σπιν των ηλεκτρονίων  $3d$ , οπότε το μέταλλο είναι σιδηρομαγνητικό. Αντιθέτως, όταν η ενδοατομική απόσταση γίνει μικρότερη από μία οριακή τιμή  $J_{ex} < 0$  και το μέταλλο είναι αντισιδηρομαγνητικό. Σε πειραματικό επίπεδο, η ποσότητα  $J_{ex}$  μπορεί να προσδιοριστεί από τη θερμοκρασία Curie,  $T_C$ . Ο λόγος έχει να κάνει με το γεγονός ότι, για ένα σιδηρομαγνητικό υλικό, η ποσότητα  $J_{ex}$  είναι ένα μέτρο του πόσο ισχυρά συζευγμένα είναι τα ηλεκτρόνια  $3d$  λόγω των σπιν τους ή, ισοδύναμα, πόση ενέργεια απαιτείται για να διασπαστούν οι δεσμοί αυτοί. Δεδομένου όμως ότι θερμοκρασία Curie αντιστοιχεί στο όριο πέρα από το οποίο ένα υλικό παύει να έχει μόνιμη μαγνήτιση (οπότε δεν ευνοείται η παράλληλη διάταξη των σπιν των ηλεκτρονίων για την εμφάνιση μακροσκοπικής μαγνήτισης), έπεται ότι  $T_C \propto J_{ex}$ .

## 1.4 $\text{In}_2\text{O}_3$

### 1.4.1 Κρυσταλλική δομή

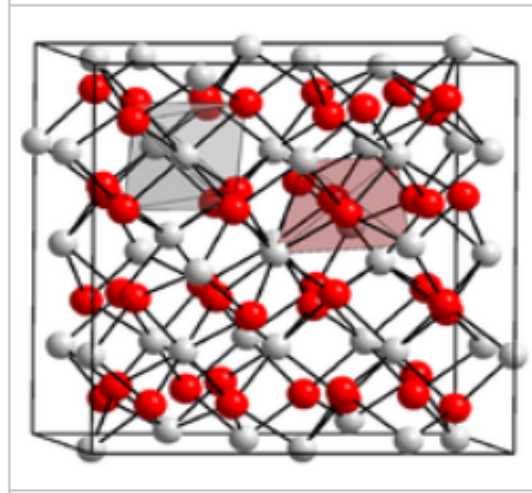
Το οξείδιο του ινδίου (indium(III) oxide,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) είναι μία χημική ένωση που αποτελείται από άτομα In και O. Το άμορφο  $\text{In}_2\text{O}_3$  διαλύεται σε οξέα αλλά όχι σε νερό, ενώ σε κρυσταλλική μορφή διαλύεται και σε νερό. Σε κρυσταλλική μορφή υπάρχει σε δύο φάσεις, την κυβική (τύπου bixbyite) και τη ρομβοεδρική (τύπου corundum). Και οι δύο φάσεις έχουν χάσμα ζωνών περί τα 3 eV. Η ρομβοεδρική φάση παράγεται τυπικά σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις.

### 1.4.2 Ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες

Τα λεπτά υμένα οξειδίου του ινδίου με προσθήκη χρωμίου ( $\text{In}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  είναι μαγνητικοί ημιαγωγοί που παρουσιάζουν σιδηρομαγνητισμό υψηλής θερμοκρασίας, κρυσταλλική δομή μονής φάσης (single-phase crystal structure) και ημιαγώγιμη συμπεριφορά με υψηλή συγκέντρωση φορέων φορτίου. Έχει πιθανές εφαρμογές στον τομέα της σπιντρονικής (spintronics) ως υλικό για spin injectors.

Λεπτά πολυκρυσταλλικά υμένα οξειδίων ινδίου με προσμίξεις Zn παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα ( $\sim 10^5$  S/m) και ακόμα και υπεραγωγιμότητα με θερμοκρασίες υγρού ηλίου (κάτω από 3.3 K).



ΣΧΗΜΑ 1.10: Κρυσταλλική δομή του  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

### 1.4.3 Εφαρμογές

Το  $\text{In}_2\text{O}_3$  χρησιμοποιείται σε ορισμένες μορφές μπαταριών, λεπτά υμένα υπέρυθρων ανακλαστών που είναι διαφανή στο οπτικό φως (thin film infrared reflectors), ορισμένες οπτικές επιστρώσεις (optical coatings), καθώς και ορισμένες αντιστατικές επιστρώσεις (antistatic coatings). Σε συνδυασμό με  $\text{SnO}_2$ , το  $\text{In}_2\text{O}_3$  σχηματίζει ITO (indium tin oxide), ένα υλικό που χρησιμοποιείται για διαφανείς αγώγιμες επιστρώσεις.

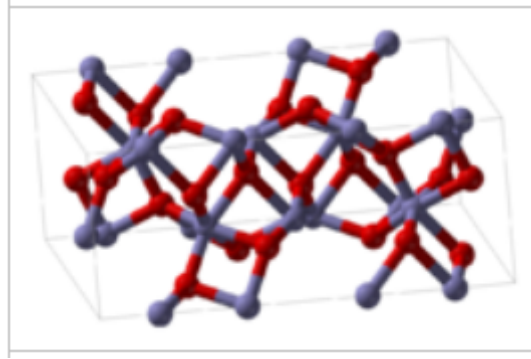
Στους ημιαγωγούς, το  $\text{In}_2\text{O}_3$  χρησιμοποιείται ως ημιγώγος τύπου- $n$  ο οποίος λειτουργεί ως στοιχείο αντίστασης (resistive element) σε ολοκληρωμένα κυκλώματα (integrated circuits).

## 1.5 $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Το οξείδιο του σιδήρου (iron(III) oxide,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) είναι χημική ένωση που αποτελείται από άτομα Fe και O και είναι μία από τις τρεις κύριες μορφές οξειδίου του σιδήρου (οι άλλες δύο είναι FeO και  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , υπό τη μορφή του πετρώματος ηματίτη (hematite), είναι η κύρια πηγή σιδήρου για τη βιομηχανία ατσαλιού. Το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  είναι σιδηρομαγνητικό υλικό, βαθέως ερυθρού χρώματος, και διαβρώνεται εύκολα από οξέα.

### 1.5.1 Κρυσταλλική δομή

Το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  εμφανίζεται σε διάφορες πολυμορφές (polymorphs). Στις δύο κύριες μορφές,  $\alpha$  ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και  $\gamma$  ( $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ο σίδηρος υιοθετεί γεωμετρία οκτάεδρου όπου κάθε άτομο Fe ενώνεται με 6 άτομα O.

ΣΧΗΜΑ 1.11: Κρυσταλλική δομή του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 1.5.2 Φάση άλφα

Το  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  έχει ρομβοεδρική δομή και είναι η πιο συνηθισμένη μορφή  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Συναντάται στη φύση υπό τη μορφή του πετρώματος ηματίτη, το οποίο αποτελεί την κύρια πηγή σιδήρου για τις βιομηχανίες. Είναι αντισιδηρομαγνητικό κάτω από  $\sim 260 \text{ K}$  και παρουσιάζει ασθενή σιδηρομαγνητισμό μεταξύ  $260 \text{ K}$  και  $950 \text{ K}$ . Προετοιμάζεται εύκολα με μεθόδους θερμικής αποσύνθεσης (thermal decomposition) και καταβύθισης (precipitation) στη υγρή φάση. Οι μαγνητικές του ιδιότητες εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως η πίεση, το μέγεθος των σωματιδίων και η ένταση του μαγνητικού πεδίου.

