

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΗ ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ ΜΙΚΤΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ:
ΣΥΝΘΕΣΗ – ΔΟΜΗ – ΜΑΓΝΗΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ»

ΟΘΩΝΑΣ ΑΔΑΜΟΠΟΥΛΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2013

UNIVERSITY OF CRETE
SCHOOL OF SCIENCES AND ENGINEERING
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

PHD THESIS

«MIXED VALENCE MICROPOROUS TRANSITION METAL OXIDES:
SYNTHESIS – STRUCTURE – MAGNETOELECTRONIC PROPERTIES»

OTHON ADAMOPOULOS

HERAKLION 2013



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΙΔΡΥΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΕΡΕΥΝΑΣ
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ & ΛΕΙΖΕΡ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αλέξανδρος ΛΑΠΠΑΣ (Επιβλέπων)

Διευθυντής Ερευνών, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής & Λείζερ / Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας

Παντελής ΤΡΙΚΑΛΙΤΗΣ (Υπεύθυνος)

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας / Πανεπιστήμιο Κρήτης

Γιώργος ΦΡΟΥΔΑΚΗΣ

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας / Πανεπιστήμιο Κρήτης

Σπύρος ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΔΗΣ

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας / Πανεπιστήμιο Κρήτης

Δημήτρης ΓΑΝΩΤΑΚΗΣ

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας / Πανεπιστήμιο Κρήτης

Απόστολος ΡΙΖΟΣ

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας / Πανεπιστήμιο Κρήτης

Σταύρος ΦΑΡΑΝΤΟΣ

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας / Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή χρηματοδοτήθηκε από το ερευνητικό πρόγραμμα της Ευρωπαϊκής Ένωσης: *‘EU FP6: Construction of New Infrastructures, Contract No. 011723 – RICN, Development of ISIS 2nd Target Station (TS2) – WISH Diffractometer / Rutherford Appleton Laboratory-UK.* Η δε υποτροφία του φοιτητή από το *‘Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής & Λέιζερ / Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας’.*

Ευχαριστίες

Η παρούσα παράγραφος είναι ίσως η μόνη που γράφεται πιο χαλαρά, και ένας από τους λόγους για αυτό, είναι πως είναι το μόνο τμήμα μιας διατριβής, που δεν επιδέχεται καμία –επιστημονική ή μη– λογοκρισία από τρίτους.


Καταρχήν, ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς μου Επιτροπής: (1) Αλέξανδρο ΛΑΠΠΑ – Διευθυντή Ερευνών, ‘*Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής & Λέιζερ (ΙΗΔΛ) / Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας (ΙΤΕ)*’, (2) Παντελή ΤΡΙΚΑΛΙΤΗ – Αναπληρωτή Καθηγητή και (3) Γιώργο ΦΡΟΥΔΑΚΗ – Καθηγητή, ‘*Τμήμα Χημείας / Πανεπιστήμιο Κρήτης*’ για την παρακολούθηση και εξέλιξη της εργασίας αυτής. Επίσης, τα λοιπά μέλη της επταμελούς Επιτροπής: (4) Σπύρο ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΔΗ – Καθηγητή, (5) Δημήτρη Φ. ΓΑΝΩΤΑΚΗ – Καθηγητή, (6) Απόστολο Κ. ΡΙΖΟ – Καθηγητή και (7) Σταύρο ΦΑΡΑΝΤΟ – Καθηγητή, ‘*Τμήμα Χημείας / Πανεπιστήμιο Κρήτης*’ για την αξιολόγηση και τελική κρίση τους.

Επειδή είμαι απόφοιτος Πολυτεχνικής Σχολής, έχω διαφορετικό γνωστικό υπόβαθρο. Ο συγκριμένος χώρος, όπου εργάστηκα τα τελευταία χρόνια για την εκπόνηση της παρούσας διατριβής, κατακλύζεται από Φυσικούς –κατά κύριο λόγο–, με τον αντίστοιχο τρόπο σκέψης, ο οποίος δεν σύναδε πάντα με το δικό μου. Έτσι, έπρεπε να ευθυγραμμιστώ και προσαρμοστώ αρκετές φορές με τα νέα δεδομένα. Εκτός αυτού, και το γνωστικό μου υπόβαθρο έπρεπε να τροποποιηθεί, οπότε έπρεπε να μελετήσω σε διαφορετικά επιστημονικά πεδία –διαδικασία, όχι και τόσο εύκολη.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Δρα Αλέξανδρο ΛΑΠΠΑ, Διευθυντή Ερευνών, από το ‘*ΙΗΔΛ / ΙΤΕ*’ για την ανάθεση της –τόσο πρωτοποριακού και εξαιρετικού επιστημονικού ενδιαφέροντος θέματος– διατριβής και την επίβλεψή του. Επίσης, το ‘*ΙΗΔΛ / ΙΤΕ*’ για όλες τις εργαστηριακές υποδομές, που έκαναν δυνατή την υλοποίηση αυτού του διδακτορικού έργου. Έχω εκτιμήσει το γεγονός πως μου έδωσαν τη δυνατότητα να παρακολουθήσω αρκετά διεθνή Σχολεία και Workshop, μια και το συγκεκριμένο πεδίο έρευνας, τόσο στο ΙΤΕ, όσο και το Πανεπιστήμιο Κρήτης ήταν περιορισμένο. Εκτός αυτών, μου δόθηκε η δυνατότητα να συμμετάσχω στα διάφορα πειράματα που έλαβαν χώρα σε μεγάλες ερευνητικές εγκαταστάσεις στο εξωτερικό, όπως και σε Συνέδρια.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνεργάτες από το ‘*Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής & Λέιζερ*’, για τη βοήθειά τους σε διάφορα επίπεδα και τομείς, από το Μηχανουργείο έως και τη Γραμματεία. Ιδιαίτερα, τους συναδέλφους στο ίδιο εργαστήριο, ‘*Functional Nanocrystals & Quantum Magnetism Laboratory*’ για τη φιλική και ευχάριστη ατμόσφαιρα συνεργασίας. Τους παλαιότερους: Γιάννη, Δημήτρη και Αχιλλέα, αλλά και τους πιο πρόσφατους: ‘*my punctual*’ Franck, Αθανασία-Nansy, Ιωάννα, Κώστα (που μου επιτρέπανε να αφήνω το παράθυρο ανοικτό!), Kristian, Domitille, Rob, Nikolas, Reigang και Γιώργο. Ακόμα, τους συνεργάτες από το εξωτερικό: Chris, Carlo, Maud και Andrej, αλλά και τους φίλους μου στο Ηράκλειο: Μαίρη, Χάρη, Σοφία, Θάνο και Παναγιώτη για στιγμές χαλάρωσης, βόλτας και ατελείωτων συζητήσεων.

Τέλος, ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη συμπαράσταση και κατανόηση, που επέδειξαν απέναντι μου τα τελευταία αυτά χρόνια.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Βιογραφικό Σημείωμα	1
Περίληψη	9
Abstract	10
Συμβολισμοί – Συντομογραφίες	11
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	
1.1 ‘Όχληση’	17
1.1.1 Διδιάστατα συστήματα ‘γεωμετρικής όχλησης’	18
1.1.2 Τριδιάστατα συστήματα ‘γεωμετρικής όχλησης’	22
1.2 Πορώδη στερεά	33
1.3 Πολύμορφο MnO ₂	35
1.3.1 Μπαταρίες	37
1.4 Ντελαφοσίτες	41
1.5 Αντικείμενο της διατριβής	45
1.5.1 Σκοπός	46
1.5.2 Διάρθρωση	48
Βιβλιογραφία	50
Κεφάλαιο 2: Πειραματικό μέρος	
2.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ από σκόνη	57
2.1.1 Γένεση Ακτίνων-Χ	57
2.1.2 Σκέδαση από Κρύσταλλο – Εξίσωση Bragg	58
2.1.3 Η τεχνική περίθλασης από σκόνη	61
2.2 Περίθλαση Νετρονίων από σκόνη	64
2.2.1 Σκέδαση νετρονίων και μαγνητισμός	65
2.3 Η μέθοδος Rietveld	69
2.3.1 Η ανάλυση περιθλασιμέτρων	69
2.3.2 Συναρτήσεις περιγραφής των προφίλ ανάκλασης	72
2.3.3 Παράγοντες αξιοπιστίας	75
2.3.4 Μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’	76
2.4 Μαγνητικές ιδιότητες	79
2.4.1 Είδη μαγνητισμού – Κατηγορίες μαγνητικών υλικών	79
2.4.2 Μαγνήτιση – Μαγνητική επιδεκτικότητα	80
2.4.3 Καμπύλη μαγνήτισης – Βρόχος υστέρησης	82
2.5 Τεχνικές σύνθεσης	84
2.5.1 Στερεάς κατάστασης	84
2.5.2 Sol-Gel	85
2.6 Τεχνικές χαρακτηρισμού	87
2.6.1 Χημική ανάλυση	87
2.6.2 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση	88
2.6.3 Μέτρηση dc μαγνητικής επιδεκτικότητας	88
2.6.4 Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ	89
2.6.4.α Γεωμετρίας Bragg-Brentano	89
2.6.4.β Σύγχροτρον	90

2.6.5 Περιθλασίμετρο νετρονίων	93
2.6.5.α Σταθερού μήκους κύματος.....	93
2.6.5.β Σταθερής γωνίας σκέδασης.....	94
2.6.5.γ Μη ελαστικής σκέδασης.....	97
Βιβλιογραφία	102

Κεφάλαιο 3: α - NaMnO_2

3.1 Εισαγωγή	109
3.1.1 Κρυσταλλική δομή	110
3.1.2 Μαγνητική δομή	112
3.2 Πειραματικό μέρος	118
3.2.1 Σύνθεση	118
3.2.2 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση	120
3.2.3 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις	120
3.2.4 Ανάλυση κρυσταλλικής δομής	120
3.2.4.1 Na_xMnO_2 ($0.70 \leq x \leq 1.05$).....	120
3.2.4.2 α - NaMnO_2	121
3.2.5 Μικροσκοπικές μαγνητικές διεγέρσεις.....	122
3.2.5.1 α - NaMnO_2	122
3.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	124
3.3.1 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση	124
3.3.2 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις	124
3.3.2.1 Na_xMnO_2 ($0.70 \leq x \leq 1.05$).....	124
3.3.2.2 α - NaMnO_2	126
3.3.3 Ανάλυση κρυσταλλικής δομής	126
3.3.3.1 Na_xMnO_2 ($0.70 \leq x \leq 1.05$): Περίθλαση ακτίνων-Χ συμβατικού περιθλασιμέτρου	126
3.3.3.2 α - NaMnO_2 : Ποιοτική ανάλυση από περίθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου	129
3.3.3.3 α - NaMnO_2 : Ποσοτική ανάλυση από περίθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου	133
3.3.3.4 α - NaMnO_2 : Μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’	139
3.3.3.5 α - NaMnO_2 : Μετασχηματισμός φάσης.....	140
3.3.4 Μικροσκοπικές μαγνητικές διεγέρσεις.....	143
3.3.4.1 α - NaMnO_2	143
DCS: Φασματόμετρο μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων υψηλής ανάλυσης	143
MARI: Φασματόμετρο μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων ενδιάμεσης ανάλυσης	145
‘Single – Mode Approximation’	150
‘Random Phase Approximation’	153
3.4 Συμπεράσματα	156
Βιβλιογραφία	158

Κεφάλαιο 4: CuMnO_2

4.1 Εισαγωγή	163
4.2 Πειραματικό μέρος	168
4.2.1 Σύνθεση	168
4.2.2 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση	172
4.2.3 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις	172
4.2.4 Ανάλυση κρυσταλλικής δομής	173
4.2.5 Ανάλυση μαγνητικής δομής	173
4.2.6 Μικροσκοπικές μαγνητικές διεγέρσεις	173

4.3	Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	175
4.3.1	Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση	175
4.3.2	Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις	175
4.3.3	Ανάλυση κρυσταλλικής δομής	179
4.3.3.1	Ποιοτική ανάλυση από περίθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου	179
4.3.3.2	Ποσοτική ανάλυση από περίθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου	181
4.3.3.3	Μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’	186
4.3.4	Ανάλυση κρυσταλλικής δομής και μαγνητικής δομής από ελαστική σκέδαση νετρονίων του περιθλασιμέτρου HRPD	190
4.3.4.1	Εύρεση μαγνητικής δομής.....	190
4.3.4.2	Ανάλυση κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής	194
4.3.4.3	Μετασχηματισμός φάσης	202
4.3.5	Μικροσκοπικές μαγνητικές διεγέρσεις.....	203
4.4	Συμπεράσματα	207
	Βιβλιογραφία	209

Κεφάλαιο 5: Σύγκριση των ‘ α - NaMnO_2 – CuMnO_2 ’

5.1	Εισαγωγή	213
5.2	Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις	220
5.3	Ανάλυση κρυσταλλικής δομής	221
5.3.1	Ποιοτική ανάλυση από περίθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου.....	221
5.3.2	Ποσοτική ανάλυση από περίθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου.....	221
5.4	Ανάλυση δομής από ελαστική σκέδαση νετρονίων του περιθλασιμέτρου HRPD	226
5.4.1	Κρυσταλλική δομή	226
5.4.2	Μαγνητική δομή	226
5.5	Μικροσκοπικές μαγνητικές διεγέρσεις	233
	Βιβλιογραφία	236

Κεφάλαιο 6: Ομόλογες και τροποποιημένες ενώσεις της οικογένειας AMnO_2

6.1	NaVO_2	241
6.1.1	Εισαγωγή	242
6.1.2	Πειραματικό μέρος	243
6.1.2.1	Σύνθεση	244
6.1.2.2	Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση	245
6.1.2.3	Κρυσταλλική δομή	246
6.1.2.4	Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις	246
6.1.2.5	Δομή – Περιθλασίμετρο νετρονίων	246
6.1.3	Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	248
6.1.3.1	Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση	248
6.1.3.2	Κρυσταλλική δομή	248
6.1.3.3	Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις	248
6.1.3.4	Δομή – Περιθλασίμετρο νετρονίων	249
6.1.4	Περίληψη.....	251
6.2	β - NaMnO_2	253
6.2.1	Εισαγωγή	253
6.2.2	Πειραματικό μέρος	253
6.2.2.1	Σύνθεση	254

6.2.2.2 Κρυσταλλική δομή	255
6.2.2.3 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις	255
6.2.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση	257
6.2.3.1 Κρυσταλλική δομή	257
6.2.3.2 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις	258
6.2.4 Περίληψη	259
6.3 $K_{0.125}MnO_2$	260
6.3.1 Εισαγωγή	260
6.3.2 Πειραματικό μέρος	262
6.3.2.1 Σύνθεση	262
6.3.2.2 Χημική ανάλυση.....	264
6.3.2.3 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση	266
6.3.2.4 Κρυσταλλική δομή	266
6.3.2.5 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις	266
6.3.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση	267
6.3.3.1 Σύνθεση	267
6.3.3.2 Χημική ανάλυση.....	267
6.3.3.3 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση	268
6.3.3.4 Κρυσταλλική δομή	269
6.3.3.5 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις	269
6.3.3.6 Δομή – Περιθλασίμετρο νετρονίων	273
6.3.4 Περίληψη	274
Βιβλιογραφία	275

Κεφάλαιο 7: Μελλοντικά σχέδια

Προτάσεις.....	281
Βιβλιογραφία	284

Κεφάλαιο 8: Εκτενής Περίληψη..... 289

Κατάλογος Σχημάτων & Πινάκων

Κατάλογος Σχημάτων	295
Κατάλογος Πινάκων.....	309

Παράρτημα Α

Π.Α - 1. ‘Όχληση’	Π.Α.3
Π.Α.1.1 Διδιάστατο μαγνητικό σύστημα ‘όχλησης λόγω γεωμετρίας’	Π.Α.3
Π.Α.1.2 Τριδιάστατο σύστημα ‘όχλησης λόγω γεωμετρίας’	Π.Α.6
Π.Α - 2. Τεχνολογία μπαταριών Li^+	Π.Α.8
Π.Α - 3. Ντελαφοσίτες.....	Π.Α.12
Π.Α - 4. Τεχνική σύνθεσης ‘Διάλυσης – Ζελατινοποίησης’	Π.Α.15
Π.Α.4.1 Αρχή της μεθόδου.	Π.Α.15
Π.Α - 5. Σύστημα Στοιχειακής Μικροανάλυσης Διαχεομένης Ενέργειας Ακτίνων-Χ – Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.....	Π.Α.17

Π.Α - 6. Όργανο θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης ‘TA Instruments, SDT Q600’	Π.Α.21
Π.Α - 7. Μαγνητόμετρο	Π.Α.23
Π.Α.7.1 Maglab EXA 2000, Oxford Instruments	Π.Α.23
Π.Α.7.2 MPMS XL5 SQUID, Quantum Design	Π.Α.24
Π.Α - 8. Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ ID31 / ESRF	Π.Α.25
Π.Α - 9. Φασματόμετρο νετρονίων MARI / ISIS	Π.Α.28
Π.Α - 10. Περιθλασίμετρο νετρονίων HRPD / ISIS	Π.Α.31
Π.Α - 11. Περιθλασίμετρο νετρονίων GEM / ISIS	Π.Α.33
Π.Α - 12. Περιθλασίμετρο νετρονίων BT1 / NIST	Π.Α.36
Π.Α - 13. Φασματόμετρο νετρονίων DCS / NIST	Π.Α.39
Βιβλιογραφία	Π.Α.42

Παράρτημα Β

Π.Β.1 - Κρυσταλλική και μαγνητική δομή	Π.Β.3
Π.Β.2 - Πείραμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων - Περιθλασίμετρο BT1/NIST	Π.Β.5
Π.Β.3 - Πείραμα περίθλασης ακτίνων-Χ συγχρότρου	Π.Β.18
Π.Β.3.1 Βαθμονόμηση περιθλασιμέτρου με Si	Π.Β.18
Π.Β.3.2 Χαρακτηριστικά ανακλάσεων Bragg	Π.Β.19
Π.Β.3.3 Διαχωρισμός ανακλάσεων Bragg	Π.Β.22
Π.Β.3.4 Πείραμα κυκλικής ‘Θέρμανσης – Ψύξης’	Π.Β.39
Π.Β.3.4.1 Ποιοτική ανάλυση από περίθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου	Π.Β.39
Π.Β.3.4.2 Ποσοτική ανάλυση από περίθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου	Π.Β.44
Π.Β.3.5 Ανάλυση Rietveld	Π.Β.46
Π.Β.3.5.1 Μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’	Π.Β.46
Π.Β.4 - Πείραμα μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων	Π.Β.51
Π.Β.4.1 Φασματόμετρο DCS/NIST	Π.Β.51
Π.Β.4.2 Φασματόμετρο MARI/ISIS	Π.Β.53

Παράρτημα Γ

Π.Γ.1 - Πείραμα περίθλασης ακτίνων-Χ συγχρότρου	Π.Γ.3
Π.Γ.1.1 Χαρακτηριστικά ανακλάσεων Bragg	Π.Γ.3
Π.Γ.1.2 Διαχωρισμός ανακλάσεων Bragg	Π.Γ.18
Π.Γ.1.3 Ανάλυση Rietveld	Π.Γ.29
Π.Γ.1.4 Μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’	Π.Γ.31
Π.Γ.2 - Πείραμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων - Περιθλασίμετρο BT1/NIST	Π.Γ.34
Π.Γ.2.1 Παράδειγμα ανάλυσης κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής	Π.Γ.47
Π.Γ.2.2 Παράδειγμα ανάλυσης κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής	Π.Γ.56
Π.Γ.3 - Πείραμα μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων	Π.Γ.58
Π.Γ.3.1 Φασματόμετρο MARI/ISIS	Π.Γ.58

Παράρτημα Δ

Π.Δ.1 - Σύνθεση	Π.Δ.3
Π.Δ.2 - Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση	Π.Δ.3
Π.Δ.3 - Πείραμα συγχρότρου	Π.Δ.3
Π.Δ.4 - Πείραμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων	Π.Δ.5
Π.Δ.5 - Πείραμα μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων	Π.Δ.10
Π.Δ.5.1 Φασματόμετρο MARI/ISIS	Π.Δ.10

Βιβλιογραφία Π.Δ.18

Παράρτημα Ε

Π.Ε.1 - $K_{0.125}MnO_2$ Π.Ε.3
Π.Ε.1.1 Σύθεση Π.Ε.3
Π.Ε.1.2 Μικροσκοπικές μαγνητικές ιδιότητες Π.Ε.3

Παράρτημα Στ

Π.Στ - 1 Σχολεία – Workshops Π.Στ.3
Π.Στ - 2 Πειράματα Π.Στ.3
Π.Στ - 3 Συνέδρια Π.Στ.4
Π.Στ - 4 Άρθρα Π.Στ.5
Άρθρο 1 Π.Στ.7
Άρθρο 2 Π.Στ.15
Άρθρο 3 Π.Στ.21

Βιογραφικό Σημείωμα

Όθωνας ΑΔΑΜΟΠΟΥΛΟΣ

☎: Κ. Βάρναλη 30, Αθήνα • GR-132 31
☎: +30 693 4799022, ✉: othona@iesl.forth.gr

Προσωπικά στοιχεία

Τόπος - Ημερομηνία γέννησης: Αθήνα, 08/1975 **Οικογενειακή κατάσταση:** Άγαμος
Στρατιωτικές υποχρεώσεις: Εκπληρωμένες (09/2004 - 09/2005) – Έφεδρος Λοχίας.

Σπουδές

- 04/2006-... **Πανεπιστήμιο Κρήτης** • Τμήμα Χημείας και **Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας** •
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής δομής & Λέιζερ • Ηράκλειο
Διδακτορικό δίπλωμα: *΄Μικροπορώδη οξειδία μετάλλων μετάβασης μικτού
σθένους: Σύνθεση – Δομή – Μαγνητοηλεκτρονικές Ιδιότητες΄.*
- 01/1999-06/2003 **Kungliga Tekniska Högskolan** • Τμήμα Επιστήμης & Μηχανικής Υλικών •
Στοκχόλμη / Σουηδία
*΄Teknologie Licentiat΄: ΄Μελέτη νανοδομημένων συστημάτων $Ce_{1-x}Me_xO_{2-\delta}$ για
περιβαλλοντική κατάλυση΄.*
- 09/1993-10/1998 **Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο** • Σχολή Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών
Μηχανικών • Αθήνα
Προπτυχιακή διπλωματική εργασία: *΄Μελέτη ιδιοτήτων οδοντιατρικών
πορσελανών κατάλληλες για μεταλλοκεραμική΄.*

Ξένες γλώσσες

- 2000 **Σουηδικά:** Svenska för invandrare Betyg, Stockholms Stad • Sverige
1998 **Γερμανικά:** Zertifikat Deutsch als Fremdsprache, Göthe Institut; Mittelstufe
1997 **Αγγλικά:** Certificate of Proficiency in English – Cambridge University • UK.

Επαγγελματική εμπειρία

- Χειμερινό **Δημόσιο Ι.Ε.Κ** (*΄Ινστιτούτο Επαγγελματική Κατάρτισης΄*), Περιφέρεια Αττικής –
εξάμηνο: Άγιοι Ανάργυροι, Εκπαιδευτής, Ειδικότητα: *΄Τεχνικός Διακόσμησης΄*, Σχεδιασμός
2011 – Οργάνωση μαθήματος: *΄Τεχνολογία Υλικών΄*, 3^ο εξάμηνο – Θεωρία.
- Χειμερινό **Δημόσιο Ι.Ε.Κ**, Περιφέρεια Αττικής – Αιγάλεω, Εκπαιδευτής, Ειδικότητα:
εξάμηνο: *΄Τεχνικός Αυτοκίνητων Οχημάτων, Σχεδιασμός – Οργάνωση μαθήματος: ΄Τεχνική
2011 Μηχανική – Τεχνολογία Υλικών΄*, 1^ο εξάμηνο – Θεωρία.
- Χειμερινό **Δημόσιο Ι.Ε.Κ**, Περιφέρεια Αττικής – Γαλάτσι, Εκπαιδευτής, Ειδικότητα: *΄Τεχνικός
εξάμηνο: Χειροποίητου Κοσμήματος΄*, Σχεδιασμός – Οργάνωση μαθήματος: *΄Γεωλογία΄*, 3^ο
2011 εξάμηνο – Θεωρία.
- Χειμερινό **Δημόσιο Ι.Ε.Κ**, Περιφέρεια Αττικής – Χαϊδάρη, Εκπαιδευτής, Ειδικότητα: *΄Τεχνικός
εξάμηνο: Εγκαταστάσεων Ψύξης Αερισμού & Κλιματισμού΄*, Μάθημα: *΄Τεχνολογία
2011 Μηχανολογικών Κατασκευών, 1^ο εξάμηνο – Εργαστήριο.*
- 12/2009-04/2010 **Β. Τσοκανή Α.Ε** • Μηχανικός παραγωγής βάρδιας, Ορυχείο Νοτίου Πεδίου –
Πτολεμαΐδα, Ν. Κοζάνης.
- 04/2006-... **Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας** • Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής δομής & Λέιζερ •
Ηράκλειο
Υλοποίηση Διδακτορικής Διατριβής: *΄Μικροπορώδη οξειδία μετάλλων
μετάβασης μικτού σθένους΄.*
- 04/2006-... **Πανεπιστήμιο Κρήτης** • Τμήμα Χημείας • Ηράκλειο
Επίβλεψη εργαστηρίων:
Εαρινό • *΄Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας Ι – δευτεροετών φοιτητών (ΧΗΜ-301)*

εξάμηνο: 2009	▪ Έργαστήριο Αναλυτικής Χημείας Ι – τεταρτοετών φοιτητών (ΧΗΜ-301).
12/2003-07/2004	Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθήνας • Οδοντιατρική Σχολή •
09/2005-03/2006	Εργαστήριο Βιοϋλικών • Αθήνα
	Συνεργάτης / Προετοιμασία προτάσεων για ερευνητικά προγράμματα της ΕΕ.
01/1999-11/2003	The Royal Institute of Technology • Τμήμα Επιστήμης & Μηχανικής Υλικών •
	Στοκχόλμη / Σουηδία
	Ερευνητικό πρόγραμμα: 'Νανοδομημένα συστήματα $Ce_{1-x}Me_xO_{2-\delta}$ για περιβαλλοντική κατάλυση' σε συνεργασία με το τμήμα: R&D 'Umicore Group - Germany' ('Degussa AG')
	Επίβλεψη εργαστηρίων:
Χειμ.: '99-'00-'01	▪ 'General chemistry for Materials Science students' (4H1705)
Εαρινό: 2000-2001	▪ 'Materials chemistry - Nanostructured materials' (4H5702)
Εαρινό: 2001	▪ 'Processing of ceramic materials' (4H1504).
03/1998-10/1998	Ερευνητικό Κέντρο Κεραμικών & Πυριμάχων (ΕΚΕΠΥ) • Χαλκίδα
	Προπτυχιακή διπλωματική εργασία: 'Οδοντιατρικά βιοϋλικά'.
07/1998-08/1998	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung • Βερολίνο/Γερμανία
	Πρακτική άσκηση με την I.A.E.S.T.E ('International Association for the Exchange of Students for Technical Experience'): 'Συγκολλήσεις μετάλλων' – Ερευνητικό εργαστήριο.
09/1997-10/1997	Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης – Πολεμική Αεροπορία • Αθήνα
	Πρακτική άσκηση: 'Προσδιορισμός συγκέντρωσης Pb στα καύσιμα' – Χημικό εργαστήριο.
07/1997	Egyptian Iron & Steel Company • Κάιρο/Αίγυπτος
	Πρακτική άσκηση με την I.A.E.S.T.E: 'Διέλαση μετάλλων' – Τμήμα Σιδήρου & Ατσαλιού.
07/1996	Hellenic Copper Mines Ltd • Σκουριώτισσα/Κύπρος
	Πρακτική άσκηση με την I.A.E.S.T.E: 'Solvent extraction, Electrowinning & Quality control of Cu hydrometallurgical plant' – Solvent Extraction Section.

Workshop – Σχολεία

24-25 Μαΐου 2011	'Theoretical & Practical training course about the Exacone Implant System', Istituto Studi Odontoiatrici – Leone Co., Firenze/Italy.
Νοέμβρης 2010	'Πιστοποιητικό γνώσης Πληροφορικής & χειρισμού Η/Υ', Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα (ισοδύναμο 'European Computer Driving Licence')
Σεπτέμβρης- Οκτώβρης 2009	'Adobe Certified Associate – Web Communication Dreamweaver 8 – Rich Media Communication Flash 8', Technoplus Business Computer Education Centre.
14-17 Ιανουαρίου 2008	'Third Workshop on Magnetic Structure Determination from Neutron Diffraction Data', Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire/UK.
17-24 Ιουνίου 2007	'Rietveld refinement', ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire/UK.
7-10 Ιανουαρίου 2007	'Rietveld refinement School 2007', Trevelyan College – Durham University; Durham/UK.
25 Σεπτεμβρίου- 6 Οκτωβρίου 2006	'School of neutron scattering', 'Francesco – Paolo Ricci' Association, Sardenia/Italy (bursary).

Σύλλογοι

Από: 01/2001	Πανελλήνιος Σύλλογος 'Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών Μηχανικών'
11/1999	Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας.

Λοιπά

Αξιολογητής σε διεθνή περιοδικά ('Journal of the European Ceramic Society', 'Journal of the American

Ενδιαφέροντα

H/Y (web design), ταξίδια, αθλητισμός, μουσεία, μουσική, ξένες γλώσσες.

Λίστα δημοσιεύσεων

Διπλωματικές εργασίες

- T.2) The Royal Institute of Technology • Department of Materials Science & Engineering, Technical Licentiate thesis: 'Study on nanosized $Ce_{1-x}Me_xO_{2-\delta}$ for environmental catalysis' (ISBN 91-7283-552-4), Stockholm 2003.
- T.1) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο • Τμήμα Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών Μηχανικών, Προπτυχιακή διπλωματική εργασία: 'Μελέτη ιδιοτήτων οδοντιατρικών πορσελανών κατάλληλες για μεταλλοκεραμική' (Βιβλιοθήκη ΕΜΠ SBN 20569), Αθήνα 1998.

Δημοσιεύσεις σε περιοδικά

- J.07) C. Vecchini, M. Poienar, F. Damay, O. Adamopoulos, A. Daoud-Aladine, A. Lappas, J. M. Perez-Mato, L. C. Chapon, C. Martin, 'Magnetoelastic coupling in the frustrated antiferromagnetic triangular lattice $CuMnO_2$ ', Physical Review B 82, 094404 (2010).
- J.06) C. Vecchini, O. Adamopoulos, L.C. Chapon, A. Lappas, H. Kageyama, Y. Ueda, A. Zorko, 'Structural distortions in the spin-gap regime of the quantum antiferromagnet $SrCu_2(BO_3)_2$ ', Journal of Solid State Chemistry 182(12), 3275 (2009).
- J.05) C. Stock, L.C. Chapon, O. Adamopoulos, A. Lappas, M. Giot, J.W. Taylor, M.A. Green, C. Brown, P. G. Radaelli, 'One-dimensional magnetic fluctuations in the spin-2 triangular lattice $\alpha-NaMnO_2$ ', Physical Review Letters 103, 077202.1 (2009).
- J.04) O. Adamopoulos, E. Björkman, Yu Zhang, M. Muhammed, T. Bog, L. Mussmann, E. Lox, 'A nanophase oxygen storage material: Alumina-coated metal-based ceria', Journal of the European Ceramic Society 29(4), 677 (2009).
- J.03) O. Adamopoulos, Tr. Papadopoulos, 'Nanostructured bioceramics for maxillofacial applications', Journal of Materials Science: Materials in Medicine 18(8), 1587 (2007).
- J.02) A. Tsetsekou, Tr. Papadopoulos, O. Adamopoulos, 'Microstructure effect on the properties of a commercial low-fusing dental porcelain', Journal of Materials Science: Materials in Medicine 13(4), 407 (2002).
- J.01) O. Adamopoulos, Yu Zhang, M. Croft, I. Zakharchenko, T. Tsakalakos, M. Muhammed, 'The characterisation and reactivity of nanostructured cerium-copper-oxide composites for environmental catalysis', Materials Research Society, 'Synthesis, Functional Properties and Applications of Nanostructures' Vol. 676, Y8.11.1 (2001); doi:10.1557/PROC-676-Y8.11.
- A. Zorko O. Adamopoulos, M. Komelj, D. Arçon, A. Lappas, submitted to *Phys. Rev. Lett.* (<http://arxiv.org/abs/1302.5099v1>).
- O. Adamopoulos, A. Zorko, A. Lappas, 'Strain-broadening of synchrotron X-ray powder diffraction patterns: the $\alpha-NaMnO_2$ case', in preparation.

Διπλώματα ευρεσιτεχνίας

- P.03) 'Oxygen storage material, process for its preparation and its application in a catalyst', M. Muhammed, O. Adamopoulos, T. Bog, L. Mussmann, D. Lindner, M. Votsmeier, M. Feger, E. Lox, T. Kreuzer; United States 2009/7485599, US 2007/0191220, US 2007/7202194, US 2006/0052243, US 2004/0186016.
- P.02) 'An oxygen storage material, comprising cerium oxide and at least one other oxide of a metal, process for its preparation and its application in a catalyst', M. Muhammed, O. Adamopoulos,

T. Bog, L. Mussmann, D. Lindner, M. Votsmeier, M. Feger, E. Lox, T. Kreuzer; European Patent 1464622A1.

- P.01) *'Oxygen occluding material, manufacturing method of the oxygen occluding material and catalyst for clarifying exhaust gas of internal combustion engine'*, M. Muhammed, O. Adamopoulos, T. Bog, L. Mussmann, D. Lindner, M. Votsmeier, M. Feger, E. Lox, T. Kreuzer; Japanese Patent 2004/337840.

Συμμετοχές σε συνέδρια

- C.24) *'Frustrated manganese oxide systems: The diversity of crystal structures towards novel magnetic behaviors'*, I. Bakaimi, O. Adamopoulos, C. Stock, M.A. Green, A. Lappas; 6th International Conference of the Hellenic Crystallographic Association, Athens/Greece, 28-29 September (oral presentation).
- C.23) *'Frustration and Inhomogeneous Magnetism in the Spin-2 Anisotropic Triangular Lattice System α -NaMnO₂'*, O. Adamopoulos, A. Lappas, A. Zorko, D. Arcon, C. Stock, M. Green; 6th Joint European Magnetic Symposia' Parma/Italy, 9-14 September 2012 (poster presentation; grant: 600 €).
- C.22) *'Magnetic Order and Confined Excitations in the Spin-2 Triangular Lattice α -NaMnO₂'*, M. Giot, C. Stock, L.C. Chapon, J. Androulakis, O. Adamopoulos, J. Taylor, P.G. Radaelli, C.M. Brown, M.A. Green, A. Lappas; '5th European Conference on Neutron Scattering' Prague/Czech Republic, 17-22 July 2011 (oral presentation).
- C.21) *'Order against frustration in the spin-2 anisotropic triangular lattice system α -NaMnO₂'*, I. Bakaimi, M. Giot, C. Stock, L.C. Chapon, O. Adamopoulos, J. Taylor, P.G. Radaelli, C.M. Brown, M.A. Green, A. Lappas; 'American conference on neutron scattering' Washington DC/USA, June 24-28 2012 (poster presentation).
- C.20) *'Frustration and induced magnetodielectric coupling in NaMnO₂ polymorphs'*, I. Bakaimi, O. Adamopoulos, M.A. Green, C. Stock, A. Lappas; 'XXVI Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science' Ioannina/Greece, 26-29 September 2010 (oral presentation; award).
- C.19) *'Magnetoelastic coupling in the frustrated antiferromagnetic triangular lattice CuMnO₂'*, C. Vecchini, M. Poienar, F. Damay, O. Adamopoulos, L. C. Chapon, A. Lappas, C. Martin; 'Orbital Workshop 2009' Berlin/Germany, 7-8 October 2009 (poster presentation).
- C.18) *'Order against frustration in a spin-2 triangular lattice system α -NaMnO₂'*, A. Lappas, C. Stock, O. Adamopoulos, L.C. Chapon, M. Giot, J.W. Taylor, M.A. Green, C.M. Brown, P.G. Radaelli; 'XXV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science' Thessaloniki/Greece, 20-23 September 2009 (poster presentation).
- C.17) *'Order against frustration in the spin-2 triangular lattice system, NaMnO₂'*, A. Lappas, C. Stock, L.C. Chapon, O. Adamopoulos, M. Giot, J.W. Taylor, M.A. Green, C.M. Brown, P.G. Radaelli; 'Theoretical and Experimental Magnetism Meeting' Oxfordshire/UK, 2-3 July, 2009 (poster presentation).
- C.16) *'Synchrotron study of the NaMnO₂ triangular lattice system at high temperature'*, O. Adamopoulos, A. Lappas; 'XXIV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science' Heraklion, Crete/Greece, 21-24 September 2008 (poster presentation).
- C.15) *'Order against frustration in a manganese delafossite triangular lattice system'*, A. Lappas, M. Giot, O. Adamopoulos, L.C. Chapon, J. Androulakis, M.A. Green, P.G. Radaelli; 'Gordon Research Conference - Solid State Chemistry' New London-New Hampshire/USA, July 27 - August 1, 2008 (poster presentation).
- C.14) *'Structural distortions in the spin-gap regime of the quantum antiferromagnet SrCu₂(BO₃)₂'*, C. Vecchini, L. Chapon, H. Kageyama, O. Adamopoulos, A. Lappas; '2008 American Physical Society March Meeting' New Orleans-Louisiana/USA, 10-14 March 2008 (poster presentation).
- C.13) *'Lattice distortions in the low-temperature phase of the frustrated, two-dimensional, spin gap*

system $SrCu_2(BO_3)_2$ ', O. Adamopoulos, A. Lappas, J. Androulakis, H. Kageyama, R. Ibberson; 'Hellenic Crystallographic Association - 3rd Conference' Patra/Greece, 22-24 September 2006 (oral presentation; prize 250 €).

- C.12) '*Nanostructured bioceramics for maxillofacial applications*', O. Adamopoulos; '1st Council of the Hellenic Society for Biomaterials' Athens/Greece, 12 December 2005 (oral presentation -in Greek).
- C.11) '*Characterisation and reactivity of nanosized Al_2O_3 -coated $Ce_xMe_{1-x}O_{2-\delta}$ for environmental catalysis*', O. Adamopoulos, E. Björkman, Yu Zhang, M. Muhammed, A. Wolf, T. Bog, L. Musmann, E. Lox; 'XXXVI. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker' Weimer/Germany, 19-21 March 2003 (poster presentation).
- C.10) '*Comparative study of the mechanical and thermal properties of four dental porcelains*' A. Tsetsekou, T. Papadopoulos, O. Adamopoulos; '3rd Panhellenic Conference of the Hellenic Ceramic Society' Athens/Greece, 12-13 December 2002 (oral presentation -in Greek).
- C.09) '*Development of an optimized titanium dental porcelain*', A. Tsetsekou, T. Papadopoulos; '1st Annual Meeting-1st Pan European Federation of International Association for Dental Research, Scientific Meeting: European Festival of Oral Science' Cardiff-Wales/UK, 25-28 September 2002 (poster presentation).
- C.08) '*Characterisation and reactivity of nanostructured ceria doped with zirconium and manganese*', O. Adamopoulos, E. Björkman, Yu Zhang, M. Muhammed; '6th International Conference on Nanostructured Materials' Orlando-Florida/United States of America, 16-21 June 2002 (poster presentation).
- C.07) '*The role of copper in nanostructured ceria*', O. Adamopoulos, E. Björkman, Yu Zhang, M. Muhammed, M. Croft, I. Zakharchenko, T. Tsakalagos; '6th International Conference on Nanostructured Materials' Orlando-Florida/United States of America, 16-21 June 2002 (poster presentation).
- C.06) '*A comparative study of the mechanical and thermal properties of four commercial feldspathic dental porcelains according to their microstructure*', A. Tsetsekou, T. Papadopoulos; '37th Annual Meeting-36th International Association for Dental Research/Continental European Division' Rome/Italy, 5-8 September 2001 (poster presentation).
- C.05) '*Synthesis of nanostructured $Ce_xMe_{1-x}O_{2-\delta}$ for environmental catalysis*', O. Adamopoulos, Yu Zhang, M. Muhammed; 'Graduate Students Conference 2001' - Department of Materials Science & Engineering, The Royal Institute of Technology, Djurönäset/Sweden, 8-9 May 2001 (oral presentation).
- C.04) '*The characterisation and reactivity of nanostructured Ce-Cu-O composites for environmental catalysis*', O. Adamopoulos, Yu Zhang, M. Croft, I. Zakharchenko, T. Tsakalagos, M. Muhammed; 'Materials Research Society Conference' San Francisco-California/United States of America, 16-20 April 2001 (poster presentation).
- C.03) '*Experimental development of an ultra low fusing dental porcelain*', A. Tsetsekou, O. Adamopoulos, T. Papadopoulos; '5th Congress of the Balkan Stomatological Society, BASS 2000' Thessaloniki/Greece, April 13-16 2000 (oral presentation).
- C.02) '*A comparison study of four dental porcelains for metal-ceramic dental applications and correlation with their structure*', O. Adamopoulos, A. Tsetsekou, T. Papadopoulos; '5th Panhellenic Dental Conference' Heraklio-Crete/Greece, 27-30 October 1999 (oral presentation -in Greek).
- C.01) '*The effect of thermal processing on the properties of low-fusing dental porcelains*', O. Adamopoulos, A. Tsetsekou, C.J. Stournaras, T. Papadopoulos; '6th Conference and exhibition of the European ceramic society' Brighton Conference Centre, Brighton/UK, 20-24 June 1999 (oral presentation).

ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΗ ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ ΜΙΚΤΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ:

ΣΥΝΘΕΣΗ – ΔΟΜΗ – ΜΑΓΝΗΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Όθωνας ΑΔΑΜΟΠΟΥΛΟΣ

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών & Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας και
Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής & Λέιζερ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διατριβή εστιάζεται σε ‘όχλημένα’ συστήματα μικροπορωδών οξειδίων μετάβασης μικτού σθένους. Δηλαδή σε συστήματα, όπου η συμμετρία τους οδηγεί στην ανάπτυξη ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων, που δεν επιτρέπουν την ελαχιστοποίηση της ενέργειας κατά ένα και μόνο τρόπο. Το κύριο μέταλλο μετάβασης μικτού σθένους είναι το *Mn*, εκμεταλλευόμενοι τη δυνατότητά του να διαθέτει ποικιλία βαθμών οξειδωσης και να συνθέτει ενώσεις με πολλαπλό αριθμό συναρμογής. Η δομή των οξειδίων του απαρτίζεται από οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$ με κοινές ακμές ή κορυφές, σχηματίζοντας πρωτότυπες αρχιτεκτονικές πορώδους. Η μικροπορώδης και η φυλλόμορφη δομή τους επιτείνουν περαιτέρω την ‘όχληση’ λόγω γεωμετρίας, ενώ το πλέγμα τους αποκτάει εντονότερο ενδιαφέρον, όταν σε αυτό παρεντίθενται αλκαλικά κατιόντα. Τα υλικά τούτα εντάσσονται στη γενικότερη κατηγορία των ‘ντελαφοσιτών’, $A^+M^{3+}O_2$.

Ο μητρικός ντελαφοσίτης είναι το α - $NaMnO_2$, το πλέγμα του οποίου αποτελείται από επίπεδα MnO_2 με παρένθετα κατιόντα Na^+ . Μελετάται περαιτέρω, όσον αφορά τη σταθερότητα της κρυσταλλικής δομής και τις μαγνητικές ιδιότητες μη στοιχειομετρικών ενώσεων του, το μετασχηματισμό φάσης του ίδιου, τις αλλαγές της κρυσταλλικής δομής σε σύγχροτρο και τις μικροσκοπικές μαγνητικές διεγέρσεις σε φασματομέτρο νετρονίων. Οι υποστοιχειομετρικές ενώσεις είναι διφασικές, το ίδιο παρουσιάζει χάσμα σπιν για $T \leq T_N = 45$ K, οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις εκδηλώνονται κυρίως στον άξονα *b*, ενώ και οι μαγνητικές διεγέρσεις αναπτύσσονται στον ίδιο άξονα, μονοδιάστατα. Κατόπιν, μελετάται το ισοδομικό $CuMnO_2$, στη δομή του οποίου τα παρένθετα κατιόντα έχουν αντικατασταθεί από Cu^+ . Έχει συντεθεί με καινούργια μέθοδο και χαρακτηρίζεται για τη θερμική σταθερότητα και τις μαγνητικές ιδιότητές του. Ακόμα, αναλύεται η κρυσταλλική και μαγνητική δομή του σε σύγχροτρο και περιθλασίμετρο νετρονίων, αντιστοίχως. Εμφανίζει μετασχηματισμό φάσης από το μονοκλινές στο τρικλινές σύστημα στην $T_N = 68$ K με έντονες δομικές αλλαγές, ενώ παρατηρείται και χάσμα σπιν για $T \leq T_N$. Τελικά, συγκρίνονται οι δυο ντελαφοσίτες, ενώ συμπληρωματικά έχουν καταβληθεί προσπάθειες σύνθεσης και μελέτης του πολυμόρφου β - $NaMnO_2$, του ομολόγου $NaVO_2$ και του αναλόγου $K_{0.125}MnO_2$. Σκοπός είναι η επίσης σύγκριση των δομών και η κατανόηση των μηχανισμών συσχέτισης τους με τις επαγόμενες φυσικοχημικές ιδιότητες.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

Οξειδία μετάλλων, κρυσταλλική / μαγνητική δομή, περίθλαση ακτίνων-Χ / σκέδαση νετρονίων, μέταλλα μετάβασης, ‘όχληση’, μικροπορώδης / φυλλόμορφη δομή, μαγνητοηλεκτρονικές ιδιότητες.

**MIXED VALENCE MICROPOROUS TRANSITION METAL OXIDES:
SYNTHESIS – STRUCTURE – MAGNETOELECTRONIC PROPERTIES**

Othon ADAMOPOULOS

*University of Crete, School of Sciences & Engineering, Chemistry Department and
Foundation for Research & Technology (FORTH), Institute of Electronic Structure & Laser (IESL)*

ABSTRACT

The thesis focuses on frustrated systems of mixed-valence transitional metal oxides. That is to say, on systems, the symmetry of which leads to the development of competing interactions that can hardly minimize their energy simultaneously. The main mixed-valence transition metal is *Mn*. We exploit the capability of multi-valence state and synthesise compounds with multi coordination numbers. In its oxides the structure is composed of $Mn^{3+}O_6$ octahedral units with common edges or vertices, forming prototype porous complexes. Their microporous and layered structure further intensifies the geometric frustration, while their spin-lattice interactions become more intriguing, when alkali metal cations get intercalated in it. The derived compounds belong to the generic group of *delafossites*, $A^+M^{3+}O_2$.

The parent delafossite is α - $NaMnO_2$, the lattice of which consists of MnO_2 layers with intercalated Na^+ cations. It is further studied, regarding the crystal structure stability and the magnetic properties of its non-stoichiometric compounds, the phase transition, its structural changes employing synchrotron radiation and microscopic magnetic excitations by inelastic neutrons scattering. The sub-stoichiometric compounds are two-phase, while α - $NaMnO_2$ exhibits a spin-gap at $T \leq T_N = 45$ K, the magnetic interactions are mainly developed along *b*-axis and the spin-fluctuations are one-dimensional, along the same axis. Additionally, the isostructural $CuMnO_2$ is studied, in the structure of which the intercalant cations have been replaced by Cu^+ . It has been synthesized under a new synthesis protocol and characterised, with respect to its thermal stability and magnetic properties. Moreover, its crystal and magnetic structure have been analysed by synchrotron and neutron powder diffraction, respectively. It demonstrates a phase transition from monoclinic to triclinic at $T_N = 68$ K with large structural changes, while it also has a spin-gap at $T \leq T_N$. Eventually, the two delafossites are compared. Furthermore, there have been attempts to synthesise and study the complementary compounds: the β - $NaMnO_2$ polymorph, the $NaVO_2$ homologues system and the $K_{0.125}MnO_2$ analogue. The goal is the comparison of their structures and the comprehension of the correlation between the magnetostructural mechanisms and their physicochemical properties.

KEYWORDS

Metal oxides, crystal / magnetic structure, X-ray diffraction / neutron scattering, transition metals, frustration, microporous / layered structure, magnetoelectronic properties.

Συμβολισμοί – Συντομογραφίες

Λατινικοί χαρακτήρες

$A(\vartheta_B)$	ο παράγοντας, που λαμβάνει υπόψη τις γωνίες, στις οποίες εμφανίζονται οι πυρηνικές και οι μαγνητικές ανακλάσεις <i>Bragg</i>
A_{hkl}	ο συντελεστής απορρόφησης
B_n	ο θερμικός συντελεστής, που σχετίζεται με το μέσο τετράγωνο του πλάτους, $\overline{u_j^2}$, της θερμικής δόνηση n ατόμου-ιόντος
c	η ταχύτητα του φωτός
C	η σταθερά <i>Curie</i>
d_{hkl}	η απόσταση δύο διαδοχικών επιπέδων, τα οποία χαρακτηρίζονται από τους δείκτες <i>Miller</i> (hkl)
d_s	το πάχος του δείγματος
D	η σταθερά της αλληλεπίδρασης μεταξύ δυο σπιν
$e^{-2W(G)}$	ο συντελεστής Debye-Waller
\hat{e}_i, \hat{e}_j	οι δυο άξονες, κατά μήκος των οποίων αναπτύσσονται οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις τύπου Ising
E_p	η κινητική ενέργεια του φορτισμένου σωματιδίου
f	ο δείκτης ‘όχλησης’
$f(\lambda_i)$	η συνάρτηση που περιγράφει το προφίλ των ανακλάσεων
$f(\tau)$	ο παράγοντας ‘ <i>form factor</i> ’, που καθορίζει το πλάτος της μαγνητικής σκέδασης σε μια συγκεκριμένη γωνία <i>Bragg</i>
f_n	ο ατομικός παράγοντας σκέδασης
F_K	ο παράγοντας δόμησης για την ανάκλαση K
$F(Q)$	ο παράγοντας μαγνήτισης
g	ο παράγοντας <i>Landé</i>
h, k, l	οι δείκτες <i>Miller</i>
h	η σταθερά του Planck
H	το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο
H_k	το εύρος της ανάκλασης στο μισό του μέγιστου <i>FWHM</i>
\hbar	η σταθερά του Dirac
i, j	οι πλησιέστερες γειτονικές θέσεις των μαγνητικών ιόντων
j_k	ο αριθμός των ισοδύναμων hkl ανακλάσεων
J	η σταθερά της αλληλεπίδρασης των μαγνητικών ροπών
k	το διάνυσμα διάδοσης
k_B	η σταθερά του Boltzman
K	ο αριθμητικός παράγοντας (<i>‘shape factor’</i>)
L	η γεωμετρική διόρθωση <i>Lorentz</i>
L_K	περιέχει τον παράγοντα πόλωσης, τον παράγοντα <i>Lorentz</i> και την πολλαπλότητα για μία ανάκλαση <i>Bragg</i>
$L(x), G(x)$	η Γκαουσιανή και η Λορεντζιανή συνάρτηση
$L'(x), G'(x)$	η κανονικοποιημένη μορφή της Γκαουσιανής και της Λορεντζιανής συνάρτησης
m	η μάζα

m_{hkl}	ο αριθμός των ισοδύναμων ανακλάσεων με δείκτες h, k, l
m_n	η μάζα του νετρονίου
M	η μαγνήτιση ανά μονάδα όγκου
\hat{M}	το μοναδιαίο διάνυσμα στη διεύθυνση των σπιν
N_A	ο αριθμός του <i>Avogadro</i>
ρ	η διόρθωση λόγω πόλωσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας
ρ_j	το πλάτος της σύμφωνης μαγνητικής σκέδαση για κάθε ένα από τα N άτομα, που βρίσκεται σε θέση x_j, y_j, z_j στη μοναδιαία κυψελίδα
P_K	η συνάρτηση της προτιμητέας κατεύθυνσης
$\langle q^2 \rangle$	η μέση τιμή του q^2 για όλες της ισοδύναμες $m_{M_{hkl}}$ μαγνητικές ανακλάσεις, που επιτρέπονται από τη συμμετρία της μαγνητικής μοναδιαίας κυψελίδα
r_{ij}	η απόσταση μεταξύ των πλησιέστερων γειτονικών σπιν σε θέσεις i και j
\vec{R}, \vec{R}_n	τα αντίστοιχα διανύσματα θέσης
R_B	ο παράγοντας ‘ <i>Bragg</i> ’
R_{exp}	ο παράγοντας ‘ <i>Expected-Reliability</i> ’
R_p	ο παράγοντας ‘ <i>Profile</i> ’
R_s	η ακτίνα του δακτυλίου του συγχρότρου
R_{wp}	ο παράγοντας ‘ <i>Weighted profile</i> ’
s	ο παράγοντας κλίμακας (‘ <i>Scale factor</i> ’)
S	το σπιν των μαγνητικών ιόντων
S_{hkl}	μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας ‘ <i>Stephens</i> ’
$S(Q, E)$	η συνάρτηση σκέδασης σκόνης
$s(\vec{r})$	η κανονικοποιημένη πυκνότητα των σπιν στη μοναδιαία κυψελίδα
T^*	η κρίσιμη θερμοκρασία (T_N ή T_C)
t_{hkl}	ο χρόνος που απαιτείται ώστε τα νετρόνια να φτάσουν στον ανιχνευτή
$\tilde{\nu}$	ο κυματαριθμός (‘ <i>wavenumber</i> ’)
x_n, y_n, z_n	οι κλασματικές συντεταγμένες του n ατόμου-ιόντος
y_i	η παρατηρούμενη ένταση σε κάθε βήμα i
y_{bi}	η συνάρτηση που περιγράφει το υπόβαθρο σε κάθε βήμα i
y_{ci}	η υπολογιζόμενη με βάση το μοντέλο ένταση.

Ελληνικά σύμβολα

$\beta_\tau, \beta_\epsilon$	οι επιπρόσθετες διαπλάτυνσεις μιας ανάκλασης (σε ακτίνια), που προκαλούνται από την παραμόρφωση του δείγματος
γ, σ	τα εύρη της <i>Γκαουσιανής</i> και <i>Λορεντζιανής</i> συνάρτησης, αντίστοιχα
γ	η μαγνητική ροπή των νετρονίων, που εκφράζεται σε πυρηνικές μαγνητόνες
ϵ	η παραμένουσα παραμόρφωση (‘ <i>residual strain</i> ’)
η	ο παράγοντας μίξης, ο οποίος βελτιστοποιείται κατά τη μέθοδο <i>Rietveld</i>
ϑ	η γωνία πρόσπτωσης
ϑ_{CW}	η θερμοκρασία Curie-Weiss
ϑ_M	οι μαγνητικές ανακλάσεις <i>Bragg</i>
ϑ_N	οι πυρηνικές ανακλάσεις <i>Bragg</i>

λ	το μήκος κύματος
μ_B	η μαγνητόνη του Bohr
σ	η ένταση της σκέδασης (<i>‘strength of the scattering’</i>), η οποία εναλλακτικά ονομάζεται και <i>‘διατομή’</i> (<i>‘cross-section’</i>) του ατόμου
$\sigma(y_i)$	η τυπική απόκλιση της παρατηρούμενης έντασης
$\sigma(y_{bi})$	η τυπική απόκλιση του υποβάθρου
\hat{t}	ένα μοναδιαίο διάνυσμα κάθετο στο επίπεδο hkl , το οποίο ονομάζεται <i>‘διάνυσμα σκέδασης’</i>
φ	η συνάρτηση που περιγράφει το προφίλ των ανακλάσεων
Φ	η μαγνητική ροή που διέρχεται από το πηνίο
χ	ο παράγοντας αξιοπιστίας (<i>‘Goodness of Fit’</i>)
ω	η γωνιακή συχνότητα (<i>‘angular frequency’</i>).

Ακρωνύμια

2D	two Dimensional
3D	three Dimensional
AM	AntiferroMagnetic
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
dc	Direct Current
DCS	Disk Chopper Spectrometer
EDS, EDX	Electron Dispersive X-ray Spectroscopy
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESR	Electron Spin Resonance
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
FM	FerroMagnetic
FWHM	Full Width at Half Maximum
GEM	General Materials Diffractometre
HRPD	High Resolution Powder Diffractometre
ICP	Inductively Coupled Plasma
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
I_h	Ice Hexagonal
JCPDS-ICDD	Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data
LIB	Li-Ion Battery
MPMS	<i>Magnetic Property Measurement System</i>
nn	Nearest Neighbour
nnn	Next Nearest Neighbour
RPA	Random Phase Approximation
SEM	Scanning Electron Microscopy
SMA	Single – Mode Approximation
sol-gel	solution gelation
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
TGA	ThermoGravimetric Analysis
tof	time-of-light.

Κεφάλαιο 1:

Εισαγωγή

1.1. ‘Όχληση’

Το παρόν Κεφάλαιο είναι εισαγωγικό και πραγματεύεται βασικές έννοιες. Το φαινόμενο ‘*Frustration*’ (‘Όχληση’*), που εμφανίζεται είτε σε διδιάστατα είτε σε τριδιάστατα συστήματα, με συγκεκριμένα παραδείγματα για το κάθε ένα ξεχωριστά. Ακολούθως γίνεται αναφορά στα ‘Πορώδη στερεά’ μια και σε αυτά εκδηλώνεται –κατά κύριο λόγο– το φαινόμενο της ‘όχλησης’, αλλά και το ‘Πολύμορφο MnO_2 ’, όπου εκμεταλλευόμαστε την πολλαπλότητα του αριθμού οξείδωσης του Mn^{x+} για το σχηματισμό διαφόρων τοπολογιών πλέγματος. Κατόπιν εστιάζουμε περεταίρω σε μια ιδιαίτερη κατηγορία τέτοιων πορωδών υλικών με φυλλόμορφο σκελετό, τους ‘Ντελαφροσίτες’. Το παρόν Κεφάλαιο ολοκληρώνεται με την ανάλυση του ‘Σκοπού’ της παρούσας διατριβής, όπως και τη ‘Διάρθρωσή’ της. Αναπόσπαστο και συμπληρωματικό τμήμα του εισαγωγικού Κεφαλαίου αποτελεί το ‘Παράρτημα Α’, που παρατίθεται στο τέλος της διατριβής.

‘Όχληση’ είναι το φαινόμενο που παρατηρείται σε ένα σύστημα, όταν αυτό δεν δύναται να βρεθεί στη μοναδική θεμελιώδη του κατάσταση [1]. Παρατηρείται στα συστήματα εκείνα, όπου η συμμετρία τους οδηγεί στην ανάπτυξη ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων –φυσικών ή χημικών–, που δεν επιτρέπουν την ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος κατά ένα και μόνο τρόπο [2]. Ως εκ τούτου, ένα τέτοιο σύστημα έχει πεπερασμένη εντροπία σε θερμοκρασία $T=0$ K και η θεμελιώδης του κατάσταση είναι εκφυλισμένη. Γενικά, το φαινόμενο της ‘όχλησης’ εμφανίζεται σε διάφορα φυσικά, χημικά ή βιολογικά συστήματα και παρατηρείται σε:

* Στα Ελληνικά θα μπορούσε να αποδοθεί σαν ‘όχληση’ ή ‘δυσανεξία’.

- ‘στερεά αταξίας’^{*}, εξαιτίας των ‘αταξιών’ (‘disorders’) ή ‘ατελειών’ (‘defects’), που παρατηρούνται τοπικά στην κρυσταλλική τους δομή, οπότε στην περίπτωση αυτή ονομάζεται: ‘Όχληση λόγω κρυσταλλικής αταξίας’
- ‘στερεά τάξης’[†], εξαιτίας των ιδιαίτερων γεωμετρικών χαρακτηριστικών τους, οπότε στην περίπτωση αυτή ονομάζεται: ‘Γεωμετρική όχληση’ (‘Geometrical frustration’[‡]) [1, 2, 3].

1.1.1. Διδιάστατα συστήματα ‘γεωμετρικής όχλησης’

Το φαινόμενο της ‘όχλησης’ είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην περίπτωση του μαγνητισμού, όπου προέρχεται βασικά από τη χωροδιάταξη των σπιν. Τα συστήματα τούτα είναι γνωστά στη βιβλιογραφία ως ‘μαγνήτες με γεωμετρική όχληση’ (‘geometrical frustrated magnets’) [4, 5, 6, 7, 8]. Ο όρος χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από το *G. Toulouse* το 1977, προκειμένου να περιγράψει τα συγκεκριμένα συστήματα [9, 10] και αμέσως μετά, το ίδιο έτος, από το *J. Villain* [11, 12]. Στο Σχήμα 1.1 συγκρίνονται παραδείγματα τέτοιων διδιάστατων μαγνητικών συστημάτων, με αλληλεπιδράσεις τύπου Ising. Δηλαδή τα σπιν χωροδιατάσσονται σε μια διεύθυνση, με δυο μόνο δυνατούς προσανατολισμούς[§]. Ορισμένα εξ’ αυτών παρουσιάζουν το φαινόμενο της ‘όχλησης’. Συγκεκριμένα, στα Σχήμα 1.1(α) αναπτύσσονται αντισιδηρομαγνητικές^{**} αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων που βρίσκονται στις γωνίες του τετράγωνου, ενώ στο Σχήμα 1.1(β) σιδηρομαγνητικές^{††} μεταξύ των ατόμων που καταλαμβάνουν τις γωνίες του τριγώνου. Σε κανένα από αυτά τα συστήματα δεν εμφανίζεται το φαινόμενο της ‘όχλησης’.

Αντιθέτως, στο Σχήμα 1.1(γ), όπου αναπτύσσονται αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, παρατηρείται αταξία στον κρύσταλλο, καθώς αναπτύσσεται τοπικά και σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση. Στην περίπτωση αυτή ερίζεται το φαινόμενο της ‘όχλησης λόγω αταξίας’. Επίσης, στο Σχήμα 1.1(δ) παρουσιάζεται ένα μαγνητικό σύστημα τριγωνικής γεωμετρίας, όπου αναπτύσσονται μόνον αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης αυτού ελαχιστοποιείται μόλις τα δύο πρώτα σπιν ευθυγραμμιστούν αντιπαράλληλα, ενώ το τρίτο δεν μπορεί να προσανατολιστεί σε μια συγκεκριμένη και σταθερή θέση^{‡‡}, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί ταυτόχρονα η αλληλεπίδρασή του με τα λοιπά δύο. Μάλιστα, στη θεμελιώδη του κατάσταση υπάρχουν έξι πιθανοί, διαφορετικοί προσανατολισμοί χωροδιάταξης των σπιν. Στην περίπτωση τούτη εμφανίζεται το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’ [2, 13, 14].

Γενικά, η Χαμιλτονιανή εξίσωση, που περιγράφει τα συστήματα αυτά με μαγνητικές αλληλεπιδράσεις τύπου *Heisenberg*, έχει τη μορφή της εξίσωσης (1.1):

$$H = - \sum_{ij} J S_i \cdot S_j \quad (1.1)$$

Αυτή περιγράφει την ενέργεια αλληλεπίδρασης^{§§} των σπιν, όπου:

^{*} ‘disorder solids’ – Αλλιώς θα μπορούσαν να ονομαστούν: ‘μη περιοδικά στερεά’.

[†] ‘order solids’ – Αλλιώς θα μπορούσαν να ονομαστούν: ‘περιοδικά στερεά’.

[‡] Στα Ελληνικά θα μπορούσε να αποδοθεί σαν ‘Γεωμετρική όχληση ή δυσανεξία’.

[§] είτε προς τα ‘επάνω’, είτε προς τα ‘κάτω’

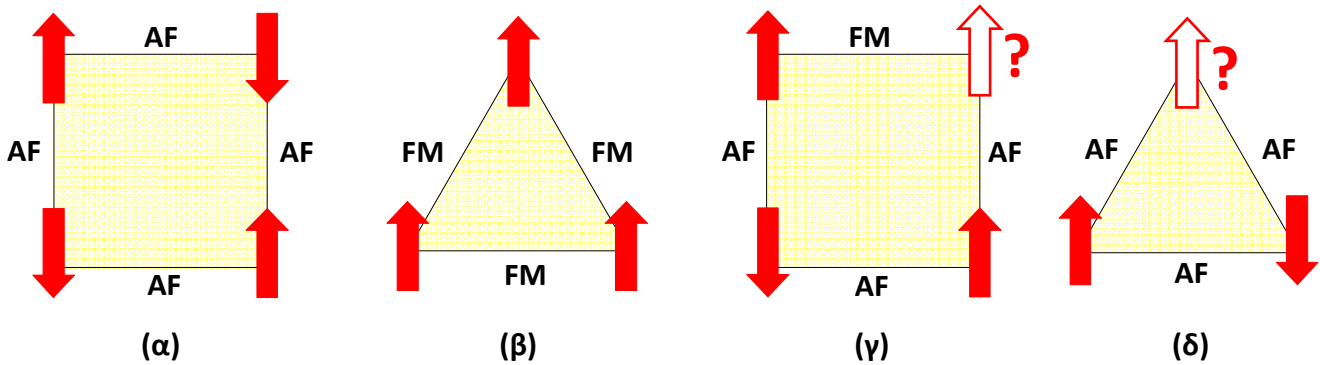
^{**} antiferromagnetic (AM)

^{††} ferromagnetic (FM)

^{‡‡} ‘wiggling’

^{§§} ‘exchange energy’

- i, j : οι πλησιέστερες γειτονικές θέσεις των μαγνητικών ιόντων
- J : μια σταθερά* –χαρακτηριστική για το εκάστοτε υπό μελέτη σύστημα– που εκφράζει την αλληλεπίδραση† μεταξύ των μαγνητικών ροπών αυτών. Το πρόσημο της σταθεράς τούτης υποδηλώνει τι είδους αλληλεπιδράσεις αναπτύσσονται. Αν είναι αρνητικό (-), οι αλληλεπιδράσεις είναι αντισιδηρομαγνητικού χαρακτήρα, ενώ σε αντίθετη περίπτωση, είναι σιδηρομαγνητικού [15, 16]
- S : το σπιν των μαγνητικών αυτών ιόντων.



Σχήμα 1.1. Τυπικά παραδείγματα διδιάστατων μαγνητικών συστημάτων, ορισμένα εκ των οποίων παρουσιάζουν το φαινόμενο της ‘όχλησης’.

Είναι δύσκολο να αναφερθεί μια συγκεκριμένη πειραματική τεχνική για τον άμεσο προσδιορισμό του φαινομένου της ‘όχλησης’ σε ένα υλικό, για αυτό συνήθως απαιτείται ένας συνδυασμός μεθόδων. Ωστόσο, ένας απλός και έμμεσος τρόπος ποσοτικοποίησης του βαθμού ‘όχλησης’, που αναπτύσσεται σε ένα μαγνητικό σύστημα, είναι ο προσδιορισμός του δείκτη της, f , (*‘frustration index’*). Τούτος υπολογίζεται, μετά από μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, από την εξίσωση (1.2) [17]:

$$f = \frac{|\theta_{CW}|}{T^*} \quad (1.2)$$

όπου:

- θ_{CW} : η θερμοκρασία Curie-Weiss
- T^* : η κρίσιμη θερμοκρασία (T_N ή T_C).

Γενικά, ένα σύστημα θεωρείται πως παρουσιάζει το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’, όταν ο δείκτης του, f , λαμβάνει τιμές, σύμφωνα με την εξίσωση (1.3):

$$f > 1 \quad (1.3)$$

Όσο εντονότερο είναι το φαινόμενο της ‘όχλησης’ σε ένα σύστημα, τόσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία του T^* συγκριτικά με τη θερμοκρασία θ_{CW} και κατά συνέπεια, τόσο μεγαλύτερος ο παραπάνω δείκτης, f .

* ‘exchange constant’ ή ‘exchange integral’

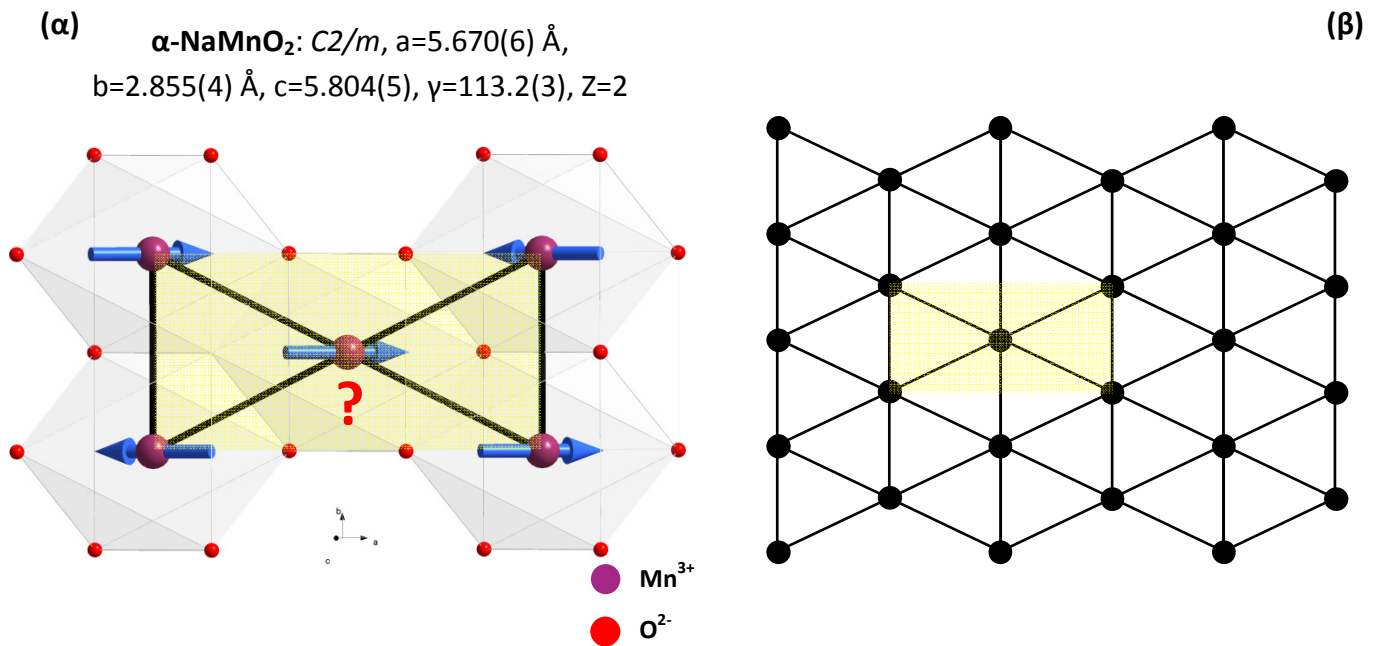
† ‘exchange interaction strength’

Επίσης, όταν ο συγκεκριμένος δείκτης λαμβάνει τιμές σύμφωνα με την εξίσωση (1.4), θεωρείται πως το σύστημα παρουσιάζει έντονα το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’*,

$$f > 10 \quad (1.4)$$

Στο Σχήμα 1.2 και το Σχήμα 1.3 παρουσιάζονται διδιάστατα παραδείγματα των κρυσταλλικών δομών συγκεκριμένων χημικών ενώσεων στην πράξη, που εμφανίζουν το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’.

- Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 1.2(α) παρουσιάζονται τα νοητά ισοσκελή τρίγωνα –με μαύρη γραμμή–, που σχηματίζουν τα πλησιεστέρα γειτονικά μαγνητικά κατιόντα Mn^{3+} από την κρυσταλλική δομή του φυλλόμορφου οξειδίου $S=2$ α - $NaMnO_2$ στο επίπεδο ab [18]. Μεταξύ αυτών αναπτύσσονται αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, γεγονός που ερίζει το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’ στο κρυσταλλικό πλέγμα –κατά αναλογία ως προς το Σχήμα 1.1(δ). Το πλήρες διδιάστατο πλέγμα της προβολής των μαγνητικών κατιόντων Mn^{3+} στο επίπεδο ab παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2(β). Παρόμοια είναι και η διάταξη των μαγνητικών κατιόντων Mn^{3+} στην κρυσταλλική δομή του ισοδομικού του[†], φυλλόμορφου $S=2$ $CuMnO_2$, στο επίπεδο ab [19].



Σχήμα 1.2. Το παράδειγμα του χαμηλοδιάστατου μαγνητικού συστήματος του α - $NaMnO_2$, το οποίο κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$. (α) Παρουσιάζεται η προβολή της κρυσταλλικής δομής του στο επίπεδο ab και (β) το εκτεταμένο διδιάστατο πλέγμα ισοσκελών τριγώνων, κατά επέκταση της προβολής στο ίδιο επίπεδο.

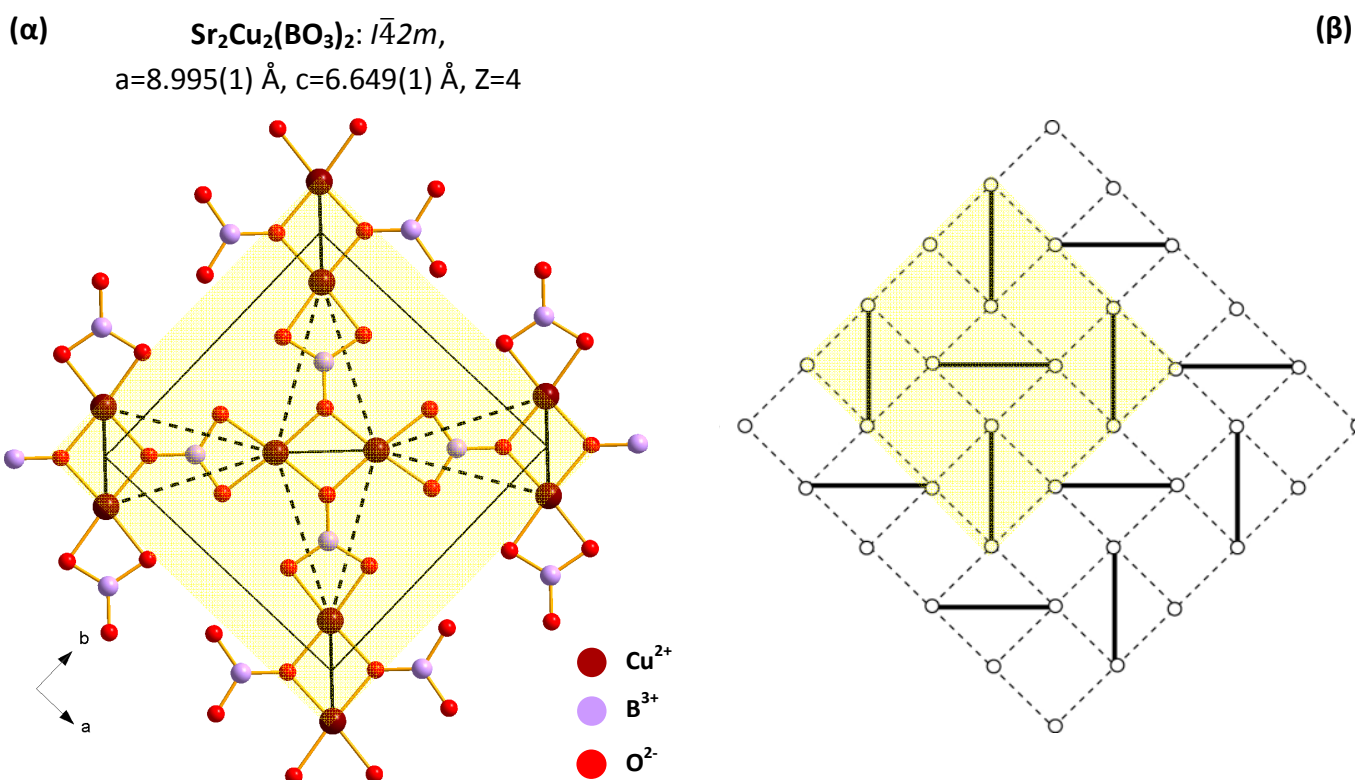
- Στο Σχήμα 1.3(α) παρουσιάζεται η προβολή της κρυσταλλικής δομής του χαμηλοδιάστατου αντισιδηρομαγνητικού συστήματος $Sr_2Cu_2(BO_3)_2$ στο επίπεδο ab [7, 20, 21]. Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, μεταξύ δύο πλησιέστερων γειτονικών[‡] ατόμων Cu^{2+} και μεταξύ αυτών με τα

* ‘strongly geometrically frustrated’

[†] Τα μικροπορώδη φυλλόμορφα οξείδια $S=2$ α - $NaMnO_2$ και $CuMnO_2$ αποτελούν άλλωστε και το κύριο αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής και αναλύονται λεπτομερώς παρακάτω, στο ‘Κεφάλαιο 3’ και το ‘Κεφάλαιο 4’ –αντιστοίχως.

[‡] nearest neighbour (nn)

αμέσως επόμενα γειτονικά*, παρουσιάζονται με μαύρη συνεχή και διακεκομμένη γραμμή – αντιστοίχως [22, 23]. Η ανισοτροπία τούτη ερίζει το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’ στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Το πλήρες διδιάστατο, περισσότερο ισοτροπικό πλέγμα της προβολής των μαγνητικών κατιόντων $S=1/2$ Cu^{2+} στο επίπεδο ab παρουσιάζεται προσεγγιστικά στο Σχήμα 1.3(β), που είναι γνωστό στη βιβλιογραφία και ως ‘πλέγμα Shastry-Sutherland’ [24, 25, 26, 27]. Αναφορικά με περαιτέρω λεπτομέρειες της κρυσταλλικής δομής του χαμηλοδιάστατου συστήματος $\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{BO}_3)_2$, ο αναγνώστης παραπέμπεται στο ‘Παράρτημα Α’ (Παράγραφος Π.Α.1, Σχήμα Π.Α.1 - Σχήμα Π.Α.2).



Σχήμα 1.3. Το παράδειγμα του χαμηλοδιάστατου μαγνητικού συστήματος του $\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{BO}_3)_2$, που κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα $I\bar{4}2m$. **(α)** Παρουσιάζεται η προβολή της κρυσταλλικής δομής του στο επίπεδο ab και **(β)** όλο το διδιάστατο πλέγμα, που μοιάζει με το πλέγμα ‘Shastry-Sutherland’. Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων Cu^{2+} και μεταξύ αυτών με τα αμέσως επόμενα γειτονικά παρουσιάζονται με μαύρη συνεχή και διακεκομμένη γραμμή –αντιστοίχως.

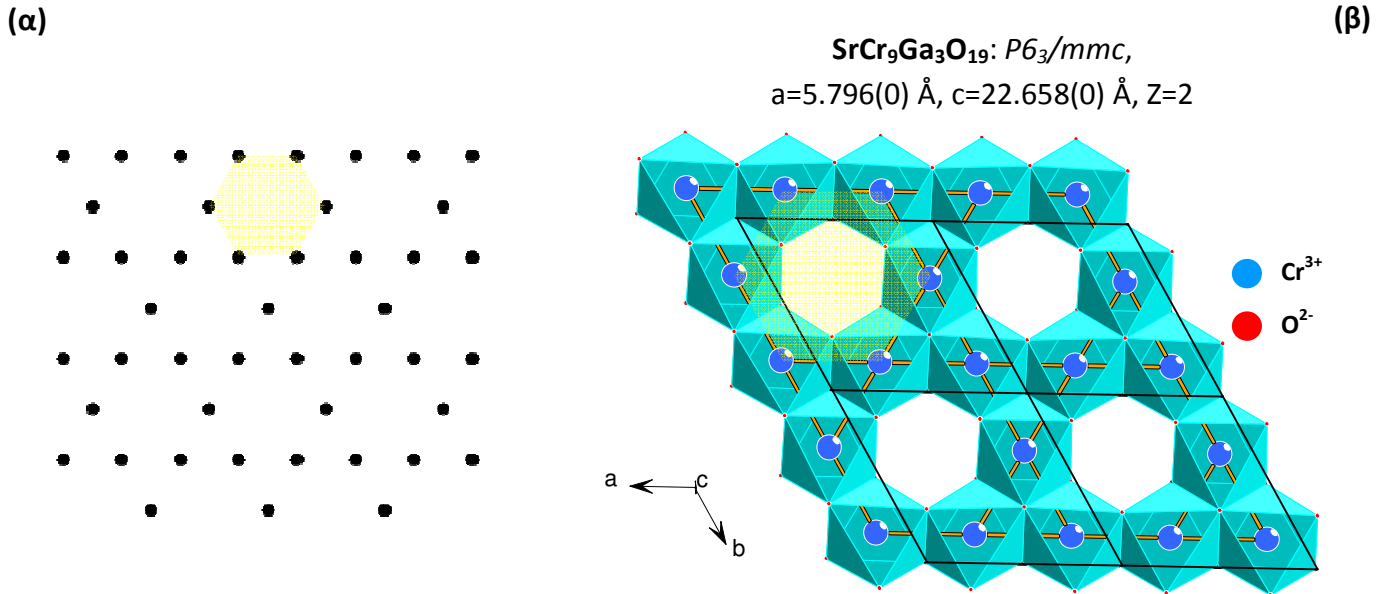
- Παρόμοια παραδείγματα διδιάστατων μαγνητικών συστημάτων εμφανίζονται και στην κρυσταλλική δομή των χημικών ενώσεων: NiGa_2S_4 $S=1$ [28], Cs_2CuCl_4 $S=1/2$ [29] και $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ $S=1/2$ [30].

Άλλη περίπτωση διδιάστατου σκελετού που παρουσιάζει το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’ είναι το λεγόμενο ‘πλέγμα Kagomé’[†], το οποίο απαρτίζεται από συνδυασμό τριγώνων και εξαγώνων, που έχουν κοινές κορυφές, σύμφωνα με το Σχήμα 1.4(α) [3, 31]. Παραδείγματα τέτοιας διάταξης παρατηρούνται στην κρυσταλλική δομή των χημικών ενώσεων: $\text{Rb}_2\text{Ni}_3\text{S}_4$ [32], $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{TeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ [33],

* *next nearest neighbour* (nnn)

[†] Η Ιαπωνέζικη λέξη ‘Kagome’ ετυμολογείται από τις: ‘ka’ (=μάτια, σπές) + ‘gome’ (=καλάθι), υπονοώντας το χαρακτηριστικό σχήμα που προκύπτει από το αντίστοιχο πλέγμα.

$Zn_xCu_{4-x}(OD)_6Cl_2$ [34], $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$ [35] και $SrCr_{9-x}Ga_{3+x}O_{19}$ [36]. Μάλιστα, η κρυσταλλική δομή του τελευταίου οξειδίου για $x=0$, $SrCr_9Ga_3O_{19}$, κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα και παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.4(β) [37]. Για λόγους απλούστευσης εδώ παρουσιάζεται μόνον η κάτοψη τεσσάρων κυψελίδων του $SrCr_9Ga_3O_{19}$, ενώ με πορτοκαλί χρώμα φαίνονται οι δεσμοί των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων Cr^{3+} μεταξύ τους. Η κρυσταλλική δομή του οξειδίου $SrCr_9Ga_3O_{19}$ με περισσότερες λεπτομέρειες παρουσιάζεται στο 'Παράρτημα Α' (Παράγραφος Π.Α.1, Σχήμα Π.Α.3).



Σχήμα 1.4. (α) Το 'πλέγμα Kagomé', το οποίο απαρτίζεται από συνδυασμό τριγώνων και εξαγώνων. (β) Η κάτοψη της κρυσταλλικής δομής του $SrCr_9Ga_3O_{19}$, όπου –χάριν ευκρίνειας– παρουσιάζεται το ανώτερο στρώμα οκτάεδρων του $Cr^{3+}O_6$ με γαλάζιο χρώμα. Οι δεσμοί των πλησιέστερων γειτονικών κατιόντων Cr^{3+} φαίνονται με πορτοκαλί χρώμα, οι οποίοι μοιάζουν με το πλέγμα 'Kagomé'.

1.1.2. Τριδιάστατα συστήματα 'γεωμετρικής όχλησης'

Γενικά, το φαινόμενο της 'γεωμετρικής όχλησης' εμφανίζεται σε περιοδικά συστήματα στο διδιάστατο αλλά και τον τριδιάστατο χώρο, αποτελούμενα από τετράεδρα ή οκτάεδρα και γενικότερα πολύεδρα ή πρίσματα, που μοιράζονται μεταξύ τους άκρες, ακμές ή έδρες. Μεταξύ αυτών αναπτύσσονται συνήθως αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζεται ένα τριγωνικό πρίσμα, όπου αναπτύσσονται αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, με τις άκρες αυτού να καταλαμβάνονται από μαγνητικά κατιόντα. Όπως στο Σχήμα 1.1(γ) και το Σχήμα 1.1(δ), η χωροδιάταξη των σπιν είναι τέτοια, ώστε η ενέργεια αλληλεπίδρασής τους να μη δύναται να ελαχιστοποιηθεί κατά ένα και μόνο τρόπο, προκειμένου το σύστημα να αποκτήσει τη μέγιστη σταθερότητα στη θεμελιώδη του κατάσταση [38, 39].

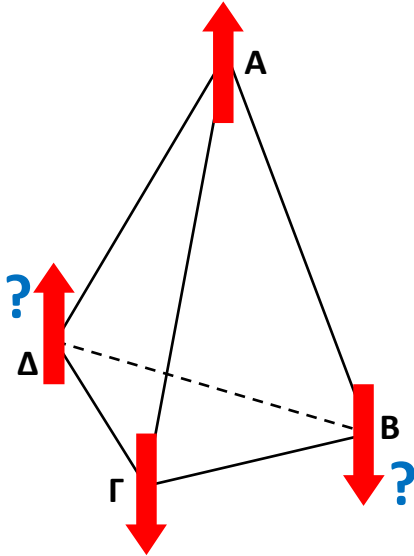
Τα συστήματα τούτα εξακολουθούν να διατηρούν χαμηλές, αλλά πεπερασμένες τιμές εντροπίας, σε πολύ μικρές θερμοκρασίες, ακόμα και στη θεμελιώδη κατάστασή τους. Η εξίσωση (1.5) περιγράφει τότε την τιμή της εντροπίας τους, S :

$$S = k_B \cdot \ln \Gamma \neq 0 \tag{1.5}$$

όπου:

- k_B : η σταθερά του Boltzmann
- Γ : ο αριθμός των καταστάσεων με συγκεκριμένες τιμές ενέργειας, όπου μπορεί να βρεθεί το σύστημα [40].

Η ιδιότητα αυτή είναι γνωστή ως ‘εναπομένουσα εντροπία’* και οφείλεται στις ενδογενείς αταξίες –Σχήμα 1.1(γ)– ή την ιδιόμορφη γεωμετρία του κρυστάλλου –Σχήμα 1.1(δ)– [41]. Ως εκ τούτου, η θεμελιώδης κατάσταση των συστημάτων τούτων είναι διεγερμένη και έτσι ερίζεται το φαινόμενο της ‘όχλησης’. Μάλιστα, όταν η ‘όχληση’ είναι αρκετά έντονη –περισσότερο από ένα ελάχιστο όριο–, οδηγεί στην εμφάνιση ‘εξωτικών φαινομένων’† με αποτέλεσμα να εμφανίζονται συχνά μετασχηματισμοί σε καινούργια τριδιάστατα πλέγματα διάταξης των σπιν [16, 17].



Σχήμα 1.5. Παράδειγμα τριδιάστατου μαγνητικού συστήματος, όπου αναπτύσσονται αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Η χωροδιάταξη των σπιν είναι τέτοια, που δεν δύνανται να προσανατολιστούν σε μια συγκεκριμένη και σταθερή θέση, προκείμενου η ενέργεια αλληλεπίδρασής τους να ελαχιστοποιηθεί. Αναπόφευκτα ερίζεται το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’. Κατά αυτόν τον τρόπο, μετασχηματισμοί φάσης με νέα χωροδιάταξη των σπιν λαμβάνει χώρα. Εμπνευσμένοι από τέτοιου είδους πρωτότυπες διατάξεις, καινοτόμα υλικά με ελεγχόμενες και ενδιαφέρουσες τοπολογίες πλέγματος μπορούν να συντεθούν στο εργαστήριο και ακολούθως να μελετηθεί η φυσική του μαγνητισμού τους.

Ας υποθεθεί πως υπάρχει ένα σύνθετο τριδιάστατο πλέγμα, αποτελούμενο από τρίγωνα με τα μαγνητικά κατιόντα να καταλαμβάνουν τις άκρες αυτών‡ –όπως στο Σχήμα 1.1(δ)–, μεταξύ των οποίων αναπτύσσονται αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Ένα τέτοιο πλέγμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.6. Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, που αναπτύσσονται σε αυτό, περιγράφονται από τη Χαμιλτονιανή εξίσωση (1.6):

$$H = -J \sum_{i,j}^{chains} S_i S_j + J' \sum_{k,l}^{planes} S_k S_l + D \sum_i (S_i^z)^2 - g\mu_B H \sum_i S_i \quad (1.6)$$

όπου:

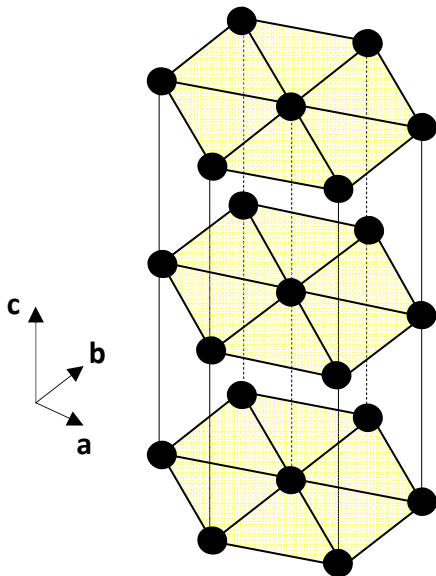
- J : η σταθερά της αλληλεπίδρασης των μαγνητικών ροπών, που εκδηλώνεται κατά μήκος του άξονα c του κρυστάλλου –δηλαδή κατά μήκος της αλυσίδας (‘chain’)
- J' : η σταθερά της αλληλεπίδρασης των μαγνητικών ροπών, που αναπτύσσεται κάθετα ως προς τον άξονα c –δηλαδή εντός του επιπέδου (‘plane’)
- D : η σταθερά ανισοτροπίας, το πρόσημο της οποίας καθορίζει τον προσανατολισμό του επιπέδου των σπιν ως προς τους άξονες των κρυστάλλων.