### 1.5.3 Φάση γάμμα

Το  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  έχει κυβική δομή. Είναι μετασταθές και μπορεί να σχηματιστεί από τη φάση άλφα σε υψηλές θερμοκρασίες. Συναντάται στη φύση υπό τη μορφή του πετρώματος μαγεμίτη (maghemite). Είναι σιδηρομαγνητικό και βρίσκει εφαρμογές σε ταινίες καταγραφής, ενώ σωματίδια της εν λόγω ένωσης με μέγεθος μικρότερο από  $10 \text{ nm}$  είναι υπερμαγνητικά. Μπορεί να προετοιμαστεί μέσω θερμικής αφυδάτωσης (thermal dehydration) ενώσεων τύπου iron(III) oxide-hydroxide, καθώς και προσεκτική οξείδωση ενώσεων τύπου  $\gamma$ -iron(II,III) oxide και  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Τα προαναφερθέντα σωματίδια νανο-διαστάσεων μπορούν να προετοιμαστούν μέσω της θερμικής αποσύνθεσης ενώσεων τύπου iron(III) oxalate.

### 1.5.4 Άλλες φάσεις

Υπάρχουν διάφορες άλλες φάσεις του  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  που έχουν αναγνωριστεί ή έχει ισχυριστεί ότι έχουν ανακαλυφθεί. Ένα παράδειγμα είναι η βάση βήτα (beta-phase) που έχει κυβική εδροκεντρωμένη δομή, η οποία είναι μετασταθής και σε θερμοκρασίες πάνω από  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  μετατρέπεται σε φάση άλφα. Μπορεί να προετοιμαστεί μέσω αναγωγής ηματίτη με άνθρακα και πυρόλυση (pyrolysis) ενώσεων τύπου iron(III) sulfate. Η φάση έψιλον (epsilon-phase) έχει ρομβική δομή που παρουσιάζει ιδιότητες μεταξύ των φάσεων άλφα και γάμμα και ενδέχεται να έχει χρήσιμες μαγνητικές ιδιότητες. Η προετοιμασία καθαρής φάσης έψιλον έχει αποδειχθεί μεγάλη πρόκληση λόγω προσμίξεων με φάσεις άλφα και γάμμα. Υλικά με υψηλή αναλογία φάσης έψιλον μπορεί να

προετοιμαστεί μέσω θερμικού μετασχηματισμού (thermal transformation) της φάσης γάμμα. Η φάση αυτή είναι επίσης μετασταθής και μεταμορφώνεται στη φάση άλφα μεταξύ 500 και 750 °C.

### 1.5.5 Ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες

Το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  παρουσιάζει ημιαγώγιμη συμπεριφορά σε θερμοκρασία δωματίου ( $\sim 300$  K) με ειδική ηλεκτρική αντίσταση  $\sim 10^3 - 10^5 \Omega \text{ cm}$ . Η συμπεριφορά είναι συνήθως τύπου  $p$ , αν και ορισμένα δείγματα με κατάλληλες προσμίξεις συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί τύπου  $n$  με ειδική ηλεκτρική αντίσταση  $\sim 1 - 10 \Omega \text{ cm}$  σε θερμοκρασία 1000 K.

Όσον αφορά τις μαγνητικές του ιδιότητες παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά, με μαγνητική επιδεκτικότητα  $\sim 1.7 - 2.3 \times 10^{-5} \text{ emu/g}$  και μαγνητική διπολική ροπή 2.45  $\mu\text{B}$ . Σε θερμοκρασίες πάνω από  $\sim 263$  K παρουσιάζει ασθενή σιδηρομαγνητισμό.

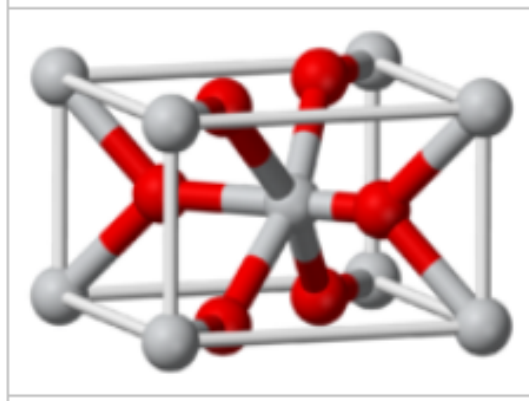
### 1.5.6 Εφαρμογές

Το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  βρίσκει εφαρμογές κυρίως στις βιομηχανίες σιδήρου και ατσαλιού για την παραγωγή σιδήρου, ατσαλιού και άλλα κράματα. Βρίσκει όμως και ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως τη στίλβωση επιφανειών μεταλλικών κοσμημάτων, τη δημιουργία κόκκινων και καφέ βαφών, την κατασκευή μαγνητικών μέσων αποθήκευσης (magnetic storage media) όπως μαγνητικούς δίσκους και μαγνητικές ταινίες, ως φωτοκαταλύτης (στη φάση άλφα) για αντιδράσεις διαχωρισμού νερού καθώς και στην ιατρική ως ενεργή ουσία για calamine lotion που χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση συμπτωμάτων όπως κνίδωση, αλλεργίες και ηλιακό ερύθημα.

## 1.6 $\text{MnO}_2$

### 1.6.1 Κρυσταλλική δομή

Το οξείδιο του μαγγανίου (manganese(IV) oxide,  $\text{MnO}_2$ ) είναι μία χημική ένωση που αποτελείται από άτομα Mn και O. Έχει μαύρο ή καφετί χρώμα σε στερεά μορφή και εμφανίζεται στη φύση σε μορφή πετρώματος που ονομάζεται πυρολυσίτης (pyrolusite). Υπάρχουν διάφορα πολύμορφα του  $\text{MnO}_2$ , και όπως πολλά άλλα διοξειδία κρυσταλλοποιείται σε δομή με εδροκεντρωμένη τετραγωνική μοναδιαία κυψελίδα (body-centred tetragonal unit cell) με ονομασία  $\beta - \text{MnO}_2$ . Είναι χαρακτηριστικά μη-στοιχειομετρική ένωση, καθώς έχει έλλειψη ατόμων O.

ΣΧΗΜΑ 1.12: Κρυσταλλική δομή του  $\text{MnO}_2$ .

### 1.6.2 Ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες

Το  $\text{MnO}_2$  συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός, παρουσιάζοντας χαμηλή ειδική ηλεκτρική αντίσταση  $\approx 2.6 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  σε 4.2 K και  $\approx 1.1 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$  σε 300 K. Υπάρχουν αναφορές ότι σε θερμοκρασία  $\sim 325 \text{ K}$  παρουσιάζει ferroelectricity.

Όσον αφορά τις μαγνητικές τους ιδιότητες παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά με μαγνητική επιδεικτικότητα  $\approx 36 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$  σε θερμοκρασία 100 K και  $\approx 32 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$  σε θερμοκρασία 300 K.

### 1.6.3 Εφαρμογές

Το  $\text{MnO}_2$  χρησιμοποιείται κυρίως ως συστατικό για την κατασκευή αλκαλικών μπαταριών και μπαταριών τύπου ψευδάργυρου-άνθρακα (alkaline and zinc-carbon batteries). Χρησιμοποιείται επίσης σε βαφές κεραμικά υλικά, καθώς και για την κατασκευή υάλου. Μία επιπρόσθετη εξειδικευμένη χρήση του είναι ως οξειδωτική ουσία σε οργανικές συνθέσεις.