* ‘residual entropy’, ‘zero-point entropy’

† ‘exotic phenomena’

‡ ‘stacked triangular magnetic lattice’

Ο πρώτος και ο δεύτερος παράγοντας της εξίσωσης (1.6) περιγράφουν την ενέργεια αλληλεπίδρασης, που αναπτύσσεται κατά μήκος της αλυσίδας και στο επίπεδο βάσης* του πλέγματός της, αντιστοίχως, σύμφωνα με το Σχήμα 1.6. Ο τρίτος και ο τέταρτος παράγοντας περιγράφουν την ενέργεια 'μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας'[†] και την ενέργεια 'Zeeman' των σπιν παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου έντασης H , αντίστοιχα. Για $D=0$, η εξίσωση (1.6) απλουστοποιείται σε σύστημα με μαγνητικές αλληλεπιδράσεις *Heisenberg*. Για όλα τα μαγνητικά συστήματα, όπου αναπτύσσονται αλληλεπιδράσεις τριγωνικών διατάξεων, ισχύει $D \neq 0$. Αν $|D| < |J|, |J'|$ οι μαγνητικές ιδιότητες του συστήματος θα προσεγγίζουν περισσότερο το σύστημα με αλληλεπιδράσεις *Heisenberg*, με εξαίρεση τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες για $T < DS^2$ ή για αυτές που προσεγγίζουν την κρίσιμη θερμοκρασία, δηλαδή για $T \approx T_C$. Για $D > 0$, η θεμελιώδης κατάσταση σε μηδενικό πεδίο έχει σπιν διατεταγμένα στο επίπεδο ab^\ddagger . Για $D < 0$, η ενέργεια ανισοτροπίας θα ελαχιστοποιηθεί για σπιν διατεταγμένα κατά μήκος του 'εύκολου άξονα'[§] –ή κρυσταλλικής διεύθυνσης. Τούτος ο παράγοντας θα ανταγωνιστεί τον παράγοντα των αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων J' και θα οδηγήσει στην εμφάνιση πρόσθετης 'όχλησης' στο σύστημα [42].



Σχήμα 1.6. Σύνθετο τριδιάστατο πλέγμα αποτελούμενο από τρίγωνα –όπως στο Σχήμα 1.1(δ)–, διατεταγμένα το ένα επάνω από το άλλο. Στις άκρες τους εδράζονται μαγνητικά κατιόντα με αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις να αναπτύσσονται μεταξύ τους.

Μάλιστα, τα συστήματα τούτα αποκτούν ιδιαίτερες ιδιότητες, όταν ψύχονται σε θερμοκρασίες, χαμηλότερες από την ενέργεια αλληλεπίδρασης των μαγνητικών ροπών τους. Τότε διακρίνονται οι ακόλουθες περιπτώσεις:

- 1) Τα κρυσταλλογραφικά συστήματα παρουσιάζουν μετασχηματισμούς φάσεων, με τη μείωση της θερμοκρασίας, μεταπίπτοντας σε άλλα, μικρότερης συμμετρίας πλέγματος^{**}. Τούτο συμβαίνει προκειμένου να 'ανακουφιστεί' ο κρύσταλλος από τις έντονα αναπτυσσόμενες, ενδογενείς τάσεις και να ελαχιστοποιηθεί η ενέργειά τους [43]. Στην περίπτωση αυτή τελικά, τα συστήματα παρουσιάζουν 'μαγνητική τάξη μακρινάς εμβέλειας'^{††}.

* 'basal plane'

† 'single-ion anisotropy'

‡ 'easy plane'

§ 'easy axis'

** 'symmetry breaking'

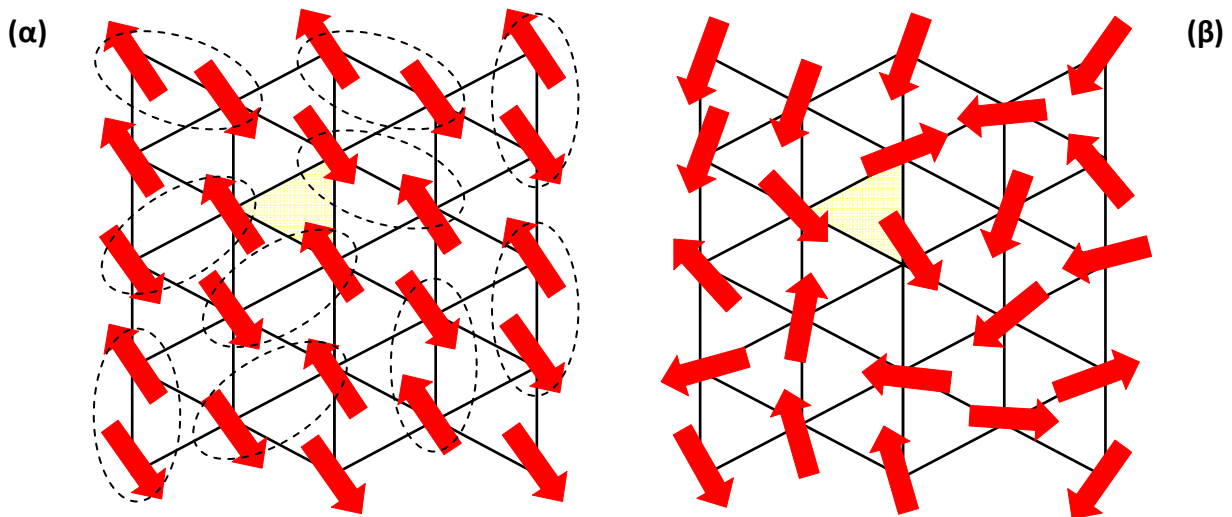
†† 'long range magnetic order'

2) Τα σπιν χωροδιατάσσονται με τυχαίο προσανατολισμό σαν να βρίσκονται σε ρευστό. Η κατάσταση τούτη ονομάζεται ‘**ρευστό σπιν**’ (*‘spin liquid’*) και παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.7(α), σύμφωνα με το οποίο τα σπιν διατάσσονται σε ζεύγη* με συγκεκριμένου τύπου αντιπαράλληλες αλληλεπιδράσεις σε τοπική κλίμακα, ωστόσο έχοντας χωρικά και χρονικά συσχετιζόμενη διάταξη. Τα σπιν αυτά με τα αντίστοιχα ζεύγη τους βρίσκονται σε διαρκή μικρή κίνηση αλληλεπιδράσεων† και επαναπροσανατολισμού με την εξέλιξη του χρόνου. Τούτο έχει σαν αποτέλεσμα η συνολική μαγνητική ροπή του συστήματος να είναι μηδενική και τελικά, το υλικό να μην είναι μαγνητικό. Σε τούτη την κατηγορία υλικών εντάσσονται τα οξείδια $\text{SrCr}_9\text{Ga}_3\text{O}_{19}$ –Σχήμα 1.4–, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ και $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [44]. Όταν η χωροδιάταξη των σπιν ενός υλικού είναι τύπου ‘**ρευστού σπιν**’, ο δείκτης ‘όχλησής’ του –εξίσωση (1.2)– έχει αρκετά υψηλή τιμή, σύμφωνα με την εξίσωση (1.7):

$$f > 100 \quad (1.7)$$

Στην ιδανική δε περίπτωση ενός συστήματος ‘**ρευστού σπιν**’, ο δείκτης ‘όχλησής’ του τείνει στο άπειρο –εξίσωση (1.8):

$$f = \infty \quad (1.8)$$



Σχήμα 1.7. (α) Η κατάσταση ‘**ρευστού σπιν**’, σύμφωνα με την οποία τα σπιν διατάσσονται σε ζεύγη με αντιπαράλληλες αλληλεπιδράσεις σε τοπική κλίμακα. (β) Η κατάσταση ‘**υάλου σπιν**’, όπου το σύστημα έχει ψηχθεί τόσο γρήγορα, δίχως να προλάβουν τα σπιν να χωροδιαταχθούν με συγκεκριμένο προσανατολισμό.

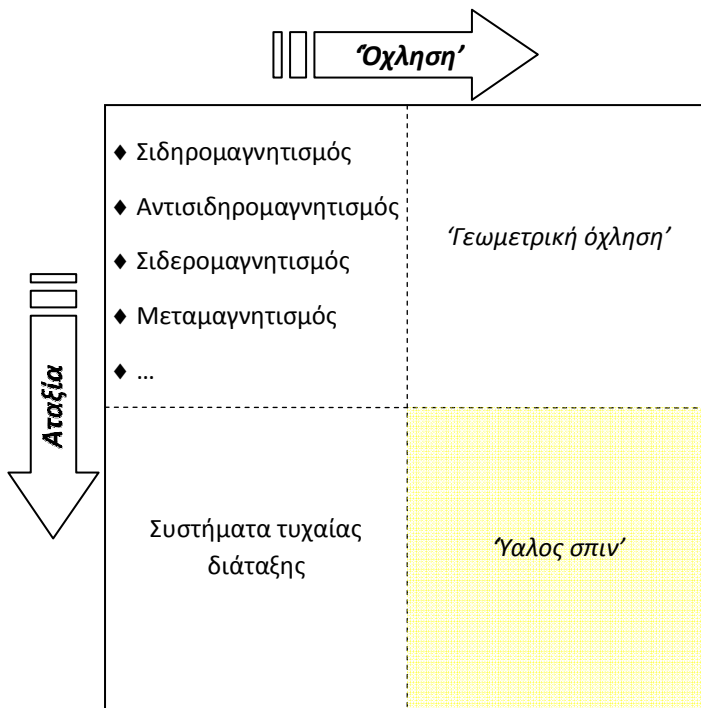
3) Η κατάσταση ‘**ύαλος σπιν**’ (*‘spin glass’*) είναι ένα άλλο παράδειγμα, όπου το σύστημα έχει ψηχθεί τόσο γρήγορα, δίχως τα σπιν να προλάβουν να χωροδιαταχθούν με συγκεκριμένο προσανατολισμό [8, 45], δηλαδή όπως ακριβώς συμβαίνει στην περίπτωση της υάλου. Τα σπιν στην περίπτωση αυτή συμπεριφέρονται σαν να είναι παγωμένα στο χώρο, δίχως να μπορούν να εκτελούν κινήσεις αλληλεπιδράσεων με τα γειτονικά τους και επαναπροσανατολισμού, ούτε με την εξέλιξη του χρόνου. Έτσι, το σύστημα στην περίπτωση αυτή εξακολουθεί να διατηρεί μικρές τιμές εντροπίας, ακόμα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Παράδειγμα της κατάστασης τούτης

* ‘*spin dimers and singlet states*’

† ‘*fluctuation*’

παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.7(β), ενώ τα οξείδια $Y_2Mo_2O_7$ και $Tb_2Mo_2O_7$ εντάσσονται σε αυτήν την κατηγορία υλικών [44].

Επίσης, το Σχήμα 1.8 περιγραφεί τις θεμελιώδεις καταστάσεις μαγνητικών συστημάτων, όπου εμφανίζεται το φαινόμενο της 'όχλησης' και της κρυσταλλικής αταξίας* στο πλέγμα τους. Για περιορισμένη ή μηδενική 'όχληση' και αταξία εμφανίζονται τα περισσότερα συμβατά μαγνητικά συστήματα –π.χ., σιδηρομαγνητικά και αντισιδηρομαγνητικά. Για περιορισμένο επίπεδο αταξίας και υψηλότερο βαθμό 'όχλησης' εγείρεται το φαινόμενο της 'γεωμετρικής όχλησης' στο σύστημα. Αντίθετα, για αυξημένο επίπεδο αταξίας και μειωμένη 'όχληση' εμφανίζονται μαγνητικά συστήματα τυχαίας διάταξης†. Στη δε περίπτωση που συνδυάζεται αυξημένη 'όχληση' και αταξία στο σύστημα εμφανίζεται η προαναφερθείσα κατάσταση 'υάλου σπιν'.



Σχήμα 1.8. Οι θεμελιώδεις καταστάσεις μαγνητικών συστημάτων, όπου συνδυάζεται το φαινόμενο της 'όχλησης' και της αταξίας στο πλέγμα τους. Για αυξημένο επίπεδο αταξίας και 'όχλησης' εμφανίζεται η κατάσταση 'υάλου σπιν'.

- 4) Το φαινόμενο της 'γεωμετρικής όχλησης' παρατηρήθηκε εξ αρχής, κατά κύριο λόγο, σε ορυκτά μετάλλων με δομή πυροχλώρου και σπινελίου [42]. Σε τούτη τα σπιν έχουν τη χαρακτηριστική τοπολογία των πρωτονίων στο 'παγωμένο νερό'[‡], $H_2O_{(c)}$, επονομαζόμενη και ως δομή τύπου 'σπιν πάγου' ('spin ice model'). Μερικά από αυτά τα ορυκτά μετάλλων περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

Εμπνευσμένοι από τέτοιου είδους πρωτότυπες διατάξεις, καινοτόμα υλικά με ελεγχόμενες και ενδιαφέρουσες τοπολογίες πλέγματος μπορούν να συντεθούν στο εργαστήριο και ακολούθως να μελετηθεί η φυσική του μαγνητισμού τους.

Ιστορικά, το πρώτο τριδιάστατο σύστημα, που μελετήθηκε, εμφανίζεται στη φύση και παρουσιάζει το φαινόμενο της 'γεωμετρικής όχλησης' είναι η δομή του κρυσταλλικού πάγου, $H_2O_{(c)}$. Άλλα συστήματα που απαντώνται στη φύση και παρουσιάζουν το φαινόμενο της 'όχλησης' είναι ο μαγνητίτης, Fe_3O_4 , και η πυριτία, SiO_2 . Η δομή του πάγου περιέχει εναπομένουσα αταξία μέχρι εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες

* 'site disorder'

† 'random field magnetism and percolation effects'

‡ 'ice water' ή 'ice-one'

–‘εναπομένουσα εντροπία’. Το 1993 οι Giaume *et al.* υπολόγισαν με μεγάλη ακρίβεια την εντροπία τούτης [46, 47], παρέχοντας κατά αυτόν τον τρόπο αργότερα τη δυνατότητα στον Pauling να ερμηνεύσει την κρυσταλλική ασυμμετρία και τους τοπικούς δεσμούς στο μόριο του H₂O [48]. Εκείνος διαπίστωσε πως υπάρχει ένας ιδιαίτερος τρόπος χωροδιάταξης των πρωτονίων στη δομή του κρυσταλλικού πάγου, ακολουθώντας ένα συγκριμένο κανόνα –‘ice rule’*.

Σύμφωνα με αυτόν –που μάλιστα είχε προηγουμένα προταθεί και από τους Bernal και Fowler [49]–, τα δύο πρωτόνια είναι πλησιέστερα το ένα με το άλλο, ενώ τα λοιπά δύο μακρύτερα [50]. Ενώ δηλαδή τα άτομα O²⁻ έχουν περιοδικότητα όσον αφορά τη χωροδιάταξή τους, τα πρωτόνια είναι άτακτα διατεταγμένα, εξαιτίας των άνισων ομοιοπολικών δεσμών O-H. Τούτο έχει σαν αποτέλεσμα, το παγωμένο H₂O_(c) να μη δύναται να παγώσει, σε κάποια θεμελιώδη κατάσταση για T=0 K. Ακόμα και σε αυτή τη θερμοκρασία παρατηρείται θερμική κίνηση των μορίων του, αφού το σύστημα δεν δύναται να ελαχιστοποιήσει την ενέργειά του κατά ένα και μόνο τρόπο. Ως εκ τούτου το φαινόμενο της ‘όχλησης’ δεν είναι απαραίτητο να εμφανίζεται σε μαγνητικά και μόνο συστήματα.

Συγκεκριμένα, το παγωμένο νερό κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα –για αυτό αλλιώς ονομάζεται και ‘I_h’†, ενώ η δομή του παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.9. Απαρτίζεται από πλέγμα τετραέδρων τετραέδρων τα οποία έχουν κοινές άκρες –Σχήμα 1.9(α). Οι τέσσερις άκρες του κάθε τετραέδρου καταλαμβάνονται από ισάριθμα πρωτόνια, ενώ το κέντρο τους από ένα άτομο O²⁻. Για λόγους απλούστευσης, στο Σχήμα 1.9(β) παρουσιάζεται μεγεθυμένο ένα τέτοιο τετράεδρο. Παρατηρείται πως τα δυο πρωτόνια χωροδιατάσσονται προς το εσωτερικό του τετραέδρου, πλησιέστερα προς στο κεντρικό άτομο O²⁻, σχηματίζοντας το μόριο του H₂O. Μάλιστα, ο Pauling έδειξε το 1935 πως η εντροπία ανά άτομο H⁺ στη θεμελιώδη κατάσταση του παγωμένου H₂O_(c) υπολογίζεται από την εξίσωση (1.9) [51]:

$$S \approx S_p \approx \frac{R}{2} \ln\left(\frac{3}{2}\right) = 1.68 \frac{J}{mole \cdot K} \quad (1.9)$$

όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, $R=8.314 \frac{J}{mole \cdot K}$. Η προαναφερθείσα τιμή του S_p επιβεβαιώθηκε τόσο από θεωρητικούς μαθηματικούς υπολογισμούς [52], όσο και από πειραματικά αποτελέσματα [53].

Αντιθέτως, τα δυο άλλα πρωτόνια χωροδιατάσσονται προς το εξωτερικό του τετραέδρου, καθότι ανήκουν μεν στα δυο πλησιέστερα γειτονικά διαφορετικά μόρια H₂O, αλλά σχηματίζουν ταυτόχρονα και ασθενείς δεσμούς-H με το κεντρικό άτομο O²⁻. Περισσότερες πληροφορίες αναφορικά με την κρυσταλλική δομή του παγωμένου H₂O_(c) βρίσκονται στο ‘Παράρτημα Α’ (Παράγραφος Π.Α.1, Σχήμα Π.Α.4). Τα υλικά με κρυσταλλική δομή τέτοιου τύπου, δηλαδή ‘σπιν πάγου’ [54], διακρίνονται για την αταξία των μαγνητικών κατιόντων τους –που εγείρει με τη σειρά της το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’– ακόμα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

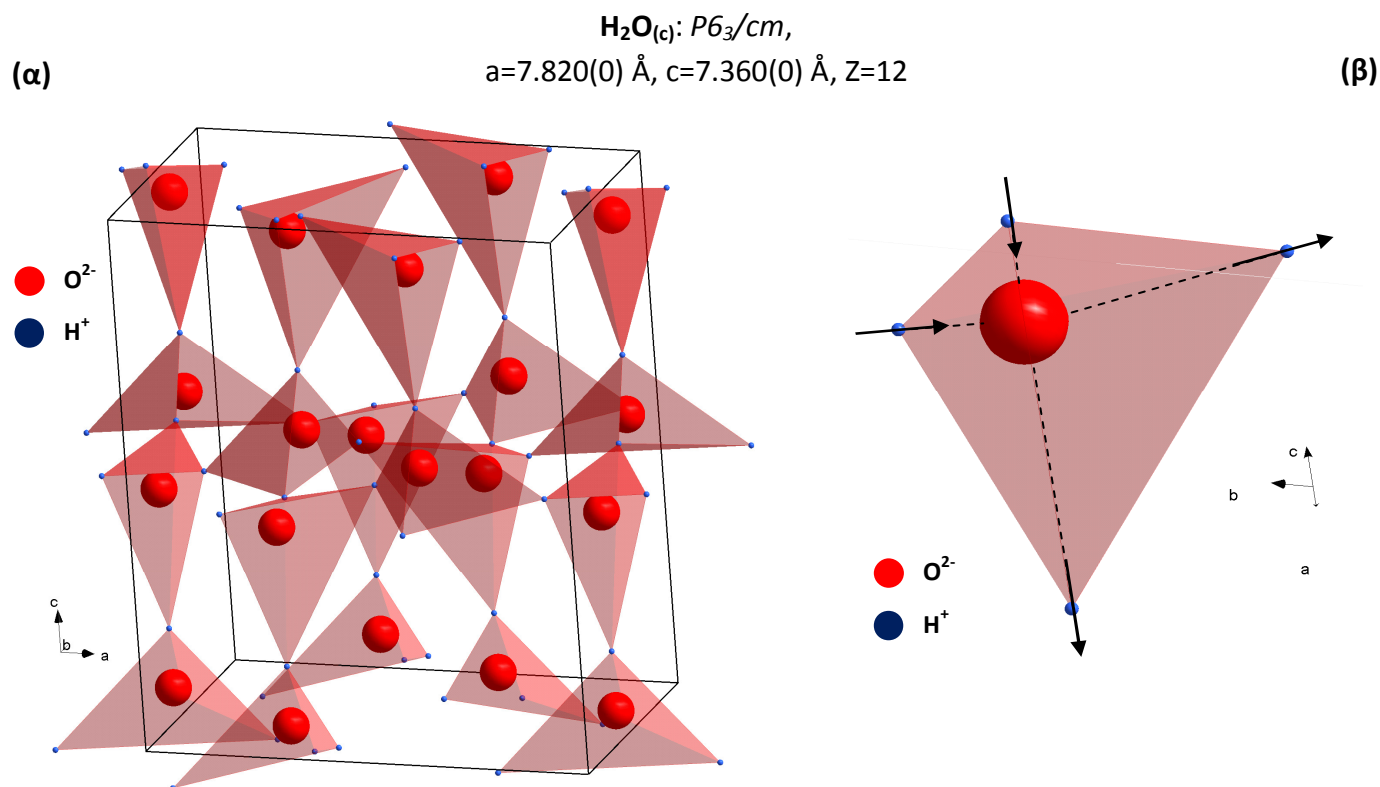
Τα **πυρόχλωρα**‡ ήταν η πρώτη κατηγορία υλικών, που βρέθηκε πως η κρυσταλλική τους δομή ήταν ήταν τύπου ‘σπιν πάγου’ [48, 55]. Σε αυτά περιλαμβάνονται οι χημικές ενώσεις, που κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα Fd $\bar{3}m$ και έχουν δυο φάσεις: την α- και τη β-, με γενικό τύπο A₂B₂O₇ και A₂B₂O₆,

* ή αλλιώς ‘two-in, two-out rule’

† ‘Ice hexagonal’

‡ ‘Pyrochlores’ – Ο όρος του ‘πυρόχλωρου’ αναφέρθηκε αρχικά στο στερεό διάλυμα της χημική ένωσης (Na,Ca)₂Nb₂O₆(OH,F). Αργότερα όμως, χρησιμοποιήθηκε να περιγράψει όλες τις χημικές ενώσεις με γενικό τύπο A₂B₂O₇ και A₂B₂O₆.

αντιστοίχως. Στους χημικούς τύπους αυτούς, A και B είναι κάποιο στοιχείο από τις σπάνιες γαίες* και τα μέταλλα μετάβασης, αντιστοίχως. Έτσι, σε αυτά συμπεριλαμβάνονται τα οξειδία $RE_2Me_2O_7$ ($RE=Ho, Dy$ και $Me=Ti, Sn$) [56, 57]. Η μαγνητική τάξη τους μοιάζει με τη χωροδιάταξη των πρωτονίων στο παγωμένο $H_2O_{(c)}$, ερίζοντας το φαινόμενο της 'γεωμετρικής όχλησης'. Επιπρόσθετα, το βασικό πλεονέκτημα της δομής των πυρόχλωρων, συγκριτικά με το παγωμένο $H_2O_{(c)}$, είναι πως η δομή των πρώτων είναι σταθερή σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος –κυρίως σε υψηλότερες θερμοκρασίες– και έτσι δύνανται να μελετηθούν καλύτερα [58].



Σχήμα 1.9. Η κρυσταλλική δομή του παγωμένου $H_2O_{(c)}$, που είναι γνωστή και ως 'I_h'. **(α)** Σχηματίζεται από δίκτυο τετραέδρων, όπου τα δύο πρωτόνια έχουν δεσμούς με το άτομο O^{2-} –που καταλαμβάνει την κεντρική θέση στο πρίσμα–, προς σχηματισμό του μορίου του H_2O . **(β)** Τα δύο τούτα πρωτόνια βρίσκονται πλησιέστερα στο O^{2-} , δηλαδή έχουν φορά προς το εσωτερικό του πρίσματος. Αντιθέτως, τα λοιπά δύο βρίσκονται μακρύτερα ως προς το O^{2-} , δηλαδή έχουν φορά προς το εξωτερικό του πρίσματος. Η δομή αυτή είναι γνωστή και ως δομή τύπου 'σπιν πάγου'.

Ο προσανατολισμός των σπιν στη δομή των πυρόχλωρων, εξαιτίας των μαγνητικών κατιόντων Ho^{3+} και Dy^{3+} , παίζει ανάλογο ρόλο με τη θέση των πρωτονίων στη δομή του παγωμένου $H_2O_{(c)}$ [59]. Τα σπιν αυτά καταλαμβάνουν τις κορυφές των νοητών τετραέδρων, που σχηματίζουν τα πλησιέστερα γειτονικά μαγνητικά κατιόντα. Τα κατιόντα Ti^{4+} και Sn^{4+} είναι μη μαγνητικά. Οι Harris *et al.* απέδειξαν πως στην περίπτωση των πυρόχλωρων [54], τα εν λόγω τετράεδρα είχαν τη μικρότερη ενέργεια, όταν τα σπιν προσανατολίζονται, πλησιέστερα το ένα με το άλλο, ανά ζεύγη σιδηρομαγνητικά, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, όπως χωροδιατάσσονται τα πρωτόνια στο παγωμένο $H_2O_{(c)}$ [60] –Σχήμα 1.9.

Μάλιστα, με πειραματικές μετρήσεις ειδικής θερμότητας του πυρόχλωρου $Dy_2Ti_2O_7$ έχει αποδειχτεί, πως η συνολική εντροπία των σπιν στη δομή του, υπολογίζεται από την εξίσωση (1.10):

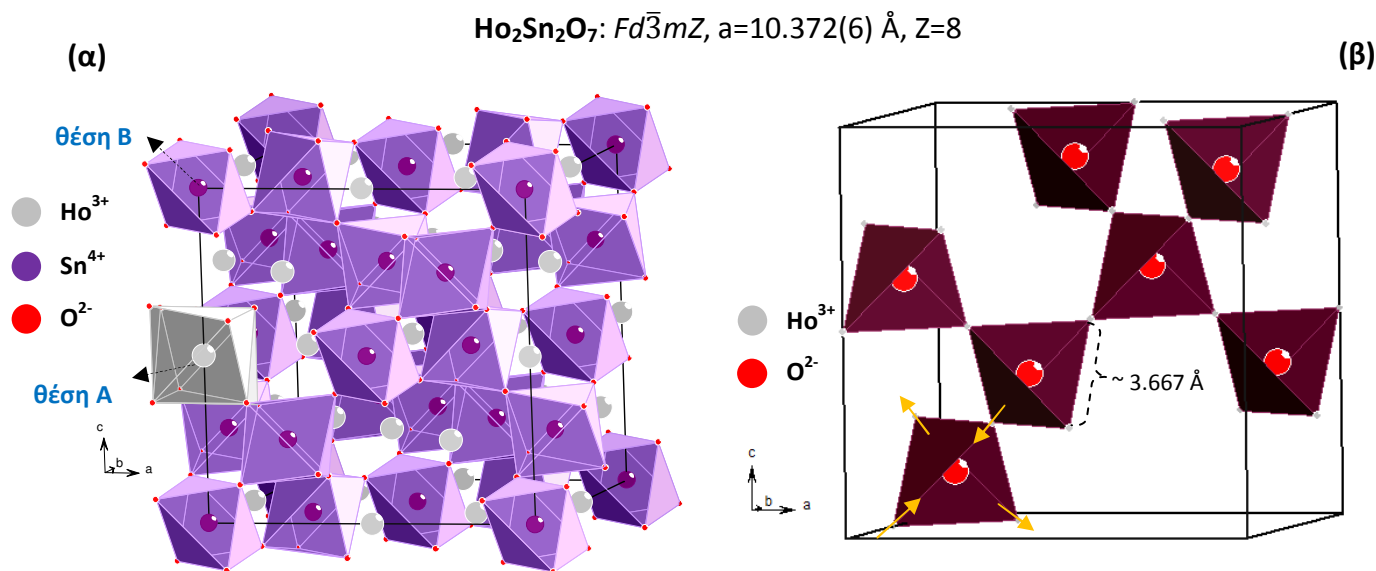
* Rare Earths (RE)

$$S = 0.67 R \ln 2 \approx 3.86 \frac{J}{mole \cdot K} \quad (1.10)$$

Τούτη είναι πολύ κοντά στην αντίστοιχη τιμή της συνολικής εντροπίας των διπολικών ροπών O-H στη δομή του παγωμένου $H_2O_{(c)}$, σύμφωνα με την εξίσωση (1.11) [61]:

$$S = 0.71 R \ln 2 \approx 4.09 \frac{J}{mole \cdot K} \quad (1.11)$$

Ενδεικτικά, στο Σχήμα 1.10 παρουσιάζεται η κρυσταλλική δομή του πυροχλώρου $Ho_2Sn_2O_7$, όπου τα οκτάεδρα $Sn^{4+}O_6$ και $Ho^{3+}O_6$ –παρουσιάζονται με μωβ και γκρι χρώμα, αντίστοιχα– έχουν κοινές άκρες και ακμές [55, 60, 61, 62]. Τα κατιόντα Ho^{3+} και Sn^{4+} καταλαμβάνουν τις θέσεις A και B του κυβικού πλέγματος, αντίστοιχα –Σχήμα 1.10(α). Το κάθε ένα μαγνητικό κατιόν Ho^{3+} ($[Xe] 4f^{10} 6s^0$, $S=2$), σχηματίζει τετράεδρα με τα τρία πλησιέστερα γειτονικά του κατιόντα Ho^{3+} , με ένα άτομο O^{2-} να καταλαμβάνει την κεντρική θέση του τετράεδρου, σύμφωνα με το Σχήμα 1.10(β). Στο Σχήμα τούτο έχουν απομονωθεί τα άτομα Ho^{3+} και O^{2-} , προς ανάδειξη των τετραέδρων που σχηματίζουν. Οι πλευρές του τετραέδρου είναι ίσες μεταξύ τους και αντιστοιχούν στην απόσταση των κατιόντων RE-RE, με τιμή $\sim 3.667 \text{ \AA}$ στην προκειμένη περίπτωση. Όπως προαναφέρθηκε, η χωροδιάταξη των σπιν Ho^{3+} είναι τύπου ‘σπιν πάγου’ –κατά αναλογία ως προς το Σχήμα 1.9(α)– και είναι αυτή που τελικά ερίζει το φαινόμενο της ‘όχλησης’ στο πλέγμα του $Ho_2Sn_2O_7$. Συγκεκριμένα, δυο από τα σπιν τούτα έχουν φορά προς το εσωτερικό του τετραέδρου, ενώ τα λοιπά δυο προς το εξωτερικό του και διακρίνονται με πορτοκαλί χρώμα στο Σχήμα 1.10(β).



Σχήμα 1.10. (α) Η κυβική κρυσταλλική δομή του πυροχλώρου $Ho_2Sn_2O_7$, όπου τα οκτάεδρα $Sn^{4+}O_6$ και $Ho^{3+}O_6$ μοιράζονται τις ακμές και τις άκρες τους, γεγονός που ερίζει το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’. Παρουσιάζονται με μωβ και γκρι χρώμα –αντίστοιχα. (β) Η χωροδιάταξη των σπιν Ho^{3+} είναι τύπου ‘σπιν πάγου’. Δυο από αυτά έχουν φορά προς το εσωτερικό του τετραέδρου, ενώ τα λοιπά δυο προς το εξωτερικό του και διακρίνονται με κίτρινο χρώμα.

Η Χαμιλτονιανή εξίσωση, που περιγράφει τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, που αναπτύσσονται στα συστήματα των πυροχλωρών $RE_2Ti_2O_7$ ($RE=Ho, Dy$), έχει τη μορφή της εξίσωσης (1.12) [44, 63]:

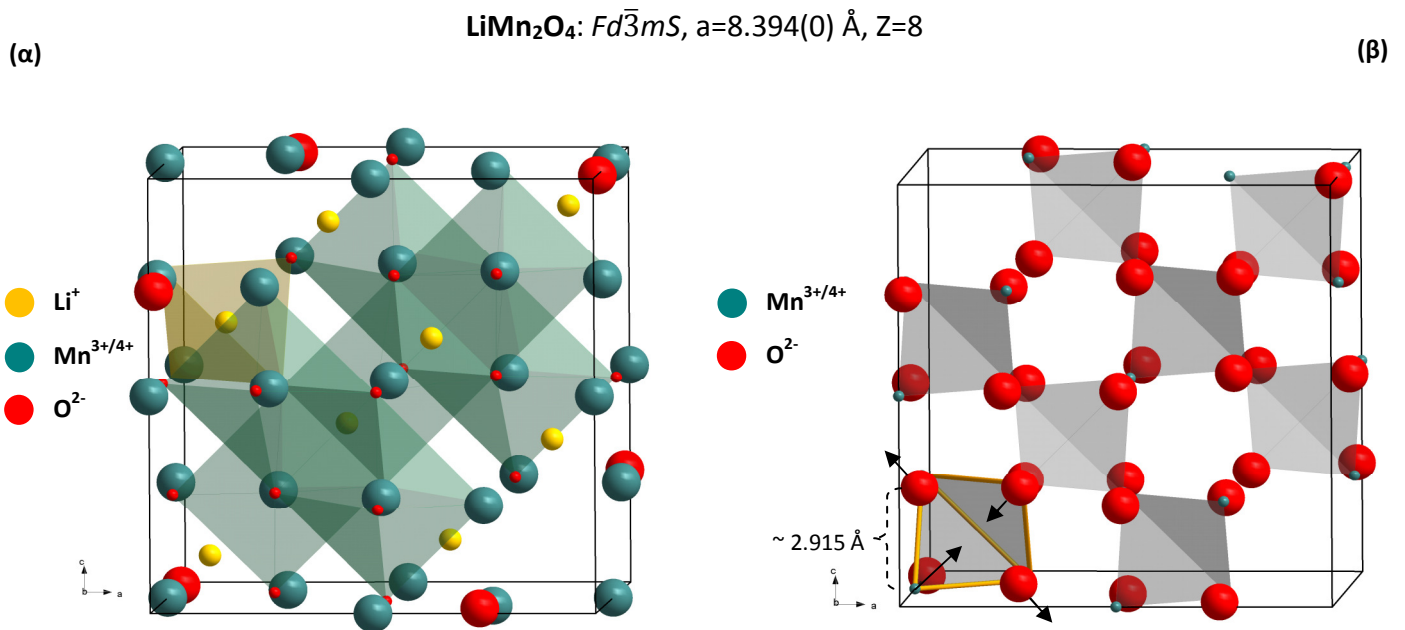
$$H = \frac{J}{3} \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j + D \alpha^3 \sum_{\langle ij \rangle} \left[\frac{\hat{e}_i \hat{e}_j}{|r_{ij}|^3} - \frac{3(\hat{e}_i r_{ij})(\hat{e}_j r_{ij})}{|r_{ij}|^5} \right] S_i S_j \quad (1.12)$$

όπου:

- D : η σταθερά ανισοτροπίας μεταξύ δυο πλησιέστερων γειτονικών σπιν, με $D = \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi \alpha^3} = 1.41 \text{ K}$
- α : η απόσταση των πλησιέστερων γειτονικών σπιν στη δομή των πυρόχλωρων ($a \approx 3.54 \text{ \AA}$)
- \hat{e}_i, \hat{e}_j : οι δυο άξονες, κατά μήκος των οποίων αναπτύσσονται οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις τύπου Ising
- r_{ij} : η απόσταση μεταξύ των πλησιέστερων γειτονικών σπιν σε θέσεις i και j , r_{nn} .

Στην παραπάνω εξίσωση, ο πρώτος παράγοντας αναφέρεται στις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, που αναπτύσσονται μεταξύ των πλησιέστερων γειτονικών σπιν –εξίσωση (1.1)–, ενώ ο δεύτερος στις αλληλεπιδράσεις τύπου Ising, που αναπτύσσονται κατά μήκος της κατεύθυνσης $\langle 111 \rangle$ [44].

Επίσης, το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’ εμφανίζεται και στην οικογένεια των **σπινελίων**^{*}, δεδομένου ότι η δομή τους απαρτίζεται από πλέγμα τετραέδρων και οκταέδρων με κοινές άκρες και ακμές [60, 64, 65]. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 1.11 παρουσιάζεται η κυβική κρυσταλλική δομή του LiMn_2O_4 , με τα κατιόντα Li^+ και $\text{Mn}^{3+/4+}$ να καταλαμβάνουν τις τετραεδρικές θέσεις A (8a) και τις οκταεδρικές B (16d) αντιστοίχως, ενώ τα ανιόντα O^{2-} τις θέσεις (32e). Η δομή του απαρτίζεται από πλέγμα τετραέδρων



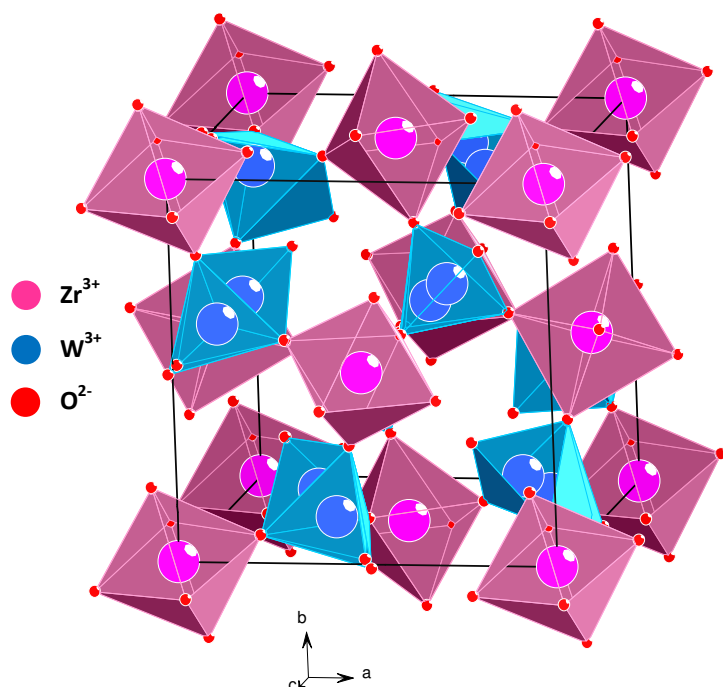
Σχήμα 1.11. (α) Η κυβική κρυσταλλική δομή του σπινελίου LiMn_2O_4 . Απαρτίζεται από πλέγμα τετραέδρων Li-O_4 και οκταέδρων Mn-O_6 , τα οποία μοιράζονται τις άκρες και τις ακμές τους. Στο **(β)** δεν παρουσιάζονται τα κατιόντα Li^+ προς ανάδειξη των νοητών τετράεδρων –παρουσιάζονται με γκρι χρώμα–, που τα τέσσερα πλησιέστερα γειτονικά μαγνητικά κατιόντα $\text{Mn}^{3+/4+}$ σχηματίζουν μεταξύ τους.

^{*} ‘Spinel’s – Οι σπινέλιοι είναι η κατηγορία των οξειδίων με γενικό χημικό τύπο $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$, τα οποία κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα με τα κατιόντα A και B να καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές και τις τετραεδρικές θέσεις της δομής –αντίστοιχα. Τα κατιόντα A και B μπορεί να είναι και το ίδιο στοιχείο, αλλά με διαφορετικό σθένος –π.χ., το Fe.

Li-O₄ και οκταέδρων Mn-O₆, τα οποία μοιράζονται τις ακμές και τις άκρες τους –Σχήμα 1.11(α). Στο Σχήμα 1.11(β) δεν παρουσιάζονται τα κατιόντα Li⁺ προς ανάδειξη των νοητών τετράεδρων –παρουσιάζονται με γκρι χρώμα–, που τα τέσσερα πλησιέστερα μαγνητικά κατιόντα * Mn^{3+/4+} σχηματίζουν μεταξύ τους. Οι πλευρές των τετράεδρων τούτων είναι ίσες μεταξύ τους, ~ 2.915 Å. Η χωροδιάταξη των σπιν Mn^{3+/4+} είναι επίσης τύπου ‘σπιν πάγου’ –κατά αναλογία ως προς το Σχήμα 1.9(α)– και είναι αυτή που τελικά ερίζει το φαινόμενο της ‘όχλησης’ στο πλέγμα του σπινελίου LiMn₂O₄ [66, 67].

Ωστόσο, το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’ παρατηρείται και σε **μη μαγνητικά συστήματα**, όπως ήδη προαναφέρθηκε –π.χ., ο πάγος. Ένα άλλο παράδειγμα είναι το κεραμικό οξείδιο ZrW₂O₈. Παραδόξως και σε αντίθεση με τα περισσότερα υλικά, που όταν ψύχονται συστέλλονται και ενδεχομένως μετασχηματίζονται σε δομές μικρότερης συμμετρίας, το ZrW₂O₈ διαστέλλεται κατά την ψύξη του –δηλαδή έχει αρνητικό συντελεστή θερμικής διαστολής[†], διατηρώντας όμως την κυβική κρυσταλλική δομή του [1, 60, 68]. Αυτή απαρτίζεται από συνδυασμό οκταέδρων ZrO₆ και τετραέδρων WO₄, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.12. Ο έντονος ανταγωνισμός, που αναπτύσσεται μεταξύ των δεσμών στη δομή του, κατά την ψύξη, είναι αυτός που τελικά επιφέρει τον αρνητικό συντελεστή θερμικής διαστολής του.

ZrW₂O₈: P2₁3, a=9.172(0) Å



Σχήμα 1.12. Η κρυσταλλική δομή του μη μαγνητικού κεραμικού οξειδίου ZrW₂O₈ αποτελείται από συνδυασμό οκταέδρων ZrO₆ και τετραέδρων WO₄, τα οποία παρουσιάζονται με ροζ και μπλε χρώμα –αντιστοίχως. Μολονότι, δεν εμφανίζει μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, παρουσιάζει το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’.

Εν κατακλείδι, και με το τελευταίο παράδειγμα αποδεικνύεται πως η τοπολογία πλέγματος ενός υλικού, εξαιτίας των ιδιαίτερων γεωμετρικών χαρακτηριστικών της, επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων και τον ανταγωνισμό μεταξύ των δεσμών στη δομή του. Τούτες με τη σειρά τους ερίζουν το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’ και –ενδεχομένως– οδηγούν σε μείωση της συμμετρίας ή μετασχηματισμό φάσης κατά την ψύξη, προκειμένου να εκτονωθεί η ‘όχληση’ στον κρύσταλλο [43]. Τελικά, ένα τέτοιο σύστημα έχει πεπερασμένη εντροπία σε θερμοκρασία T=0 K και η θεμελιώδης του κατάσταση είναι εκφυλισμένη.

* είναι Mn³⁺: [Ar] 4s⁰ 3d⁴, S=2 και Mn⁴⁺: [Ar] 4s⁰ 3d³, S=3/2

† Ο συντελεστής θερμικής διαστολής έχει τιμή: - 9.07 × 10⁻⁶ K⁻¹ στη θερμοκρασιακή περιοχή T=2-350 K.

Γενικότερα, η κρυσταλλική και μαγνητική δομή των υλικών καθορίζουν τις επαγόμενες μακροσκοπικές φυσικοχημικές ιδιότητές τους –π.χ., συντελεστής θερμικής διαστολής–, συμπεριλαμβανομένων, βέβαια, των μαγνητικών και, γενικότερα, της μαγνητικής συμπεριφορά τους. Ενδεικτικά, αν πρόκειται για διδιάστατα συστήματα –π.χ., $\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{BO}_3)_2$, $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 , με τα δυο τελευταία να μελετώνται λεπτομερώς στα επόμενα κεφάλαια–, τότε η καμπύλη της μαγνητικής επιδεκτικότητάς τους* συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή της, χαρακτηριστικά, σε μια πλατιά κορυφή μιας ευρύτερης θερμοκρασιακής περιοχής [69]. Επιπρόσθετα, η δομή τύπου ‘υάλου σπιν’ χαρακτηρίζεται από (i) διαφορετικές τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας για αντίστοιχες συχνότητες σε $T < T_N$, από πειράματα μαγνητικών μετρήσεων εναλλασσόμενου ρεύματος [70] και (ii) τη χρονικά εξαρτώμενη ‘εναπομένουσα μαγνήτιση’ του βρόχου υστέρησης† του υλικού [71]. Μάλιστα, η τελευταία ερμηνεύεται, δεδομένου πως επειδή τα σπιν είναι ‘παγωμένα’ σε αυτή τη δομή, δύσκολα επαναπροσανατολίζονται υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου, καθώς για κάτι τέτοιο απαιτείται ο αντίστοιχος χρόνος απόκρισης [70].

Ένα άλλο ενδεικτικό παράδειγμα αποτελεί ο προαναφερθέν σπινέλιος LiMn_2O_4 , με την τύπου ‘σπιν πάγου’ δομή –Σχήμα 1.11–, ο οποίος παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας [72]. Ανήκει στην κατηγορία των υλικών, που παρουσιάζουν το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’, αποδιδόμενη στις έντονα αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των μαγνητικών κατιόντων Mn^{3+} –Σχήμα 1.11(α)– [66]. Ως εκ τούτου, η θεμελιώδης του κατάσταση είναι έντονα εκφυλισμένη. Μάλιστα, ήδη από την υψηλή θερμοκρασία ($T \approx 285 \text{ K}$) αρχίζει να παρατηρείται μια τάξη σθένους των κατιόντων $\text{Mn}^{3+/4+}$ στο πλέγμα του LiMn_2O_4 . Τούτη συνοδεύεται από δομικές αλλαγές στην κυβική δομή, εξαιτίας του ‘φαινομένου *Jahn-Teller*’ των κατιόντων Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$), το οποίο αίρει τον εκφυλισμό των τροχιακών $e_g - t_{2g}$. Αποτέλεσμα τούτων αποτελεί ο επερχόμενος μετασχηματισμό φάσης του LiMn_2O_4 στο ορθορομβικό σύστημα (*Fddd*), προκειμένου να ανακουφιστεί ο κρύσταλλος από τις έντονες ενδογενείς τάσεις [73].

Επίσης, ένα άλλο παράδειγμα με δομή τύπου ‘σπιν πάγου’, που παρουσιάζει τάξη μακράς εμβέλειας όχι όμως αντισιδηρομαγνητική, είναι το πυρόχλωρα $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’ στο πλέγμα του αποδίδεται στις έντονα σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των μαγνητικών κατιόντων Ho^{3+} . Τα τελευταία καταλαμβάνουν τις τριγωνικές θέσεις 16c στο πλέγμα του –κατά αναλογία ως προς το Σχήμα 1.10(β). Ως εκ τούτου, η θεμελιώδης του κατάσταση είναι, επίσης, έντονα εκφυλισμένη [54].

* Ορίζεται παρακάτω στο ‘Κεφάλαιο 2’ (Παράγραφος 2.4.2).

† Ορίζεται παρακάτω στο ‘Κεφάλαιο 2’ (Παράγραφος 2.4.3).

1.2. Πορώδη στερεά

Όπως προαναφέρθηκε, το φαινόμενο της ‘όχλησης’ λόγω γεωμετρίας ή αταξίας στον κρύσταλλο εμφανίζεται σε περιοδικά συστήματα, αποτελούμενα από τρίγωνα ή τριγωνικές πυραμίδες, που μοιράζονται μεταξύ τους κορυφές, ακμές ή έδρες. Τούτο έχει ως αποτέλεσμα ο σκελετός τους να παρουσιάζει συχνά πρωτότυπες αρχιτεκτονικές πορώδους. Τα ‘πορώδη στερεά’ εξαιτίας της –από τη φύση τους– ιδιόμορφης γεωμετρικής μικροδομής, πρωτότυπης και ‘ενδιαφέρουσας’ τοπολογίας πλέγματος που έχουν, προσφέρουν μια πλούσια οικογένεια, μέσα στην οποία μπορούν να εντοπιστούν νέα ‘**συστήματα – μοντέλα**’ υλικών για τη μελέτη της ‘όχλησης’.

Όμως εκτός του θεμελιώδους αυτού ενδιαφέροντος, ακριβώς λόγω των ιδιαίτερων γεωμετρικών χαρακτηριστικών της κρυσταλλικής δομής, η συγκεκριμένη κατηγορία υλικών βρίσκει και πληθώρα σύγχρονων, τεχνολογικών εφαρμογών –όπως είναι οι καταλύτες, οι κάθοδοι επαναφορτιζόμενων μπαταριών, τα φίλτρα, οι επιλεκτικοί υποδοχείς συγκεκριμένων μορίων, τα προσροφητικά και τα διαχωριστικά υλικά. Στις εφαρμογές τους καθοριστικό ρόλο παίζουν όχι μόνον οι χημικές τους ιδιότητες, αλλά και η ειδική επιφάνεια, τα μέγεθος, το σχήμα, η μορφολογία και η γεωμετρία των πόρων. Οι πόροι αυτοί μπορεί να σχηματίζουν ομοιόμορφα κανάλια, σήραγγες*, κελιά, κοιλότητες που επαναλαμβάνονται κατά μήκος του πλέγματος ή *φυλλόμορφες δομές*. Τα συγκεκριμένα μεγέθη ρυθμίζουν σε μεγάλο βαθμό τη διάχυση, την προσρόφηση και το διαχωρισμό άλλων μορίων, ανάλογα με την αρχιτεκτονική και το μέγεθος του πορώδους. Ανάλογα με τις διαστάσεις των πόρων τους, τα υλικά αυτά κατηγοριοποιούνται σε:

* ‘tunnels’

- Μικροπορώδη, με πόρους διαμέτρου: $D_{\text{πόρων}} < 2 \text{ nm}$
- Μεσοπορώδη, με πόρους διαμέτρου: $2 \text{ nm} < D_{\text{πόρων}} < 50 \text{ nm}$
- Μακροπορώδη, με πόρους διαμέτρου: $50 \text{ nm} < D_{\text{πόρων}}$ [74].

Συγκεκριμένα, η μορφή και το μέγεθος των πόρων ασκούν στερικές παρεμποδίσεις στα αντιδρώντα και προϊόντα, οδηγώντας σε σημαντικό βαθμό στερεοεκλεκτικότητας. Οι μορφοεκλεκτικές ιδιότητές τους είναι η βάση για τη χρήση σε διεργασίες προσρόφησης και διαχωρισμού. Η δυνατότητα να προσροφούν κατά προτίμηση ορισμένα μόνο μόρια, ενώ να αποκλείουν άλλα, κυρίως λόγω της συμβατότητας με το μέγεθος των πόρων τους, έχει ανοίξει ευρύ φάσμα εφαρμογών. Επιπρόσθετα, τα αντισταθμιστικά κατιόντα αλληλεπιδρούν με το σκελετό του πορώδους υλικού μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων και κατά αυτόν τον τρόπο, καθίσταται εύκολη η ιοντοανταλλαγή τους με άλλα μεταλλικά κατιόντα.

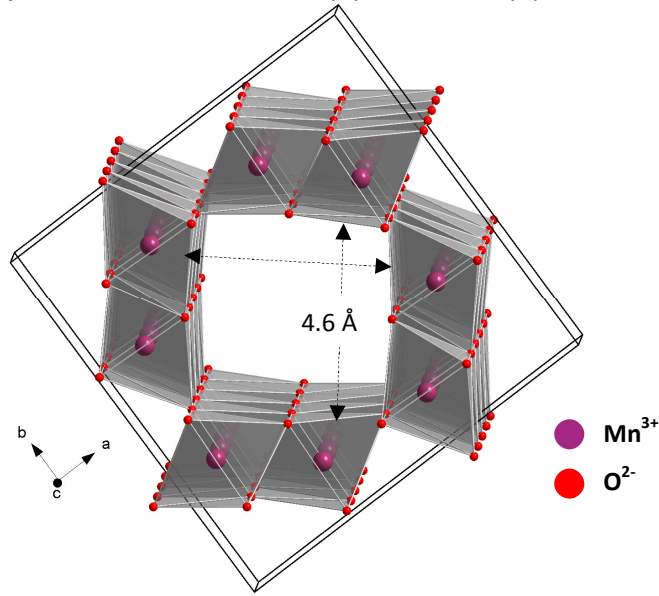
1.3. Πολύμορφο MnO₂

Το ενδιαφέρον στην παρούσα εργασία εντοπίζεται στη μελέτη μικροπορωδών οξειδίων μετάλλων μετάβασης, M_xO_y, με ελεγχόμενη χημική σύσταση. Τα οξείδια αυτά εκτός του πορώδους τους, συνδυάζουν και σημαντικές –μαγνητικές και ηλεκτρικές– ιδιότητες, λόγω ακριβώς της δυνατότητας εμφάνισης του μετάλλου μετάβασης, M, σε μικτές οξειδωτικές καταστάσεις. Στην παρούσα μελέτη το κύριο μέταλλο μετάβασης μικτού σθένους είναι το μαγγάνιο, Mn. Συγκριμένα, εκμεταλλευόμαστε τη δυνατότητά του να διαθέτει ποικιλία βαθμών οξειδωσης, από (+2) → (+7) και συνεπώς την ικανότητά του να συνθέτει ενώσεις, όπου η συναρμογή του διαφοροποιείται από διδιάστατη τετραγωνική σε τετραεδρική, ακόμα και οκταεδρική [75, 76]. Ο σκελετός της δομής των οξειδίων του έχει ενδιαφέρουσα αρχιτεκτονική πορώδους, βασισμένος σε άτομα Mn και O. Συγκεκριμένα, αυτά σχηματίζουν οκτάεδρα Mn³⁺O₆ με κοινές ακμές και κορυφές μεταξύ τους, σχηματίζοντας πρωτότυπες αρχιτεκτονικές πορώδους [77, 78]. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 1.13 παρουσιάζονται μερικές τοπολογίες πλέγματος του διοξειδίου του, MnO₂, που ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσης παρουσιάζει τα αντίστοιχα πολύμορφα του [79]:

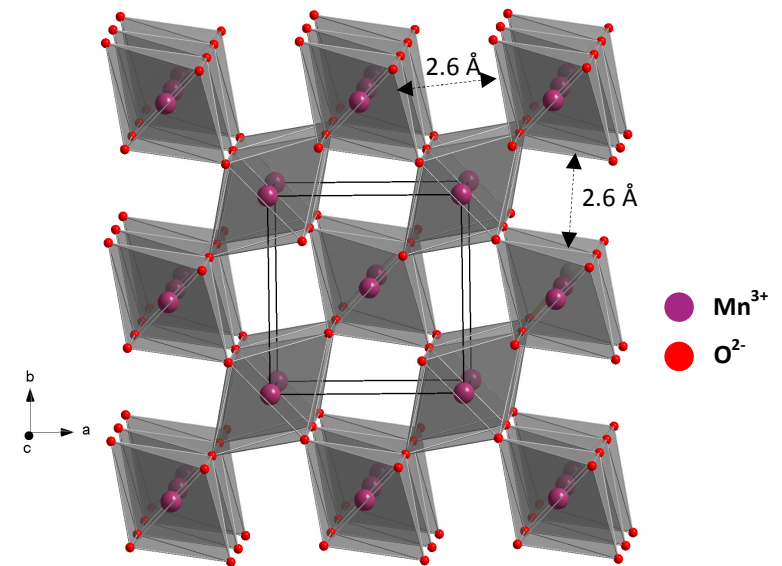
- το α-MnO₂, **2 × 2** διατομής, γνωστό στη βιβλιογραφία και ως ‘*hollandite*’ –Σχήμα 1.13(α)–
- το β-MnO₂, **1 × 1** διατομής, ή ‘*pyrolusite*’ –Σχήμα 1.13(β)–
- το γ-MnO₂, γνωστό και ως ‘*nsutite*’ –Σχήμα 1.13(γ). Αποτελείται γενικότερα από συνδυασμό πλεγμάτων οκτάεδρων Mn³⁺O₆, τα οποία σχηματίζουν συνδυασμό καναλιών διατομής **2 × 1** και **1 × 1**.

Τούτα κρυσταλλώνονται στο τετραγωνικό I4/m [80], P4₂/mnm [81, 82, 83] και ορθορομβικό Pnam [84] σύστημα, αντιστοίχως.

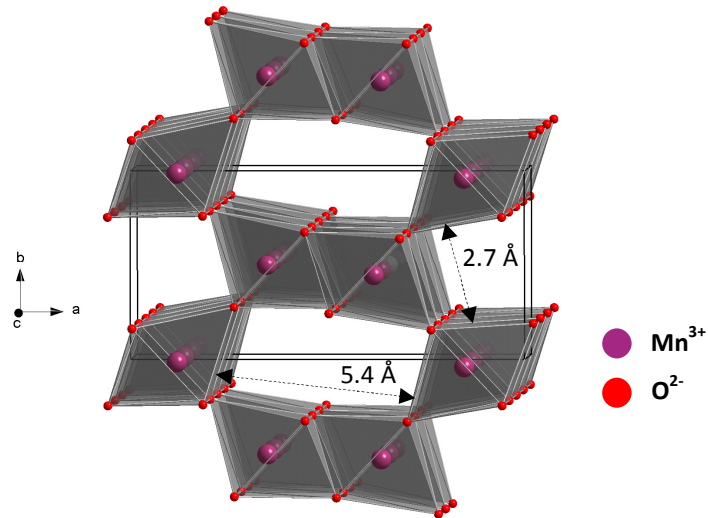
(α) α - MnO_2 : $I4/m$, $a=9.815(1) \text{ \AA}$, $c=2.847(1) \text{ \AA}$, $Z=8$



(β) β - MnO_2 : $P4_2/mnm$, $a=4.398(3) \text{ \AA}$, $c=2.873(0) \text{ \AA}$, $Z=2$



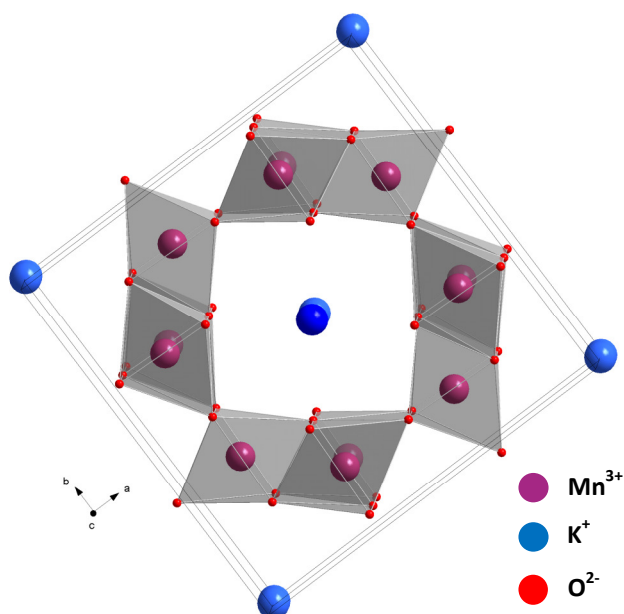
(γ) γ - MnO_2 : $Pnam$, $a=9.321(1) \text{ \AA}$, $b=4.461(1) \text{ \AA}$, $c=2.850(5) \text{ \AA}$, $Z=4$



Σχήμα 1.13. Στην παρούσα μελέτη το κύριο μέταλλο μετάβασης μικτού σθένους είναι το Mn . Συγκεκριμένα, εκμεταλλευόμαστε τη δυνατότητά του να έχει ποικιλία οξειδωτικών καταστάσεων, από $(+2) \rightarrow (+7)$, και συνεπώς την ικανότητά του να συνθέτει ενώσεις, όπου η συναρμογή του διαφοροποιείται από διδιάστατη τετραγωνική, σε τριδιάστατη τετραεδρική, ακόμα και οκταεδρική. Εδώ παρουσιάζονται οι τοπολογίες πλέγματος του οξειδίου MnO_2 , που ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσης, παρουσιάζει τα αντίστοιχα πολύμορφα του: (α) α - MnO_2 (2×2), (β) β - MnO_2 (1×1) και (γ) γ - MnO_2 (2×1).

Ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσης των πολύμορφων αυτών και με τα αντίστοιχα αντιδρώντα, το εσωτερικό της δομής τους συχνά καταλαμβάνεται από μόρια άλλων ενώσεων (π.χ., H_2O), κατιόντα (π.χ., K^+ , Na^+ , Pb^{2+}) ή ανιόντα (π.χ., SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^-), προσδίδοντάς τους και τις αντίστοιχες φυσικοχημικές ιδιότητες [85, 86]. Για παράδειγμα, στο Σχήμα 1.14 παρουσιάζεται το οξείδιο $\alpha\text{-MnO}_2$, το κέντρο των καναλιών του οποίου καταλαμβάνεται από κατιόντα K^+ , για να προκύψει τελικά το μικροπορώδες οξείδιο $K_{0.125}\text{MnO}_2$, 2×2 διατομής, που κρυσταλλώνεται επίσης στο τετραγωνικό σύστημα $I4/m$. Η εμβόλιμη παρουσία του παρένθετου κατιόντος έχει προκαλέσει μικρή διόγκωση του κρυστάλλου, ώστε τελικά οι παράμετροι πλέγματός του είναι ελαφρώς μεγαλύτεροι: $a=b=9.866(3) \text{ \AA}$ και $c=2.872(1) \text{ \AA}$ –δεδομένου πως στο μητρικό MnO_2 οι αντίστοιχοι παράμετροι ήταν $a=b=9.815(1) \text{ \AA}$ και $c=2.847(1) \text{ \AA}$.

$K_{0.125}\text{MnO}_2$: $I4/m$, $a=9.866(3) \text{ \AA}$, $c=2.872(1) \text{ \AA}$, $Z=8$



Σχήμα 1.14. Το μικροπορώδες οξείδιο με χημικό τύπο $K_{0.125}\text{MnO}_2$ (‘cryptomelane’) κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα $I4/m$. Απαρτίζεται από 2×2 οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 τα οποία συνδέονται μέσω των ακμών τους, σχηματίζοντας σήραγγες, τετραγωνικής διατομής $4.6 \text{ \AA} \times 4.6 \text{ \AA}$.

Περαιτέρω συμπληρωματικά στοιχεία σχετικά με τις ενδιαφέρουσες τοπολογίες πλέγματος και τις πρωτότυπες αρχιτεκτονικές του πορώδους των διαφόρων οξειδίων του μαγγανίου και τις ομάδες, όπου αυτά ανήκουν –π.χ., ‘corondite’, ‘manjiroite’, ‘cryptomelane’, ‘todorokites’, ‘romanechites’, ‘Octahedral Molecular Sieve’–, αναφέρονται παρακάτω, στο Κεφάλαιο 6, ‘6.3. $K_{0.125}\text{MnO}_2$ ’. Επιπρόσθετα, το MnO_2 επιλέχθηκε για μελέτη στην παρούσα διατριβή, διότι η μικροπορώδης ή φυλλόμορφη δομή του μπορεί να επιτείνουν περεταίρω το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’, με αποτέλεσμα να αποτελεί ενδιαφέρον παράδειγμα μελέτης της φυσικής του μαγνητισμού του.

1.3.1. Μπαταρίες

Ωστόσο, εκτός του έντονου επιστημονικού ενδιαφέροντος των πολύμορφων MnO_2 ως ‘συστήματα – μοντέλα’ για τη μελέτη των θεμελιωδών μαγνητικών ιδιοτήτων τους, η κύρια τεχνολογική εφαρμογή τους είναι οι κάθοδοι των επαναφορτιζόμενων μπαταριών [88]. Εκμεταλλευόμαστε τη χαρακτηριστική ‘φυλλόμορφη δομή’* του MnO_2 , μεταξύ των παράλληλων επιπέδων του οποίου, μπορεί να παρεντίθενται

* ‘layered structure’

κατιόντα αλκαλικών μετάλλων και ειδικά Λιθίου (Li^+). Άλλωστε, το MnO_2 έχει ικανοποιητικές ηλεκτροχημικές ιδιότητες, είναι πιο φιλικό στο περιβάλλον και οικονομικό στη σύνθεσή του, συγκριτικά με τα αντίστοιχα οξείδια NiO_2 και CoO_2 , που επίσης χρησιμοποιούνται ως κάθοδοι επαναφορτιζόμενων μπαταριών [87].

Τα συστήματα αποθήκευσης των μπαταριών –ή αλλιώς *συσσωρευτών*– στηρίζονται στη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική, μέσω αντιστρέψιμων χημικών αντιδράσεων. Τα βασικά χαρακτηριστικά που θα πρέπει μια μπαταρία να πληροί είναι η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα* και απόδοσή†, η αυτονομία και ο μεγάλος αριθμός κύκλων φόρτισης/εκφόρτισής της. Επίσης, θα πρέπει να έχει μικρό οικονομικό κόστος, να είναι ασφαλής και ελαφριά, φιλική στο περιβάλλον και ανακυκλώσιμη. Ωστόσο, τα μεγαλύτερα μειονεκτήματά τους στην πράξη είναι ο μικρός χρόνος ζωής και η συχνή συντήρησή τους.

Οι διατάξεις αποθήκευσης μπαταριών, που χρησιμοποιούνται σήμερα, διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες [88]:

- 1) **Μολύβδου – Οξέος**‡. Πρόκειται για τον παλαιότερο τύπο επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Βασίζονται σε χημικές αντιδράσεις, που περιλαμβάνουν PbO_2 και Pb για το σχηματισμό του θετικού –κάθοδος– και αρνητικού ηλεκτροδίου –άνοδος–, αντίστοιχα, ενώ διάλυμα H_2SO_4 ενεργεί ως ηλεκτρολύτης.
- 2) **Αλκαλικές**. Στην κατηγορία τούτη ανήκουν κυρίως οι μπαταρίες: (α) *NiCd*, (β) *Νικελίου – Υβριδίου μέταλλου*, *NiMH*, και (γ) *NiZn*.
- 3) **Προηγμένες**. Στην κατηγορία τούτη εντάσσονται οι μπαταρίες: (α) *Νατρίου – Θείου*, *NaS*, (β) *Ροής*§, (γ) *Μετάλλου – Αέρα*** και (δ) **Λιθίου**.

Η τεχνολογία των τελευταίων δεν έχει εφαρμοσθεί ακόμα για ενεργειακή αποθήκευση στα πλαίσια ενός συστήματος αδιάκοπης παροχής ισχύος. Μέχρι σήμερα, χρησιμοποιούνται, κυρίως, για τα ηλεκτρονικά είδη ευρείας καθημερινής κατανάλωσης και άλλο φορητό εξοπλισμό, εκμεταλλευόμενοι το μικρό μέγεθος των μπαταριών αυτών. Διακρίνονται περαιτέρω στις μπαταρίες: (i) *Ιόντος λιθίου* και (ii) *Πολυμερούς λιθίου*. Εμφανίζουν υψηλές ενεργειακές πυκνότητες και αποδόσεις, έχουν χαμηλότερα ποσοστά αυτό-εκφόρτισης, ενώ απαιτούν εξαιρετικά μικρή συντήρηση. Ωστόσο, το σημαντικό μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος, που οφείλεται στα εσωτερικά κυκλώματα προστασίας τους.

Τέλος, τα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα των προαναφερθέντων μπαταριών, με λεπτομέρειες των τεχνικών χαρακτηριστικών τους –π.χ., ενεργειακή πυκνότητα και απόδοση, κόστος, αριθμός κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης– παρουσιάζονται συγκριτικά στον *Παράρτημα Α* (Παράγραφος Π.Α.2, Πίνακας Π.Α.1).

Ενδεικτικά, στο Σχήμα 1.15 παρουσιάζεται μικροσκοπικά το στάδιο της φόρτισης –Σχήμα 1.15(α)– και της εκφόρτισης –Σχήμα 1.15(β)– στο φυλλόμορφο οξείδιο $\alpha\text{-LiMnO}_2$, από το οποίο είναι συχνά κατασκευασμένη η κάθοδος των προηγμένων μπαταριών λιθίου. Ο σκελετός του αποτελείται από

* 'energy density'

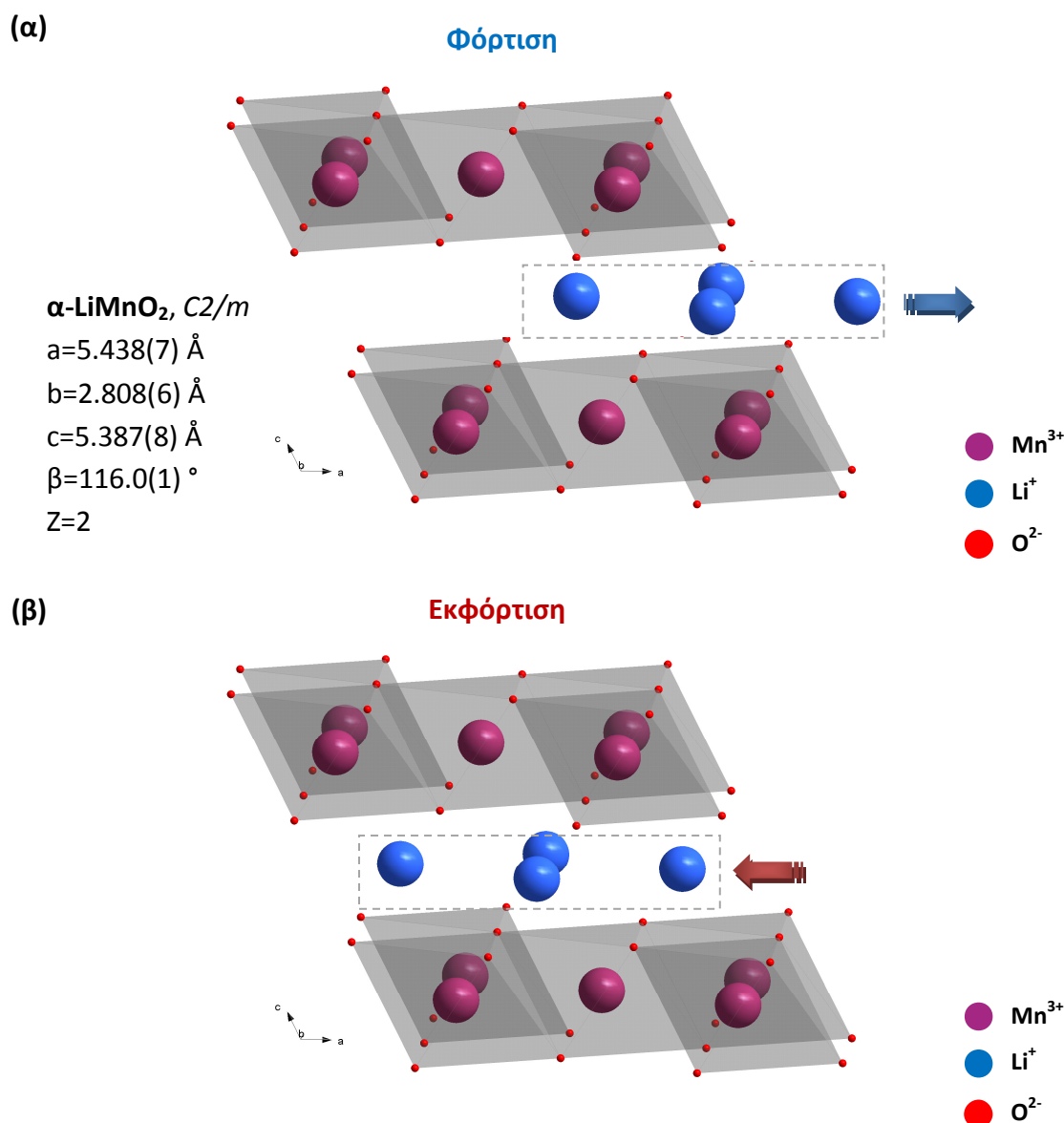
† 'energy efficiency'

‡ 'Lead – Acid batteries'

§ 'Flow batteries'

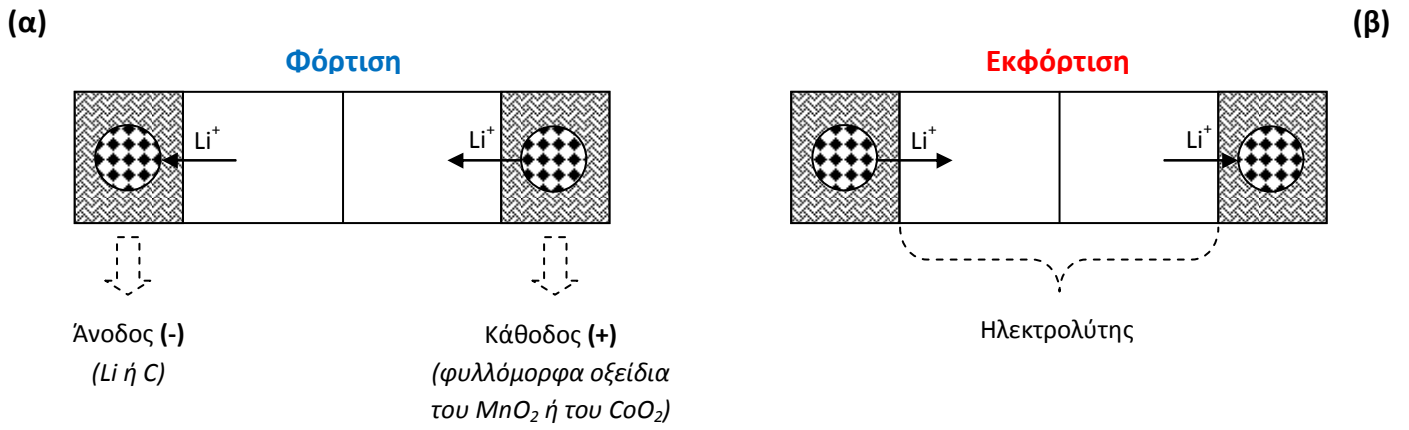
** 'Metal – Air batteries'

οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$, διατεταγμένα κεκλιμένα στο διδιάστατο επίπεδο κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να μοιράζονται τις ακμές και τις άκρες τους. Μεταξύ αυτών παρεντίθενται τα κατιόντα Li^+ [88]. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τη δομή του α - $LiMnO_2$, αλλά και γενικότερα για την τεχνολογία των επαναφορτιζόμενων μπαταριών Li^+ αναφέρονται στο ‘Παράρτημα Α’ (Παράγραφος Π.Α.2).



Σχήμα 1.15. Το φυλλόμορφο οξείδιο α - $LiMnO_2$ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$. (α) Κατά τη φόρτιση και (β) κατά την εκφόρτιση της μπαταρίας τα ιόντα Li^+ εξέρχονται και εισέρχονται, αντίστοιχα, διαδοχικά στη φυλλόμορφη δομή του MnO_2 , που θα πρέπει να διατηρήσει τη σταθερότητά της.

Στο Σχήμα 1.16 παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού φόρτισης και εκφόρτισης των μπαταριών Li^+ , δεδομένου πως η κάθοδος αυτού έχει κατασκευαστεί από φυλλόμορφο οξείδιο με παρένθετα τέτοια κατιόντα. Κατά τη φάση της φόρτισης και εκφόρτισης γίνεται εξαγωγή των παρένθετων κατιόντων Li^+ από τη φυλλόμορφη δομή του οξειδίου, σύμφωνα με το Σχήμα 1.16(α). Αντιστρόφως, κατά το στάδιο της εκφόρτισης, τα κατιόντα Li^+ επιστρέφουν, ως παρένθετα πάλι, στη φυλλόμορφη δομή του οξειδίου τους, σύμφωνα με το Σχήμα 1.16(β). Η διαφορά δυναμικού, που αναπτύσσεται μεταξύ ανόδου – καθόδου, είναι της τάξης $\sim 3.5 \text{ V}$ [89, 90, 91].



Σχήμα 1.16. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού **(α)** φόρτισης και **(β)** εκφόρτισης της τεχνολογίας μπαταριών Li⁺. Τα στάδια αυτά αντιστοιχούν όταν η συσκευή, που περιέχει την μπαταρία, φορτίζεται και βρίσκεται σε χρήση.

1.4. Ντελαφοσίτες

Όπως προαναφέρθηκε, στην παρούσα διατριβή κύριο αντικείμενο μελέτης αποτελούν τα οξείδια του MnO_2 , εξαιτίας της πρωτότυπης αρχιτεκτονικής του σκελετού τους. Αυτά προσφέρουν μια πλούσια οικογένεια οξειδίων μέσα στην οποία μπορούν να εντοπιστούν καινούργια ‘συστήματα – μοντέλα’ υλικών για τη μελέτη του φαινομένου της ‘όχλησης’. Συγκεκριμένα, εστιάζουμε κατά κύριο λόγο στη φυλλόμορφη δομή των οξειδίων MnO_2 . Η δομή αυτή αποκτάει ακόμα μεγαλύτερο επιστημονικό ενδιαφέρον, όταν μεταξύ του φυλλόμορφου πλέγματος **παρεμβάλλονται / παρεντίθενται** (*‘intercalated’*) αλκαλικά κατιόντα, προκειμένου να μελετηθεί ο ρόλος τους στην τελική διαμόρφωση του πλέγματος και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού. Τα υλικά τούτα εντάσσονται στη γενικότερη οικογένεια των ‘ντελαφοσιτών’ (*‘delafossites’*) [92, 93].

Οι ντελαφοσίτες[♦] είναι μια ιδιαίτερη κατηγορία οξειδίων που έχουν γενικό χημικό τύπο $A^+M^{3+}O_2$, όπου:

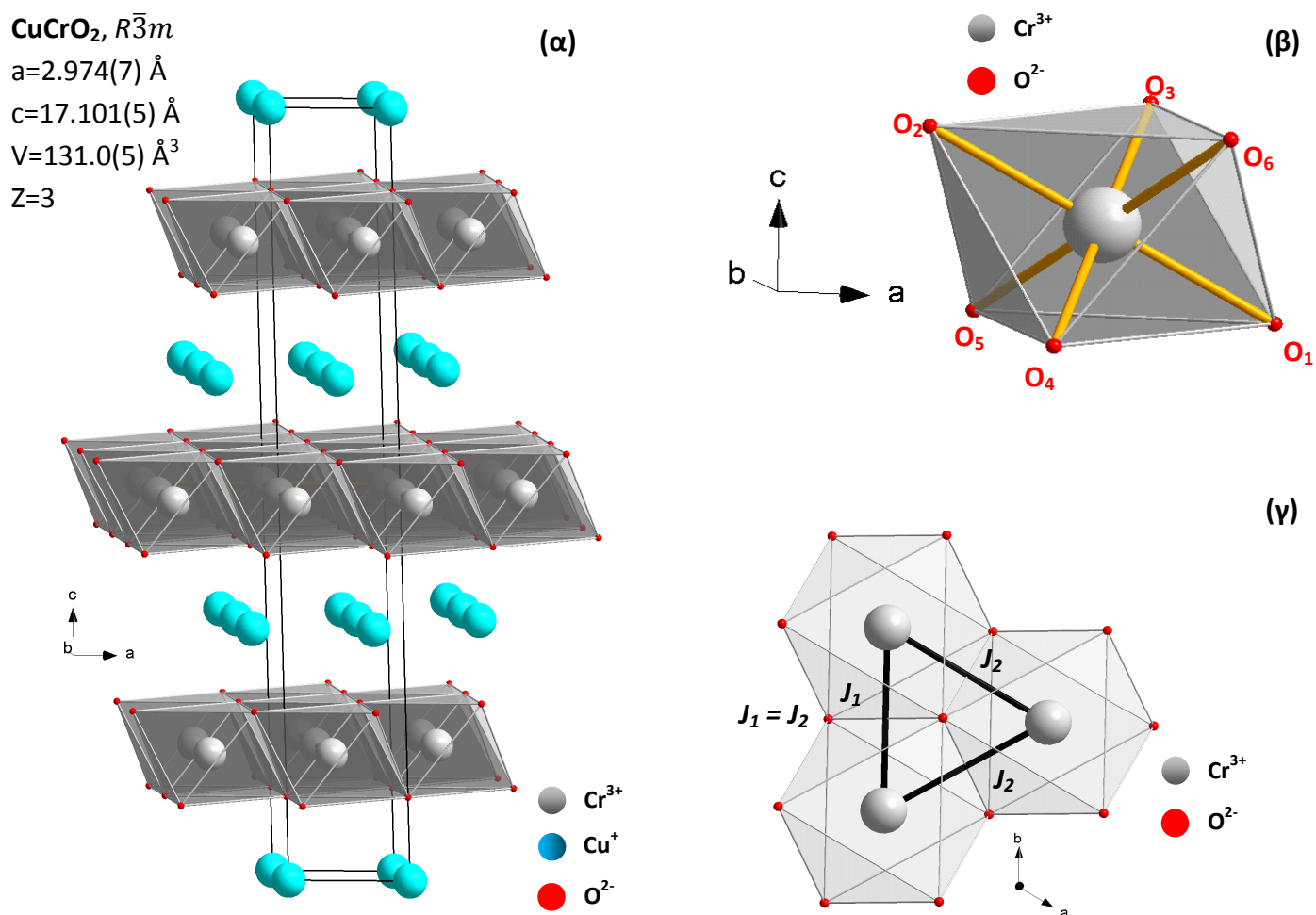
- **A**: κατιόν αλκαλίου, Ag ή Cu
- **M**: 3d μαγνητικό κατιόν μετάλλου μετάβασης.

Γενικά, κρυσταλλώνονται στο τριγωνικό σύστημα, όπως είναι για παράδειγμα το φυλλόμορφο οξείδιο $CuCrO_2$, η δομή του οποίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.17 [94]. Άλλοι ντελαφοσίτες με παρόμοια

[♦] Αρχικά, ο όρος ‘ντελαφοσίτης’ χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά, αναφορικά με το ορυκτό οξείδιο $CuFeO_2$. Ακολούθως όμως, ο όρος γενικεύτηκε προκειμένου να χαρακτηρίσει και άλλα οξείδια με παρόμοιο χημικό τύπο, $A^+M^{3+}O_2$, και κρυσταλλική δομή.

κρυσταλλική δομή και φυλλόμορφο σκελετό είναι τα ισοδομικά του οξειδία, CuFeO_2 [95, 96, 97] και NaFeO_2 , [98, 99]. Οι δομές και των τριών αυτών οξειδίων συγκρίνονται και περιγράφονται με περεταίρω λεπτομέρειες στο 'Παράρτημα Α' (Παράγραφος Π.Α.3, Σχήμα Π.Α.9). Συγκεκριμένα, η δομή του CuCrO_2 απαρτίζεται από διδιάστατα επίπεδα του οξειδίου του μετάλλου μετάβασης, CrO_2 , που ενώνονται μεταξύ τους μέσω των ακμών και των κορυφών των οκταέδρων Cr^{3+}O_6 . Μεταξύ των επιπέδων αυτών παρεντίθενται τα κατιόντα Cu^+ , σύμφωνα με το Σχήμα 1.17(α).

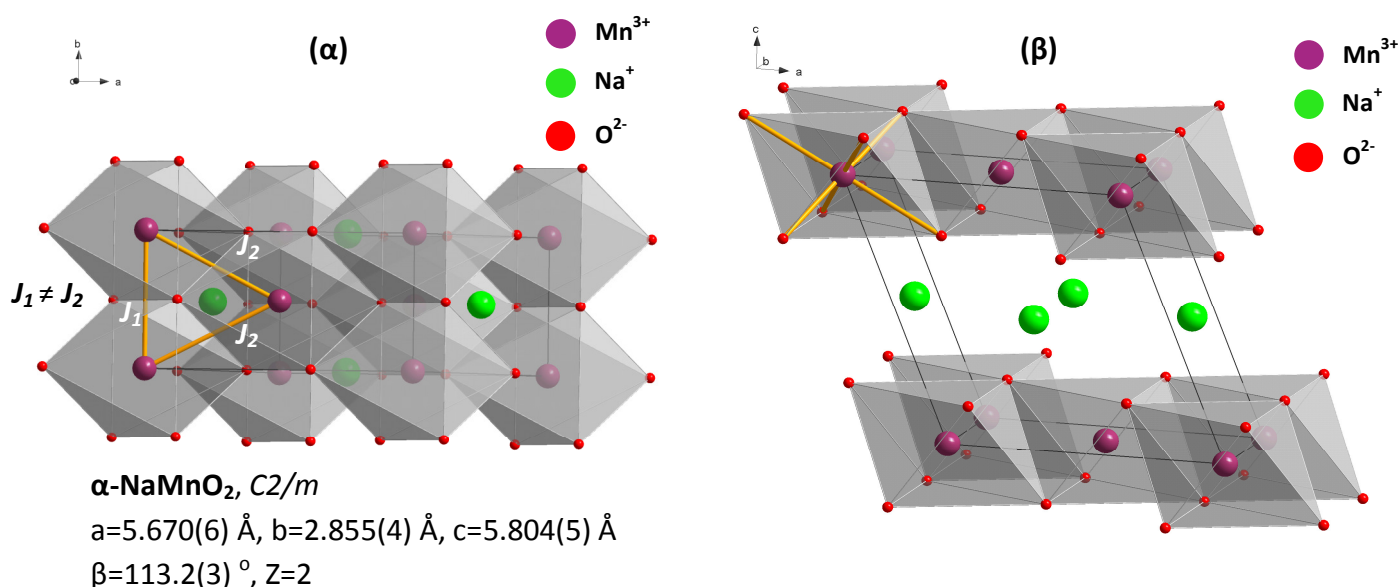
Οι ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες του ντελαφοσίτη $A^+M^{3+}\text{O}_2$ εξαρτώνται από το μαγνητικό κατιόν M^{3+} , όπως και τα παρένθετα μονοσθενή κατιόντα A^+ του. Γενικά, σε κάθε οκτάεδρο $M^{3+}\text{O}_6$ ενός ντελαφοσίτη, οι αποστάσεις του μετάλλου μετάβασης M –το οποίο καταλαμβάνει την κεντρική θέση σε αυτό– με τα έξι άτομα O^{2-} –που καταλαμβάνουν τις άκρες του– είναι ίσες μεταξύ τους. Τούτο φαίνεται και στο Σχήμα 1.17(β), όπου για λόγους απλούστευσης έχει απομονωθεί ένα οκτάεδρο Cr^{3+}O_6 του φυλλόμορφου οξειδίου CuCrO_2 . Σχετικά με τις αποστάσεις Cr-O αυτού, ισχύει: $\text{Cr-O}_1 = \text{Cr-O}_2 = \text{Cr-O}_3 = \text{Cr-O}_4 = \text{Cr-O}_5 = \text{Cr-O}_6$. Οι ντελαφοσίτες που κρυσταλλώνονται στο τριγωνικό σύστημα έχουν μαγνητικό πλέγμα αποτελούμενο από **ισόπλευρα** τρίγωνα, στοιβαγμένα το ένα επάνω από το άλλο, με τις κορυφές



Σχήμα 1.17. (α) Ο ντελαφοσίτης CuCrO_2 , ο οποίος κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό/ορθορομβικό σύστημα $R\bar{3}m$. (β) Για λόγους απλούστευσης έχει απομονωθεί και παρουσιάζεται ένα οκτάεδρο Cr^{3+}O_6 από την κρυσταλλική δομή του. Όλες οι αποστάσεις των δεσμών Cr-O είναι ίσες μεταξύ τους και αυτό ισχύει για όλους τους ντελαφοσίτες που κρυσταλλώνονται στο τριγωνικό/ορθορομβικό σύστημα με ομάδα συμμετρίας $R\bar{3}m$. (γ) Επίσης, τα τρία πλησιέστερα κατιόντα Cr^{3+} σχηματίζουν μεταξύ τους ισόπλευρο τρίγωνο, με τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις J_1 και J_2 μεταξύ τους να ισχύει $J_1=J_2$.

τους να καταλαμβάνονται από τα μαγνητικά κατιόντα. Έτσι, για τις απευθείας μαγνητικές αλληλεπιδράσεις* J_1 και J_2 που αναπτύσσονται μεταξύ των πλησιέστερων γειτονικών μαγνητικών κατιόντων, ισχύει: $J_1=J_2$. Αυτό φαίνεται και στο Σχήμα 1.17(γ), όπου παρουσιάζονται τα τρία πλησιέστερα γειτονικά οκτάεδρα Cr^{3+}O_6 , με τα αντίστοιχα μέταλλα μετάβασης Cr^{3+} να σχηματίζουν ισόπλευρο τρίγωνο, ώστε $J_1=J_2$.

Συνεπώς, η κρυσταλλική δομή των ντελαφοσιτών παρουσιάζει έντοτα το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’ και μάλιστα ιστροπικά[†]. Τούτο συμβαίνει, δεδομένου πως το διδιάστατο πλέγμα που σχηματίζουν τα μαγνητικά κατιόντα M αποτελείται από ισόπλευρα τρίγωνα, όπως προαναφέρθηκε. Ωστόσο, στην περίπτωση ορισμένων ντελαφοσιτών, η δομή είναι τέτοια που τα εν λόγω τρίγωνα δεν είναι ισόπλευρα, αλλά ισοσκελή, δηλαδή $J_1 \neq J_2$. Ως εκ τούτου, οι συγκεκριμένοι ντελαφοσιτές παρουσιάζουν μεν το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’ στη δομή τους, αλλά ανιστροπικά[‡]. Το γεγονός τούτο αποκτά ακόμα μεγαλύτερο επιστημονικό ενδιαφέρον. Η ανιστροπία εγείρει καινούργιες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις στο πλέγμα τους, ενδεχομένως νέες κρυσταλλογραφικές φάσεις, διαφορετική συμπεριφορά του κρυστάλλου και των τελικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων του υλικού.



Σχήμα 1.18. (α) Η κάτοψη και (β) η πλάγια όψη του κρυστάλλου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, το οποίο κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα συμμετρίας $C2/m$ και όχι το τριγωνικό με ομάδα συμμετρίας $R\bar{3}m$, όπως αναμενόταν, λόγω του ‘φαινομένου Jahn-Teller’ του μαγνητικού κατιόντος Mn^{3+} . (Οι τιμές των παραμέτρων πλέγματος αναφέρονται σε $T=300 \text{ K}$.)

Στην προαναφερθείσα ‘εξαίρεση’ των ντελαφοσιτών συγκαταλέγονται τα φυλλόμορφα $S=2$ CuMnO_2 [100] και $\alpha\text{-NaMnO}_2$ [101]. Ενδεικτικά, η κρυσταλλική δομή του τελευταίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.18. Στο Σχήμα 1.18(α) παρουσιάζεται η κάτοψή του, όπου οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις των πλησιέστερων γειτονικών κατιόντων Mn^{3+} , J_1 και J_2 με $J_1 \neq J_2$, σχηματίζουν νοητό πλέγμα **ισοσκελών** και όχι ισόπλευρων τριγώνων. Επιπλέον, σε αντίθεση με το CuCrO_2 , τα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 είναι ελαφρώς κεκλιμένα και δεν έχουν ισομήκεις ακμές, καθώς είναι επιμηκυμένα κατά τον κύριο άξονα τους (‘apical direction’), λόγω του ‘φαινομένου Jahn-Teller’ του μαγνητικού κατιόντος Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$), που αίρει τον

* ‘direct exchange’

† ‘fully, isotropically frustrated’

‡ ‘fully, anisotropically frustrated’

εκφυλισμό των τροχιακών $e_g - t_{2g}$. Ως εκ τούτου, οι συγκεκριμένοι ντελαφοσίτες δεν κρυσταλλώνονται στο τριγωνικό σύστημα –όπως αναμενόταν–, αλλά το **μονοκλινές** με ομάδα συμμετρίας C2/m. Έτσι, όπως διακρίνεται και στο Σχήμα 1.18(β), οι εγκάρσιες αποστάσεις των οκταέδρων $Mn^{3+}O_6$ είναι ίσες μεταξύ τους και μικρότερες από τις επιμήκεις. Οι δομές των φυλλόμορφων α - $NaMnO_2$ και $CuMnO_2$, που αποτελούν άλλωστε και το κύριο αντικείμενο της παρούσας διατριβής, αναλύονται διεξοδικά παρακάτω, στο 'Κεφάλαιο 3' και το 'Κεφάλαιο 4' –αντιστοίχως.

1.5. Αντικείμενο της διατριβής

Η ανάπτυξη κατάλληλων συνθετικών μεθόδων υπό ελεγχόμενες συνθήκες, με στόχο το συστηματικό σχεδιασμό αντίστοιχων υλικών με συγκεκριμένα επιθυμητές ιδιότητες, είναι πρωταρχικής σημασίας. Τα συνθετικά πρωτόκολλα που εφαρμόζονται περιλαμβάνουν χημικές μεθόδους, οι οποίες επιτρέπουν σε μεγάλο βαθμό τον έλεγχο της σύνθεσης σε ατομικό επίπεδο. Συγκεκριμένα, επειδή ακριβώς τα μικροπορώδη οξειδία μετάλλων μετάβασης ‘φιλοξενούν’ στα κανάλια της δομής τους διάφορα κατιόντα, ως αντισταθμιστικά του αρνητικού φορτίου που αναπτύσσει ο σκελετός της δομής τους, αναμένεται ότι η φύση –δηλαδή το είδος, το μέγεθος και το φορτίο– αυτών των κατιόντων θα επηρεάζει άμεσα την τοπολογία του σκελετού και κατά επέκταση την αρχιτεκτονική του πορώδους τους. Έτσι, με αυτό τον τρόπο μπορεί να δρουν ως κατευθυντήριοι παράγοντες ανάπτυξης της κρυσταλλική δομής*. Διακρίνονται οι περιπτώσεις όπου τα κανάλια της δομής είναι:

- σταθερού όγκου, η οποία αναφέρεται στο σχηματισμό δομής με τριδιάστατο ανοικτό σκελετό σταθερού όγκου –δηλαδή παράλληλα κανάλια, αλυσίδες ή τούνελ–
- μεταβαλλόμενου όγκου, η οποία αναφέρεται στο σχηματισμό φυλλόμορφης δομής, με το διαστρωματικό χώρο να μπορεί να μεταβάλλεται [102].

Η ύπαρξη των αντισταθμιστικών κατιόντων σε συνδυασμό με τη δυνατότητα του δομικού σκελετού του μετάλλου μετάβασης να εμφανίζεται σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις καθιστά τα συγκεκριμένα υλικά ενεργά σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και ιοντοανταλλαγής. Συνεπώς, ο έλεγχος

* ‘structure directing agents’

των φυσικών ιδιοτήτων –μαγνητικές και ηλεκτρικές– των συγκεκριμένων στερεών, οι οποίες ρυθμίζονται σε μεγάλο βαθμό από την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου μετάβασης, μπορεί να επιτευχθεί με συγκεκριμένες χημικές μεθόδους μέσω τροποποιητικών αντιδράσεων οξειδοαναγωγής ή ιοντοανταλλαγής. Η εφαρμογή καινοτόμων συνθετικών πρωτοκόλλων, σύγχρονων τεχνικών δομικής ανάλυσης και χαρακτηρισμού παρέχει τη δυνατότητα ερμηνείας των περίπλοκων σχέσεων μεταξύ της δομής και των ιδιοτήτων των μικροπορωδών αυτών υλικών. Επίσης, επιτυγχάνεται η απομόνωση καθαρών φάσεων οξειδίων μετάλλων μετάβασης μεικτού σθένους με ανοικτό δομικό σκελετό, ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη νέων ισχυρά συσχετιζόμενων ηλεκτρονιακών διαμορφώσεων στη βασική κατάσταση, αναπτύσσοντας με αυτόν τον τρόπο χαμηλοδιάστατα εντοπισμένα μαγνητικά υλικά με ενδιαφέρουσα τοπολογία πλέγματος.

1.5.1. Σκοπός

Πιο αναλυτικά, σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ντελαφοσιτών $A^+M^{3+}O_2$, προκειμένου να μελετηθεί ο ρόλος του αλκαλικού A και μαγνητικού M μεταλλοκατιόντος στην κρυσταλλική και μαγνητική δομή, αλλά και τις τελικές μακροσκοπικές φυσικοχημικές ιδιότητες του οξειδίου. Βασικός στόχος στην παρούσα εργασία αποτελεί η διερεύνηση και κατανόηση της σχέσης μεταξύ της σύνθεσης υπό ελεγχόμενες συνθήκες των συγκεκριμένων στερεών, της χημικής σύστασης και της δομής με τις επαγόμενες ιδιότητές τους. Το κύριο οξείδιο μελέτης στην παρούσα εργασία είναι το οξείδιο μετάβασης μεικτού σθένους α - $AMnO_2$ ($A=Na, Cu$). Πρόκειται για χαρακτηριστική περίπτωση χαμηλοδιάστατου μαγνήτη που παρουσιάζει το φαινόμενο της ‘όχλησης’*, στη μαγνητική δομή του οποίου –Σχήμα 1.18–, τα πλησιέστερα μαγνητικά άτομα Mn^{3+} σχηματίζουν ισοσκελές τρίγωνο, όπως προαναφέρθηκε, με ισχυρές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους [18, 101].

Συγκεκριμένα, το αντικείμενο της παρούσας ερευνητικής εργασίας, σύμφωνα και με τον Πίνακα 1.1, έχει ως ακολούθως:

- Η μελέτη του ρόλου του παρένθετου κατιόντος, το οποίο βρίσκεται μεταξύ των παράλληλων επιπέδων των οκταέδρων $Mn^{3+}O_6$. Για αυτό το λόγο, συντέθηκε το μητρικό οξείδιο α - $NaMnO_2$, αλλά και το **ισοδομικό** του, $CuMnO_2$, όπου δηλαδή τα παρένθετα κατιόντα του **Na** έχουν αντικατασταθεί από τα αντίστοιχα του **Cu**. Έτσι, συγκρίνονται οι κρυσταλλικές και μαγνητικές δομές των δυο ντελαφοσιτών, όπως και οι αντίστοιχες φυσικοχημικές ιδιότητες τους.
- Η μελέτη του φαινομένου του **πολυμορφισμού** στις φυσικοχημικές ιδιότητες του μητρικού οξειδίου α - $NaMnO_2$. Για το σκοπό αυτό, έγιναν προσπάθειες σύνθεσης της πολυμορφικής β -φάσης του. Και τα δύο οξείδια έχουν τον ίδιο χημικό τύπο, αλλά το μητρικό α - $NaMnO_2$ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα, ενώ το β - $NaMnO_2$ –πιθανολογείται– στο ορθορομβικό.
- Η μελέτη του ρόλου του μαγνητικού ατόμου/φορέα, το οποίο καταλαμβάνει την κεντρική θέση στα οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$. Στο μητρικό οξείδιο το μαγνητικό άτομο είναι το **Mn**, που έχει αντικατασταθεί από το **V** στο ομόλογό του, νεοσυντεθέν $NaVO_2$.

* ‘2D low-dimensional frustrated magnet’

- Η μελέτη της διαφορετικής τοπολογίας πλέγματος ως προς το μητρικό $\alpha\text{-NaMnO}_2$, αλλάζοντας το παρένθετο κατιόν. Έγινε προσπάθεια μερικής αντικατάστασης του παρένθετου κατιόντος Na στο **διδιάστατο** φυλλόμορφο σύστημα με το K, το οποίο οδηγεί σε νέα **τριδιάστατη** τοπολογία πλέγματος καναλιών.

Πίνακας 1.1. Οι ντελαφοσίτες που έχουν μελετηθεί στην παρούσα εργασία, δηλαδή τα οξείδια εκείνα με γενικό χημικό τύπο: $A^+M^{3+}O_2$, όπου A: κατιόν αλκαλίου, Ag ή Cu και M: 3d μαγνητικό κατιόν μετάλλου μετάβασης.

α/α	Φάση	A	M	
(1)	$\alpha\text{-}$	Na	Mn	O_2
(2)		Cu	Mn	O_2
(3)		Na	V	O_2
(4)	$\beta\text{-}$	Na	Mn	O_2
(5)		$K_{0.125}$	Mn	O_2

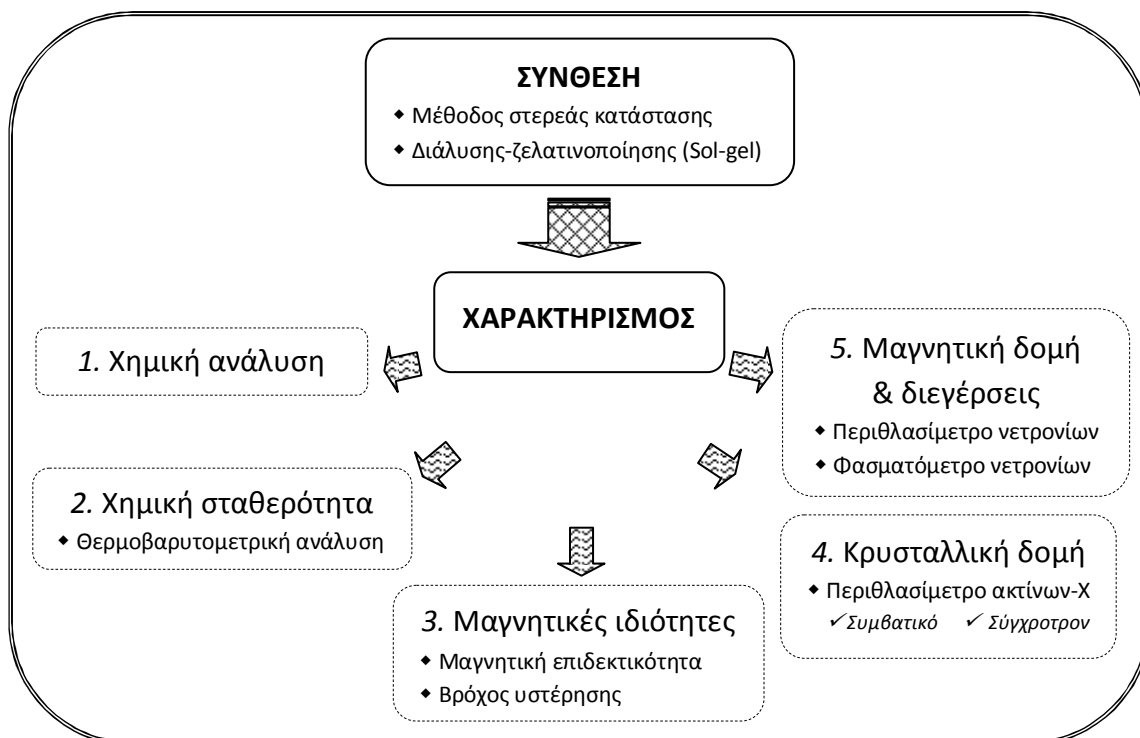
(1)-(2): Ισοδομικές ενώσεις –αντικατάσταση $Na \leftrightarrow Cu$

(1)-(3): Αντικατάσταση μαγνητικού ατόμου/φορέα $Mn \leftrightarrow V$

(1)-(4): Πολυμορφισμός $\alpha\text{-}$ και $\beta\text{-NaMnO}_2$

(1)-(5): Αλλαγή τοπολογίας πλέγματος

Οι ντελαφοσίτες αυτοί συντίθενται στο εργαστήριο με χημικές μεθόδους (αντιδράσεις στερεάς κατάστασης ή διάλυσης-ζελατινοποίησης) υπό ελεγχόμενες συνθήκες έψησης, ψύξης, ατμόσφαιρας, πίεσης ή χημικών και υδροδυναμικών συνθηκών αναλόγως του δείγματος. Η συσχέτιση του ρόλου των κατιόντων A και M στην κρυσταλλική και τη μαγνητική δομή, ο ενδεχόμενος μετασχηματισμό φάσης, αλλά και οι μακροσκοπικές φυσικοχημικές ιδιότητες του ντελαφοσίτη επιτυγχάνεται μέσω του χαρακτηρισμού τους, σύμφωνα με το Σχήμα 1.19.



Σχήμα 1.19. Διάγραμμα ροής που παρουσιάζει παραστατικά τις τεχνικές σύνθεσης και χαρακτηρισμού των ντελαφοσιτών, που μελετούνται στην παρούσα ερευνητική εργασία.

Ο χαρακτηρισμός περιλαμβάνει, ανάλογα με την εκάστοτε περίπτωση:

- (1) Χημική ανάλυση με το σύστημα στοιχειακής μικροανάλυσης διαχεομένης ενέργειας ακτίνων-Χ του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)
- (2) Μελέτη της χημικής σταθερότητας με το σύστημα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA/DTA)
- (3) Μέτρηση των μακροσκοπικών μαγνητικών ιδιοτήτων –μαγνητικής επιδεκτικότητας και βρόχου υστέρησης– σε διάφορες θερμοκρασιακές περιοχές υπό το κατάλληλο μαγνητικό πεδίο, με μαγνητόμετρο SQUID
- (4) Ανάλυση της μονοφασικότητας και κρυσταλλικότητας, αλλά και της ταυτοποίησης της κρυσταλλικής δομής με περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ συμβατικό και σε σύγχροτρο, αντιστοίχως. Μετά από την ανάλυση *Rietveld* των πειραματικών δεδομένων υπολογίζονται με μεγάλη ακρίβεια, εκτός άλλων, οι παράμετροι πλέγματος και ο όγκος του κρυστάλλου, οι θέσεις των ατόμων του στην κυψελίδα, οι συντελεστές τάσεων, οι αποστάσεις και οι γωνίες των δεσμών μεταξύ των ατόμων.
- (5) Ανάλυση της μαγνητικής δομής για τον προσδιορισμό του διανύσματος διάδοσης, k , του μεγέθους της διατεταγμένης μαγνητικής ροπής, της συμμετρίας και της χωροδιάταξης των μαγνητικών ροπών σε σχέση με την κρυσταλλική κυψελίδα, και των μαγνητικών διεγέρσεων μέσω ελαστικής και μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων.

1.5.2. Διάρθρωση

- Το εισαγωγικό **Κεφάλαιο 1** αναφέρεται σε βασικές έννοιες. Το φαινόμενο της ‘όχλησης’ λόγω αταξίας ή γεωμετρίας του συστήματος, τους ντελαφοσίτες, $A^+M^{3+}O_2$, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση σε εκείνους με $M=Mn$ και τα πολύμορφα μικροπορώδη οξειδία του MnO_2 . Επίσης, διατυπώνεται ο στόχος και το αντικείμενο της παρούσας διατριβής.
- Το **Κεφάλαιο 2** αναφέρεται στις πειραματικές μεθόδους σύνθεσης, τις τεχνικές χαρακτηρισμού των υλικών, αλλά και τη μεθοδολογία ανάλυσης των αποτελεσμάτων τους.
- Τα επόμενα Κεφάλαια αναφέρονται σε κάθε ένα από τα χημικά συστήματα και τις ενώσεις, με τα οποία πραγματεύεται η παρούσα εργασία. Συγκριμένα, στο **Κεφάλαιο 3** γίνεται αναφορά στο φυλλόμορφο, μητρικό α - $NaMnO_2$. Περιλαμβάνει τη βιβλιογραφική ανασκόπηση αυτού, τη σύνθεσή του στο εργαστήριο, το χαρακτηρισμό και την ανάλυση των αποτελεσμάτων του, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στα πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ από σύγχροτρο και σκέδασης νετρονίων.
- Το **Κεφάλαιο 4** αναφέρεται στον ισοδομικό του ντελαφοσίτη, $CuMnO_2$, ακολουθώντας την ίδια διάρθρωση με το προηγούμενο Κεφάλαιο.
- Η σύγκριση των δύο προαναφερθέντων ενώσεων γίνεται στο **Κεφάλαιο 5**.
- Τα μικροπορώδη οξειδία: $NaVO_2$, β - $NaMnO_2$ και $K_{0.125}MnO_2$, που έχουν επίσης συντεθεί και χαρακτηριστεί στο εργαστήριο, είναι το αντικείμενο μελέτης του **Κεφαλαίου 6**.
- Το **Κεφάλαιο 7** αναφέρεται στα Μελλοντικά Σχέδια και τις Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

- Το **Κεφάλαιο 8** αποτελεί την Εκτενή Περίληψη της παρούσας διδακτορικής διατριβής.
Τέλος, ενιαίο και αναπόσπαστο κομμάτι της παρούσας διατριβής αποτελούν τα **Παραρτήματα**.
 - Συγκεκριμένα, το **Παράρτημα Α** περιλαμβάνει συμπληρωματικά στοιχεία του εισαγωγικού ‘Κεφαλαίου 1’, αλλά και περαιτέρω λεπτομέρειες, αναφορικά με τις αρχές λειτουργίας και τα τεχνικά χαρακτηριστικά των διαφόρων εργαστηριακών οργάνων και περιθλασιμέτρων που περιγράφηκαν γενικά στο ‘Κεφάλαιο 2’.
 - Κατά παρόμοιο τρόπο, το **Παράρτημα Β** περιλαμβάνει συμπληρωματικά πειραματικά δεδομένα για το μητρικό οξείδιο $\alpha\text{-NaMnO}_2$, δηλαδή σχετικά με το ‘Κεφάλαιο 3’
 - το **Παράρτημα Γ** για το ισοδομικό του, CuMnO_2 , σχετικά με το ‘Κεφάλαιο 4’
 - το **Παράρτημα Δ** για τη σύγκριση των δυο προαναφερθέντων κύριων φυλλόμορφων ενώσεων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 , σχετικά με το ‘Κεφάλαιο 5’
 - το **Παράρτημα Ε** πραγματεύεται τα πρόσθετα μικροπορώδη οξείδια: NaVO_2 , $\beta\text{-NaMnO}_2$ και $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$, σχετικά με το ‘Κεφάλαιο 6’
 - ενώ, τέλος, το **Παράρτημα Στ** αναφέρεται στα ‘Σχολεία – Workshops’, τα ‘Πειράματα’, τα ‘Συνέδρια’ και τα ‘Άρθρα’, που σχετίζονται με την παρούσα διατριβή.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί, πως το καθένα από τα προαναφερθέντα Κεφάλαια και Παραρτήματα έχει τη δική του αυτόνομη και ανεξάρτητη Βιβλιογραφία, που παρατίθεται στο τέλος τους. Αναφορικά δε με την ονοματολογία του κάθε Σχήματος και Πίνακα στο εκάστοτε Κεφάλαιο ή Παράρτημα, φέρει το πρόθεμα του αντίστοιχου Κεφαλαίου ή Παραρτήματος και ακολούθως τον αύξοντα αριθμό εμφάνισής του –π.χ., το πρώτο Σχήμα στο ‘Κεφάλαιο 1’ θα ονομάζεται: ‘Σχήμα 1.1’ κ.ο.κ, ενώ το αντίστοιχο στο ‘Παράρτημα Α’ θα ονομάζεται: ‘Σχήμα Π.Α.1’ κ.ο.κ. Επίσης, η αρίθμηση των σελίδων στα Κεφάλαια του κυρίου μέρους της διατριβής είναι συνεχής, ενώ αντιθέτως το κάθε ένα Παράρτημα έχει τη δική του αυτοτελή αρίθμηση, αποτελούμενη από το πρόθεμα ‘Π’ και κατόπιν το αντίστοιχο γράμμα του – π.χ., για το ‘Παράρτημα Α’ θα είναι: Π.Α.1, Π.Α.2, κ.ο.κ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A.P. Ramirez, *Nature* **421**, 483 (30 Jan. 2003)
- [2] S.T. Bramwell, M.J.P. Gingras, *Science* **294**, 1495 (2001)
- [3] R. Liebmann, ‘*Statistical Mechanics of Periodic Frustrated Ising Systems*’, Lecture Notes in Physics – Vol. 251, Springer, Germany (1986)
- [4] L.C. Chapon, G.R. Blake, M.J. Gutmann, S. Park, N. Hur, P.G. Radaelli, S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177402 (2004)
- [5] G.R. Blake, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S-W. Cheong, J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. Rev. B* **71**, 214402 (2005)
- [6] B. Normand, *Contemp. Phys.* **50(4)**, 533 (2009)
- [7] C. Vecchini, O. Adamopoulos, L.C. Chapon, A. Lappas, H. Kageyama, Y. Ueda, A. Zorko, *J. Solid State Chem.* **182**, 3275 (2009)
- [8] S.T. Bramwell, *Nature Physics* **2**, 219 (Apr. 2006)
- [9] G. Toulouse, *Commun. Phys.* **2**, 115 (1977)
- [10] J. Vannimenus, G. Toulouse, *J. Phys. C* **10**, L537 (1977)
- [11] J. Villain, *J. Phys. C* **10**, 1717 (1977)

- [12] J. Villain, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **33**, 31 (1979)
- [13] P. Schiffer, A.P. Ramirez, *Condens. Matter Phys.* **18**, 21 (1996)
- [14] S.W. Cheong, M. Mostovoy, *Nature* **6**, 13 (Jan. 2007)
- [15] S. Blundell, ‘*Magnetism in Condensed Matter*’, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics; Oxford University Press (2001)
- [16] R. Moessner, A. Ramirez, *Physics Today* **24** (Feb. 2006)
- [17] A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, *Science* **277**, 546 (1997)
- [18] M. Giot, L.C. Chapon, J. Androulakis, M.A. Green, P.G. Radaelli, A. Lappas, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 247211 (2007)
- [19] C. Vecchini, M. Poienar, F. Damay, O. Adamopoulos, A. Daoud-Aladine, A. Lappas, J.M. Perez-Mato, L.C. Chapon, C. Martin, *Phys. Rev. B* **82**, 094404 (2010)
- [20] B.S. Shastry, B. Sutherland, *Physica B* **108**, 1069 (1981)
- [21] H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N.V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C.P. Slichter, T. Goto, Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3168 (1999)
- [22] K. Kodama, M. Takigawa, M. Horvatic, C. Berthier, H. Kageyama, Y. Ueda, S. Miyahara, F. Becca, F. Mila, *Science* **298**, 395 (2002)
- [23] R.W. Smith, D.A. Keszler, *J. Solid State Chem.* **93**, 430 (1991)
- [24] S. Miyahara, K. Ueda, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R327 (2003)
- [25] H. Nojiri, H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, M. Motokawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2906 (1999)
- [26] H. Kageyama, M. Nishi, N. Aso, K. Onizuka, T. Yosihama, K. Nukui, K. Kodama, K. Kakurai, Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5876 (2000)
- [27] H. Kageyama, K. Onizuka, T. Yamauchi, Y. Ueda, S. Hane, H. Mitamura, T. Goto, K. Yoshimura, K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 1821 (1999)
- [28] S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, O. Sakai, S. Jonas, C. Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu, Y. Maeno, *Science* **309**(5741), 1697 (2005)
- [29] R. Coldea, D.A. Tennant, Z. Tylczynski, *Phys. Rev. B* **68**, 134424 (2003)
- [30] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91**(10), 107001 (2003)
- [31] J.L. Atwood, *Nature Materials* **1**, 91 (2002)
- [32] S. Nawai, K. Okazaki, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Hondou, Y. Fujiwara, K. Iio, M. Usuda, N. Hamada, *Phys. Rev. B* **69**, 045103 (2004)
- [33] R. Becker, M. Johnsson, *Solid State Science* **7**(4), 375 (2005)
- [34] S.-H. Lee, H. Kikuchi, Y. Qiu, B. Lake, Q. Huang, K. Habicht, K. Kiefer, *Nature Materials* **6**, 853 (2007)
- [35] J.S. Helton, K. Matan, M.P. Shores, E.A. Nytko, B.M. Bartlett, Y. Yoshida, Y. Takano, A. Suslov, Y. Qiu, J.-H. Chung, D.G. Nocera, Y.S. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 107204 (2007)

- [36] A. Keren, P. Mendels, M. Horvatić, F. Ferrer, Y.J. Uemura, M. Mekata, T. Asano, *Phys. Rev. B* **57**, 10745 (1998)
- [37] H. Graetsch, W. Gebert, *Zeit. fuer Kristall.* **211**, 25 (1996)
- [38] R.C. O’Handley, ‘*Modern magnetic materials: Principles and applications*’, John Wiley & Sons, Inc.; United States of America (2000)
- [39] I. Bose, *Current Science* **88**(1), 62 (2005)
- [40] B.M. Smirnov, ‘*Principles of Statistical Psychics – Distributions, Structures, Phenomena, Kinetics of Atomic Systems*’, Wiley-VCH, Berlin-Germany (2006)
- [41] H.D. Young, R.A. Freedman, T.R. Sandin, A.L. Ford, ‘*Sears and Zemansky’s University Physics*’, 10th Edition, Addison-Wesley Series in Physics, United States of America (2000)
- [42] M.F. Collins, O.A. Petrenko, *Can. J. Phys.* **75**, 605 (1997)
- [43] S.H. Lee, C. Broholm, W. Ratcliff, G. Gasparovic, Q. Huang, T.H. Kim, S.W. Cheong, *Nature* **418**, 856 (2002)
- [44] J.S. Gardner, M.J.P. Gingras, J.E. Greedan, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 53 (January-March 2010)
- [45] J.N. Reimers, J.R. Dahn, J.E. Greedan, C.V. Stager, G. Liu, I. Davidson, U. Vonsacken, *J. Solid State Chem.* **102**, 542 (1993)
- [46] W.F. Giauque, M.F. Ashley, *Phys. Rev.* **43**, 81 (1933)
- [47] W.F. Giauque, J.W. Stout, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1144 (1936)
- [48] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935)
- [49] D. Bernal, R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933)
- [50] D.J.P. Morris, D.A. Tennant, S.A. Grigera, B. Klemke, C. Castelnovo, R. Moessner, C. Czternasty, M. Meissner, K.C. Rule, J.-U. Hoffmann, K. Kiefer, S. Gerischer, D. Slobinsky, R.S. Perry, *Science* **326**(5951), 411 (2009)
- [51] L. Pauling, ‘*The nature of the chemical bond*’, Cornell University Press, Ithaca - New York, p.p. 301-304 (1945)
- [52] J.F. Nagle, *J. Math. Phys.* **7**, 1484 (1966)
- [53] W.F. Giauque, M.F. Ashley, *Phys. Rev.* **43**, 81 (1933)
- [54] M.J. Harris, S.T. Bramwell, D.F. McMorrow, T. Zeiske, K.W. Godfrey, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2554 (1997)
- [55] M.J.P. Gingras, *Science* **326**, 5951, 375 (2009)
- [56] O. Tchernyshyov, R. Moessner, S.L. Sondhi, *Phys. Rev. Lett.* **88**(6), 067203-1 (2002)
- [57] P. Tiedemann, H. Mueller-Buschbaum, *Zeit. fuer Anorg. und Allg. Chem.* **520**, 71 (1985)
- [58] I. Mirebeau, A. Apetrei, J. Rodriguez-Carvajal, P. Bonville, A. Forget, D. Colson, V. Glazkov, J.P. Sanchez, O. Isnard, E. Suard, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 246402 (2005)
- [59] A.P. Ramirez, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24**, 453 (1994)

- [60] C. Lacroix, P. Mendels, F. Mila, *‘Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory’*, Springer Series in Solids-State Sciences 164, Springer - Berlin (2011)
- [61] A.P. Ramirez, A. Hayashi, R.J. Cava, R. Siddharthan, B.S. Shastry, *Nature* **399**, 333 (27 May 1999)
- [62] B.J. Kennedy, B.A. Hunter, C.J. Howard, *J. Solid State Chem.* **130**, 58 (1997)
- [63] C. Castelnovo, R. Moessner, S.L. Sondhi, *Nature* **451**, 42 (03 January 2008)
- [64] G-W Chern, C.D. Batista, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 186403 (2011)
- [65] V. Tsurkan, S. Zherlitsyn, V. Felea, S. Yasin, Yu. Skourski, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, P. Lemmens, J. Wosnitza, A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 247202 (2011)
- [66] J. Rodríguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquelier, M. Hervieu, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4660 (1998)
- [67] W.D. Derbyshire, H.J. Yearian, *Phys. Rev.* **112**, 1603 (1958)
- [68] J.S.O. Evans, W.I.F. David, A.W. Sleight, *Acta Cryst.* **B55**, 333 (1999)
- [69] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York (1993)
- [70] K. Binder, A.P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 802 (1986)
- [71] Y.I. Jang, F.C. Chou, Y.M. Chiang, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2504 (1999)
- [72] K. Yamaura, Q. Huang, L. Zhang, K. Takada, Y. Baba, T. Nagai, Y. Matsui, K. Kosuda, E. Takayama-Muromachi, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9448 (2006)
- [73] G.E. Grechnev, R.Ahuja, B.Johansson, O.Eriksson, *J. Magnetism and Magnetic Mat.* **258–259**, 287 (2003)
- [74] L.B. Mc Cusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.* **73**, 2, 381 (2001)
- [75] R.M. Potter, G.R. Rossman, *Amer. Miner.* **64**, 1199 (1979)
- [76] J.P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **3**, 1 (1971)
- [77] C. Delmas, C. Fouassier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420**, 184 (1970)
- [78] S. Turner, P.R. Buseck, *Science* **203**, 456 (1979)
- [79] ‘Findit’ software, Version 1.2.0, ICSD database, Version Feb. 2003
- [80] Yu D. Kondrashev, A.I. Zaslavskii, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya* **15**, 179 (1951)
- [81] W.H. Baur, *Acta Crystall. B* **24**, 1968 (1968)
- [82] W.H. Baur, *Acta Crystall. B* **32**, 2200 (1976)
- [83] W.H. Baur, *Zeit. fuer Angewandte Physik* **29**, 16 (1970)
- [84] C. Fong, B.J. Kennedy, M.M. Elcombe, *Zeit. fuer Kristall.* **209**, 941 (1994)
- [85] Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, *J. Mater. Chem.* **9**, 319 (1999)
- [86] S.L. Brock, N. Duan, Z.R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S.L. Suib, *Chem. Mater.* **10**, 2619 (1998)
- [87] Z.R. Tian, W. Tong, Y.Y. Wang, N.G. Duan, V.V. Krishnan, S.L. Suib, *Science* **276**, 926 (1997)
- [88] B.L. Ellis, K.T. Lee, L.F. Nazar, *Chem. Mater.* **22**, 691 (2010)

- [89] T. Rziha, H. Gies, J. Ruis, *Eur. J. Miner.* **8**(4), 675 (1996)
- [90] J.O. Besenhard, H.P. Fritz, *J. Electroanal. Chem.* **53**, 329 (1974)
- [91] G. Eichinger, J.O. Besenhard, *J. Electroanal. Chem.* **72**, 1 (1976)
- [92] C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, *Inorg. Chem.* **10**, 719 (1971)
- [93] A.M. Suresh, H. Kobayashi, M. Tabuchi, H. Kageyama, *Solid State Ionics* **128**, 33 (2000)
- [94] W. Dannhauser, P.A. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 896 (1955)
- [95] T. Kimura, J.C. Lashley, A.P. Ramirez, *Phys. Rev. B* **73**, 220401(R) (2006)
- [96] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, *J. Electr. Mat.* **39**(9), 1798 (2010)
- [97] F. Ye, Y. Ren, Q. Huang, J.A. Fernandez-Baca, P. Dai, J.W. Lynn, T. Kimura, *Phys. Rev. B* **73**, 220404R (2006)
- [98] Y. Takeda, K. Nakahara, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Takano, *Mat. Res. Bull.* **29**, 659 (1994)
- [99] T. McQueen, Q. Huang, J.W. Lynn, R.F. Berger, T. Klimczuk, B.G. Ueland, P. Schiffer, R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **76**, 024420 (2007)
- [100] F. Damay, M. Poienar, C. Martin, A. Maignan, J. Rodriguez-Carvajal, G. André, J.P. Doumerc, *Phys. Rev. B* **80**, 094410 (2009)
- [101] C. Stock, L.C. Chapon, O. Adamopoulos, A. Lappas, M. Giot, J.W. Taylor, M.A. Green, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 077202 (2009)
- [102] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* **10**, 725 (1998).

Κεφάλαιο 2:

Πειραματικό μέρος

2.1. Περίθλαση Ακτίνων-Χ από σκόνη

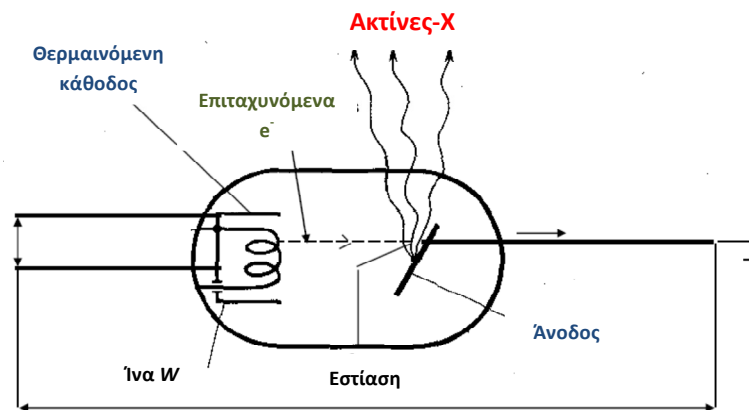
Το παρόν Κεφάλαιο πραγματεύεται το Πειραματικό τμήμα της παρούσας διατριβής. Αναφέρεται καταρχήν στην ‘Περίθλαση ακτίνων-Χ’ και ‘νετρονίων από σκόνη’, τη σύγκριση αυτών και ακολούθως την ανάλυση με τη ‘Μέθοδο Rietveld’, με την οποία αναλύονται τα αντίστοιχα περιθλασιγράμματα. Κατόπιν γίνεται αναφορά στις ‘Μαγνητικές ιδιότητες’ των υλικών, γενικά, και την κατηγοριοποίησή τους με βάση αυτές. Έπονται οι πειραματικές ‘Μέθοδοι σύνθεσης’ και οι ‘Τεχνικές χαρακτηρισμού’ των υλικών, που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Συμπληρωματικό και αναπόσπαστο τμήμα του παρόντος Κεφαλαίου αποτελεί το ‘Παράρτημα Α’, όπου περιγράφονται λεπτομερώς οι μέθοδοι σύνθεσης, τα διάφορα εργαστηριακά όργανα και τα περιθλασίμετρα που χρησιμοποιηθήκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

2.1.1 Γένεση Ακτίνων-Χ

Οι ακτίνες-Χ ανακαλύφθηκαν το 1895 και αποτελούν ένα είδος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, μήκους κύματος $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$, η οποία μπορεί να ανιχνεύσει τη δομή των στερεών σε ατομικό επίπεδο. Σήμερα, αποτελεί την πιο σημαντική και εύχρηστη τεχνική στη Χημεία Στερεάς Κατάστασης για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής κρυσταλλικών ή μη υλικών [1,2]. Οι ακτίνες-Χ για τα πειράματα περίθλασης παράγονται όταν ένας μεταλλικός στόχος (συνήθως Cu ή Mo) που αποτελεί την άνοδο, βομβαρδιστεί από δέσμη ηλεκτρονίων η οποία παράγεται από μία θερμαινόμενη κάθοδο και επιταχύνεται από διαφορά δυναμικού $\sim 30 \text{ kV}$ –Σχήμα 2.1. Η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων πρέπει να έχει αρκετή ενέργεια ώστε να ionίσει κάποιο από τα $1s$ ηλεκτρόνια του μεταλλικού στόχου. Τούτο έχει ως αποτέλεσμα κάποιο

ηλεκτρόνιο από τα εξωτερικά τροχιακά ($2p$ ή $3p$) να καταλάβει το κενό που δημιουργήθηκε στην $1s$ και να εκπεμφθεί ακτινοβολία-Χ. Για το Cu η μετάβαση $2p \rightarrow 1s$ ονομάζεται $K\alpha$ και έχει μήκος κύματος $\lambda=1.5418$ Å. Η μετάβαση $K\alpha$ αποτελείται από δύο επιμέρους μήκη κύματος $K\alpha_1=1.54051$ Å και $K\alpha_2=1.54433$ Å, επειδή το μήκος κύματος λ της $K\alpha$ μετάβασης εξαρτάται από την κατάσταση σπιν του $2p$ ηλεκτρονίου που μεταβαίνει στο $1s$ τροχιακό. Η μετάβαση $3p \rightarrow 1s$ ονομάζεται $K\beta$ ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda=1.3922$ Å.

Στα πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ χρησιμοποιείται η πιο έντονη γραμμή (π.χ., η $K\alpha$ για το Cu) και για αυτό είναι απαραίτητο να αποκοπούν τα λοιπά μήκη κύματος. Τούτο επιτυγχάνεται είτε με τη χρήση κατάλληλου φίλτρου (Ni για την περίπτωση Cu), είτε με τη χρήση ενός κρυσταλλικού επιπέδου (μονοχρωμάτορας). Κατά τη διάρκεια παραγωγής ακτίνων-Χ, μόνο ένα μικρό ποσοστό της ενέργειας των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στο μεταλλικό στόχο μετατρέπεται σε ακτινοβολία. Το μεγαλύτερο ποσοστό της ενέργειάς τους μετατρέπεται σε θερμότητα και για αυτό είναι απαραίτητη η ψύξη της ανόδου.



Σχήμα 2.1. Διάταξη γένεσης των ακτίνων-Χ από θερμαινόμενη κάθοδο ίνας W.

2.1.2 Σκέδαση από Κρύσταλλο - Εξίσωση Bragg

Ο Bragg θεώρησε ότι ο κρύσταλλος αποτελείται από ένα σύνολο προσανατολισμένων επιπέδων (επίπεδα Miller) από τα οποία οι ακτίνες-Χ ανακλώνται. Αν το υλικό έχει μια συγκεκριμένη περιοδική δομή, όπως για παράδειγμα φυλλώδη δομή, με διαστάσεις ανάλογες του μήκους κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, τότε δημιουργείται ενισχυτική ή καταστρεπτική συμβολή. Πιο συγκεκριμένα, η συμβολή είναι ενισχυτική όταν η διαφορά δρόμου μεταξύ παράλληλων ακτίνων της προσπίπτουσας δέσμης είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ . Ας θεωρηθεί ομάδα κρυσταλλογραφικών/πλεγματικών επιπέδων (hkl) που ισαπέχουν απόσταση d_{hkl} . Το προσπίπτον κύμα σχηματίζει γωνία θ σε σχέση με τα πλεγματικά επίπεδα, η οποία ονομάζεται **γωνία Bragg**. Από το Σχήμα 2.2 προκύπτει ότι για τη διαφορά δρόμου των δύο παράλληλων επιπέδων ισχύει η εξίσωση (2.1):

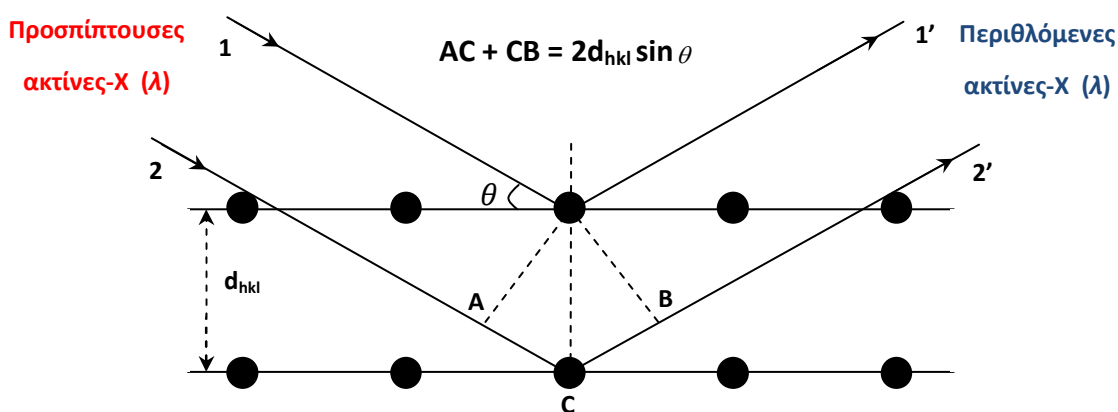
$$AC + CB = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

Αν τα αρχικά κυματικά μέτωπα που προσπίπτουν στον κρύσταλλο είναι σε φάση, τότε αποδεικνύεται ότι για να συμβάλλουν ενισχυτικά οι ανακλώμενες δέσμες θα πρέπει να ισχύει η εξίσωση (2.2), η οποία είναι γνωστή και ως **νόμος του Bragg**.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

όπου:

- λ : το μήκος κύματος
- d_{hkl} : η απόσταση δύο διαδοχικών επιπέδων, τα οποία χαρακτηρίζονται από τους δείκτες Miller (hkl)
- θ : η γωνία πρόσπτωσης.



Σχήμα 2.2. Σχηματική αναπαράσταση προσπίπτουσας και περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κρύσταλλο.

Με αυτή τη μαθηματική εξίσωση μπορεί εύκολα να προβλεφθεί σε ποιες γωνίες αναμένεται ενισχυτική συμβολή, ανάλογα με τη γεωμετρία του κρυστάλλου. Έτσι, για έναν κρύσταλλο με κυβική συμμετρία και ακμή α , ισχύουν οι εξισώσεις (2.3) και (2.4):

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{\alpha^2} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4\alpha^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.4)$$

Σε ένα πείραμα περίθλασης ακτίνων-Χ, αυτό που έχει φυσική σημασία είναι η ένταση των ανακλάσεων Bragg, η οποία σχετίζεται με το πλάτος σύμφωνης σκέδασης κάθε ατόμου και τη θέση των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα. Συνεπώς, οι ανακλάσεις Bragg που παρατηρούνται σε ένα διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ μπορούν να συσχετισθούν με μοναδικό τρόπο με μία διάταξη των ατόμων στο χώρο. Σημαντικό χαρακτηριστικό των ακτίνων-Χ είναι ότι σκεδάζονται από τα ηλεκτρόνια του κάθε

ατόμου και για αυτό το λόγο, η ένταση σκέδασης είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού Z , δηλαδή του αριθμού ηλεκτρονίων που διαθέτει το κάθε άτομο. Συνέπεια τούτου είναι η δυσκολία στον προσδιορισμό των θέσεων των πολύ ελαφριών ατόμων, παρουσία βαρύτερων, από την ανάλυση ενός διαγράμματος ακτίνων-Χ. Επιπλέον, ο συντελεστής σκέδασης του κάθε ατόμου μειώνεται με το λόγο: $\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$, που σημαίνει ότι η ένταση των ανακλάσεων Bragg σε μεγάλες γωνίες είναι πολύ ασθενής.

Στην περίπτωση περίθλασης ακτίνων-Χ από μονοκρυστάλλο μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι κάποιες ανακλάσεις με δείκτες (hkl) απουσιάζουν από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ. Αυτό οφείλεται είτε σε κάποια ιδιορρυθμία της δομής, είτε στο ότι τα άτομα είναι διατεταγμένα με τέτοιο τρόπο, ώστε να δίνουν καταστρεπτική συμβολή για αυτά τα συγκεκριμένα (hkl) . Στη δεύτερη περίπτωση αυτές οι απύσες ανακλάσεις* είναι πολύ χρήσιμες στον προσδιορισμό της συμμετρίας του κρυστάλλου.

Η παρατηρούμενη ένταση συνδέεται με τον παράγοντα δόμησης, F_{hkl} , σύμφωνα με την εξίσωση (2.5):

$$I_{hkl} = s L \rho F_{hkl}^2 \quad (2.5)$$

όπου:

- s : ο παράγοντας κλίμακας ('Scale factor')
- L : η γεωμετρική διόρθωση Lorentz ($L = \frac{1}{\sin 2\theta}$ για μονοκρυστάλλο)
- ρ : η διόρθωση λόγω πόλωσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, $\rho = \left(1 + \frac{\cos^2(2\theta)}{2}\right)$
- $F_{hkl}^2 = \left| \sum_n f_n \exp 2(hx_n + ky_n + lz_n) \right|^2 e^{-2W(G)}$ (2.6)

Η άθροιση πραγματοποιείται επάνω σε όλα τα άτομα n που υπάρχουν στη μοναδιαία κυψελίδα σε θέσεις x_n, y_n, z_n , όπου:

- h, k, l : οι δείκτες Miller
- x_n, y_n, z_n : οι κλασματικές συντεταγμένες του n ατόμου-ιόντος
- f_n : ο ατομικός παράγοντας σκέδασης ή αλλιώς η σκεδαστική ικανότητα του n ατόμου-ιόντος στη θερμοκρασία του πειράματος, η εξάρτηση του οποίου από το λόγο: $\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ και τη θερμοκρασία (συντελεστής B_n) εκφράζεται με την εξίσωση (2.7):

$$f_n = f_{0,n} \exp\left[-B_n \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad (2.7)$$

- ♦ $f_{0,n}$: ο ατομικός παράγοντας σκέδασης του n ατόμου-ιόντος στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός ($T=0$ K, $B_n=0$)

* systematic absences

- ♦ B_n : ο θερμικός συντελεστής (σε \AA^2), που σχετίζεται με το μέσο τετράγωνο του πλάτους, $\overline{u_j^2}$, της θερμικής δόνησης n ατόμου-ιόντος με την εξίσωση (2.8) [3]:

$$B_j = 8 \pi^2 \overline{u_j^2} \quad (2.8)$$

- Ο όρος $e^{-2W(G)}$ ονομάζεται συντελεστής *Debye-Waller* και λαμβάνει υπόψη τη θερμική ταλάντωση των ατόμων. Συγκεκριμένα, η συνάρτηση $W(G)$ εξαρτάται από το τετράγωνο της μέσης μετατόπισης του κάθε ατόμου από τη θέση ισορροπίας του, η οποία αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όπως είναι εμφανές από την παραπάνω σχέση, ο όρος αυτός μειώνει την παρατηρούμενη ένταση [4].

Ο παράγοντας f_n των ακτίνων-Χ μειώνεται σημαντικά στην περιοχή του λόγου: $\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$, στην οποία πραγματοποιούνται οι παρατηρήσεις με τα συνήθως χρησιμοποιούμενα μήκη κύματος (0.5-2.5 \AA). Παρατηρείται πως η τιμή του f_n , για $\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = 0$, είναι απλώς ο αριθμός των ηλεκτρονίων του ατόμου ή του ιόντος του στοιχείου. Για ουδέτερη κατάσταση του στοιχείου, η τιμή του ταυτίζεται με τον ατομικό του αριθμό Z_n .

2.1.3 Η τεχνική περίθλασης από σκόνη

Ένα δείγμα σκόνης περιέχει πολύ μεγάλο αριθμό κρυσταλλιτών, οι οποίοι έχουν τυχαίες κατευθύνσεις. Κάθε σύνολο επιπέδων hkl θα προκαλεί σκέδαση σε συγκεκριμένη γωνία 2θ για την οποία ισχύει ο νόμος του *Bragg*. Από τη στιγμή που όλες οι διευθύνσεις των κρυσταλλιτών είναι δυνατές θα σχηματιστεί ένας κώνος σκέδασης. Ο κώνος αυτός ανιχνεύεται με διάφορες τεχνικές, είτε τοποθετώντας μία λωρίδα φωτογραφικού φιλμ γύρω από το δείγμα (τεχνικές *Debye-Scherrer* και *Guinier*), είτε χρησιμοποιώντας έναν ανιχνευτή (*scintillation counter*), ο οποίος έχει τη δυνατότητα να κινείται.

Σε ένα διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ από σκόνη, ενδιαφέρουν βασικά τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- οι αποστάσεις ανάμεσα στα κρυσταλλικά επίπεδα (*'d-spacings'*)
- οι σχετικές εντάσεις και
- το περίγραμμα των παρατηρούμενων ανακλάσεων Bragg (*'line profiles'*).

Η σχετική ένταση των ανακλάσεων Bragg σε ένα πολυκρυσταλλικό υλικό επηρεάζεται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- τον αριθμό των ισοδύναμων επιπέδων Bragg (*'multiplicity'*)
- το γεωμετρικό παράγοντα Lorentz (*'Lorentz factor'*)
- την καταστροφική συμβολή, που οφείλεται στο ότι η δέσμη ανακλάται από δευτερογενή κρυσταλλικά επίπεδα με αποτέλεσμα η ένταση ορισμένων ανακλάσεων να μειώνεται σημαντικά (*'extinctions'*)
- το μέσο συντελεστή απορρόφησης (*'absorption'*) και το συντελεστή απορρόφησης των διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων χωριστά (*'microabsorption'*)

- τη μη τυχαία κατανομή των κρυσταλλιτών (*'preferred orientation'*)
- την πόλωση της σκεδαζόμενης δέσμης (*'polarisation factor'*).

Οι παράγοντες τούτοι πρέπει να ληφθούν υπόψη, προκειμένου να προσδιοριστεί η δομή του κρυστάλλου μέσω της ανάλυσης με τη μέθοδο Rietveld ενός διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-Χ από σκόνη.

Η διαπλάτυνση, β_τ (σε ακτίνια), της ανάκλασης *Bragg*, λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των κρυσταλλιτών εξαρτάται από τη γωνία σκέδασης θ –Σχήμα 2.2–, σύμφωνα με την εξίσωση (2.9). Τούτη είναι γνωστή στη βιβλιογραφία και ως εξίσωση *Scherrer*:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta_\tau \cos\theta} \quad (2.9)$$

όπου:

- τ : ο μέσος όρος του μεγέθους των κρυσταλλιτών
- K : ένας αριθμητικός παράγοντας (*'shape factor'*), ο οποίος έχει τιμή ~ 0.9 .

Η δε διαπλάτυνση, β_ϵ (σε ακτίνια), που οφείλεται σε μικροσκοπικές παραμορφώσεις των κρυσταλλιτών λόγω τάσεων, έχει διαφορετική εξάρτηση από τη γωνία σκέδασης και υπολογίζεται από την εξίσωση (2.10):

$$\beta_\epsilon = 4\epsilon \cdot \tan \theta \quad (2.10)$$

όπου ϵ είναι η παραμένουσα παραμόρφωση (*'residual strain'*). Η διαφορετική εξάρτηση από τη γωνία σκέδασης επιτρέπει να διαχωρίζονται τα δύο αυτά φαινόμενα [5].

Επίσης, υπάρχουν μερικά συστηματικά σφάλματα, που προκαλούν επιπλέον ασύμμετρη διαπλάτυνση των ανακλάσεων *Bragg* και αποδίδονται σε αποκλίσεις από την ιδανική γεωμετρία του οργάνου.

- Η αξονική απόκλιση της δέσμης (*'axial divergence'*) οφείλεται στην απόκλιση της δέσμης ακτίνων-Χ κατά μήκος του άξονα του περιθλασιμέτρου, στο επίπεδο του δείγματος. Η αξονική απόκλιση παρατηρείται εξαιτίας των πεπερασμένων διαστάσεων της πηγής ακτίνων-Χ και περιορίζεται με τη χρήση των κατευθυντήρων (*'collimators'*), που αποτελούνται από λεπτά φύλλα *Mo*, διαχωρισμένα μεταξύ τους σε σταθερή απόσταση. Οι κατευθυντήρες επιλέγονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να δίνουν τη μέγιστη δυνατή ένταση και το βέλτιστο δυνατό προφίλ για κάθε ανάκλαση. Σε ένα διάγραμμα ακτίνων-Χ η ασύμμετρη διαπλάτυνση των ανακλάσεων *Bragg*, λόγω της αξονικής απόκλισης, είναι εμφανής σε χαμηλές γωνίες 2θ [6].
- Η μη απολύτως οριζόντια επιφάνεια του δείγματος, προκαλεί έντονη ασύμμετρη διαπλάτυνση των ανακλάσεων *Bragg* σε χαμηλές γωνίες 2θ .
- Ο μικρός συντελεστής απορρόφησης επίσης προκαλεί αποκλίσεις στην παραπάνω γεωμετρία, αφού στην περίπτωση αυτή η δέσμη ανακλάται από επίπεδα που βρίσκονται κάτω από την κύρια επιφάνεια του δείγματος.
- Τα σφάλματα λάθους τοποθέτησης του δείγματος, το οποίο μπορεί να μη βρίσκεται ακριβώς στο κέντρο του εστιακού κύκλου. Το σφάλμα που προκαλείται στις γωνίες 2θ υπολογίζεται από την εξίσωση (2.11):

$$\Delta 2\theta = \frac{-2s \cos\theta}{r_f} \quad (2.11)$$

- ♦ όπου s είναι η μετατόπιση του δείγματος από το κέντρο του εστιακού κύκλου με ακτίνα r_f .

Η ανάλυση (*resolution*) του οργάνου, το προφίλ των ανακλάσεων και η ένταση που καταγράφει ο ανιχνευτής σε όλες τις περιπτώσεις μπορεί να βελτιστοποιηθεί με κατάλληλη επιλογή των σχισμών υποδοχής και σύγκλισης. Όλες οι παραπάνω αποκλίσεις θα πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την ανάλυση του ακτινοδιαγράμματος με τη μέθοδο *Rietveld*^{*}, προκειμένου η προσαρμογή να είναι η βέλτιστη δυνατή και τα αποτελέσματα της ανάλυσης αξιόπιστα [5].

* η οποία περιγράφεται παρακάτω

2.2. Περίθλαση Νετρονίων από σκόνη

Πολλές φορές για τον προσδιορισμό μιας κρυσταλλικής δομής δεν είναι αρκετή μόνο η περίθλαση ακτίνων-Χ. Ειδικότερα, όταν μία δομή περιλαμβάνει πολύ ελαφριά άτομα –δηλαδή με πολύ μικρό ατομικό αριθμό, Z –, τότε η σκέδαση των ακτίνων-Χ είναι πολύ ασθενής. Η σκέδαση των νετρονίων πραγματοποιείται από τους πυρήνες των ατόμων, με αποτέλεσμα να μην εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων κάθε ατόμου –όπως συμβαίνει στην περίπτωση των ακτίνων-Χ. Αποτελεί συνεπώς, μία συμπληρωματική τεχνική για την ακριβή μελέτη της κρυσταλλικής δομής, σε συνδυασμό με την περίθλαση ακτίνων-Χ.

Επίσης, τα πειράματα νετρονίων παρέχουν τη δυνατότητα για τη μελέτη της μαγνητικής δομής των υλικών. Τούτο συμβαίνει, διότι τα νετρόνια ως σωματίδια είναι μεν ουδέτερα και τούτο τους επιτρέπει να διεισδύουν πολύ βαθιά μέσα στον κρύσταλλο. Ωστόσο, έχουν μη μηδενική μαγνητική ροπή, η οποία μπορεί να αλληλεπιδράσει με την αντίστοιχη του υπό μελέτη υλικού, χωρίς να διαταράσσει το μαγνητικό σύστημα. Επιπλέον, οι ενέργειες των θερμικών νετρονίων (από μερικά meV μέχρι δεκάδες meV) είναι συγκρίσιμες με αυτές των μαγνητικών διεγέρσεων, οπότε η μη ελαστική σκέδαση νετρονίων μπορεί να συμβάλλει και στη μελέτη δυναμικών μαγνητικών φαινομένων. Ως εκ τούτου, η σκέδαση νετρονίων –ελαστική ή μη– αποτελεί μία πολύτιμη τεχνική για την ανίχνευση τόσο των κρυσταλλικών, όσο και των μαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών. Ο Πίνακας 2.1 συγκρίνει τα βασικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των ακτίνων-Χ και των νετρονίων [7, 8].

Πίνακας 2.1. Σύγκριση πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων νετρονίων και ακτίνων-Χ.

α/α	Νετρόνια	Ακτίνες-Χ
(1)	Υποατομικά σωματίδια	Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής ενέργειας
(2)	Αλληλεπιδρούν με τον ατομικό πυρήνα και τη μαγνητική ροπή των ηλεκτρονίων	Αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρονιακό νέφος, γύρω από τον ατομικό πυρήνα
(3)	Διακρίνουν ισότοπα του ίδιου στοιχείου και μπορούν να ανιχνεύσουν καλύτερα ‘ελαφριά’ άτομα	Ανιχνεύουν ‘βαριά’ άτομα –δηλαδή υψηλού ατομικού αριθμού
(4)	Έχουν μαγνητική ροπή και αλληλεπιδρούν με τις αντίστοιχες του υπό μελέτη υλικού	Δεν έχουν μαγνητική ροπή
(5)	Η ενέργεια τους, E , είναι συγκρίσιμη με τις δονήσεις των ατόμων και των σπιν*	Έχουν υψηλότερη ενέργεια
(6)	Είναι πιο ‘διαπεραστικά’	Διαπερνούν και αναλύουν την επιφάνεια του υπό μελέτη υλικού κατά μερικά μm
(7)	Ανάλυση μαγνητικής δομής	Ανάλυση κρυσταλλικής δομής
(8)	Αλληλεπιδρούν σχετικά αδύναμα με την ύλη, οπότε απαιτείται πολύ δείγμα	Απαιτείται μικρότερη ποσότητα δείγματος για την πραγματοποίηση του πειράματος
(9)	Το πείραμα έχει αυξημένο κόστος	Είναι πιο οικονομική τεχνική

2.2.1 Σκέδαση νετρονίων και μαγνητισμός

Η ιδέα της μαγνητικής δομής προτάθηκε από το Weiss το 1907 και αφορούσε σιδηρομαγνητικά υλικά. Το 1931 ο Néel έδειξε ότι κάτω από μία κρίσιμη θερμοκρασία οι αντιπαράλληλα διατεταγμένες ατομικές ηλεκτρονιακές μαγνητικές ροπές μπορεί να είναι μία ενεργειακά συμφέρουσα κατάσταση για το σύστημα. Τα νετρόνια καθόσον έχουν σπιν $S=1/2$, οι μαγνητικές τους ροπές αλληλεπιδρούν με τις αντίστοιχες των ασυζεύκτων ηλεκτρονίων των ατόμων του υπό μελέτη στερεού, σκεδάζονται και αποκαλύπτουν τη μαγνητική δομή του στερεού. Η κατανόηση των μαγνητικών ιδιοτήτων ενός στερεού είναι πολλές φορές απαραίτητη για την κατανόηση της φυσικής του συμπεριφοράς. Παράδειγμα αποτελούν υλικά στα οποία η υπεραγώγιμη κατάσταση συνυπάρχει με τη μαγνητική [9, 10].

Η ένταση μιας μαγνητικής ανάκλασης δίνεται από την εξίσωση (2.12) [11]:

$$I_M = C \left(\frac{\gamma e^2}{2mc^2} \right)^2 |F_{Mhkl}|^2 \frac{m_{hkl} A_{hkl}}{\sin\theta \sin 2\theta} \quad (2.12)$$

όπου:

- C : μια σταθερά του οργάνου

* (φωνονίων, μαγνωνίων)

- $F_{M_{hkl}}$: ο παράγοντας δόμησης των μαγνητικών ανακλάσεων, ο οποίος δίνεται από την εξίσωση:

$$F_{M_{hkl}}^2 = q^2 \left| \sum_{j=1}^N p_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right|^2 e^{-2W(\tau)} \quad (2.13)$$

όπου p_j είναι το πλάτος της σύμφωνης μαγνητικής σκέδαση για κάθε ένα από τα N άτομα, που βρίσκεται σε θέση x_j, y_j, z_j στη μοναδιαία κυψελίδα

- m_{hkl} : ο αριθμός των ισοδύναμων ανακλάσεων με δείκτες h, k, l
- A_{hkl} : ο συντελεστής απορρόφησης.

Οι ταλαντώσεις των ατόμων λαμβάνονται υπόψη μέσω του συντελεστή *Debye-Waller* $e^{-2W(\tau)}$, ο οποίος εξαρτάται από τη γωνία σκέδασης, όπου εμφανίζεται μία ανάκλαση *Bragg* ($|\tau| = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}$). Το q^2 συμπεριλαμβάνει όλη την πληροφορία που σχετίζεται με τη διεύθυνση των σπιν. Το πλάτος p της μαγνητικής σκέδασης υπολογίζεται από την εξίσωση (2.14):

$$p = \left(\frac{e^2\gamma}{2m_e c^2} \right) g J f(\tau) \quad (2.14)$$

όπου:

- γ : η μαγνητική ροπή των νετρονίων, η οποία εκφράζεται σε πυρηνικές μαγνητόνες
- g : ο παράγοντας *Landé*
- $f(\tau)$: ένας παράγοντας* που καθορίζει το πλάτος της μαγνητικής σκέδασης σε μια συγκεκριμένη γωνία *Bragg*.

Η εξίσωση (2.14) εφαρμόζεται όταν και το σπιν και η τροχιακή στροφορμή συνεισφέρουν στη μαγνητική σκέδαση.

Για την πλήρη περιγραφή μιας μαγνητικής δομής δεν είναι αρκετή μόνο η συμμετρία της μαγνητικής μοναδιαίας κυψελίδας, κατά την οποία τα σπιν αντιμετωπίζονται σαν θετικές ή αρνητικές ποσότητες (*configuration symmetry*), αλλά είναι απαραίτητη και η ακριβής διεύθυνση των σπιν σε κάθε θέση. Τούτη η πληροφορία εμπεριέχεται στον παράγοντα q^2 της εξίσωσης (2.13), ο οποίος υπολογίζεται από την εξίσωση (2.15):

$$q = \hat{\tau} (\hat{\tau} \cdot \hat{M}) - \hat{M} \quad (2.15)$$

όπου:

- το q βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με τα διανύσματα $\hat{\tau}$ και \hat{M} και δίνεται από την εξίσωση (2.16):

$$q^2 = 1 - (\hat{\tau} \cdot \hat{M})^2 = 1 - \cos^2\eta \quad (2.16)$$

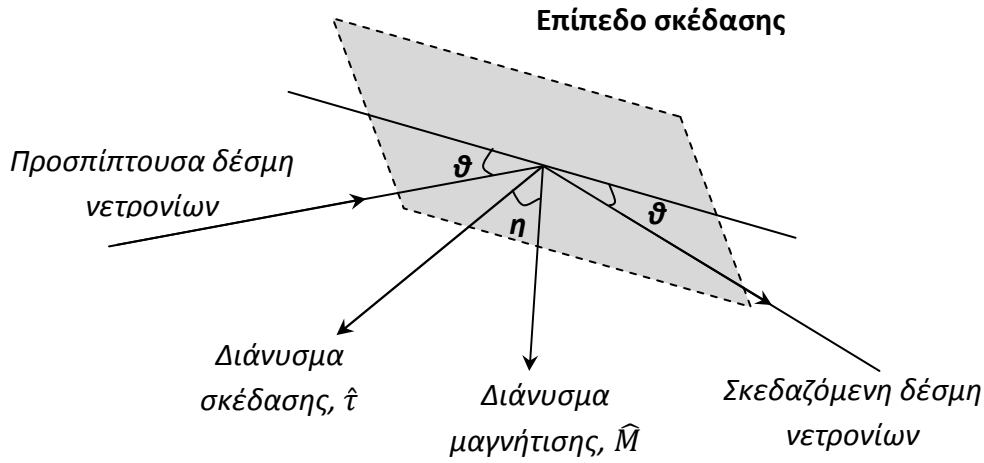
όπου η είναι η γωνία ανάμεσα στα διανύσματα σκέδασης και μαγνήτισης, σύμφωνα με το Σχήμα 2.3

- $\hat{\tau}$: ένα μοναδιαίο διάνυσμα κάθετο στο επίπεδο hkl για αυτό και ονομάζεται *διάνυσμα σκέδασης*'

* *'form factor'*

- \hat{M} : το μοναδιαίο διάνυσμα στη διεύθυνση των σπιν.

Είναι προφανές ότι για μια διάταξη μαγνητικών ροπών, διαφορετικές συμμετρίες οδηγούν σε διαφορετικές τιμές για το q^2 .



Σχήμα 2.3. Γεωμετρία μαγνητικής σκέδασης Bragg από κρύσταλλο.

Το ολοκλήρωμα των μαγνητικών ανακλάσεων Bragg για μια συγκεκριμένη συμμετρία της μαγνητικής μοναδιαίας κυψελίδας δίνεται από την εξίσωση (2.17):

$$I_{M_{hkl}} = CA(\vartheta_B)m_{M_{hkl}} \left(\frac{e^2\gamma}{m_e c^2} \right)^2 S^2 \langle q^2 \rangle f^2(\tau) \left| \sum_j^N \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right|^2 \quad (2.17)$$

όπου:

- C : ένας παράγοντας κανονικοποίησης των μαγνητικών ανακλάσεων ως προς τις πυρηνικές ανακλάσεις
- $A(\vartheta_B)$: ένας παράγοντας, που λαμβάνει υπόψη τις γωνίες, στις οποίες εμφανίζονται οι πυρηνικές (ϑ_N) και οι μαγνητικές (ϑ_M) ανακλάσεις Bragg. Συγκεκριμένα, υπολογίζεται από την εξίσωση (2.18):

$$A(\vartheta_B) = \frac{\sin \theta_N \sin 2\theta_N}{\sin \theta_M \sin 2\theta_M} \quad (2.18)$$

- $\langle q^2 \rangle$: η μέση τιμή του q^2 για όλες της ισοδύναμες $m_{M_{hkl}}$ μαγνητικές ανακλάσεις, που επιτρέπονται από τη συμμετρία της μαγνητικής μοναδιαίας κυψελίδας
- f : ένας παράγοντας που είναι ανάλογος με το μετασχηματισμό της πυκνότητας σπιν ανά άτομο:

$$f(\bar{k}) = \int e^{i\bar{r}\bar{k}} s(\bar{r}) d^3r \quad (2.19)$$

όπου $s(\bar{r})$ είναι η κανονικοποιημένη πυκνότητα των σπιν στη μοναδιαία κυψελίδα.

Στις αντισιδηρομαγνητικές μαγνητικές δομές κάτω από τη θερμοκρασία μετάβασης εμφανίζονται επιπλέον ανακλάσεις Bragg, από τις οποίες μπορούν να προσδιοριστούν οι σταθερές πλέγματος και η

συμμετρία της μαγνητικής δομής. Ο μαγνητικός χαρακτήρας των επιπλέον ανακλάσεων επιβεβαιώνεται συνήθως μέσω της θερμοκρασιακής τους εξάρτησης. Όταν οι πλεγματικές σταθερές της μαγνητικής δομής είναι ακέραια πολλαπλάσια των αντίστοιχων της κρυσταλλικής δομής, τότε η μαγνητική δομή ονομάζεται *'commensurate'* –ενώ *'incommensurate'* όταν είναι πραγματικός αριθμός. Ένα διάγραμμα περίθλασης νετρονίων από σκόνη θέτει περιορισμούς, όσον αφορά τον προσδιορισμό της διεύθυνσης των σπιν στη μοναδιαία κυψελίδα.

Για την περιγραφή της συμμετρίας μετατόπισης της μαγνητικής δομής επινοήθηκε η ιδέα του *'διανύσματος διάδοσης \mathbf{k}^* '*, το οποίο εκφράζει την περιοδικότητά της [12]. Το διάνυσμα αυτό συσχετίζει ένα σπιν $\vec{S}_{nj}(\vec{R} + \vec{R}_n)$ του ατόμου j στη n μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου, με το σπιν $\vec{S}_{0j}(\vec{R})$ στη $n=0$ κυψελίδα μέσω της εξίσωσης (2.20):

$$\vec{S}_{nj}(\vec{R} + \vec{R}_n) = \vec{S}_{0j}(\vec{R}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \quad (2.20)$$

- ♦ όπου \vec{R} και \vec{R}_n είναι τα αντίστοιχα διανύσματα θέσης.

Για την εύρεση της μαγνητικής συμμετρίας γίνεται χρήση της θεωρίας ομάδων[†]. Μια άλλη θεωρία που αναπτύχτηκε, υποστηρίζει ότι μια μαγνητική δομή μπορεί να περιγραφεί με τις συνήθεις ομάδες συμμετρίας που περιγράφουν μια κρυσταλλική δομή. Η θεωρία αυτή είναι γνωστή ως *'representational theory'* και το κυρίως πρόβλημα που τίθεται είναι η εύρεση μιας απλοποιημένης αναπαράστασης (*'irreducible presentation'*), η οποία να περιγράφει τη συμμετρία της μαγνητικής δομής. Σε όλες τις περιπτώσεις για να περιγραφεί η συμμετρία μιας μαγνητικής δομής, χρησιμοποιείται ένας επιπλέον τελεστής συμμετρίας, αυτός της αναστροφής χρόνου (*'time reversal'*).

* *'propagation vector \mathbf{k}^* '*

[†] Shubnikov groups

2.3. Η μέθοδος *Rietveld*

Πρόκειται για μια μέθοδο ανάλυσης διαγραμμάτων περίθλασης από σκόνη. Η μέθοδος ανάλυσης, που επικρατούσε μέχρι πρόσφατα, ήταν η μέτρηση της ολοκληρωμένης έντασης κάθε ανάκλασης *Bragg* χωριστά. Η τεχνική αυτή ήταν σχετικά εύκολη για απλές κρυσταλλικές δομές με υψηλή συμμετρία, οι οποίες έδιναν πολύ λίγες και εύκολα διαχωρίσιμες ανακλάσεις. Στην περίπτωση περίπλοκων δομών χαμηλότερης συμμετρίας, μία ανάλυση αυτής της μορφής είναι εξαιρετικά δύσκολη, λόγω των αναπόφευκτων αλληλοεπικαλύψεων των ανακλάσεων *Bragg*.

2.3.1 Η ανάλυση περιθλασιγραμμάτων

Η ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* έχει ξεπεράσει το πρόβλημα της αλληλοεπικάλυψης των ανακλάσεων *Bragg*, χρησιμοποιώντας ολόκληρο το διάγραμμα περίθλασης για την εξαγωγή του μέγιστου ποσοστού πληροφορίας που αφορά την κρυσταλλική δομή [13]. Στην ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* κάθε μέτρηση αποτελεί μία ανεξάρτητη παρατήρηση. Κατά τη διαδικασία της βελτιστοποίησης οι δομικές παράμετροι, το υπόβαθρο και οι παράμετροι, που προσομοιώνουν τη μορφή (προφίλ) της κάθε ανάκλασης, μεταβάλλονται σε μία μη-γραμμική μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, μέχρι το υπολογισμένο προφίλ να ταυτιστεί με το παρατηρούμενο διάγραμμα. Αρχικά, η μέθοδος *Rietveld* χρησιμοποιήθηκε μόνο για την ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης νετρονίων από σκόνη, επειδή στην περίπτωση αυτή το προφίλ των ανακλάσεων περιγράφεται από μια απλή *Γκαουσιανή* καμπύλη. Τα προφίλ των ανακλάσεων στην περίπτωση της περίθλασης των ακτίνων-Χ περιγράφονται από περισσότερο πολύπλοκες μαθηματικές συναρτήσεις. Καθοριστικός παράγοντας για την επιτυχία της ανάλυσης με τη μέθοδο *Rietveld* είναι η

εύρεση ενός αρχικά ικανοποιητικού μοντέλου, το οποίο αποτελεί πολύ καλή προσέγγιση του πραγματικού.

Η ποσότητα που ελαχιστοποιείται κατά τη διαδικασία ελαχίστων τετραγώνων δίνεται από την εξίσωση (2.21):

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.21)$$

όπου:

- y_i : η παρατηρούμενη ένταση σε κάθε βήμα i
- y_{ci} : η υπολογιζόμενη με βάση το μοντέλο ένταση
- w_i : η παράμετρος 'βάρους' του βήματος i στα σημεία του διαγράμματος, η οποία υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (2.22):

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2(y_i) + \sigma^2(y_{bi})} \quad (2.22)$$

όπου:

- $\sigma(y_i)$: η τυπική απόκλιση της παρατηρούμενης έντασης
- $\sigma(y_{bi})$: η τυπική απόκλιση του υποβάθρου.

Σε αρκετά προγράμματα η τυπική απόκλιση του υποβάθρου θεωρείται μηδέν, οπότε ο παράγοντας w_i είναι αντιστρόφως ανάλογος με το τετράγωνο της τυπικής απόκλισης της παρατηρούμενης έντασης, δηλαδή: $w_i \sim \frac{1}{\sigma^2(y_i)}$. Στην εξίσωση (2.21), το άθροισμα γίνεται πάνω σε όλα τα σημεία i του

ακτινοδιαγράμματος. Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής επεξεργασίας των πειραματικών και των μοντελοποιημένων αποτελεσμάτων σε μία μη-γραμμική μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, που λαμβάνει χώρα, κατά τη διαδικασία της ανάλυσης με τη μέθοδο *Rietveld*.

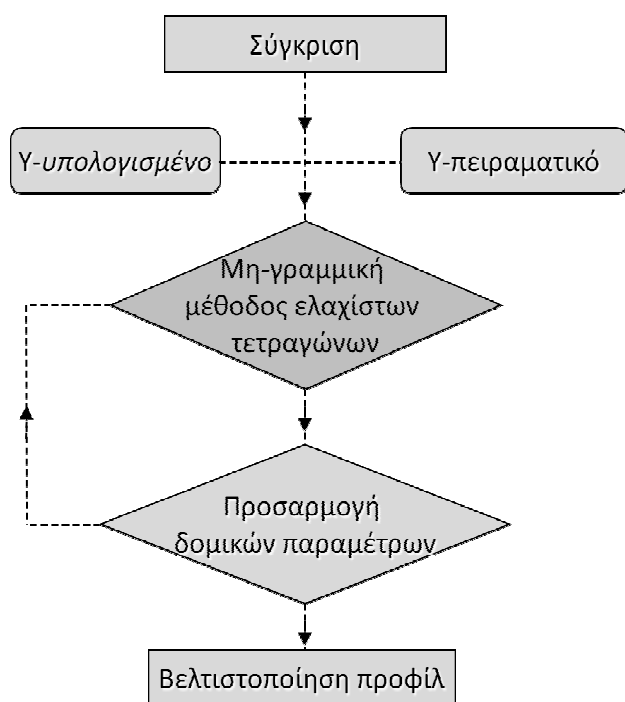
Σε ένα διάγραμμα περίθλασης από σκόνη κάθε ανάκλαση Bragg χαρακτηρίζεται από την ένταση της I_{hkl} –εξίσωση (2.5)–, που είναι ανάλογη του τετραγώνου του παράγοντα δόμησης $|F_{hkl}|^2$, της θέσης της 2θ στο διάγραμμα περίθλασης, του εύρους και του ύψους της. Επειδή σε ένα διάγραμμα περίθλασης από σκόνη υπάρχει αλληλοεπικάλυψη των ανακλάσεων σε σημαντικό βαθμό, σε μία ένταση y_i μπορεί να συνεισφέρουν παραπάνω από μία ανάκλασεις Bragg, σύμφωνα με την εξίσωση (2.23):

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2.23)$$

όπου :

- s : ο παράγοντας κλίμακας
- K : οι δείκτες Miller hkl για την ανάκλαση Bragg

- L_K : περιέχει τον παράγοντα πόλωσης, τον παράγοντα Lorentz και την πολλαπλότητα για μία ανάκλαση Bragg
- F_K : ο παράγοντας δόμησης για την ανάκλαση K
- ϕ : η συνάρτηση που περιγράφει το προφίλ των ανακλάσεων
- P_K : η συνάρτηση της προτιμητέας κατεύθυνσης –εφόσον υπάρχει
- A : ο παράγοντας απορρόφησης
- y_{bi} : η συνάρτηση που περιγράφει το υπόβαθρο σε κάθε βήμα i .



Σχήμα 2.4. Παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής επεξεργασίας των πειραματικών και των μοντελοποιημένων αποτελεσμάτων, που λαμβάνει χώρα, κατά τη διαδικασία της ανάλυσης με τη μέθοδο Rietveld. Αρχικά, τα αποτελέσματα αυτά συγκρίνονται μεταξύ τους, δηλαδή το υπολογισμένο – μοντελοποιημένο περιθλασίγραμμα με το αντίστοιχο πειραματικό – παρατηρούμενο. Οι δομικές παράμετροι, το υπόβαθρο και οι παράμετροι προφίλ μεταβάλλονται σε μία μη-γραμμική μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Κατά αυτόν τον τρόπο προσαρμόζονται αναλόγως οι παράμετροι αυτοί, μέχρι το υπολογισμένο προφίλ να ταυτιστεί με το παρατηρούμενο.

Το υπόβαθρο μπορεί να προσεγγιστεί, είτε με ένα πολυώνυμο, είτε να εκτιμηθεί με γραμμική προσαρμογή. Το υπόβαθρο μπορεί να οφείλεται σε διάφορους λόγους. Για παράδειγμα, μπορεί να προέρχεται από φθορισμό του δείγματος –όπως στην περίπτωση ακτίνων-Χ–, από θερμικά διαχεόμενη σκέδαση ή από κάποια άμορφη φάση που πιθανόν να υπάρχει στο δείγμα. Επίσης, μπορεί να οφείλεται είτε στη σκέδαση από το δειγματοφορέα, είτε από το ίδιο το δείγμα, που μπορεί να περιέχει κάποιο στοιχείο με μη-σύμφωνη διατομή σκέδασης*. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση περίθλασης νετρονίων από σκόνη ένας παράγοντας που συνεισφέρει στο υπόβαθρο είναι ο δειγματοφορέας που περιέχει τη σκόνη. Το δοχείο αυτό είναι κατασκευασμένο από βανάδιο, V, το οποίο έχει μεγάλη ενεργό διατομή μη-σύμφωνης σκέδασης. Γενικά, όταν το υπόβαθρο δεν είναι πολύπλοκο, αλλά μπορεί να περιγραφεί από ένα πολυώνυμο, είναι προτιμότερο να βελτιστοποιείται μαζί με τις υπόλοιπες μεταβλητές του μοντέλου [14].

* 'incoherent scattering cross section'

2.3.2 Συναρτήσεις περιγραφής των προφίλ ανάκλασης

Η ακριβής γνώση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας από τα άτομα περιέχει όλη την πληροφορία για τις θέσεις των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα, αφού είναι ανάλογη του τετραγώνου του παράγοντα δόμησης, F_{hkl}^2 . Είναι σημαντικό συνεπώς να περιγραφεί με όσο το δυνατό πιο αξιόπιστο τρόπο το ακριβές σχήμα των ανακλάσεων. Η ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* δίνει τη δυνατότητα περιγραφής και μοντελοποίησης με κατάλληλες συναρτήσεις όλων εκείνων των παραγόντων, που επηρεάζουν την ένταση μιας ανάκλασης *Bragg*. Στην περίπτωση που έχουν μοντελοποιηθεί όλοι αυτοί οι παράγοντες δεν μένει παρά να προσεγγιστεί με κατάλληλη συνάρτηση το σχήμα των ανακλάσεων, το οποίο εξαρτάται από:

- ενδογενείς παράγοντες του δείγματος –π.χ., μέγεθος κρυσταλλιτών, ατέλειες–
- παράγοντες που εξαρτώνται από το περιθλασίμετρο –π.χ., πηγή παραγωγής της ακτινοβολίας, γεωμετρία του οργάνου, εύρος των κατευθυντήρων.

Έτσι, μαθηματικά, η τελική συνάρτηση που περιγράφει το ακριβές σχήμα (*‘peak shape’*) των ανακλάσεων είναι μία συνέλιξη δύο ανεξάρτητων συναρτήσεων, αντιστοίχως.

- Η μία από αυτές περιγράφει τη διαπλάτυνση λόγω επιδράσεων του δείγματος (*‘specimen broadening’*, f) και
- η άλλη τη διαπλάτυνση εξαιτίας του οργάνου (g) –εξίσωση (2.24):

$$h(x) = \int g(x')f(x-x')dx' \quad (2.24)$$

όπου $x = |2\theta_i - 2\theta_k|$, με $2\theta_i$ και $2\theta_k$ τη γωνία Bragg στο σημείο i του περιθλασιγράμματος και τη γωνία Bragg της ανάκλασης Bragg k .

Πιο συγκεκριμένα, η Γκαουσιανή συνάρτηση (ή αλλιώς *‘normal distribution’*) είναι αυτή που περιγράφει ικανοποιητικά:

- (1) τη διαπλάτυνση των ανακλάσεων* Bragg σε ένα περιθλασίγραμμα –ακτίνων-Χ ή νετρονίων– δείγματος πολυκρυσταλλικής σκόνης, εξαιτίας του μεγέθους κόκκων αυτής [15] και
- (2) το φάσμα εκπομπής ακτινών-Χ των μετάλλων μετάβασης [16].

Το κύριο χαρακτηριστικό μιας ανάκλασης Bragg που περιγράφεται από μια τέτοια συνάρτηση, $G(x)$, είναι το μικρό εύρος της και συγκεκριμένα η συνάρτηση έχει τη μορφή της εξίσωσης (2.25) [17]:

$$G(x) = \alpha_G \exp(-b_G x^2) \quad (2.25)$$

- ♦ όπου οι παράγοντες α_G και b_G υπολογίζονται από τις εξισώσεις (2.26) και (2.27), αντίστοιχα:

$$\alpha_G = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (2.26)$$

* *‘peak broadening’*

$$b_G = \frac{4 \ln 2}{H^2} \quad (2.27)$$

με H την τιμή του πλάτους/εύρους μιας ανάκλασης στο μισό της ύψος (‘Full Width at Half Maximum’, *FWHM*).

Η διαπλάτυνση των ανακλάσεων Bragg ενός περιθλασιγράμματος, εξαιτίας:

- (1) των ενδογενών τάσεων* που αναπτύσσονται στους κρυστάλλους του δείγματος [18] και
- (2) των παραγόντων που εξαρτώνται από τα ιδιαίτερα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του περιθλασιμέτρου [13]

περιγράφεται ικανοποιητικά από μια Λορεντζιανή συνάρτηση (ή αλλιώς ‘Cauchy distribution’). Μια τέτοια ανάκλαση Bragg έχει μεγαλύτερο εύρος και η συνάρτηση, $L(x)$, έχει τη μορφή της εξίσωσης (2.28) [17]:

$$L(x) = \frac{a_L}{1+x^2 b_L} \quad (2.28)$$

- ♦ όπου οι παράγοντες a_L και b_L δίνονται από τις εξισώσεις (2.29) και (2.30), αντίστοιχα:

$$a_L = \frac{2}{\pi H} \quad (2.29)$$

$$b_L = \frac{4}{H^2} \quad (2.30)$$

Πολύ σημαντικό στην ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* είναι να καθοριστεί το εύρος των ανακλάσεων Bragg. Οι ανακλάσεις με έντονα Λορεντζιανό χαρακτήρα έχουν μεγαλύτερο εύρος σε σχέση με τις Γκαουσιανές. Συνήθως, το εύρος μιας ανάκλασης ισούται με δέκα ή 20 φορές το *FWHM*, ανάλογα με το πόσο έντονος είναι ο Λορεντζιανός χαρακτήρας [14]. Από τη στιγμή που έχει γίνει βελτιστοποίηση των παραμέτρων που καθορίζουν τη θέση των ανακλάσεων Bragg –δηλαδή των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας–, σειρά έχουν οι παράμετροι που καθορίζουν το σχήμα των ανακλάσεων. Η μεταβολή του *FWHM* για την Γκαουσιανή συνιστώσα με τη γωνία 2θ μοντελοποιείται και δίνεται από την εξίσωση (2.31) [19]:

$$FWHM^2 = U \tan^2\theta + V \tan^4\theta + W \quad (2.31)$$

- ♦ όπου U , V και W ονομάζονται οι παράμετροι του μισού εύρους (‘halfwidth parameters’) των ανακλάσεων Bragg

ενώ για τη Λορεντζιανή από την εξίσωση (2.32):

$$FWHM = X \tan\theta + \frac{Y}{\cos\theta} \quad (2.32)$$

- ♦ όπου X και Y είναι οι παράμετροι μορφής (‘shape parameters’) των ανακλάσεων Bragg.

* ‘strain’

Στην πράξη όμως η συνάρτηση εκείνη, που χρησιμοποιείται ευρέως για την περιγραφή των ανακλάσεων Bragg –από ακτίνες-Χ ή από δέσμη νετρονίων σταθερού μήκους κύματος λ–, είναι ένας συνδυασμός της Γκαουσιανής (2.25) και της Λορεντζιανής (2.28). Μια τέτοια συνάρτηση ονομάζεται Voigt και περιγράφεται από την εξίσωση (2.33) [20]:

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x - x') G(x') dx' \quad (2.33)$$

- ♦ όπου x είναι η απόσταση από το κέντρο της ανάκλασης Bragg και $x' = y \cdot b_G$.

Τις περισσότερες φορές το σχήμα μιας ανάκλασης Bragg περιγράφεται συνδυαστικά με τη Γκαουσιανή και Λορεντζιανή συνάρτηση, συμβάλλοντας σε διαφορετικό βαθμό όμως η κάθε μία. Έτσι, η συνάρτηση Voigt, $V(x)$, λαμβάνει τη μορφή της γραμμικής εξίσωσης (2.34) και ονομάζεται pseudo-Voigt, $\rho V(x)$, [20, 21, 22, 23]:

$$\rho V(x) = \eta L'(x) + (1-\eta) G'(x), 0 \leq \eta \leq 1 \quad (2.34)$$

όπου:

- $L'(x)$ και $G'(x)$: οι κανονικοποιημένες μορφές των αντίστοιχων συναρτήσεων
- η : ο παράγοντας μίξης*, ο οποίος βελτιστοποιείται κατά την ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld*.

Οι P. Thomson *et al.* πρότειναν το 1987 μια άλλη μορφή έκφρασης της pseudo-Voigt συνάρτησης, όπου ο παράγοντας η δεν βελτιστοποιείται άμεσα κατά την ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld*, αλλά έμμεσα, καθώς υπολογίζεται από την εξίσωση (2.35) [24]. Υπολογίζεται δηλαδή μέσω των βελτιστοποιημένων τιμών του FWHM: H , H_G και H_L . Η συνάρτηση αυτή είναι γνωστή στη βιβλιογραφία ως Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt και έχει τη μορφή της εξίσωσης:

$$\eta = 1.36603 \frac{H_L}{H} - 0.47719 \left(\frac{H_L}{H} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{H_L}{H} \right)^3 \quad (2.35)$$

- ♦ όπου ο παράγοντας του FWHM, H , δίνεται από την εξίσωση (2.36):

$$H^5 = (H_G^5 + 2.69269 H_G^4 H_L + 2.42843 H_G^3 H_L^2 + 4.47163 H_G^2 H_L^3 + 0.07842 H_G H_L^4 + H_L^5) \quad (2.36)$$

Οι επιμέρους παράγοντες H_L και H_G αντιστοιχούν στις τιμές του παράγοντα FWHM της Γκαουσιανής και της Λορεντζιανής συνάρτησης, που περιγράφουν την ανάκλαση Bragg, και υπολογίζονται από τις εξισώσεις (2.37) και (2.38) –αντίστοιχα–:

$$H_L = X \tan^2 \vartheta + \frac{Y+F(S_Z)}{\cos \vartheta} \quad (2.37)$$

$$H_G^2 = (U + D_{ST}^2) \tan^2 \vartheta + V \tan \vartheta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \vartheta} \quad (2.38)$$

όπου:

* 'mixing factor'

- ♦ $F(S_Z)$: παράγοντας που σχετίζεται με την ανισοτροπική κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων
- ♦ D_{ST} : συντελεστής αναφορικά με τις αναπτυσσόμενες τάσεις στη μοναδιαία κυψελίδα
- ♦ I_G : συντελεστής, ο οποίος σχετίζεται με το ιστροπικό μέγεθος των κρυσταλλιτών.

Τέλος, αξίζει να επισημανθεί πως οι παράμετροι που καθορίζουν το εύρος των ανακλάσεων Bragg είναι προτιμότερο να βελτιστοποιούνται σε μία διαδικασία η οποία δεν περιλαμβάνει δεδομένα για τις θέσεις των ατόμων. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται *Le Bail* [25] και δίνει μια πρώτη εκτίμηση των εντάσεων, βάση της επιλεγμένης συμμετρίας και του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας, οι οποίες κατόπιν χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της δομής. Οι αρχικές τιμές των παραμέτρων που καθορίζουν το προφίλ μπορούν να βελτιστοποιηθούν περαιτέρω στην ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld*, όταν πλέον υπάρχουν αρκετά αξιόπιστες τιμές όσον αφορά τις κρυσταλλικές παραμέτρους. Επίσης, ένα εξαιρετικά σημαντικό πλεονέκτημα της ανάλυσης με τη μέθοδο *Rietveld* είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον προσδιορισμό και τη βελτιστοποίηση των μαγνητικών δομών.

2.3.3 Παράγοντες αξιοπιστίας

Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης με τη μέθοδο *Rietveld*, η ποιότητα της βελτιστοποίησης και η αξιοπιστία της ανάλυσης αξιολογούνται, σύμφωνα με τους ακόλουθους παράγοντες, οι οποίοι υπολογίζονται από τις αντίστοιχες συναρτήσεις τους:

(α) ‘Weighted profile’, R_{wp}

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i |y_i - y_{bi}|^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.39)$$

(β) ‘Profile’, R_p

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{bi}|}{\sum_i y_i} \quad (2.40)$$

(γ) ‘Bragg factor’, R_B

$$R_B = \frac{\sum |I_K(obs) - I_K(calc)|}{\sum I_K(obs)} \quad (2.41)$$

(δ) ‘Reliability factor’, R_f

$$R_f = \frac{\sum |(I_K(obs))^{1/2} - (I_K(calc))^{1/2}|}{\sum (I_K(obs))^{1/2}} \quad (2.42)$$

(ε) 'Expected-Reliability factor', R_{exp}

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.43)$$

όπου:

- N : ο αριθμός των παρατηρούμενων σημείων
- P : ο αριθμός των παραμέτρων που βελτιστοποιούνται
- C : ο αριθμός των περιορισμών που επιβάλλονται κατά την ανάλυση.

(στ) 'Goodness of Fit' (GoF), χ^2

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{\sum_i w_i |y_i - y_{ci}|^2}{N - P + C} \quad (2.44)$$

Ο πιο σημαντικός από τους παραπάνω είναι ο παράγοντας αξιοπιστίας R_{wp} , ο αριθμητής του οποίου ελαχιστοποιείται. Ο δε παράγοντας R_{exp} εκφράζει την ποιότητα της μέτρησης, αφού λαμβάνει υπόψη τον αριθμό των παρατηρούμενων σημείων N . Επίσης, οι τιμές του παράγοντα χ^2 δίνουν μια ένδειξη για την αξιοπιστία της ανάλυσης, καθώς οι τυπικά αποδεκτές τιμές του θα πρέπει να προσεγγίζουν τη μονάδα ($\chi^2 \rightarrow 1.0$).

2.3.4 Μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας 'Stephens'

Επίσης, μέσω της ανάλυσης με τη μέθοδο *Rietveld* δίνεται η δυνατότητα να υπολογιστούν οι μικροτάσεις* βάση της μεθοδολογίας 'Stephens', S_{HKL} , που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του κρυστάλλου κατά μήκος συγκεκριμένων διευθύνσεων hkl [26]. Συγκεκριμένα, η διαπλεγματική απόσταση, d , μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων για οποιαδήποτε κορυφή περιήθλασης με δείκτες Miller hkl δίνεται από την εξίσωση του Bragg (2.2), όπως επίσης και από την εξίσωση (2.45):

$$\frac{1}{d^2} = d^* \cdot d^* = M_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk \quad (2.45)$$

όπου $\{A, B, \dots F\}$ είναι οι μετρικές παράμετροι[†] του πλέγματος στον αντίστροφο χώρο.