## 1.7 Εξακρίβωση κρυσταλλικής δομής μέσω περίθλασης ακτίνων X

Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X (X ray diffraction, XRD) χρησιμοποιείται ευρέως για την εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με τη διάταξη των ατόμων και μορίων στα στερεά. Συγκεκριμένα, η μέθοδος XRD βασίζεται στον βομβαρδισμό στερεών με φωτόνια. Αν το μήκος κύματος των φωτονίων είναι συγκρίσιμο με τις ενδοατομικές αποστάσεις του κρυσταλλικού πλέγματος (δηλαδή μερικά  $\text{\AA}$ ), τότε παρατηρείται το φαινόμενο της περίθλασης στα σχεδάζόμενα φωτόνια, με τη γωνιακή τους κατανομή να εξαρτάται άμεσα από τη γεωμετρία του κρυστάλλου.

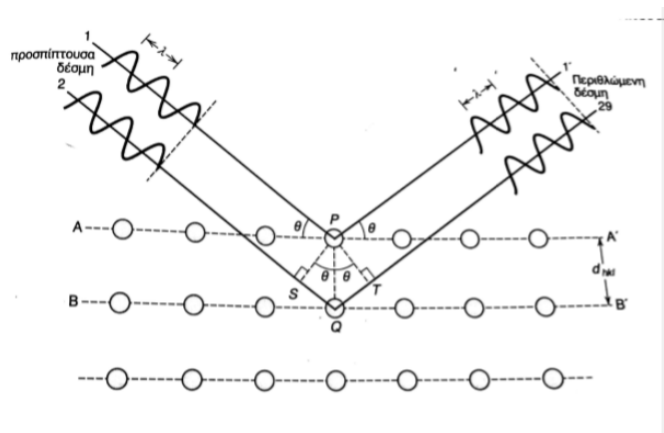
### 1.7.1 Περίθλαση ακτίνων X και ο νόμος του Bragg

Περίθλαση συμβαίνει όταν ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα συναντά μία σειρά από εμπόδια τοποθετημένα σε τακτική διάταξη, τα οποία είναι ικανά να σκεδάσουν το κύμα και έχουν αποστάσεις συγκρίσιμες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Επιπλέον, η περίθλαση είναι συνέπεια μίας ειδικής σχέσης μεταξύ των φάσεων δύο ή περισσότερων κυμάτων που έχουν σκεδαστεί από τα εμπόδια. Στις δύο ακραίες περιπτώσεις δύο κύματα μπορούν να βρίσκονται είτε σε φάση (οπότε παρουσιάζεται ενισχυτική συμβολή), είτε εκτός φάσης (οπότε παρουσιάζεται καταστρεπτική συμβολή).

Έστω δύο παράλληλα επίπεδα ατόμων  $A - A'$  και  $B - B'$ , τα οποία έχουν τους ίδιους δείκτες Miller  $h, k$  και  $l$  που χωρίζονται από απόσταση  $d_{hkl}$ . Μία παράλληλη, μονοχρωματική και σύμφωνη δέσμη ακτίνων X μήκους κύματος  $\lambda$  προσπίπτει πάνω στα εν λόγω επίπεδα υπό γωνία  $\theta$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.13. Δύο ακτίνες, 1 και 2, σε αυτή τη δέσμη σκεδάζονται από τα άτομα P και Q αντίστοιχα. Ενισχυτική συμβολή των σκεδαζόμενων ακτίνων 1 και 2, σε γωνία  $\theta$  ως προς τα επίπεδα συμβαίνει όταν η διαφορά δρόμου μεταξύ τους,  $2d_{hkl} \sin \theta$ , είναι ίση με ένα ακέραιο πολλαπλάσιο,  $n$ , του μήκους κύματος. Έτσι, η συνθήκη περίθλασης μπορεί να αποτυπωθεί με τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο, ο οποίος ονομάζεται εξίσωση του Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Υπάρχει λοιπόν μία απλή έκφραση μεταξύ της απόστασης μεταξύ των ατόμων του κρυστάλλου και της γωνίας της περιθλώμενης δέσμης. Για παράδειγμα, στην περίπτωση κρυσταλλικών δομών που έχουν κυβική συμμετρία ισχύει ότι  $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ , όπου  $a$  είναι η παράμετρος του πλέγματος. Για πιο περίπλοκες δομές (π.χ. FCC και BCC) υπάρχουν άτομα σε επιπλέον κέντρα σκέδασης (π.χ. στο κέντρο ή τις έδρες της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυστάλλου), το οποίο οδηγεί σε πιο περίπλοκους νόμους σκέδασης.

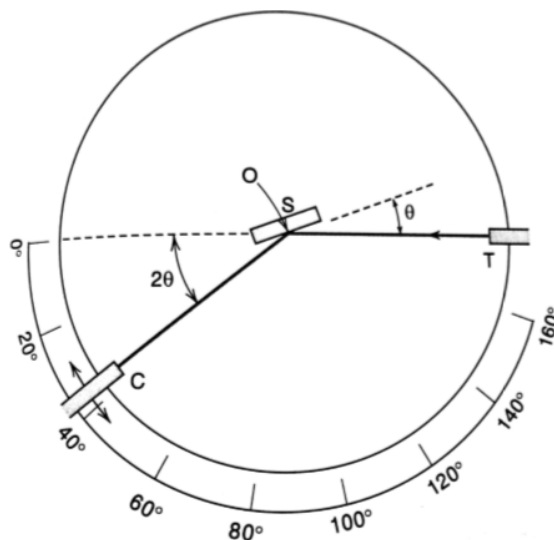


ΣΧΗΜΑ 1.13: Σχηματική αναπαράσταση της περίθλασης ακτίνων X από δύο παράλληλα ατομικά επίπεδα,  $A - A'$  και  $B - B'$ .

### 1.7.2 Τεχνικές περίθλασης

Μία κοινή τεχνική περίθλασης χρησιμοποιεί ένα κονιοποιημένο ή πολυκρυσταλλικό δείγμα που αποτελείται από πολλά λεπτά και τυχαία προσανατολισμένα σωματίδια που εκτίθενται σε μονοχρωματική ακτινοβολία  $X$ . Κάθε σωματίδιο σκόνης ή κόκκου είναι ένας κρύσταλλος, και δεδομένου ότι υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός αυτών με τυχαίο προσανατολισμό κάθε πιθανό κρυσταλλογραφικό επίπεδο θα είναι διαθέσιμο για περίθλαση.

Το περιθλασίμετρο είναι μία συσκευή που χρησιμοποιείται για τον καθορισμό των γωνιών υπό τις οποίες συμβαίνει περίθλαση από κονιοποιημένα δείγματα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.14, το δείγμα  $S$  στη μορφή ενός επίπεδου δίσκου είναι τοποθετημένο με τρόπο ώστε να είναι δυνατή η περιστροφή του γύρω από τον άξονα  $O$ . Η μονοχρωματική ακτινοβολία  $X$  δημιουργείται στο σημείο  $T$  και οι εντάσεις των περιθλώμενων ακτίνων ανιχνεύονται από ένα μετρητή που σημειώνεται με το γράμμα  $C$ . Το δείγμα, η πηγή ακτίνων  $X$  και ο μετρητής βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

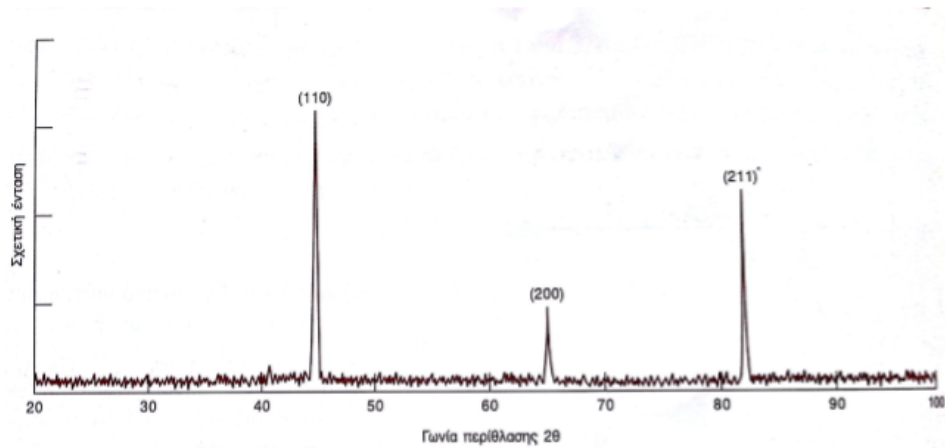


ΣΧΗΜΑ 1.14: Σχηματικό διάγραμμα ενός περιθλασίμετρου ακτίνων  $X$ . Η σημασία των συμβόλων εξηγείται στο κείμενο.

Ο μετρητής τοποθετείται πάνω σε μία κινητή βάση που μπορεί επίσης να περιστρέφεται γύρω από τον άξονα  $O$ . Η γωνιακή του θέση συναρτίζεται της παραμέτρου  $2\theta$  σημειώνεται πάνω σε μία κλίμακα με υποδιαίρεσεις. Βάση και δείγμα είναι μηχανικά συζευγμένα έτσι ώστε μία περιστροφή του δείγματος κατά  $\theta$  να συνοδεύεται από περιστροφή του μετρητή κατά  $2\theta$ . Αυτό εξασφαλίζει ότι η γωνία πρόσπτωσης και η γωνία περίθλασης διατηρούνται ίσες μεταξύ τους. Κατευθυντές δέσμης (collimators) τοποθετούνται κατά μήκος της διαδρομής για να παρέχουν καλά καθορισμένα εστιασμένα δέσματα. Η χρήση φίλτρου δίνει μία σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία.

Καθώς μετακινείται ο μετρητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα, ένας καταγραφέας καταγράφει αυτόματα την ένταση της περιθλώμενης δέσμης σαν συνάρτηση του  $2\theta$ , που ονομάζεται γωνία περίθλασης. Το Σχήμα 1.15 δείχνει τη μορφή του φάσματος περίθλασης ενός πολυκρυσταλλικού δείγματος  $Fe$ . Οι κορυφές υψηλής έντασης

προκύπτουν όταν ικανοποιείται η συνθήκη Bragg για την περίθλαση από κάποιο σύνολο κρυσταλλογραφικών πεδίων. Οι κορυφές του σχήματος φέρουν τις ενδείξεις των επιπέδων.



ΣΧΗΜΑ 1.15: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X από δείγμα α –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .





## Κεφάλαιο 2

# Σύνθεση Οξειδίων Μετάλλων Μετάπτωσης

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η συνθετική πορεία που ακολουθήσαμε για την παρασκευή OMM και των κραμάτων τους.

Έπειτα από μία βιβλιογραφική ανασκόπηση για την εύρεση της κατάλληλης συνθετικής πορείας, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι η καταλληλότερη μέθοδος παρασκευής είναι η μέθοδος συγκαταβύθισης (co-precipitation), διότι οδηγεί στα βέλτιστα αποτελέσματα από πλευράς σύνθεσης, χημικής καθαριότητας, ομοιογένειας, κοκκομετρίας, χρόνου και οικονομίας. Τα περισσότερα πλεονεκτήματα της εν λόγω μεθόδου οφείλονται στη δυνατότητα ανάμιξης σε μοριακό επίπεδο, διατηρώντας όσο το δυνατόν περισσότερη από αυτήν την ομοιογένεια στο τελικό προϊόν. Επιτρέπουν δε την ελεγχόμενη ενσωμάτωση τρίτων στοιχείων (doping), με αποτέλεσμα τη σύνθεση τελικών προϊόντων (σκόνης) με ικανοποιητική ομοιογένεια.

### 2.1 Η μέθοδος συγκαταβύθισης

Με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης σύμπλοκα που περιέχουν τα επιθυμητά μεταλλικά οξείδια διαλύονται αρχικά σε κάποιο διαλύτη ( $H_2O$  ή αιθυλική αλκοόλη). Στη συνέχεια με την προσθήκη ορισμένης ποσότητας κάποιου μέσου εξουδετέρωσης (συνήθως βάση όπως αμμωνία ή καυστικό νάτριο) αλλάζει ο δείκτης pH του διαλύματος και σχηματίζονται μη διαλυτές ενώσεις. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των τελευταίων, το διάλυμα φτάνει σε κατάσταση υπερκορεσμού με συνέπεια την καταβύθιση των εν λόγω ενώσεων.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μέθοδο της συγκαταβύθισης είναι:

- ο δείκτης pH

- η συγκέντρωση του μέσου συγκαταβύθισης, που πρέπει να είναι τέτοια ώστε να εξασφαλίζεται ο μέγιστος βαθμός υπερκορεσμού για όλα τα διαλυμένα μέταλλα ταυτοχρόνως
- ο χρόνος αντίδρασης
- η θερμοκρασία

Τα στάδια της μεθόδου συγκαταβύθισης, τα οποία συνοψίζονται στο Σχήμα 2.1, είναι:

1. Ανάμιξη των πρόδρομων διαλυμάτων (precursors).
2. Προσθήκη του μέσου εξουδετέρωσης και σχηματισμός στερεών αδιάλυτων ενώσεων.
3. Υπερκορεσμός και καταβύθιση των στερεών ενώσεων.
4. Διαχωρισμός στερεού και υπερκείμενου υγρού (διήθημα).
5. Ξήρανση υλικού.

Κατά τη διάρκεια των διαφόρων σταδίων λαμβάνουν χώρα φυσικοχημικές διεργασίες, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την κρυστάλλωση και την τελική φάση του υλικού, ενώ το ατμοσφαιρικό οξυγόνο ευθύνεται για την οξειδωτική φάση αυτών.



ΣΧΗΜΑ 2.1: Τα 5 στάδια της μεθόδου συγκαταβύθισης.

Τα υλικά-αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομα υλικά (precursors) για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας ήταν τα εξής:

- Manganese(II) sulfate monohydrate,  $\text{MnO}_4\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (SIGMA-ALDRICH)
- Indium(III) nitrate hydrate Puratronic 99.999%,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar)

- Indium(III) nitrate hydrate Puratronic 99.99%,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$  (SIGMA-ALDRICH)
- Iron(III) nitrate nonahydrate,  $\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (SIGMA-ALDRICH)

## 2.2 Στάδια παρασκευής οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης

Σε όλα τα πρόδρομα υλικά προσθέσαμε αρχικά 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  και τα αφήσαμε 30 min για ανάδευση στον αναδευτήρα (stirrer) μέχρι να διαλυθούν καλά. Ακολούθως προσθέσαμε το αλκαλικό διάλυμα (22 ml  $\text{NaOH}$  ή 6.5 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  και ακολούθως 3 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) ώστε να γίνει η καταβύθιση του εκάστοτε ιζήματος. Καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της προσθήκης το υδατικό διάλυμα αναδευόταν έντονα, σχηματίζοντας ένα χαρακτηριστικό χρώμα κάθε φορά. Το ίζημα στη συνέχεια συλλέχθηκε μέσω της διύθησης υπό συνθήκες μηχανικού κενού. Τέλος το ίζημα ξηράθηκε σε θερμοκρασία 80 °C για 3 – 4 ώρες περίπου. Εν συνεχεία κονιοποιήθηκε και έγινε χαρακτηρισμός του με τη μέθοδο XRD.



ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1

	Αναλογία	Αρχικό βάρος (g)	Διαλύτης H <sub>2</sub> O	Αρχικό χρώμα	NaOH	NH <sub>4</sub> OH +H <sub>2</sub> O	Τελικό βάρος (g)	Τελικό χρώμα
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	5.015	✓	Δ		✓	2.412	Λ
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	5.000	✓	Δ	✓		2.326	Λ
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	5.010	✓	Π		✓	1.201	ΚΣ
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	5.001	✓	Π	✓		1.250	ΚΣ
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1:4	0.998/ 4.004	✓	Π		✓	1.518	ΚΣ
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.5:2.5	2.502/ 2.498	✓	Π		✓	1.914	Κ
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4:1	4.004/ 1.002	✓	Π		✓	2.242	ΚΑ
MnO <sub>2</sub> sul.	5	5.004	✓	Δ		✓	2.239	Γ
MnO <sub>2</sub> sul.	5	5.000	✓	Δ	✓		2.112	Γ
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / MnO <sub>2</sub>	1:4	1.000/ 4.001	✓	Δ		✓	2.356	Γ
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / MnO <sub>2</sub>	2.5:2.5	2.498/ 2.500	✓	Δ		✓	2.616	Γ
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / MnO <sub>2</sub>	4:1	4.002/ 1.001	✓	Δ		✓	2.597	Γ
MnO <sub>2</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:4	1.004/ 4.000	✓	Π		✓	1.618	ΚΣ
MnO <sub>2</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5:2.5	2.501/ 2.498	✓	Π		✓	1.998	ΚΣ
MnO <sub>2</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4:1	4.004/ 0.996	✓	Π		✓	2.335	ΚΣ
MnO <sub>2</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4:1	4.004/ 0.996	✓	Π		✓	2.335	ΚΣ
MnO <sub>2</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:4	0.998/ 4.000	✓	Π	✓		1.559	ΚΣ
MnO <sub>2</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5:2.5	2.498/ 2.496	✓	Π	✓		1.905	ΚΣ
MnO <sub>2</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4:1	3.999/ 0.997	✓	Π	✓		2.012	ΚΣ
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MnO <sub>2</sub>	1.6:1.6 :1.6	1.604/1.595 /1.602	✓	Π		✓	2.229	ΚΣ
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MnO <sub>2</sub>	1:2 :2	0.997/2.000 /1.995	✓	Π		✓	2.126	ΚΣ
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MnO <sub>2</sub>	2:1 :2	2.002/1.007 /2.002	✓	Π		✓	2.803	ΚΣ
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MnO <sub>2</sub>	2:2 :1	2.002/2.009 /1.002	✓	Π		✓	2.813	ΚΣ

Σχόλια: Π=Πορτοκαλί, Δ=Διαυγές, Λ=Λευκό, Κ=Καφέ, ΚΣ=Καφέ Σκούρο, ΚΑ=Καφέ Ανοιχτό, Γ=Γαλάκτωμα

## Κεφάλαιο 3

# Χαρακτηρισμός Υλικών με τη Μέθοδο Περίθλασης Ακτίνων-Χ

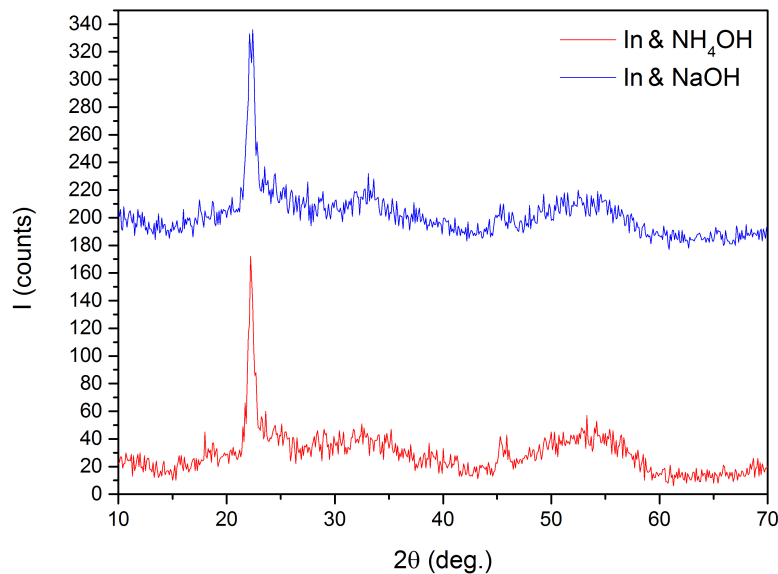
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου XRD για τα υλικά που μελετήσαμε και τα οποία αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 2. Όπως θα φανεί και στις παρακάτω ενότητες, η πλήρης ταυτοποίηση των οξειδίων αλλά και των κραμάτων τους είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί, αφού τα υλικά μας δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία και συνεπώς δεν είναι χρυσταλλικά. Τα αποτελέσματά μας είναι λοιπόν ενδεικτικά, και η πλήρης ταυτοποίησή τους –καθώς και η μελέτη των μαγνητικών τους ιδιοτήτων– θα αφευθούν για μελλοντική μελέτη.

### 3.1 Οξείδια του Ινδίου

Στο Σχήμα 3.1 φαίνονται τα αποτελέσματα της μεθόδου XRD για τα οξείδια του ινδίου με συγκαταβύθιση  $\text{NH}_4\text{OH}$  και  $\text{NaOH}$ . Στη δεύτερη περίπτωση η καμπύλη μετατοπίστηκε κατά 174 counts για να γίνουν πιο ευδιάκριτες οι διαφορές. Η κύρια κορυφή που εμφανίζεται και στις δύο περιπτώσεις αντιστοιχεί σε  $22^\circ$ , η οποία ταιριάζει με μία από τις κύριες κορυφές που εμφανίζουν οι ενώσεις  $\text{In}(\text{OH})_3$  και  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Επίσης δεν παρατηρούνται διαφορές στα δύο υλικά που έχουν συντεθεί με διαφορετικές συνθετικές πορείες, πράγμα που σημαίνει ότι δεν έχουμε διαφορές είτε γίνει η συγκαταβύθιση με αμμωνία είτε με υδροξείδιο του νατρίου.