Θεωρείται πως η διαπλάτυνση των κορυφών εξαιτίας των τάσεων του κρυστάλλου, οφείλονται στη διανομή των προαναφερθέντων παραμέτρων. Θεωρείται πως ο κάθε ένας ανεξάρτητος κρύσταλλος χαρακτηρίζεται από τις δικές του παραμέτρους $\{A, B, \dots F\}$, οι οποίες είναι γενικά ανεξάρτητες από τις αντίστοιχες παραμέτρους όλου του 'bulk'- υλικού $\{A, B, \dots F\}$. Για παράδειγμα, για ένα υλικό το οποίο κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα, ισχύουν γενικά οι εξισώσεις (2.46.α) και (2.46.β):

* 'microstrain Stephens' coefficients'

† 'metric parameters'

$$\langle A \rangle = \langle B \rangle = \langle C \rangle \quad (2.46.α)$$

$$\langle D \rangle = \langle E \rangle = \langle F \rangle = 0 \quad (2.46.β)$$

αλλά για έναν επιμέρους, μεμονωμένο, κρύσταλλο του συστήματος αυτού, ενδέχεται να μην ισχύουν οι παραπάνω σχέσεις.

Ο μικροτάσεις που αναπτύσσονται στον κρύσταλλο σχετίζονται άμεσα με τη διαπλάτυση των κορυφών (hkl) του περιθλασιγράμματος, σ_{hkl}^2 , σύμφωνα με τις εξισώσεις (2.47) και (2.48), όπου S_{HKL} είναι οι μεταβλητές παράμετροι των μικροτάσεων βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’, που σχετίζονται με τις αναπτυσσόμενες μικροτάσεις των αποστάσεων μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων, και για τις οποίες ισχύει: $H, K, L \geq 0$ και $H + K + L = 4^*$. Ενδεικτικά, αναφέρεται πως στην περίπτωση που το σύστημα κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα υπάρχουν εννέα[†] τέτοιες ανεξάρτητες παράμετροι S_{HKL} , ενώ στην περίπτωση που κρυσταλλώνεται στο τρικλινές υπάρχουν δεκαπέντε[‡]. Ο Πίνακας 2.2 παρουσιάζει τις παραμέτρους αυτές και για τα επτά κρυσταλλογραφικά συστήματα. Μάλιστα, όσο μεγαλώνει η συμμετρία, τόσο πιο πολλές από τις προαναφερθείσες παραμέτρους εξαρτώνται μεταξύ τους και έτσι η εξίσωση (2.48) απλοποιείται, αποτελούμενη από λιγότερους παράγοντες [26].

Πίνακας 2.2. Οι περιορισμοί των ανισοτροπικών παραμέτρων των μικροτάσεων των επτά κρυσταλλογραφικών συστημάτων.

#	Κρυσταλλογραφικό σύστημα	Περιορισμοί των μετρικών παραμέτρων	Ανισοτροπικές παράμετροι μικροτάσεων
1.	Κυβικό	$A = B = C, D = E = F = 0$	$S_{400} = S_{040} = S_{004}, S_{220} = S_{202} = S_{022}$
2.	Τετραγωνικό	$A = B, D = E = F = 0$	$S_{400} = S_{040}, S_{202} = S_{022}, S_{004}, S_{220}$
3.	Ορθορομβικό	$D = E = F = 0$	$S_{400}, S_{040}, S_{004}, S_{220}, S_{202}, S_{022}$
4.	Τριγωνικό	$A = B = C, D = E = F$	$S_{400} = S_{040} = S_{004}, S_{220} = S_{202} = S_{022}$ $S_{211} = S_{121} = S_{112}$ $S_{310} = S_{130} = S_{301} = S_{103} = S_{031} = S_{013}$
5.	Εξαγωνικό	$A = B = F, D = E = 0$	$S_{400} = S_{040} = S_{310}/2 = S_{130}/2 = S_{220}/3$ $S_{202} = S_{022} = S_{112}, S_{004}$
6.	Μονοκλινές	$D = F = 0$	$S_{400}, S_{040}, S_{004}, S_{220}, S_{202}, S_{022}, S_{301}, S_{103}, S_{121}$
7.	Τρικλινές	-	$S_{400}, S_{040}, S_{004}, S_{220}, S_{202}, S_{022}, S_{301}, S_{103},$ $S_{130}, S_{310}, S_{031}, S_{013}, S_{121}, S_{112}, S_{211}$

* Αξίζει να υπογραμμιστεί πως οι δείκτες: ‘ hkl ’ αναφέρονται στους ‘δείκτες Miller’, ενώ οι δείκτες: ‘ H, K, L ’ αναφέρονται, γενικότερα, σε ομάδες με συγκεκριμένους συνδυασμούς ακέραιων αριθμών (‘permutation numbers’). Οι τελευταίοι, συνήθως, χρησιμοποιούνται προκειμένου να εκφράσουν συγκεκριμένους περιορισμούς στις τιμές που μπορεί να λάβουν $-π, χ, H, K, L \geq 0$ με $H + K + L = 4$.

[†] $S_{400}, S_{301}, S_{220}, S_{202}, S_{121}, S_{103}, S_{040}, S_{022}, S_{004}, S_{130}, S_{112}, S_{211}, S_{310}, S_{031}, S_{013}$

[‡] $S_{400}, S_{301}, S_{220}, S_{202}, S_{121}, S_{103}, S_{040}, S_{022}, S_{004}$

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L \quad (2.47)$$

όπου:

$$\begin{aligned} \sigma^2(M_{hkl}) = & S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 \\ & + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{202}h^2l^2 + S_{022}k^2l^2) \\ & + 2(S_{310}h^3k + S_{301}h^3l + S_{130}hk^3 + S_{031}k^3l + S_{103}hl^3 + S_{013}kl^3) \\ & + 3(S_{211}h^2kl + S_{121}hk^2l + S_{112}hkl^2) \end{aligned} \quad (2.48)$$

2.4. Μαγνητικές ιδιότητες

Όλες οι μορφές της ύλης –ελεύθερα άτομα, ιόντα, μόρια ή συμπυκνωμένα σωματίδια– παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες, καθώς παρουσία ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου αναπτύσσουν μια μαγνητική διπολική ροπή. Αυτή προέρχεται από:

- το σπιν –δηλαδή την *ιδιοστροφορμή*– των ηλεκτρονίων
- την τροχιακή περιφορά τους –δηλαδή τη *στροφορμή*– γύρω από τον πυρήνα
- την αλλαγή της τροχιακής στροφορμής των ηλεκτρονίων, που επάγεται από το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο
- την ιδιοστροφορμή του πυρήνα*.

Υπάρχουν όμως και υλικά, στα οποία τα άτομα, τα ιόντα ή μόρια έχουν μόνιμη μαγνητική ροπή, και η διάταξη των ροπών αυτών είναι που καθορίζει τελικά τις μαγνητικές ιδιότητές τους [27].

2.4.1 Είδη μαγνητισμού – Κατηγορίες μαγνητικών υλικών

Η διάταξη των μαγνητικών ροπών εξαρτάται από το πόσο ισχυρές είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Αν η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο γειτονικών ατομικών ροπών είναι ισχυρή, έχει ως αποτέλεσμα οι γειτονικές ροπές να διατάσσονται παράλληλα ή αντιπαράλληλα.

* Ωστόσο, η μαγνητική ροπή του πυρήνα είναι της τάξης του 10^{-3} φορές μικρότερη της μαγνητικής ροπής των ηλεκτρονίων.

- Το υλικό στο οποίο η συνισταμένη μαγνητική ροπή του ατόμου είναι μηδέν, δηλαδή δεν έχει μόνιμες ατομικές μαγνητικές ροπές, ονομάζεται **διαμαγνητικό** –Σχήμα 2.5(α).
- Όταν υπάρχουν μόνιμες ατομικές μαγνητικές ροπές το υλικό κατά κανόνα είναι **παραμαγνητικό** – Σχήμα 2.5(β). Σε ένα παραμαγνητικό υλικό η ισχύς της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατομικών ροπών είναι αμελητέα σε σύγκριση με την κινητική ενέργεια των ατόμων, ενώ οι ατομικές ροπές έχουν τυχαία διάταξη. Επιπρόσθετα, **υπερπαραμαγνητικό** είναι το νανοδομημένο σιδηρομαγνητικό υλικό, όταν η περιβαλλοντική θερμική διέγερση* των σπιν στους κρυσταλλίτες του είναι μεγαλύτερη από τη μαγνητική ανισοτροπία. Σε αυτήν την περίπτωση, το οιονει-παραμαγνητικό† σύστημα οδηγείται τελικά σε κατάσταση μη μηδενικής μαγνήτισης [28, 29, 30].

Αντιθέτως, όταν η αλληλεπίδραση μεταξύ των ατομικών ροπών είναι ισχυρή, διακρίνονται οι ακόλουθες περιπτώσεις:

- 1) Αν οι μαγνητικές ροπές διατάσσονται παράλληλα, το υλικό εμφανίζει μακροσκοπικά μαγνήτιση και λέγεται **σιδηρομαγνητικό** –ή **φερομαγνητικό**– Σχήμα 2.5(γ). Τούτο συμβαίνει κάτω από μια χαρακτηριστική θερμοκρασία T , που ονομάζεται σημείο Curie.
- 2) Αν οι γειτονικές ροπές είναι αντιπαράλληλες και ίσες σε μέγεθος, το υλικό δεν έχει μαγνήτιση και ονομάζεται **αντισιδηρομαγνητικό** –Σχήμα 2.5(δ). Αυτό συμβαίνει κάτω από μια χαρακτηριστική θερμοκρασία T , που ονομάζεται σημείο Néel.
- 3) Στην περίπτωση που οι γειτονικές μαγνητικές ροπές είναι αντιπαράλληλες και άνισες τότε η συμπεριφορά του υλικού είναι παρόμοια με αυτή των σιδηρομαγνητικών, αλλά με μικρότερη μαγνήτιση. Το υλικό λέγεται **σιδηριμαγνητικό** –ή **φερίτης**– Σχήμα 2.5(ε).

Το σπιν και η τροχιακή στροφορμή των ηλεκτρονίων προσδίδουν παραμαγνητική συνεισφορά στη μαγνήτιση, όπως και η στροφορμή του πυρήνα που συνεισφέρει στον πυρηνικό παραμαγνητισμό. Αντίθετα, η μεταβολή της στροφορμής των ηλεκτρονίων παρουσία μαγνητικού πεδίου προσδίδει διαμαγνητική συνεισφορά [8].

2.4.2 Μαγνήτιση – Μαγνητική επιδεκτικότητα

Μαγνήτιση M ενός υλικού ονομάζεται η ολική μαγνητική διπολική ροπή $\mu_{ολ}$ ανά μονάδα όγκου –ή μάζας–, δηλαδή:

$$M = \frac{\mu_{ολ}}{V} \quad (2.49)$$

- όπου $\mu_{ολ} = N \cdot \mu$, με N τον αριθμό των ατόμων ιόντων ανά μονάδα όγκου και μ τη μαγνητική διπολική ροπή κάθε ατόμου.

Η μαγνητική επιδεκτικότητα (χ) ενός υλικού, εκφράζει την απόκρισή του σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και καθορίζεται από τις ιδιότητες των ατομικών μονάδων που το συνιστούν. Η μαγνητική επιδεκτικότητα ορίζεται από την εξίσωση (2.50):

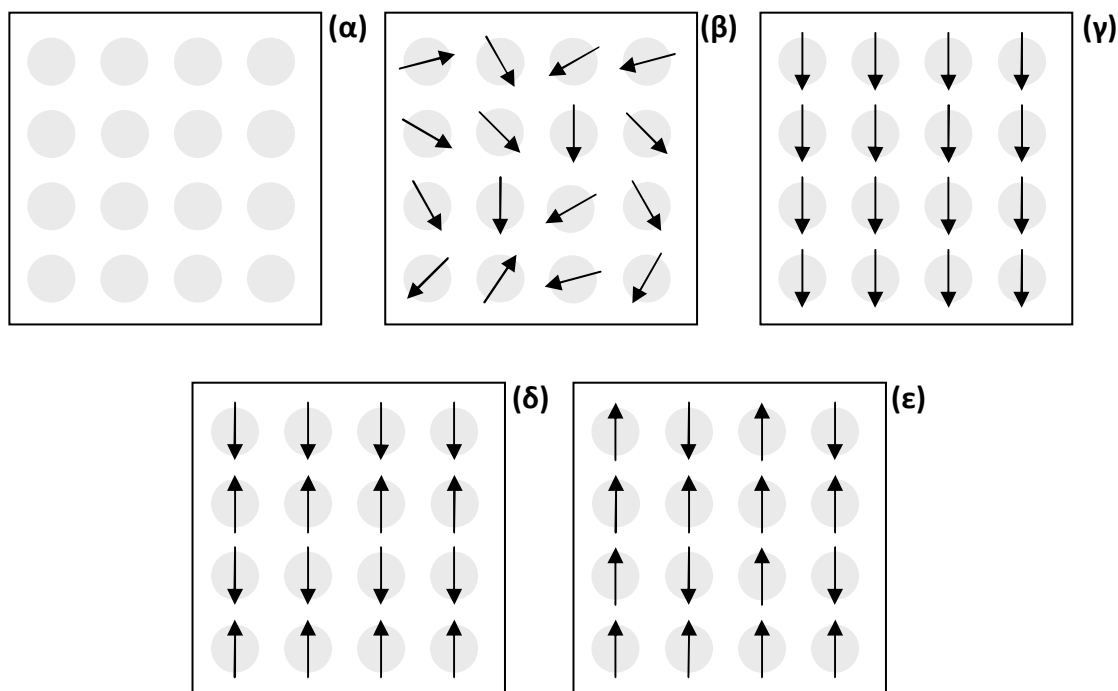
* ‘ambient thermal agitation’ (kT)

† ‘quasi-paramagnetic’

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.50)$$

όπου:

- M : η μαγνήτιση ανά μονάδα όγκου
- H : το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.



Σχήμα 2.5. Η κατάταξη των υλικών σε κατηγορίες με βάση τη μαγνητική συμπεριφορά τους. Διακρίνονται σε **(α)** διαμαγνητικά, **(β)** παραμαγνητικά, **(γ)** σιδηρομαγνητικά, **(δ)** αντισιδηρομαγνητικά και **(ε)** σιδηριμαγνητικά –ή φερίτες.

Οι μαγνητικές ιδιότητες ενός υλικού εξαρτώνται από την κίνηση των ηλεκτρονίων –δηλαδή την τροχιακή στροφορμή και τα σπιν. Στα διαμαγνητικά υλικά όλα τα ηλεκτρόνια σχηματίζουν ζεύγη, με αποτέλεσμα η ολική μαγνητική διπολική ροπή να είναι μηδενική και να εμφανίζουν αρνητική μαγνητική επιδεκτικότητα. Διαμαγνητισμός εμφανίζεται σε όλα τα υλικά, αλλά επειδή είναι πολύ ασθενές φαινόμενο δεν είναι διακριτός, όταν παρουσιάζονται άλλα πιο έντονα μαγνητικά φαινόμενα. Αντίθετα με τα διαμαγνητικά, στα παραμαγνητικά υλικά τα άτομα έχουν μόνιμη μαγνητική διπολική ροπή. Έτσι, ένα εξωτερικό πεδίο μπορεί να προσανατολίσει μερικώς τις μαγνητικές ροπές κατά τη διεύθυνσή του. Στην ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών αντιτίθεται η θερμική κίνηση των ατόμων. Στη γενική περίπτωση όπου τα ηλεκτρόνια δεν αλληλεπιδρούν, η μεταβολή της μαγνητικής επιδεκτικότητας με τη θερμοκρασία T δίνεται από το *Νόμο του Curie* –εξίσωση (2.51):

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.51)$$

- όπου C η σταθερά του *Curie*, η οποία δίνεται από την εξίσωση (2.52):

$$C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} \quad (2.52)$$

όπου:

- ♦ N_A : ο αριθμός του *Avogadro*
- ♦ g : ο παράγοντας *Landé*
- ♦ μ_B : η μαγνητόνη του *Bohr*
- ♦ J : ο κβαντικός αριθμός της ολικής στροφορμής του ατόμου
- ♦ k_B : η σταθερά του *Boltzman*.

Στην εξίσωση (2.52), ορίζεται ως ενεργή μαγνητική ροπή, μ_{eff} , η ποσότητα:

$$\mu_{eff} = g \sqrt{J(J+1)} \quad (2.53)$$

Όταν λαμβάνουν χώρα αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων μιας ένωσης, τότε σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρείται μετάβαση από την παραμαγνητική σε μια κατάσταση μαγνητικής τάξης μακράς εμβέλειας. Στην περίπτωση αυτή ο νόμος του *Curie* τροποποιείται για να συμπεριλάβει αυτές τις αλληλεπιδράσεις στην παραμαγνητική θερμοκρασιακή περιοχή και παίρνει τη μορφή της εξίσωσης (2.54):

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.54)$$

Ο νόμος αυτός ονομάζεται *Curie-Weiss* και η σταθερά Θ ονομάζεται *σταθερά Weiss*. Το πρόσημο της σταθεράς αυτής δηλώνει το είδος της αλληλεπίδρασης μεταξύ των παραμαγνητικών ιόντων. Θετικό πρόσημο σημαίνει ότι οι αλληλεπιδράσεις έχουν σιδηρομαγνητικό χαρακτήρα, ενώ αρνητικό υποδηλώνει πως οι αλληλεπιδράσεις είναι αντισιδηρομαγνητικές κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία. Από τη συμπεριφορά της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε υψηλές θερμοκρασίες με κατάλληλη προσαρμογή των δεδομένων, πειραματικά μπορεί να υπολογιστεί η ενεργός μαγνητική ροπή μέσω της εξίσωσης (2.55):

$$\mu_{eff} = 2.83 \sqrt{C} \quad (2.55)$$

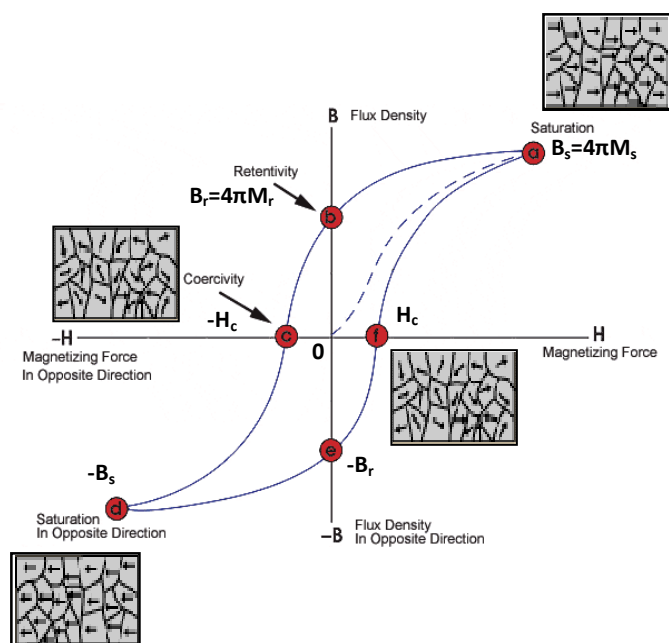
Από τούτη μπορεί να εξαχθούν συμπεράσματα για τον αριθμό των ασυζεύκτων ηλεκτρονίων σε μια ένωση μεταβατικών στοιχείων.

2.4.3 Καμπύλη μαγνήτισης – Βρόχος υστέρησης

Αν ένα σιδηρομαγνητικό υλικό βρεθεί σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης H , τότε επάγεται ένα μαγνητικό πεδίο B , η τιμή του οποίου υπολογίζεται από την εξίσωση (2.56):

$$B = H + 4 \pi M \quad (2.56)$$

Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζεται μια τέτοια **καμπύλη μαγνήτισης** ή **βρόχος υστέρησης** (*‘hysteresis loop’*), δηλαδή μια καμπύλη μαγνητικής επαγωγής B συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου H . Σύμφωνα με αυτήν, όταν εφαρμοσθεί το πεδίο H και ξεκινώντας από την αρχή των αξόνων, το B αυξάνεται σταδιακά προσεγγίζοντας τη μέγιστη τιμή του στο σημείο (a), δηλαδή τη μαγνητική επαγωγή κορεσμού B_s , με $B_s=4\pi M_s$, όπου M_s είναι η μαγνήτιση κορεσμού (*‘saturation’*). Επίσης, στο σημείο τούτο τα σπιν διατάσσονται προσανατολισμένα προς την ίδια κατεύθυνση. Όταν απομακρυνθεί το πεδίο, δηλαδή $H=0$, απομένει κάποια παραμένουσα μαγνητική επαγωγή B_r , με $B_r=4\pi M_r$, στο σημείο (b), όπου M_r είναι η παραμένουσα μαγνήτιση (*‘retentivity’*). Απαιτείται ένα καθορισμένο αντίστροφο πεδίο H_c , η απομαγνητίζουσα δύναμη (*‘coercivity’*) για να καταστεί η επαγωγή $B=0$ στο σημείο (c). Στο σημείο τούτο τα σπιν διατάσσονται με τυχαίο προσανατολισμό. Μια επιπλέον αύξηση του αντίστροφου πεδίου θα έχει ως αποτέλεσμα να πραγματοποιηθεί μια πλήρης αντιστροφή του B_s στο σημείο (d). Ακολούθως, μια δεύτερη αναστροφή του H συμπληρώνει την καμπύλη υστέρησης μέσω των σημείων (e) και (f) για να επιστρέψει στην αρχική μαγνήτιση κορεσμού M_s του σημείου (a) και να ολοκληρωθεί έτσι ο βρόχος υστέρησης [31].



Σχήμα 2.6. Τυπικός βρόχος υστέρησης ενός σιδηρομαγνητικού υλικού.

2.5. Τεχνικές σύνθεσης

2.5.1 Στερεάς κατάστασης

Η μέθοδος Στερεάς Κατάστασης είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος σύνθεσης πολυκρυσταλλικών ενώσεων και περιλαμβάνει την απευθείας αντίδραση κατάλληλων ανόργανων αντιδραστηρίων, σε στοιχειομετρικές αναλογίες για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η πολυκρυσταλλική σκόνη που προκύπτει έχει τυπικό μέγεθος σωματιδίων μερικά μικρόμετρα. Κατά τη διαδικασία της σύνθεσης τα αρχικά αντιδραστήρια ομογενοποιούνται στις σωστές στοιχειομετρικές αναλογίες, χρησιμοποιώντας ένα γουδί (*mortar*). Κατόπιν, μορφοποιείται δισκίο (*pellet*), το οποίο τοποθετείται σε ειδικό χωνευτήριο (*crucible*) στο φούρνο για την έψησή του σε υψηλή θερμοκρασία. Το χωνευτήριο είναι συνήθως παρασκευασμένο από ειδικό αδρανές υλικό –όπως υαλώδες πυρίτιο, αλουμίνα ή πλατίνα. Κατά την αντίδραση τα κρυσταλλικά μέτωπα των οξειδίων είναι σε επαφή και έτσι πραγματοποιείται διάχυση των ιόντων και τελικά ο σχηματισμός της νέα δομής [32].

Η απαίτηση για υψηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητη, ώστε τα ιόντα να έχουν την επαρκή κινητική ενέργεια, για να μπορέσουν να διαφύγουν από το κρυσταλλικό πλέγμα που τα συγκρατούσε στα αρχικά αντιδραστήρια και να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της διάχυσης. Η θερμοκρασία αντίδρασης μπορεί να μην είναι πάντα πολύ υψηλή. Αυτό εξαρτάται από το λόγο του φορτίου προς την ακτίνα το κατιόντος που πρέπει να αποσπαστεί από το οξείδιο. Γενικά, μικρά και ισχυρά φορτισμένα κατιόντα αλληλεπιδρούν πιο έντονα με το κρυσταλλικό πλέγμα και για αυτό απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες για να αντιδράσουν. Η θερμοκρασία δεν μπορεί να είναι οσοδήποτε υψηλή. Υπάρχει ένα συγκεκριμένο όριο που τίθεται από τα σημεία τήξεως των αντιδραστηρίων. Εκτός από την αύξηση της θερμοκρασίας

μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες μέθοδοι, προκειμένου να αυξηθεί ο ρυθμός μιας αντίδρασης. Αυτό κατορθώνεται είτε μειώνοντας το μέγεθος των κρυσταλλιτών, είτε αυξάνοντας τον αριθμό των διεπιφανιών που έρχονται σε επαφή. Το πρώτο επιτυγχάνεται με συνεχείς κονιορτοποιήσεις (*grinding*) του μίγματος, οι οποίες βελτιώνουν την ομογένεια του τελικού προϊόντος, ενώ το δεύτερο με την άσκηση πίεσης (~5 ton) για τη μορφοποίηση δισκίου [33].

Όσον αφορά την κινητική μιας αντίδρασης, αρκετοί παράγοντες είναι αυτοί που την επηρεάζουν. Τέτοιοι είναι η μεταφορά ύλης στη διεπιφάνεια επαφής, η αντίδραση στη διεπιφάνεια και η μεταφορά μάζας μακριά από αυτή. Ο τρόπος με τον οποίο εξελίσσεται μια αντίδραση διέπεται από ένα παραβολικό νόμο της μορφής:

$$\frac{dx}{dt} = kx^{-1} \quad (2.57)$$

όπου:

- x : το ποσό της αντίδρασης
- k : μια σταθερά, που εξαρτάται ευθέως από τη θερμοκρασία.

Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, η χημική αντίδραση θα εξελίσσεται ταχύτερα, όταν πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το όριο της συμπεριφοράς αυτής καθορίζεται από τις θερμοκρασίες εκείνες για τις οποίες το μίγμα τήκεται και τα ιόντα αποκτούν υψηλές ευκινησίες. Στην παρούσα εργασία η πλειοψηφία των χημικών αντιδράσεων εντάσσονται στην κατηγορία των *αντιδράσεων στερεάς κατάστασης* [34, 35].

2.5.2 Sol-Gel

Η μέθοδος *Sol-Gel* (ή μέθοδος *Πηκτώματος* ή *Διάλυσης-Ζελατινοποίησης*) είναι μία διεργασία χαμηλής θερμοκρασίας, στην οποία χρησιμοποιούνται χημικοί πρόδρομοι για την παραγωγή κεραμικών και γυαλιών με βελτιωμένη καθαρότητα και ομογένεια χημικής σύστασης σε σχέση με αυτά που παράγονται με τις συμβατικές διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας [36]. Η διεργασία *Sol-Gel* σχετίζεται με τη μετάβαση ενός συστήματος από υγρό αιώρημα (*liquid 'Sol'*) σε στερεά γέλη (*'Gel'*). Έτσι, είναι δυνατή η παρασκευή κεραμικών ή υάλινων υλικών σε μεγάλη ποικιλία μορφών (κόνεις, κόκκοι, λεπτοί υμένες, ίνες, μεμβράνες) ή με εξαιρετικά μεγάλο πορώδες. Η πορεία της *Sol-Gel* περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Τη δημιουργία ενός ομογενούς διαλύματος, μιας πρόδρομης ένωσης –μονομερές– σε ένα μίγμα οργανικού διαλύτη* και νερού
- Τη μετατροπή του παραπάνω διαλύματος μονομερούς σε ένα *Sol* με προσθήκη καταλύτη –οξέως ή βάσεως–
- Τη μετατροπή του *Sol* σε *Gel* –πορώδες ημιστερεό [37, 38].

Ένα ομογενές διάλυμα μονομερούς παρουσία καταλύτη ολιγομερίζεται, δημιουργώντας ένα διαφανές κολλοειδές διάλυμα (*Sol*), στο οποίο το μέγεθος των σωματιδίων δεν ξεπερνά το ~1 nm. Τα εν λόγω σωματίδια εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους και του ομώνυμου φορτίου, που φέρουν –θετικό ή

* ο οργανικός διαλύτης προστίθεται για τη διαλυτότητα της πρόδρομης ένωσης

αρνητικό ανάλογα με τον εκάστοτε καταλύτη, που χρησιμοποιείται– αιωρούνται στο διάλυμα δίχως να κατακρημνίζονται λόγω βαρυτικών δυνάμεων. Στη συνέχεια ακολουθεί αύξηση του μεγέθους των ολιγομερών προς μεγαλύτερα σωματίδια, τα οποία λόγω βαρυτικών δυνάμεων κροκιδώνονται και συνενώνονται. Ως αποτέλεσμα προκύπτει ένα θαμπό, πορώδες ημιστερέο υψηλού ιξώδους, το οποίο εκτείνεται σε όλο τον όγκο του διαλύτη. Το *Gel* περιέχει στερεά σωματίδια διαστάσεων της τάξης του $\sim 1 \mu\text{m}$ και διαλύτη εγκλωβισμένο εντός των πόρων του, το οποίο στη συνέχεια θερμαίνεται προς σχηματισμό στερεού υλικού. Κατά τη θέρμανση αυτή επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του διαλύτη, η αποσύνθεση των ανιόντων*, η αναδιάταξη της δομής του στερεού και επίσης, η κρυστάλλωσή του [39, 40].

Οι αντιδράσεις που είναι καθοριστικές για τη δημιουργία των ολιγομερών σωματιδίων (*Sols*) είναι: (**α**) η υδρόλυση και (**β**) η συμπύκνωση. Γενικά, οι φυσικές ιδιότητες του προϊόντος που προκύπτει από τη μέθοδο *Sol-Gel* εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι το *pH*, η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων, η φύση και η συγκέντρωση των καταλυτών, η μοριακή συγκέντρωση $\left(\frac{[H_2O]}{[Me]}\right)$ στο διάλυμα, ο χρόνος και η θερμοκρασία ξήρανσης [41].

Συνοπτικά, τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου *Sol-Gel* είναι τα ακόλουθα:

- ♦ τα αντιδρώντα –καθόσον διαλύματα– αναμιγνύονται σε μοριακό επίπεδο, εξασφαλίζοντας έτσι την πλήρη ομογενοποίηση αυτών και των αντιστοίχων προϊόντων τους
- ♦ δυνατότητα έλεγχου του μεγέθους των σωματιδίων και των πόρων, της μορφολογίας και του σχήματος της μικροδομής των τελικών προϊόντων
- ♦ έλεγχος της μονοφασικότητας και της στοιχειομετρίας, γενικότερα, των σχηματιζόμενων προϊόντων
- ♦ είναι σχετικά οικονομική μέθοδος [42, 43].

Τέλος, περεταίρω πληροφορίες για τις αρχές της συγκεκριμένης μεθόδου σύνθεσης αναφέρονται λεπτομερώς στο *Παράρτημα Α'* (Παράγραφος Π.Α.4).

* όπως αλκοξείδια ή ανθρακικά προς σχηματισμό οξειδίων

2.6. Τεχνικές χαρακτηρισμού

2.6.1 Χημική ανάλυση

Η χημική σύσταση ορισμένων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το Σύστημα Στοιχειακής Μικροανάλυσης Διαχεομένης Ενέργειας Ακτίνων-Χ* ‘120 KV EDX detector’, το οποίο είναι ειδικά προσαρμοσμένο στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης† ‘SEM JEOL CF35’. Το σύστημα αυτό έχει τη δυνατότητα ανάλυσης ελαφρών στοιχείων μέχρι και το Β, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στο βομβαρδισμό της προς εξέταση επιφανείας με μια δέσμη ηλεκτρονίων και τη συνακόλουθη ανάλυση των σημάτων που εκπέμπονται από αυτή. Η δέσμη των ηλεκτρονίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παράγεται από τη θερμιονική εκπομπή νήματος Wο και επιταχύνεται από ηλεκτρικό πεδίο με τάση V=5-30 kV. Καθώς η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου και εισχωρεί σε βάθος της τάξης του $\sim 1 \mu\text{m}$, προκαλεί τη συνακόλουθη εκπομπή νέων ηλεκτρονίων –δευτερογενών‡ και οπισθοσκεδαζόμενων§–, καθώς και ακτίνων-Χ από το δείγμα. Η κλασική διδιάστατη εικόνα που συνήθως λαμβάνεται από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης σχηματίζεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, ενώ οι πληροφορίες για τη στοιχειακή ανάλυση και τη χημική σύσταση του δείγματος προέρχονται από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και τις ακτίνες-Χ [44, 45, 46]. Περεταίρω πληροφορίες για τις αρχές λειτουργίας και τα τεχνικά χαρακτηριστικά του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, αλλά και του προσαρτημένου σε αυτό Συστήματος

* *Electron Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS ή EDX)*

† *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

‡ *‘secondary’*

§ *‘backscattered’*

Στοιχειακής Μικροανάλυσης Διαχωσμένης Ενέργειας Ακτίνων-Χ αναφέρονται λεπτομερώς στο 'Παράρτημα Α' (Παράγραφος Π.Α.5).

2.6.2 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (ThermoGravimetric Analysis, TGA) παρέχει πληροφορίες όσον αφορά τη θερμική σταθερότητα ενός υλικού: τις χημικές αντιδράσεις, τους μετασχηματισμούς φάσεων ή τις ενδεχόμενες αλλαγές δομών που μπορεί να υφίσταται κατά τη διάρκεια ενός κύκλου μεταβολής της θερμοκρασίας του. Μέσω της τεχνικής αυτής υπολογίζεται η απώλεια βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, η οποία μπορεί να οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας ή πτητικών συστατικών λόγω διάσπασης των δεσμών ή σχηματισμού νέων προϊόντων [47, 48].

Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας της μεθόδου, μετράται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ ενός υλικού αναφοράς και του δείγματος κατά τη διάρκεια σταδιακής θέρμανσης ή ψύξης. Η διαφορά θερμοκρασίας αποτελεί ένδειξη του είδους της μεταβολής που λαμβάνει χώρα στο δείγμα –ενδόθερμη, εξώθερμη αντίδραση ή μετασχηματισμός φάσεων–, καθώς και του μεγέθους της μεταβολής αυτής. Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες είναι χαρακτηριστικές για το κάθε υλικό εξαιτίας της μοναδικής σειράς φυσικοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε σύντομο και καθορισμένο θερμοκρασιακό εύρος και με ρυθμό που σχετίζεται με τη μοριακή δομή του υλικού. Οι διαφορικές θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά, ώστε να καθοριστεί η ολοκλήρωση των σταδίων απώλειας βάρους ή να διαχωριστούν οι καμπύλες TG που τυχόν αλληλεπικαλύπτονται [49, 50]. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το όργανο θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης 'TA Instruments, SDT Q600'. Τυπική ποσότητα δείγματος μικροπορώδους οξειδίου, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, ήταν της τάξης ~0.020 g, ενώ περεταίρω τεχνικά χαρακτηριστικά αναφορικά με το συγκεκριμένο όργανο αναφέρονται λεπτομερώς στο 'Παράρτημα Α' (Παράγραφος Π.Α.6).

2.6.3 Μέτρηση dc μαγνητικής επιδεκτικότητας

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου παριστάνεται στο Σχήμα 2.7 και βασίζεται στην επαγωγή μιας τάσης στα άκρα ενός πηνίου, λόγω μεταβολής της μαγνητικής ροής. Αν το υλικό που πρόκειται να μετρηθεί δεν έχει μόνιμη μαγνητική διπολική ροπή, τότε χρησιμοποιείται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, το οποίο επάγει μαγνήτιση. Το δείγμα εκτελεί περιοδική κίνηση στο εσωτερικό του πηνίου, στη διεύθυνση του άξονα συμμετρίας. Με τούτο τον τρόπο επάγεται τάση στα άκρα του πηνίου, η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση (2.58):

$$V = - \frac{d\Phi}{dt} \quad (2.58)$$

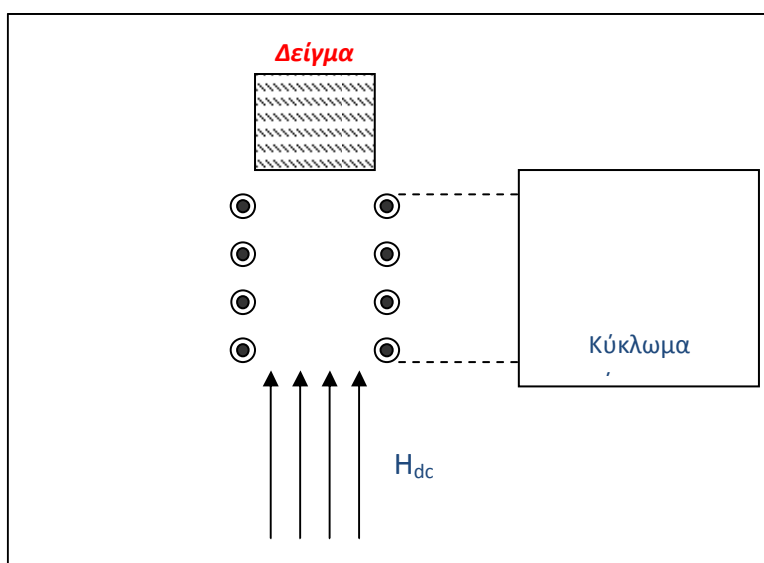
- ♦ όπου Φ : η μαγνητική ροή που διέρχεται από το πηνίο.

Η μαγνήτιση και η μαγνητική επιδεκτικότητα, χ , του υλικού είναι ανάλογα της ροής Φ , με παράγοντα αναλογίας το γεωμετρικό παράγοντα, α , σύμφωνα με την εξίσωση (2.59):

$$M = \alpha \cdot \Phi \quad (2.59)$$

Στην πράξη αντί για ένα, χρησιμοποιούνται δύο πηνία σε σειρά, με σκοπό την ελαχιστοποίηση του θορύβου. Επιπρόσθετα, μια άλλη βασική δυνατότητα που παρέχεται με τη χρήση της διάταξης αυτής είναι η μέτρηση του βρόχου υστέρησης του υπό μελέτη υλικού, με τη μεταβολή της φοράς του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Οι μετρήσεις dc της μαγνητικής επιδεκτικότητας και βρόχων υστέρησης στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν σε ένα μαγνητόμετρο *Maglab*, *Oxford Instruments* και *MPMS XL5 SQUID* (Superconducting Quantum Interference Device), *Quantum Design*. Η ποσότητα των εκάστοτε δειγμάτων γενικά ήταν της τάξης των 0.10-0.20 g και 0.040-0.050 g για το μαγνητόμετρο *Maglab* και *SQUID*, αντίστοιχα*, ενώ περεταίρω τεχνικά χαρακτηριστικά αναφορικά με το μαγνητόμετρο αναφέρονται λεπτομερώς στο ‘Παράρτημα Α’ (Παράγραφος Π.Α.7).



Σχήμα 2.7. Η αρχή λειτουργίας ενός μαγνητομέτρου. Βασίζεται στην επαγωγή μιας τάσης στα άκρα ενός πηνίου, λόγω μεταβολής της μαγνητικής ροής. Αν το υλικό που πρόκειται να μετρηθεί δεν έχει μόνιμη μαγνητική διπολική ροπή, τότε χρησιμοποιείται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, που επάγει μαγνήτιση. Το δείγμα εκτελεί περιοδική κίνηση στο εσωτερικό του πηνίου, στη διεύθυνση του άξονα συμμετρίας.

2.6.4 Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ

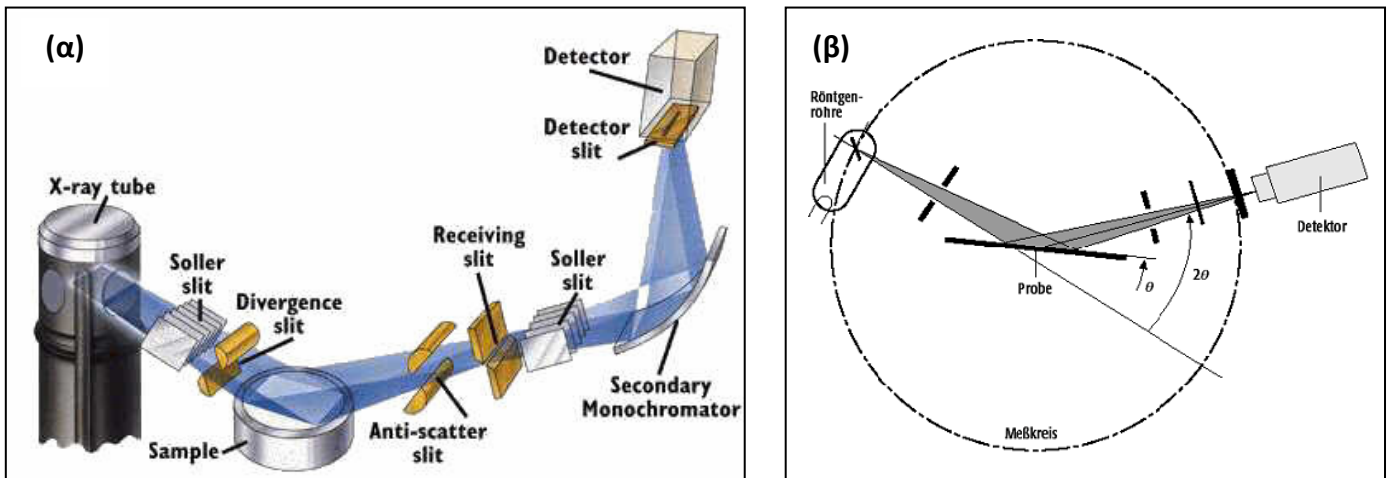
2.6.4.α Γεωμετρίας Bragg-Brentano

Οι μετρήσεις ακτίνων-Χ σε συμβατικό περιθλασίμετρο στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασίμετρο με γεωμετρία *Bragg-Brentano*. Άποψη της γεωμετρίας αυτής παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.8(α) [51]. Η δέσμη προερχόμενη από την πηγή και αφού περάσει μέσω μιας συσκευής παραλληλοποίησης δέσμης (*Soller slit*), διέρχεται από μία σχισμή σύγκλισης (*Divergence slit*) για να προσπέσει στο δείγμα υπό γωνία θ –Σχήμα 2.8(β). Η περιθλόμενη δέσμη αφήνει το δείγμα με γωνία 2θ ως προς την προσπίπτουσα δέσμη, διέρχεται από μια σχισμή υποδοχής (*Receiving slit*) και μια δεύτερη συσκευή παραλληλοποίησης δέσμης για να οδηγηθεί στον ανιχνευτή. Προκειμένου η δέσμη που ανιχνεύεται να αποτελείται από ένα μόνο μήκος κύματος λ , ανάμεσα στη συσκευή παραλληλοποίησης δέσμης και τον ανιχνευτή, τοποθετείται ένας κρύσταλλος μονοχρωμάτορα γραφίτη και μία σχισμή

* Η μικρότερη απαιτούμενη ποσότητα δείγματος στο *SQUID*, οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αυξημένη ευαισθησία του οργάνου, αλλά και τις περιορισμένες παρεμβολές του. Μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος –π.χ., όπως στην περίπτωση του μαγνητομέτρου *Maglab*– θα οδηγούσε σε φαινόμενα κορεσμού στις καμπύλες βρόχων υστέρησης και μαγνητικής επιδεκτικότητας.

ανίχνευσης (*Detector slit*). Προκειμένου να διατηρηθεί η γεωμετρία εστίασης *Bragg-Brentano* θα πρέπει το δείγμα και ο ανιχνευτής να κινούνται ταυτόχρονα κατά γωνία θ και 2θ , αντιστοίχως.

Στην παρούσα εργασία, το συμβατικό περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ με γεωμετρία εστίασης *Bragg-Brentano* που χρησιμοποιήθηκε ήταν *Rigaku D/MAX-2000H* με περιστρεφόμενη άνοδο Cu K_{α} ακτινοβολίας, μήκους κύματος $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ και ισχύος 12 kW. Σε γενικές γραμμές, τα πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή των γωνιών $5 < 2\theta < 90^{\circ}$ με διαφορά δυναμικού $V=40 \text{ kV}$ και ένταση ρεύματος $I=178 \text{ mA}$. Το βήμα ήταν 0.02° , ο χρόνος παραμονής σε κάθε βήμα: $t=15-20 \text{ sec/step}$ για επίτευξη της βέλτιστης στατιστικής, με τις σχετικές σχισμές να έχουν τιμές: $DS=SS=1/2$, $RS=0.3$ και $HLS=5 \text{ mm}$. Η προκαταρκτική ανάλυση και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε, χρησιμοποιώντας τη βάση δεδομένων JCPDS - ICDD*.



Σχήμα 2.8. Διδιάστατη άποψη περιθλασίμετρου της γεωμετρίας *Bragg-Brentano*.

2.6.4.β Σύγχροτρον

Όταν φορτισμένα σωματίδια κινούνται με μεγάλη ταχύτητα σε κυκλική τροχιά, υπό την επίδραση και καθοδήγηση μαγνητικών πεδίων, εκπέμπουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Για την ένταση αυτής I , ισχύει η σχέση: $I \propto \Gamma^4$, με τον παράγοντα Γ να υπολογίζεται από την εξίσωση (2.60):

$$\Gamma = \frac{E_p}{mc^2} \quad (2.60)$$

όπου:

- E_p : η κινητική ενέργεια του φορτισμένου σωματιδίου
- m : η μάζα του
- c : η ταχύτητα του φωτός.

Σύμφωνα με την εξίσωση (2.60), διαπιστώνεται πως η ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποκτά τη μέγιστη τιμή της όταν τα επιταχυνόμενα φορτισμένα σωματίδια έχουν τη μικρότερη μάζα,

* *Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data*

δηλαδή όταν πρόκειται για ηλεκτρόνια^{*}. Τούτο επιτυγχάνεται στο ‘σύγχροτρο’ –‘synchrotron’–, το οποίο είναι μια επιταχυντική διάταξη κυκλικής τροχιάς, όπου διάφορα φορτισμένα σωματίδια και πυρήνες ατόμων αποκτούν ενέργειες πολύ υψηλότερες από εκείνες που θα αποκτούσαν σε άλλους επιταχυντές – π.χ., γραμμικούς. Η αντίστοιχη εκπεμπόμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ονομάζεται ακτινοβολία συγχρότρου –‘synchrotron radiation’. Διακρίνεται από το ‘συγχροκύκλοτρο’ στο ότι σε αυτό η μεταβολή της μάζας των σωματιδίων, που επιταχύνονται, αντισταθμίζεται από τη μεταβολή της συχνότητας, ενώ στο σύγχροτρο η αντιστάθμιση αυτή πραγματοποιείται με τη μεταβολή της εντάσεως του μαγνητικού πεδίου από ηλεκτρομαγνήτες, που είναι τοποθετημένοι σε συγκεκριμένα σημεία αυτού.

Ένα σύγχροτρο αποτελείται από:

- έναν αερόκενο δακτυλιοειδή θάλαμο –‘storage ring’–, μέσα στον οποίο τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται κυκλικά
- τους ηλεκτρομαγνήτες, οι οποίοι ρυθμίζουν την καμπύλωση της τροχιάς των ηλεκτρονίων
- τις κοιλότητες, που ονομάζονται ‘αντηχεία’ και παράγουν ηλεκτρικά πεδία για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων
- ένα βοηθητικό επιταχυντή ο οποίος εισάγει –‘εκχύει’, για αυτό ονομάζεται και ‘εκχυτήρας’– στο δακτυλιοειδή θάλαμο του συγχρότρου τα σωματίδια με πολύ υψηλές αρχικές ταχύτητες.

Θερμαινόμενη κάθοδος εκπέμπει δέσμη ηλεκτρονίων, τα οποία ακολούθως επιταχύνονται αρχικά σε γραμμική τροχιά –‘linac’, Σχήμα 2.9(α)–, καθοδηγούμενα από υψηλής έντασης ηλεκτρικό πεδίο, ώστε τελικά η αποκτηθείσα ενεργεία τους είναι της τάξης των $E=60$ MeV. Ακολούθως, εισέρχονται σε μικρής ακτίνας δακτύλιο –‘booster synchrotron ring’–, όπου επιταχύνονται περαιτέρω σε κυκλική τροχιά υπό την επίδραση ισχυρών μαγνητικών πεδίων, για να αποκτήσουν τελικά ενεργεία της τάξης των $E=600$ MeV. Όταν τα ηλεκτρόνια εξέρχονται από αυτό, έχουν παρόμοια ταχύτητα με αυτή του φωτός και εισέρχονται εφαιπτομενικά στο μεγαλύτερης ακτίνας δακτύλιο του συγχρότρου –‘storage ring’, Σχήμα 2.9(α). Γύρω από το σύγχροτρο είναι τοποθετημένοι ηλεκτρομαγνήτες σε συγκεκριμένα σημεία, που παράγουν μαγνητικό πεδίο κάθετο ως προς το επίπεδο του δακτυλίου και έντασης ικανής, ώστε να διατηρούνται τα ηλεκτρόνια σε κυκλική τροχιά. Όσο μεγαλύτερη είναι η ακτίνα καμπυλότητας του δακτυλίου, τόσο υψηλότερη η ταχύτητα των ηλεκτρονίων, με τυπικές τιμές αποκτηθείσας ενεργείας της τάξης των $E=2-8$ GeV. Μάλιστα, η σχέση που συνδέει:

- το μήκος κύματος, λ , των ηλεκτρονίων
- με την ακτίνα του δακτυλίου, R_s (σε m), του συγχρότρου
- την ενέργεια των ηλεκτρονίων, E (σε GeV)
- την ισχύ των μαγνητών, B (σε Tesla), που ρυθμίζουν την καμπύλωση της τροχιάς των ηλεκτρονίων –‘bending magnet’, Σχήμα 2.9(β)–

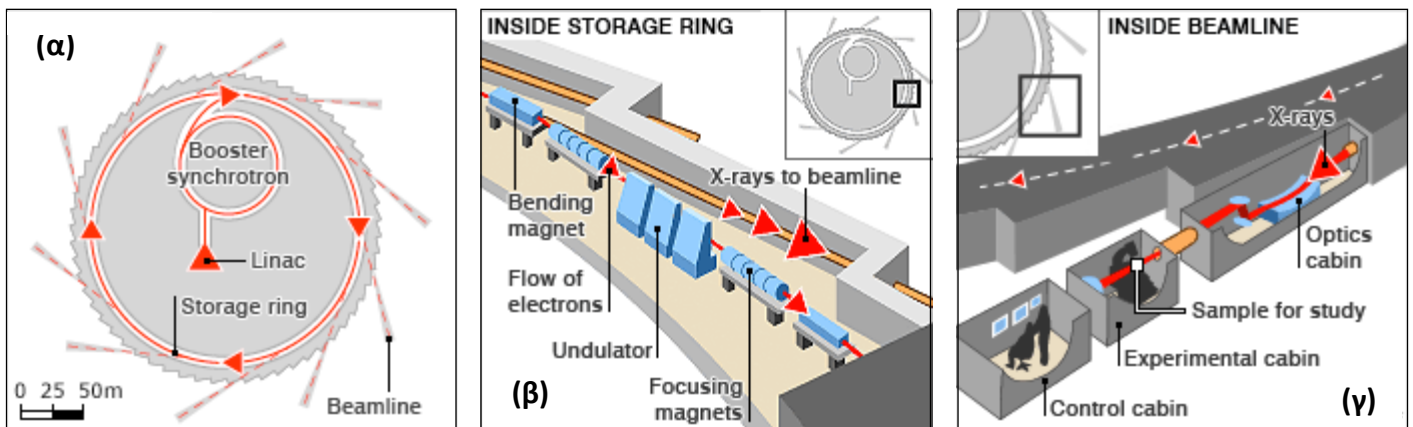
περιγράφεται από την εξίσωση (2.61):

$$\lambda = \frac{5.6 R_s}{E^3} = \frac{1.86}{BE^3} \quad (2.61)$$

* Ενδεικτικά, αναφέρεται πως η μάζα, m_e , ενός ηλεκτρονίου είναι $m_e=9.109 \times 10^{-31}$ kg και είναι $\times \frac{1}{1836}$ η μάζα του πρωτονίου.

Έτσι, με δεδομένο ότι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία στο σύγχροτρο μπορεί να καλύπτει το φάσμα* από: την Υπέρυθρη έως και τις Ακτίνες-Χ, η ακτίνα του R_s μπορεί να λαμβάνει τιμές που κυμαίνονται από $10 < R_s < 20$ m.

Προκειμένου ο δακτύλιος να διατηρείται αερόκενος, ώστε η επιταχυνόμενη κίνηση των ηλεκτρονίων να πραγματοποιείται απρόσκοπτα, σύστημα ισχυρών αντλιών προσαρμόζεται σε αυτό. Όταν απαιτείται, πρόσθετα ηλεκτρόνια ‘εκχύνονται’ σε αυτόν προκειμένου να αντισταθμίσουν ενδεχόμενες απώλειες, λόγω τριβών των επιταχυνόμενων πρωτογενών ηλεκτρονίων –με εναπομείναντα μόρια αέρα ή τα εσωτερικά τοιχώματα του δακτυλίου. Τα ηλεκτρόνια εξέρχονται επαπτομενικά του δακτυλίου από συγκεκριμένα σημεία –‘beamline’, Σχήμα 2.9(β)– για να οδηγηθούν στη συνέχεια σε μικρά τοπικά εργαστήρια –‘endstations’, Σχήμα 2.9(γ)–, όπου χρησιμοποιούνται στη μελέτη της κρυσταλλικής δομής συγκεκριμένων υλικών. Επειδή η ακτινοβολία είναι πολυχρωματική –‘white light’–, απαιτείται συγκεκριμένου μήκους κύματος λ , οπότε η δέσμη ηλεκτρονίων διέρχεται μέσω ειδικών μονοχρωματόρων, ώστε τελικά η ακτινοβολία να αποκτήσει το επιθυμητό μήκος κύματος λ για τις ανάγκες του εκάστοτε πειράματος [52]. Γενικά, η διάμετρος της δέσμης των ακτίνων-Χ κυμαίνεται από 1-2 cm, ενώ συγκριτικά με το συμβατικό περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ, η ακτινοβολία από σύγχροτρο μπορεί να είναι από $\times 100$ -10000 πιο ισχυρή, γεγονός που το καθιστά ένα άκρως χρήσιμο εργαλείο στη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των υλικών.



Σχήμα 2.9. Η διάταξη ενός συγχρότρου [53]. (i) Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται, (ii) αρχικά επιταχύνονται γραμμικά στο ‘linac’ (iii) για να εισέλθουν σε μικρής ακτίνας κυκλική τροχιά –‘booster synchrotron’– και (iv) κατόπιν στο δακτύλιο του συγχρότρου ‘storage ring’, (v) από όπου εξέρχονται επαπτομενικά σε συγκεκριμένο σημείο ‘beamline’, για να οδηγηθούν τελικά στα ‘endstations’. Ανάλογα με το μήκος κύματος, λ , (υπέρυθρη/υπεριώδης ακτινοβολία, ακτίνες-Χ), που απαιτείται να αποκτήσει η δέσμη των ηλεκτρονίων, διέρχονται από μονοχρωμάτορες, παράθυρο Be, παρουσία ή μη αέρα. Εκεί, στα τοπικά εργαστήρια, πραγματοποιείται και η περίθλαση του υπό εξέταση υλικού.

Στην παρούσα εργασία τα πειράματα σκέδασης ακτίνων-Χ υψηλής ενέργειας πραγματοποιήθηκαν στο σταθμό υψηλής ανάλυσης περίθλασης σκόνης –‘High Resolution Powder Diffraction’– **ID31** του συγχρότρου ‘**European Synchrotron Radiation Facility**’ (ESRF) στην πόλη Grenoble της Γαλλίας. Η ενέργεια της ακτινοβολίας στο συγκεκριμένο σταθμό κυμαίνεται από $E=5-60$ keV, ενώ ο μονοχρωμάτορας που χρησιμοποιήθηκε ήταν κρύσταλλοι *Si 111*. Στο συγκεκριμένο πείραμα το μήκος κύματος λ ήταν

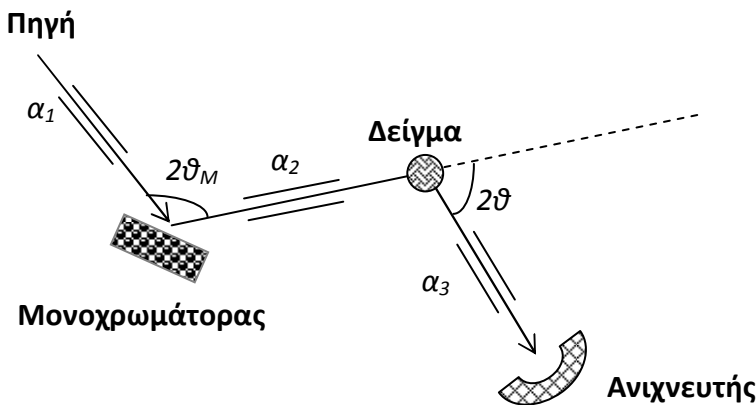
* στο ‘Παράρτημα Α’ παρατίθεται σχετικό Σχήμα –Σχήμα Π.Α.17– με το πλήρες φάσμα ακτινοβολίας ‘Ραδιοκύματα – Υπέρυθρη – Υπεριώδης – Ακτίνες-Χ – Ακτίνες-γ’ και τα αντίστοιχα μήκη κύματός τους.

$\lambda=0.399856 \text{ \AA}$, ενώ περεταίρω τεχνικά χαρακτηριστικά αναφορικά με το περιθλασίμετρο ID31 αναφέρονται λεπτομερώς στο ‘Παράρτημα Α’ (Παράγραφος Π.Α.8).

2.6.5 Περιθλασίμετρο νετρονίων

2.6.5.α Σταθερού μήκους κύματος

Στο Σχήμα 2.10 παρουσιάζεται η διάταξη ενός περιθλασιμέτρου νετρονίων στην περίπτωση που το μήκος κύματός τους λ είναι σταθερό. Συγκεκριμένα, θερμική δέσμη νετρονίων από έναν αντιδραστήρα οδηγούνται μέσω ενός κατευθυντήρα α_1 σε έναν κρύσταλλο μονοχρωμάτορα. Η μονοχρωματική δέσμη σκεδάζεται από το δείγμα και κατόπιν καταγράφεται από τον ανιχνευτή. Η απόκλιση της δέσμης πριν και μετά τη σκέδαση περιορίζεται με τη χρήση των δύο κατευθυντήρων α_2 και α_3 . Ο ανιχνευτής έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται και έτσι μπορεί να καταγράφει τις σκεδαζόμενες από το δείγμα εντάσεις σε διαφορετικές γωνίες σκέδασης 2θ . Ταυτόχρονα, η σκεδαζόμενη ένταση αυξάνεται με τη χρήση ανιχνευτών, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι σε διαφορετικές γωνίες 2θ . Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν το εύρος των ανακλάσεων –όπως είναι η γεωμετρία των κατευθυντήρων, η κρυσταλλικότητα του δείγματος και του μονοχρωμάτορα.



Σχήμα 2.10. Σχηματική αναπαράσταση περιθλασιμέτρου νετρονίων με σταθερό μήκος κύματος λ .

Αν το σχήμα κάθε ανάκλασης *Bragg* ακολουθεί *Γκαουσιανή* κατανομή, τότε η συνεισφορά της ανάκλασης k στο προφίλ της έντασης στη θέση $2\theta_i$, περιγράφεται από την εξίσωση (2.62):

$$y_i = \frac{c j_k L_k F_k^2}{H_k} \exp\left[-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k}\right)^2\right] \quad (2.62)$$

όπου:

- $c = t \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}}$, με t το βήμα του ανιχνευτή
- j_k : ο αριθμός των ισοδύναμων hkl ανακλάσεων
- F_k^2 : ο συντελεστής δόμησης που περιλαμβάνει την πυρηνική και μαγνητική συνεισφορά
- $2\theta_k$: η θεωρητικά αναμενόμενη γωνία 2θ της ανάκλασης *Bragg* –στην τιμή αυτή έχει συμπεριληφθεί το σφάλμα μηδενικού σημείου του ανιχνευτή

- H_k : το εύρος της ανάκλασης στο μισό του μέγιστου $FWHM$.

Το $FWHM$ μεταβάλλεται με τη γωνία ϑ_k , σύμφωνα με την εξίσωση (2.63), όπου οι σταθερές U, V, W είναι ανεξάρτητες της γωνίας ϑ_k :

$$H_k^2 = U \tan^2 \vartheta_k + V \tan \vartheta_k + W \quad (2.63)$$

Η εξίσωση (2.63) αγνοεί τη διαπλάτυνση που προέρχεται από το ίδιο το δείγμα και για αυτό το εύρος δεν είναι σταθερό για ένα συγκεκριμένο περιθλασίμετρο. Η παραπάνω σχέση ελαχιστοποιείται για: $\tan \vartheta_k = \tan \vartheta_M = \frac{V}{2U}$ ενώ η γωνία, όπου συμβαίνει αυτό, ονομάζεται 'take-off angle'. Η ανάλυση του περιθλασιμέτρου μπορεί να βελτιωθεί, επιλέγοντας αυτή η γωνία να είναι μεγαλύτερη από 90° [54].

Με σκοπό να συμπεριληφθούν οι διαπλάτυνσεις που προέρχονται από ατέλειες του δείγματος, έχει χρησιμοποιηθεί η *Voigt* συνάρτηση που δίνει μια πιο ακριβή περιγραφή τους σχήματος των ανακλάσεων [55]. Η συνάρτηση αυτή είναι μια συνέλιξη *Γκαουσιανής* με *Λορεντζιανής* και δίνεται από την εξίσωση (2.64):

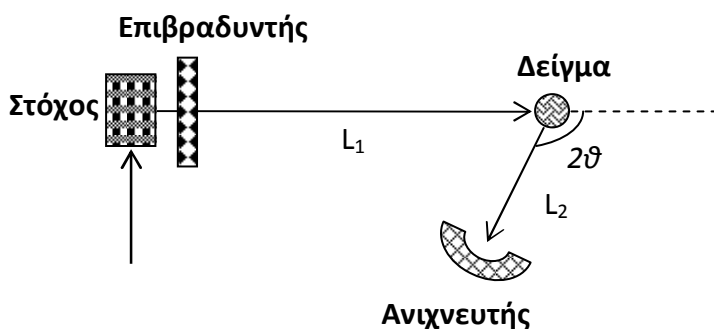
$$V(u) = G(x, \sigma) \otimes L(x, \gamma) = \int_x A \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \frac{A}{1+\gamma(u-x)^2} dx \quad (2.64)$$

όπου:

- $x = |2\vartheta_i - 2\vartheta_k|$
- σ και γ : τα εύρη της *Γκαουσιανής* και *Λορεντζιανής* συνάρτησης, αντίστοιχα.

2.6.5.β Σταθερής γωνίας σκέδασης

Σε μία διαφορετική πειραματική διάταξη περίθλασης νετρονίων σταθερής γωνίας σκέδασης γίνεται χρήση μιας παλμικής πηγής, η οποία αντικαθιστά τη συνεχή πηγή νετρονίων. Τα νετρόνια παράγονται, βομβαρδίζοντας ένα βαρύ μέταλλο (U ή Ta) με δέσμη πρωτονίων υψηλής ενέργειας (~ 800 MeV) και σταθερή συχνότητα. Τα νετρόνια που παράγονται από το στόχο, έχουν υψηλές ενέργειες και προκειμένου αυτές να μειωθούν, χρησιμοποιείται ένας επιβραδυντής ('moderator'), σύμφωνα με το Σχήμα 2.11. Αποτέλεσμα αυτής της επιβράδυνσης είναι τα μήκη κύματος της δέσμης των νετρονίων που παράγονται, να μπορούν να λαμβάνουν και πολύ μικρές τιμές ($\lambda \sim 0.6$ Å) [56]. Ακολούθως, η δέσμη των νετρονίων βομβαρδίζει το υπό εξέταση δείγμα.



Σχήμα 2.11. Σχηματική αναπαράσταση περιθλασιμέτρου νετρονίων *tof*, όπου ο ανιχνευτής είναι τοποθετημένος σε σταθερή γωνία σκέδασης. Η δέσμη νετρονίων κινούνται κατά μήκος της απόστασης, l , που είναι το άθροισμα των επιμέρους μηκών ($L_1 + L_2$).

Ο παλμός νετρονίων που παράγεται με τον παραπάνω τρόπο περιέχει πολλά μήκη κύματος. Ο ανιχνευτής είναι τοποθετημένος σε σταθερή γωνία 2θ και έτσι μετρείται ο χρόνος **tof** (*‘time-of-flight’*), που απαιτείται για να φτάσουν τα νετρόνια από την πηγή ($t=0$) σε αυτόν [57]. Η σχέση που συνδέει:

- το μήκος κύματος, λ , του νετρονίου (σε Å) με
- τη μάζα του, m_n (όπου $m_n = 1.675 \times 10^{-27}$ kg)
- την ενέργειά του, E (σε meV)
- τη σταθερά του Planck, h

περιγράφεται από την εξίσωση (2.65):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_n E}} = \frac{9.04}{\sqrt{E}} \quad (2.65)$$

Ο χρόνος, t_{hkl} , που απαιτείται ώστε τα νετρόνια να φτάσουν στον ανιχνευτή σχετίζεται αναλογικά με το μήκος κύματός τους, λ , μέσω της εξίσωσης (2.66):

$$t_{hkl} = \frac{m_n l}{h} \lambda \quad (2.66)$$

όπου l (σε m) είναι το άθροισμα των μηκών ($L_1 + L_2$), σύμφωνα με το Σχήμα 2.11.

Η εξίσωση (2.66) σε συνδυασμό με την εξίσωση του Bragg (2.2), λαμβάνει τελικά τη μορφή της (2.67), όπου συσχετίζονται:

- η διαπλεγματική απόσταση, d , (σε Å) του υπό μελέτη υλικού
- το χρονικό διάστημα, t , (σε msec)
- η σταθερή γωνία σκέδασης, θ

$$d_{hkl} = \frac{h t}{2 m l \sin\theta} \quad (2.67)$$

Επίσης, αντικαθιστώντας τις γνωστές τιμές της μάζας του νετρονίου, m_n , και της σταθεράς του Planck, h , στην εξίσωση (2.67) προκύπτει η απλοποιημένη μορφή της (2.68):

$$t_{hkl} = 505.55685(40) l d_{hkl} \sin\theta \quad (2.68)$$

Ενδεικτικά, ως παράδειγμα αναφέρεται πως αν η συγκεκριμένη διαπλεγματική απόσταση του υπό μελέτη υλικού είναι $d=1$ Å και η διανυόμενη απόσταση της δέσμης νετρονίων είναι $l_1=10$ m και $l_2=100$ m, ο απαιτούμενος χρόνος τους από την πηγή ως το δείγμα θα είναι $t_1 \sim 5000$ msec και $t_2 \sim 50000$ msec – αντιστοίχως. Ακόμα, επιστρέφοντας στην αρχική εξίσωση (2.66) και αντικαθιστώντας τις τιμές της μάζας του νετρονίου, m_n , και της σταθεράς του Planck, h , προκύπτει η απλοποιημένη μορφή της (2.69), όπου συσχετίζεται το μήκος κύματος με το χρόνο και τη διανυόμενη απόσταση της δέσμης των νετρονίων [58]:

$$\lambda = \frac{0.003955 t}{l} \quad (2.69)$$

Δεδομένου πως η ταχύτητα της δέσμης νετρονίων, v , (σε $\frac{\text{m}}{\mu\text{s}}$) που κινείται κατά μήκος της απόστασης, l , σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, t , μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση (2.70):

$$v = \frac{l}{t} \quad (2.70)$$

τελικά, η εξίσωση (2.69) λαμβάνει την απλοποιημένη μορφή της (2.71), όπου συσχετίζεται το μήκος κύματος της δέσμης νετρονίων, λ , αντιστρόφως ανάλογα με την ταχύτάτά τους, v :

$$\lambda = \frac{0.003955}{v} \quad (2.71)$$

Η ένταση σε γωνία σκέδασης, θ , εξαρτάται από την τέταρτη δύναμη του μήκους κύματος [59]. Δηλαδή, η ένταση μιας ανάκλασης Bragg, που καταγράφεται από το κανάλι του ανιχνευτή i , έχει τη μορφή της εξίσωσης (2.72):

$$y_i = j_k d_k^4 \phi(\lambda_i) \sin\theta_k f(\lambda_i) F_k^2 \quad (2.72)$$

όπου:

- d_k : η τιμή της διαπλεγματικής απόστασης, *d-spacing*, για την ανάκλαση k
- $\phi(\lambda_i)$: η κατανομή ροής των παραγόμενων νετρονίων, η οποία περιγράφεται από μια κατανομή Maxwell
- $f(\lambda_i)$: η συνάρτηση που περιγράφει το προφίλ των ανακλάσεων.

Το προφίλ των ανακλάσεων στην τεχνική **tof** είναι το αποτέλεσμα συνδυασμού διαφορετικών φυσικών παραγόντων. Κυρίως όμως ο επιβραδυντής των νετρονίων είναι αυτός που καθορίζει το τελικό σχήμα των ανακλάσεων Bragg. Η μαθηματική έκφραση της συνάρτησης που δίνει τη μορφή των ανακλάσεων είναι η συνέλιξη τριών διαφορετικών συναρτήσεων και περιγράφεται από την εξίσωση (2.73):

$$f(t) = \frac{t^2}{2\tau_f^3} \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) \otimes \left[(1 - R)\delta(t) + R\left(\frac{1}{\tau_s}\right) \exp\left(-\frac{1}{\tau_s}\right) \right] \otimes \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{t^2}{\sigma^2}\right) \quad (2.73)$$

Σε πολύ μικρούς χρόνους –δηλαδή σε μικρά μήκη κύματος λ –, υπερισχύει η συνεισφορά του επιβραδυντή, ενώ η μορφή των ανακλάσεων ακολουθεί εκθετική πτώση με σταθερά πτώσης τ_f . Σε μεγαλύτερους χρόνους τα θερμικά νετρόνια συνεισφέρουν περισσότερο με μεγαλύτερη σταθερά πτώσης τ_s . Σε ενδιάμεσες ενέργειες κάθε ‘συνιστώσα’ συμβάλλει μόνο κατά ένα ποσοστό στη μορφή των ανακλάσεων. Η παράμετρος R καθορίζει το ποσοστό συνεισφοράς της κάθε συνιστώσας. Ο τελευταίος όρος στην εξίσωση (2.73) περιέχει μια Γκαουσιανή συνάρτηση που περιγράφει τη διαπλάτυση των ανακλάσεων, η οποία οφείλεται τόσο σε ενδογενή χαρακτηριστικά του δείγματος, όσο και σε γεωμετρικά χαρακτηριστικά του οργάνου [60].

Γενικά, η ανάλυση ενός περιθλασιμέτρου, $\frac{\Delta d}{d}$, που είναι ο δείκτης του εύρους ανάκλασης Bragg για μια συγκεκριμένη διαπλεγματική απόσταση, d , είναι καθοριστικής σημασίας για την πιστότητα και την ποιότητα των μετρήσεών του. Στην προκειμένη περίπτωση του περιθλασιμέτρου με σταθερή γωνία

σκέδασης από πηγή παλμικής δέσμης νετρονίων, η ανάλυσή του εξαρτάται από τους παράγοντες αβεβαιότητας* :

- της σταθερής γωνία σκέδασης, $\Delta\vartheta$
- του χρόνου, Δt
- του μήκους της διανυόμενης απόστασης των νετρονίων, ΔL

και υπολογίζεται από την εξίσωση (2.74):

$$R(d) = \frac{\Delta d}{d} = \left[\Delta\vartheta^2 \cot^2\vartheta + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.74)$$

2.6.5.γ Μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων

Η μη ελαστική σκέδαση νετρονίων είναι μια πειραματική τεχνική, που συχνά χρησιμοποιείται ερευνητικά, προκειμένου να μελετηθούν οι ατομικές και οι μοριακές κινήσεις, οι μαγνητικές και οι δομικές διεγέρσεις[†] σε ένα κρύσταλλο. Είναι η μόνη τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη μελέτη του πλήρους φάσματος των μαγνητικών διεγέρσεων[‡] της ύλης. Διαφοροποιείται από την απλή σκέδαση νετρονίων, στο ότι –κατά την πρώτη– λαμβάνει χώρα μεταφορά ενέργειας και ορμής ($E_i \neq E_f$, $k_i \neq k_f$) από την προσπίπτουσα *i* (*initial*) δέσμη νετρονίων στο δείγμα, κατά τη σύγκρουση αυτών. Το γεγονός (**α**) πως το μήκος κύματος των νετρονίων είναι παρόμοιο με τις διατομικές αποστάσεις του κρυσταλλού του υπό μελέτη υλικού, σε συνδυασμό (**β**) με το ότι η ενέργειά τους είναι συγκρίσιμη με την ενέργεια των μοριακών δονήσεων στον κρύσταλλο αυτό, καθιστούν τα νετρόνια κατάλληλα για ελαστική, αλλά και μη ελαστική σκέδαση. Έτσι, οι αλλαγές της ενέργειας των νετρονίων είναι μεγάλες και εύκολα μετρήσιμες. Η μη ελαστική σκέδαση νετρονίων είναι εφικτή, όταν η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων είναι μεγαλύτερη από μια χαρακτηριστική ελάχιστη τιμή, τέτοια ώστε να μπορεί να διεγερθεί ο πυρήνας του ατόμου του υπό μελέτη υλικού [7, 61, 62].

Στο Σχήμα 2.12 παρουσιάζεται η διάταξη μιας μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων στο εργαστήριο, όπως και το διάγραμμα των διανυσμάτων ορμής. Διακρίνονται η προσπίπτουσα και η σκεδαζόμενη *f* (*final*) δέσμη νετρονίων, η γωνία σκέδασης αυτών $2\vartheta_s$, η ορμή της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης δέσμης νετρονίων k_i και k_f –αντιστοίχως– και η μεταφερόμενη ορμή[§] (*transferred momentum*) Q στο δείγμα. Το διάνυσμα της ορμής \vec{k}_i σχετίζεται με τα αντίστοιχα διανύσματα της σκεδαζόμενης δέσμης νετρονίων \vec{k}_f και την \vec{Q} του δείγματος κατά τη σύγκρουση, σύμφωνα με την εξίσωση (2.75), ενώ οι τιμές αυτών δίνονται από την εξίσωση (2.76) [63]:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f + \vec{Q} \quad (2.75)$$

* ‘uncertainty’

[†] *magnons, phonons*

[‡] *moment/valence fluctuations, crystal field excitations, critical fluctuations*

[§] Οι μονάδες μέτρησης της ορμής είναι το $\left(\frac{kg\ m}{s}\right)$ στο σύστημα SI. Στην περίπτωση της σκέδασης νετρονίων, χρησιμοποιούνται ως μονάδες μέτρησης του μήκους το ‘Å’, όπου $1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \text{m}$ και έτσι, έχει επικρατήσει ως μονάδα μέτρησης της ορμής να χρησιμοποιείται το ‘Å⁻¹’.

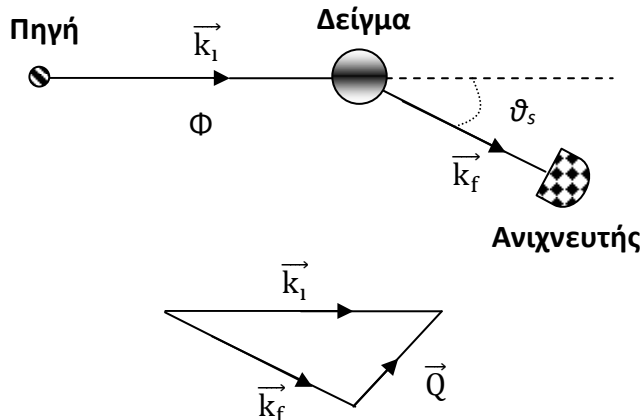
$$Q^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos \theta_s \quad (2.76)$$

Επίσης, με βάση το Σχήμα 2.12, η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων, I_i , σχετίζεται με την αντίστοιχη ένταση της σκεδαζόμενης, I_f , σύμφωνα με την εξίσωση* (2.77) [64]:

$$I_f = I_i \exp(-d_s C \sigma) \quad (2.77)$$

όπου:

- d_s : το πάχος του δείγματος
- C : η συγκέντρωσή του
- σ : η ένταση της σκέδασης ('strength of the scattering'), η οποία εναλλακτικά ονομάζεται και 'διατομή' ('cross-section') του ατόμου.



Σχήμα 2.12. Η σχηματική αναπαράσταση διάταξης της μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων στο εργαστήριο, όπως και το διάγραμμα των διανυσμάτων ορμής της προσπίπτουσας, \vec{k}_i , και της σκεδαζόμενης δέσμης νετρονίων, \vec{k}_f , αλλά και της μεταφερόμενης στο δείγμα, \vec{Q} .

Ο παράγοντας αυτός σ έχει μονάδες μέτρησης επιφανείας διατομής[†] (m^2) και υπολογίζεται από την εξίσωση (2.78). Σε αυτήν, ο παράγοντας Ψ ορίζεται ως 'ροή δέσμης νετρονίων' ('flux of a neutron beam') και προσδιορίζεται από την εξίσωση (2.79):

$$\sigma = \frac{1}{\Psi} \quad (2.78)$$

$$\Psi = \frac{\text{Αριθμός νετρονίων που προσπίπτει σε επιφάνεια /sec}}{\text{Επιφάνεια κάθετη ως προς τη διεύθυνση δέσμης νετρονίων}} \quad (2.79)$$

Η ενέργεια[‡], E , για κάθε κβαντικό σωματίδιο, και συνεπώς για ένα νετρόνιο, δίνεται από την εξίσωση de Broglie (2.80) [65, 66]:

$$E = \hbar \omega = \tilde{\nu} h c = \frac{m_n |v|^2}{2} \quad (2.80)$$

* και με την υπόθεση πως δεν υπάρχει καμία απορρόφηση νετρονίων από το υπό μελέτη υλικό

† ή συχνά το 'barn', όπου $1 \text{ barn} = 10^{-28} m^2$

‡ Οι μονάδες μέτρησης της ενέργειας είναι το 'Joule' στο σύστημα SI, αλλά στην περίπτωση της σκέδασης νετρονίων χρησιμοποιούνται ως μονάδες το 'meV' ή 'THz'. Στη μοριακή φασματοσκοπία (molecular spectroscopy), ο κυμαριθμός ' cm^{-1} ' είναι η συνήθης μονάδα μέτρησης της ενέργειας και αυτή χρησιμοποιείται για να περιγράψει την ενεργεία της προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης δέσμης νετρονίων. Συγκεκριμένα, ισχύει: $1 \text{ meV} = 0.2418 \text{ THz} = 1.602 \times 10^{-22} \text{ J} = 8.066 \text{ cm}^{-1}$.

όπου:

- \hbar : η σταθερά του Dirac*
- ω : η γωνιακή συχνότητα (*‘angular frequency’*)
- $\tilde{\nu}$: ο κυματαριθμός (*‘wavenumber’*)
- c : η ταχύτητα του φωτός
- m_n : η μάζα του νετρονίου
- v : η ταχύτητα του νετρονίου.

Η μεταφοράς της ενέργειας και της ορμής στο δείγμα, κατά τη σύγκρουση της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων σε αυτό, δίνεται από την εξίσωση (2.81) και (2.82) [67, 68, 69] –αντιστοίχως:

$$\hbar\omega = E_i - E_f \quad (2.81)$$

$$\hbar\vec{Q} = \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_f \quad (2.82)$$

Επίσης, το μήκος κύματος, λ , ενός νετρονίου σχετίζεται με την ορμή του, k , και τη σταθερά του Planck, h , σύμφωνα με την εξίσωση (2.83) [11, 70]:

$$\lambda = \frac{h}{k} = \frac{h}{m_n v} \quad (2.83)$$

Η ορμή μιας δέσμης νετρονίων σχετίζεται με το μήκος κύματος, την ταχύτητά τους και τη σταθερά του Planck/ 2π , σύμφωνα με την εξίσωση (2.84) [71, 72]:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{m_n v}{\hbar} \quad (2.84)$$

Συσχετίζοντας τις εξισώσεις (2.80), (2.83) και (2.84), προκύπτει η εξίσωση (2.85), η οποία συνδυάζει την ενέργεια με την ορμή, k , όπως και η εξίσωση (2.86), που συνδυάζει την ενέργεια με το μήκος κύματος του νετρονίου:

$$E = \frac{\hbar^2 |k|^2}{2m_n} = \left(16.7 \frac{cm^{-1}}{\text{Å}^{-2}}\right) |k|^2 \quad (2.85)$$

$$E = \frac{h^2}{2m_n \lambda^2} = \left(660 \frac{cm^{-1}}{\text{Å}^{-2}}\right) \frac{1}{\lambda^2} \quad (2.86)$$

Επιπρόσθετα, δεδομένης της (2.86), η εξίσωση που υπολογίζει τη μεταφορά της ενέργειας στο δείγμα κατά τη σύγκρουση της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων σε αυτό, είναι η (2.87), η οποία συνδυάζει την ενέργεια με την αρχική και την τελική ορμή της προσπίπτουσας με τη σκεδαζόμενη δέσμη νετρονίων – αντιστοίχως:

* Η σταθερά του Dirac, \hbar , συνδέεται με τη σταθερά του Planck, h , με τη σχέση $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Δεδομένου ότι $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, τελικά ισχύει: $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} \quad (2.87)$$

Επίσης, η ορμή, Q , σχετίζεται με τη διαπλεγματική απόσταση, d , και τη σταθερά, π , σύμφωνα με την εξίσωση (2.88), η οποία σε συνδυασμό με την εξίσωση του νόμου του Bragg, οδηγεί στην εξίσωση (2.89). Η τελευταία εναλλακτικά γράφεται και ως η εξίσωση (2.90), συσχετίζοντας τη μεταφερόμενη ορμή, Q , με το μήκος κύματος, λ :

$$Q = \frac{2\pi}{d} \quad (2.88)$$

$$Q = 2\pi \frac{2\sin\theta}{n\lambda} \quad (2.89)$$

$$Q = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\sin\theta}{n} \quad (2.90)$$

Συνδυασμός της τελευταίας με την εξίσωση (2.84), οδηγεί στην εξίσωση (2.91), η οποία συνδυάζει ταυτόχρονα την Q με την k και τη γωνία σκέδασης, ϑ_s :

$$Q = 2k \sin\vartheta_s \quad (2.91)$$

Η ένταση της σκεδαζόμενης δέσμης νετρονίων σχετίζεται άμεσα με τη διατομή *cross-section*, σ , και δίνεται από την εξίσωση (2.92) [73, 74], ενώ η διατομή *cross-section*, σ , ενός συγκεκριμένου ατόμου, l , του μορίου υπολογίζεται από την εξίσωση (2.93) [75, 76]:

$$I_{d\Omega dE_f} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) \quad (2.92)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) = \frac{\sigma_l k_f}{4\pi k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_l \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \exp(-iQr_l(0)) \exp(iQr_l(t)) \exp(-i\omega t) \rangle \quad (2.93)$$

Η συνάρτηση σκέδασης*, $S(\vec{Q}, \omega)_t$, της σκεδαζόμενης δέσμης νετρονίων σχετίζεται άμεσα με την ένταση, I , και τη διατομή *cross-section*, σ , του ατόμου και υπολογίζεται από την εξίσωση (2.94) [77, 78, 79, 80, 81]:

$$S(\vec{Q}, \omega)_t = \frac{4\pi k_i}{\sigma_l k_f} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_l \quad (2.94)$$

Επιπρόσθετα, η ένταση των σκεδαζόμενων νετρονίων μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση (2.95) [82]:

$$\tilde{I}(\vec{Q}, E) = (\gamma r_0)^2 \left| \left(\frac{g}{2} \right) F(\vec{Q}) \right|^2 2S(\vec{Q}, E) \quad (2.95)$$

όπου:

- $(\gamma r_0)^2 = 0.29b \frac{s}{r \mu_B^2}$

* Η συνάρτηση σκέδασης ('scattering law') έχει γενικά μονάδες μέτρησης (Ενέργειας)⁻¹, Joule⁻¹, που στην προκειμένη περίπτωση της σκέδασης νετρονίων είναι τελικά (cm⁻¹)⁻¹.

- g : ο παράγοντας Landé
- $F(\vec{Q})$: ο παράγοντας μαγνήτισης
- $S(\vec{Q}, E)$: η συνάρτηση σκέδασης σκόνης.

Τα αντίστοιχα πειραματικά όργανα μελέτης της μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων, φασματομέτρα (*spectrometers*), καταγράφουν τη συνολική ένταση της σκεδαζόμενης δέσμης νετρονίων από το δείγμα, $I_{\text{Συνολική}}$. Αυτή προέρχεται τόσο από την ελαστική, $I_{\text{Ελαστική}}$, όσο και τη μη ελαστική σκέδαση, $I_{\text{Μη ελαστική}}$, [64]. Τέλος, η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της μη σκέδασης νετρονίων, στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε με το ειδικό πρόγραμμα σχεδίασης και ανάλυσης: ‘Data Analysis and Visualization Environment’* (*DAVE*) [83].

* έκδοση: ‘*DAVE 2.1 beta*’ (<http://www.ncnr.nist.gov/dave/download.html>)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J.P. Elberhart, *'Structural and chemical analysis of materials'*, Wiley (1991)
- [2] W.D. Callister Jr, *'Materials Science and Engineering: An Introduction'*, John Wiley & Sons, Inc.; United States of America (2000)
- [3] Α. Στεργίου, *'Μέθοδοι Κρυσταλλοδομής – Από το Laue στο Rietveld'*, Εκδόσεις ΖΗΤΑ Θεσσαλονίκη (2002)
- [4] K. Cheetham, P. Day, *'Solid State Chemistry Techniques'*, Oxford (1995)
- [5] R. Jeckins, R. L. Snyder, *'Introduction to x-ray powder diffractometry'*, Chemical Analysis, v138, p. 90, Wiley Interscience (1996)
- [6] L.W. Finger, D.E. Cox, A.P. Jephcoat, *J. Appl. Cryst.* **27**, 892 (1994)
- [7] E.N. Kaufmann, *'Characterisation of materials'*, Vol. 2, Argonne, United States of America (2003)
- [8] S. Blundell, *'Magnetism in Condensed Matter'*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics; Oxford University Press (2001)
- [9] J.W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S.K. Sinha, Z. Hossain, L.C. Gupta, R. Nagarjan, C. Godart, *Phys. Rev. B* **55**, 6584 (1997)
- [10] J.W. Lynn, J.A. Gotaas, R.N. Shelton, H.E. Horng, C.J. Glinka, *Phys. Rev. B* **31**, 5756 (1985)
- [11] G.E. Bacon, *'Neutron diffraction'*, Clarendon Press, Oxford (1975)

- [12] P.J. Brown, *Physica* **137B**, 31 (1986)
- [13] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969)
- [14] R.A. Young, *‘The Rietveld Method’*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, United States of America (1995)
- [15] Th.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, A.B.P. Vogels, *J. Appl. Cryst.* **15**, 308 (1982)
- [16] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, E. Förster, *Phys. Rev. A*, **56**, 4554 (1997)
- [17] J. Rodriguez-Carvajal, ‘An introduction to the program *‘FullProf’* 2000’, Version July 2001
- [18] W.I.F. David, J.C. Matthewman, *J. Appl. Cryst.* **18**, 461 (1985)
- [19] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, *Nucl. Instr.* **3**, 223 (1958)
- [20] T. Ida, M. Ando, H. Toraya, *J. Appl. Cryst.* **33**, 1311 (2000)
- [21] G.K. Wertheim, M.A. Butler, K.W. West, D.N.E. Buchanan, *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 1369 (1974)
- [22] T. Ida, K. Kimura, *J. Appl. Cryst.* **32**, 982 (1999)
- [23] L.B. Cusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louer, P. Scardi, *J. Appl. Cryst.* **32**, 36 (1999)
- [24] P. Thomson, D.E. Cox, J.B. Hastings, *J. Appl. Cryst.* **20**, 79 (1987)
- [25] Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Mat. Res. Bull.* **23**, 447 (1998)
- [26] P.W. Stephens, *J. Appl. Cryst.* **32**, 281 (1999)
- [27] R.C. O’Handley, *‘Modern magnetic materials: Principles and applications’*, John Wiley & Sons, Inc.; United States of America (2000)
- [28] C. Bean, J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, S120 (1959)
- [29] D. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke, *Chem. Mater.* **8**, 1770 (1996)
- [30] R.P. Cowburn, *J. Appl. Phys.* **93**, 9310 (2003)
- [31] Χ. Παπαγεωργόπουλος, *‘Φυσική στερεάς κατάστασης’*, Δεύτερη έκδοση, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2001), σελ. 481-540
- [32] M.T. Weller, *‘Inorganic Materials Chemistry’*, Oxford university Press, United States of America (1994)
- [33] L.E. Smart, E.A. Moore, *‘Solid State Chemistry: An Introduction’*, 3rd Edition, CRC Press - Taylor & Francis Group, United States of America (2005)
- [34] A.R. West, *‘Basic Solid State Chemistry’*, 2nd Edition, John Wiley & Son Ltd, England (1999)
- [35] A.R. West, *‘Solid State Chemistry and Its Applications’*, John Wiley & Son Ltd, England (1990)
- [36] C.J. Brinker, G.W. Scherrer, *‘Sol-Gel Science’*, Academic Press, United Kingdom (1990)
- [37] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *‘Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing’*, Elsevier Science, United States of America (1989)
- [38] M.A. Aegerter, M. Mennig, *‘Sol-Gel Technologies For Glass Producers And Users’*, Kluwer Academic Publishers, Boston - United States of America (2004)

- [39] C.D. Chalder, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* **93**, 1205 (1993)
- [40] L.C. Klein, G.J. Garvey, *J. Non-Cryst. Sol.* **38**, 45 (1980)
- [41] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **18**, 259 (1988)
- [42] L.K. Kurihara, S.L. Suib, *Chem. Mater.* **5**, 609 (1993)
- [43] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* **90**, 33 (1990)
- [44] L. Reimer, *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, 2nd Edition, Springer, Germany (1998)
- [45] J. Goldstein, D.E. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis - Volume 1*, Springer, Germany (2003)
- [46] D.E. Newbury, D. Joy, P. Echlin, C.E. Fiori, J. Goldstein, *Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Plenum Press, New York (1986)
- [47] M. Brown, P. Gallagher, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier (2007)
- [48] S. Cheng, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry - Applications to Polymers and Plastics*, Elsevier (2007)
- [49] E. Mansfield, A. Kar, T.P. Quinn, S.A. Hooker, *Anal. Chem.* **82**, 24 (2010)
- [50] M. Brown, P. Gallagher, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry - Applications to inorganic and miscellaneous materials*, Elsevier (2007)
- [51] <http://peggy.uni-mki.gwdg.de/images/pudiff.jpg> (Ιούνιος 2010)
- [52] E. Lifshin, *X-ray Characterization of Materials*, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany (1999)
- [53] <http://www.esrf.eu/> (Ιούνιος 2010)
- [54] W. Hewat, *Nucl. Instr. and Meth.* **127**, 361 (1982)
- [55] P. Suorti, M. Ahtee, L. Unonius, *J. Appl. Cryst.* **12**, 365 (1979)
- [56] C.G. Windsor, *Pulsed neutron scattering*, Taylor and Francis, London (1981)
- [57] A. Albinati, B.T.M. Willis, *J. Appl. Cryst.* **15**, 361 (1982)
- [58] <http://www.isis.stfc.ac.uk/instruments/hrpd/documents/hrpd-manual6735.pdf> (Ιούνιος 2011)
- [59] B. Buras, *Nucleonica* **8**, 259 (1963)
- [60] W.I.F. David, D.E. Akporiaye, R.M. Ibberson, C.C. Wilson, *Rutherford, Appleton Laboratory, Report RAL-88-103* (1988)
- [61] G.L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, Dover Publications Inc., New York (1996)
- [62] M.T. Dove, *Introduction to lattice dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge – London (1993)
- [63] H.H. Chen-Mayer, D.F.R. Mildner, G.P. Lamaze, R.M. Lindstrom, *J. Appl. Phys.* **91**, 3669 (2002)

- [64] P.C.H. Mitchell, S.F. Parker, A.J. Ramirez-Cuesta, J. Tomkinson, ‘*Vibrational spectroscopy with neutrons: With Applications in Chemistry, Biology, Materials Science and Catalysis*’, Series on Neutron Techniques and Applications – Vol. 3, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd (2005)
- [65] A.-J. Dianoux, G. Lander (Ed.), ‘*Neutron Data Booklet*’, Institut Laue – Langevin, Grenoble (2001)
- [66] H. Boutin, S. Yip, ‘*Molecular Spectroscopy with Neutrons*’, The M.I.T. Press, Cambridge – Massachusetts (1968)
- [67] P.A. Egelstaff ‘*Thermal Neutron Scattering*’, Academic Press, London and New York (1965)
- [68] J. Chadwick, *Nature* **120**, 312 (1932)
- [69] G.E. Bacon, ‘*Neutron Physics*’, Wykeham Publications, London and Winchester, Chapter 2: ‘Discovery of the neutron’ (1969)
- [70] C.C. Wilson ‘*Single Crystal Neutron Diffraction from Molecular Materials*’, World Scientific – London, Chapter 2: Neutron Scattering (2000)
- [71] P.A. Egelstaff, *Nature* **168**, 290 (1951)
- [72] B.N. Brockhouse, D.G. Hurst, *Phys. Rev.* **88**, 542 (1952)
- [73] V.F. Turchin, ‘*Slow neutrons*’, Israel program for scientific translations Ltd., Jerusalem (1965)
- [74] T.C. Waddington, J. Howard, K.P. Brierley, J. Tomkinson, *Chem Phys.* **64**, 193 (1982)
- [75] M. Warner, S.W. Lovesey, J. Smith, *Z. Phys. B – Condens. Matter* **51**, 109 (1983)
- [76] F. Fillaux, N. Leygue, J. Tomkinson, A. Cousson, W. Paulus, *Chem. Phys.* **244**, 387 (1999)
- [77] M. Bée, ‘*Quasielastic neutron scattering*’, Adam Hilger, Bristol (1988)
- [78] R.J. Nelmes, *Acta Cryst.* **A36**, 641 (1980)
- [79] H.B. Burgi, S.C. Capelli, *Acta Cryst.* **A56**, 403 (2000)
- [80] J.L. Finney, A.K. Soper, *Chem. Soc. Rev.* **23**, 1 (1994)
- [81] M. Plazanet, N. Fukushima, M.R. Johnson, A.J. Horsewill, H.P. Trommsdorff, *J. Chem. Phys.* **115**, 3241 (2001)
- [82] C. Stock, L.C. Chapon, O. Adamopoulos, A. Lappas, M. Giot, J.W. Taylor, M.A. Green, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 077202 (2009)
- [83] R.T. Azuah, L.R. Kneller, Y. Qiu, P.L.W. Tregenna-Piggott, C.M. Brown, J.R.D. Copley, R.M. Dimeo, *J. Res. Natl. Inst. Stan. Technol.* **114**, 341 (2009).

Κεφάλαιο 3:

$\alpha\text{-NaMnO}_2$

3. α - NaMnO_2

3.1 Εισαγωγή

Το παρόν Κεφάλαιο αναφέρεται στο μητρικό φυλλόμορφο οξείδιο της παρούσας διατριβής, το φυλλόμορφο α - NaMnO_2 . Στην ‘Εισαγωγή’ γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τους τρόπους σύνθεσης και τις τεχνικές χαρακτηρισμού του, που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα, τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα αυτών. Στο τέλος διατυπώνεται, τι σκοπό έχει η παρούσα εργασία αναφορικά με το οξείδιο τούτο και σε ποια σημεία της επιστημονικής μελέτης του συμβάλλει. Ακολουθεί το ‘Πειραματικό μέρος’, με τις συνθήκες σύνθεσης του στοιχειομετρικού α - NaMnO_2 στο εργαστήριο, όπως των υπο- και υπερ-στοιχειομετρικών ενώσεων Na_xMnO_2 , $0.70 \leq x \leq 1.05$. Έπεται η περιγραφή των πειραματικών συνθηκών και διατάξεων για το χαρακτηρισμό των υλικών τούτων, αναφορικά με τη θερμοβαρυτομετρική συμπεριφορά, τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής τους με συμβατικό περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ ή σύγχροτρο, των μακροσκοπικών μαγνητικών ιδιοτήτων, αλλά και των μικροσκοπικών μαγνητικών διεγέρσεων τους σε φασματόμετρο μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων. Κατόπιν, παρουσιάζονται λεπτομερώς τα ‘Αποτελέσματα’ των προαναφερθέντων αναλύσεων, ‘Συζητούνται’ και συσχετίζονται με διάφορα βιβλιογραφικά δεδομένα. Το Κεφάλαιο ολοκληρώνεται με τα ‘Συμπεράσματα’, ενώ αναπόσπαστο τμήμα του αποτελεί το ‘Παράρτημα Β’, που περιλαμβάνει συμπληρωματικά πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση αυτών.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ‘Εισαγωγή’, ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ντελαφοσίτη $A^+M^{3+}O_2$, που παρουσιάζει το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’ είναι το α - NaMnO_2 . Η κρυσταλλική

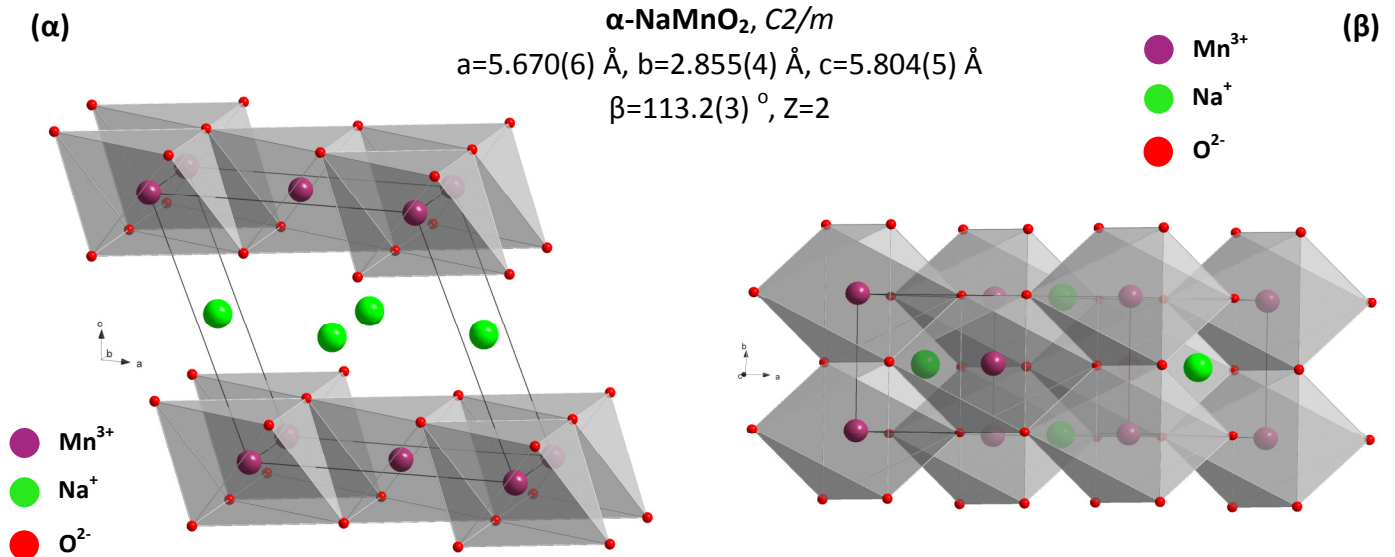
και μαγνητική δομή αυτού έχουν μελετηθεί με πείραμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων σε πολυκρυσταλλική σκόνη που πραγματοποιήθηκε στο περιθλασίμετρο BT1 του NIST* στις ΗΠΑ [1]. Ο Πίνακας 3.1 περιλαμβάνει ορισμένες τεχνικές πληροφορίες σχετικά με τις συνθήκες του συγκεκριμένου πειράματος. Ο αναγνώστης παραπέμπεται στο 'Παράρτημα Α' (Παράγραφος Π.Α.12) και το 'Παράρτημα Β' (Παράγραφος Π.Β.2) για τη λεπτομερή παρουσίαση του προαναφερθέντος περιθλασιμέτρου, αλλά και των πειραματικών αποτελεσμάτων και την ανάλυση αυτών –αντιστοίχως.

Πίνακας 3.1. Οι πειραματικές συνθήκες του πειράματος ελαστικής σκέδασης νετρονίων σε πολυκρυσταλλική σκόνη $\alpha\text{-NaMnO}_2$.

Περιθλασίμετρο	BT1/NIST
Μονοχρωμάτορας	Ge (311)
Μήκος κύματος	2.07870 Å
2 θ εύρος	3-165°
2 θ βήμα	0.05°
Θερμοκρασιακή περιοχή	4≤T≤200 K

3.1.1 Κρυσταλλική δομή

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.1, το $\alpha\text{-NaMnO}_2$ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα στη θερμοκρασιακή

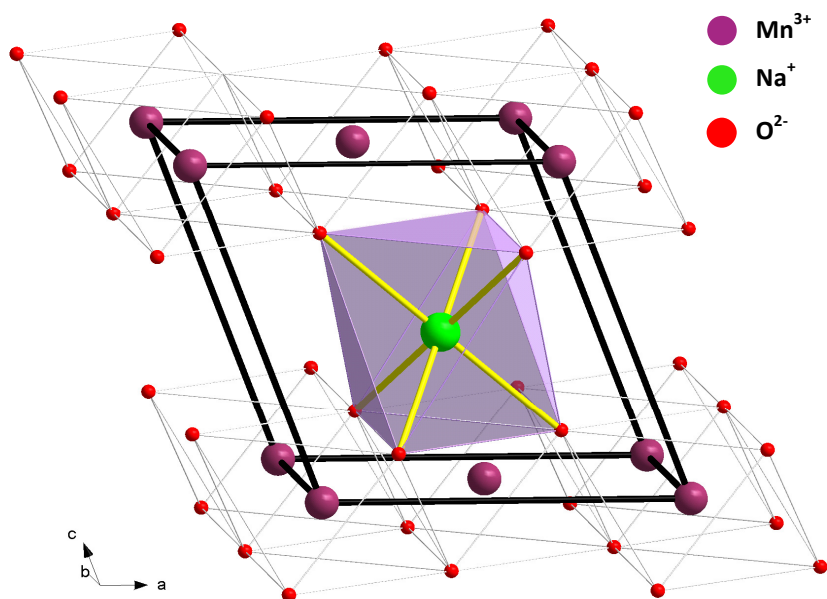


Σχήμα 3.1. (α) Πλάγια όψη της κρυσταλλικής δομής του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, όταν κρυσταλλώνεται στο σύστημα με ομάδα συμμετρίας C2/m. Το φαινόμενο 'Jahn-Teller' προκαλεί την άρση του εκφυλισμού των τροχιακών $e_g - t_{2g}$ του Mn^{+3} ($t_{2g}^3 e_g^1$). Ως εκ τούτου, τα οκτάεδρα $[\text{MnO}_2]_{\infty}$ είναι ελαφρώς παραμορφωμένα κατά τη διεύθυνση $(-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, δηλαδή κατά μήκος των τροχιακών τους d_{z^2} . (β) Η προβολή της κρυσταλλικής δομής στο επίπεδο ab . Αν J_1 είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο κατιόντων Mn^{+3} κατά μήκος του άξονα του b και J_2 η αλληλεπίδραση μεταξύ του τρίτου με τα δύο πρώτα, τότε ισχύει: $J_1 \neq J_2$ με $J_1, J_2 < 0$.

* National Institute of Standards and Technology (www.nist.gov/index.html)

περιοχή $T \geq T_N = 45$ K, με ομάδα συμμετρίας $C2/m$ και παραμέτρους πλέγματος $a_m = 5.6706(1)$ Å, $b_m = 2.8554(7)$ Å, $c_m = 5.8045(3)$ Å, $\beta_m = 113.23(4)^\circ$ στη θερμοκρασία $T = 300$ K. Η κρυσταλλική του δομή απαρτίζεται από διδιάστατα επίπεδα $[MnO_2]_\infty$ στο επίπεδο ab , τα οποία ενώνονται μεταξύ τους μέσω των ακμών των οκταέδρων $Mn^{3+}O_6$. Τα κατιόντα Mn^{3+} καταλαμβάνουν τις $2a$ θέσεις Wyckoff $(0, 0, 0)$, δηλαδή την κεντρική θέση στο οκτάεδρο $Mn^{3+}O_6$, ενώ τα άτομα O καταλαμβάνουν τις άκρες αυτού, δηλαδή τις $4i$ θέσεις Wyckoff $(0.2936(2), 0, 0.7957(2))$ *. Οι ακμές του οκταέδρου $Mn^{3+}O_6$ εφάπτονται μεταξύ τους, ενώ μεταξύ των διδιάστατων αυτών επιπέδων παρεντίθενται τα μη μαγνητικά, αλκαλικά κατιόντα του Na^+ , που καταλαμβάνουν τις $2d$ θέσεις Wyckoff $(0, 0.5, 0.5)$.

Τα κάθε ένα κατιόν Na^+ σχηματίζει οκτάεδρα Na^+O_6 με τα τρία πλησιέστερα άτομα O^{2-} από το άνω επίπεδο $[MnO_2]_\infty$ και τα τρία από το κάτω, σύμφωνα με το Σχήμα 3.2. Τα οκτάεδρα αυτά είναι κεκλιμένα και ακολουθούν τον ίδιο $(-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ προσανατολισμό με τα οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$. Η απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών διδιάστατων επιπέδων $[MnO_2]_\infty$ είναι της τάξης των ~ 3.5 Å μεταξύ των πλησιέστερων ατόμων O^{2-} και ~ 5.8 Å μεταξύ των πλησιέστερων ατόμων Mn^{3+} . Επιπρόσθετα, οι αποστάσεις Mn-Mn μεταξύ των δύο γειτονικών επιπέδων είναι σχεδόν διπλάσιες από ότι εντός του ίδιου επιπέδου –οι πλησιέστερες είναι της τάξης ~ 2.9 Å. Ως εκ τούτου, οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων Mn^{3+} εντός του ίδιου επιπέδου υπερισχύουν. Επίσης, τα οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$ εντός του ίδιου επιπέδου έχουν κοινές ακμές, ενώ οι γωνίες Mn- \hat{O} -Mn, που σχηματίζουν τα πλησιέστερα γειτονικά οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$, προσεγγίζουν τις $\sim 90^\circ$. Συνεπώς, σύμφωνα και με τον J.B. Goodenough [2, 3, 4], οι απευθείας† αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των κατιόντων Mn^{3+} είναι οι επικρατέστερες.

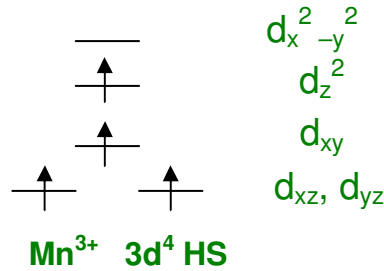


Σχήμα 3.2. Τα κάθε ένα κατιόν Na^+ από τα τέσσερα της μοναδιαίας κυψελίδας του α - $NaMnO_2$ σχηματίζει οκτάεδρα Na^+O_6 με τα τρία πλησιέστερα άτομα O^{2-} από το άνω επίπεδο $[MnO_2]_\infty$ και τρία από το κάτω.

Το άτομο Mn έχει ατομικό αριθμό $Z=25$ με ηλεκτρονική δομή $[Ar]4s^23d^5$, ενώ το κατιόν Mn^{3+} έχει $Z=22$ και ηλεκτρονική δομή $[Ar]3d^4$ με $S=2$, η οποία παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3. Το φαινόμενο ‘*Jahn-Teller*’ είναι αυτό που προκαλεί την άρση του εκφυλισμού των $e_g - t_{2g}$ τροχιακών του μαγνητικού κατιόντος Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$). Ως εκ τούτου, τα οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$ είναι ελαφρώς παραμορφωμένα κατά τη διεύθυνση $(-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, δηλαδή κατά μήκος των τροχιακών τους dz^2 –Σχήμα 3.1(α). Δεν έχουν ισομήκεις

* $(x, 0, z)$
† ‘direct’

ακμές, καθώς όλα τα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 είναι επιμηκυμένα κατά τον κύριο άξονα τους* –με μήκος δεσμών $\text{Mn-O}=2.3954(3) \text{ \AA}$ για $T=300 \text{ K}$ –, ενώ οι εγκάρσιες† αποστάσεις –με μήκος δεσμών $\text{Mn-O}=1.9288(4) \text{ \AA}$ – είναι ίσες μεταξύ τους και μικρότερες από τις αντίστοιχες επιμήκειες.



Σχήμα 3.3. Η ηλεκτρονική δομή του μαγνητικού κατιόντος Mn^{3+} .

Η μελέτη του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ με βάση πείραμα ‘Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού’ (*Nuclear Magnetic Resonance*, *NMR*) στη στερεά κατάσταση ανέδειξε ότι το σύστημα έχει ενδιαφέρουσα μαγνητική συμπεριφορά. Η συγκεκριμένη ‘μικροσκοπική’ τεχνική παρέχει έναν εναλλακτικό τρόπο να μελετηθούν οι μετασχηματισμοί μαγνητικών φάσεων, οι οποίοι δεν δύνανται να μελετηθούν με μακροσκοπικές μετρήσεις μαγνητομετρίας SQUID. Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ‘χρόνου εφησυχασμού σπιν-πλέγματος’ (*spin-lattice relaxation time*) συναρτήσει της θερμοκρασίας, από ένα τέτοιο πείραμα $^{23}\text{Na-NMR}$ [5]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τούτα, η μαγνητική μετάβαση υποδηλώνεται ποιοτικά από τη σημαντική μεταβολή της καμπύλης του χρόνου εφησυχασμού ‘σπιν-πλέγματος’, $\left(\frac{1}{T_1}\right)$, που παρατηρείται στη θερμοκρασιακή περιοχή $T=40\text{-}45 \text{ K}$. Τα αποτελέσματα τούτα έδωσαν το έναυσμα για την εμπειριστατωμένη μελέτη με περεταίρω πειράματα περίθλασης νετρονίων, προκειμένου να αποσαφηνιστεί το είδος της μαγνητικής μετάβασης στη δομή του $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Ερωτήματα δηλαδή, για το αν πρόκειται για μετάβαση με μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μακράς εμβελείας (*long-range*) ή για μετάβαση σε αδιάτακτου τύπου αλληλεπιδράσεις, όπως αυτές που διακατέχουν το ‘ρευστό σπιν’.

3.1.2 Μαγνητική δομή

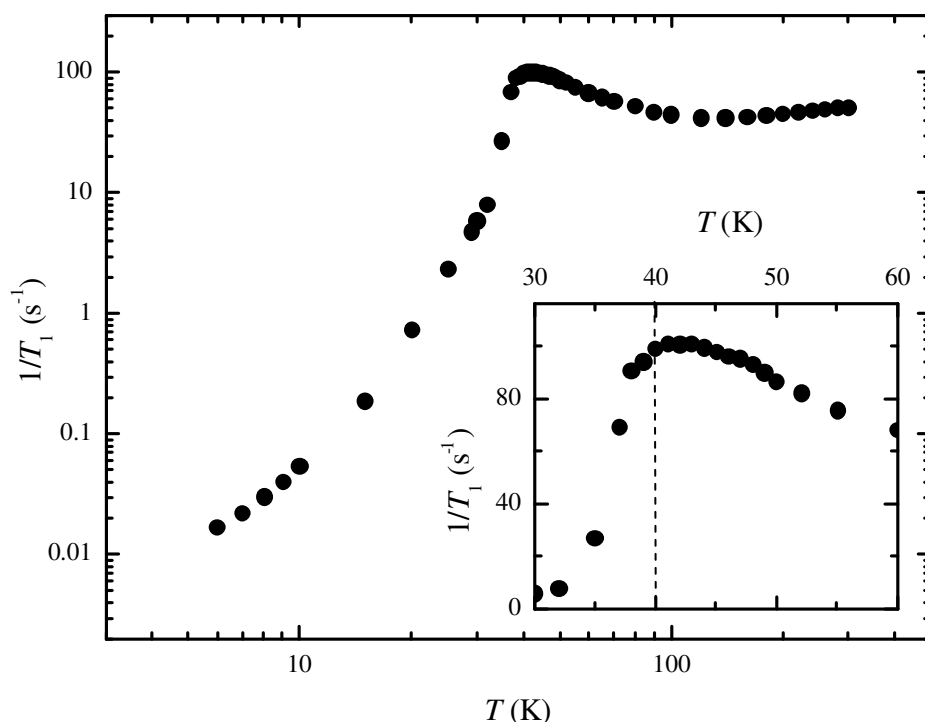
Η μαγνητική δομή του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, στη θερμοκρασιακή περιοχή $T \leq 45 \text{ K}$, όπου κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα συμμετρίας $C2/m$, αποτελείται από τρίγωνα στο επίπεδο ab , το κάθε ένα στοιβαγμένο πάνω από το άλλο, σύμφωνα με το Σχήμα 3.5(α). Σε κάθε μια από τις τρεις κορυφές αυτού, εδράζεται ένα μαγνητικό κατιόν Mn^{3+} , με ανισοτροπικές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις‡ J μεταξύ τους στο διδιάστατο επίπεδο. Αν υποθέσουμε τρία πλησιέστερα γειτονικά Mn^{3+} , J_1 είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο τέτοιων κατιόντων κατά μήκος του άξονα του b και J_2 η αλληλεπίδραση μεταξύ του τρίτου με τα δύο πρώτα, τότε ισχύει: $J_1 \neq J_2$ με $J_1, J_2 < 0$ και μάλιστα έχει προσδιοριστεί πως ο λόγος αυτών είναι: $\frac{J_2}{J_1} \approx 0.44$ [6]. Ως εκ τούτου, το εν λόγω τρίγωνο δεν είναι ισόπλευρο, αλλά ισοσκελές

* ‘apical direction’

† ‘equatorial direction’

‡ ‘anisotropic antiferromagnetic exchange interactions’

και η μοναδιαία κυψελίδα εμφανίζει το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’. Επίσης, η χωροδιάταξη των σπιν ακολουθεί την ίδια κατεύθυνση όπως τα επιμηκυμένα οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$, δηλαδή είναι και αυτά ελαφρώς κεκλιμένα κατά μήκος των τροχιακών τους d_{z^2} , $(-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$.

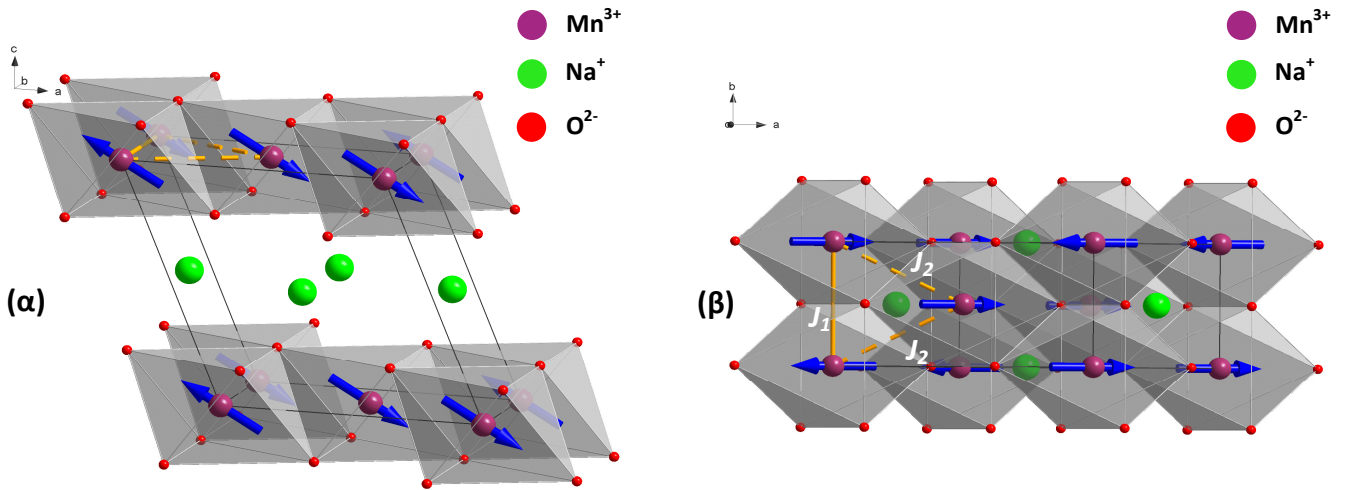


Σχήμα 3.4. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χρόνου εφηρεσασμού ‘σπιν-πλέγματος’ συναρτήσει της θερμοκρασίας, από πείραμα ^{23}Na -NMR, που έχει πραγματοποιηθεί σε δείγμα πολυκρυσταλλικής σκόνης α - $NaMnO_2$. Ποιοτικά η μαγνητική μετάβαση υποδηλώνεται από τη σημαντική μεταβολή του χρόνου εφηρεσασμού κάτω από $T=40$ K.

Συγκεκριμένα, στο ισοσκελές αυτό τρίγωνο –Σχήμα 3.5(β)–, μικρότερη είναι η απόσταση Mn-Mn κατά μήκος του b άξονα (2.883 \AA για $T=300 \text{ K}$), δηλαδή κατά τη διεύθυνση της J_1 , όπου υπάρχει αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών. Αντιθέτως, μεγαλύτερες είναι οι λοιπές δύο αποστάσεις Mn-Mn (3.184 \AA) κατά τις δύο άλλες τριγωνικές διευθύνσεις, $[110]$ και $[\bar{1}10]$, δηλαδή κατά τις δυο διευθύνσεις των αλληλεπιδράσεων J_2 . Στο Σχήμα αυτό, όπως και στο Σχήμα 3.5(α), η αλληλεπίδραση J_1 παρουσιάζεται με συνεχή πορτοκαλί γραμμή, ενώ οι αλληλεπιδράσεις J_2 με διακεκομμένη. Μάλιστα κατά την πρώτη διεύθυνση, $[110]$, υπάρχει αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών, ενώ κατά τη δεύτερη, $[\bar{1}10]$, σιδηρομαγνητική. Το εν λόγω διδιάστατο μαγνητικό σύστημα παραπέμπει στο Σχήμα 1.1(δ) –‘Κεφάλαιο 1’ (Παράγραφος 1.1.1). Επειδή ακριβώς πρόκειται για σύστημα τριγωνικής συμμετρίας, οι αλληλεπιδράσεις J_2 δεν θα μπορούσαν να είναι αντισιδηρομαγνητικές ταυτόχρονα, δεδομένης της ήδη υπάρχουσας ισχυρής αντισιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης J_1 . Έτσι, στο σύστημα ερίζεται το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’. Όσον αφορά τη διεύθυνση κατά τον κάθετο ως προς το επίπεδο ab , άξονα c , υπάρχει σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων Mn-Mn –Σχήμα 3.5(α).

Ένα άλλο παρόμοιο οξείδιο της κατηγορίας των ντελαφοσιτών, που είναι μάλιστα ισοδομικό ως προς το α - $NaMnO_2$, είναι το α - $NaNiO_2$ ($S=\frac{1}{2}$). Τούτο όμως έχει σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις J_1 και J_2 (με $J_1, J_2 > 0$), στο ίδιο διδιάστατο επίπεδο ab , μεταξύ των μαγνητικών κατιόντων Ni^{3+} και ως εκ τούτου δεν παρατηρείται το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’ [7, 8]. Συνεπώς, καθοριστικό ρόλο στην εμφάνιση του εν λόγω φαινομένου είναι οι αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις J μεταξύ των μαγνητικών κατιόντων*.

* όπως έχει ήδη αναφερθεί στο ‘Κεφάλαιο 1’.



Σχήμα 3.5. (α) Πλάγια όψη της μαγνητικής δομής του α - NaMnO_2 , όταν κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα συμμετρίας $C2/m$. Το φαινόμενο ‘Jahn-Teller’ είναι αυτό που προκαλεί την άρση του εκφυλισμού των τροχιακών $e_g - t_{2g}$ του μαγνητικού κατιόντος Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$). Ως εκ τούτου, τα οκτάεδρα $[\text{MnO}_2]_\infty$ είναι ελαφρώς παραμορφωμένα κατά τη διεύθυνση $(-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, δηλαδή κατά μήκος των τροχιακών τους d_{z^2} . (β) Η κάτοψη της μαγνητικής δομής. Αν J_1 είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο κατιόντων Mn^{3+} κατά μήκος του άξονα του b και J_2 η αλληλεπίδραση μεταξύ του τρίτου με τα δύο πρώτα, τότε ισχύει: $J_1 \neq J_2$ με $J_1, J_2 < 0$.

Κατά την ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* των ακτινογραφημάτων της ελαστικής σκέδασης νετρονίων παρατηρήθηκε μια σταδιακή αύξηση του πλάτους των κορυφών Bragg h, k, l (με $k \neq 0$ και $h=0$ ή $l=0$) με τη μείωση της θερμοκρασίας $T \leq 300$ K. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 3.6(α) παρουσιάζεται η εξέλιξη των παραμέτρων των μικροτάσεων* στα επίπεδα 220, 022, 202 συναρτήσει της θερμοκρασίας T , σύμφωνα με την οποία παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση αυτών με τη μείωση της θερμοκρασίας T , για $T \leq 400$ K. Μάλιστα οι τάσεις στα δυο πρώτα επίπεδα αυξάνονται με πιο έντονο ρυθμό. Τούτο δεν μπορεί να ερμηνευτεί μόνο με το ενδεχόμενο σενάριο μιας πιθανής ασυμφωνίας* μεταξύ της μαγνητικής και της κρυσταλλικής δομής. Αντιθέτως, ερμηνεύεται βάση της ανάπτυξης ‘πρόδρομου φάσης’ για το δομικό μετασχηματισμό του συστήματος στις χαμηλές θερμοκρασίες, $T \leq T_N$, σε ένα καινούργιο κρυσταλλογραφικό σύστημα χαμηλότερης συμμετρίας, δηλαδή στο τρικλινές, όπως ο Πίνακας 3.2 δείχνει [9, 10].

Ο επερχόμενος μετασχηματισμός φάσης προκαλεί μικρή αναδιάταξη στις αποστάσεις των κατιόντων Mn^{3+} στο ισοσκελές τρίγωνο της μονοκλινής φάσης του α - NaMnO_2 . Συγκεκριμένα, με τη μείωση της θερμοκρασίας για $T \leq T_N$, η απόσταση Mn-Mn κατά τον άξονα b , δηλαδή κατά τη διεύθυνση των αλληλεπιδράσεων J_1 , παραμένει αμετάβλητη –Σχήμα 3.5. Αντίθετα, αυξάνει η απόσταση Mn-Mn κατά τη μια εκ των δυο διευθύνσεων των αλληλεπιδράσεων J_2 και ταυτόχρονα μειώνεται η δεύτερη, έτσι ώστε το σχετικό τρίγωνο από ισοσκελές που ήταν πριν, καθίσταται πλέον σκαληνό, σύμφωνα με το Σχήμα 3.6(β). Τούτος ο μετασχηματισμός, λοιπόν, αίρει τον εκφυλισμό της θεμελιώδους κατάστασης και το α - NaMnO_2 παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητική τάξη. Τα ακτινογραφήματα της ελαστικής σκέδασης νετρονίων σε πολυκρυσταλλική σκόνη α - NaMnO_2 στη θερμοκρασιακή περιοχή† $15 \leq T \leq 200$ K

* ‘micro-strain parameters’. Βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’, σύμφωνα με το ‘Κεφάλαιο 2’ (Παράγραφος 2.3.4).

† ‘incommensurate’. Για περαιτέρω πληροφορίες, ο αναγνώστης παραπέμπεται στο ‘Κεφάλαιο 1’ (Παράγραφος 1.1’).

† και συγκεκριμένα για $T=15, 30, 35, 40, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150$ και 200 K

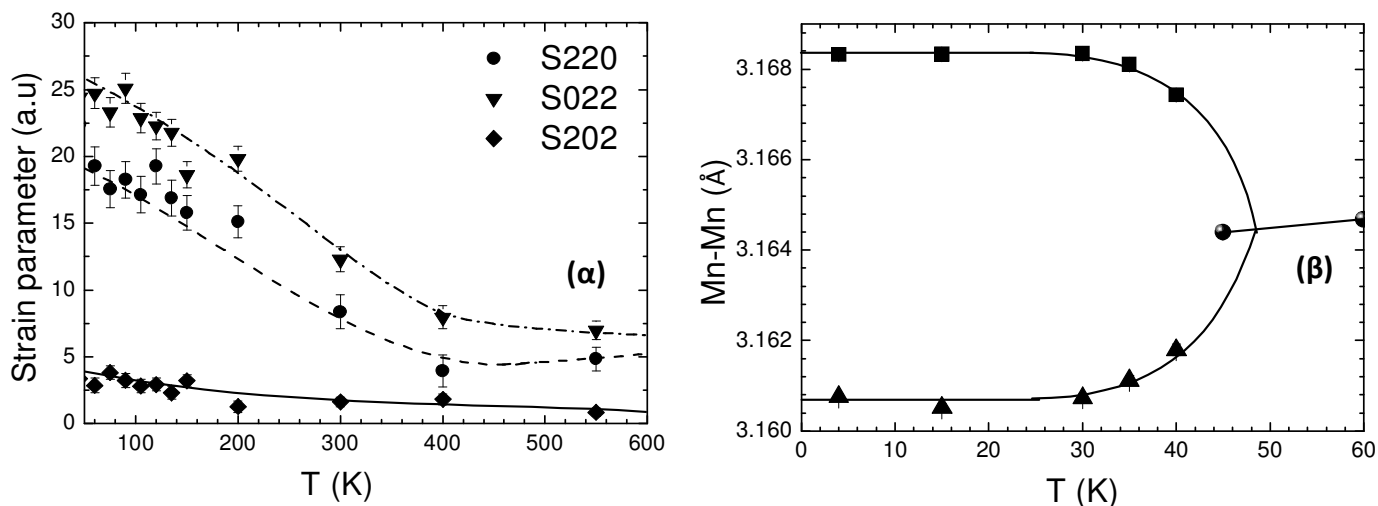
παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.7. Αποδεικνύουν αυτόν το μαγνητικό μετασχηματισμό, καθώς νέες ανακλάσεις Bragg εμφανίζονται στις θερμοκρασίες $T \leq T_N = 45$ K, όπως για παράδειγμα στις γωνίες $2\theta = 24.2^\circ$, 29.8° , 36.1° , 40.9° , 56.8° και 67.8° .

Πίνακας 3.2. Συστήματα αναφοράς των επτά κρυσταλλικών συστημάτων.

Σύστημα	Κυβικό	Τετραγωνικό	Ορθορομβικό	Τριγωνικό*	Εξαγωνικό	Μονοκλινές	Τρικλινές
Άξονες	$a=b=c$	$a=b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a=b=c$	$a=b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$
Γωνίες	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=120^\circ$	$\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$



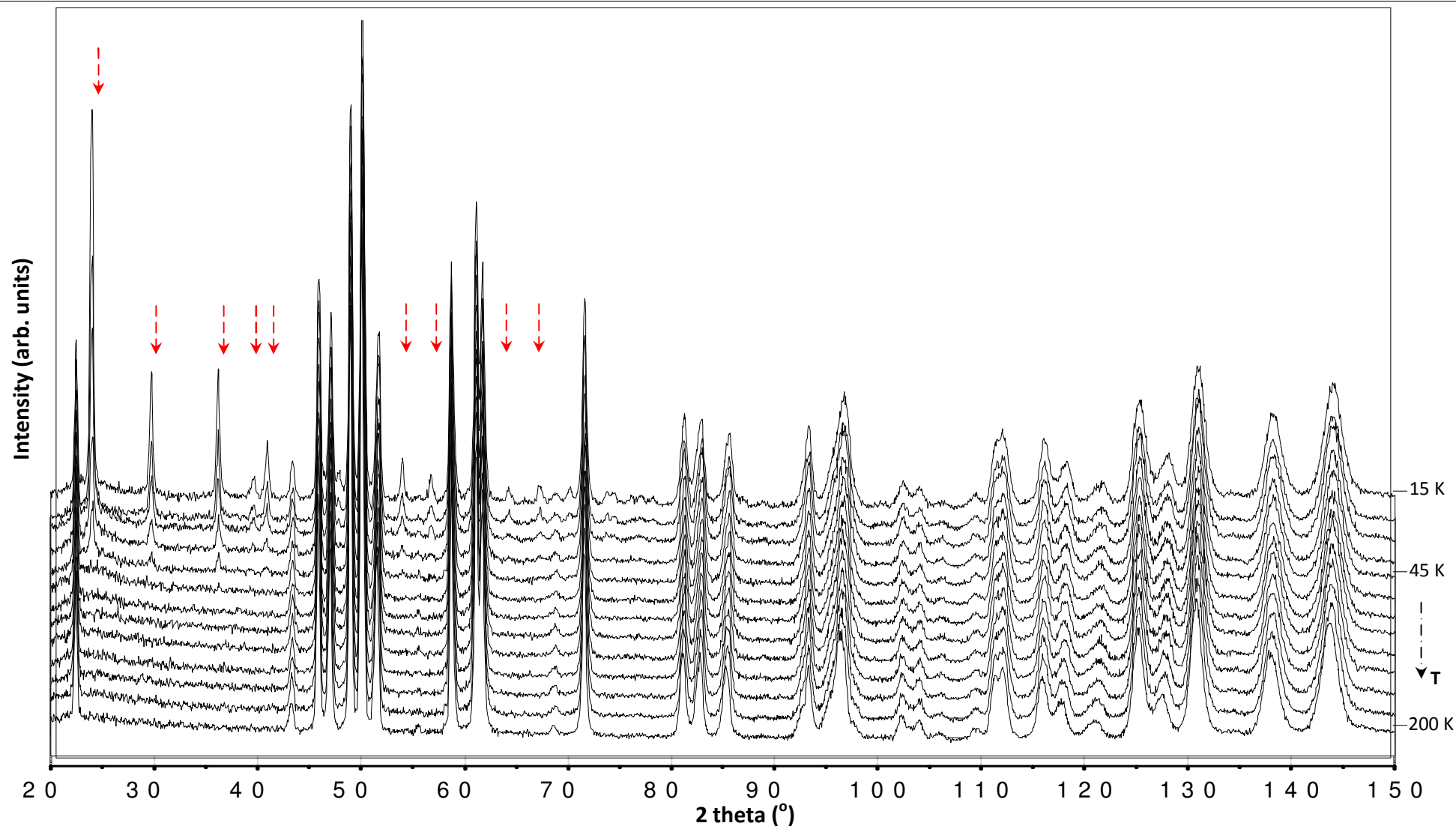
Οι αναλύσεις με τη μέθοδο *Rietveld* της κρυσταλλικής και της μαγνητικής δομής του α - NaMnO_2 στη θερμοκρασία $T=4$ K, αλλά και της κρυσταλλικής δομής για $T=60$ και 200 K, από το περιθλασίμετρο ΒΤ1/NIST, παρουσιάζονται στο ‘Παράρτημα Β’ (Σχήμα Π.Β.3, Σχήμα Π.Β.4 και Σχήμα Π.Β.5, αντιστοίχως). Στο ίδιο ‘Παράρτημα’ παραπέμπεται ο αναγνώστης, και για τους Πίνακες με τις αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές παραμέτρους των αναλύσεων αυτών, για την εξέλιξη των παραμέτρων[†] του κρυσταλλικού πλέγματος του ντελαφοσίτη α - NaMnO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας στο εύρος $5 \leq T \leq 200$ K (Πίνακας Π.Β.1, Πίνακας Π.Β.2 και Πίνακας Π.Β.3, αντιστοίχως). Επίσης, στο Σχήμα Π.Β.6 - Σχήμα Π.Β.9



Σχήμα 3.6. (α) Η εξέλιξη των παραμέτρων μικροτάσεων στα επίπεδα 220, 022, 202 συναρτήσει της θερμοκρασίας T . (β) Με τη μείωση της θερμοκρασίας $T \leq T_N$, αυξάνει η απόσταση Mn-Mn κατά τη μια εκ των δυο διευθύνσεων (■) των αλληλεπιδράσεων J_2 , και ταυτόχρονα μειώνεται η άλλη (▲). Ενώ για $T \geq T_N$, οι δυο αυτές αποστάσεις (●) είναι ίσες και το τρίγωνο ισοσκελές.

* ή Ρομβοεδρικό
[†] ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ και V)

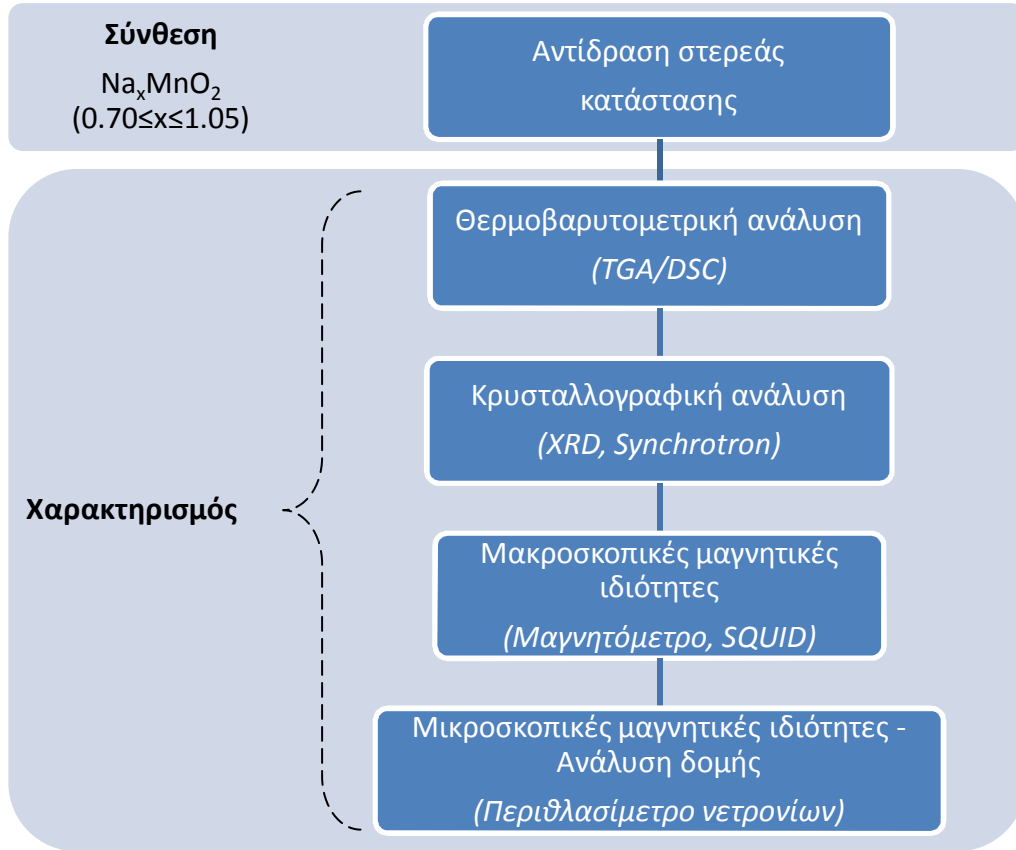
παρουσιάζονται τα διαγράμματα της εξέλιξης των παραμέτρων πλέγματος a , b και c , της γωνίας β και του όγκου V , της απόστασης μεταξύ των τριών πλησιέστερων γειτονικών κατιόντων Mn^{3+} και της μαγνητικής ροπής –αντιστοίχως.



Σχήμα 3.7. Τα ακτινογραφήματα της ελαστικής σκέδαση νετρονίων για τις θερμοκρασίες $T=15, 30, 35, 40, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150$ και 200 K. Για τις θερμοκρασίες $T \leq T_N$, οι επιπλέον κορυφές που εμφανίζονται –όπως για παράδειγμα στις γωνίες $2\theta=24.2^\circ, 29.8^\circ, 36.1^\circ, 40.9^\circ, 56.8^\circ$ και 67.8° – είναι οι μαγνητικές.

3.2 Πειραματικό μέρος

Το Σχήμα 3.8 παρουσιάζει το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας –δηλαδή της σύνθεσης και του χαρακτηρισμού– που ακολουθήθηκε για τη μελέτη του φυλλόμορφου οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και Na_xMnO_2 ($0.70 \leq x \leq 1.05$) στο εργαστήριο.



Σχήμα 3.8. Το διάγραμμα ροής παρουσιάζει συνοπτικά την πειραματική διαδικασία, που ακολουθήθηκε για τη μελέτη των οξειδίων Na_xMnO_2 ($0.70 \leq x \leq 1.05$) στο εργαστήριο.

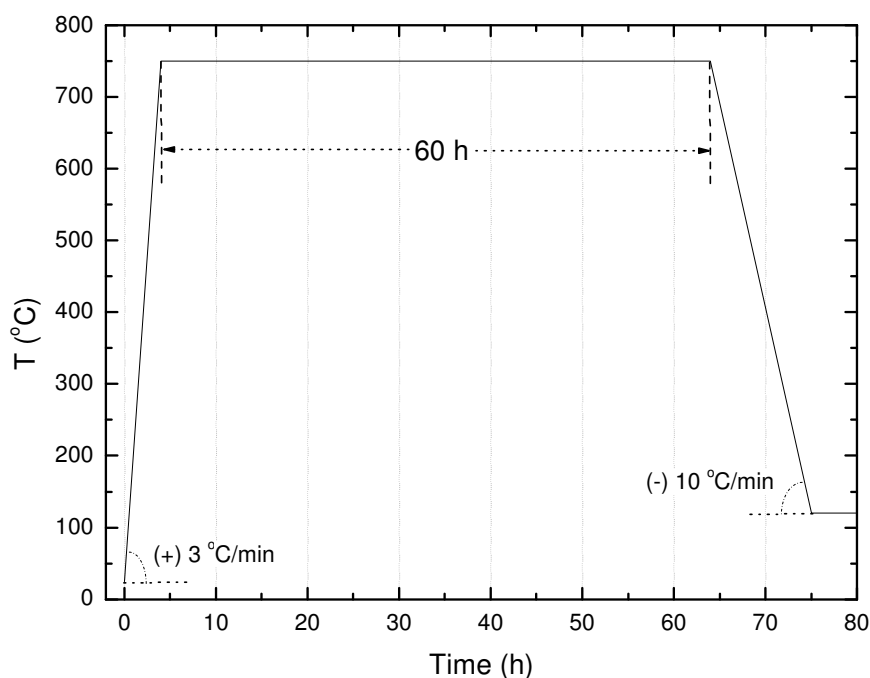
3.2.1 Σύνθεση

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στο παρελθόν έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες σύνθεσης του οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Ενδεικτικά, αναφέρεται πως έχει συντεθεί με την οξείδωση του Mn(OH)_2 σε διάλυμα 50% κ.ό. NaOH παρουσία O_2 στους 100°C [11]. Ακολουθώντας τη μέθοδο στερεάς κατάστασης, οι Scholder και Protzer προσπάθησαν να συνθέσουν το $\alpha\text{-NaMnO}_2$, αντιδρώντας (α) Mn_2O_3 και NaOH στους 700°C υπό συνεχή ροή N_2 και (β) MnCO_3 και Na_2CO_3 στους 1000°C υπό διαρκή ροή ατμοσφαιρικού αέρα [12]. Με τη μέθοδο στερεάς κατάστασης, έχει επίσης αναφερθεί η σύνθεση Na_xMnO_2 ($x \leq 1$) με αντιδρώντα: (α) Na_2O και MnO_2 ή (β) Na_2O και Mn_2O_3 [13], όπως και με μηχανική ανάδευση NaOH και $\beta\text{-MnO}_2$ σε στοιχειομετρική αναλογία 1:1.07 και συνακόλουθη έψηση αυτών στους 800°C για 6 h σε ατμοσφαιρικό αέρα [14]. Ακόμα, έχει αναφερθεί η σύνθεση και η ανάπτυξη μονοκρυστάλλου Na_xMnO_2 ($x \leq 1$) [15]. Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκε μονοκρύσταλλος $\alpha\text{-NaMnO}_2$ μέγιστου μήκους 2 mm, με αντιδρώντα Na_2O και MnO σε ερμητικά κλεισμένη κάψουλα Ag στους 850°C για 10 ημέρες. Μονοκρύσταλλος $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.25}$ έχει επίσης αναφερθεί πως συνετέθη στο εργαστήριο, σύμφωνα με την υδροθερμική αντίδραση NaOH και $\beta\text{-MnO}_2$ μέσα σε ερμητικά κλεισμένα κάψουλα Au , στους 500°C υπό πίεση 1000 kg/cm^2 [16].

Στην παρούσα εργασία, η χημική ένωση $\alpha\text{-NaMnO}_2$ έχει συντεθεί στο εργαστήριο με αντιδρώντα το Na_2CO_3 (Aldrich 99.5+ %) και Mn_2O_3^* (Aldrich 99.5+ %), σύμφωνα με την Εξίσωση (3.1), παρουσία $\text{Ar}_{(g)}$ προκειμένου να αποφευχθεί η οξείδωση του Mn^{3+} .



Η σύνθεσή της πραγματοποιήθηκε με αντίδραση στερεάς κατάστασης: πρώτα ζυγίστηκαν στον αναλυτικό ζυγό οι κατάλληλες στοιχειομετρικές ποσότητες σε αναλογία 1:1, και ακολούθως ανακατεύτηκαν ομοιογενώς, χειρονακτικά σε γουδί από αχάτι, για χρονικό διάστημα τουλάχιστον 30-40 min. Στη συνέχεια, το μίγμα σκόνης μορφοποιήθηκε σε δισκίο, υπό πίεση 4 ton για 20 min. Το θερμοκρασιακό διάγραμμα[^], που περιγράφει τη συγκεκριμένη χημική αντίδραση, παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.9, σύμφωνα με το οποίο η θερμοκρασία σχηματισμού του επιθυμητού οξειδίου είναι η $T=750\text{ }^\circ\text{C}$, αφού έχει ήδη προηγηθεί η αποσύνθεση του ανθρακικού άλατος. Άλλωστε, τα σημεία τήξης των αντιδρώντων Na_2CO_3 και Mn_2O_3 είναι $851\text{ }^\circ\text{C}$ και $940\text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα [17], και έτσι στη χαμηλότερη θερμοκρασία των $750\text{ }^\circ\text{C}$, κατά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης[♦], επιτυγχάνεται η διάχυση των ατόμων Na και Mn προς σχηματισμό του $\alpha\text{-NaMnO}_2$.



Σχήμα 3.9. Το θερμοκρασιακό διάγραμμα για τη σύνθεση του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Σταδιακή έψηση υπό $\text{Ar}_{(g)}$ με ρυθμό $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους $750\text{ }^\circ\text{C}$. Εκεί παραμένει για 60 h, για να ψυχθεί ακολούθως μέχρι τους $120\text{ }^\circ\text{C}$ και να αποθηκευθεί αμέσως στις προστατευτικές συνθήκες του *glove-box*.

Το εν λόγω οξείδιο έχει χαρακτηριστικό σκούρο καφέ χρώμα και είναι εξαιρετικά ευαίσθητο στον αέρα, καθώς υδρολύεται και οξειδώνεται εύκολα. Για το λόγο αυτό τοποθετήθηκε άμεσα στις ειδικές αναερόβιες συνθήκες στο *glove-box* ($[\text{O}_2] \approx [\text{H}_2\text{O}] < 1\text{ ppm}$, $-2 < P < 2\text{ mbar}$), δίχως η χημική ανάλυσή του να πραγματοποιηθεί με κάποια τυπική μέθοδο[^]. Προκειμένου να ελέγχεται η στοιχειομετρία του οξειδίου τόσο κατά το στάδιο της ομοιογενούς κονιορτοποίησης των αντιδρώντων του, όσο και κατά το στάδιο της

* Ο αριθμός οξείδωσης του Mn στο $\alpha\text{-NaMnO}_2$ είναι +3, οπότε για τη σύνθεση του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ στην παρούσα εργασία επιλέχτηκε ως αντιδρών το αντίστοιχο οξείδιο του Mn με τον ίδιο αριθμό οξείδωσης, δηλαδή το Mn_2O_3 .

[^] ‘thermal profile’

[♦] ‘sintering’

[^] π.χ., Στοιχειακή Μικροανάλυση Διαχεομένης Ενέργειας Ακτίνων-X από το SEM (EDS/SEM), Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) ή Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES).

χημικής σύνθεσης κατά την έψησή του, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του α - NaMnO_2 στο εργαστήριο ανά 1 g κάθε φορά. Μάλιστα, για την πραγματοποίηση των πειραμάτων μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων[♦], που απαιτούν σχετικά μεγάλη ποσότητα υλικού, παρασκευάστηκαν ~12 g μονοφασικού α - NaMnO_2 . Ίδιος τρόπος σύνθεσης ακολουθήθηκε και στην περίπτωση των υπο- και υπερ-στοιχειομετρικών ενώσεων του Na_xMnO_2 ($0.70 \leq x \leq 1.05$) –και συγκεκριμένα για $x=0.70, 0.75, 0.78, 0.80, 0.85, 0.90, 0.93, 0.95, 0.98, 1.05$. Ο λόγος είναι η μελέτη της σταθερότητας της κρυσταλλικής φάσης[†] μέχρι ποια συγκριμένη στοιχειομετρία διατηρείται η μονοφασικότητά της, πέραν της οποίας επέρχεται κάποιος ενδεχόμενος μετασχηματισμός φάσεως ή η εμφάνιση μιας δευτερογενούς φάσης.

3.2.2 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

Χρησιμοποιήθηκε το όργανο θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης 'TA Instruments, SDT Q600'^{*}. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε πρωτόκολλο πλήρους κύκλου: θέρμανση από θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 1000 °C, με ρυθμό 4 °C/min υπό συνεχή ροή $\text{Ar}_{(g)}$ 100 ml/min και αντίστροφη ψύξη –υπό τις ίδιες συνθήκες.

3.2.3 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις

Οι μετρήσεις dc της μαγνητικής επιδεκτικότητας χ και των βρόχων υστέρησης πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο *Maglab* της εταιρίας *Oxford Instruments* και σε *SQUID MPMS-XL5* της *Quantum Design*. Μικρή ποσότητα του οξειδίου Na_xMnO_2 ($0.70 \leq x \leq 1.05$) και του α - NaMnO_2 τοποθετήθηκε αρχικά σε ειδική κάψουλα ζελατίνης[♦] μέσα στις ειδικές συνθήκες του *glove-box* και ακολούθως στο μαγνητόμετρο. Το ίδιο ισχύει και για το Mn_3O_4 , το οποίο όμως δεν είναι ευαίσθητο στον αέρα και έτσι δεν απαιτήθηκαν ιδιαίτερες συνθήκες για την προετοιμασία του.

3.2.4 Ανάλυση κρυσταλλικής δομής

3.2.4.1 Na_xMnO_2 ($0.70 \leq x \leq 1.05$)

Ο δομικός χαρακτηρισμός των υπο- και υπερ-στοιχειομετρικών ενώσεων του Na_xMnO_2 ($0.70 \leq x \leq 1.05$) πραγματοποιήθηκε στο συμβατικό περιθλασίμετρο γεωμετρίας Bragg-Brentano. Μικρή ποσότητα δείγματος τοποθετήθηκε κατάλληλα σε γυάλινους τριχοειδείς σωλήνες $\varnothing 0.5$ mm μέσα στο *glove-box*, και ακολούθως στο περιθλασίμετρο, ώστε η δέσμη των ακτίνων-X να διέρχεται από το κέντρο της πολυκρυσταλλικής σκόνης. Ο Πίνακας 3.3 περιλαμβάνει διάφορες τεχνικές λεπτομέρειες για τις συνθήκες που πραγματοποιήθηκε το πείραμα.

[♦] περιγράφονται παρακάτω στην Παράγραφο 1.2.4

^{*} Υπενθυμίζεται πως για τη λεπτομερή περιγραφή όλων των πειραματικών οργάνων και διατάξεων, που έχουν χρησιμοποιηθεί, ο αναγνώστης παραπέμπεται στο 'Παράρτημα Α'.

[†] 'gelatine (gel) capsule'

Πίνακας 3.3. Πειραματικές συνθήκες περίθλασης ακτίνων-Χ στο συμβατικό περιθλασίμετρο των υπο- και υπερ-στοιχειομετρικών ενώσεων Na_xMnO_2 .

Μήκος κύματος, λ	1.5405 Å
2θ	10-60°
Βήμα 2θ	0.02°
Χρόνος	17-20 sec/βήμα
X-ray Generator[^]	40 kV / 178 mA
Divergence[†] / Scattering[‡] Slit	0.5°
Receiving Slit[#]	0.3°
High Limit Slit[*]	8 mm

[^]XG, [†]DS, [‡]SS, [#]RS, ^{*}HLS

3.2.4.2 α-NaMnO₂

Πείραμα ακτίνων-Χ υψηλής διακριτικότητας σε σύγχροτρο, πραγματοποιήθηκε στο ESRF, στην πόλη Grenoble της Γαλλίας, και συγκεκριμένα στο περιθλασίμετρο *ID31*. Το δείγμα μετρήθηκε σε ειδικό γυάλινο τριχοειδή σωλήνα, με διάμετρο \varnothing 0.5 mm. Στην αρχή των πειραματικών μετρήσεων πραγματοποιήθηκε μέτρηση με *Si*, σε θερμοκρασία δωματίου, για τη βαθμονόμηση του μήκους κύματος που χρησιμοποιήθηκε. Μάλιστα, σε ορισμένες μετρήσεις, μαζί με το προς ανάλυση δείγμα NaMnO_2 αναμίχτηκε και μικρή ποσότητα *Si* για ταυτόχρονη, έμμεση βαθμονόμηση του οργάνου. Ο Πίνακας 3.4 περιλαμβάνει διάφορες τεχνικές λεπτομέρειες για τις πειραματικές συνθήκες.

Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διάφορα θερμοκρασιακά εύρη. Πιο συγκεκριμένα:

- Θέρμανση στη θερμοκρασιακή περιοχή $5 \leq T \leq 295$ K
 - ◆ υψηλής στατιστικής (T=5, 30, 60, 100, 200 και 295 K)
 - ◆ χαμηλής στατιστικής (T=20, 50, 80, 140, 160, 180, 220, 240, 260 και 280 K)
- Θέρμανση σε υψηλότερες θερμοκρασίες και συγκεκριμένα στην περιοχή $296 \leq T \leq 923$ K^{*}
- κυκλική θέρμανση στη θερμοκρασιακή περιοχή $10 \leq T \leq 125$ K με βήμα 5K και ακολούθως ψύξη από $125 \geq T \geq 10$ K με το ίδιο βήμα.

Ο λόγος για τον οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις αυτές σε όλο το θερμοκρασιακό φάσμα ($5 < T < 923$ K) ήταν η μελέτη του δομικού χαρακτηρισμού –π.χ., η εμφάνιση ενός ενδεχόμενου μετασχηματισμού φάσεων του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ από το μονοκλινές *C2/m* σε κάποιο άλλο κρυσταλλογραφικό σύστημα σε $T < 300$ K, καθώς και η αναγνώριση ενδεχομένης μετάβασης στο ρομβοεδρικό σύστημα σε $T > 300$ K.

^{*} και πιο συγκεκριμένα στις θερμοκρασίες: T=296, 373, 573, 773 και 923 K (δηλαδή για T=23, 100, 300, 500 και 650 °C, αντιστοίχως)

Πίνακας 3.4. Τεχνικές λεπτομέρειες των πειραματικών συνθηκών της περίθλασης ακτίνων-Χ στο σύγχροτρο.

Περιθλασίμετρο	ID31, ESRF
Μήκος κύματος, λ	0.39986 Å
2θ	3-50°
Βήμα 2θ	0.003°

3.2.5 Μικροσκοπικές μαγνητικές διεγέρσεις

3.2.5.1 $\alpha\text{-NaMnO}_2$

Πειράματα μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων για τη μελέτη των μαγνητικών διεγέρσεων –μαγνονίων– του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ πραγματοποιήθηκαν:

- 1) στο φασματόμετρο ‘MARI’ (*‘Multi-Angle Rotor Instrument’ chopper spectrometer*) στο ISIS του ερευνητικού κέντρου *Rutherford Appleton Laboratory* στη Μεγάλη Βρετανία
- 2) στο φασματόμετρο ‘DCS’ (*‘Disk Chopper Spectrometer’*) στο ερευνητικό κέντρο NIST στις ΗΠΑ.

Στο πρώτο φασματόμετρο, η βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε με δειγματοφορέα V γνωστής μάζας, στο οποίο ακολούθως τοποθετήθηκε κατάλληλα ποσότητα ~ 10 g μονοφασικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Τα προσπίπτοντα νετρόνια είχαν:

- ενέργεια $E_i=30$ meV με συχνότητα $f=250$ Hz, ενώ οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή* $5 \leq T \leq 50$ K
- $E_i=85$ meV με $f=300$ Hz, με τις μετρήσεις να πραγματοποιήθηκαν στο εύρος† $5 \leq T \leq 295$ K
- $E_i=150$ meV με συχνότητα $f=400$ Hz, ενώ οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν από $5 \leq T \leq 50$ K‡.

Ο λόγος που οι δέσμες νετρονίων έπρεπε να διέρχονται μέσα από ‘chopper’, που περιστρέφονταν σε ελεγχόμενες συχνότητες, αφορούσε στην επιτυχή ανάλυση των φασμάτων σκέδασης, με τελική ανάλυση 1.2, 4.2 και 5.8 meV, αντιστοίχως.

Στο φασματόμετρο DCS χρησιμοποιήθηκε ποσότητα ~ 7 g μονοφασικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$, κατάλληλα τοποθετημένη σε ειδικό δακτυλιοειδή δειγματοφορέα από Al. Η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων ($E_i=12.1$ meV) ήταν μεν μικρότερη σε σχέση με το MARI, αλλά η ανάλυση (0.73 meV) εξαιρετικά μεγαλύτερη στα χαμηλών ενεργειών φάσματα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή§ $5 \leq T \leq 100$ K.

Γενικά, το φασματόμετρο MARI ενδείκνυται, προκείμενου να μελετηθούν οι μαγνητικές διεγέρσεις μεγαλύτερης ενέργειας σε ένα σύστημα, για αυτό και η προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων, E_i , στα πειράματα με αυτό είναι υψηλότερη. Αντιθέτως, με το DCS μελετώνται συστήματα χαμηλότερης

* και πιο συγκεκριμένα στις θερμοκρασίες: $T_1=5$ K, $T_2=20$ K, $T_3=35$ K και $T_4=50$ K

† στις θερμοκρασίες: $T_1=5$ K, $T_2=20$ K, $T_3=35$ K, $T_4=50$ K, $T_5=75$ K, $T_6=100$ K, $T_7=125$ K, $T_8=150$ K, $T_9=200$ και $T_{10}=295$ K

‡ στις θερμοκρασίες: $T_1=5$ K, $T_2=20$ K και $T_3=50$ K

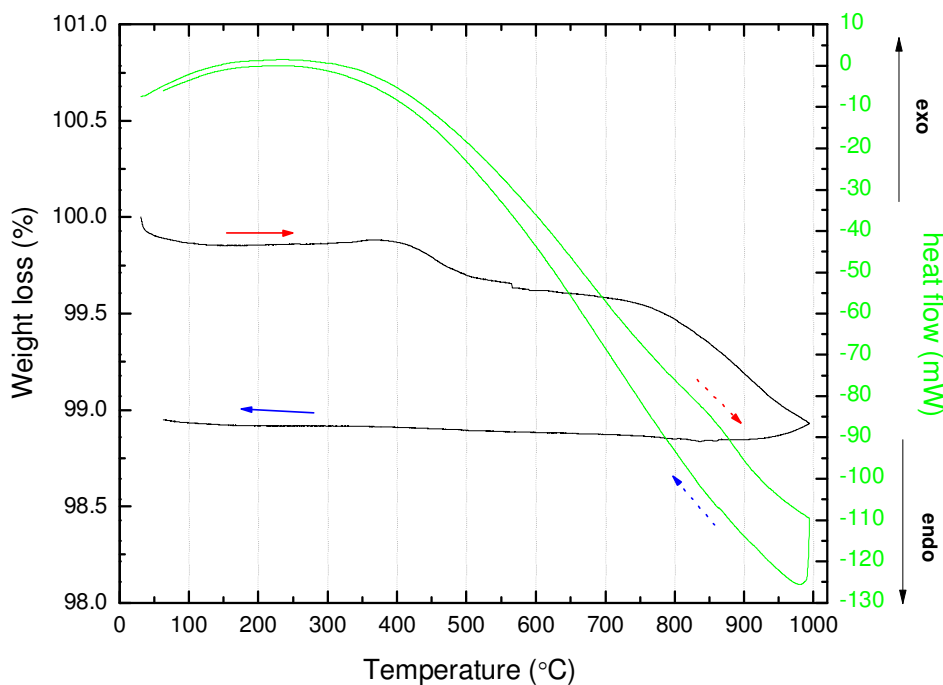
§ στις θερμοκρασίες: $T_1=5$ K, $T_2=40$ K και $T_3=100$ K

ενέργειας μαγνητικών διεγέρσεων για αυτό και η προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων, E_i , είναι μικρότερη. Λεπτομερείς αναφορές σχετικά με τις πειραματικές διατάξεις των φασματομέτρων *MARI/ISIS* και *DCS/NIST* υπάρχουν στο *‘Παράρτημα Α’* (Παράγραφος Π.Α.9 και Παράγραφος Π.Α.13, αντίστοιχα). Ο υπολογισμός δε του εύρος του μήκους κύματος και της αντίστοιχης ενέργειας της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων στο δείγμα, που μπορούν να επιτευχθούν με τα συγκεκριμένα φασματομέτρα, υπάρχουν στο *‘Παράρτημα Β’* (Παράγραφος Π.Β.4, εξίσωση Π.Β.1).

3.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.3.1 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

Το διάγραμμα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.10, όπου στον αριστερό κατακόρυφο άξονα παρουσιάζεται η απώλεια βάρους (%), ενώ στο δεξιό η ροή θερμότητας (*Heat flow, mW*) –με πράσινο χρώμα. Το κόκκινο βέλος υποδηλώνει το στάδιο της θέρμανσης, ενώ το μπλε το στάδιο της συνακόλουθης ψύξης. Δεν παρατηρείται κανένα ευδιάκριτο ενδόθερμο ή εξώθερμο φαινόμενο, το οποίο θα συνεπάγονταν κάποιον ενδεχόμενο μετασχηματισμό φάσης. Τέτοιος μετασχηματισμός έχει παρατηρηθεί στην περίπτωση του παρόμοιου συστήματος NaNiO_2 , που μετασχηματίζεται από το μονοκλινές ($C2/m$ με παραμέτρους πλέγματος $a=5.33 \text{ \AA}$, $b=2.86 \text{ \AA}$, $c=5.59 \text{ \AA}$, $\beta=110.5^\circ$) στο ρομβοεδρικό σύστημα ($R\bar{3}m$ με $a=2.96 \text{ \AA}$, $c=15.77 \text{ \AA}$) σε θερμοκρασία $T=460 \text{ K}$ [18]. Άλλωστε ο μετασχηματισμός φάσης είναι ένα σύνηθες φαινόμενο στην περίπτωση των ‘*συστημάτων όχλησης*’ (*frustrated systems*), προκειμένου να ανακουφιστεί ο κρύσταλλος από τις τάσεις της ενδογενούς ‘*γεωμετρικής όχλησης*’ [19].

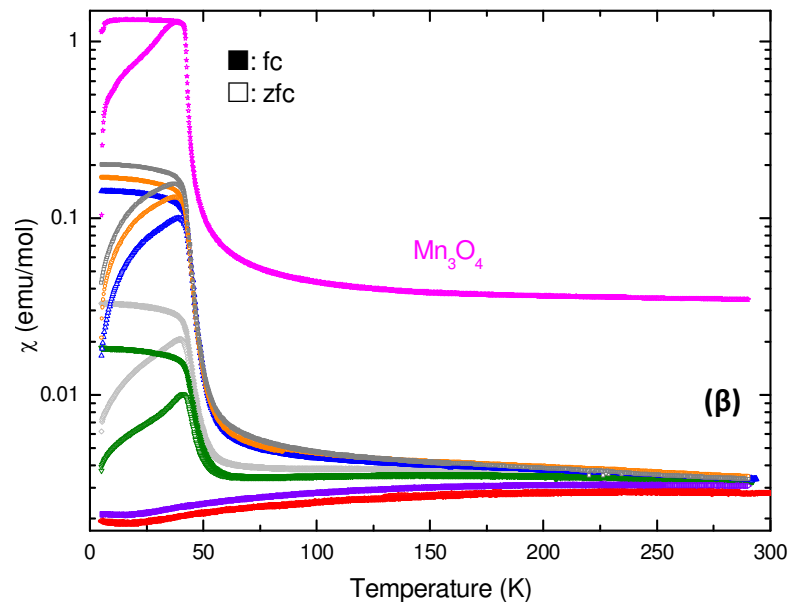
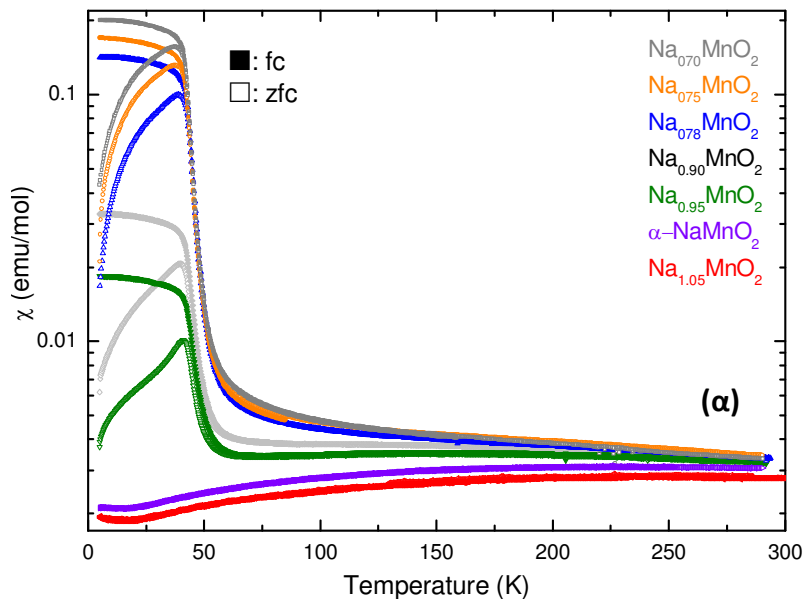


Σχήμα 3.10. Τα διαγράμματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης και της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας του ντελαφοσίτη $\alpha\text{-NaMnO}_2$.

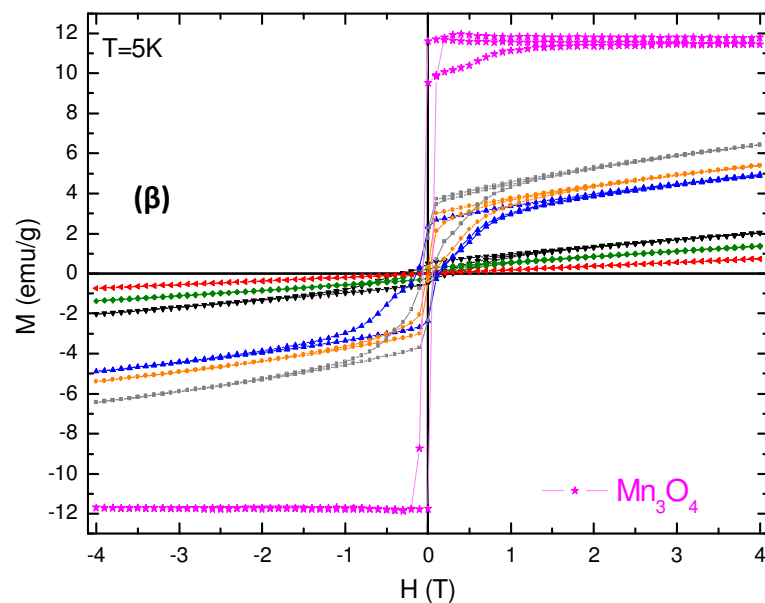
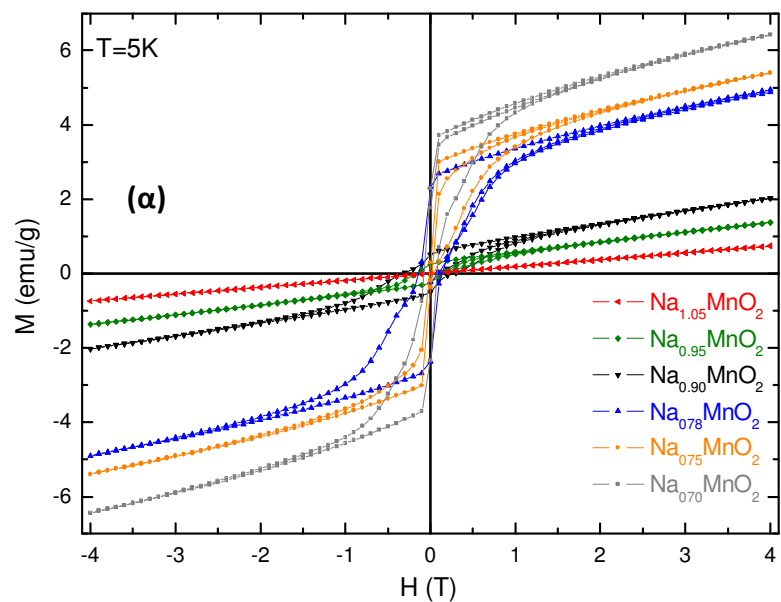
3.3.2 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις

3.3.2.1 Na_xMnO_2 ($0.70 \leq x \leq 1.05$)

Οι καμπύλες της μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T των υπο- και υπερ-στοιχειομετρικών ενώσεων Na_xMnO_2 , του στοιχειομετρικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και του Mn_3O_4 παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.11. Οι αντίστοιχοί τους βρόχοι υστέρησης φαίνονται στο Σχήμα 3.12. Παρατηρείται πως οι υποστοιχειομετρικές ενώσεις Na_xMnO_2 δεν διατηρούν τη μονοφασικότητα του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, αφού σχηματίζεται το οξειδίο Mn_3O_4 ακόμα και για εκείνα που προσεγγίζουν τη στοιχειομετρία ($x=0.95$). Τούτο επιβεβαιώνεται από τις χαρακτηριστικές καμπύλες της μαγνητικής επιδεκτικότητας χ σε πρωτόκολλο zfc και fc συναρτήσει της θερμοκρασίας T του Mn_3O_4 , αλλά και του βρόχου υστέρησης του. Δίχως τις μαγνητικές μετρήσεις δεν θα ήταν εφικτό να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη μονοφασικότητα ή



Σχήμα 3.11. (α) Οι καμπύλες της μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ , συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , των υπο- και υπερ-στοιχειομετρικών ενώσεων Na_xMnO_2 και (β) συγκριτικά με την αντίστοιχη του Mn_3O_4 .



Σχήμα 3.12. (α) Οι βρόχοι υστέρησης των υπο- και υπερ-στοιχειομετρικών ενώσεων Na_xMnO_2 και (β) συγκριτικά με τον αντίστοιχο του Mn_3O_4 σε θερμοκρασία $T=5\text{ K}$.

μη των υποστοιχειομετρικών ενώσεων Na_xMnO_2 , αφού τα ακτινογραφήματα των ακτίνων-Χ του συμβατικού περιθλασιμέτρου δεν επαρκούν –ο αναγνώστης παραπέμπεται στην ακόλουθη Παράγραφο 3.3.3. Μάλιστα, φαίνεται πως όσο οι υποστοιχειομετρικές ενώσεις Na_xMnO_2 απομακρύνονται από το στοιχειομετρικό α - NaMnO_2 , τόσο ευνοείται ο σχηματισμός μεγαλύτερης ποσότητας Mn_3O_4 .

3.3.2.2 α - NaMnO_2

Οι μακροσκοπικές μαγνητικές ιδιότητες του α - NaMnO_2 παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.13(α), όπου παρουσιάζεται η μαγνητική επιδεκτικότητα, χ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T^* , σε πεδίο $H=0.2$ T, πρωτόκολλο *zfc* (*z*ero *f*ield *c*ool) και *fc* (*f*ield *c*ool), όπως και ο βρόχος υστέρησης σε $T=5$ K. Επίσης, παρατηρείται πως δεν υπάρχει κανένας βρόχος υστέρησης για $T=5$ K' κάτι τέτοιο συμφωνεί με τη βιβλιογραφία, δεδομένου πως το α - NaMnO_2 είναι αντισιδηρομαγνητικό με $T_N=45$ K [1]. Στο δε Σχήμα 3.13(β) παρουσιάζεται ο αντίστροφος λόγος της μαγνητικής επιδεκτικότητας, $\left(\frac{1}{\chi}\right)$, του α - NaMnO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας T , σε πεδίο $H=0.2$ T. Το τμήμα της καμπύλης $\left(\frac{1}{\chi}\right)$, για $T>250$ K περιγράφεται από το νόμο του Curie-Weiss, $\chi = \frac{C}{(T-\theta)^*}$. Ωστόσο, τα πειραματικά δεδομένα στη συγκεκριμένη περιοχή δεν είναι αρκετά, προκειμένου να γίνει πλήρης και αξιόπιστη ανάλυση της ευθύγραμμης καμπύλης με προσαρμογή[†] –όπως διακρίνεται στο Σχήμα 3.13(β)– βάση της προαναφερθείσας εξίσωσης. Η πλατιά κορυφή που παρατηρείται στους $T=200$ K υποδηλώνει την εμφάνιση χαμηλοδιάστατων αλληλεπιδράσεων των σπιν[♦] [20]. Επίσης, αυτή η πλατιά κορυφή που παρατηρείται στους $T=200$ K και το αρνητικό πρόσημο της παραμαγνητικής θερμοκρασίας, *Curie* θ_C , επιβεβαιώνουν τις ισχυρές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις μαγνητικές ροπές του Mn^{3+} .

3.3.3 Ανάλυση κρυσταλλικής δομής

3.3.3.1 Na_xMnO_2 ($0.70 \leq x \leq 1.05$): Περίθλαση ακτίνων-Χ συμβατικού περιθλασιμέτρου

Τα ακτινογραφήματα και η ανάλυση *Le Bail* για τα υπο- και υπερ-στοιχειομετρικά Na_xMnO_2 παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.14: **(α)** $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$, **(β)** $\text{Na}_{0.75}\text{MnO}_2$, **(γ)** $\text{Na}_{0.78}\text{MnO}_2$, **(δ)** $\text{Na}_{0.90}\text{MnO}_2$, **(ε)** $\text{Na}_{0.95}\text{MnO}_2$ και **(στ)** $\text{Na}_{1.05}\text{MnO}_2$. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζεται το παρατηρούμενο πειραματικό, το μοντελοποιημένο υπολογισμένο ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Η πρώτη και η δεύτερη γραμμή των κάθετων πράσινων γραμμών παριστάνουν τις ανακλάσεις Bragg για τις φάσεις του α - NaMnO_2 και Mn_3O_4 , αντίστοιχα. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το πακέτο λογισμικού προγράμματος 'FullProf Suite' [21], χρησιμοποιώντας για αρχικό μοντέλο στη θερμοκρασία δωματίου:

- α - NaMnO_2 : C2/m, $a_m=5.63(1)$, $b_m=2.86(0)$, $c_m=5.77(1)$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta_m=112.9^\circ$ (ICSD^{*}: 16270)

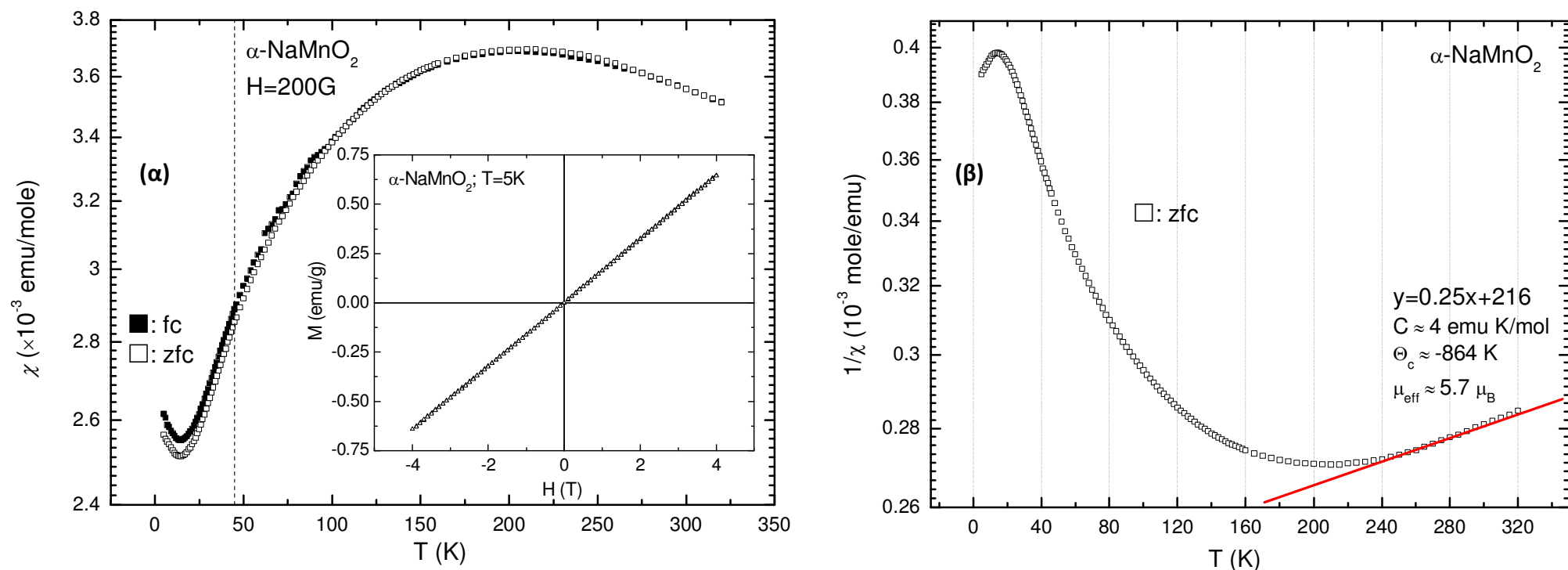
* Η 'διάχυση' και η ασυμφωνία των τιμών για $T \approx 65$ K αποδίδεται σε σφάλμα του οργάνου –'artefact'– κατά τη μέτρηση.

* Ωστόσο, σύμφωνα με τα προσεγγιστικά, προκαταρκτικά αποτελέσματα, η γραμμική συνάρτηση της καμπύλης είναι η $\gamma=0.25x+216$. Σύμφωνα με τούτη, η σταθερά $C \approx 4 \frac{\text{emu K}}{\text{mol}}$, η παραμαγνητική θερμοκρασία Curie $\theta_C \approx -864$ K και το μέγεθος της ενεργού μαγνητικής ροπής ανά ιόν Mn^{3+} $\mu_{\text{eff}} \approx 5.7 \mu_B$.

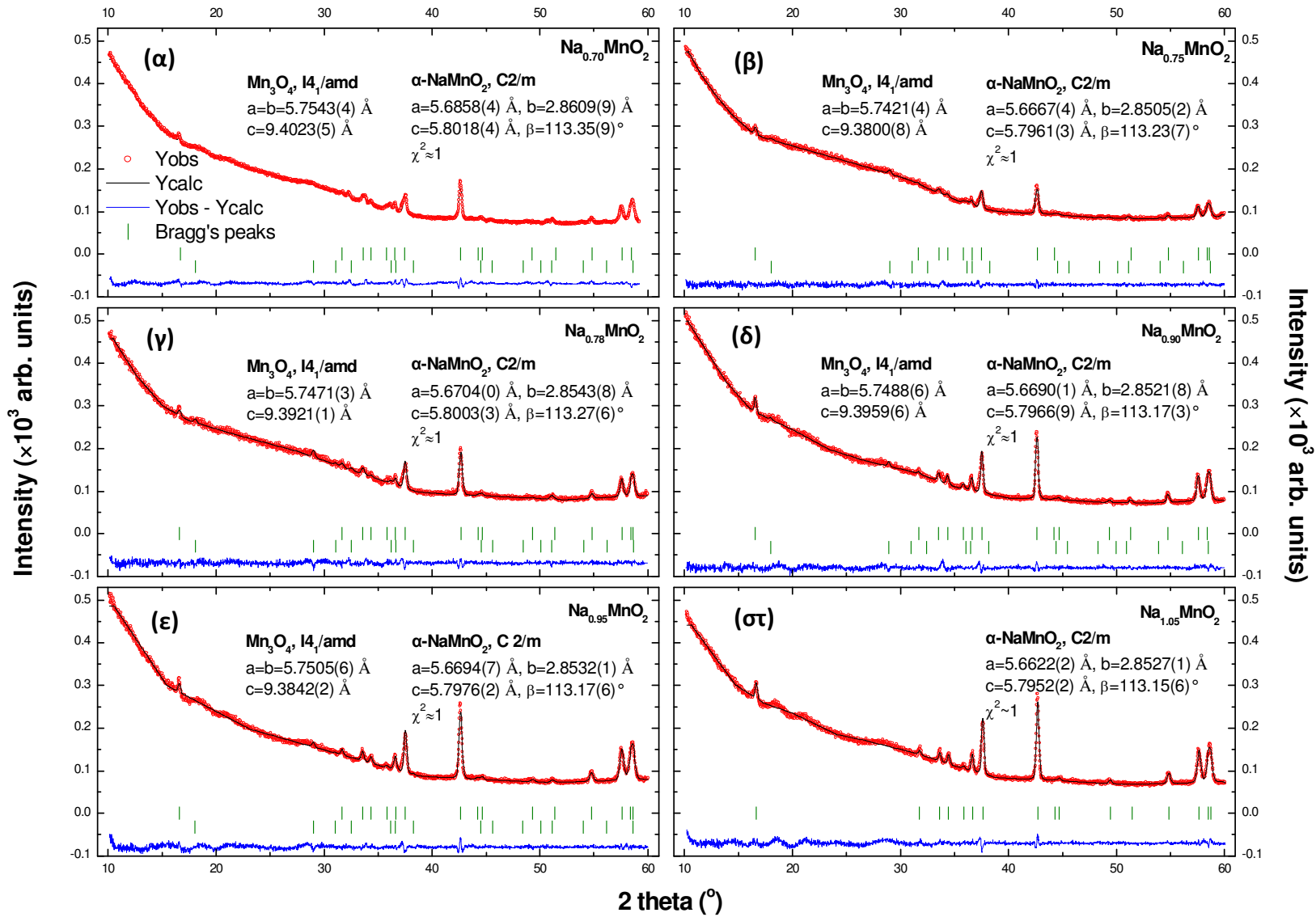
[†] 'fitting'

♦ '2D low-dimensional spin correlations'

* ICSD: Inorganic Crystal Structure Database



Σχήμα 3.13. (α) Οι μακροσκοπικές μαγνητικές ιδιότητες του ντελαφουσίτη $\alpha\text{-NaMnO}_2$: η μαγνητική επιδεκτικότητα, χ , συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , σε πεδίο $H=0.2$ T, σε πρωτόκολλο zfc και fc και ο βρόχος υστέρησης του σε $T=5$ K –ένθετο. Στο δε (β) παρουσιάζεται ο αντίστροφος λόγος της μαγνητικής επιδεκτικότητας, $\frac{1}{\chi}$, του ντελαφουσίτη $\alpha\text{-NaMnO}_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T .



Σχήμα 3.14. Τα ακτινογραφήματα και η ανάλυση Le Bail για τα υποκαι υπερ-στοιχειομετρικά (α) $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$, (β) $\text{Na}_{0.75}\text{MnO}_2$, (γ) $\text{Na}_{0.78}\text{MnO}_2$, (δ) $\text{Na}_{0.90}\text{MnO}_2$, (ε) $\text{Na}_{0.95}\text{MnO}_2$ και (σ) $\text{Na}_{1.05}\text{MnO}_2$, αντίστοιχα. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζεται το πειραματικό, το μοντελοποιημένο ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Η πρώτη και η δεύτερη γραμμή των κάθετων πράσινων γραμμών υποδεικνύουν τις θέσεις των ανακλάσεων Bragg για τις φάσεις του α - NaMnO_2 και Mn_3O_4 , αντίστοιχα.

- **Mn₃O₄**: I4₁/amd, a=b=5.76(5) Å, c=9.44(2) Å, α=β=γ=90° (ICSD: 68174) [22].

Οι εκλεπτυσμένες παράμετροι πλέγματος (*a*, *b*, *c* και *β*) από την ανάλυση *Le Bail*, τόσο για το φυλλόμορφο α-NaMnO₂, όσο και για τη δευτερογενή φάση Mn₃O₄, αναγράφονται στα επιμέρους προαναφερθέντα ακτινογραφήματα. Τα περιθλασιγράμματα των ακτίνων-Χ του συμβατικού περιθλασιμέτρου δεν επιβεβαιώνουν ξεκάθαρα την ύπαρξη Mn₃O₄. Τούτο μπορεί να οφείλεται στο περιορισμένο ποσοστό της δευτερογενούς φάσης του Mn₃O₄, δηλαδή μικρότερο του 3-5 % κατ’ όγκον στο δείγμα –που είναι και το όριο ανίχνευσης του οργάνου. Ωστόσο, όπως προηγούμενα αποδείχτηκε με τις μετρήσεις *μαγνητικής επιδεκτικότητας* και *βρόχου υστέρησης* των υποστοιχειομετρικών οξειδίων Na_xMnO₂ (Παράγραφος 3.3.2.1), επιβεβαιώνεται η ύπαρξη της δευτερογενούς φάσης του Mn₃O₄ σε αυτά. Αντιθέτως, το υπερστοιχειομετρικό Na_{1.05}MnO₂ διατηρεί τη μονοφασικότητα του α-NaMnO₂.