### 3.2 Οξείδια του σιδήρου

Στο Σχήμα 3.2 φαίνονται τα αποτελέσματα της μεθόδου XRD για τα οξείδια του σιδήρου με συγκαταβύθιση  $\text{NH}_4\text{OH}$  και  $\text{NaOH}$ . Στη δεύτερη περίπτωση η καμπύλη μετατοπίστηκε κατά 32 counts για να γίνουν πιο ευδιάκριτες οι διαφορές. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται μία ευρεία κορυφή σε γωνία  $34 - 35^\circ$ . Η

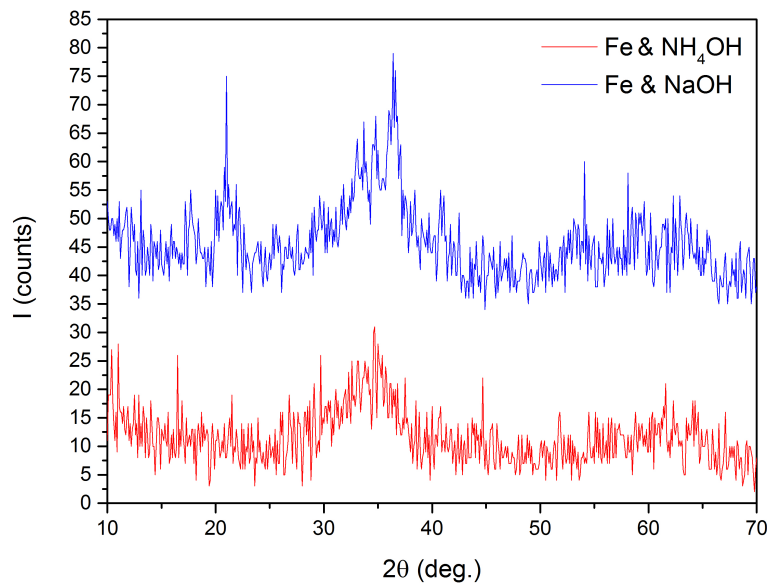


ΣΧΗΜΑ 3.1: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ για τα δείγματα με οξειδία του ινδίου που προέκυψαν με συγκαταβύθιση NH<sub>4</sub>OH και NaOH.

ευρεία αυτή κορυφή ταιριάζει με την κορυφή που παρουσιάζει το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αν και η ποιότητα των δεδομένων είναι ανεπαρκής για να συμπεράνει κανείς την παρουσία της εν λόγω ένωσης στα δείγματά μας με βεβαιότητα. Στην περίπτωση του δείγματος του οξειδίου του σιδήρου με συγκαταβύθιση NaOH είναι ευδιάκριτη μία επιπλέον κορυφή στις 21°. Οι υπόλοιπες κορυφές στα δύο διαγράμματα είναι πιθανότερο να οφείλονται σε στατιστικές διακυμάνσεις θορύβου. Αξίζει να σημειωθεί ότι το υλικό που προέκυψε με συγκαταβύθιση NH<sub>4</sub>OH (το οποίο έχει και τα λιγότερο έντονα χαρακτηριστικά στο Σχήμα 3.2) είναι άμορφο.

### 3.3 Οξείδια του μαγγανίου

Στο Σχήμα 3.2 φαίνονται τα αποτελέσματα της μεθόδου XRD για τα οξείδια του μαγγανίου με συγκαταβύθιση NH<sub>4</sub>OH (κόκκινη καμπύλη) και NaOH (μπλε καμπύλη). Στη δεύτερη περίπτωση η καμπύλη μετατοπίστηκε κατά 96 counts για να γίνουν πιο ευδιάκριτες οι διαφορές. Από τη βιβλιογραφία διαπιστώσαμε ότι σε θερμοκρασία δωματίου το υλικό με συγκαταβύθιση NH<sub>4</sub>OH είναι μίγμα οξειδίων Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>6</sub>O<sub>12</sub> και Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Στην περίπτωση της συνθετικής πορείας με το NaOH παρατηρούμε ότι παίρνουμε καθαρή φάση του Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Όλες οι κορυφές αντιστοιχούν σε αυτό.



ΣΧΗΜΑ 3.2: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ για τα δείγματα με οξειδία του σιδήρου που προέκυψαν με συγκαταβύθιση  $\text{NH}_4\text{OH}$  (κόκκινη καμπύλη) και  $\text{NaOH}$  (μπλε καμπύλη).

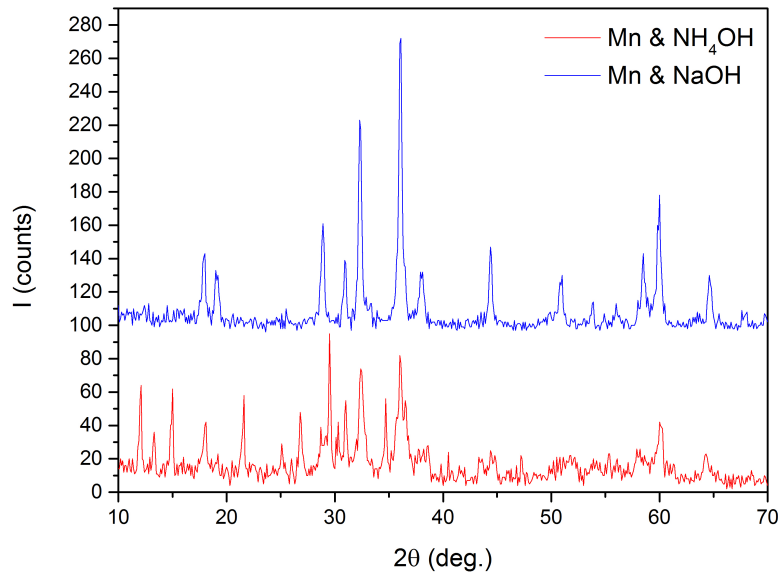
### 3.4 Διαδικά κράματα οξειδίων του ινδίου και του σιδήρου

Στο Σχήμα 3.4 φαίνονται τα αποτελέσματα της μεθόδου XRD για τα κράματα με οξειδία του ινδίου και οξειδία του σιδήρου για διαφορετικές συγκεντρώσεις με συγκαταβύθιση  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Στη δεύτερη περίπτωση η καμπύλη μετατοπίστηκε κατά 49 counts, ενώ στην τρίτη περίπτωση η καμπύλη μετατοπίστηκε κατά 106 counts για να γίνουν πιο ευδιάκριτες οι διαφορές. Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε εδώ είναι μόνο με  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Διότι φτιάχνοντας τα καθαρά οξειδία είδαμε το κάθε ένα ξεχωριστά σε ποιές συνθήκες καταβυθίζεται. Έτσι αφού το ίδιο δέν καταβυθίζεται σε  $\text{NaOH}$  τότε τα κράματα που περιέχουν ίδιο τα κάναμε με την χρήση  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ούτως ώστε να επιτευχθεί σωστή καταβύθιση όλων των οξειδίων. Παρατηρούμε ότι όταν έχουμε αναλογία 1:4 τα στερεά που προκύπτουν είναι άμορφα, ενώ όταν έχουμε αναλογία 4:1 εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή του ινδίου στις  $22^\circ$ . Η οποία ταιριάζει με μία από τις κύριες κορυφές που εμφανίζουν οι ενώσεις  $\text{In}(\text{OH})_3$  και  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

### 3.5 Διαδικά κράματα οξειδίων του ινδίου και του μαγγανίου

Στο Σχήμα 3.5 φαίνονται τα αποτελέσματα της μεθόδου XRD για τα κράματα με οξειδία του ινδίου και οξειδία του μαγγανίου για διαφορετικές συγκεντρώσεις με συγκαταβύθιση  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Στη δεύτερη περίπτωση η καμπύλη μετατοπίστηκε κατά 60 counts, ενώ στην τρίτη περίπτωση η καμπύλη μετατοπίστηκε κατά 133 counts για να γίνουν πιο ευδιάκριτες οι διαφορές. Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε εδώ είναι μόνο με  $\text{NH}_4\text{OH}$ , για τον ίδιο λόγο που ανεφέρα και πιο πάνω. Παρατηρούμε ότι όταν έχουμε αναλογία 1:4 στα στερεά που προκύπτουν εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , ενώ όσον αυξάνεται η αναλογία του ινδίου και φτάνουμε





ΣΧΗΜΑ 3.3: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ για δείγματα με οξείδια του μαγγανίου που προέκυψαν με συγκαταβύθιση  $\text{NH}_4\text{OH}$  (κόκκινη καμπύλη) και  $\text{NaOH}$  (μπλε καμπύλη).