3.3.3.2 α-NaMnO₂: Ποιοτική ανάλυση από περιθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου

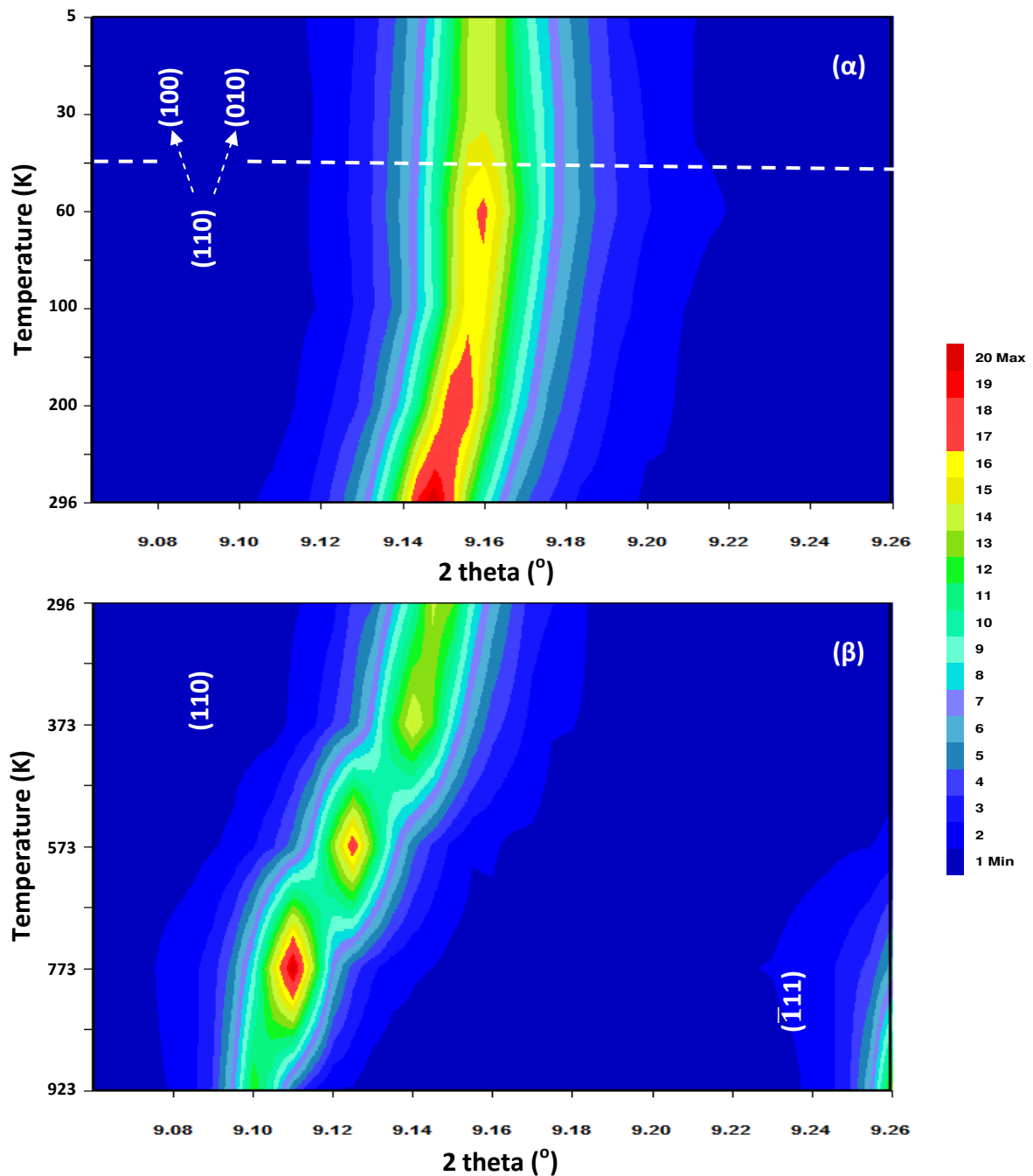
Η ανάλυση *Le Bail* του περιθλασιγράμματος από τη μέτρηση του δείγματος *Si* για τη βαθμονόμηση του περιθλασιμέτρου, όπως και η διακριτική ικανότητα του *ID31* παρουσιάζονται στο ‘Παράρτημα Β’ (Παράγραφος Π.Β.3, Σχήμα Π.Β.12, Πίνακας Π.Β.5). Στο Σχήμα 3.15(α) και το Σχήμα 3.15(β) παρουσιάζεται* η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (110) από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή 5≤T≤296 K και 296≤T≤923 K –αντιστοίχως. Έχει επιλεγεί η ανάκλαση αυτή, ως αντιπροσωπευτική της συγκεκριμένης ομάδας (hk0), που αντιστοιχούν στις ανακλάσεις, προερχόμενες εντός του επιπέδου[†] *ab* του κρύσταλλου α-NaMnO₂ –Σχήμα 3.1. Όπως αποδεικνύεται παρακάτω, οι εντονότερες δομικές μεταβολές και αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις λαμβάνουν χώρα εντός του προαναφερθέντος επιπέδου –δηλαδή της βάσης του πλέγματος[‡].

Ο οριζόντιος άξονας παρουσιάζει τη γωνιά σκέδασης 2θ συναρτήσει της θερμοκρασίας T, ενώ ο άξονας z –εκτός επιπέδου–, την έντασή τους –δηλαδή όσο πιο υψηλή η ένταση, τόσο πιο θερμό το χρώμα και αντιστρόφως. Η συγκεκριμένη ανάκλαση αντιστοιχεί σε γωνία 2θ=9.15° με ενδοπλεγματική απόσταση d=2.507 Å και υφίσταται στη θερμοκρασιακή περιοχή T≥T_N, όπου το α-NaMnO₂ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα C2/m. Διαπλατύνεται ελαφρώς, υποδηλώνοντας το διαχωρισμό της στις επιμέρους (100) και (010), στη θερμοκρασιακή περιοχή T≤T_N, όπου κρυσταλλώνεται στο P1̄ –όπως περιγράφεται παρακάτω στην Παράγραφο 3.3.3.3. Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας T συνεπάγεται τη διαστολή του κρυστάλλου, με συνακόλουθη αύξηση της διαπλεγματικής απόστασής του, *d*, και μείωση της αντίστοιχης γωνίας, 2θ, της κορυφής ανάκλασης. Στο Σχήμα 3.15(β), εκτός από την ανάκλαση Bragg (110), διακρίνεται μερικώς και η εξέλιξη της (1̄11) με 2θ=9.27° και αντίστοιχο d=2.474 Å, στη θερμοκρασιακή περιοχή 573≤T≤923 K. Περισσότερες λεπτομέρειες αναφέρονται στο ‘Παράρτημα Β’ (Παράγραφος Π.Β.3, Σχήμα Π.Β.14 - Σχήμα Π.Β.27), ενώ εκεί παρουσιάζεται η εξέλιξη και αρκετών άλλων ανακλάσεων Bragg συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε αντίστοιχα διαγράμματα.

* Για το σχεδιασμό των συγκεκριμένων Σχημάτων έχει χρησιμοποιηθεί το λογισμικό ‘WinPlotr-2006’ του προγράμματος ‘FullProf Suite’ [21]. Παρουσιάζονται σε δυο επιμέρους Σχήματα, διότι το βήμα αύξησης της θερμοκρασίας ήταν διαφορετικό στις θερμοκρασιακές περιοχές 5≤T≤296 K και 296≤T≤923 K –με αποτέλεσμα με το προαναφερθέν λογισμικό να μην μπορούν να παρουσιαστούν σε ένα Σχήμα.

[†] ‘in plane’

[‡] ‘base plane’



Σχήμα 3.15. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (110) από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου συναρτήσεως της θερμοκρασίας, **(α)** στην περιοχή $5 \leq T \leq 296$ K και **(β)** $296 \leq T \leq 923$ K – αντιστοίχως. Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας T συνεπάγεται τη διαστολή του κρυστάλλου του α - NaMnO_2 , με συνακόλουθη αύξηση της διαπλεγματικής απόστασής του d και μείωση της αντίστοιχης γωνίας 2θ της κορυφής ανάκλασης.

Συχνά, στο μετασχηματισμό φάσης από το ένα κρυσταλλογραφικό σύστημα στο άλλο, αρχικά παρατηρείται μια σταδιακή διαπλάτυνση* των κορυφών που καταλήγουν στο διαχωρισμό† αυτών ως αποτέλεσμα των μικροτάσεων, εξαιτίας της έντονης δομικής παραμόρφωσης‡ [1, 23, 24]. Στην παρούσα περίπτωση και με βάση το Σχήμα 3.15 δεν είναι ευδιάκριτος ο διαχωρισμός ή η διαπλάτυνση των κύριων

* 'broadening'

† 'peak-splitting'

‡ 'lattice distortion'

αυτών κορυφών στη θερμοκρασία μετασχηματισμού $T_N=45$ K. Το γεγονός τούτο υποδηλώνει πως ο κρυσταλλογραφικός μετασχηματισμός από το μονοκλινές C2/m στο τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα δεν συνάγει τόσο έντονη δομική παραμόρφωση, ώστε η ανάλυση του συγκεκριμένου περιθλασιμέτρου –ID31, με μήκος κύματος $\lambda=0.399861$ Å– να μπορέσει να την καταγράψει. Αντιθέτως, στην περίπτωση του ισοδομικού του α -NaMnO₂, CuMnO₂, ο δομικός αυτός μετασχηματισμός συνοδεύεται από πιο έντονη παραμόρφωση που οδηγεί σε εμφανή διαχωρισμό των κορυφών, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο ‘Κεφάλαιο 3’.

Τα πειραματικά αποτελέσματα και η ανάλυση αυτών, από τις λεπτομερείς μετρήσεις της κυκλικής ‘θέρμανση – ψύξης’ του α -NaMnO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή $10 \leq T \leq 125$ K με βήμα 5 K, αποδεικνύουν πως δεν υπάρχει κάποιος ευκρινής διαχωρισμός των ανακλάσεων Bragg. Συνεπώς, επιβεβαιώνεται το προαναφερθέν συμπέρασμα, ότι ο κρυσταλλογραφικός μετασχηματισμός του α -NaMnO₂, από το μονοκλινές C2/m στο τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα, δεν συνάγει έντονη παραμόρφωση στο πλέγμα του. Ακόμα, συμπεραίνεται πως ο μετασχηματισμός φάσης αυτός είναι αναστρέψιμο φαινόμενο. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται αναλυτικά στο ‘Παράρτημα Β’ (Παράγραφος Π.Β.3, Σχήμα Π.Β.28 - Σχήμα Π.Β.31).

Στο Σχήμα 3.16(α) παρουσιάζεται η μεταβολή της τιμής FWHM έξι κύριων κορυφών συναρτήσει της θερμοκρασίας, για όλο το θερμοκρασιακό εύρος $60 \leq T \leq 298$ K. Οι έξι κύριες ανακλάσεις Bragg που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι:

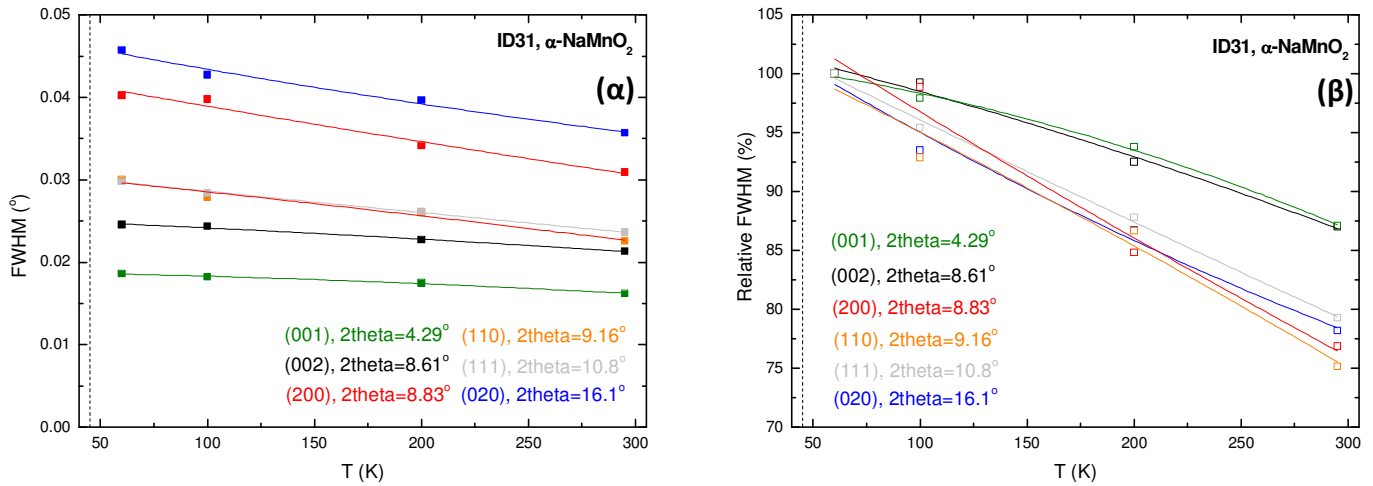
- η ανάκλαση (001) σε γωνία $2\theta=4.29^\circ$
- η (002) σε $2\theta=8.61^\circ$
- η (200) σε $2\theta=8.83^\circ$
- η (110) σε $2\theta=9.15^\circ$
- η (111) σε $2\theta=10.80^\circ$ και
- η (020) σε $2\theta=16.10^\circ$.

Οι συγκεκριμένες τιμές της γωνίας 2θ αναφέρονται σε θερμοκρασία $T=298$ K –μια και σε διαφορετικές θερμοκρασίες αυτές θα τροποποιούνται ελαφρώς. Τούτες οι ανακλάσεις Bragg έχουν επιλεγεί ως αντιπροσωπευτικές, της ομάδας εκείνης των ανακλάσεων προς την ίδια διεύθυνση. Έτσι, οι ανακλάσεις (001) και (002) έχουν επιλεγεί ως οι αντιπροσωπευτικές της ομάδας των ανακλάσεων (00l), η ανάκλαση (200) ως η αντιπροσωπευτική των (h00), η (110) ως η αντιπροσωπευτική των (hh0) και η (020) ως αντιπροσωπευτική των (0k0). Το σκεπτικό είναι πως αν αποδειχτεί ότι οι ανακλάσεις μιας συγκεκριμένης ομάδας –π.χ. της ομάδας (h00)– έχουν το μεγαλύτερο εύρος FWHM και τη μεγαλύτερη σχετική μεταβολή, αυτό θα συνεπάγεται πως ο κρύσταλλος υφίσταται τις μεγαλύτερες μεταβολές προς την αντίστοιχη διεύθυνση –δηλαδή κατά μήκος του άξονα του a .

Στο δε Σχήμα 3.16(β) παρουσιάζεται η σχετική μεταβολή του εύρους FWHM, η οποία έχει υπολογιστεί, θεωρώντας τις τιμές του FWHM στη θερμοκρασία $T=60$ K ως τιμές αναφοράς, σύμφωνα με την εξίσωση (3.2).

$$\text{Σχετική τιμή FWHM (\%)} = \frac{\text{Τιμή FWHM για } T}{\text{Τιμή FWHM για } T=60 \text{ K}} \times 100 \quad (3.2)$$

Έχει επιλεγεί η συγκεκριμένη θερμοκρασία ως τιμή αναφοράς, διότι ήταν η πλησιέστερη διαθέσιμη ως προς τη θερμοκρασία μετάβασης, T_N , του α - NaMnO_2 . Η τιμή του εύρους του FWHM έχει υπολογιστεί, χρησιμοποιώντας το λογισμικό 'WinPlotr'* του προγράμματος 'FullProf Suite' [21]. Οι τιμές των παραμέτρων U , V , W και X , Y , που έχουν χρησιμοποιηθεί[†], προέρχονται από την ανάλυση *Le Bail* του υλικού βαθμονόμησης Si –παρουσιάζονται αναλυτικά στο 'Παράρτημα Β', Πίνακας Π.Β.5. Οι διακεκομμένες κάθετες γραμμές, που διακρίνονται για $T=45$ K, αντιστοιχούν στη θερμοκρασία μετάβασης του φυλλόμορφου οξειδίου α - NaMnO_2 .



Σχήμα 3.16. (α) Η μεταβολή του εύρους FWHM έξι κύριων κορυφών του α - NaMnO_2 και (β) η ποσοστιαία (%) σχετική μεταβολή αυτών συναρτήσει της θερμοκρασίας, για όλο το θερμοκρασιακό εύρος $40 \leq T \leq 298$ K. Οι έξι κύριες κορυφές που έχουν χρησιμοποιηθούν είναι: (001) σε $2\theta=4.29^\circ$, (002) σε $2\theta=8.61^\circ$, (200) σε $2\theta=8.83^\circ$, (110) σε $2\theta=9.16^\circ$, (111) σε $2\theta=10.8^\circ$ και (020) σε $2\theta=16.1^\circ$.

Αυξημένο εύρος FWHM υποδηλώνει είτε μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών, είτε αυξημένες ενδογενείς τάσεις παραμόρφωσης στον κρύσταλλο. Στην προκειμένη περίπτωση, το α - NaMnO_2 βρίσκεται ήδη σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και συνεπώς έχει σταθερό μέγεθος κρυσταλλιτών. Ως εκ τούτου, η αύξηση του εύρους FWHM των ανακλάσεων Bragg αποδίδεται αποκλειστικά στις ενδογενείς τάσεις του κρυστάλλου, που αναπτύσσονται στις αντίστοιχες διευθύνσεις. Παρατηρείται πως η κορυφή (020) έχει τις υψηλότερες τιμές FWHM, αλλά ταυτόχρονα και τη μεγαλύτερη ποσοστιαία (%) σχετική τιμή, όσο μειώνεται η θερμοκρασία. Αυξημένο εύρος FWHM υποδηλώνει και αυξημένες ενδογενείς μικροτάσεις στον κρύσταλλο κατά την αντίστοιχη διεύθυνση, εξαιτίας των εντονότερων δομικών αλλαγών που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεύθυνση (0k0), γενικότερα.

Τούτο συνάδει με το γεγονός πως οι ελαστικές παραμορφώσεις είναι σημαντικές κατά την κατεύθυνση της ισχυρότερης μαγνητικής αλληλεπίδρασης J_1 –Σχήμα 3.5–, δηλαδή κατά τον άξονα b , όπως έχει ήδη αποδειχτεί πειραματικά [6] –και προαναφέρθηκε στην Παράγραφο 3.1.2. Τούτο όμως συνάδει και με το ότι οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις στον κρύσταλλο του οξειδίου α - NaMnO_2 αναπτύσσονται κυρίως κατά τον άξονα b , όπως μελετάται και αποδεικνύεται και με πειράματα μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων [25] –περιγράφονται λεπτομερώς παρακάτω στην Παράγραφο 3.3.4. Στον αντίποδα, οι ανακλάσεις (001) και (002), αντιπροσωπευτικές της ομάδας (00l) που αντιστοιχούν στις ανακλάσεις κατά

* Συγκεκριμένα, μέσω της λειτουργίας: 'Calculations' / 'Profile fitting' και έπειτα ορίζονται τα άκρα της εκάστοτε ανάκλασης Bragg.

[†] έχουν τιμές $U=0.000771$, $V=-0.000148$ και $W=0.000014$, $X=0.012980$ και $Y=0.000955$, αντίστοιχα.

μήκος του άξονα c , έχουν τις χαμηλότερες τιμές και τη μικρότερη ποσοστιαία (%) σχετική εξέλιξη. Τούτο υποδηλώνει πως κατά το συγκεκριμένο άξονα εκδηλώνονται οι μικρότερες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις και γενικότερα δομικές αλλαγές –όπως πράγματι αποδεικνύεται και στην ποσοτική ανάλυση στην ακόλουθη Παράγραφο 3.3.3.3. Τέλος, τα συμπεράσματα αυτά από πειραματικά αποτελέσματα συνάδουν και με τα αντίστοιχα θεωρητικά της βιβλιογραφίας [26, 27].

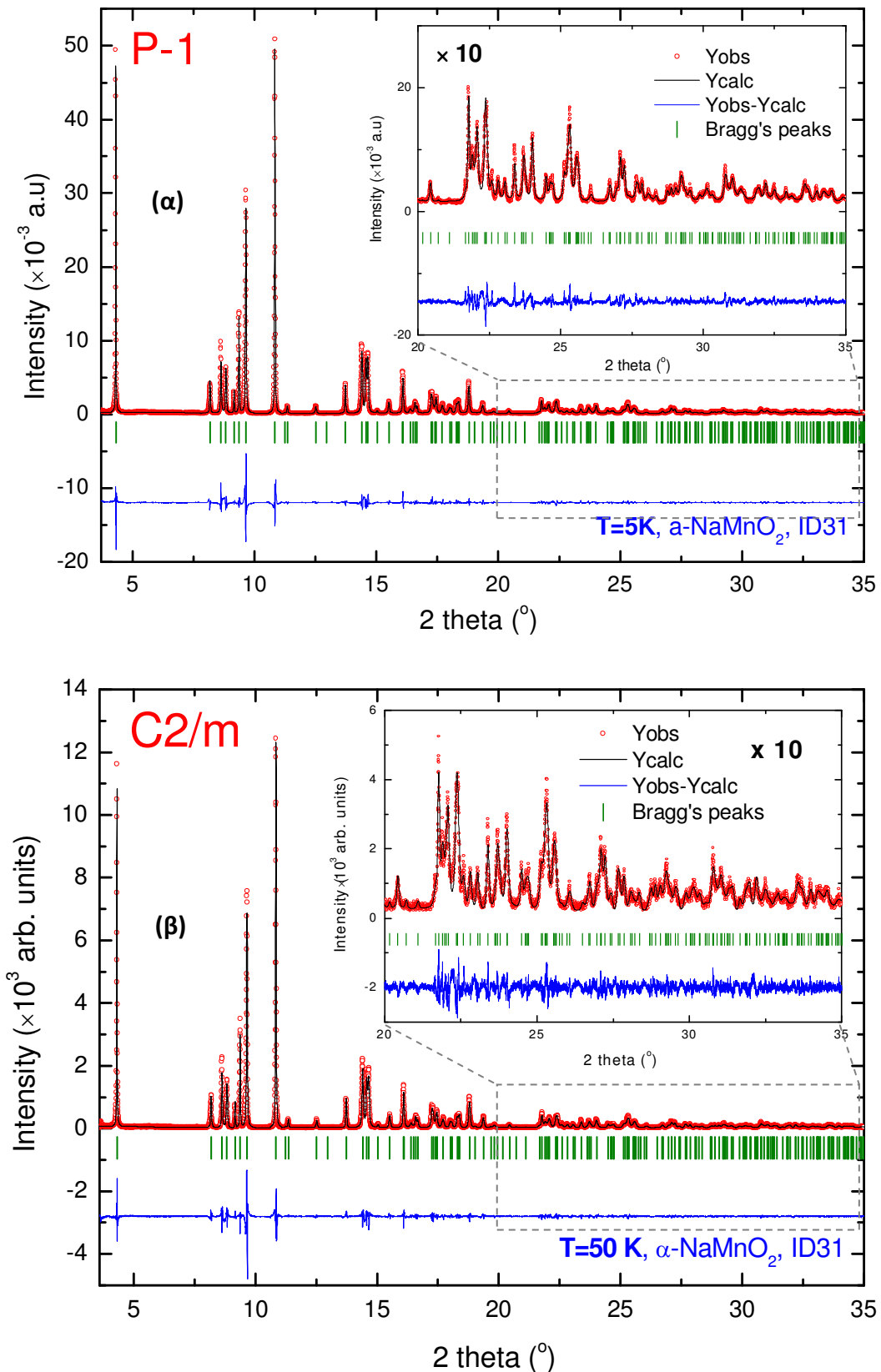
Επίσης, παρουσιάζεται η εξέλιξη των προαναφερθέντων μεγεθών μόνο στη θερμοκρασιακή περιοχή $T_N \leq T \leq 298$ K και όχι για $T \leq 45$ K, προκειμένου να αναδειχτεί καλύτερα η πραγματική εξέλιξή τους. Στη θερμοκρασιακή περιοχή $T \leq 45$ K, όπου παρατηρείται το φαινόμενο του μετασχηματισμού φάσης του φυλλόμορφου α - NaMnO_2 , επειδή οι ενδογενείς τάσεις στον κρύσταλλο του εκτονώνονται, αλλά και εξαιτίας της μικρής διαπλάτυνσης των ανακλάσεων Bragg, οι τιμές του εύρους FWHM δεν θα οδηγούσαν στην εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Στο ‘Παράρτημα Β’ –Σχήμα Π.Β.13– παρουσιάζονται τα ίδια διαγράμματα σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 923$ K, όπως και άλλα βασικά χαρακτηριστικά των προαναφερθέντων κύριων κορυφών: (α) το εμβαδόν της επιφάνειας και (β) το ύψος τους, με τις αντίστοιχες ποσοστιαίες (%) σχετικές μεταβολές τους.

3.3.3.3 α - NaMnO_2 : Ποσοτική ανάλυση από περιθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου

Στο Σχήμα 3.17(α) και το Σχήμα 3.17(β) παρουσιάζεται, ενδεικτικά, η ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* των πειραματικών δεδομένων συγχρότρου για το φυλλόμορφο α - NaMnO_2 , στις θερμοκρασίες $T=5$ και 50 K – αντίστοιχα. Η ένταση των περιθλασιγραμμάτων έχει πολλαπλασιαστεί $\times 10$ στην περιοχή με γωνίες $20 \leq 2\theta \leq 35^\circ$, για λόγους ευκρίνειας, προκειμένου να αναδειχτούν οι ανακλάσεις Bragg, και παρουσιάζονται ως ένθετα* στα αντίστοιχα Σχήματα. Επίσης, ο Πίνακας 3.5 και ο Πίνακας 3.6 περιλαμβάνει τις κυριότερες κρυσταλλογραφικές παραμέτρους των αναλύσεων αυτών, αντιστοίχως. Στο ‘Παράρτημα Β’ παρουσιάζονται τα περιθλασιγράμματα με τις δεικτοδοτήσεις hkl για κάθε ανάκλαση Bragg στα δυο συστήματα –Σχήμα Π.Β.33(α) για $T=5$ K και Σχήμα Π.Β.33(β) για $T=300$ K. Επίσης, εκεί παραπέμπεται ο αναγνώστης και για ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* των πειραματικών δεδομένων για θερμοκρασία $T=773$ K, όπως και τον Πίνακα με τις συνοψισμένες κρυσταλλογραφικές παραμέτρους –Σχήμα Π.Β.34 και Πίνακας Π.Β.7, αντιστοίχως.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί το φαινόμενο της ‘*ασυμμετρίας*’ που παρουσιάζουν οι ανακλάσεις Bragg. Τούτο αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην ‘*αξονική απόκλιση*’, που είναι ένα ιδιαίτερο γνώρισμα του συγκεκριμένου περιθλασιμέτρου, ID31, και οφείλεται στα τεχνικά χαρακτηριστικά κατασκευής του. Επίσης, η ‘*ασυμμετρία*’ τούτη δεν φαίνεται να εμφανίζεται σε ορισμένες ομάδες των ανακλάσεων Bragg. Η μαθηματική συνάρτηση, που χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή των ανακλάσεων αυτών, ήταν η ‘*Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt*’ –Πίνακας 3.5 και Πίνακας 3.6. Ωστόσο, φαίνεται πως το μοντέλο περιγραφής των ανακλάσεων τούτων χρειάζεται περαιτέρω βελτίωση. Η ‘*ασυμμετρία*’ τούτη διακρίνεται ακόμα και στις ανακλάσεις του υλικού βαθμονόμησης, Si, και παρουσιάζονται στο ‘Παράρτημα Β’ –ανάκλαση Bragg (111) για $2\theta=7.31^\circ$ στο Σχήμα Π.Β.12(β). Αναφορικά δε με το φυλλόμορφο α - NaMnO_2 , η ‘*ασυμμετρία*’ αυτή διακρίνεται στην ανάκλαση (200) για $2\theta=8.8^\circ$ στο Σχήμα Π.Β.16 και το Σχήμα Π.Β.22, όπως και τη (020) για $2\theta=16.0^\circ$ στο Σχήμα Π.Β.19 και το Σχήμα Π.Β.25 – αντίστοιχως.

* ‘inset’



Σχήμα 3.17. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ από σύγχροτρο αναλυμένα με τη μέθοδο Rietveld για το α - NaMnO_2 σε (α) $T=5\text{K}$ και (β) $T=50\text{K}$, αντίστοιχα. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζονται τα παρατηρούμενα πειραματικά δεδομένα, το υπολογισμένο ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Οι κάθετες πράσινες γραμμές δίνουν, βάση κρυσταλλογραφικού μοντέλου, τις αναμενόμενες θέσεις των ανακλάσεων Bragg της κρυσταλλικής δομής του ντελαφοσίτη α - NaMnO_2 .

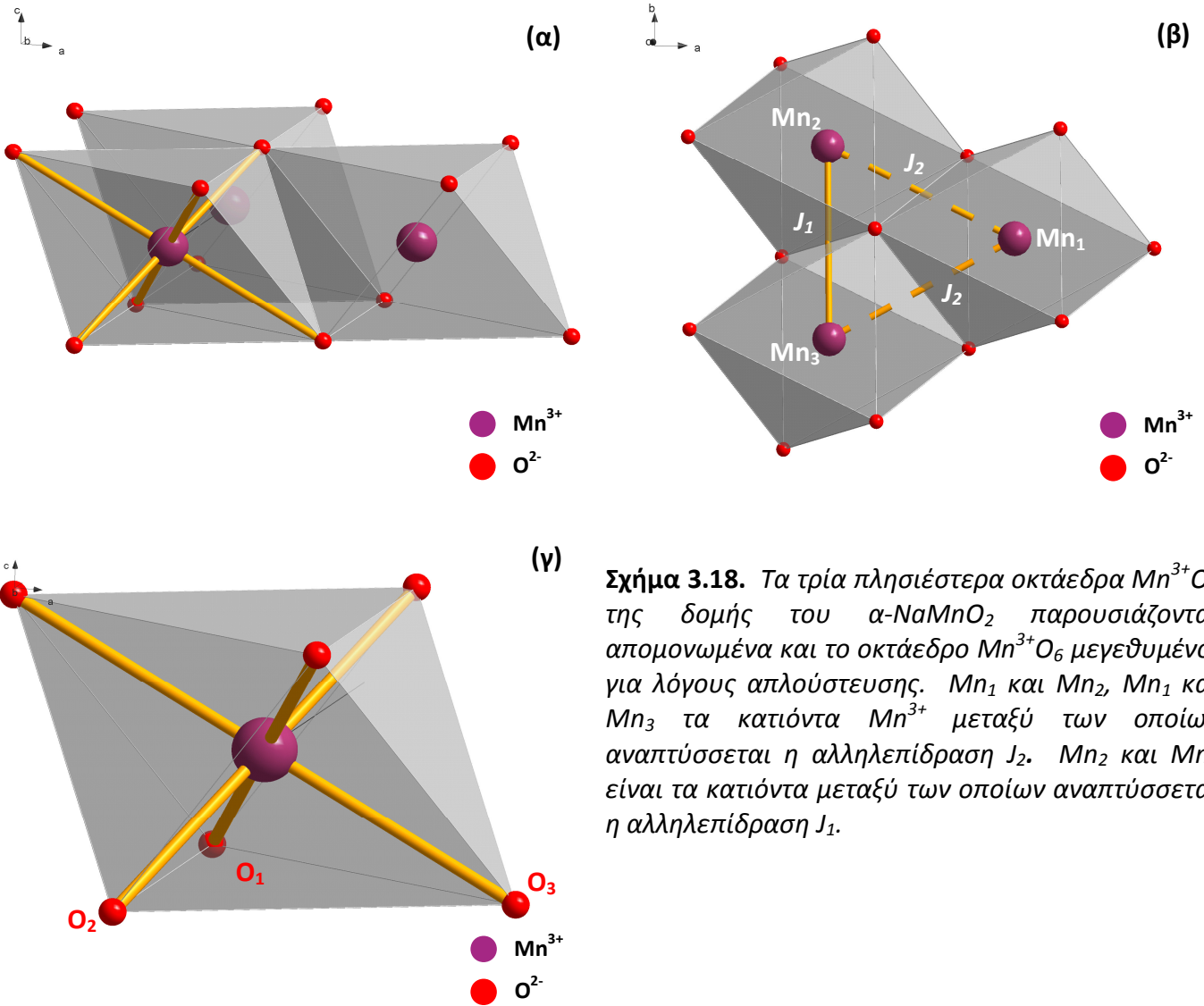
Πίνακας 3.5. Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι από την ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld σε θερμοκρασία $T=5$ K.

Space Group	P $\bar{1}$				
Profile function	Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt				
<i>Refined cell parameters</i>					
a (Å)	3.1629(2)				
b (Å)	3.1599(2)				
c (Å)	5.7768(0)				
α (°)	110.3692(9)				
β (°)	110.3933(3)				
γ (°)	53.7072(0)				
V (Å³)	42.8440(0)				
	Θέση	x	y	z	B_{iso} (Å²)
Na	2d	0.5000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)	0.0444(5)
Mn	2a	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0444(5)
O	4i	0.2791(6)	0.3008(5)	0.7934(4)	0.0444(5)
	R_{wp} (%)	17.5			
	R_{exp} (%)	4.59			
	χ^2	14.55			

Πίνακας 3.6. Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι από την ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld σε θερμοκρασία $T=50$ K.

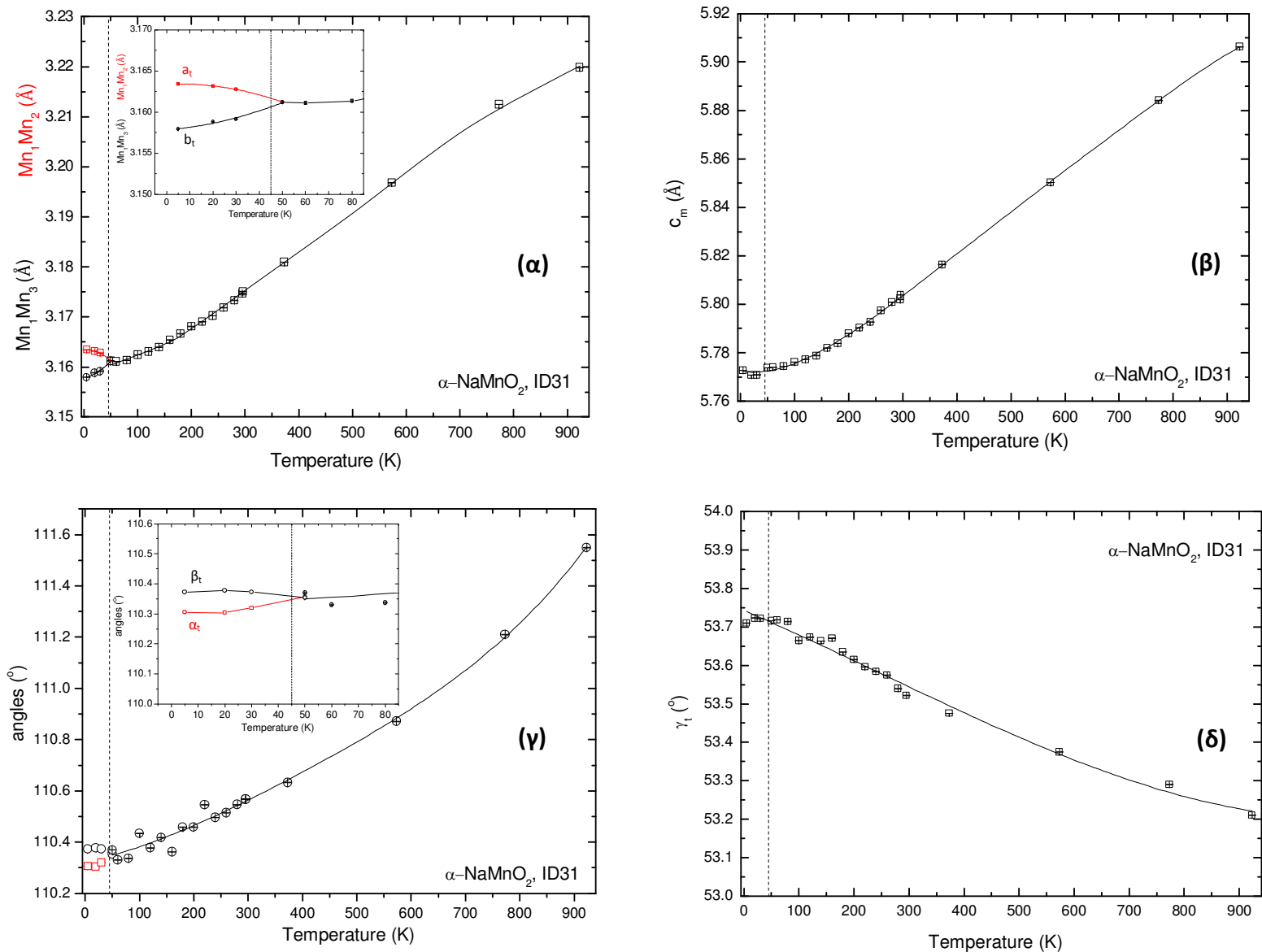
Space Group	C2/m				
Profile function	Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt				
<i>Refined cell parameters</i>					
a_m (Å)	5.6693(1)				
b_m (Å)	2.8587(5)				
c_m (Å)	5.8020(3)				
α_m (°)	90.0000(0)				
β_m (°)	113.1560(6)				
γ_m (°)	90.0000(0)				
V_t (Å³)	86.4590(0)				
	Θέση	x	y	z	B_{iso} (Å²)
Na	2d	0.0000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)	0.3625(3)
Mn	2a	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.1507(3)
O	4i	0.2923(3)	0.0000(0)	0.7947(7)	0.0718(4)
	R_{wp} (%)	19.1			
	R_{exp} (%)	9.94			
	χ^2	3.67			

Για λόγους απλούστευσης, ως θεωρηθεί πως απομονώνονται τα τρία πλησιέστερα γειτονικά οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 της δομής του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, όπως αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1 και το Σχήμα 3.5, τότε προκύπτει το Σχήμα 3.18(α), όπου φαίνεται η πλάγια όψη αυτών, ενώ η κάτοψή τους στο Σχήμα 3.18(β). Αν Mn_1 και Mn_2 τα κατιόντα Mn^{3+} μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται η αλληλεπίδραση J_2 , τότε $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ η απόσταση μεταξύ αυτών –κατά αναλογία δηλαδή και ως προς το Σχήμα 3.5(β). Ομοιοτρόπως, ορίζονται O_1 και O_2 τα ανιόντα O^{2-} , που καταλαμβάνουν τις δυο διαδοχικές εγκάρσιες θέσεις στα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 και O_3 το ανιόν O^{2-} της αντίστοιχης επιμήκης θέσης, σύμφωνα με το Σχήμα 3.18(γ).

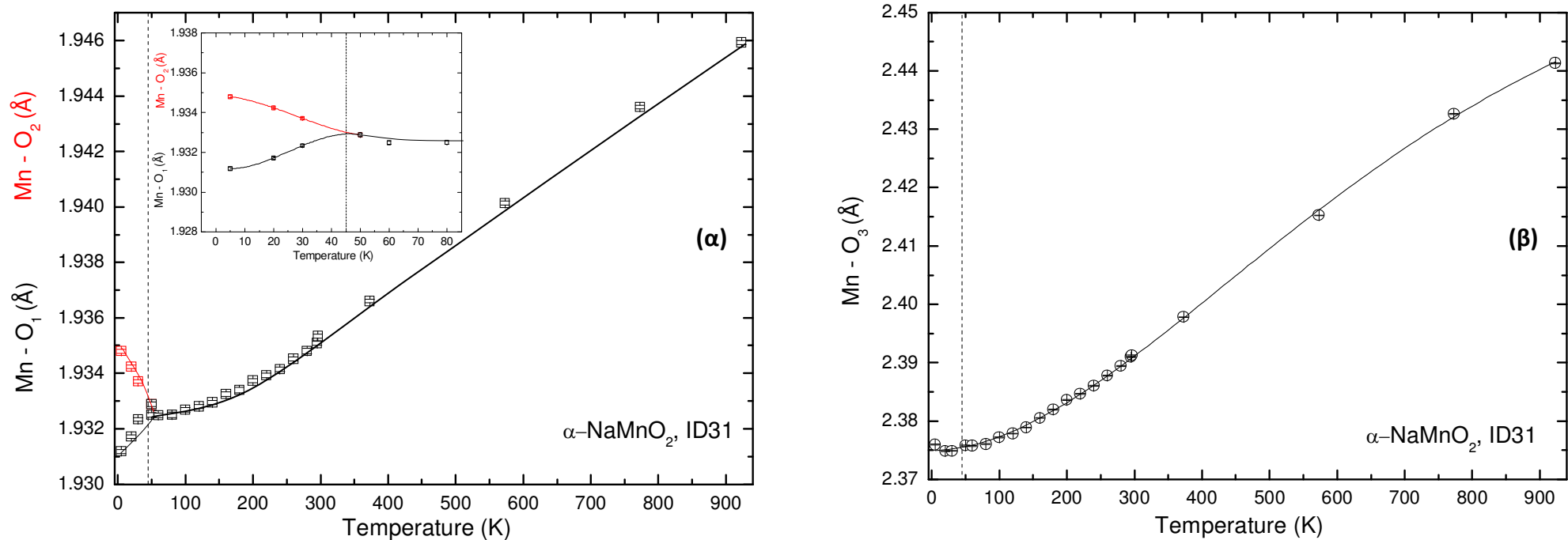


Σχήμα 3.18. Τα τρία πλησιέστερα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 της δομής του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ παρουσιάζονται απομονωμένα και το οκτάεδρο Mn^{3+}O_6 μεγεθυμένο, για λόγους απλούστευσης. Mn_1 και Mn_2 , Mn_1 και Mn_3 τα κατιόντα Mn^{3+} μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται η αλληλεπίδραση J_2 . Mn_2 και Mn_3 είναι τα κατιόντα μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται η αλληλεπίδραση J_1 .

Η μεταβολή των παραμέτρων πλέγματος του κρυστάλλου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ σε όλο το εύρος της θερμοκρασιακής περιοχής $4 \leq T \leq 923\text{K}$ παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.19. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 3.19(α) παρουσιάζεται η μεταβολή της απόστασης μεταξύ των τριών κατιόντων Mn^{3+} : $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$, $\text{Mn}_1\text{-Mn}_3$ και $\text{Mn}_2\text{-Mn}_3$, σε όλο το εύρος της θερμοκρασιακής περιοχής $4 \leq T \leq 923\text{K}$. Στη θερμοκρασιακή περιοχή $T \geq T_N$, όπου το $\alpha\text{-NaMnO}_2$ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα, το τρίγωνο $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2\text{-Mn}_3$ που ορίζεται από τα κατιόντα Mn^{3+} είναι ισοσκελές και η απόσταση των $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ και $\text{Mn}_1\text{-Mn}_3$ είναι ίση μεταξύ τους και μεγαλύτερη κατά 11-13 % από την αντίστοιχη $\text{Mn}_2\text{-Mn}_3$. Ομοιοτρόπως και οι αποστάσεις των εγκάρσιων δεσμών Mn-O_1 και Mn-O_2 είναι ίσες μεταξύ τους, σύμφωνα με το Σχήμα 3.20(α), και μεγαλύτερες κατά 24-



Σχήμα 3.19. Παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή των παραμέτρων πλέγματος **(α)** a_t και b_t , **(β)** c_m , **(γ)** των γωνιών α_t και β_t , όπως και **(δ)** της γωνίας γ_t του κρυστάλλου από τα πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτινών-Χ συγχρότρου.



Σχήμα 3.20. Παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή της απόστασης των δεσμών **(α)** Mn-O_1 , Mn-O_2 και **(β)** Mn-O_3 εντός του οκτάεδρου Mn^{3+}O_6 σε όλο το εύρος της περιοχής $4 \leq T \leq 298$ K. Αναπόφευκτα, και αυτοί μεταβάλλονται με τον ίδιο τρόπο, όπως οι αποστάσεις Mn-Mn . Οι δεσμοί Mn-O_1 και Mn-O_2 είναι κατά μήκος των κενών τροχιακών $d_{x^2-y^2}$, ενώ εκείνος του Mn-O_3 είναι κατά μήκος των τροχιακών dz^2 .

25 % από την αντίστοιχη επιμήκη $Mn-O_3^{\diamond}$, σύμφωνα με το Σχήμα 3.20(β). Παρατηρείται μια διαρκής αύξηση των αποστάσεων αυτών, αναλογικά ως προς τη διαστολή του κρυστάλλου με την αύξηση της θερμοκρασίας T .

Αντίθετα, η απόσταση των Mn_1-Mn_2 αυξάνεται με την ταυτόχρονη μείωση εκείνης των Mn_1-Mn_3 για $T \leq T_N$. Συνεπώς, το εν λόγω ισοσκελές τρίγωνο μειώνει τη συμμετρία του και μετατρέπεται σε σκαληνό. Κάτι αντίστοιχο ισχύει και για τις εγκάρσιες αποστάσεις $Mn-O_1$ και $Mn-O_2$, οι οποίες καθίστανται άνισες μόλις η θερμοκρασία T μειωθεί για $T \leq T_N$ –Σχήμα 3.20(α). Ο αντισιδηρομαγνητικός προσανατολισμός των σπιν προκαλεί μετασχηματισμό φάσης, καθώς μειώνεται η συμμετρία του μονοκλινούς συστήματος μεταπίπτοντας στο τρικλινές [27], προκειμένου να ανακουφιστούν και εκτονωθούν οι ενδογενείς τάσεις που αναπτύσσονται στον κρύσταλλο, λόγω του φαινομένου της ‘γεωμετρικής όχλησης’. Η μονοτονική μεταβολή του άξονα c παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.19(β), ο οποίος αυξάνεται διαρκώς με την παράλληλη αύξηση τη θερμοκρασίας. Στο Σχήμα 3.19(γ) παρουσιάζεται η αλλαγή των γωνιών a_t και b_t , οι οποίες εξελίσσονται αντιστρόφως η μια από την άλλη, κατά αναλογία ως προς τις αποστάσεις των Mn_1-Mn_2 και Mn_1-Mn_3 –Σχήμα 3.19(β). Τέλος, η γωνιά γ_t μειώνεται συνεχώς σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή $5 \leq T \leq 923$ K, σύμφωνα με το Σχήμα 3.19(δ). Τα πειραματικά αυτά αποτελέσματα της περίθλασης ακτινών-Χ από σύγχροτρο συνάδουν με τα αντίστοιχα της σκέδασης νετρονίων, όπως αυτά παρουσιάστηκαν και στο Σχήμα 3.6(β) και το ‘Παράρτημα Β’ [1].

3.3.3.4 α - $NaMnO_2$: Μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’

Μέσω της ανάλυσης με τη μέθοδο *Rietveld* –όπως είχε αναφερθεί και στην Παράγραφο 2.3.4– και θέτοντας τις κατάλληλες παραμέτρους εκλέπτυνσης, παρέχεται η δυνατότητα υπολογισμού των συντελεστών μικροτάσεων βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’, S_{HKL} . Τούτες αναπτύσσονται στο εσωτερικό του κρυστάλλου κατά μήκος συγκεκριμένων διευθύνσεων hkl [28]. Για το σκοπό αυτό, έχουν μελετηθεί διάφορα υποψήφια μοντέλα, στη θερμοκρασιακή περιοχή για $T < T_N$ και $T > T_N$. Τα μοντέλα τούτα περιγράφονται λεπτομερώς στον Πίνακα 7.1 –‘Κεφάλαιο 7’–, καθώς η ολοκληρωμένη μελέτη τους βρίσκεται σε εξέλιξη. Δηλαδή με βάση αυτά, έχουν πραγματοποιηθεί οι αναλύσεις με τη μέθοδο *Rietveld*, κατά τις οποίες εκλεπτύνονται συγκεκριμένες μόνο παράμετροι. Το μοντέλο εκείνο με τις βέλτιστες τιμές των παραγόντων αξιοπιστίας, σύμφωνα με τις εξισώσεις: (2.39) - (2.44)*, θα είναι αυτό που περιγράφει πληρέστερα το κρυσταλλικό πλέγμα του α - $NaMnO_2$ και την εξέλιξη του μετασχηματισμού φάσης του σε κάθε επιμέρους θερμοκρασιακή περιοχή.

Έχει βρεθεί πως οι παράγοντες τούτοι βελτιστοποιούνται για $T < T_N$, όταν συνυπήρχαν:

- η τρικλινής φάση, $P\bar{1}$, με τους αντίστοιχους συντελεστές ‘Stephens’
- η μονοκλινής φάση, $C2/m$, με τους αντίστοιχους συντελεστές ‘Stephens’ [5].

Συγκεκριμένα, για $T < T_N$, οι συντελεστές μικροτάσεων εκλεπτύνονται κανονικά στο τρικλινές σύστημα με τις λοιπές παραμέτρους του ίδιου συστήματος, συνυπάρχοντας όμως και με τους συντελεστές μικροτάσεων στο μονοκλινές σύστημα, οι οποίοι επίσης εκλεπτύνονται με τις λοιπές παραμέτρους του ίδιου συστήματος. Με άλλα λόγια, φαίνεται πως με τη μείωση της θερμοκρασίας και όσο προσεγγίζεται η

* Οι δεσμοί $Mn-O_1$, $Mn-O_2$ και $Mn-O_3$ είναι ίδιοι με τους αντιδιαμετρικούς τους –δεδομένου πως το κατιόν Mn^{3+} καταλαμβάνει την κεντρική θέση στο οκτάεδρο $Mn^{3+}O_6$.

* ‘Κεφάλαιο 2’ (Παράγραφος 2.3.3 ‘Παράγοντες αξιοπιστίας’)

T_N , κατά το μετασχηματισμό φάσης, μειώνεται δραστικά η παρουσία της μονοκλινής φάσης, με την παράλληλη εμφάνιση περιορισμένων περιοχών ('domains') και της τρικλινούς φάσης του $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Αντιθέτως, για $T < T_N$ και με την περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας, οι περιοχές της τρικλινούς φάσης αυξάνονται διαρκώς εις βάρος των αντίστοιχων περιοχών της μονοκλινούς φάσης. Ενδεικτικά, αναφέρεται πως οι παράγοντες αξιοπιστίας από την ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* στους $T=5$ K, είναι: $\chi^2=14.5$, $R_f=3.99$ %, $R_{\text{Bragg}}=6.97$ %, με σχετικό κλάσμα όγκου $\text{Vol}_{\text{fract}}=93$ % για την τρικλινή φάση, ενώ $\chi^2=15.8$, $R_f=11.0$ %, $R_{\text{Bragg}}=5.79$ %, με σχετικό κλάσμα όγκου $\text{Vol}_{\text{fract}}=7$ % για τη μονοκλινή. Στη δε περίπτωση που η εκλέπτυνση πραγματοποιήθηκε μόνο με την τρικλινή φάση και τους αντίστοιχους συντελεστές μικροτάσεων της, οι παράγοντες αξιοπιστίας διαμορφώνονται ως εξής: $R_f=12.10$ %, $R_{\text{Bragg}}=17.00$ % και $\text{Vol}_{\text{fract}}=100$ %.

Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 3.21 παρουσιάζεται η εξέλιξη των μικροτάσεων αυτών στο πλέγμα του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή $45 \leq T \leq 300$ K. Οι συντελεστές των μικροτάσεων που αντιστοιχούν στο μονοκλινές σύστημα –Πίνακας 2.2– παρουσιάζονται ομαδοποιημένοι, ως ακολούθως:

(α) S_{220} , S_{202} και S_{022}

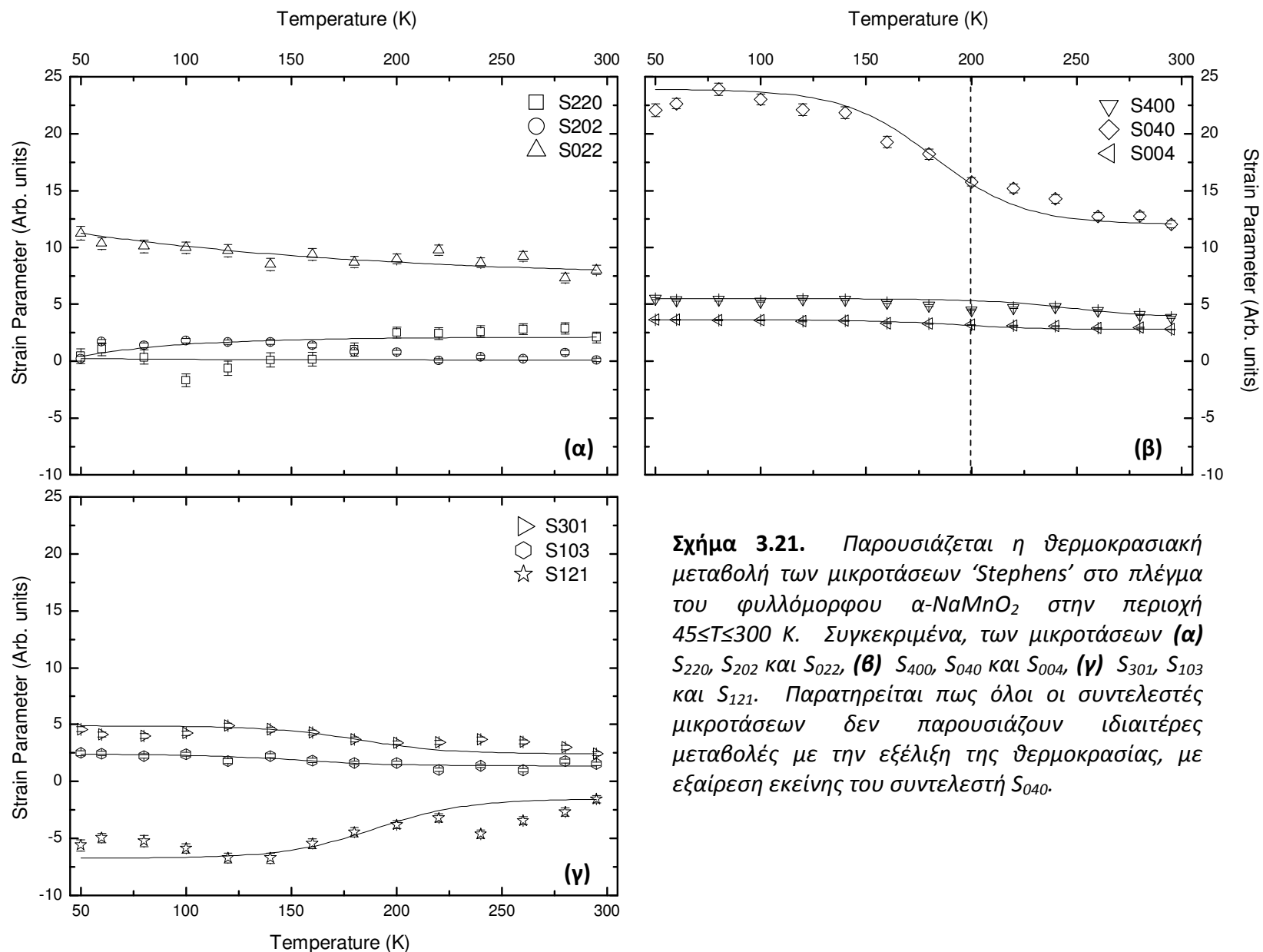
(β) S_{400} , S_{040} και S_{004}

(γ) S_{301} , S_{103} και S_{121} .

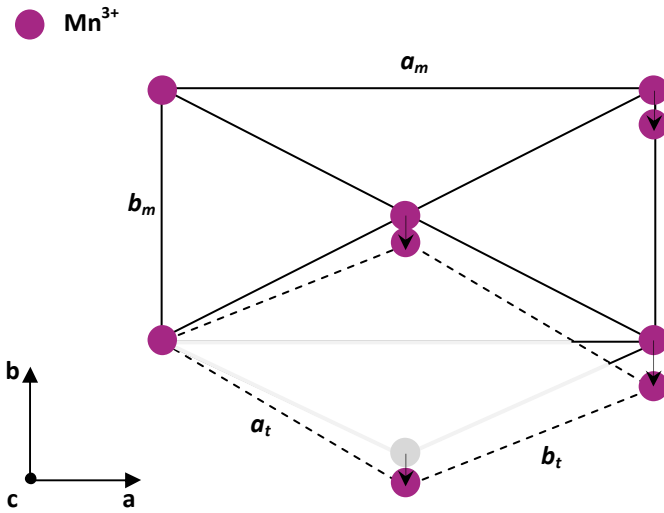
Παρατηρείται πως όλοι οι συντελεστές μικροτάσεων δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες μεταβολές με την εξέλιξη της θερμοκρασίας. Εξάιρεση αποτελεί μόνον ο S_{040} , ο οποίος αυξάνεται σταδιακά με τη μείωση της θερμοκρασίας, ήδη από τη θερμοκρασία $T \approx 200$ K, υποδηλώνοντας την ανάπτυξη έντονων ενδογενών τάσεων κατά μήκος του άξονα b –Σχήμα 3.1. Συνεπώς, κατά μήκος του συγκεκριμένου άξονα εκδηλώνονται οι εντονότερες δομικές αλλαγές και μαγνητικές αλληλεπιδράσεις στο πλέγμα του $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Το συμπέρασμα τούτο συνάδει με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα της ποιοτικής ανάλυσης που παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 3.16, αλλά επιβεβαιώνεται και με τα αποτελέσματα των πειραμάτων της μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων, που παρουσιάζονται παρακάτω (Παράγραφος 3.3.4). Τέλος, στο 'Παράρτημα Β' παρουσιάζονται οι συντελεστές μικροτάσεων του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή $5 \leq T \leq 300$ K –Σχήμα Π.Β.35–, όπως και τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τα πειραματικά δεδομένα της ελαστικής σκέδασης νετρονίων BT1/NIST –Σχήμα Π.Β.10.

3.3.3.5 $\alpha\text{-NaMnO}_2$: Μετασχηματισμός φάσης

Στο Σχήμα 3.22 παρουσιάζεται ο μετασχηματισμός φάσης του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ από το μονοκλινές $C2/m$, με παραμέτρους πλέγματος a_m και b_m , στο τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα, με a_t και b_t . Ο μετασχηματισμός τούτος συνοδεύεται από τη μετατόπιση των ατόμων του Mn^{3+} , εντός του επίπεδου. Παρουσιάζεται δηλαδή με απλοποιημένο τρόπο η μεταβολή της κάτοψης του πλέγματος του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ –Σχήμα 3.1(β). Στο δε Σχήμα 3.23 παρουσιάζεται αναλυτικά (α) η πλάγια όψη και (β) η κάτοψη της μοναδιαίας κυψελίδας, (γ) η πλάγια όψη και (δ) η κάτοψη της μαγνητικής κυψελίδας του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ το οποίο κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$ για $T > T_N$, και πώς αυτό μετασχηματίζεται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ για $T < T_N$. Διακρίνεται επίσης η χωροδιάταξη των σπιν στα δυο κρυσταλλικά συστήματα.



Σχήμα 3.21. Παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή των μικροτάσεων ‘Stephens’ στο πλέγμα του φυλλόμορφου α - NaMnO_2 στην περιοχή $45 \leq T \leq 300$ K. Συγκεκριμένα, των μικροτάσεων **(α)** S_{220} , S_{202} και S_{022} , **(β)** S_{400} , S_{040} και S_{004} , **(γ)** S_{301} , S_{103} και S_{121} . Παρατηρείται πως όλοι οι συντελεστές μικροτάσεων δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες μεταβολές με την εξέλιξη της θερμοκρασίας, με εξαίρεση εκείνης του συντελεστή S_{040} .



Σχήμα 3.22. Σχηματική αναπαράσταση της μετατόπισης των κατιόντων Mn^{3+} εντός του επιπέδου ab , κατά το μετασχηματισμό του φυλλόμορφου α - NaMnO_2 από το μονοκλινές $C2/m$ –με παραμέτρους πλέγματος a_m και b_m – στο τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα –με παραμέτρους a_t και b_t .

3.3.4 Μικροσκοπικές μαγνητικές διεγέρσεις

3.3.4.1 α-NaMnO₂

Το ισοδομικό ως προς το α-NaMnO₂ ($S=2$), α-NaNiO₂ ($S=1/2$), έχει παρόμοια τοπολογία πλέγματος, αλλά με έντονες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις J μεταξύ των κατιόντων Ni^{3+} , που αναπτύσσονται στο διδιάστατο επίπεδο ab [7, 8, 29, 30, 31]. Μέχρι πρότινος υπήρχε η πεποίθηση πως στην περίπτωση του φυλλόμορφου α-NaMnO₂, οι ανισοτροπικές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων Mn^{3+} , εντός του ίδιου διδιάστατου επιπέδου ab , υπερσχύουν μακράν των αλληλεπιδράσεων κατά τον άξονα c – Σχήμα 3.1 και Σχήμα 3.5–, δηλαδή μεταξύ αυτών και των άλλων κατιόντων Mn^{3+} από τα γειτονικά επίπεδα. Αυτό αποδεικνύονταν από τα πειραματικά δεδομένα, τόσο των μετρήσεων Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (‘Electron Spin Resonance’, ESR) [6], όσο και της μαγνητικής επιδεκτικότητας, σύμφωνα με το Σχήμα 3.13 [1]. Μάλιστα, είχε υπολογιστεί πως οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις J_1 και J_2 είχαν τέτοιες τιμές, ώστε $\frac{J_2}{J_1} \approx 0.44$ [6].

Ωστόσο, πρόσφατο πείραμα μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων σε δείγμα α-NaMnO₂ κατέδειξε πως οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις των δυο πλησιέστερων γειτονικών κατιόντων Mn^{3+} κατά τον άξονα b είναι αυτές που υπερσχύουν των αλληλεπιδράσεων με τα επόμενα πλησιέστερα γειτονικά κατιόντα Mn^{3+} , που βρίσκονται στον άξονα a [25]. Ως εκ τούτου, στην περίπτωση του α-NaMnO₂ οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις δεν αναπτύσσονται στο διδιάστατο επίπεδο ab , αλλά με προτίμηση κατά τον άξονα b . Συνεπώς, οι αλληλεπιδράσεις αυτές θεωρούνται ότι έχουν, κατά κύριο λόγο, ένα μονοδιάστατο* και όχι διδιάστατο* χαρακτήρα.

DCS: Φασματομέτρο μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων υψηλής ανάλυσης

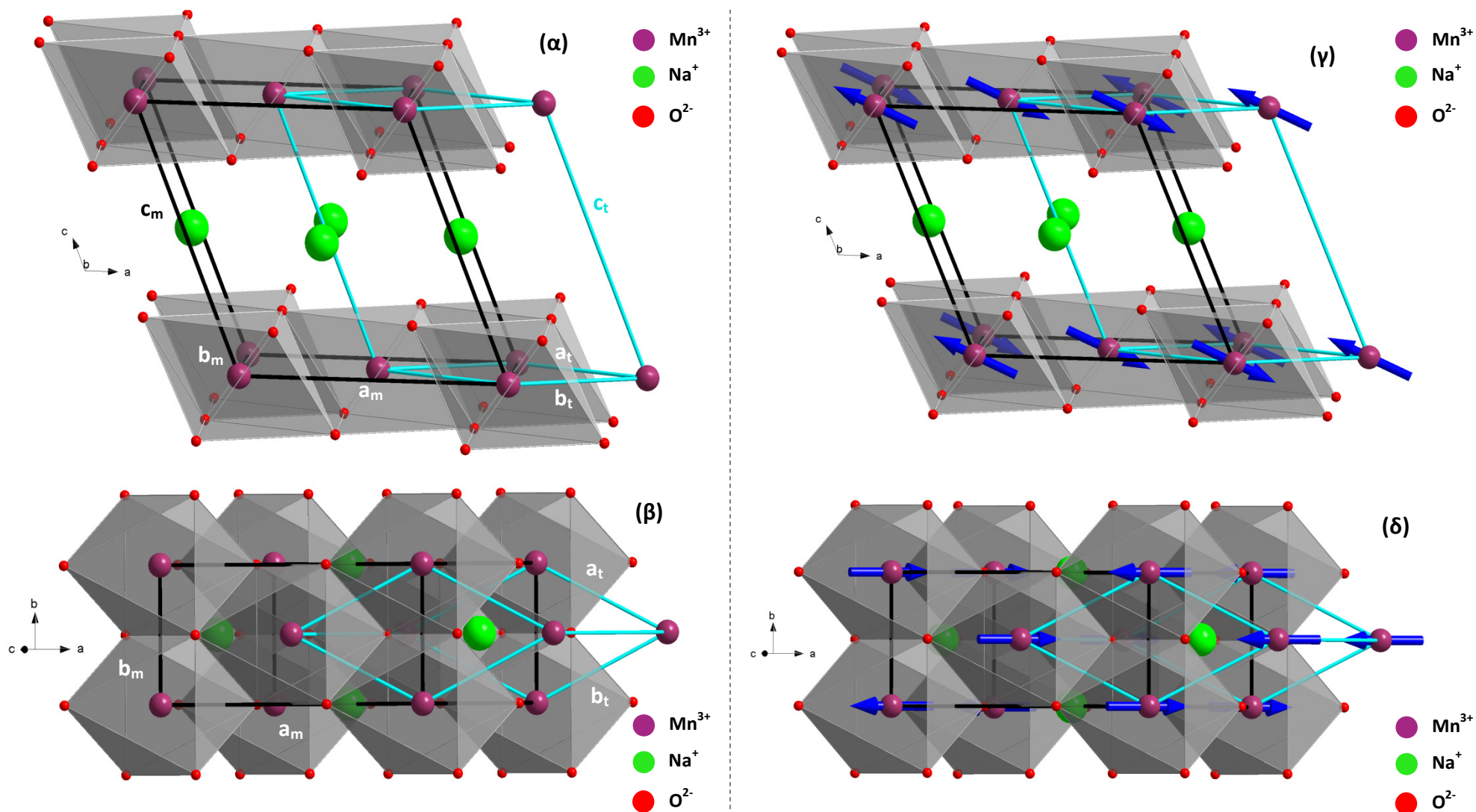
Χρησιμοποιήθηκε το φασματομέτρο νετρονίων DCS για την αρχική μελέτη των μαγνητικών διεγέρσεων χαμηλής ενέργειας* του ντελαφοσίτη α-NaMnO₂. Πρόκειται για μια διάταξη μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων υψηλής ανάλυσης, με χαμηλή ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων, E_i , οδηγώντας τελικά σε ένα μικρότερο ‘παράθυρο’ μετρήσεων ‘ $E - Q$ ’. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 3.24 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα από αυτό: η σκεδαζόμενη ένταση στο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων συναρτήσει της μεταφερόμενης στο δείγμα ενέργειας, E , για μεταφερόμενη ορμή, Q , με τιμές $1.1 < |Q| < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ σε θερμοκρασίες (α) $T=5$ και (β) 100 K . Επιλέγεται η συγκεκριμένη περιορισμένη ζώνη τιμών Q , προκειμένου να αναδειχτεί περαιτέρω το φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων χαμηλής ενέργειας.

Σημαντικότατο είναι ότι παρατηρείται ένα ενεργειακό χάσμα, ή αλλιώς ‘χάσμα-σπιν’, $\Delta \approx 7 \text{ meV}$ για τη χαμηλή θερμοκρασία $T=5 \text{ K}$. Για τη θερμοκρασία τούτη, η φασματική κατανομή αρχικά διατηρεί χαμηλό βάρος μέχρι $E=5.5 \text{ meV}$, όπου αμέσως μετά αυξάνεται απότομα για να λάβει τη μέγιστη τιμή της περί τα $E=6.8 \text{ meV}$. Ακολουθώς, μειώνεται απότομα στην υψηλότερη περιοχή ενεργειών. Χαρακτηριστικά, η ευδιάκριτη αυτή κορυφή, όπως και η περιοχή του χάσματος στο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων εξαφανίζονται για τη θερμοκρασία $T=100 \text{ K}$. Οι εξαιρετικά μεγάλες τιμές

* 1 Dimension (1D)

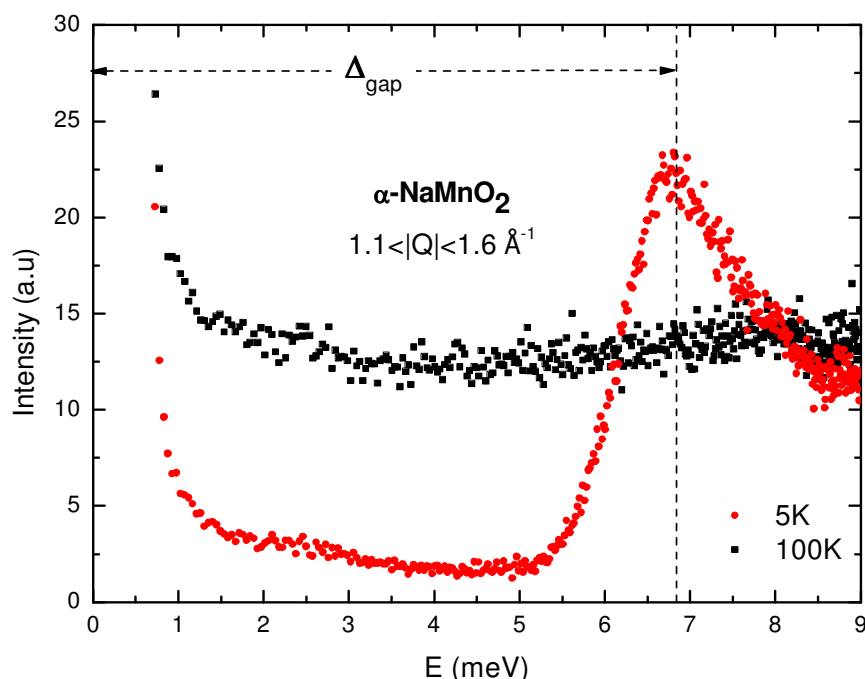
^ 2 Dimension (2D)

* ‘low line excitations’



Σχήμα 3.23. Η πλάγια όψη και η κάτοψη της μοναδιαίας κυψελίδας (α , β) της κρυσταλλικής και (γ , δ) της μαγνητικής δομής του α - NaMnO_2 , το οποίο κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$ για $T > T_N$, και μετασχηματίζεται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ για $T < T_N$. Η τελευταία υποδηλώνεται με τους 'ανοιχτού χρώματος' κρυσταλλικούς άξονες.

έντασης, που παρατηρούνται για τιμές ενέργειας $E < 1.5$ meV και στις δυο θερμοκρασίες, αποδίδονται στην ελαστική σκέδαση νετρονίων. Στο ‘Παράρτημα Β’ παρουσιάζονται πιο αναλυτικά τα αποτελέσματα τούτα, τα αντίστοιχα για τη θερμοκρασία $T=45$ K, όπως και όλα μαζί συγκριτικά (Παράγραφος Π.Β.4, Σχήμα Π.Β.36 - Σχήμα Π.Β.37).



Σχήμα 3.24. Το φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων για τιμές μεταφερόμενης ορμής $1.1 < |Q| < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$. Οι δύο καμπύλες αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες 5 K και 100 K, αντίστοιχα. Παρατηρείται ένα ενεργειακό χάσμα, ή αλλιώς ‘χάσμα-σπιν’, για τη χαμηλή θερμοκρασία $T=5$ K –και γενικότερα για $T < 45$ K.

MARI: Φασματόμετρο μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων ενδιάμεσης ανάλυσης

Χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο νετρονίων MARI για τη μελέτη των μαγνητικών διεγέρσεων υψηλότερης ενέργειας του φυλλόμορφου οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Πρόκειται για μια διάταξη μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων ενδιάμεσης ανάλυσης, με μεγάλη ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων, E_i , οδηγώντας τελικά σε ένα ευρύτερο ‘παράθυρο’ μετρήσεων ‘ $E - Q$ ’. Στο σημείο τούτο, αξίζει να υπογραμμιστεί πως συνδυάστηκαν και τα δύο προαναφερθέντα φασματόμετρα, διότι στο μεν πρώτο η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων είναι μικρότερη, ενώ στο δεύτερο –MARI– υψηλότερη. Κατά αυτόν τον τρόπο, τελικά καλύπτεται ένα ευρύτερο ενεργειακό φάσμα μαγνητικών διεγέρσεων του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, με διάφορα μήκη κύματος –‘Κεφαλαίο 2’, εξισώσεις (2.85)-(2.86).

Τα πειραματικά αποτελέσματα από το φασματόμετρο MARI μπορούν να παρουσιαστούν τριδιάστατα: η ένταση των σκεδαζόμενων νετρονίων, I , συναρτήσει της μεταφερόμενης ενέργειας, E , και της ορμής, Q , στο σύστημα. Έτσι, στο Σχήμα 3.25 παρουσιάζονται τα φάσματα της μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, σε θερμοκρασία $T=20$ K, με ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=30$ meV και συχνότητα $f=250$ Hz*. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 3.25(α) και το Σχήμα 3.25(β) παρουσιάζεται τριδιάστατα το πλήρες φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων και η μεγεθυμένη περιοχή του για $0 \leq Q \leq 3 \text{ \AA}^{-1}$, προς ανάδειξη του ενεργειακού χάσματος, αντιστοίχως. Σε $E_f=0$ meV διακρίνεται η ελαστική σκέδαση με τις αντίστοιχες ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του

* Δεδομένης της εξίσωσης (2.86) που συσχετίζει την ενέργεια, E , με το μήκος κύματος, λ , της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων και της σχέσης: $1 \text{ meV} = 8.066 \text{ cm}^{-1}$, τελικά είναι: $\lambda = 1.6513 \text{ \AA}$.

φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, με έντονο κόκκινο χρώμα. Αντιθέτως, για υψηλότερες τιμές της ενέργειας, E , όπου λαμβάνει χώρα η μη ελαστική σκέδαση –δηλαδή με: $E_i \neq E_f$ και $k_i \neq k_f$ –, η κατανομή διακρίνεται από περισσότερο διάχυτα* χαρακτηριστικά στο χώρο των ορμών, Q . Άλλωστε όπως έχει ήδη αναφερθεί – ‘Κεφάλαιο 2’ (Παράγραφος 2.6.5.γ)–, το φασματόμετρο της μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων† καταγράφει τη συνολική ένταση της σκεδαζόμενης δέσμης νετρονίων από το δείγμα, προερχόμενη από την ελαστική και τη μη ελαστική σκέδαση. Επίσης, η χαρακτηριστική παραβολική μορφή που έχουν τα φάσματα –γνωστή και ως ‘μίτρα του επισκόπου’‡– αποδίδεται στην εξίσωση (2.76) του ‘Κεφαλαίου 2’, που υπολογίζει την τιμή της μεταφερόμενης ορμής στο δείγμα, Q , και περιέχει τον παράγοντα: $(2k_i k_f \cos \theta_s)$ [32].

Στο διδιάστατο Σχήμα 3.25(γ) παρουσιάζεται ενδεικτικά η τομή του φάσματος από το Σχήμα 3.25(β) για ενέργειες εύρους $-0.3 \leq E \leq 0.3$ meV, δηλαδή πρόκειται αποκλειστικά και μόνο για τις ανακλάσεις Bragg εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης νετρονίων. Ως εκ τούτου, οι ανακλάσεις αυτές προέρχονται από την κρυσταλλική και τη μαγνητική δομή του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, αλλά και ενδεχομένως από το δειγματοφόρο Al. Η πρώτη γραμμή των κάθετων πράσινων γραμμών (M) αντιστοιχεί στις μαγνητικές ανακλάσεις Bragg του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, ενώ η δεύτερη (Al) στις πιθανές κρυσταλλικές ανακλάσεις Bragg του δειγματοφόρου Al. Επειδή οι ανακλάσεις Bragg του Al συμπίπτουν με τις κρυσταλλικές και μαγνητικές ανακλάσεις του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ δεν μπορεί να αποσαφηνιστεί πως ορισμένες από τις ανακλάσεις από το Σχήμα 3.26(α) αποδίδονται μόνο στο δειγματοφόρο.

Στο Σχήμα 3.26 παρουσιάζεται η κάτοψη από το Σχήμα 3.25(α), δηλαδή οι ισοΰψεις καμπύλες* της ενέργειας, E , των μαγνητικών διεγέρσεων συναρτήσει της ορμής, Q , και της έντασης, I , των σκεδαζόμενων νετρονίων στον άξονα z . Έχει γίνει μεγέθυνση προκειμένου να αναδειχθεί το ενεργειακό χάσμα που υποδεικνύεται για $T \leq T_N$, με τις λευκές οριζόντιες, διακεκομμένες γραμμές. Συγκεκριμένα, τούτο διακρίνεται ευκρινώς στις θερμοκρασίες **(α)** $T=5$ K και **(β)** $T=20$ K, έχει αρχίσει να ‘σβήνει’ στη θερμοκρασία **(γ)** $T=35$ K, ενώ εξαφανίζεται πλήρως για **(δ)** $T=50$ K. Στο Σχήμα 3.25 και το Σχήμα 3.26 οι κάθετες τοξοειδείς, λευκές διακεκομμένες γραμμές του φάσματος οφείλονται σε τεχνικούς λόγους και συγκεκριμένα στη διάταξη των ανιχνευτών του οργάνου. Οι ανιχνευτές, οι οποίοι περιγράφονται με σχετικά Σχήματα στο ‘Παράρτημα Α’ (Παράγραφος Π.Α.9, Σχήμα Π.Α.22 - Σχήμα Π.Α.23), είναι μεμονωμένοι και σε σειρά διαταγμένοι, με αποτέλεσμα στο διάκενο μεταξύ αυτών, να αποδίδονται τα περιοδικά ‘κενά’ των μετρήσεων.

Οι περιοχές με τις ‘διακλαδώσεις’§, οι οποίες παρατηρούνται για $6 < E < 15$ meV και $0.9 < |Q| < 1.9 \text{ \AA}^{-1}$, διακρίνονται με τα κόκκινα βέλη στο Σχήμα 3.26(α) και αντιστοιχούν στη μεταβολή των κυμάτων σπιν** βάση της εξίσωσης διασποράς†† $\in (\vec{Q})$, που περιγράφεται παρακάτω στην Παράγραφο: ‘Single – Mode Approximation’. Για χαμηλές τιμές Q , η πολυκρυσταλλική σκόνη του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ συμπεριφέρεται σαν μονοκρύσταλλος –κατά μια έννοια–, δεδομένου πως για αυτές τις τιμές Q μελετάται η χαμηλότερη ‘ζώνη Brillouin’. Έτσι δικαιολογείται η εμφάνιση των ‘διακλαδώσεων’ στη συγκεκριμένη περιορισμένη περιοχή, οι οποίες όμως εξαφανίζονται πλήρως σε υψηλότερες τιμές Q . Οι εν λόγω ‘διακλαδώσεις’ είναι

* ή αλλιώς πλατειά, ‘diffuse’

† δηλαδή αυτό ισχύει για το προαναφερθέν φασματόμετρο DSC, αλλά και το MARI

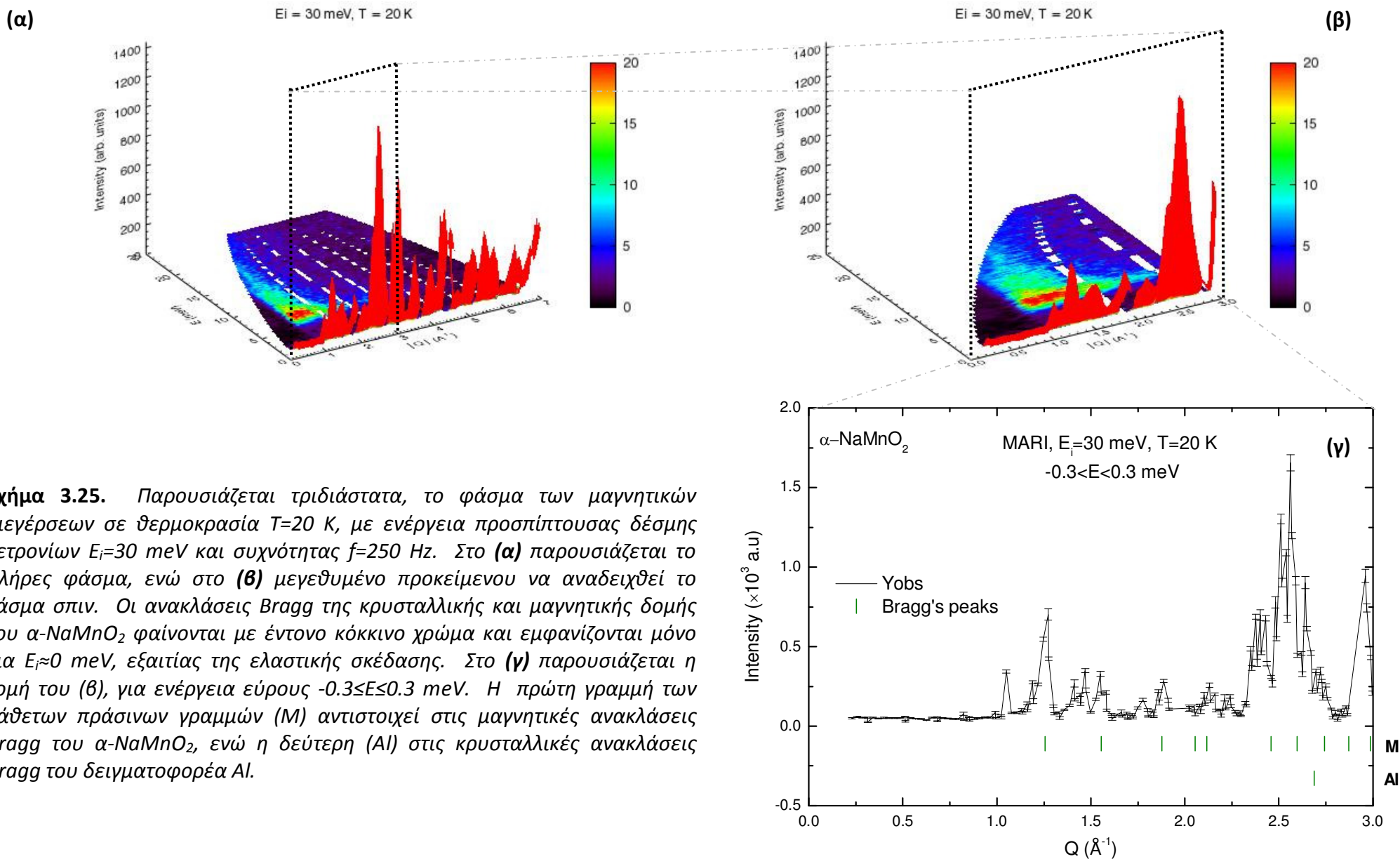
‡ ‘bishop’s mitre’

* ‘contour map’

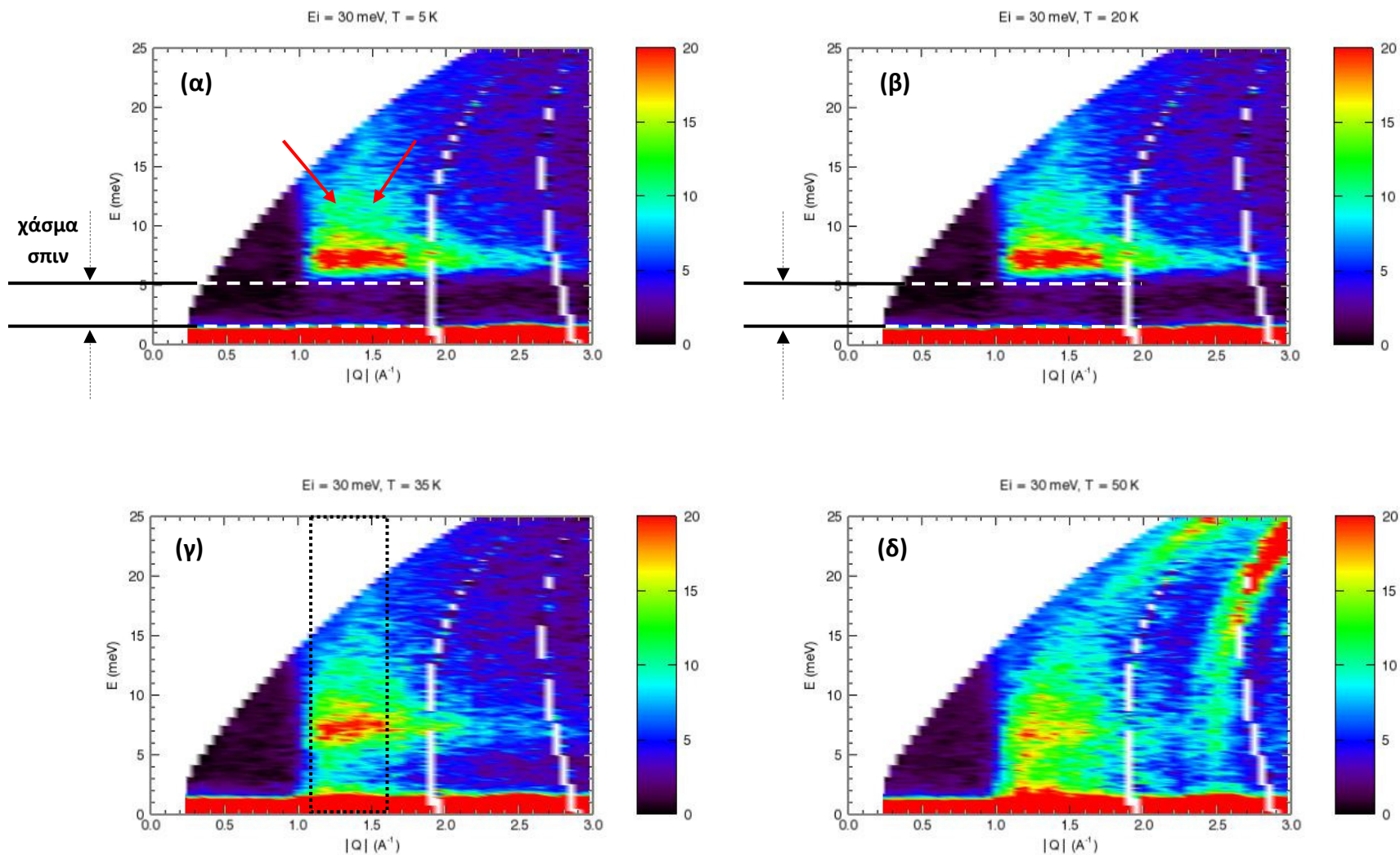
§ ‘branching’

** ‘spin wave’

†† ‘dispersion’



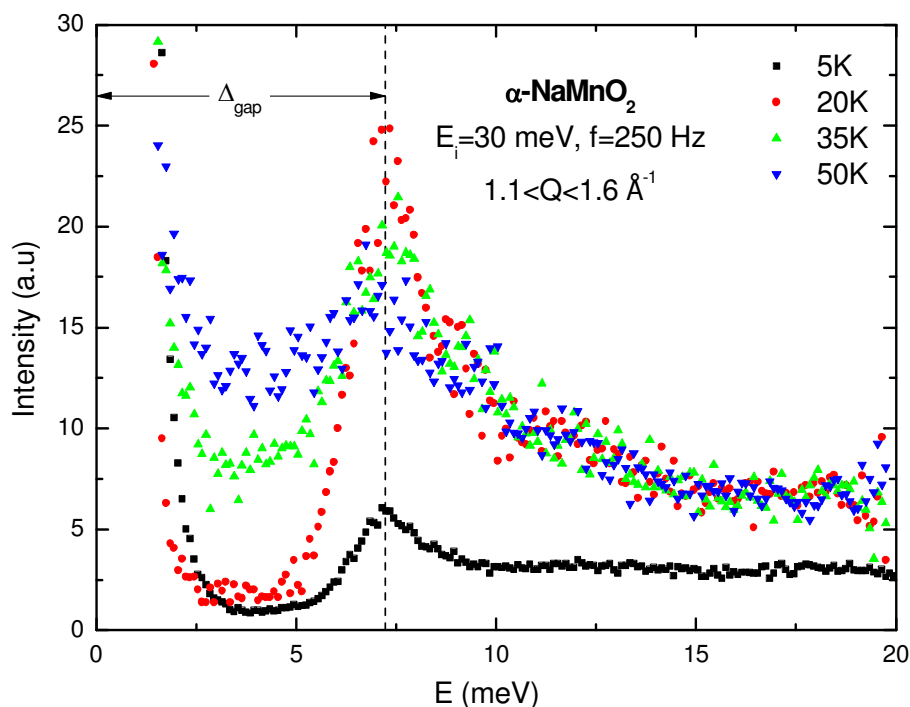
Σχήμα 3.25. Παρουσιάζεται τριδιάστατα, το φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων σε θερμοκρασία $T=20$ K, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=30$ meV και συχνότητας $f=250$ Hz. Στο **(α)** παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα, ενώ στο **(β)** μεγεθυμένο προκειμένου να αναδειχθεί το χάσμα σπιν. Οι ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ φαίνονται με έντονο κόκκινο χρώμα και εμφανίζονται μόνο για $E_f \approx 0$ meV, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης. Στο **(γ)** παρουσιάζεται η τομή του (β), για ενέργεια εύρους $-0.3 \leq E \leq 0.3$ meV. Η πρώτη γραμμή των κάθετων πράσινων γραμμών (M) αντιστοιχεί στις μαγνητικές ανακλάσεις Bragg του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, ενώ η δεύτερη (AI) στις κρυσταλλικές ανακλάσεις Bragg του δειγματοφορέα AI.



Σχήμα 3.26. Παρουσιάζονται οι ισοϋψείς καμπύλες των διαγραμμάτων της ενέργειας, E (meV), συναρτήσει της ορμής, $|Q|$ (\AA^{-1}), του φυλλόμορφου οξειδίου α - NaMnO_2 στο φασματόμετρο MARI για τιμές $E_i=30$ meV και συχνότητας $f=250$ Hz, για θερμοκρασίες: **(α)** $T=5$ K, **(β)** $T=20$ K, **(β)** $T=35$ K και **(δ)** $T=50$ K. Παρατηρείται το χάσμα σπιν για $T < 45$ K.

ευαίσθητες στην ταχύτητα των κυμάτων σπιν και συνεπώς στις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις J [25].

Στο Σχήμα 3.27 παρουσιάζεται μεγεθυμένο το ‘παράθυρο’, που διακρίνεται με διακεκομμένες γραμμές στο Σχήμα 3.26(γ), δηλαδή το μονοδιάστατο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων, στην περιορισμένη όμως περιοχή της έντασης $0 < I < 30$ a.u, συναρτήσει της ενέργειάς τους. Επίσης, το συγκεκριμένο Σχήμα αναφέρεται μόνο στην περιοχή της μεταφερόμενης ορμής $1.1 < |Q| < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$, προκειμένου να αναδειχτεί το χάσμα σπιν, Δ_{gap} , για τις θερμοκρασίες $T=5, 20, 35$ και 50 K . Όπως μπορεί να μετρηθεί κατευθείαν από αυτό, το εν λόγω χάσμα έχει τιμή $\Delta_{\text{gap}}=7.23 \text{ meV}$ και αναδεικνύεται καλύτερα στη χαμηλότερη θερμοκρασία, δηλαδή για $T=5 \text{ K}$. Αντιθέτως, στις υψηλότερες θερμοκρασίες, $5 < T < 45 \text{ K}$, το χάσμα φαίνεται να ‘γемίξει’ βαθμιαία με ενεργειακές καταστάσεις.



Σχήμα 3.27. Το μονοδιάστατο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ συναρτήσει της ενέργειάς τους. Παρουσιάζεται μεγεθυμένο στην περιορισμένη περιοχή έντασης $0 < I < 30$ a.u και μεταφερόμενης ορμής $1.1 < |Q| < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$, προς ανάδειξη του χάσματος σπιν.

Το χάσμα είναι η διαφορά των ενεργειών μεταξύ της θεμελιώδους και της πρώτης διεγερμένης κατάστασης και γενικά, εμφανίζεται στο φάσμα διεγέρσεων των σπιν ενός συστήματος, αν κάποιο είδος ανισοτροπίας εμφανίζεται σε αυτό [33]. Στην προκειμένη περίπτωση, το χάσμα σπιν αποδίδεται στο φαινόμενο της ‘μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας’, δηλαδή στην ύπαρξη σημαντικής ανισοτροπίας απομονωμένου ιόντος Mn^{3+} , που παρατηρείται στον κρύσταλλο του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ –Σχήμα 3.5– [25]. Η πολύ πολύ αυξημένη ένταση των σκεδαζόμενων νετρονίων, για τιμές $E < 3 \text{ meV}$, αποδίδεται στην ελαστική σκέδαση λόγω της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Επίσης, η αυξημένη ένταση των σκεδαζόμενων νετρονίων, που αρχίζει να διακρίνεται για $E > 19 \text{ meV}$, αποδίδεται στην ύπαρξη φωνονίων στη δομή του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Γενικά, τα φωνόνια εμφανίζονται σε περιοχές του φάσματος με υψηλές τιμές Q και ενέργειας E , ενώ τα κύματα σπιν αντιθέτως στο αριστερό τμήμα του φάσματος των μαγνητικών διεγέρσεων ‘ $E-Q$ ’ –δηλαδή για χαμηλές τιμές Q και ενέργειας E .

Τέλος, τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται πιο αναλυτικά στο ‘Παράρτημα Β’ (Παράγραφος Π.Β.4), συγκρίνονται και άλλα παρόμοια φάσματα (μονο-, δι- και τρι-διάστατα), που περιγράφουν τη θερμοκρασιακή μεταβολή των μαγνητικών διεγέρσεων στο σύστημα του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ από το φασματομέτρο $MARI$ και αναδεικνύουν το χάσμα σπιν του. Τα φάσματα αυτά αναφέρονται για:

* ‘single-ion anisotropy’

- ♦ $E_i=30$ meV με $f=250$ Hz στη θερμοκρασιακή περιοχή $5\leq T\leq 50$ K (Πίνακας Π.Β.9, Σχήμα Π.Β.38 - Σχήμα Π.Β.40)
- ♦ $E_i=85$ meV με $f=300$ Hz σε όλο το εύρος $5\leq T\leq 295$ K (Πίνακας Π.Β.10, Σχήμα Π.Β.41, Σχήμα Π.Β.43), όπως και
- ♦ $E_i=150$ meV με $f=450$ Hz στην περιοχή $5\leq T\leq 50$ K (Πίνακας Π.Β.11, Σχήμα Π.Β.42, Σχήμα Π.Β.44 - Σχήμα Π.Β.45).

Εκτός από τα προαναφερθέντα ποιοτικά πειραματικά δεδομένα της μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων, έχει επίσης επιχειρηθεί να βρεθεί το κατάλληλο μοντέλο*, που να περιγράφει τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες αναπτύσσονται στο σύστημα του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Τούτο έχει πραγματοποιηθεί με την παραδοχή πως αυτές αναπτύσσονται:

- 1) μονοαξονικά ή
- 2) στις δύο διαστάσεις.

Κατόπιν, τα αποτελέσματα των μοντελοποιήσεων συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα, προκειμένου να απαντηθεί το σχετικό ερώτημα και να αποσαφηνιστεί η διαστατικότητα των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων στο πλέγμα του $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Για αυτό το λόγο, χρησιμοποιηθήκαν δύο πρωτόκολλα μοντελοποίησης. Το πρωτόκολλο *'Single – Mode Approximation'* και *'Random Phase Approximation'*, η περιγραφή των οποίων ακολουθεί.

'Single – Mode Approximation'

Το πρωτόκολλο μοντελοποίησης *'Single – Mode Approximation'* (SMA) είναι ένα αρκετά χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό των φασμάτων διεγέρσεων σε διάφορα συστήματα [34, 35, 36]. Αρχικά, ο Feynman το είχε χρησιμοποιήσει επιτυχώς για τον υπολογισμό του φάσματος διεγέρσεων των φωνονίων στην περίπτωση του ^4He [37], ενώ οι Girvin, MacDonald και Platzman (GMP) το χρησιμοποίησαν προκειμένου να προσδιορίσουν το *'Fractional Quantum Hall Effect'* (FQHE) [38, 39]. Στην περίπτωση του φυλλόμορφου οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, το συγκεκριμένο πρωτόκολλο χρησιμοποιήθηκε –σε πρώτη φάση– προκειμένου να κατανοηθεί η δυναμική των σπιν του [40, 41, 42].

Συγκεκριμένα, με την παραδοχή μίας μόνο μαγνητικής διεγερσης[†], η συνάρτηση σκέδασης, $S(\vec{Q}, E)$, υπολογίζεται από την εξίσωση (3.3):

$$S(\vec{Q}, E) = S(\vec{Q}) \delta [E - \epsilon(\vec{Q})] \quad (3.3)$$

η οποία εναλλακτικά μπορεί να γραφεί και ως:

$$S(\vec{Q}, \hbar\omega) = S(\vec{Q}) \delta [\hbar\omega - \epsilon(\vec{Q})] \quad (3.4)$$

Σύμφωνα με τον κανόνα *'Hohenberg – Brinkmann Sum Rule'* [43], ισχύει η εξίσωση (3.5):

* ή αλλιώς *'μαθηματικό προσομείωμα'*
[†] *'one excitation mode'*

$$\hbar\langle\omega\rangle = \hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} \omega S(\vec{Q}, \omega) d\omega = -\frac{1}{3} \sum_{\vec{d}} J_{\vec{d}} \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\vec{d}} \rangle [1 - \cos(\vec{Q} \cdot \vec{d})] \quad (3.5)$$

όπου:

- $\hbar\langle\omega\rangle$: παράγοντας* που σχετίζεται με τη δυναμική συσχέτισης των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων
- \vec{d} : το διάνυσμα της απόστασης μεταξύ των πλησιέστερων γειτονικών σπιν[†], \vec{S}_0 και $\vec{S}_{\vec{d}}$
- $\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\vec{d}} \rangle$: η μεταξύ τους αλληλεπίδραση.

Συνδυασμός των εξισώσεων (3.4) και (3.5) οδηγεί τελικά στην (3.6):

$$\hbar\langle\omega\rangle = \hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} \omega S(\vec{Q}) \delta(\hbar\omega - \epsilon(\vec{Q})) = \epsilon(\vec{Q}) S(\vec{Q}) \quad (3.6)$$

Συνεπώς, η συνάρτηση σκέδασης, $S(\vec{Q})$, σχετίζεται με τις παραμέτρους $\hbar\langle\omega\rangle$ και $\epsilon(\vec{Q})$, σύμφωνα με την εξίσωση (3.7), που είναι δηλαδή μια άλλη έκφραση του κανόνα του ‘Hohenberg – Brinkmann Sum Rule’:

$$S(\vec{Q}) = \frac{\hbar\langle\omega\rangle}{\epsilon(\vec{Q})} = -\frac{1}{3} \frac{1}{\epsilon(\vec{Q})} \sum_{\vec{d}} J_{\vec{d}} \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\vec{d}} \rangle [1 - \cos(\vec{Q} \cdot \vec{d})] \quad (3.7)$$

- όπου ω : η μεταφερομένη στο σύστημα ενέργεια –όπως έχει επικρατήσει να συμβολίζεται στη βιβλιογραφία της σκέδασης νετρονίων.

Σύμφωνα με το θεώρημα του ‘Bloch’ [44, 45, 46] και την περιοδικότητα του κρυστάλλου –στον τριδιάστατο χώρο–, η παράμετρος $\epsilon(\vec{Q})$ (‘dispersion’) υπολογίζεται από την εξίσωση (3.8):

$$\epsilon^2(\vec{Q}) = J_0 + \sum_i J_i \sin^2(\vec{Q} \cdot \vec{d}_i) \quad (3.8)$$

- όπου J_0 και J_i : η σταθερά της μαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των πλησιέστερων γειτονικών σπιν και των επομένων πλησιέστερων γειτονικών, αντιστοίχως.

■ Στην περίπτωση **μονοδιάστατων** μαγνητικών αλληλεπιδράσεων, δηλαδή που αναπτύσσονται κατά τη διεύθυνση που ορίζεται από έναν κρυσταλλικό άξονα, η εξίσωση (3.8) λαμβάνει τη μορφή της (3.9):

$$\epsilon^2(\vec{Q}) = J_0 + J_1 \sin^2(2\pi k) \quad (3.9)$$

Συνδυάζοντας την εξίσωση της συνάρτησης σκέδασης $S(\vec{Q})$, (3.7), με την (3.9) προκύπτει τελικά η (3.10):

$$S(\vec{Q}) = -\frac{1}{3} \frac{1}{\epsilon(\vec{Q})} J \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\vec{d}} \rangle [1 - \cos(2\pi k)] \quad (3.10)$$

■ Στην περίπτωση **διδιάστατων** μαγνητικών αλληλεπιδράσεων, η εξίσωση (3.8) λαμβάνει τη μορφή της (3.11):

$$\epsilon^2(\vec{Q}) = J_0 + J_1 \sin^2(2\pi k) + J_2 \sin^2(2\pi h) + J_3 \sin^2[2\pi(h + k)] + J_4 \sin^2[2\pi(h - k)] + \dots \quad (3.11)$$

- όπου $\vec{Q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$.

* ‘dynamic correlation function’

† ‘bond vector’

Τότε η συνάρτηση σκέδασης, $S(\vec{Q})$, υπολογίζεται από την εξίσωση (3.12):

$$S(\vec{Q}) = -\frac{1}{3} \frac{1}{\epsilon(\vec{Q})} [J_1 \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\vec{d}_1} \rangle [1 - \cos(2\pi k)] + J_2 \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\vec{d}_2} \rangle [1 - \cos(2\pi h)] + J_3 \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\vec{d}_3} \rangle \{2 - \cos[2\pi(h - k)] - \cos[2\pi(h + k)]\} + \dots] \quad (3.12)$$

Επίσης, η εξίσωση διασποράς που περιγράφει ένα σύστημα μονοδιάστατων αλυσίδων σπιν είναι η ακόλουθη:

$$\epsilon^2(\vec{Q}) = 4S^2[D^2 + 2JD + J^2 \sin^2(\vec{Q} \cdot \vec{d})] \quad (3.13)$$

- όπου D : η μαγνητική ανισοτροπία*.

Η δε εξίσωση (3.14) συσχετίζει την τιμή του χάσματος σπιν, Δ , με την προαναφερθείσα μαγνητική ανισοτροπία και τη σταθερά των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων, J , που αναπτύσσονται σε ένα σύστημα:

$$\Delta^2 = 4S^2 (D^2 + 2JD) \quad (3.14)$$

Στην περίπτωση του φυλλόμορφου οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και με την παραδοχή [47]:

- ότι οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις αναπτύσσονται μόνο μονοδιάστατα, οι αλληλεπιδράσεις αυτές έχουν τις ακόλουθες τιμές:

$$J_0 = 35 \text{ meV}^2, J_1 = 475 \text{ meV}^2, J_1 \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\vec{d}_1} \rangle \neq 0 \quad (3.15)$$

- ασθενών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται στο διδιάστατο επίπεδο, αυτές αποκτούν τις ακόλουθες τιμές:

$$J_0 = 35 \text{ meV}^2, J_1 = 475 \text{ meV}^2 = J_3 = J_4, J_1 \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\vec{d}_1} \rangle \neq 0 \quad (3.16)$$

- ισχυρών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται στο διδιάστατο επίπεδο, οι αλληλεπιδράσεις αυτές αποκτούν τις ακόλουθες τιμές:

$$J_0 = 35 \text{ meV}^2, J_1 = 475 \text{ meV}^2 = J_3 = J_4, J_1 \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\vec{d}_1} \rangle \neq 0, J_1 \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\vec{d}_3} \rangle \neq 0 \quad (3.17)$$

Για τα πλησιέστερα γειτονικά σπιν, ισχύει $J_2 = 0$.

Στο Σχήμα 3.28(α) παρουσιάζεται η σκεδαζόμενη ένταση στο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων, I^* , με $I(E) = \frac{\int dQ Q^2 I(Q, E)}{\int dQ Q^2}$, συναρτήσει της ενέργειας, E , αυτών για Q με τιμές $1.0 < Q < 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ και ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i = 30 \text{ meV}$, σε θερμοκρασία $T = 5 \text{ K}$. Οι πειραματικές τιμές παρουσιάζονται με τα μεμονωμένα σημεία (Ο). Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις έχουν υπολογιστεί θεωρητικά με βάση το πρωτόκολλο μοντελοποίησης *SMA* με την υπόθεση πως είναι:

* 'single-ion anisotropy'

♦ ολοκληρωμένη κατά την ορμή, Q

- (i) μονοδιάστατες κατά μήκος του άξονα b –το μοντέλο παρουσιάζεται με συνεχή γραμμή–, όπου δηλαδή η απόσταση των κατιόντων Mn_2-Mn_3 είναι μικρότερη και μεταξύ αυτών αναπτύσσεται μεταξύ τους μεγαλύτερη αλληλεπίδραση J_1 –Σχήμα 3.18(β)–
- (ii) ασθενείς διδιάστατες και μάλιστα τέτοιες, ώστε $\frac{J_2}{J_1} \approx 0.1$ –το μοντέλο παρουσιάζεται με διακεκομμένη γραμμή.

Η οξεία κορυφή που παρατηρείται για $E \approx 7.5$ meV είναι χαρακτηριστική της διαστατικότητας των αλληλεπιδράσεων και υποδηλώνει μονοδιάστατο χαρακτήρα. Μάλιστα, στο αντίστοιχο φάσμα του οξειδίου $AgNiO_2$, το οποίο είναι ένα διδιάστατο σύστημα, δεν υπάρχει καμία τέτοια οξεία κορυφή [36]. Ωστόσο, τούτο έρχεται σε πλήρη αντιδιαστολή με τα έως τώρα γνωστά πειραματικά δεδομένα, τόσο της μαγνητικής επιδεκτικότητας –Σχήμα 3.13(α)–, όσο και των αποτελεσμάτων της δομικής ανάλυσης του φυλλόμορφου $\alpha-NaMnO_2$ [1, 6], που το ήθελαν να ανήκει στην κατηγορία των διδιάστατων συστημάτων. Μάλιστα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [20], η χαρακτηριστική πλατιά κορυφή της μαγνητικής επιδεκτικότητας στους $T=200$ K ήταν ενδεικτική για την εμφάνιση χαμηλοδιάστατων αλληλεπιδράσεων των σπιν. Ακόμη και η παραδοχή για συνύπαρξη διδιάστατων μαγνητικών αλληλεπιδράσεων σε πολύ μικρό βαθμό –κατά ~ 10 %– απάδει εμφανώς από τα πειραματικά δεδομένα –Σχήμα 3.28(α), διακεκομμένη γραμμή.

‘Random Phase Approximation’

Εκτός από την προσεγγιστική μέθοδο *SMA*, υπάρχει και η μέθοδος ‘*Random Phase Approximation*’ (RPA), που χρησιμοποιείται ευρέως τόσο στη φυσική στερεάς κατάστασης, όσο και την πυρηνική φυσική. Για αρκετές δεκαετίες γίνονταν προσπάθειες, προκειμένου το αποτέλεσμα των μικροσκοπικών, κβαντικών, μηχανικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των ηλεκτρονίων να συμπεριληφθεί στη θεωρία της ύλης. Αρχικά λοιπόν, η συγκεκριμένη μέθοδος είχε χρησιμοποιηθεί από τους D. Bohm και D. Pines [48, 49, 50], προκειμένου να μοντελοποιηθούν θεωρητικά οι ασθενείς μηχανικές αλληλεπιδράσεις Coulomb, που αναπτύσσονται μεταξύ των ηλεκτρονίων. Γενικότερα, η μέθοδος RPA χρησιμοποιείται προκειμένου να περιγραφεί το μοντέλο των δυναμικών γραμμικών αλληλεπιδράσεων, τα οποία αναπτύσσονται σε συστήματα ηλεκτρονίων.

Ο παράγοντας $|RPA\rangle$ για ένα μποζονικό* σύστημα μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει του παράγοντα ‘*non-correlated bosonic vacuum*’, $|MFT\rangle$, και των πρωτότυπων μποζονικών διεγέρσεων, a_i^\dagger και a_j^\dagger , σύμφωνα με την εξίσωση (3.17) [49, 51]:

$$|RPA\rangle = \mathcal{N} e^{Z_{ij} a_i^\dagger a_j^\dagger / 2} |MFT\rangle \quad (3.17)$$

όπου:

- Z : ένα συμμετρικό matrix με $|Z| \leq 1$
- $\mathcal{N} = \frac{\langle MFT || RPA \rangle}{\langle MFT || MFT \rangle}$

Η κανονικοποίηση μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την εξίσωση (3.18) [52, 53]:

* ‘bosonic’

$$\langle RPA|RPA \rangle = \mathcal{N}^2 \langle MFT | e^{z_i(\tilde{q}_i)^2/2} e^{z_j(\tilde{q}_j^\dagger)^2/2} |MFT \rangle = 1 \quad (3.18)$$

όπου:

- $Z_{ij} = (X^\dagger)_i^k z_k X_i^k$
- $\tilde{q}^i = (X^\dagger)_j^i a^j$
- ο παράγοντας \mathcal{N} δίνεται από την εξίσωση (3.19) [54]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{N}^2} &= \sum_{m_i} \sum_{n_j} \frac{\left(\frac{z_i}{2}\right)^{m_i} \left(\frac{z_j}{2}\right)^{n_j}}{m_i! n_j!} \langle MFT | \prod_{ij} (\tilde{q}_i)^{2m_i} (\tilde{q}_j^\dagger)^{2n_j} |MFT \rangle = \\ &= \prod_i \sum_{m_i} \left(\frac{z_i}{2}\right)^{2m_i} \frac{(2m_i)!}{m_i!^2} = \\ &= \prod_i \sum_{m_i} (z_i)^{2m_i} \binom{1/2}{m_i} = \\ &= \sqrt{\det(1 - |Z|^2)} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Η δε σχέση που συνδέει τις νέες διεγέρσεις, \tilde{a}_i , με τις παλιές, a_j , δίνεται από την εξίσωση (3.20) [55] :

$$\tilde{a}_i = \left(\frac{1}{\sqrt{1-Z^2}}\right)_{ij} a_j + \left(\frac{1}{\sqrt{1-Z^2}} Z\right)_{ij} a_j^\dagger \quad (3.20)$$

Στο Σχήμα 3.28(β) οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις έχουν υπολογιστεί θεωρητικά με βάση:

- τη θεωρητική μοντελοποίηση της μεθόδου *SMA*, αν αυτές είναι *μονοδιάστατες* –παρουσιάζονται με συνεχή γραμμή–
- τη μέθοδο προσέγγισης *RPA*, αν αυτές είναι *ασθενείς διδιάστατες* και μάλιστα τέτοιες, ώστε: $\frac{J_2}{J_1} \approx 0.1$ –παρουσιάζονται με διακεκομμένη γραμμή.

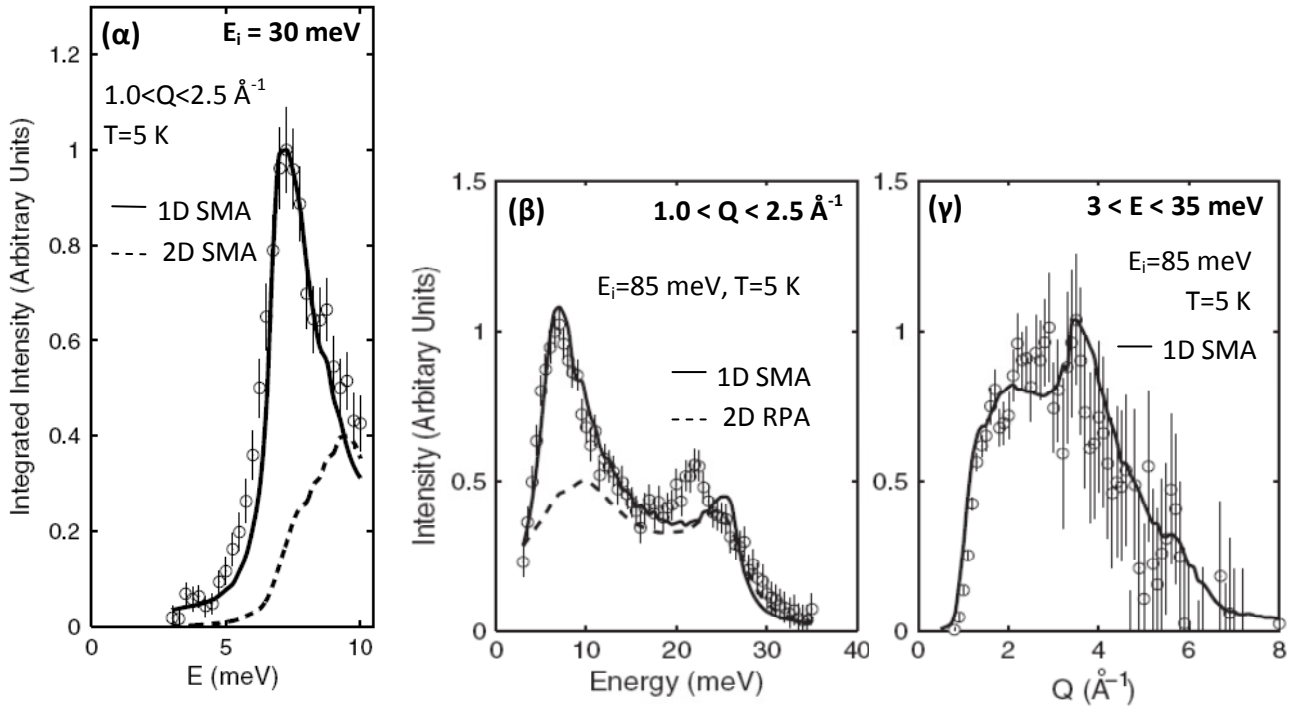
Στο εν λόγω Σχήμα παρουσιάζεται η σκεδαζόμενη ένταση στο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων, I^* , με $I(E) = \frac{\int dQ Q^2 I(Q,E)}{\int dQ Q^2}$, συναρτήσει της ενέργειας τους, E , για τιμές μεταφερόμενης ορμής, Q , $1.0 < Q < 2.5 \text{ \AA}^{-1}$, σε θερμοκρασία $T=5 \text{ K}$. Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό, πως η ασυμφωνία που παρατηρείται για $E \approx 20 \text{ meV}$ αποδίδεται σε πειραματικό σφάλμα κατά την αφαίρεση του υποβάθρου από τους ανιχνευτές στις χαμηλές γωνίες σκέδασης, όπου συνυπάρχουν ισχυρά φωνόνια στο δείγμα και το δειγματοφόρο Al [56]. Και από τα δύο διαγράμματα συμπεραίνεται πως η θεωρητική μοντελοποίηση των μονοδιάστατων, και όχι των διδιάστατων αλληλεπιδράσεων, ταυτίζεται αρκετά ικανοποιητικά με τα πειραματικά δεδομένα.

Κατά τον ίδιο τρόπο, στο Σχήμα 3.28(γ) παρουσιάζεται η σκεδαζόμενη ένταση στο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων, I^* , με $I(E) = \frac{\int dE Q^2 I(Q,E)}{\int dE Q^2}$, συναρτήσει της μεταφερόμενης ορμής, Q , με τιμές $3 < E < 35 \text{ meV}$ και ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85 \text{ meV}$, σε θερμοκρασία $T=5 \text{ K}$. Τα πειραματικά δεδομένα έχουν θεωρητικά μοντελοποιηθεί, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο προσέγγισης *SMA*

* ολοκληρωμένη κατά την ορμή, Q

* ολοκληρωμένη κατά την ενέργεια, E

για την περίπτωση που οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι μονοδιάστατες –παρουσιάζονται με συνεχή γραμμή. Πάλι, η θεωρητική μοντελοποίηση των μονοδιάστατων μαγνητικών αλληλεπιδράσεων ταυτίζεται αρκετά ικανοποιητικά με τα πειραματικά δεδομένα. Η παρατηρούμενη απότομη έναρξη της καμπύλης για τιμή $Q \approx 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ υποδηλώνει ότι ακριβώς σε αυτήν την τιμή Q , εκδηλώνονται οι ισχυρότερες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Η αντίστοιχη απόσταση μεταξύ των σπιν, d , είναι: $d = \frac{\pi}{Q_0} \approx 2.6 \text{ \AA}$. Στην περίπτωση του φυλλόμορφου οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, η απόσταση των πλησιέστερων γειτονικών κατιόντων –δηλαδή κατά τον άξονα b^* – είναι της τάξης 2.86 \AA –Σχήμα 3.1–, ενώ των αμέσως επόμενων –δηλαδή κατά τη διαγώνια κατεύθυνση[†] σύμφωνα με το Σχήμα 3.23– είναι της τάξης 3.17 \AA –Σχήμα 3.19(α). Συνεπώς, ο άξονας κατά μήκος του οποίου αναπτύσσονται οι πιο ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις είναι ο b .



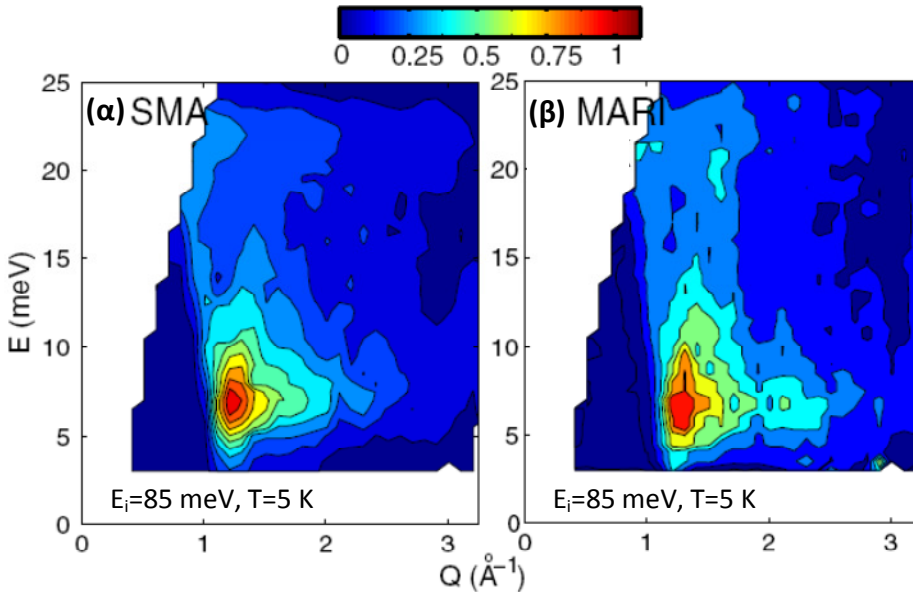
Σχήμα 3.28. (α)-(β)-(γ) Τα πειραματικά δεδομένα της σκεδαζόμενης έντασης στο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων –παρουσιάζονται με τα μεμονωμένα σημεία (○)– έχουν θεωρητικά προσομοιωθεί, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο προσέγγισης SMA ή RPA για την περίπτωση που οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι (i) μονοδιάστατες και (ii) διδιάστατες. Σε κάθε περίπτωση η μοντελοποίηση των μονοδιάστατων μαγνητικών αλληλεπιδράσεων ταυτίζεται αρκετά ικανοποιητικά με τα πειραματικά δεδομένα, πιστοποιώντας πως στη δομή του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις δεν αναπτύσσονται σε διδιάστατο επίπεδο, αλλά μονοαξονικά.

Τέλος, ακολουθώντας την ίδια μέθοδο προσέγγισης SMA και με την παραδοχή των μονοδιάστατων αλληλεπιδράσεων, μοντελοποιήθηκε και η ενέργεια, E , των μαγνητικών διεγέρσεων συναρτήσει της ορμής, Q , για ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85 \text{ meV}$ σε θερμοκρασία $T=5 \text{ K}$ [25, 48, 57, 58, 59, 60]. Παρουσιάζεται στο διδιάστατο Σχήμα 3.29(α), ενώ τα πειραματικά δεδομένα υπό τις ίδιες συνθήκες από το φασματόμετρο *MARI* στο Σχήμα 3.29(β). Είναι εμφανής η ταύτιση της θεωρητικά μοντελοποιημένης φασματικής κατανομής των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων με τα πειραματικά δεδομένα. Τελικά, από τις θεωρητικές μοντελοποιήσεις του πειράματος μη ελαστικής σκέδασης

* ‘intra-chain’

† ‘inter-chain’

νετρονίων του α - NaMnO_2 και σύμφωνα με την εξίσωση (3.13), έχει υπολογιστεί η μονοαξονική μαγνητική αλληλεπίδραση κατά μήκος του άξονα b , $\frac{|J|}{k_B} = 73 \pm 5 \text{ K}^*$, και η μαγνητική ανισοτροπία, $\frac{|D|}{k_B} = 3.0 \pm 0.5 \text{ K}$. Σύμφωνα δε με την εξίσωση (3.14), το χάσμα σπιν έχει τιμή $\frac{\Delta_{\text{gap}}}{k_B} \approx 87 \text{ K} \Leftrightarrow \Delta_{\text{gap}} \approx 7.5 \text{ meV}$, η οποία συνάδει με την τιμή από την ποιοτική ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων –Σχήμα 3.27.



Σχήμα 3.29. (α) Το θεωρητικά μοντελοποιημένο φάσμα βάση της μεθόδου SMA και (β) το αντίστοιχο πειραματικό, για $E_i=85 \text{ meV}$ και $T=5 \text{ K}$. Είναι εμφανής η ταύτιση τους.

3.4. Συμπεράσματα

Υπο- και υπερ-στοιχειομετρικές ενώσεις Na_xMnO_2 $0.70 \leq x \leq 1.05$ έχουν συντεθεί στο εργαστήριο με τον ίδιο τρόπο όπως το μητρικό α - NaMnO_2 , προκειμένου να μελετηθούν η κρυσταλλική σταθερότητα και οι μακροσκοπικές μαγνητικές ιδιότητές τους συγκριτικά με το μητρικό. Επίσης, η κρυσταλλική και μαγνητική δομή του α - NaMnO_2 έχει μελετηθεί με ελαστική και μη ελαστική σκέδαση νετρονίων, ενώ η κρυσταλλική του δομή έχει περεταίρω αναλυθεί με περίθλαση ακτίνων-Χ από σύγχροτρο.

Τα συμπεράσματα από τις συμπληρωματικές αυτές μελέτες συνοψίζονται ως ακολούθως:

- ☑ Οι υποστοιχειομετρικές ενώσεις Na_xMnO_2 $0.70 \leq x \leq 0.95$ δεν διατηρούν τη μονοφασικότητα του φυλλόμορφου α - NaMnO_2 , αφού είναι αναπόφευκτος ο σχηματισμός της δευτερογενούς φάσης του οξειδίου του Mn_3O_4 .
- ☑ Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις στη δομή του φυλλόμορφου α - NaMnO_2 αναπτύσσονται σε ένα μόνον άξονα –τον άξονα b –, είναι δηλαδή μονοδιάστατες και όχι διδιάστατες. Επίσης, το μέγεθος της μαγνητικής ανταλλαγής είναι $\frac{|J|}{k_B} \approx 73 \text{ K}$.
- ☑ Παρατηρείται ένα χάσμα σπιν, Δ_{gap} , στη θερμοκρασιακή περιοχή για $T \leq T_N$, το οποίο έχει τιμή $\Delta_{\text{gap}} \approx 7.5 \text{ meV}$. Τούτο οφείλεται στην ύπαρξη σημαντικής ανισοτροπίας απομονωμένου ιόντος με μέγεθος $\frac{|D|}{k_B} \approx 3 \text{ K}$.

* όπου $k_B=0.086 \text{ meV/K}$, σταθερά Boltzmann

- Κατά το μετασχηματισμό φάσης του α - NaMnO_2 , από το μονοκλινές $C2/m$ στο τρικλινές $P\bar{1}$, παρατηρείται αρχικά σχηματισμός περιοχών τρικλινούς φάσης, οι οποίες δίνουν έναυσμα για την αύξηση των μικροτάσεων στο πλέγμα, καθώς η θερμοκρασία προσεγγίζει από μεγαλύτερες τιμές την $T_N=45$ K. Η συμπεριφορά αυτή είναι χαρακτηριστική της ανάπτυξης μαγνητοελαστικής σύζευξης, η οποία αίρει τον εκφυλισμό της αδιάτακτης, ‘γεωμετρικά οχλημένης’ κατάστασης του α - NaMnO_2 .

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M. Giot, L.C. Chapon, J. Androulakis, M.A. Green, P.G. Radaelli, A. Lappas, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 247211 (2007)
- [2] J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **117**(6), 1442 (1960)
- [3] J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **2**, 37 (1967)
- [4] J.B. Goodenough, *'Magnetism and the chemical bond'*, Wiley, New York (1963)
- [5] A. Zorko, O. Adamopoulos, M. Komelj, D. Arčon, A. Lappas, submitted for publication (<http://arxiv.org/abs/1302.5099v1>)
- [6] A. Zorko, S.E. Shawish, D. Arčon, Z. Jagličić, A. Lappas, H.v. Tol, L. C. Brunel, *Phys. Rev. B* **77**, 024412 (2008)
- [7] E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, F. Dupont, G. Chouteau, C. Darie, A. Sulpice, *Eur. Phys. J. B* **17**(4), 609 (2000)
- [8] C. Darie, P. Bordet, S. Brion, M. Holzapfel, O. Isnard, A. Lecchi, J. E. Lorenzo, E. Suard, *Eur. Phys. J. B* **43**(2), 159 (2005)
- [9] Σ.Κ. Κόκκου, Π.Χ. Χρηστίδης, *'Εισαγωγή στη δομή των υλικών'*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη (2000)

- [10] C. Klein, Jr C.S. Hurlbut, ‘*Manual of mineralogy*’, 21st edition (after D. Dana), John Wiley & Sons – Inc., United States of America (1999)
- [11] R. Scholder, H. Kyri, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **270**, 56 (1952)
- [12] R. Scholder, U. Protzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369**, 313 (1969)
- [13] J.P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **3**, 1 (1971)
- [14] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **399**, 163 (1973)
- [15] M. Jansen, G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **417**, 1 (1975)
- [16] S. Hirano, R. Narita, S. Naka, *J. Cryst. Growth* **55**, 595 (1981)
- [17] www.webelements.com (Ιούλιος 2010)
- [18] P.F. Bongers, U. Enz, *Solid State Comm.* **4**, 153 (1966)
- [19] R. Moessner, A. Ramirez, *Physics Today*, 24 (Feb. 2006)
- [20] O. Kahn, *Molecular Magnetism* Wiley-VCH, New York (1993)
- [21] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993)
- [22] ‘*Findit*’ software, Version 1.2.0, ICSD database, Version Feb. 2003
- [23] F. Ye, Y. Ren, Q. Huang, J.A. Fernandez-Baca, P.C. Dai, J.W. Lynn, T. Kimura, *Phys. Rev. B* **73**, 220404 (2006)
- [24] B. Gilbert, H. Zhang, F. Huang, M.P. Finnegan, G.A. Waychunas, J.F. Banfield, *Geochem. Trans.* **4(4)**, 20 (2003)
- [25] C. Stock, L.C. Chapon, O. Adamopoulos, A. Lappas, M. Giot, J.W. Taylor, M.A. Green, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 077202 (2009)
- [26] G.R. Zhang, L.J. Zou, Z. Zeng, H.Q. Lin, *J. Appl. Phys.* **105**, 07E512 (2009)
- [27] Z.W. Ouyang, B. Wang, *Phys. Rev. B* **82**, 064405 (2010)
- [28] P.W. Stephens, *J. Appl. Cryst.* **32**, 281 (1999)
- [29] M.J. Lewis, B.D. Gaulin, L. Filion, C. Kallin, A.J. Berlinsky, H.A. Dabkowska, Y. Qiu, J.R.D. Copley, *Phys. Rev. B* **72**, 014408 (2005)
- [30] S. Dick, M. Muller, F. Preissinger, T. Zeiske, *Powder Diffraction* **12**, 239 (1997)
- [31] E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, G. Chouteau, O. Isnard, C. Darie, *Eur. Phys. J. B* **17**, 615 (2000)
- [32] P.C.H. Mitchell, S.F. Parker, A.J. Ramirez-Cuesta, J. Tomkinson, ‘*Vibrational spectroscopy with neutrons: With Applications in Chemistry, Biology, Materials Science and Catalysis*’, Series on Neutron Techniques and Applications – Vol. 3, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd (2005)
- [33] I. Bose, *Current Science* **88(1)**, 62 (2005)
- [34] T. Hong, M. Kenzelmann, M.M. Turnbull, C.P. Landee, B.D. Lewis, K.P. Schmidt, G.S. Uhrig, Y. Qiu, C. Broholm, D. Reich, *Phys. Rev. B* **74**, 094434 (2006)

- [35] M.B. Stone, I. Zaliznyak, D.H. Reich, C. Broholm, *Phys. Rev. B* **64**, 144405 (2001)
- [36] E.M. Wheeler, R. Coldea, E. Wawrzyńska, T. Sörgel, M. Jansen, M.M. Koza, J. Taylor, P. Adroguer, N. Shannon, *Phys. Rev. B* **79**, 104421 (2009)
- [37] R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **94**, 262 (1954)
- [38] S.M. Girvin, A.H. MacDonald, P.M. Platzman, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 581 (1985)
- [39] S.M. Girvin, A.H. MacDonald, P.M. Platzman, *Phys. Rev. B* **33**, 2481 (1986)
- [40] D.P. Arovas, A. Auerbach, F.D.M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 531 (1988)
- [41] G. Muller, H. Thomas, M.W. Puga, H. Beck, *J. Phys. C* **14**, 3399 (1981)
- [42] S. Ma, C. Broholm, D.H. Reich, B.J. Sternlieb, R.W. Erwin, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3571 (1992)
- [43] P.C. Hohenberg, W.F. Brinkman, *Phys. Rev. B* **10**, 128 (1974)
- [44] J.M. Tranquada, G. Shirane, B. Keimer, S. Shamoto, M. Sato, *Phys. Rev. B* **40**, 4503 (1989)
- [45] G. Xu, J.F. DiTusa, T. Ito, K. Oka, H. Takagi, C. Broholm, G. Aeppli, *Phys. Rev. B* **54**, R6827 (1996)
- [46] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 (2003)
- [47] C. Stock, *private communication*
- [48] A. Zheludev, T. Masuda, I. Tsukada, Y. Uchiyama, K. Uchinokura, P. Böni, S.H. Lee, *Phys. Rev. B* **62**, 8921 (2000)
- [49] D. Bohm, D. Pines, *Phys. Rev.* **92**, 609 (1953).
- [50] M. Tanaka, J. Tanaka, *Theor. Chim. Acta (Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling)* **30**, 81 (1973)
- [51] M. Gell-Mann, K.A. Brueckner, *Phys. Rev.* **106**, 364 (1957)
- [52] G.D. Mahan, *Many-Particle Physics*, 2nd ed., Plenum Press, New York (1990)
- [53] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Thomson Learning, Toronto (1976)
- [54] J. Lindhard, *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.* **28**, 8 (1954)
- [55] H. Ehrenreich, M.H. Cohen, *Phys. Rev.* **115**, 786 (1959)
- [56] M. Kresch, M. Lucas, O. Delaire, J.Y.Y. Lin, B. Fultz, *Phys. Rev. B* **77**, 024301 (2008)
- [57] J.E. Greedan, N.P. Raju, I.J. Davidson, *J. Solid State Chem.* **128**, 209 (1997)
- [58] W.J.L. Buyers, R.M. Morra, R.L. Armstrong, M.J. Hogan, P. Gerlach, K. Hirakawat, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 371 (1986)
- [59] R. Coldea, D.A. Tennant, Z. Tylczynski, *Phys. Rev. B* **68**, 134424 (2003)
- [60] C. Stock, R.A. Cowley, W.J.L. Buyers, R. Coldea, C. Broholm, C.D. Frost, R.J. Birgeneau, R. Liang, D. Bonn, W.N. Hardy, *Phys. Rev. B* **75**, 172510 (2007).

Κεφάλαιο 4:



4. CuMnO_2

4.1 Εισαγωγή

Το παρόν Κεφάλαιο αναφέρεται στο ισοδομικό του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, φυλλόμορφο οξείδιο CuMnO_2 . Στην ‘Εισαγωγή’ γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τους τρόπους σύνθεσης και τις τεχνικές χαρακτηρισμού του, που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα, τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα αυτών. Στο τέλος διατυπώνεται, τι σκοπό έχει η παρούσα εργασία αναφορικά με το οξείδιο τούτο και σε ποια σημεία της επιστημονικής μελέτης του συμβάλει. Ακολουθεί το ‘Πειραματικό μέρος’, με τις συνθήκες σύνθεσής του, ενώ έπεται η περιγραφή των πειραματικών συνθηκών και διατάξεων για το χαρακτηρισμό του, αναφορικά με τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής του με σύγχροτρο και της μαγνητικής δομής με περιθλασίμετρο ελαστικής σκέδασης νετρονίων, των μακροσκοπικών μαγνητικών ιδιοτήτων, αλλά και των μικροσκοπικών μαγνητικών διεγέρσεων του σε φασματομέτρο μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων. Κατόπιν, παρουσιάζονται λεπτομερώς τα ‘Αποτελέσματα’ των προαναφερθέντων αναλύσεων, ‘Συζητούνται’ και συσχετίζονται με διάφορα βιβλιογραφικά δεδομένα. Το Κεφάλαιο ολοκληρώνεται με τα ‘Συμπεράσματα’, ενώ ενιαίο και αναπόσπαστο τμήμα του αποτελεί το ‘Παράρτημα Γ’, που περιλαμβάνει συμπληρωματικά πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση αυτών.

Η κρυσταλλική δομή και η αντισηδηρομαγνητική συμπεριφορά του CuMnO_2 είχαν γενικά μελετηθεί παλαιότερα [1, 2], αλλά μόλις πρόσφατα κατεβλήθησαν συστηματικές προσπάθειες μελέτης της κρυσταλλικής και μαγνητικής του δομής, κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες με πειράματα σκέδασης

νετρονίων [3]. Ένα βασικό πρόβλημα στη μελέτη του συγκεκριμένου φυλλόμορφου οξειδίου αποτελούσε η προβληματική σύνθεσή του, καθώς ανεπιθύμητα δευτερογενή προϊόντα σχηματίζονταν κατά τη διαδικασία αυτής, αποτρέποντας τον ολοκληρωμένο και πλήρη χαρακτηρισμό του. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ελαστικής σκέδασης νετρονίων συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή $1.5 \leq T \leq 280$ K στο περιθλασίμετρο ελαστικής σκέδασης νετρονίων *G4.1* –με μήκος κύματος προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $\lambda = 2.423$ Å– και στις θερμοκρασιακές $T = 10$ και 300 K στο περιθλασίμετρο *3T2* –με μήκος κύματος $\lambda = 1.225$ Å. Και τα δυο πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο LLB (*Laboratoire Leon Brillouin*^{*}), στο ερευνητικό κέντρο *CEA-Saclay* στη Γαλλία. Το συγκεκριμένο δείγμα παρασκευάστηκε στο εργαστήριο με στοιχειομετρικές ποσότητες CuO και MnO στη θερμοκρασία $T = 950$ °C για χρονικό διάστημα 12 h, υπό συνθήκες κενού μέσα σε ειδικό σωλήνα χαλάζια[†], αλλά δεν ήταν μονοφασικό, με τη δευτερογενή φάση Mn_3O_4 να συνυπάρχει [3].

Σύμφωνα με τις μελέτες τούτες [2, 3], ο κρεδνερίτης[‡] CuMnO_2 έχει παρόμοια κρυσταλλική και μαγνητική δομή, και συνεπώς ιδιότητες, με το ισοδομικό του, $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $T \geq T_N$ με σημείο μετάβασης από τον παραμαγνητισμό στον αντισιδηρομαγνητισμό το $T_N = 65$ K. Οι παράμετροι πλέγματος του μονοκλινούς συστήματος $C2/m$ στη θερμοκρασία δωματίου $T = 298$ K είναι: $a_m = 5.5945$ Å, $b_m = 2.8847$ Å, $c_m = 5.8935$ Å και $\beta_m = 103.97^\circ$. Ενδεικτικά, ο Πίνακας 4.1 περιλαμβάνει τις κρυσταλλογραφικές αυτές παραμέτρους της δομής του CuMnO_2 από την ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* των πειραματικών δεδομένων από το περιθλασίμετρο ελαστικής σκέδασης νετρονίων *G4.1*, ενώ η κρυσταλλική δομή του παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1 [3].

Πίνακας 4.1. Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι, όπως προκύπτουν από την ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* της κρυσταλλικής δομής του CuMnO_2 , βάση της σκέδασης νετρονίων από σκόνη στους $T = 300$ K.

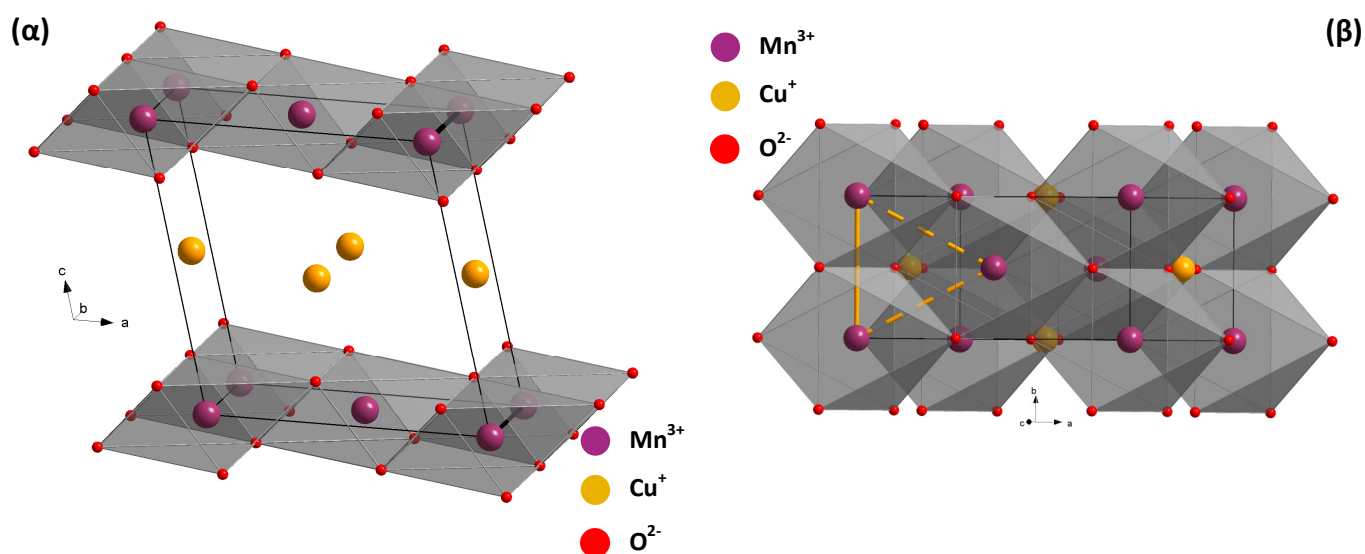
Space Group $C2/m$				
<i>Refined cell parameters</i>				
a_m (Å)		5.5945(2)		
b_m (Å)		2.8847(1)		
c_m (Å)		5.8935(2)		
α_m (°)		90.0		
β_m (°)		103.97(2)		
γ_m (°)		90.0		
V_m (Å ³)		92.3(1)		
	Θέση	x	y	z
Na	2d	0.5	0.0	0.5
Mn	2a	0.0	0.0	0.0
O	4i	0.4070(6)	0.0	0.1789(5)

^{*} <http://www-llb.cea.fr/en/>

[†] *'SiO₂, quartz ampoule'*

[‡] Αρχικά, ο όρος 'κρεδνερίτης' –*'crednerite'*– χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά, προκειμένου να περιγράψει το ορυκτό οξείδιο CuMnO_2 . Ακολούθως όμως, ο όρος επικράτησε προκειμένου να χαρακτηρίσει και άλλα οξείδια με παρόμοιο χημικό τύπο και κρυσταλλική δομή –δηλαδή και άλλους ντελαφοσίτες, που κρυσταλλώνονται όμως στο ίδιο σύστημα με το CuMnO_2 , όπως περιγράφεται παρακάτω.

Τα οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$, λόγω της παραμόρφωσης τύπου *Jahn-Teller* του Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$), είναι ελαφρώς κεκλιμένα κατά τη $(-0.5, 0.0, 0.5)$ διεύθυνση*, δηλαδή κατά μήκος των τροχιακών dz^2 . Αναπόφευκτα, και η χωροδιάταξη των σπιν τείνει να ‘κλειδώσει’ κατά την ίδια κατεύθυνση, όπως τα επιμηκυμένα οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$, δηλαδή είναι και αυτά ελαφρώς κεκλιμένα κατά μήκος των τροχιακών τους dz^2 , $(-0.5, 0.0, 0.5)$ – Σχήμα 4.1(α). Τα dz^2 τροχιακά είναι κάθετα στα αντίστοιχα κενά $d_{x^2-y^2}$, δηλαδή σε αυτά που γειτνιάζουν με τα κοντύτερα άτομα O. Αν οριστούν O_1 και O_2 τα δυο πλησιέστερα γειτονικά άτομα οξυγόνου στα κενά $d_{x^2-y^2}$ και O_3 το άτομο οξυγόνου που είναι πλησιέστερα στα συμπληρωμένα dz^2 τροχιακά, ισχύει $Mn-O_1=Mn-O_2=1.9305 \text{ \AA}$ και $Mn-O_3=2.2666 \text{ \AA}^\dagger$ – Σχήμα 4.2(β). Συνεπώς, σε ένα οκτάεδρο $Mn^{3+}O_6$ η απόσταση των εγκάρσιων δεσμών Mn-O είναι ίση μεταξύ τους και μικρότερη κατά ~15% με την απόσταση του αντίστοιχου επιμήκη.



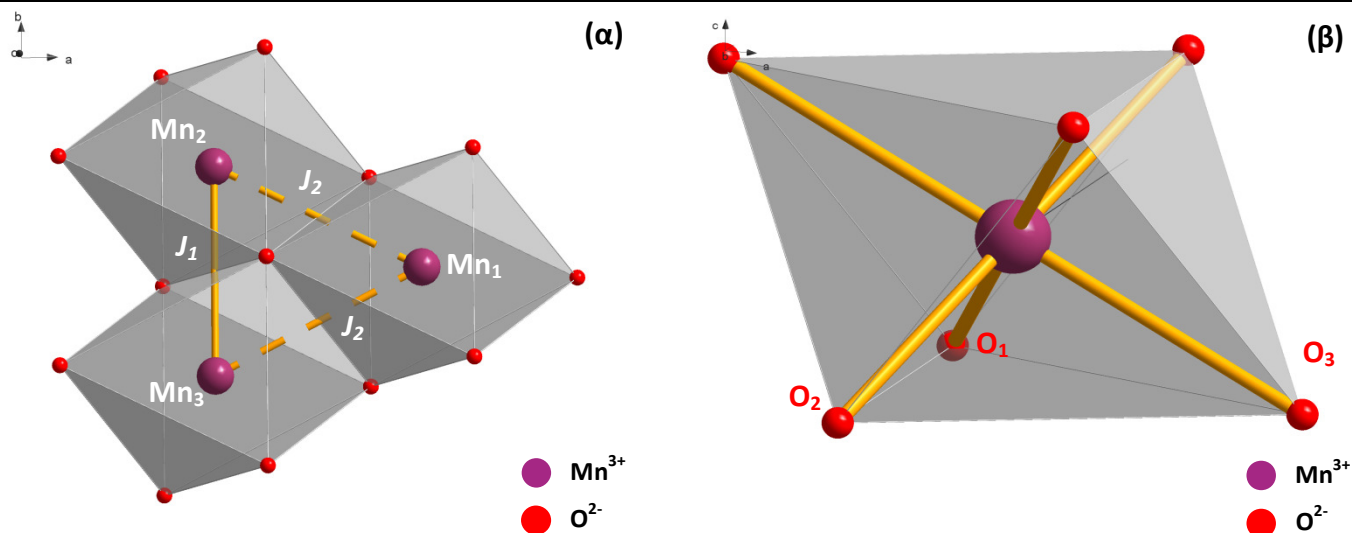
Σχήμα 4.1. (α) Πλάγια όψη της κρυσταλλικής δομής του $CuMnO_2$, όταν κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα συμμετρίας $C2/m$. Όπως και στην περίπτωση του ισοδομικού του, $\alpha-NaMnO_2$, τα οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$ είναι ελαφρώς κεκλιμένα κατά τη $(-0.5, 0, 0.5)$ διεύθυνση, δηλαδή κατά μήκος των τροχιακών τους dz^2 . (β) Η προβολή της κρυσταλλικής του δομής στο επίπεδο ab .

Τα κατιόντα Mn^{3+} διατάσσονται με τέτοιο τρόπο, ώστε τα πλησιέστερα γειτονικά τους να σχηματίζουν ισοσκελή τρίγωνα[‡] – Σχήμα 4.1(β). Μάλιστα αν για λόγους απλούστευσης οριστούν ως Mn_1 , Mn_2 και Mn_3 τρία τέτοια πλησιέστερα γειτονικά κατιόντα Mn^{3+} , προκύπτει το αντίστοιχο ισοσκελές τρίγωνο $Mn_1-Mn_2-Mn_3$, σύμφωνα με το Σχήμα 4.2(α). Ενδεικτικά για τη θερμοκρασία δωματίου $T=298 \text{ K}$, μικρότερη είναι η απόσταση των κατιόντων $Mn_2-Mn_3=2.8847 \text{ \AA}$ μεταξύ των οποίων αναμένεται να αναπτύσσεται η ισχυρότερη αντισιδηρομαγνητική μαγνητική αλληλεπίδραση J_1 , δηλαδή κατά μήκος του άξονα b . Κατά τις μεγαλύτερες λοιπές δύο αποστάσεις των κατιόντων $Mn_1-Mn_2=Mn_1-Mn_3=3.1472 \text{ \AA}$ αναπτύσσεται η ανισοτροπική μαγνητική αλληλεπίδραση J_2 , κατά τις τριγωνικές διευθύνσεις $[\bar{1}10]$ και $[110]$, αντιστοίχως. Μάλιστα για τις μαγνητικές αυτές αλληλεπιδράσεις, ισχύει: $J_1, J_2 < 0$ με $J_2/J_1 > 0.5$.

* ‘apical direction’

† Οι τιμές αυτές αναφέρονται σε θερμοκρασία δωματίου.

‡ Κανονικά θα ανέμενε κάποιος τα εν λόγω τρίγωνα να είναι *ισοσκελή*, διατεταγμένα στον τριδιάστατο χώρο το ένα επάνω στο άλλο. Έτσι συμβαίνει με τα οξείδια των τετραβαλέτων π.χ., $CuFeO_2$ και $CuCrO_2$, τα οποία κρυσταλλώνονται στο **ρομβοεδρικό** σύστημα, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο ‘Κεφάλαιο Α’. Όμως λόγω του φαινομένου *Jahn-Teller* του Mn^{3+} , κάτι τέτοιο δεν ισχύει ούτε στο $\alpha-NaMnO_2$, ούτε στο $CuMnO_2$.



Σχήμα 4.2. Τα τρία πλησιέστερα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 της δομής του CuMnO_2 παρουσιάζονται απομονωμένα και το οκτάεδρο Mn^{3+}O_6 μεγεθυμένο, για λόγους απλούστευσης. Mn_1 και Mn_2 , Mn_1 και Mn_3 τα κατιόντα Mn^{3+} , μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται η αλληλεπίδραση J_2 . Mn_2 και Mn_3 τα κατιόντα, μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται η αλληλεπίδραση J_1 , τέτοια ώστε: $J_1 \neq J_2$ με $J_1, J_2 < 0$.

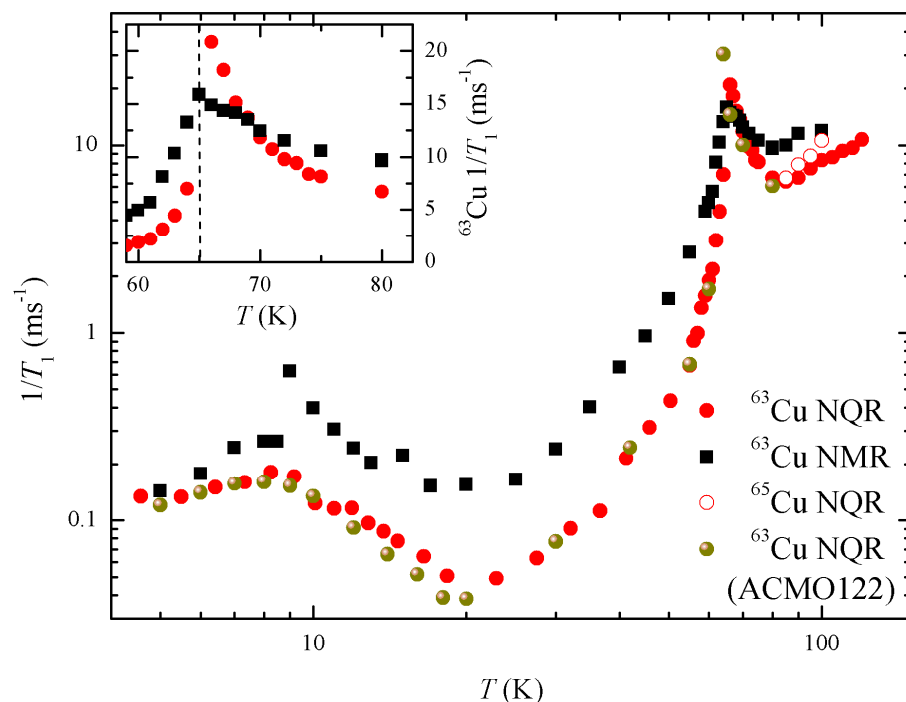
Το CuMnO_2 κατά το μετασχηματισμό του στο θερμοκρασιακό σημείο $T_N=65$ K, κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $T \leq 65$ K με παραμέτρους πλέγματος: $a_t=3.1420(7)$ Å, $b_t=3.1342(5)$ Å, $c_t=5.8919(2)$ Å, $\alpha_t=102.28^\circ$, $\beta_t=102.42^\circ$ και $\gamma_t=54.61^\circ$. Ωστόσο, η ανάλυση της μαγνητικής δομής του είχε οδηγήσει στο ενδιαφέρον συμπέρασμα πως δεν υπήρχε μόνον ένα διάνυσμα διάδοσης – όπως αναμενόταν –, αλλά δύο. Βρέθηκε ότι το \mathbf{k}_1 (-0.5, 0.5, 0.5) αντιστοιχεί στο CuMnO_2 , ενώ το \mathbf{k}_2 (-0.5, 0.5, 0) σε μια δευτερογενή φάση*, πιστοποιώντας τη μη μονοφασικότητα του δείγματος που είχε συνθέσει η ομάδα από τη Γαλλία. Μάλιστα, στη θερμοκρασία $T=1.5$ K η μαγνητική ροπή του Mn ήταν $3.05 \mu_B/\text{κατιόν Mn}^{3+}$ [3].

Η μελέτη του CuMnO_2 με βάση πείραμα ‘Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού’ στη στερεά κατάσταση ανέδειξε ότι το σύστημα έχει ενδιαφέρουσα μαγνητική συμπεριφορά. Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ‘χρόνου εφησυχασμού σπιν-πλέγματος’ συναρτήσει της θερμοκρασίας, από ένα τέτοιο πείραμα $^{63}\text{Cu-NMR}$ [4]. Σύμφωνα με αυτά, η μαγνητική μετάβαση υποδηλώνεται ποιοτικά από τη σημαντική μεταβολή της καμπύλης του χρόνου εφησυχασμού ‘σπιν-πλέγματος’, $\left(\frac{1}{T_1}\right)$, που παρατηρείται στη θερμοκρασιακή περιοχή $T=60-65$ K. Τα αποτελέσματα τούτα έδωσαν το έναυσμα για την εμπειριστατωμένη μελέτη με περεταίρω πειράματα περίθλασης νετρονίων, προκειμένου να αποσαφηνιστεί το είδος της μαγνητικής μετάβασης στη δομή του CuMnO_2 – όπως δηλαδή στην περίπτωση του μητρικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$, ‘Κεφάλαιο 1’ - Παράγραφος 3.1.1. Ερωτήματα δηλαδή, για το αν πρόκειται για μετάβαση με μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μακράς εμβελείας ή για μετάβαση σε αδιάτακτου τύπου αλληλεπιδράσεις, όπως αυτές που διακατέχουν το ‘ρευστό σπιν’.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, καταρχήν κατεβλήθησαν διάφορες προσπάθειες σύνθεσης του CuMnO_2 , προκειμένου να υπάρξει έλεγχος της στοιχειομετρίας και της μονοφασικότητάς του, τροποποιώντας κάθε φορά τις ‘συνθήκες’, προκειμένου να βελτιστοποιηθούν. Οι συνθήκες σύνθεσής του αφορούσαν τα αντιδρώντα, την ατμόσφαιρα και το ρυθμό έψησης και ψύξης, όπως και το χρόνο έψησης του. Επίσης, μελετήθηκε η κρυσταλλική δομή του CuMnO_2 με πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ υψηλής

* πιθανότατα Mn_2O_4 ή υπερστοιχειομετρικά οξειδία $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$

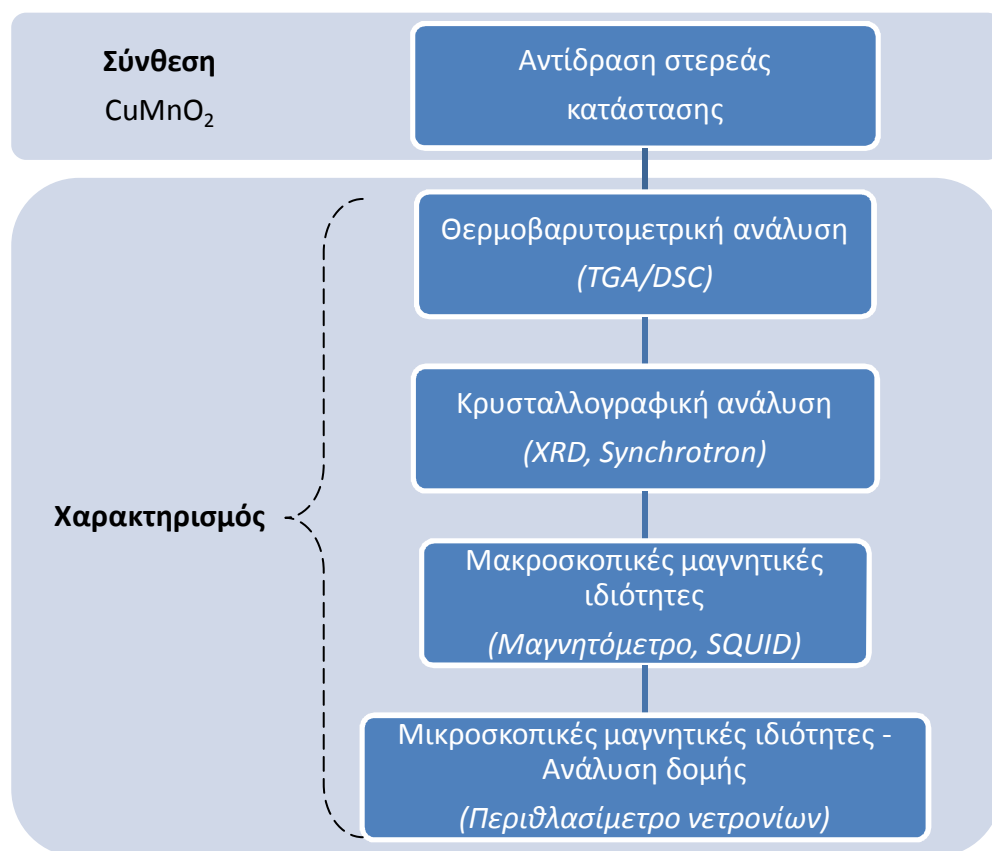
ανάλυσης στο σύγχροτρο, καλύπτοντας μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Το πείραμα τούτο εστιάστηκε ιδιαίτερα στην περιοχή του μετασχηματισμού φάσης του, για τη λεπτομερέστερη και πληρέστερη μελέτη των παραμέτρων πλέγματός του. Ακόμα χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο νετρονίων υψηλής ανάλυσης HRPD/ISIS για την περαιτέρω συνδυαστική μελέτη της κρυσταλλικής, αλλά και της μαγνητικής δομής του CuMnO_2 [5]. Το περιθλασίμετρο τούτο είναι τύπου tof , $\frac{\Delta d}{d} \approx 5 \times 10^{-4}$, και διαθέτει τη μέγιστη διαθέσιμη ανάλυση όπως περιγράφεται και στο ‘Παράρτημα Α’ (‘Π.Α.10 – Περιθλασίμετρο νετρονίων HRPD / ISIS’). Το συγκεκριμένο περιθλασίμετρο καλύπτει ένα ευρύτερο φάσμα διαπλεγματικών αποστάσεων, d , συγκριτικά με τα περιθλασίμετρα ελαστικής σκέδασης νετρονίων G4.1 και 3T2, που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν από άλλες ερευνητικές ομάδες.



Σχήμα 4.3. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χρόνου εφesusχασμού ‘σπιν-πλέγματος’ συναρτήσει της θερμοκρασίας, από πείραμα ^{63}Cu -NMR, που έχει πραγματοποιηθεί σε δείγμα πολυκρυσταλλικής σκόνης CuMnO_2 . Ποιοτικά η μαγνητική μετάβαση υποδηλώνεται από τη σημαντική μεταβολή του χρόνου εφesusχασμού κάτω από $T=65$ K.

4.2 Πειραματικό μέρος

Το Σχήμα 4.4 παρουσιάζει το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας –δηλαδή της σύνθεσης και του χαρακτηρισμού– που ακολουθήθηκε για τη μελέτη του φυλλόμορφου οξειδίου CuMnO_2 στο εργαστήριο.



Σχήμα 4.4. Το διάγραμμα ροής παρουσιάζει συνοπτικά την πειραματική διαδικασία, που ακολουθήθηκε για τη μελέτη του φυλλόμορφου οξειδίου CuMnO_2 στο εργαστήριο.

4.2.1 Σύνθεση

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχουν δημοσιευτεί λίγες ερευνητικές μελέτες σχετικά με τη δομή και τις ιδιότητες του CuMnO_2 , κατά κύριο λόγο εξαιτίας της ‘προβληματικής’ του σύνθεσης. Ανεπιθύμητα δευτερογενή προϊόντα –κυρίως σιδηρομαγνητικό Mn_3O_4 και υπερστοιχειομετρικά οξείδια $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ – σχηματίζονται κατά τη διαδικασία σύνθεσής του, αποτρέποντας τον πλήρη και ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό του. Ως εκ τούτου, επικρατεί μια γενική ασάφεια σχετικά με το χημικό σύστημα του Cu-Mn-O , τις βελτιστοποιημένες συνθήκες για τη σύνθεση μονοφασικού CuMnO_2 , την πραγματική κρυσταλλική και μαγνητική δομή του και τις –άμεσα εξαρτώμενες από αυτήν– τελικές φυσικοχημικές του ιδιότητες.

Συγκεκριμένα, το 1994 έγινε μια προσπάθεια μελέτης των φυσικών του ιδιοτήτων, που όμως οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας –ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, $T < 60 \text{ K}$ – πιστοποιούν την έλλειψη μονοφασικότητας* CuMnO_2 [2]. Η σύνθεσή του είχε πραγματοποιηθεί με αντίδραση στερεάς κατάστασης σε ειδικό σωλήνα χαλαζία υπό συνθήκες κενού με αντιδρώντα Mn_2O_3 ,

* Μάλιστα, οι συγγραφείς τότε απέδωσαν τις ασυνήθεις, απότομες αλλαγές στην καμπύλη της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας –στη χαμηλή αυτή θερμοκρασιακή περιοχή $T < 60 \text{ K}$ – στην ανάπτυξη μιας κεκλιμένης (‘canted’) αντισιδηρομαγνητικής μαγνητικής δομής του CuMnO_2 .

CuO και μεταλλικό Cu στους 960 °C για χρονικό διάστημα 72 h. Μάλιστα, το ίδιο έτος επιχειρήθηκε και η σύνθεση μονοκρυστάλλου CuMnO₂ προκειμένου να επιβεβαιωθεί η ανάλυση της κρυσταλλικής του δομής [6]. Σε πρώτη φάση, παρασκευάστηκε πολυκρυσταλλική σκόνη CuMnO₂ με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, όπως προηγούμενα αναφέρθηκε. Ακολούθως, η σκόνη μαζί με συλλίπασμα LiBO₂[♦] θερμάνθηκε σε χωνευτήριο Al₂O₃ υπό αδρανή ατμόσφαιρα Ar_(g) στους 1000 °C για χρονικό διάστημα 6 h. Το μίγμα κατόπιν ψύχθηκε σταδιακά στους 840 °C, προτού τελικά ψηχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Το τελικό προϊόν όμως, όπως αποδείχτηκε, ήταν μίγμα αποτελούμενο από CuO, LiMn₂O₄ και Cu_{1+x}Mn_{1-x}O₂.

Στη βιβλιογραφία έχει επίσης αναφερθεί η σύνθεση CuMnO₂:

- με αντίδραση ιοντοανταλλαγής: ‘Cu⁺ → Li⁺’, με πρώτες ύλες CuCl και LiMnO₂ και
- με αντιδρώντα Cu₂O και Mn₂O₃ [7].

Και οι δύο μέθοδοι της χημικής αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν σε ειδικό σωλήνα χαλαζία υπό κενό σε θερμοκρασία 590 °C για χρονικό διάστημα 120 h, και 960 °C –αντιστοίχως. Η συγκεκριμένη εργασία, που βασικά εστιάζει στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του CuMnO₂ για την παραγωγή H₂ –και όχι τόσο στην ανάλυση της κρυσταλλικής και μαγνητικής του δομής–, παρουσιάζει εκτός άλλων και το ακτινοδιάγραμμα συμβατικού περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ, βάση του οποίου όμως αμφισβητείται η μονοφασικότητα της πολυκρυσταλλικής σκόνης CuMnO₂. Παρόμοια μέθοδος σύνθεσης CuMnO₂ με αντίδραση ιοντοανταλλαγής με πρώτες ύλες LiMnO₂ και CuCl, σε θερμοκρασία έψησης όμως τους 520 °C για χρονικό διάστημα 120 h, ακολουθήθηκε και από τους Y. Bessekhoud *et al.* [8]. Προσπάθησαν να μελετήσουν τις φυσικές και φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες του CuMnO₂. Ωστόσο, τόσο η καμπύλη της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, όσο και το ακτινοδιάγραμμα συμβατικού περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ πιστοποιούν την ύπαρξη και δευτερογενούς φάσης[^].

Πιο πρόσφατα, με τη μέθοδο της στερεάς κατάστασης κατεβλήθησαν προσπάθειες σύνθεσης του CuMnO₂ με αντιδρώντα Cu₂O και MnCO₃ στους 960 °C για χρονικό διάστημα 36 h υπό συνεχή ροή αδρανούς αερίου N_{2(g)} [9]. Στη συγκεκριμένη εργασία μελετάται βασικά η ικανότητα του CuMnO₂ για αποθήκευση οξυγόνου^{*} σε εναλλασσόμενες οξειδοαναγωγικές συνθήκες, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό επικάλυψης –μαζί με ευγενή μέταλλα και Al₂O₃– σε μονόλιθους των τριοδικών καταλυτών. Τέλος, στις δύο πρόσφατες εργασίες [3, 5] που αφορούν αποκλειστικά την ανάλυση της κρυσταλλικής και μαγνητική δομής και τις ιδιότητες του CuMnO₂, η σύνθεση έχει πραγματοποιηθεί ως εξής: CuO και MnO αντιδρούν εντός χωνευτηρίου πλατίνας σε ειδικό σωλήνα χαλαζία υπό κενό σε θερμοκρασία 950 °C, για χρονικό διάστημα 12 h[†]. Το δείγμα αυτό συνετέθη από τη συνεργαζόμενη Γαλλική ομάδα, F. Damay *et al.*, στο εργαστήριο ‘Laboratoire CRISMAT, ENSICAEN’ στην πόλη Caen [3]. Ωστόσο, στις χαμηλές θερμοκρασίες T<60 K επιβεβαιώνεται η ύπαρξη δευτερογενούς φάσης[♦], τόσο από την καμπύλη της μαγνητικής επιδεκτικότητας του CuMnO₂ συναρτήσει της

[♦] σε αναλογία 1 g CuMnO₂ / 3 g LiBO₂

[^] πιθανότατα Mn₃O₄

^{*} ‘oxygen storage capacity’

[†] Σε όλες τις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα από τη βιβλιογραφία, τα αντιδρώντα αρχικά ομογενοποιούνται μηχανικά με κονιορτοποίηση και ακολούθως μορφοποιούνται σε σχήμα παστίλιας υπό πίεση. Μετά την ολοκλήρωση της έψησης τους, ελέγχεται η κρυσταλλικότητα και η μονοφασικότητα του επιθυμητού προϊόντος. Σχεδόν πάντα όμως, απαιτούνται ενδιάμεσα στάδια περαιτέρω κονιορτοποίησης-μορφοποίησης μέχρις ότου σχηματιστεί η επιθυμητή ένωση.

[♦] πιθανότατα πάλι Mn₃O₄

θερμοκρασίας, όσο και από την ύπαρξη δεύτερου διανύσματος διάδοσης k (0.5, 0.5, 0), που περιγράφει τις μαγνητικές κορυφές της φάσης αυτής κατά την ανάλυση της μαγνητικής δομής του CuMnO_2 .

Εκτός του στοιχειομετρικού CuMnO_2 έχουν γίνει προσπάθειες μελέτης και των υπερστοιχειομετρικών οξειδίων $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ με επίσης αντικρουόμενα αποτελέσματα. Οι M. Rosenberg *et al.* μελέτησαν τα οξείδια αυτά στη θερμοκρασιακή περιοχή $850 \leq T \leq 1100$ °C παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα [10]. Συγκεκριμένα, με αντιδρώντα CuO και Mn_2O_3 , ελήφθησαν τα ακόλουθα προϊόντα:

- CuO , Cu_2O και Mn_2O_3 , όταν η χημική αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες $T < 900$ °C
- Mn_3O_4 , τετραγωνικός σπινέλιος $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.1$), κυβικός σπινέλιος CuMn_2O_4 και μονοκλινής CuMnO_2 , όταν η χημική αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες $T > 900$ °C.

Πέντε έτη αργότερα, δηλαδή το 1967, οι F.C.M. Driessens *et al.* μελέτησαν το ίδιο σύστημα Cu-Mn-O με τα ίδια αντιδρώντα CuO και Mn_2O_3 , παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα στη διευρυμένη όμως θερμοκρασιακή περιοχή $750 \leq T \leq 1400$ °C [11]. Πέραν των προαναφερθέντων οξειδίων, το σχηματισμό των οποίων επιβεβαίωσαν, επιπρόσθετα ανέφεραν το σχηματισμό στερεού διαλύματος $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ με δομή κρεδνερίτη για $0 \leq x \leq 0.06$ και δομή ντελαφοσίτη για $0.08 \leq x \leq 0.12$. Τέλος, πιο πρόσφατα οι M. Trari *et al.* μελέτησαν την κρυσταλλική δομή και τις ιδιότητες υπερστοιχειομετρικών οξειδίων $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ για $0 \leq x \leq 0.2$ υπό συνθήκες κενού και ατμοσφαιρικού αέρα [12]. Στην πρώτη περίπτωση τα προϊόντα ήταν μονοφασικά, ενώ στη δεύτερη μίγμα στερεού διαλύματος $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ με δομή κρεδνερίτη, σπινελίου $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$, CuO ή Cu_2O ανάλογα με την τιμή του x .

Εμείς έχουμε καταβάλει αρκετές προσπάθειες σύνθεσης μονοφασικού CuMnO_2 στο εργαστήριο, τροποποιώντας κάθε φορά τις 'συνθήκες', προκειμένου να βελτιστοποιηθούν. Οι συνθήκες σύνθεσης αφορούν τα αντιδρώντα, το ρυθμό έψησης και ψύξης, το χρόνο παραμονής έψησης και την ατμόσφαιρα (ατμοσφαιρικός αέρας, αδρανής ατμόσφαιρα, κενό). Ο Πίνακας 4.2 συνοψίζει τις μεταβλητές και τους διάφορους συνδυασμούς των συνθηκών σύνθεσης του CuMnO_2 , που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Ας υπογραμμιστεί στο σημείο αυτό, πως οι μεταβλητές έχουν συνδυαστεί μεταξύ τους όχι μόνο ανά μια γραμμή του Πίνακα, αλλά και από διαφορετικές στήλες.

Πίνακας 4.2. Οι διάφορες μεταβλητές, που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης του CuMnO_2 .

Αντιδρώντα	T_{\max} (°C)	Χρονική διάρκεια παραμονής έψησης (h)	Άεριο μέσο
CuO	850	2.0	Ατμοσφαιρικός αέρας
Mn_2O_3	980	3.7	$\text{Ar}_{(g)}$
MnO	1000	3.8	Κενό
+5%* CuO	1050	24.0	-
+10%* CuO	-	48.0	-

* Περίσσεια

Τα συμπεράσματα από αυτές συνοψίζονται ως ακολούθως:

- Σύνθεση υπό συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα και κενού ευνοεί το σχηματισμό σπινελίου CuMn_2O_4 .
- Ο σχηματισμός του σπινελίου, CuMn_2O_4 , επιμένει ακόμα και έπειτα από επαναλαμβανόμενα στάδια 'κονιορτοποιήσης – ομογενοποίησης – μορφοποίησης – έψησης'. Συνήθως, η τακτική αυτή

των ‘επαναλαμβανόμενων σταδίων’ στις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης βελτιώνει σημαντικά την κρυσταλλικότητα και μονοφασικότητα της επιθυμητής χημικής ένωσης [13, 14, 15, 16, 17].

- Σύνθεση υπό τις συνθήκες αδρανούς αερίου –π.χ., Ar_(g)– ευνοεί το σχηματισμό του οξειδίου Mn₃O₄.
- Φαίνεται πως απαιτείται περίσσεια ορισμένων αντιδρώντων –π.χ., CuO– που είναι ‘πτητικά’ ακόμα και μέσα στη σφραγισμένη αμπούλα χαλαζία, αλλοιώνοντας τη στοιχειομετρία του μίγματος. Η τακτική αυτή είναι συνήθης σε ορισμένα χημικά συστήματα των αντιδράσεων στερεάς κατάστασης, που τα αντιδρώντα τους συμπεριφέρονται ‘πτητικά’ κατά τη διαδικασία της σύνθεσης [17, 18, 19, 20].

Τελικά, στην παρούσα εργασία, το CuMnO₂ έχει συντεθεί στο εργαστήριο με αντιδρώντα CuO (Aldrich 99.99 %) και MnO* (Aldrich 99.99+ %) σε συνθήκες κενού, σύμφωνα με την Αντίδραση (4.1):



Η προετοιμασία των αντιδρώντων πραγματοποιήθηκε αποκλειστικά στις ειδικές αναερόβιες συνθήκες* του *glove-box*. Η σύνθεση έγινε με αντίδραση στερεάς κατάστασης: πρώτα ζυγίστηκαν στον αναλυτικό ζυγό οι κατάλληλες στοιχειομετρικές ποσότητες σε αναλογία[♦] 1.05:1, και ακολούθως ανακατεύτηκαν ομοιογενώς, χειρονακτικά σε γουδί από αχάτι, για χρονικό διάστημα τουλάχιστον 30-40 min. Κατόπιν, το ομοιογενές κονιορτοποιημένο μίγμα σκόνης τοποθετήθηκε σε ειδικό σωλήνα σύνθεσης SiO₂[†], διαμέτρου Ø 1.2 cm, αντλήθηκε στη γραμμή υψηλού κενού για χρονικό διάστημα τουλάχιστον 30 min, προτού ‘σφραγιστεί’[‡] κατάλληλα με τη φλόγα[♦].

Το θερμοκρασιακό διάγραμμα, που περιγράφει τη συγκεκριμένη χημική αντίδραση, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.5. Σύμφωνα με τούτο, η θερμοκρασία σχηματισμού του επιθυμητού οξειδίου είναι T=980 °C, δεδομένου πως το CuO και MnO τήκεται στους 1336 °C και 1785 °C, αντίστοιχα [21]. Άλλωστε, αυτός είναι και ο λόγος, που όλες οι προαναφερθείσες προσπάθειες σύνθεσης του CuMnO₂ από τη βιβλιογραφία, πραγματοποιήθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες T~1000 °C, προκειμένου δηλαδή να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή διάχυση των ατόμων Cu και Mn προς σχηματισμό του CuMnO₂.

Προκειμένου να ελέγχεται η στοιχειομετρία του CuMnO₂ τόσο κατά το στάδιο της ομοιογενούς κονιορτοποίησης των αντιδρώντων του, όσο και κατά το στάδιο της χημικής σύνθεσης κατά την έψησή του, πραγματοποιήθηκε η σύνθεσή του στο εργαστήριο ανά 1 g κάθε φορά –όπως δηλαδή και στην περίπτωση του α-NaMnO₂. Μάλιστα, για την πραγματοποίηση των πειραμάτων μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων, που απαιτούν σχετικά μεγάλη ποσότητα υλικού, παρασκευάστηκαν ~10 g μονοφασικού CuMnO₂. Το εν λόγω οξείδιο έχει χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα και όπως αποδείχτηκε στο εργαστήριο –

* Το CuO είναι υγροσκοπικό, ενώ το MnO ευαίσθητο στον ατμοσφαιρικό αέρα καθόσον οξειδώνεται το Mn²⁺, οπότε αποθηκεύτηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στις ειδικές συνθήκες του *glove-box* προς αποφυγή της αλλοίωσης της χημικής τους σύστασης.

* [O₂]≅[H₂O]<1 ppm, -2<P<2 mbar

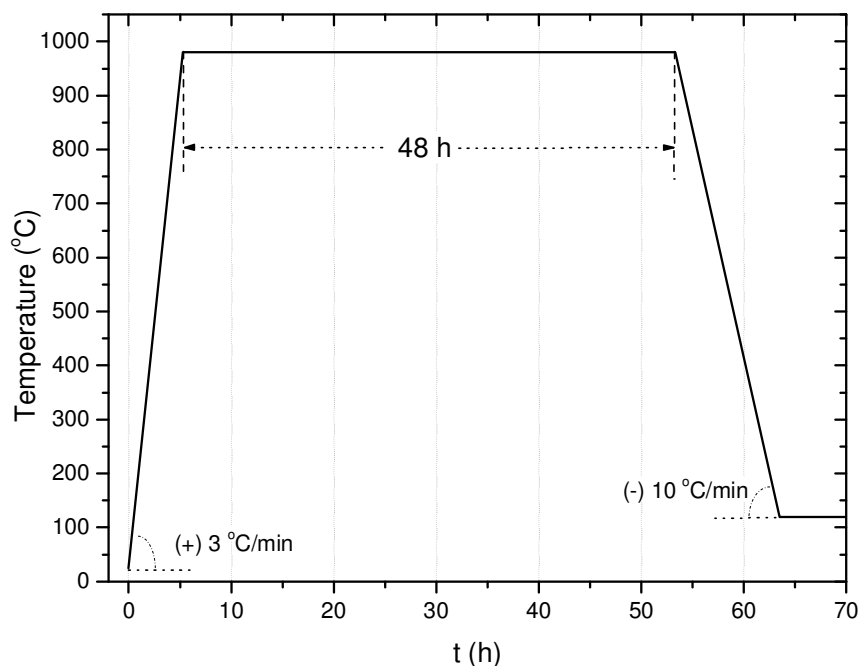
♦ Επιλέχτηκε περίσσεια CuO, διότι από τη συνθετική εμπειρία που έχει αποκομιστεί στο χημικό εργαστήριο, είναι γνωστό πως το συγκεκριμένο οξείδιο είναι ‘πτητικό’ και ως εκ τούτου έχουν δοκιμαστεί διάφορα ποσοστά περισσειάς του –στα πλαίσια βελτιστοποίησης των συνθηκών σύνθεσης του CuMnO₂– με το 5% κατά μάζα να αποδειχτεί το καλύτερο.

† Επιλέχτηκε σωλήνας υψηλής καθαρότητας σε χαλαζία SiO₂, διότι η σύνθεση του CuMnO₂ πρόκειται να πραγματοποιηθεί σε υψηλή θερμοκρασία T~1000°C, στην οποία ένας σωλήνας από γυαλί θα έλιωνε.

‡ ‘sealed’

♦ ‘flame torch’

σε αντίθεση με το $\alpha\text{-NaMnO}_2$ δεν είναι ευαίσθητο στον ατμοσφαιρικό αέρα, αλλά χημικά σταθερό έπειτα από μακρόχρονη έκθεσή του σε αυτόν*.



Σχήμα 4.5. Το θερμοκρασιακό διάγραμμα για τη σύνθεση του CuMnO_2 . Σταδιακή έψηση υπό κενό με ρυθμό (+) $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους $980\text{ }^\circ\text{C}$. Εκεί παραμένει για 48 h , για να ψυχθεί ακολούθως με ρυθμό (-) $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους $120\text{ }^\circ\text{C}$.

Στο σημείο τούτο αξίζει να υπογραμμιστεί πως στην παρούσα εργασία για τη μελέτη του CuMnO_2 και για όλες τις μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε το δείγμα CuMnO_2 που εμείς συνθέσαμε στο εργαστήριο, με τον τρόπο που μόλις περιγράφηκε. Ωστόσο, εξαίρεση αποτελούν ορισμένες μετρήσεις –διευκρινίζονται ποιες είναι αυτές στα αντίστοιχα πεδία παρακάτω–, στις οποίες χρησιμοποιήθηκε το δείγμα CuMnO_2 της συνεργαζόμενης Γαλλικής ομάδας [3] –που επίσης προαναφέρθηκε.

4.2.2 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε πρωτόκολλο πλήρους κύκλου: θέρμανση από θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους $1300\text{ }^\circ\text{C}$, με ρυθμό $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ και συνεχή ροή $\text{Ar}_{(g)}$ $100\text{ ml}/\text{min}$ και αντίστροφη ψύξη –υπό τις ίδιες συνθήκες. Μικρή ποσότητα δείγματος, $m \approx 0.020\text{ g}$, CuMnO_2 είχε κατάλληλα τοποθετηθεί σε χωνευτήριο Al_2O_3 .

4.2.3 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις

Οι μετρήσεις dc της μαγνητικής επιδεκτικότητας και των βρόχων υστέρησης πραγματοποιήθηκαν συνδυαστικά σε μαγνητόμετρο *Maglab* της εταιρίας *Oxford Instruments* και σε *SQUID MPMS-XL5* της *Quantum Design*. Μικρή ποσότητα CuMnO_2 τοποθετήθηκε στην ειδική κάψουλα ζελατίνης του οργάνου, δίχως να απαιτηθούν ιδιαίτερες συνθήκες για την προετοιμασία του, καθόσον δεν είναι ευαίσθητο στον αέρα –σε αντίθεση με το ισοδομικό του $\alpha\text{-NaMnO}_2$.

* αρκετών μηνών

4.2.4 Ανάλυση κρυσταλλικής δομής

Πείραμα ακτίνων-Χ υψηλής διακριτικότητας σε σύγχροτρο πραγματοποιήθηκε στο ESRF στην πόλη Grenoble της Γαλλίας και συγκεκριμένα στο περιθλασίμετρο ID31 με $\lambda=0.399861 \text{ \AA}$. Το δείγμα CuMnO_2 μετρήθηκε σε ειδικό γυάλινο τριχοειδή σωλήνα με $D=0.5 \text{ mm}$, ενώ ο Πίνακας 4.3 συνοψίζει τις τεχνικές λεπτομέρειες για τις πειραματικές συνθήκες. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος* $5 \leq T \leq 295 \text{ K}$, ενώ η ανάλυση και η επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το πακέτο λογισμικού *FullProf* [22].

Πίνακας 4.3. Τεχνικές λεπτομέρειες των πειραματικών συνθηκών της περίθλασης ακτίνων-Χ στο σύγχροτρο.

Περιθλασίμετρο	ID31, ESRF
Μήκος κύματος, λ	0.39986 \AA
2θ	3-50°
Βήμα 2θ	0.003°

4.2.5 Ανάλυση μαγνητικής δομής

Επιπλέον, πειράματα ελαστικής σκέδασης νετρονίων για τη μελέτη της μαγνητικής και κρυσταλλικής δομής του CuMnO_2 πραγματοποιήθηκαν στη μεγάλης κλίμακας πειραματική εγκατάσταση σκέδασης νετρονίων *ISIS* του ερευνητικού κέντρου ‘*Rutherford Appleton Laboratory*’ στη Μεγάλη Βρετανία με περιθλασίμετρο *HRPD* (‘*High Resolution Powder Diffractometer*’[†]). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή[‡] $5 \leq T \leq 300 \text{ K}$. Η ποσότητα δείγματος που απαιτήθηκε ήταν $\sim 5 \text{ g}$ CuMnO_2 , ενώ η ανάλυση και η επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε επίσης με το πακέτο λογισμικού *FullProf* [22]. Για την πραγματοποίηση του συγκεκριμένου πειράματος χρησιμοποιήθηκε το δείγμα του φυλλόμορφου CuMnO_2 της συνεργάτιδας Γαλλικής ομάδας [3].