στην 4:1 εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή του ινδίου στις  $22^\circ$ . Η οποία ταιριάζει με μία από τις κύριες κορυφές που εμφανίζουν οι ενώσεις  $\text{In}(\text{OH})_3$  και  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

### 3.6 Διαδικά κράματα οξειδίων του μαγγανίου και του σιδήρου

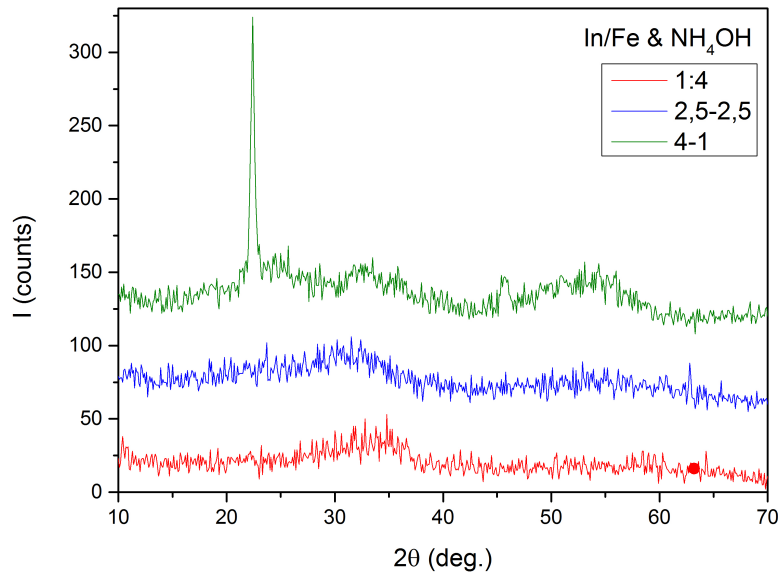
Στο Σχήμα 3.6 φαίνονται τα αποτελέσματα της μεθόδου XRD για τα κράματα με οξείδια του μαγγανίου και οξείδια του σιδήρου για διαφορετικές συγκεντρώσεις με συγκαταβύθιση  $\text{NaOH}$ . Στη δεύτερη περίπτωση η καμπύλη μετατοπίστηκε κατά 34

*mathrmcounts*, ενώ στην τρίτη περίπτωση η καμπύλη μετατοπίστηκε κατά 70*counts* για να γίνουν πιο ευδιάκριτες οι διαφορές.

Στο Σχήμα 3.7 φαίνονται τα αποτελέσματα της μεθόδου XRD για τα κράματα με οξείδια του μαγγανίου και οξείδια του σιδήρου για διαφορετικές συγκεντρώσεις με συγκαταβύθιση  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Στη δεύτερη περίπτωση η καμπύλη μετατοπίστηκε κατά 34

*mathrmcounts*, ενώ στην τρίτη περίπτωση η καμπύλη μετατοπίστηκε κατά 69*counts* για να γίνουν πιο ευδιάκριτες οι διαφορές.

Παρατηρούμε ότι και στις δύο συνθετικές πορείες δέν υπάρχουν μεγάλες διαφορές. Όπως και στα προηγούμενα διαγράμματα έτσι και εδώ παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του μαγγανίου αρξίζουν να εμφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στο  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Όπως και πριν εμφανίζεται μία ευρεία κορυφή στις  $34 - 35^\circ$ .



ΣΧΗΜΑ 3.4: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ για δείγματα διαδικιών κραμάτων οξειδίου του ινδίου και οξειδίου του σιδήρου για διαφορετικές συστάσεις που προέκυψαν με συγκαταβύθιση  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

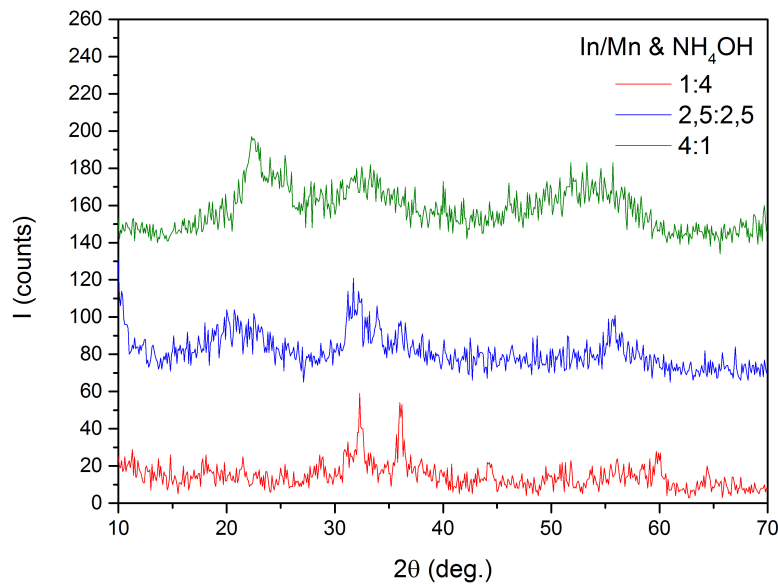
### 3.7 Τριαδικά κράματα οξειδίων του ινδίου, του σιδήρου και του μαγνιίου

Στο Σχήμα 3.8 φαίνονται τα αποτελέσματα της μεθόδου XRD για τα κράματα με οξείδια του ινδίου, του σιδήρου και του μαγνιίου κ για διαφορετικές συγκεντρώσεις με συγκαταβύθιση  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε εδώ είναι μόνο με  $\text{NH}_4\text{OH}$ , για τον ίδιο λόγο που ανεφέρα και πιο πάνω. Στη δεύτερη περίπτωση η καμπύλη μετατοπίστηκε κατά 35  $\text{counts}$ , στην τρίτη περίπτωση η καμπύλη μετατοπίστηκε κατά 81  $\text{counts}$ , ενώ στην τέταρτη περίπτωση η καμπύλη μετατοπίστηκε κατά 144  $\text{counts}$  για να γίνουν πιο ευδιάκριτες οι διαφορές. Απο το σχήμα παρατηρούμε ότι τα υλικά αυτά είναι άμορφα.

### 3.8 Συμπεράσματα

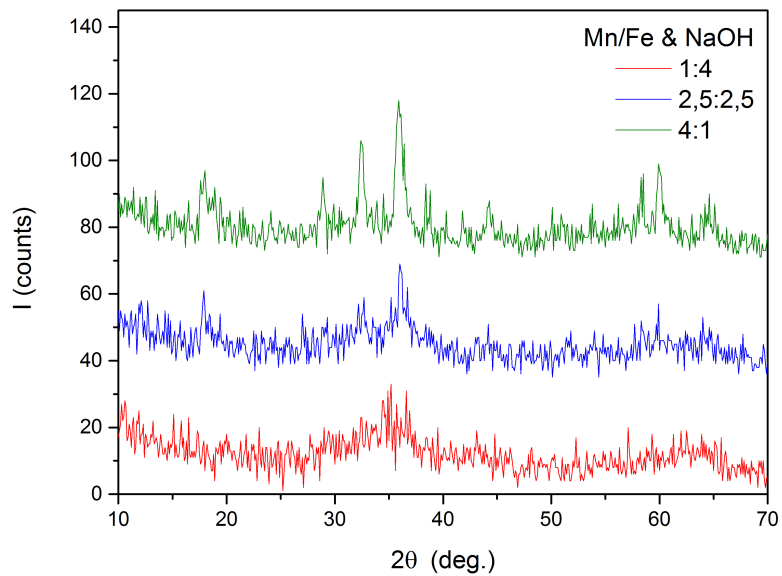
Τα βασικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία συνοψίζονται παρακάτω:

- Η συνθετική πορεία και η βάση που χρησιμοποιείται για καταβύθιση ( $\text{NaOH}$  ή  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) επηρεάζει την τελική δομή του στερεού.
- Τα στοιχεία που περιέχουν ίνδιο δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές με τις δύο διαφορετικές συνθετικές πορείες που ακολουθήθηκαν.

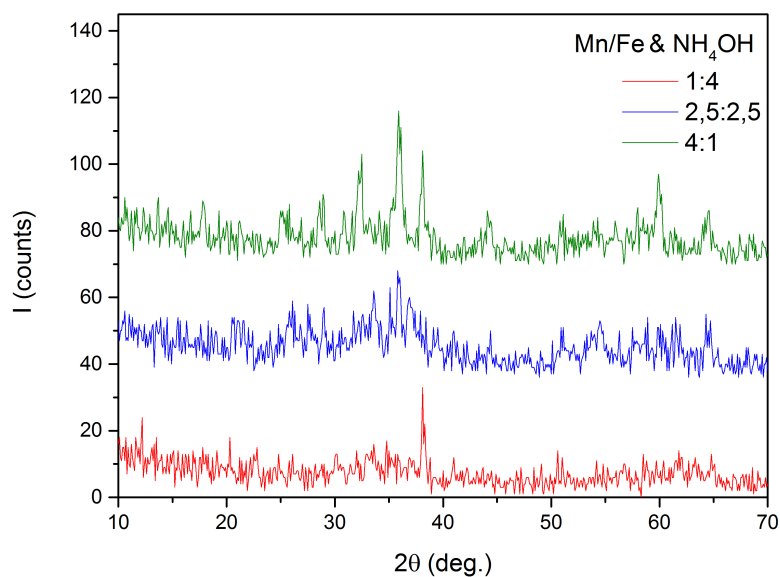


ΣΧΗΜΑ 3.5: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ για δείγματα διαδικών κραμάτων οξειδίου του ινδίου και οξειδίου μαγγάνιου για διαφορετικές συστάσεις που προέκυψαν με συγκαταβύθιση  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

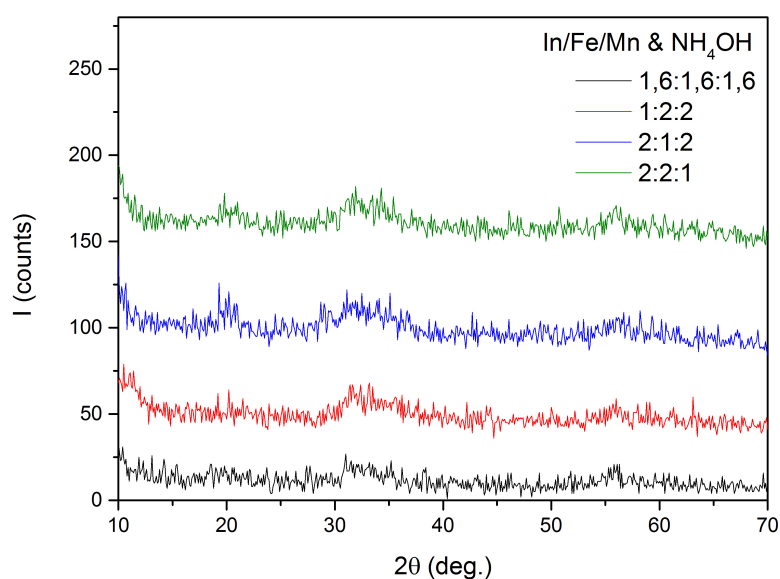
- Τα στερεά που περιέχουν μαγγάνιο εμφανίζουν σημαντικές διαφορές στις δύο συνθετικές πορείες.
- Τα στερεά που περιέχουν σίδηρο είναι άμορφα και παρατηρείται μόνο μία ευρεία κορυφή στις  $34 - 35^\circ$ .
- Στην περίπτωση που έχουμε τα δυαδικά οξείδια έγινε μελέτη των διαφορετικών αναλογιών και ανάλογα με την αναλογία του κάθε στοιχείου παρατηρούνται και οι αντίστοιχες κορυφές.
- Τα στερεά που προέκυψαν με τον συνδιασμό των τριών οξειδίων είναι άμορφα.
- Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα οξείδια δεν σχηματίζουν ενώσεις κραμάτων.



ΣΧΗΜΑ 3.6: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ για δείγματα διαδικών χραμάτων οξειδίου του μαγγανίου και οξειδίου του σιδήρου για διαφορετικές συστάσεις που προέκυψαν με συγκαταβύθιση NaOH.



ΣΧΗΜΑ 3.7: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για δείγματα διαδικιών κραμάτων οξειδίου του μαγγανίου και οξειδίου του σιδήρου για διαφορετικές συστάσεις που προέκυψαν με συγκαταβύθιση NH<sub>4</sub>OH.



ΣΧΗΜΑ 3.8: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για δείγματα τριαδικών κραμάτων οξειδίων του ινδίου, του σιδήρου και του μαγγανίου για διαφορετικές συστάσεις που προέκυψαν με συγκαταβύθιση NH<sub>4</sub>OH.

# Βιβλιογραφία

Changzhou Yuan, Hao Bin Wu, Yi Xie, Xiong Wen(David) Lou, 2014, *Angewandte Reviews*, 53:1488-1504

Dong-Lin Zhao, Xian-Wei Zeng, Qi-Sheng Xia, Jin-Tian Tang, 2009 *Journal of ALLOYS AND COMPOUNDS*, 469:215-218

J.L.G Fierro, 2006, *Metal Oxides Chemistry and Applications*, Taylor & Francis Group, USA

H. Fukuyama, N. Nagaosa (ed.), 1999, *Physics and Chemistry of Transition Metal Oxides*, Springer, Berlin

Junqiao Wu, Jinbo Cao, Wei-Qiang Han, Anderson Janotti (ed.), Ho-Cheol Kim, 2012 *Functional Metal Oxide Nanostructures*, Springer, USA

K. Koepper, 2005, *Electronic and magnetic properties of transition metal compounds: An x-ray spectroscopic study*, PhD thesis

H. H. Kung, 1989, *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*, Elsevier Science Publishing Company Inc., Netherlands

C. N. R. Rao, G. V. S. Rao, 1974, *Transition Metal Oxides: Crystal Chemistry, Phase Transition and Related Aspects*, NSRDS – NBS 49, United States

William D. Callister, JR., 2008, *Materials Science and Engineering. An Introduction*, Tziola, Thessaloniki