4.2.6 Μικροσκοπικές μαγνητικές διεγέρσεις

Πειράματα μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων για τη μελέτη των μαγνητικών διεγέρσεων –μαγνονίων– του φυλλόμορφου CuMnO_2 πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο ‘*MARI chopper spectrometer*’, στο *ISIS* του ερευνητικού κέντρου *Rutherford Appleton Laboratory* στη Μεγάλη Βρετανία. Όπως και στην περίπτωση του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, η βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε με δειγματοφορέα *V* γνωστής μάζας, όπου ακολούθως τοποθετήθηκε κατάλληλα ποσότητα $\sim 6.5 \text{ g}$ CuMnO_2 . Τα προσπίπτοντα νετρόνια είχαν:

- ενέργεια $E_i=30 \text{ meV}$ με συχνότητα $f=250 \text{ Hz}$ για $T_1=5 \text{ K}$

* και πιο συγκριμένα στα σημεία:

a) $T_1=5 \text{ K}$, $T_2=15 \text{ K}$, $T_3=30 \text{ K}$, $T_4=40 \text{ K}$, $T_5=50 \text{ K}$, $T_6=60 \text{ K}$ και $T_7=65 \text{ K}$

b) $T_8=70 \text{ K}$, $T_9=75 \text{ K}$, $T_{10}=90 \text{ K}$, $T_{11}=100 \text{ K}$, $T_{12}=110 \text{ K}$, $T_{13}=150 \text{ K}$, $T_{14}=200 \text{ K}$, $T_{15}=250 \text{ K}$ και $T_{16}=298 \text{ K}$.

[†] <http://www.isis.stfc.ac.uk/instruments/hrpd/>

[‡] και πιο συγκριμένα στα σημεία:

a) $T_1=2 \text{ K}$, $T_2=40 \text{ K}$, $T_3=45 \text{ K}$, $T_4=50 \text{ K}$, $T_5=55 \text{ K}$, $T_6=60 \text{ K}$ και $T_7=65 \text{ K}$

b) $T_8=70 \text{ K}$, $T_9=75 \text{ K}$, $T_{10}=80 \text{ K}$, $T_{11}=90 \text{ K}$, $T_{12}=120 \text{ K}$, $T_{13}=200 \text{ K}$, $T_{14}=250 \text{ K}$ και $T_{15}=300 \text{ K}$.

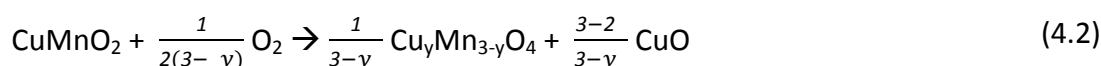
- ενέργεια $E_i=85$ meV με $f=300$ Hz, στις θερμοκρασίες: $T_1=5$ K, $T_2=25$, $T_3=60$ K, $T_4=68$ K, $T_5=75$ K, $T_6=100$ K, $T_7=150$ K, $T_8=200$ K, $T_9=300$ K, $T_{10}=400$ K και $T_{11}=500$ K
- ενέργεια $E_i=150$ meV με $f=450$ Hz στη θερμοκρασία $T=5$ K.

Για την πραγματοποίηση του πειράματος αυτού χρησιμοποιήθηκε το δείγμα του φυλλόμορφου CuMnO_2 που συνέθεσε η συνεργαζόμενη Γαλλική ομάδα [3].

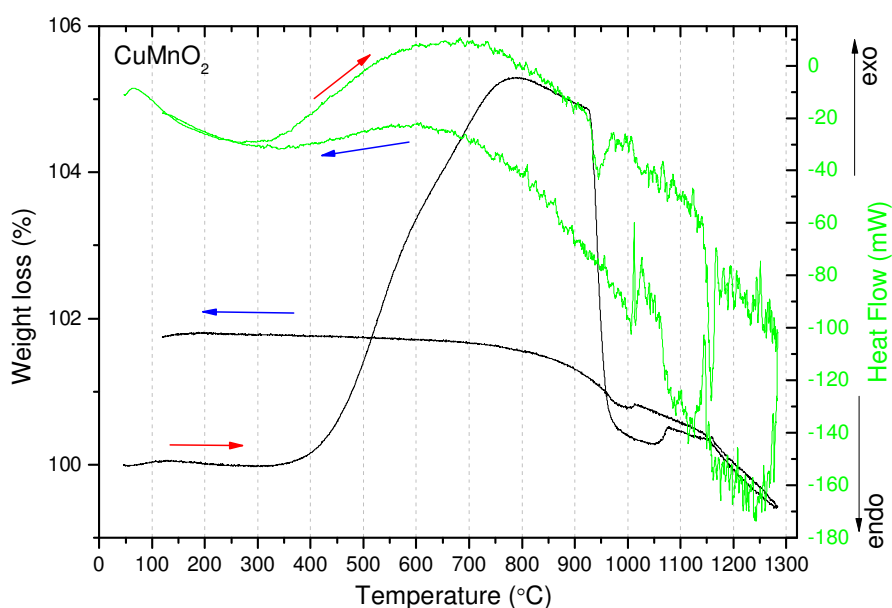
4.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

4.3.1 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

Το διάγραμμα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης του CuMnO_2 παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.6. Στον αριστερό κατακόρυφο άξονα παρουσιάζεται η απώλεια βάρους (%), ενώ στο δεξιό η ροή θερμότητας (*Heat flow, mW*). Μέχρι τη θερμοκρασία $T=350\text{ }^\circ\text{C}$ δεν παρατηρείται καμία μεταβολή στη μάζα του υλικού. Ωστόσο, αμέσως μετά και μέχρι τους $800\text{ }^\circ\text{C}$ η μάζα του CuMnO_2 διαρκώς αυξάνεται μέχρι και (+)5 %. Η συμπεριφορά αυτή της θερμικής σταθερότητας συνάδει με την εργασία των M. Trari *et al.*, όπου είχε μελετηθεί η θερμική σταθερότητα μονοφασικού CuMnO_2 , σε συνθήκες όμως ατμοσφαιρικού αέρα [12]. Συγκεκριμένα, η αύξηση της μάζας είχε αποδοθεί τότε στο σχηματισμό σπινελίου $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$, σύμφωνα με την Αντίδραση (4.2):



Μάλιστα, πείραμα περίθλασης ακτίνων-X των M. Trari *et al.* [12] στο προϊόν της αντίδρασης επιβεβαίωσε το σχηματισμό σπινελίου $\text{Cu}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$, που συμφωνεί και με τη βιβλιογραφία [23].



Σχήμα 4.6. Τα διαγράμματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης και της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας T του φυλλόμορφου CuMnO_2 .

Η αύξηση μάζας μετά τους $350\text{ }^\circ\text{C}$ αποδίδεται στο σχηματισμό σπινελίου $\text{Cu}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$, μέχρι τους $950\text{ }^\circ\text{C}$. Κατόπιν η μάζα του μειώνεται απότομα, με τον ταυτόχρονο σχηματισμό κρεδνερίτη $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$, όπου $x \approx 0.1$, μέχρι να τακεί ακολούθως στους $1150\text{ }^\circ\text{C}$, όπως υποδηλώνει και η έντονη ενδόθερμη κορυφή. Ο σχηματισμός του κρεδνερίτη έχει επιβεβαιωθεί από πείραμα περίθλασης ακτίνων-X, σύμφωνα με τους M. Trari *et al.* [12].

4.3.2 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις

Οι μακροσκοπικές μαγνητικές ιδιότητες του ντελαφοσίτη CuMnO_2 παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7, όπου δίνεται η μαγνητική επιδεκτικότητά του, χ , συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή $0 \leq T \leq 350\text{ K}$ σε πρωτόκολλο fc ή zfc , παρουσία μαγνητικού πεδίου σε διάφορες τιμές έντασης, H . Συγκεκριμένα, στο

Σχήμα 4.7(α) η μέτρηση έχει πραγματοποιηθεί σε πρωτόκολλο fc παρουσία μαγνητικού πεδίου $H=100$ G, ενώ η κάθετη διακεκομμένη γραμμή υποδηλώνει τη θερμοκρασία μετάβασης του ντελαφοσίτη, $T_N \approx 60$ K. Στο ένθετό του φαίνεται το αντίστοιχο διάγραμμα του οξειδίου Mn_3O_4 , που ήταν η κύρια δευτερογενής φάση και σχηματιζόταν μαζί με το ντελαφοσίτη CuMnO_2 σε προηγούμενες προσπάθειες σύνθεσής του [2, 3, 10]. Οι μετρήσεις fc και zfc του οξειδίου Mn_3O_4 έχουν πραγματοποιηθεί για $H=20$ G, ενώ η κάθετη διακεκομμένη γραμμή υποδηλώνει τη θερμοκρασία μετάβασής του, $T_N \approx 45$ K*. Είναι εμφανής η απουσία του συγκεκριμένου ανεπιθύμητου οξειδίου στο φυλλόμορφο CuMnO_2 , καθόσον αν υπήρχε, η μαγνητική επιδεκτικότητα του τελευταίου θα παρουσίαζε ευδιάκριτη καμπύλη στην περιοχή για $T < 45$ K, ενδεικτική του έντονα σιδηρομαγνητικού χαρακτήρα του†. Θα ήταν δηλαδή σαν τη χαρακτηριστική καμπύλη που παρουσίαζαν τα αντίστοιχα διαγράμματα της μαγνητικής επιδεκτικότητας των υποστοιχειομετρικών ενώσεων Na_xMnO_2 ($x < 1.00$), που είχαν όλα το οξείδιο Mn_3O_4 σαν δευτερογενή φάση –παρουσιάστηκαν στο ‘Κεφάλαιο 3: $\alpha\text{-NaMnO}_2$ ’.

Στο Σχήμα 4.7(β) και το Σχήμα 4.7(γ) η μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας του CuMnO_2 έχει πραγματοποιηθεί σε πρωτόκολλα fc και zfc , παρουσία μαγνητικού πεδίου $H=200$ G και 1 T –αντιστοιχώς. Μάλιστα, στο ένθετο από το Σχήμα 4.7(γ) φαίνεται και το αντίστοιχο διάγραμμα του οξειδίου Mn_3O_4 σε πρωτόκολλο zfc , παρουσία μαγνητικού πεδίου $H=1$ T. Και με τη μέτρηση τούτη επιβεβαιώνεται η απουσία του συγκεκριμένου ανεπιθύμητου οξειδίου στο CuMnO_2 . Τέλος, στο Σχήμα 4.7(δ) η μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας του CuMnO_2 έχει πραγματοποιηθεί σε πρωτόκολλο zfc παρουσία μαγνητικού πεδίου $H=5$ T.

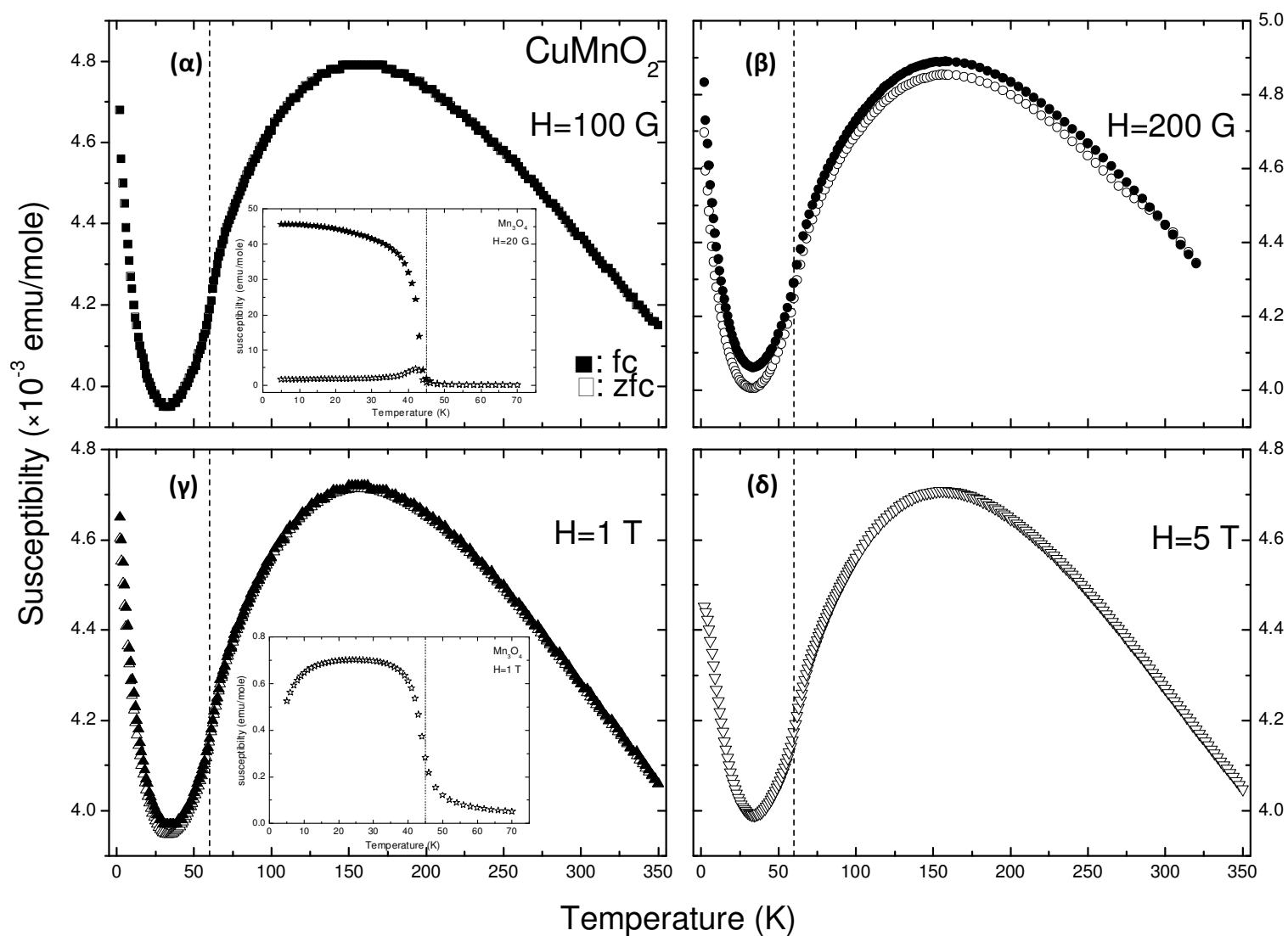
Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζονται οι βρόχοι υστέρησης του ντελαφοσίτη CuMnO_2 και της δευτερογενής φάσης Mn_3O_4 , που συνήθως εμφανίζονταν στις συνθέσεις του ντελαφοσίτη, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.8(α) παρουσιάζονται οι βρόχοι υστέρησης του CuMnO_2 σε θερμοκρασίες $T=5$ και 100 K και μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο $-5 \leq H \leq 5$ T. Δεν παρατηρείται κανένας βρόχος υστέρησης στις προαναφερθείσες θερμοκρασίες. Επίσης, στο Σχήμα 4.8(β) συγκρίνονται οι βρόχοι υστέρησης του φυλλόμορφου CuMnO_2 και του ανεπιθύμητου οξειδίου Mn_3O_4 για $T=5$ K. Το τελευταίο παρουσιάζει χαρακτηριστική συμπεριφορά ‘μαλακού’ μαγνητικού υλικού, με υψηλές τιμές μαγνήτισης κορεσμού και εναπομένουσας μαγνήτισης. Πάλι είναι προφανής η παντελής απουσία του συγκεκριμένου ανεπιθύμητου οξειδίου στο CuMnO_2 .

Τέλος, στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται ο αντίστροφος λόγος της μαγνητικής επιδεκτικότητας, $\left(\frac{1}{\chi}\right)$, συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε πρωτόκολλο zfc με πεδίο $H=200$ G. Το τμήμα της καμπύλης $\left(\frac{1}{\chi}\right)$, για $T > 250$ K περιγράφεται από το νόμο του Curie-Weiss, $\chi = \frac{C}{(T-\theta)}$. Ωστόσο, τα πειραματικά δεδομένα στη συγκεκριμένη περιοχή δεν είναι αρκετά, προκειμένου να γίνει αξιόπιστη ανάλυση της ευθύγραμμης καμπύλης με προσαρμογή –όπως διακρίνεται στο Σχήμα 4.9– βάση της προαναφερθείσας εξίσωσης‡. Όπως και στην περίπτωση του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, το αρνητικό πρόσημο της θερμοκρασίας Curie, θ_C , επιβεβαιώνει τις ισχυρές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις μαγνητικές ροπές. Η δε

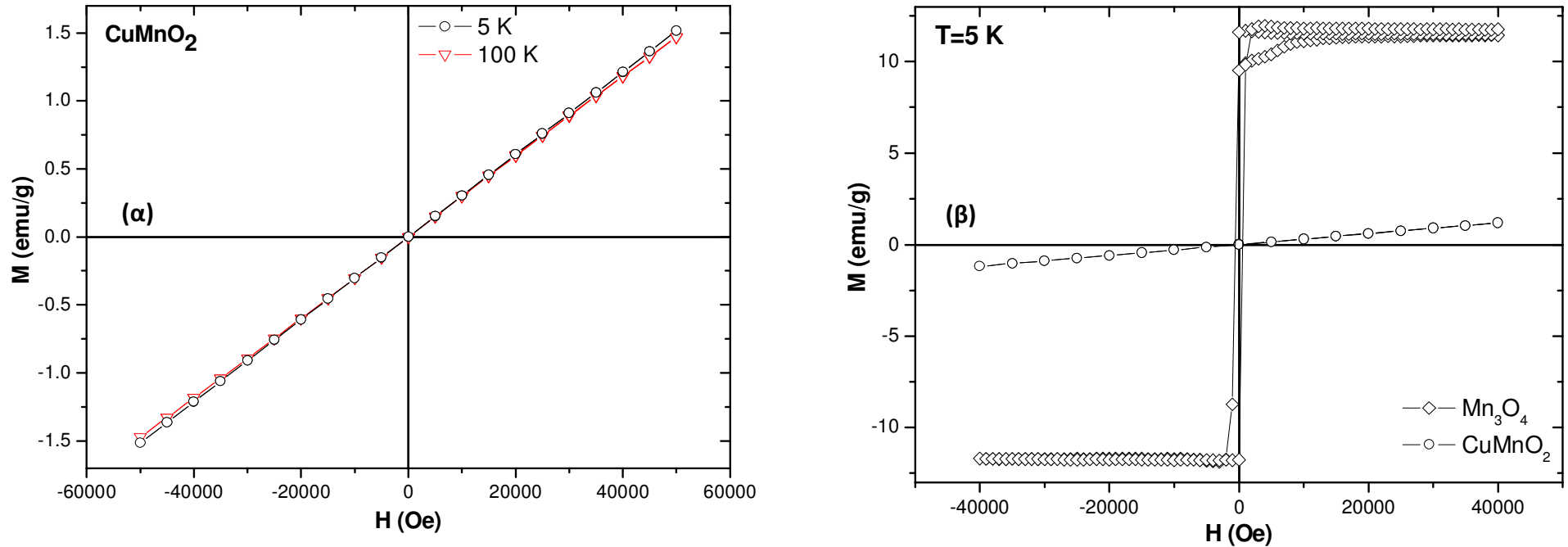
* Όπως διακρίνεται στα αντίστοιχα διαγράμματα, η μαγνητική επιδεκτικότητα του CuMnO_2 εκφράζεται σε ($\times 10^{-3}$ emu/mole), ενώ στα ένθετα, που αναφέρονται στο Mn_3O_4 , εκφράζεται σε (emu/mole).

† Όπως φαίνεται δηλαδή στο Fig. 3(α) από το άρθρο [5].

‡ Ωστόσο, σύμφωνα με τα προσεγγιστικά αποτελέσματα, η γραμμική συνάρτηση της καμπύλης είναι η $y=0.31x+172$, από όπου συνεπάγεται ότι η σταθερά είναι $C \approx 3.2 \frac{\text{emu K}}{\text{mol}}$, η παραμαγνητική θερμοκρασία Curie $\theta_C \approx -407$ K και το μέγεθος της ενεργού μαγνητικής ροπής ανά ιόν Mn^{3+} $\mu_{\text{eff}} \approx 6.7 \mu_B$.

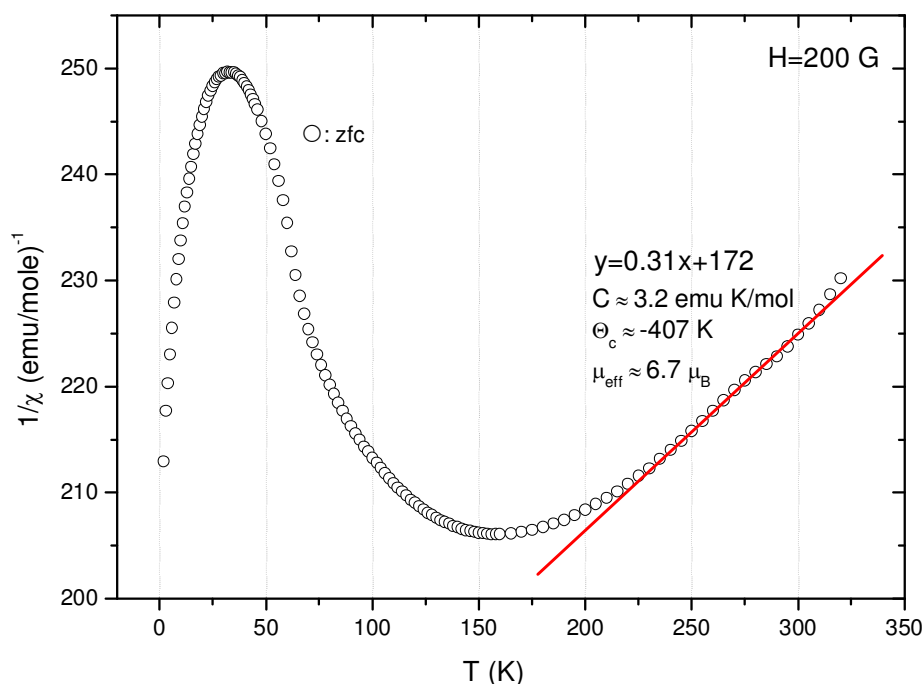


Σχήμα 4.7. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της μαγνητικής επιδεκτικότητας του ντελαφοσίτη CuMnO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή $0 \leq T \leq 350$ K σε πρωτόκολλο *fc* ή *zfc*. Το μαγνητικό πεδίο έχει τιμές **(α)** $H=100$ G, **(β)** $H=200$ G, **(γ)** $H=1$ T και **(δ)** $H=5$ T. Τα ένθετα παρουσιάζουν την αντίστοιχη μαγνητική επιδεκτικότητα του οξειδίου Mn_3O_4 στο **(α)** για $H=20$ G σε πρωτόκολλο *fc* και *zfc*, ενώ στο **(γ)** για $H=1$ T σε πρωτόκολλο *zfc*.



Σχήμα 4.8. Παρουσιάζονται **(α)** οι βρόχοι υστέρησης του CuMnO_2 σε θερμοκρασίες $T=5$ και 100 K με μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο $-5 \leq H \leq 5$ T, ενώ στο **(β)** συγκρίνονται οι βρόχοι υστέρησης του φυλλόμορφου CuMnO_2 και του ανεπιθύμητου οξειδίου Mn_3O_4 για $T=5$ K. Το τελευταίο παρουσιάζει χαρακτηριστικά 'μαλακού' μαγνητικού υλικού με υψηλές τιμές μαγνήτισης κορεσμού και εναπομένουσας μαγνήτισης, ενώ είναι προφανής η παντελής απουσία του στο CuMnO_2 , που έχουμε συνδέσει στο εργαστήριο.

πλατιά κορυφή που παρατηρείται για $T=200$ K υποδηλώνει την εμφάνιση χαμηλοδιάστατων αλληλεπιδράσεων των σπιν [24].



Σχήμα 4.9. Παρουσιάζεται ο αντίστροφος λόγος της μαγνητικής επιδεκτικότητας του CuMnO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε zfc πρωτόκολλο με πεδίο $H=200$ G. Το τμήμα της καμπύλης για $T>200$ K περιγράφεται από το νόμο του Curie-Weiss.

4.3.3 Ανάλυση κρυσταλλικής δομής

4.3.3.1 Ποιοτική ανάλυση από περίθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου

Στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (110)* από τα πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων-Χ από σύγχροτρο συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή $5 \leq T \leq 296$ K. Ο οριζόντιος άξονας δίνει την εξέλιξη των κορυφών στις γωνίες 2θ συναρτήσει της θερμοκρασίας T , ενώ ο άξονας z την έντασή τους –όσο πιο υψηλή η ένταση, τόσο πιο θερμό το χρώμα και αντιστρόφως. Η συγκεκριμένη ανάκλαση αντιστοιχεί σε γωνία $2\theta=9.02^\circ$ και ενδοπλεγματική απόσταση $d=2.544$ Å. Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας T , για $T>T_N$, συνεπάγεται τη διαστολή του κρυστάλλου του CuMnO_2 , με συνακόλουθη αύξηση της διαπλεγματικής απόστασής του d και μείωση της αντίστοιχης γωνίας 2θ της κορυφής ανάκλασης. Παρατηρείται πως η συγκεκριμένη ανάκλαση (110) υφίσταται στη θερμοκρασιακή περιοχή $T>T_N$, όπου το CuMnO_2 κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$, ενώ διαχωρίζεται στις επιμέρους της, (100) και (010), στη θερμοκρασιακή περιοχή $T \leq T_N$, όπου κρυσταλλώνεται στο τρικλινές με ομάδα συμμετρίας χώρου $P\bar{1}$. Στο ‘Παράρτημα Γ’ παρουσιάζεται η εξέλιξη και αρκετών άλλων ανακλάσεων Bragg, με τον εμφανή συνακόλουθο διαχωρισμό στις επιμέρους ανακλάσεις τους, κατά το μετασχηματισμό φάσης –Παράγραφος Π.Γ.1, Σχήμα Π.Γ.14 - Σχήμα Π.Γ.16’.

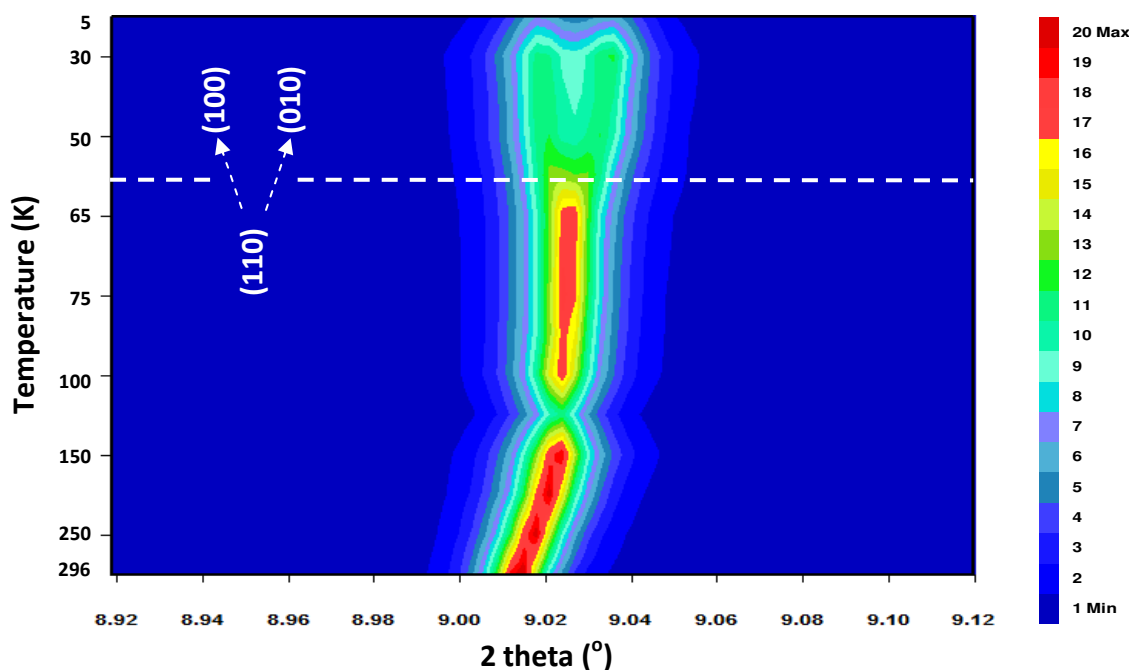
Στο Σχήμα 4.11(α) παρουσιάζονται τα διαγράμματα της μεταβολής των τιμών FWHM των ανακλάσεων Bragg στα περιθλασιγράμματα του φυλλόμορφου CuMnO_2 για όλο το θερμοκρασιακό εύρος $65 \leq T \leq 300$ K από το πείραμα συγχρότρου. Οι έξι κύριες κορυφές που έχουν χρησιμοποιηθούν είναι: η κορυφή (001) σε $2\theta=4.00^\circ$, η (002) σε $2\theta=8.02^\circ$, η (200) σε $2\theta=8.45^\circ$, η (110) σε $2\theta=9.02^\circ$, η (111) σε

* Επιλέγεται η ίδια ανάκλαση Bragg, όπως και στην περίπτωση του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ για λόγους σύγκρισης.

$2\theta=10.30^\circ$ και η (020) σε γωνία $2\theta=16.09^\circ$. Οι συγκεκριμένες τιμές της γωνίας 2θ αναφέρονται στη θερμοκρασία $T=298\text{ K}$, μια και σε διαφορετικές θερμοκρασίες αυτές θα αλλάζουν ελαφρώς. Στο δε Σχήμα 4.11(β) παρουσιάζονται οι σχετικές τιμές των FWHM αυτών, οι οποίες έχουν υπολογιστεί θεωρώντας τις τιμές για $T=70\text{ K}$ ως τιμές αναφοράς, σύμφωνα με την εξίσωση (4.3):

$$\text{Σχετική τιμή FWHM (\%)} = \frac{\text{Τιμή FWHM για } T}{\text{Τιμή FWHM για } T=70\text{ K}} \times 100 \quad (4.3)$$

Έχει επιλεγεί η συγκεκριμένη θερμοκρασία ως τιμή αναφοράς, διότι ήταν η πλησιέστερη διαθέσιμη –από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου– ως προς τη θερμοκρασία μετάβασης, T_N , του CuMnO_2 .

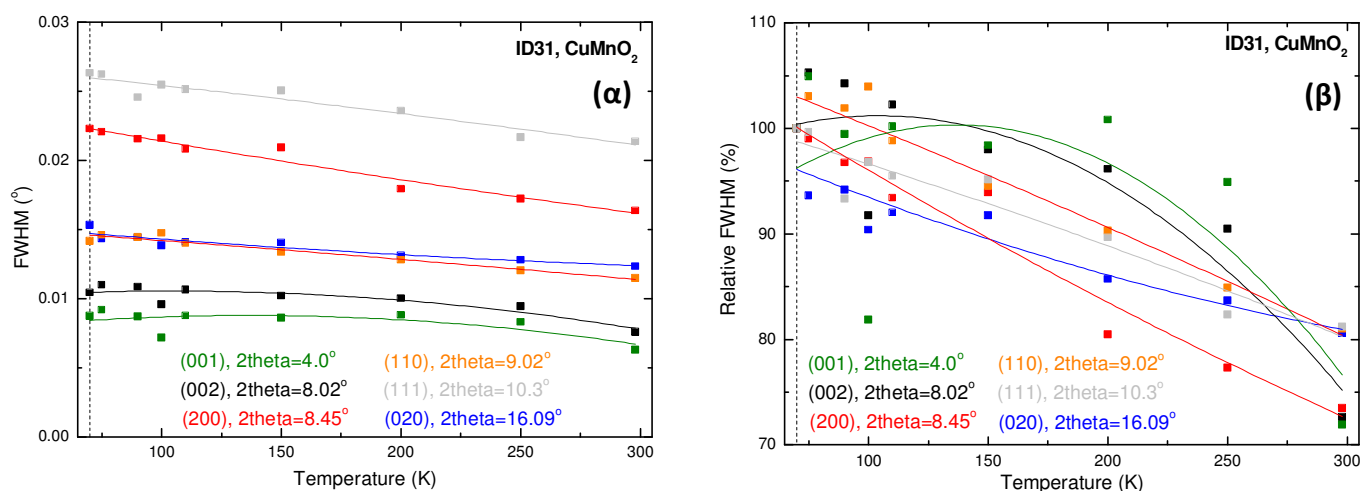


Σχήμα 4.10. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (110), $d=2.544\text{ \AA}$, από τα πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων-Χ από σύγχροτρο σε σκόνη του CuMnO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή $5 \leq T \leq 296\text{ K}$. Παρατηρείται πως η (110) υφίσταται στη θερμοκρασιακή περιοχή $T_N \leq T \leq 296\text{ K}$, όπου το CuMnO_2 κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$, ενώ διαχωρίζεται στις επιμέρους της, (100) και (010), στη θερμοκρασιακή περιοχή $T \leq T_N$, όπου κρυσταλλώνεται στο $P\bar{1}$.

Ωστόσο στην περίπτωση του CuMnO_2 δεν παρατηρείται να υπάρχει κάποια συγκεκριμένη ανάκλαση Bragg με εμφανώς αυξημένη τιμή FWHM, αλλά και αντίστοιχη σχετική τιμή FWHM (%) –όπως στην περίπτωση του οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ –Σχήμα 3.16. Συνεπώς, δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα ότι κατά μια συγκεκριμένη κρυσταλλική διεύθυνση αναπτύσσονται αυξημένες ενδογενείς μικροτάσεις ή εντονότερες δομικές αλλαγές, υπονοώντας πως κατά μήκος αυτής αναπτύσσονται πιθανώς και ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις στον κρύσταλλο του CuMnO_2 . Επίσης, παρουσιάζεται η εξέλιξη των προαναφερθέντων μεγεθών μόνο στη θερμοκρασιακή περιοχή $T_N \leq T \leq 298\text{ K}$ και όχι για $T \leq 68\text{ K}$, προκειμένου να αναδειχτεί καλύτερα η πραγματική εξέλιξή τους. Στη θερμοκρασιακή περιοχή $T \leq 68\text{ K}$ όπου παρατηρείται το φαινόμενο του μετασχηματισμού φάσης του φυλλόμορφου CuMnO_2 , επειδή οι ενδογενείς τάσεις στον κρύσταλλο του είναι δυνατό να εκτονώνονται, αλλά και εξαιτίας του εμφανούς διαχωρισμού των ανακλάσεων Bragg, οι τιμές FWHM δεν θα οδηγούσαν σε ασφαλή συμπερασμάτων.

Τέλος, στο 'Παράρτημα Γ' –Σχήμα Π.Γ.1– παρουσιάζονται τα ίδια διαγράμματα σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 300\text{ K}$. Ακόμα, ο αναγνώστης μπορεί εκεί να βρει διαγράμματα, αναφορικά και με άλλα βασικά χαρακτηριστικά των προαναφερθέντων κύριων κορυφών από την περίθλαση ακτίνων-

X συγχρότρου του CuMnO_2 : (α) το εμβαδόν της επιφάνειας και (β) το ύψος της έντασής τους, με τις αντίστοιχες ποσοστιαίες (%) σχετικές μεταβολές τους.



Σχήμα 4.11. (α) Διαγράμματα της θερμοκρασιακής μεταβολής των τιμών του FWHM στο εύρος $5 \leq T \leq 300$ K από το πείραμα συγχρότρου, ενώ στο (β) παρουσιάζονται οι σχετικές τιμές τους, οι οποίες έχουν υπολογιστεί θεωρώντας τις τιμές για $T = 70$ K ως τιμές αναφοράς.

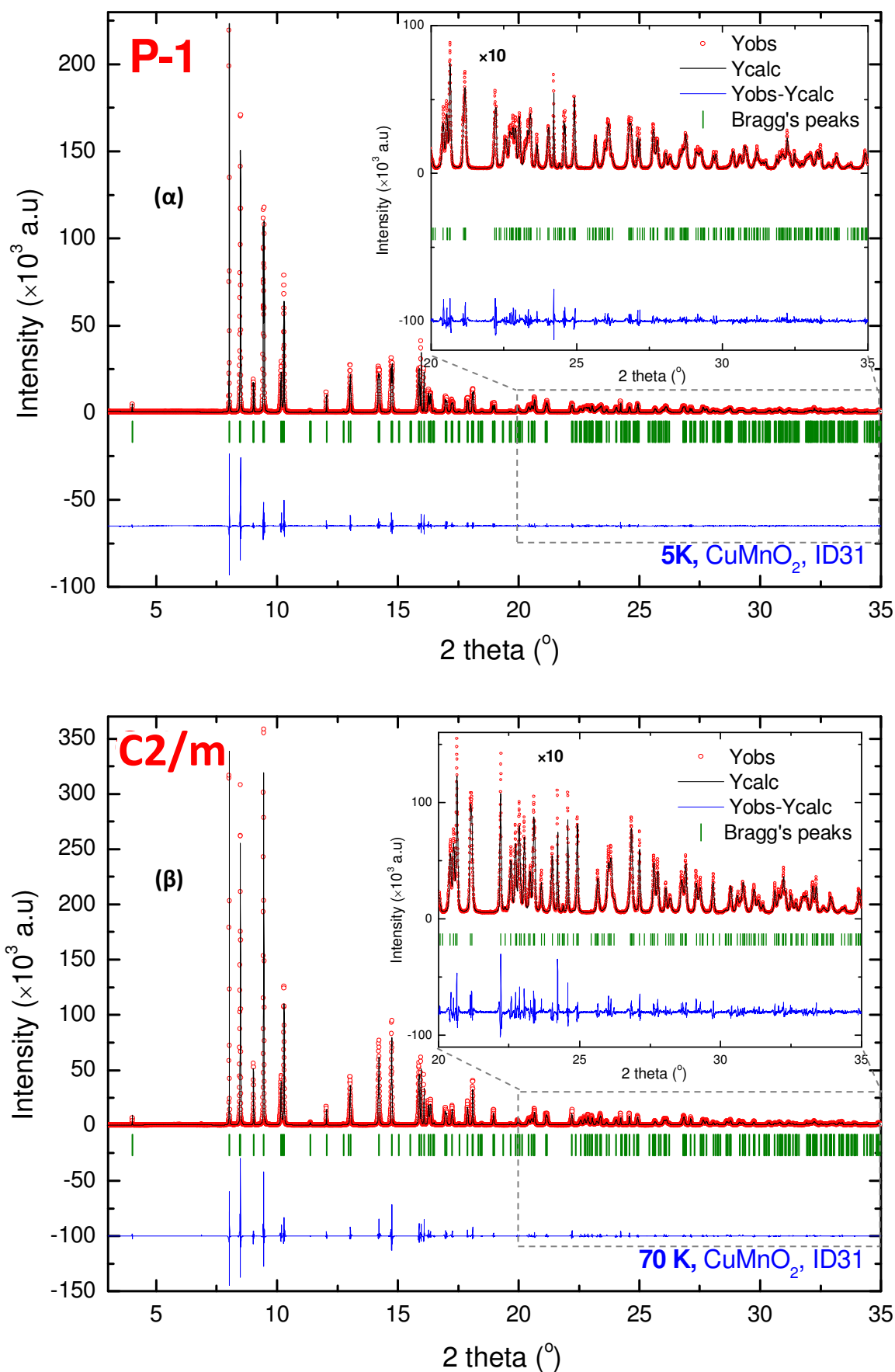
4.3.3.2 Ποσοτική ανάλυση από περίθλαση ακτίνων-X συγχρότρου

Το CuMnO_2 έχει τη χαρακτηριστική φυλλόμορφη δομή όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1(α): τα κατιόντα Mn^{3+} καταλαμβάνουν τις $2a$ θέσεις Wyckoff (0, 0, 0), δηλαδή την κεντρική θέση στο οκτάεδρο Mn^{3+}O_6 , ενώ τα ανιόντα O^{2-} καταλαμβάνουν τις άκρες αυτού, δηλαδή τις $4i$ θέσεις Wyckoff ($x, 0, y$). Τα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 έχουν κοινές ακμές μεταξύ τους και σχηματίζουν επίπεδα $[\text{MnO}_2]_\infty$ στο διδιάστατο ab . Μεταξύ των οκτάεδρων Mn^{3+}O_6 βρίσκονται τα παρένθετα*, μη μαγνητικά κατιόντα Cu^+ που καταλαμβάνουν τις $2d$ θέσεις Wyckoff (0.0, 0.5, 0.0), σχηματίζοντας δεσμούς O-Cu-O με τα ανιόντα O^{2-} , κάθετους ως προς το ab επίπεδο –‘*dumbbells*’. Με αυτά τα δεδομένα†, η απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών διδιάστατων επιπέδων $[\text{MnO}_2]_\infty$ είναι ενδεικτικά της τάξης των ~ 3.7 Å μεταξύ των πλησιέστερων ανιόντων O^{2-} και ~ 5.9 Å μεταξύ των πλησιέστερων κατιόντων Mn^{3+} . Δεδομένου πως εντός του ίδιου διδιάστατου επιπέδου, η απόσταση των πλησιέστερων και των αμέσως επόμενων πλησιέστερων κατιόντων Mn^{3+} είναι της τάξης των ~ 2.9 Å και ~ 3.1 Å αντίστοιχα, συνάγεται πως η δομή του CuMnO_2 μπορεί να θεωρηθεί ένα τυπικό παράδειγμα διδιάστατου συστήματος.

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του CuMnO_2 και η ανάλυσή του με τη μέθοδο *Rietveld* για θερμοκρασία $T = 5$ και 70 K παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.12(α) και το Σχήμα 4.12(β), αντιστοίχως, όπου ο φυλλόμορφος ντελαφοσίτης κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ και το μονοκλινές $C2/m$. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται το παρατηρούμενο/πειραματικό ακτινογράφημα, με μαύρο το υπολογισμένο κρυσταλλικό μοντέλο, ενώ με μπλε παριστάνεται η διάφορα μεταξύ τους. Οι κάθετες πράσινες γραμμές παριστάνουν τις ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής δομής του CuMnO_2 . Στο ένθετο παρουσιάζεται η περιοχή των γωνιών $20 \leq 2\theta \leq 35^\circ$ μεγεθυμένη $\times 10$, προς ανάδειξη της πληθώρας ανακλάσεων Bragg, ενδεικτική της κρυσταλλικότητας του υλικού και της καλής πιστότητας της ανάλυσης με τη μέθοδο *Rietveld* στη συγκεκριμένη περιοχή. Επίσης, ο αντίστοιχος Πίνακας 4.4 και ο Πίνακας 4.5

* ‘*intercalant species*’

† οι τιμές αναφέρονται σε θερμοκρασία δωματίου, $T = 298$ K



Σχήμα 4.12. Περιθλασιγράμματα ακτίνων-Χ του CuMnO_2 από σύγχροτρο αναλυμένα με τη μέθοδο Rietveld σε **(α)** $T = 5 \text{ K}$ και **(β)** $T = 70 \text{ K}$. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα, το υπολογισμένο ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Οι κάθετες πράσινες γραμμές δίνουν τις αναμενόμενες θέσεις των ανακλάσεων Bragg –βάση κρυσταλλογραφικού μοντέλου.

Πίνακας 4.4. Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι βάση της ανάλυσης με τη μέθοδο Rietveld του CuMnO_2 σε $T=5$ K.

Space Group	$P\bar{1}$				
Profile function	Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt				
<i>Refined cell parameters</i>					
a (Å)	3.1401(3)				
b (Å)	3.1336(0)				
c (Å)	5.8930(0)				
α (°)	102.4125(1)				
β (°)	102.5142(3)				
γ (°)	54.6640(5)				
V (Å ³)	45.8780(0)				
	Θέση	x	y	z	B_{iso} (Å ²)
Cu	2d	0.5000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)	0.0108(8)
Mn	2a	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0025(6)
O	4i	0.4013(0)	0.4050(7)	0.1807(3)	0.5312(8)
	R_{wp} (%)	12.7			
	R_p (%)	9.6			
	R_f (%)	4.3			
	χ²	18.7			

Πίνακας 4.5. Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι βάση της ανάλυσης με τη μέθοδο Rietveld του CuMnO_2 σε $T=70$ K.

Space Group	$C2/m$				
Profile function	Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt				
<i>Refined cell parameters</i>					
a (Å)	5.5744(1)				
b (Å)	2.8802(2)				
c (Å)	5.8928(0)				
α (°)	90				
β (°)	104.0445(8)				
γ (°)	90				
V (Å ³)	91.7842(0)				
	Θέση	x	y	z	B_{iso} (Å ²)
Cu	2d	0.0000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)	0.0798(5)
Mn	2a	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0163(2)
O	4i	0.4045(0)	0.0000(0)	0.1821(6)	0.3596(8)
	R_{wp} (%)	16.8			
	R_p (%)	13.5			
	R_f (%)	2.7			
	χ²	23.4			

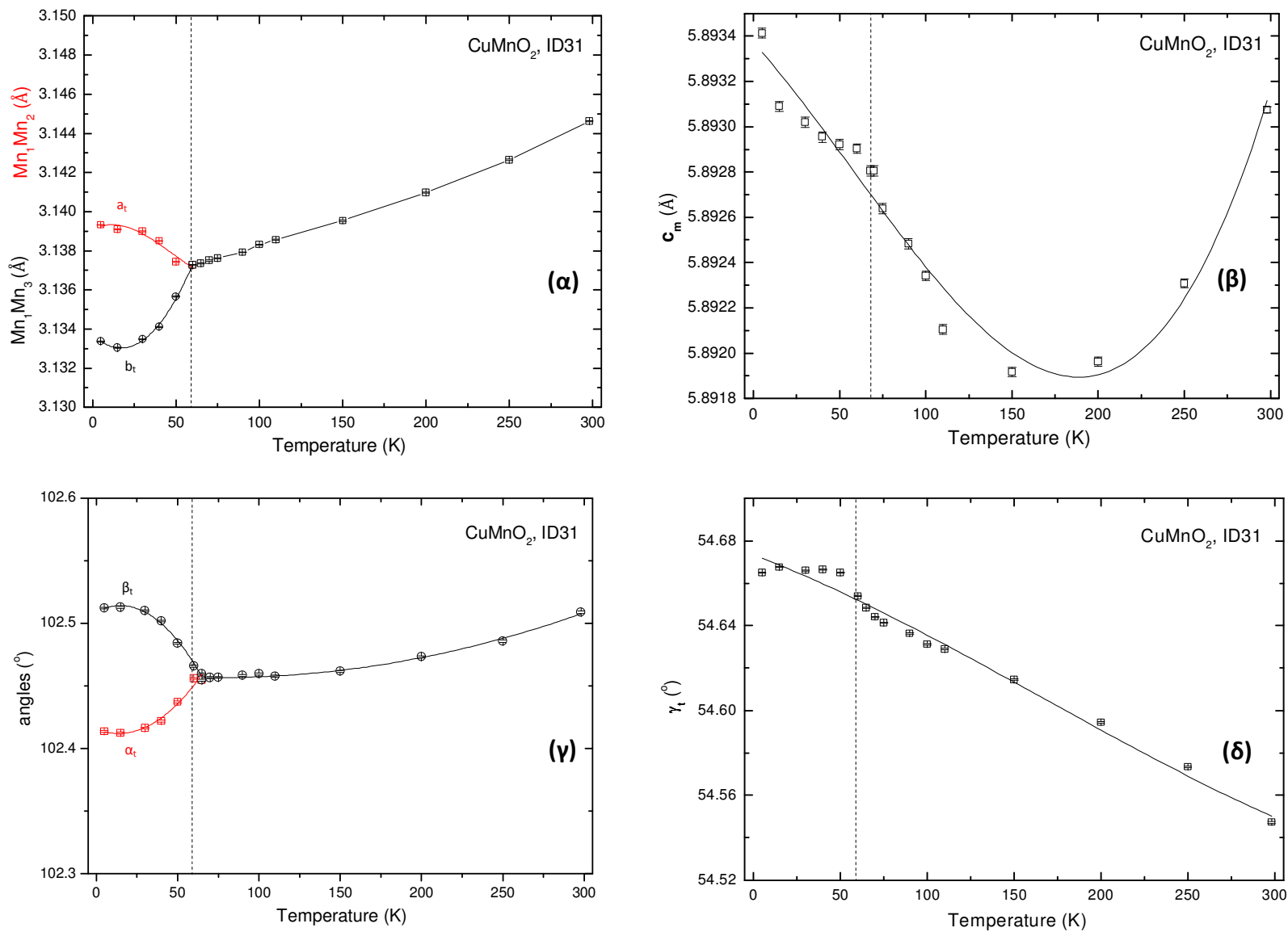
συνοψίζουν τις διάφορες κρυσταλλογραφικές παραμέτρους από τις αναλύσεις αυτές.

Οι αυξημένες τιμές των παραγόντων αξιοπιστίας, σύμφωνα με τους προαναφερθέντες Πίνακες, οφείλεται στο φαινόμενο της 'ασυμμετρίας' των ανακλάσεων Bragg. Τούτο αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην 'αξονική απόκλιση', που είναι ένα ιδιαίτερο γνώρισμα του συγκεκριμένου περιθλασιμέτρου υψηλής ανάλυσης και οφείλεται στα τεχνικά χαρακτηριστικά κατασκευής του –όπως είχε αναφερθεί και στην περίπτωση του μητρικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$, 'Κεφαλαίο 3' - Παράγραφος 3.3.3.3. Επίσης, η 'ασυμμετρία' τούτη φαίνεται πως δεν εμφανίζεται σε ορισμένες μόνο ομάδες των ανακλάσεων Bragg. Η μαθηματική συνάρτηση, που χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή των ανακλάσεων αυτών, ήταν η 'Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt' –Πίνακας 4.4, Πίνακας 4.5. Ωστόσο, φαίνεται πως το μοντέλο περιγραφής των ανακλάσεων χρειάζεται περαιτέρω βελτίωση. Στο 'Παράρτημα Γ' παρουσιάζονται διάφορες ανακλάσεις Bragg, μεγεθυμένες, προς ανάδειξη της 'ασυμμετρίας' τους και η εξέλιξή τους σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή $5 \leq T \leq 300$ K. Η ανάκλαση (002) για $2\theta = 8.02^\circ$ φαίνεται στο Σχήμα Π.Γ.3, η (200) για $2\theta = 8.45^\circ$ στο Σχήμα Π.Γ.4, η ($\bar{3}11$) για $2\theta = 14.75^\circ$ στο Σχήμα Π.Γ.10 και η (113) για $2\theta = 17.25^\circ$ στο Σχήμα Π.Γ.11.

Στο Σχήμα 4.13 παρουσιάζονται ενδεικτικά, ορισμένες από τις παραμέτρους πλέγματος του CuMnO_2 , από την ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* των πειραματικών δεδομένων συγχρότρου σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $2 \leq T \leq 300$ K. Συγκεκριμένα, η απόσταση των κατιόντων $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ και $\text{Mn}_1\text{-Mn}_3$ κατά μήκος των διευθύνσεων $[\bar{1}10]$ και $[110]$ αντιστοίχως, όπως αυτοί ορίζονται στο Σχήμα 4.2(α), παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.13(α), ενώ η απόσταση του κατακόρυφου άξονα c –Σχήμα 4.1(α)– παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.13(β). Η απόσταση των κατιόντων $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2 = \text{Mn}_1\text{-Mn}_3$ –δηλαδή των ίσων πλευρών του ισοσκελούς τριγώνου $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2\text{-Mn}_3$ – συρρικνώνεται από 3.1460 \AA στη θερμοκρασία δωματίου $T = 298 \text{ K}$ σε 3.1373 \AA (μείωση κατά $\sim 0.28 \%$) στη θερμοκρασία $T = 70 \text{ K}$. Το μισό αυτού του % ποσοστού μείωσης (μείωση κατά 0.14%) παρατηρείται στην απόσταση των κατιόντων $\text{Mn}_2\text{-Mn}_3$ –δηλαδή στη βάση του ισοσκελούς τριγώνου– από 2.8843 \AA στη θερμοκρασία δωματίου, σε 2.8802 \AA στη θερμοκρασία $T = 70 \text{ K}$ –'Παράρτημα Γ', Σχήμα Π.Γ.18(α).

Ωστόσο, στη θερμοκρασιακή περιοχή όπου το CuMnO_2 κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα, παρατηρείται μια μη μονοτονική μεταβολή των πλευρών του τριγώνου που πλέον καθίσταται σκαληνό, προκειμένου ο κρύσταλλος να ανακουφιστεί από τις ενδογενείς τάσεις, εξαιτίας του μετασχηματισμού. Συγκεκριμένα, η απόσταση των κατιόντων $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ αυξάνεται από 3.1372 \AA στη θερμοκρασία $T = 60 \text{ K}$ σε 3.1394 \AA στη θερμοκρασία $T = 5 \text{ K}$ (αύξηση κατά $\sim 0.07 \%$), εξαιτίας των αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων κατά τη διεύθυνση $[110]$. Αντίθετα, παρατηρείται ταυτόχρονη μείωση της απόστασης $\text{Mn}_1\text{-Mn}_3$, κατά τη $[\bar{1}10]$ διεύθυνση, από 3.1372 \AA σε 3.1333 \AA (μείωση κατά $\sim 0.12 \%$) αντιστοίχως, εξαιτίας των έντονων σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Η κάθετη διακεκομμένη γραμμή υποδηλώνει τη θερμοκρασία T_N , όπου παρατηρείται το φαινόμενο μετασχηματισμού φάσης του CuMnO_2 . Όπως είχε αναφερθεί και στην ανάλογη περίπτωση του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, οι αποστάσεις $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ και $\text{Mn}_1\text{-Mn}_3$ είναι ταυτόσημες με τις αντίστοιχες πλευρές a_t και b_t της μοναδιαίας κυψελίδας του CuMnO_2 στο τρικλινές σύστημα, σύμφωνα με το Σχήμα 4.1(α) και το Σχήμα 4.1(β).

Στο Σχήμα 4.13(β) παρουσιάζεται η μη μονοτονική εξέλιξη της πλευράς c του κρυστάλλου του CuMnO_2 . Η πλευρά τούτη είναι ίδια, είτε το φυλλόμορφο CuMnO_2 κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές $C2/m$, είτε το τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα. Αυτή, έχοντας λάβει τη μέγιστη τιμή της για $T = 4 \text{ K}$, μειώνεται κατά 0.03% ακολούθως, σταδιακά μέχρι τη θερμοκρασία $T = 200 \text{ K}$, για να αυξηθεί κατόπιν κατά 0.02% μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 4.13. Παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή των παραμέτρων πλέγματος **(α)** a_t και b_t , **(β)** c_m , **(γ)** των γωνιών α_t και β_t , όπως και **(δ)** της γωνίας γ_t του κρυστάλλου του φυλλόμορφου CuMnO_2 .

Στο Σχήμα 4.13(γ) παρουσιάζεται η μεταβολή των γωνιών α_t και β_t της τρικλινούς μοναδιαίας κυψελίδας, οι οποίες αντιστοιχούν στις προαναφερθείσες πλευρές a_t και b_t του CuMnO_2 –σύμφωνα με το Σχήμα 4.2(α) και Σχήμα 4.2(β). Ακολουθούν την ίδια μη μονοτονική εξέλιξη σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή $T < T_N$, όπου το CuMnO_2 κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ –περιοχή όπου το νοητό τρίγωνο σύμφωνα με το Σχήμα 4.2 δεν είναι ισοσκελές, αλλά σκαληνό. Αντιθέτως, στη θερμοκρασιακή περιοχή $T > T_N$ οι γωνίες τούτες έχουν ίδια τιμή και αυξάνονται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τέλος, στο Σχήμα 4.13(δ) παρουσιάζεται η εξέλιξη της γωνίας γ_t , η οποία μειώνεται διαρκώς σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $2 \leq T \leq 300$ K. Με μικρότερο ρυθμό στην τρικλινή περιοχή και μεγαλύτερο στη μονοκλινή.

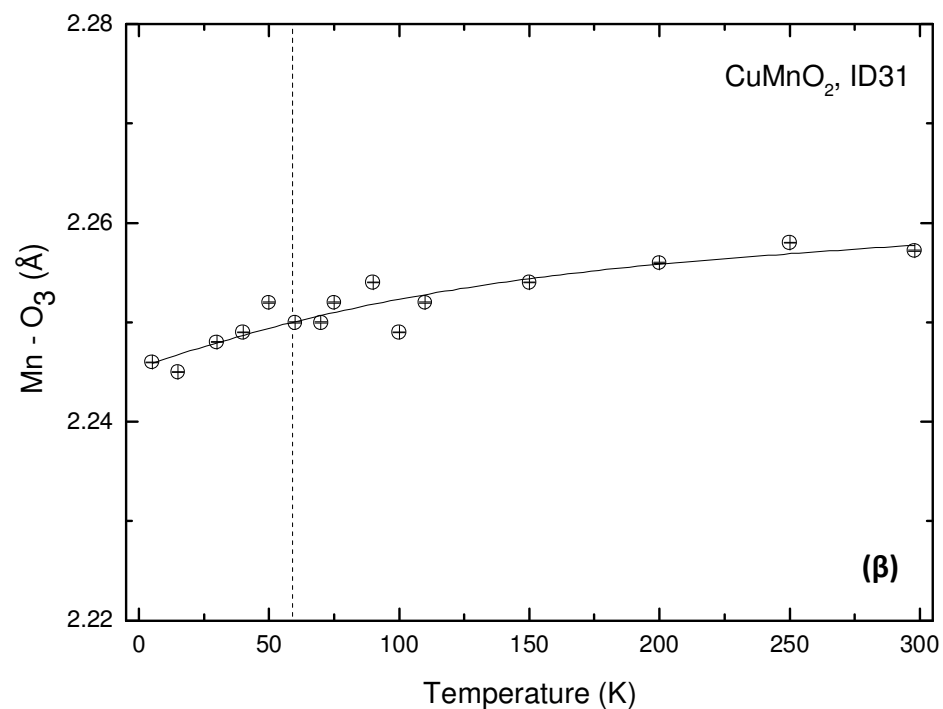
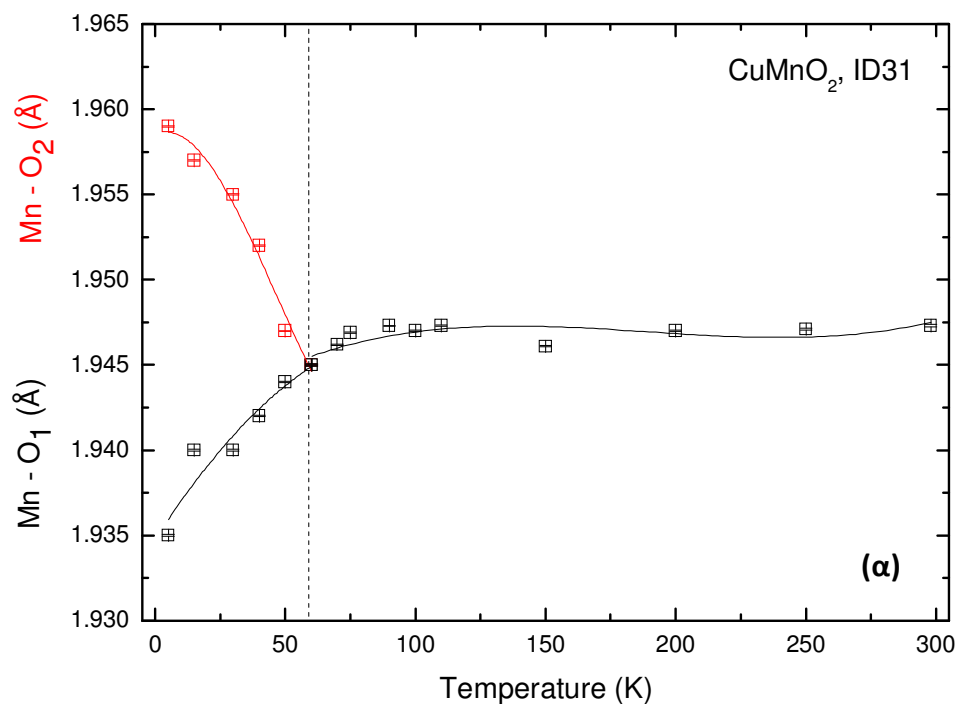
Τέλος, η απόσταση των δεσμών εντός του οκτάεδρου Mn^{3+}O_6 : Mn-O_1 και Mn-O_2 , και Mn-O_3 , όπως αυτοί ορίζονται στο Σχήμα 4.2(β), παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.14(α) και το Σχήμα 4.14(β), αντιστοίχως. Αναπόφευκτα, και αυτοί μεταβάλλονται με τον ίδιο τρόπο, όπως οι αποστάσεις Mn-Mn , που περιγράφηκαν παραπάνω. Συγκεκριμένα, η απόσταση των εγκάρσιων δεσμών Mn-O_1 και Mn-O_2 –κατά μήκος των κενών τροχιακών $d_{x^2-y^2}$ – είναι $\text{Mn-O}_1 = \text{Mn-O}_2 = 1.9473$ Å στη θερμοκρασία δωματίου $T = 298$ K, και μειώνεται (κατά ~ 0.06 %) σε 1.9462 Å στη θερμοκρασία $T = 70$ K. Η απόσταση του επιμήκη δεσμού Mn-O_3 –κατά μήκος των τροχιακών d_{z^2} – είναι $\text{Mn-O}_3 = 2.2572$ Å στη θερμοκρασία δωματίου $T = 298$ K, δηλαδή κατά 0.32 % μακρύτερη από του εγκάρσιου δεσμού –λόγω της *Jahn-Teller* παραμόρφωσης. Η απόσταση του επιμήκη αυτού δεσμού μειώνεται (κατά 0.32 %) σε $\text{Mn-O}_3 = 2.2500$ Å στη θερμοκρασία $T = 70$ K, μειώνοντας και την παραμόρφωση του οκτάεδρου Mn^{3+}O_6 .

Στη θερμοκρασιακή περιοχή $T \leq T_N$ όπου το CuMnO_2 κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα, η απόσταση του επιμήκη δεσμού Mn-O_3 συρρικνώνεται περεταίρω κατά 0.18 %: από 2.2500 Å στη θερμοκρασία $T = 60$ K, σε 2.2460 Å στη θερμοκρασία $T = 5$ K. Οι ίσες αποστάσεις των δεσμών Mn-O_1 και Mn-O_2 μεταβάλλονται μη μονοτονικά, κατά αναλόγια ως προς τις αποστάσεις των κατιόντων $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ και $\text{Mn}_1\text{-Mn}_3$ –Σχήμα 4.13(α)–, αλλά και των αντιστοιχών γωνιών α_t και β_t –Σχήμα 4.13(γ)–, όπως αναφέρθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο. Συγκεκριμένα, η απόσταση του εγκάρσιου δεσμού Mn-O_1 συρρικνώνεται κατά 0.58 %: από 1.9461 Å στη θερμοκρασία $T = 60$ K, σε 1.9348 Å στη θερμοκρασία $T = 5$ K. Αντίθετα, η απόσταση του δεύτερου εγκάρσιου δεσμού Mn-O_2 αυξάνεται κατά παρόμοιο ποσοστό 0.66 %: από 1.9461 Å στη θερμοκρασία $T = 60$ K, σε 1.9590 Å στη θερμοκρασία $T = 5$ K, προκειμένου να ‘χαλαρώσει’ ο κρύσταλλος από το φαινόμενο της γεωμετρικής ‘όχλησης’.

Μέχρι στιγμής έχει μελετηθεί η θερμοκρασιακή μεταβολή των αποστάσεων των διαφόρων ιόντων, όπως των Mn-Mn και Mn-O , που παρατηρούνται εντός του διδιάστατου επιπέδου ab , δίχως όμως να έχουν ληφθεί υπόψη τα παρένθετα κατιόντα Cu^+ . Ο ρόλος των παρένθετων κατιόντων και η εξέλιξη των σχετικών τους αποστάσεων, αλλά και εκείνων με τα πλησιέστερα γειτονικά κατιόντα Mn^{3+} και ανιόντα O^{2-} μελετάται και παρουσιάζεται αναλυτικά στο ‘Παράρτημα Γ’ –Σχήμα Π.Γ.19, Σχήμα Π.Γ.20.

4.3.3.3 Μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’

Κατά αναλογία ως προς την περίπτωση του μητρικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$, έχουν καταβληθεί προσπάθειες, προκειμένου να βρεθεί πιο είναι το μοντέλο εκείνο που περιγράφει καλύτερα το κρυσταλλικό πλέγμα και την εξέλιξη του μετασχηματισμού φάσης του CuMnO_2 . Τα μοντέλα τούτα περιγράφονται λεπτομερώς στον Πίνακα 7.1 –‘Κεφάλαιο 7’–, καθώς η πλήρης μελέτη τους βρίσκεται σε εξέλιξη. Δηλαδή με βάση αυτά, έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες αναλύσεις με τη μέθοδο *Rietveld*, κατά τις



Σχήμα 4.14. Η θερμοκρασιακή μεταβολή της απόσταση των δεσμών **(α)** Mn-O₁, Mn-O₂ και **(β)** Mn-O₃ εντός του οκτάεδρου Mn³⁺O₆ σε όλο το εύρος της περιοχής 4 ≤ T ≤ 298 K. Αναπόφευκτα, και αυτοί μεταβάλλονται με τον ίδιο τρόπο, όπως οι αποστάσεις των Mn-Mn. Οι δεσμοί Mn-O₁ και Mn-O₂ είναι κατά μήκος των κενών τροχιακών d_{x²-y²}, ενώ εκείνος του Mn-O₃ είναι κατά μήκος των τροχιακών dz². Η απόσταση του επιμήκη αυτού δεσμού μειώνεται (κατά 0.32 %) σε Mn-O₃=2.2500 Å στη θερμοκρασία T ≈ T_N, μειώνοντας και την παραμόρφωση του οκτάεδρου Mn³⁺O₆.

οποίες εκλεπτύνονται συγκεκριμένες μόνο παράμετροι κάθε φορά. Το μοντέλο εκείνο με τις βέλτιστες τιμές των παραγόντων αξιοπιστίας, θα είναι αυτό που περιγράφει καλύτερα το κρυσταλλικό πλέγμα του CuMnO_2 και την εξέλιξη του μετασχηματισμού φάσης του.

Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί πως οι παράγοντες τούτοι βελτιστοποιούνται για $T < T_N$, όταν εκλεπτύνονταν οι παράμετροι πλέγματος της τρικλινής φάσης με τις αντίστοιχες παραμέτρους των μικροτάσεων βάση της μεθοδολογίας 'Stephens' μόνο. Δεν ισχύει δηλαδή εκείνο το μοντέλο, όπως στην περίπτωση του μητρικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$ ('Κεφάλαιο 3' - Παράγραφος 3.3.3.4). Συνεπώς, κατά το μετασχηματισμό φάσης του ντελαφοσίτη CuMnO_2 φαίνεται πως για $T < T_N$ η τρικλινής φάση δεν συνυπάρχει με περιορισμένες περιοχές ('domains') της μονοκλινούς φάσης του. Ενδεικτικά, αναφέρεται πως οι παράγοντες αξιοπιστίας από την ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* για $T=5$ K είναι: $\chi^2=18.7$, $R_f=4.3$ %, $R_{\text{Bragg}}=9.5$ % και $\text{Vol}_{\text{fract}}=100$ % για την τρικλινή φάση, $P\bar{1}$.

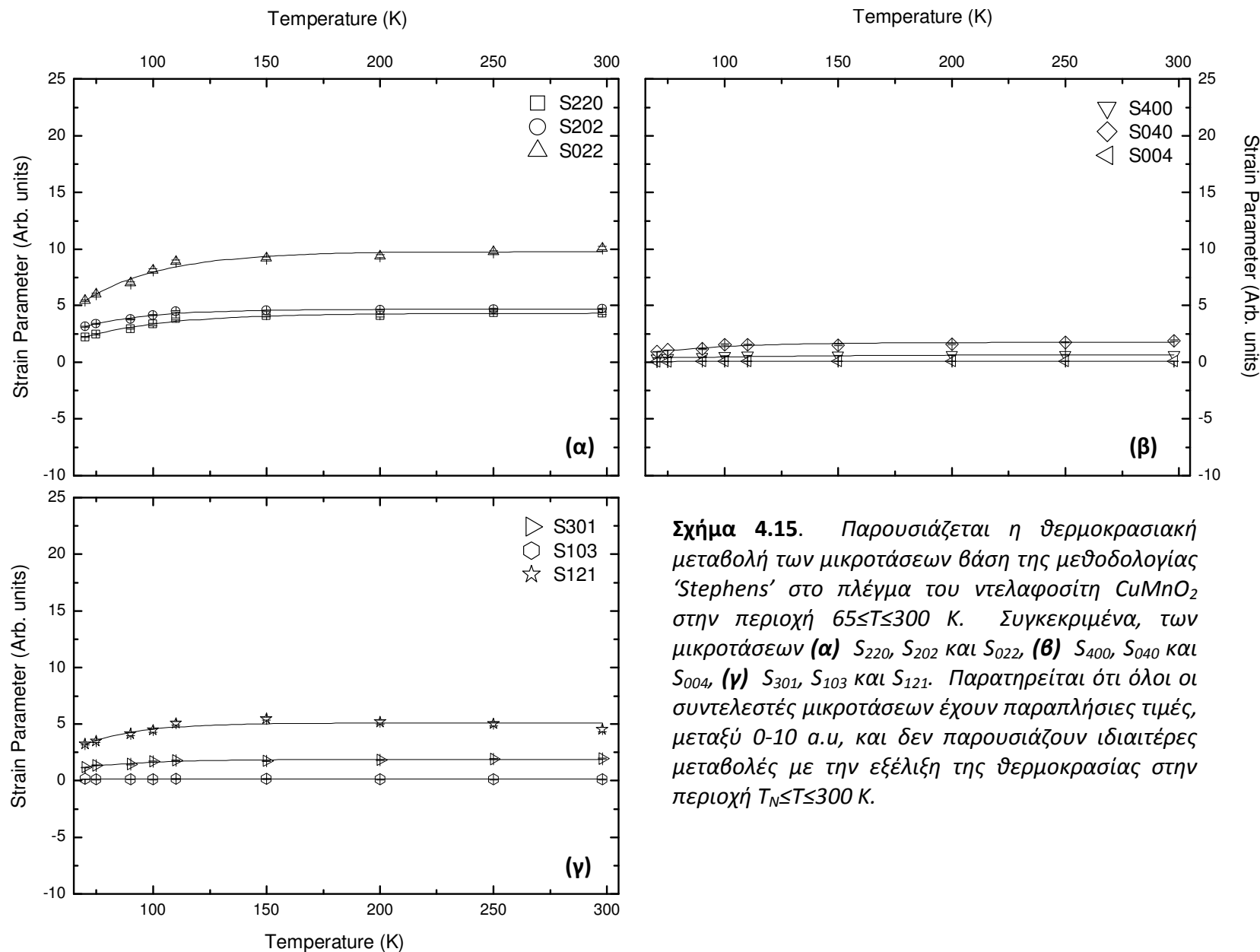
Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.15 παρουσιάζεται η εξέλιξη των μικροτάσεων βάση της μεθοδολογίας 'Stephens' στο πλέγμα του φυλλόμορφου CuMnO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή $65 \leq T \leq 300$ K. Όπως και στην περίπτωση του μητρικού ντελαφοσίτη $\alpha\text{-NaMnO}_2$, οι συντελεστές των μικροτάσεων αυτών παρουσιάζονται ομαδοποιημένοι, ως ακολούθως:

(α) S_{220} , S_{202} και S_{022}

(β) S_{400} , S_{040} και S_{004}

(γ) S_{301} , S_{103} και S_{121} .

Σε αντίθεση με την περίπτωση του μητρικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$, -Σχήμα 3.21-, παρατηρείται πως όλοι οι συντελεστές μικροτάσεων έχουν παραπλήσιες τιμές και δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες μεταβολές με την εξέλιξη της θερμοκρασίας στην περιοχή $T_N \leq T \leq 300$ K. Το συμπέρασμα τούτο συνάδει με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα της ποιοτικής ανάλυσης, που παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 4.11. Δηλαδή δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα ότι κατά μια συγκεκριμένη κρυσταλλική διεύθυνση αναπτύσσονται αυξημένες ενδογενείς μικροτάσεις ή εντονότερες δομικές αλλαγές, υπονοώντας πως κατά μήκος αυτής αναπτύσσονται οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις στον κρύσταλλο του CuMnO_2 . Τέλος, στο 'Παράρτημα Γ' παρουσιάζεται η εξέλιξη των συντελεστών μικροτάσεων του CuMnO_2 , όπως στο Σχήμα 4.15, σε όλη όμως τη θερμοκρασιακή περιοχή $5 \leq T \leq 300$ K, όπως το αντίστοιχο διάγραμμα των μικροτάσεων από τα πειραματικά δεδομένα του συγχρότρου -Σχήμα Π.Γ.21.



Σχήμα 4.15. Παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή των μικροτάσεων βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’ στο πλέγμα του ντελαφοσίτη CuMnO₂ στην περιοχή 65 ≤ T ≤ 300 K. Συγκεκριμένα, των μικροτάσεων (α) S₂₂₀, S₂₀₂ και S₀₂₂, (β) S₄₀₀, S₀₄₀ και S₀₀₄, (γ) S₃₀₁, S₁₀₃ και S₁₂₁. Παρατηρείται ότι όλοι οι συντελεστές μικροτάσεων έχουν παραπλήσιες τιμές, μεταξύ 0-10 α.υ, και δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες μεταβολές με την εξέλιξη της θερμοκρασίας στην περιοχή T_N ≤ T ≤ 300 K.

4.3.4 Ανάλυση κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής από ελαστική σκέδαση νετρονίων του περιθλασιμέτρου HRPD

4.3.4.1 Εύρεση μαγνητικής δομής

Ο προσδιορισμός της μαγνητικής δομής του φυλλόμορφου CuMnO₂ στην παρούσα εργασία έχει πραγματοποιηθεί, χρησιμοποιώντας το ίδιο λογισμικό με το οποίο πραγματοποιήθηκε και η ανάλυση της κρυσταλλικής, δηλαδή το πακέτο λογισμικού 'FullProf Suite' [25]. Το περιθλασίγραμμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων του CuMnO₂ –Σχήμα 4.17, Σχήμα 4.18– συναπαρτίζεται από ανακλάσεις Bragg τόσο της κρυσταλλικής, όσο και της μαγνητικής δομής του. Αν απομονωθούν οι πρώτες, οι λοιπές είναι αυτές που αναλύονται με τη μέθοδο *Rietveld*, θα προσδιοριστεί τελικά το 'διάνυσμα διάδοσης k' ' –έχει περιγραφεί στην Παράγραφο: 2.2.1 'Σκέδαση νετρονίων και μαγνητισμός'– και η μαγνητική δομή του. Η ανάλυση μόνο της κρυσταλλικής δομής οδηγεί σε μη ικανοποιητικές τιμές των παραγόντων αξιοπιστίας, ακόμα και αν εκλεπτυστούν όλες οι δυνατές μεταβλητές της. Οι τιμές των παραγόντων αξιοπιστίας βελτιώνονται περαιτέρω, μόνο, με την εισαγωγή –στο ίδιο αρχείο ανάλυσης*– και πρόσθετων μεταβλητών που αφορούν τη μαγνητική δομή.

Οι πρόσθετες τούτες μεταβλητές –κατά αναλογία ως προς τις μεταβλητές της κρυσταλλικής δομής– αφορούν:

- ♦ τις παραμέτρους πλέγματος της μοναδιαίας μαγνητικής κυψελίδας
- ♦ την ομάδα χώρου της
- ♦ τις θέσεις των μαγνητικών ατόμων
- ♦ τις συνθήκες συμμετρίας
- ♦ το 'διάνυσμα διάδοσης k' '.

Ο αναγνώστης παραπέμπεται στο 'Παράρτημα Γ' –Παράγραφος Π.Γ.2.1– για ένα παράδειγμα τέτοιου αρχείου, όπου αναλύεται η κρυσταλλική και η μαγνητική δομή του CuMnO₂ και συνυπάρχουν οι προαναφερθείσες μεταβλητές εκλέπτυνσης των δυο δομών. Το παράδειγμα αναφέρεται στη θερμοκρασία T=2 K από το πείραμα της ελαστικής σκέδασης νετρονίων του περιθλασιμέτρου HRPD. Οι μεταβλητές της κρυσταλλικής δομής διακρίνονται με μπλε χρώμα, ενώ της μαγνητικής με κόκκινο και συγκεκριμένα του 'διανύσματος διάδοσης k' ' με έντονο κόκκινο.

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την ανάλυση της μαγνητικής δομής με το πακέτο λογισμικού 'FullProf Suite', η ένταση των κρυσταλλικών και των μαγνητικών ανακλάσεων Bragg, I_h , στο περιθλασίγραμμα σκέδασης νετρονίων περιγράφεται από την εξίσωση (4.4) [26, 27, 28]:

$$I_h = N_h N_h^* + M_{\perp h} \cdot M_{\perp h}^* \quad (4.4)$$

όπου:

- N_h : ο παράγοντας δόμησης του κρυσταλλικού πλέγματος
- $M_{\perp h}$: το διάνυσμα της μαγνητικής αλληλεπίδρασης, το οποίο υπολογίζεται από την εξίσωση (4.5):

* αρχείο '*.pcr' στην προκειμένη περίπτωση, που χρησιμοποιείται στο 'FullProf Suite'

$$\mathbf{M}_{\perp h} = \mathbf{e} \times (\mathbf{M}(h) \times \mathbf{e}) = \mathbf{M}(h) - \mathbf{e}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}(h)) \quad (4.5)$$

όπου:

- ♦ \mathbf{e} : το μοναδιαίο διάνυσμα κατά μήκος του διανύσματος σκέδασης $\mathbf{h}=\mathbf{H}+\mathbf{k}$
όπου \mathbf{H} είναι το διάνυσμα του πλέγματος στον αντίστροφο χώρο της κρυσταλλικής δομής και \mathbf{k} το διάνυσμα διάδοσης της μαγνητικής δομής
- ♦ $\mathbf{M}(h)$: ο παράγοντας δόμησης του μαγνητικού πλέγματος.

Επίσης, η χωρική κατανομή των μαγνητικών ροπών, \mathbf{m}_{lj} , σε μια μαγνητική δομή μπορεί να περιγραφεί με μια σειρά *Fourier*, σύμφωνα με την εξίσωση (4.6):

$$\mathbf{m}_{lj} = \sum_{\{k\}} \mathbf{S}_{kj} \exp\{-2\pi i \mathbf{k} \mathbf{R}_l\} \quad (4.6)$$

όπου:

- \mathbf{S}_{kj} : οι συντελεστές *Fourier*
- \mathbf{R}_l : το διάνυσμα θέσης του πλέγματος* l' , το οποίο σχετίζεται με το διάνυσμα θέσης του ατόμου j' σε αυτό –το πλέγμα–, \mathbf{r}_j , σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\mathbf{R}_{lj} = \mathbf{R}_l + \mathbf{r}_j = l_1 \mathbf{a} + l_2 \mathbf{b} + l_3 \mathbf{c} + x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c} \quad (4.7)$$

Ο παράγοντας δόμησης του μαγνητικού πλέγματος περιγράφεται από την εξίσωση (4.8):

$$\mathbf{M}(h) = \rho \sum_{j=1}^n O_j f_j(h) T_j^{iso} \sum_S M_{js} \mathbf{S}_{kj} \exp\{2\pi i [(\mathbf{H} + \mathbf{k})\{S|\mathbf{t}\}_S \mathbf{r}_j - \Psi_{kjs}]\} \quad (4.8)$$

όπου:

- ρ : μια σταθερά που υπολογίζεται από την εξίσωση (4.9):

$$\rho = r_e \frac{\gamma}{2} = 0.2695 \quad (4.9)$$

όπου:

- ♦ r_e : η ακτίνα του ηλεκτρονίου
- ♦ γ : η μαγνητική ροπή των νετρονίων, η οποία εκφράζεται σε πυρηνικές μαγνητόνες
- $f_j(h)$: ο παράγοντας μαγνητικής σκέδασης[†]
- Ψ_{kjs} : ο παράγοντας φάσης[‡], ο οποίος υπολογίζεται από την εξίσωση (4.10):

$$\Psi_{kjs} = \Phi_{kj} + \varphi_{kjs} \quad (4.10)$$

* 'lattice vector'

† 'magnetic form factor'

‡ 'phase structure'

- όπου Φ_{kj} και φ_{kjs} είναι οι παράγοντες φάσης, εκ των οποίων ο πρώτος δεν καθορίζεται από τη συμμετρία, ενώ ο δεύτερος εξαρτάται –από τη συμμετρία.

Ο συντελεστής *Fourier* S_{kj} μετασχηματίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (4.11):

$$S_{kjs} = M_{js} S_{kj} \exp\{-2\pi i \varphi_{kjs}\} \quad (4.11)$$

Οι συντελεστές *Fourier* σε σχέση με τους ατομικούς παράγοντες των συναρτήσεων βάσης μπορούν να εκφραστούν, σύμφωνα με την εξίσωση (4.12):

$$S_{kjs} = \sum_{m\lambda} C_{jm\lambda}^v S_{m\lambda}^{kv}(js) \quad (4.12)$$

- όπου $S_{m\lambda}^{kv}(js)$: σταθερά διανύσματα.

Ως εκ τούτου, συνδυάζοντας τις εξισώσεις (4.11) και (4.12), η εξίσωση του παράγοντα δόμησης του μαγνητικού πλέγματος –εξίσωση (4.8)– θα λάβει τελικά τη μορφή της (4.13):

$$M(\mathbf{h}) = \rho \sum_{j=1}^n O_j f_j(\mathbf{h}) T_j \sum_{m\lambda} C_{jm\lambda}^v \sum_s S_{m\lambda}^{kv}(js) \exp\{2\pi i [\mathbf{h}_s \mathbf{r}_j - \Phi_{kj}]\} \quad (4.13)$$

Στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζονται παραστατικά, σε διάγραμμα ροής, τα στάδια που ακολουθούνται για την ανάλυση της μαγνητικής δομής ενός υλικού [29, 30] με το πακέτο λογισμικού ‘*FullProf Suite*’. Τα επιμέρους στάδια λειτουργίας των σχετικών λογισμικών*, που χρησιμοποιήθηκαν, περιγράφονται ως ακολούθως [31, 32]:

- (1) Αρχικά, έχει ήδη επιλυθεί η κρυσταλλική δομή του υπό μελέτη υλικού με τη μέθοδο *Rietveld*. Στο σημείο αυτό αξίζει να υπογραμμιστεί ότι στα ακόλουθα στάδια δεν πρέπει να εκλεπτυνθεί καμία παράμετρος της κρυσταλλικής δομής, παρά μόνο της μαγνητικής. Ακολούθως, γίνεται η παραδοχή πως η μαγνητική δομή είναι τύπου ‘*commensurate*’ –δηλαδή το πλέγμα της είναι ένα ακέραιο πολλαπλάσιο της αντίστοιχης κρυσταλλικής–, οπότε χρησιμοποιούνται οι ίδιες κρυσταλλογραφικές παράμετροι με την κρυσταλλική δομή. Ωστόσο, αν οι πρώτες προσπάθειες ανάλυσης της μαγνητικής δομής –όπως περιγράφονται παρακάτω– δεν τελεσφορήσουν, εξετάζεται το ενδεχόμενο η μαγνητική δομή να είναι τύπου ‘*incommensurate*’† –δηλαδή το πλέγμα της να μην είναι ένα ακέραιο πολλαπλάσιο της αντίστοιχης κρυσταλλικής. Ενδεικτικό της ύπαρξης τέτοιου τύπου μαγνητικής δομής είναι η εμφάνιση δευτερευόντων, ασύμμετρων δορυφορικών‡ μαγνητικών ανακλάσεων, χαμηλότερης έντασης, που εμφανίζονται εκατέρωθεν της κύριας μαγνητικής ανάκλασης.

Οι θέσεις και οι εντάσεις των μαγνητικών ανακλάσεων προσδιορίζονται, συγκρίνοντας ένα ακτινοδιάγραμμα υψηλότερης θερμοκρασίας από την κρίσιμη T_C , με ένα άλλο ακτινοδιάγραμμα χαμηλότερης θερμοκρασίας –όπου υπάρχει μαγνητική τάξη. Η δεικτοδότηση των μαγνητικών ανακλάσεων πραγματοποιείται, αναλύοντας το περιθλασίγραμμα με τη μέθοδο *Le Bail*§.

* Το λογισμικό ‘*WinPLOTR*’, ‘*WinPLOTR-2006*’, ‘*SuperCell*’, ‘*Basireps*’ και ‘*FullProf*’ –που αναφέρονται στην παρούσα Παράγραφο– αποτελούν επιμέρους προγράμματα του πακέτου ‘*FullProf Suite*’.

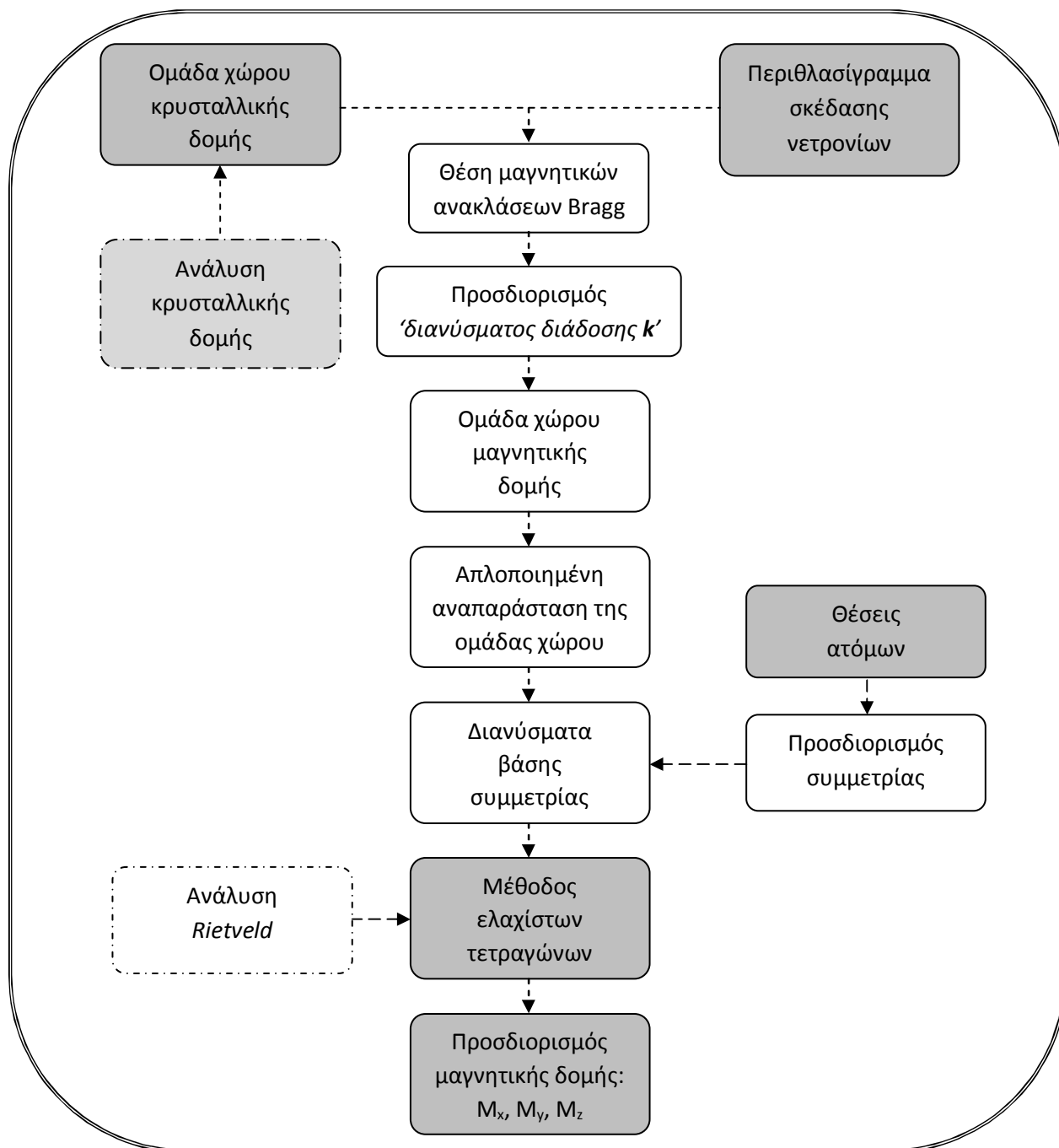
† οι τύποι μαγνητικής δομής ‘*commensurate*’ και ‘*incommensurate*’ έχουν επίσης περιγραφεί στην Παράγραφο: 2.2.1 ‘*Σκέδαση νετρονίων και μαγνητισμός*’

‡ ‘*satellite peaks*’

§ ‘*Le Bail profile matching fit*’

Ακολούθως, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα ‘WinPLOTR-2006’, επιλέγονται μόνον οι μαγνητικές ανακλάσεις του περιθλασιγράμματος, οι οποίες και αναλύονται με μη-γραμμική μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα ‘SuperCell’. Εκείνες οι αναλύσεις με τις μικρότερες τιμές του δείκτη αξιοπιστίας R_f –εξίσωση (2.42)– δίνουν και τις αντίστοιχες βέλτιστες τιμές του ‘διανύσματος διάδοσης k' ’ (k_x, k_y, k_z), που περιγράφουν καλύτερα τη μαγνητική δομή.

← Τελικά, στο παρόν στάδιο προσδιορίζεται το ‘διάνυσμα διάδοσης k' ’.



Σχήμα 4.16. Το διάγραμμα ροής που ακολουθείται για τον προσδιορισμό της μαγνητικής δομής ενός υλικού. Διακρίνονται τα επιμέρους τμήματα για την ανάλυση αυτής.

(2) Ακολούθως, χρησιμοποιείται το πρόγραμμα ‘Basireps’, στο οποίο τίθεται το υποψήφιο ‘διάνυσμα διάδοσης k' ’, οι θέσεις των μαγνητικών ατόμων και η ομάδα χώρου της μοναδιαίας μαγνητικής

κυψελίδας. Προσδιορίζονται τα σταθερά διανύσματα, $S_{m\lambda}^{kv}(js)$, –σύμφωνα με την εξίσωση (4.12)– για κάθε κρυσταλλογραφική θέση που καταλαμβάνεται από μαγνητικά άτομα.

← Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται η ανάλυση συμμετρίας της μαγνητικής δομής.

(3) Τέλος, γίνεται η ανάλυση του πλήρους περιθλασιγράμματος με τη μέθοδο *Rietveld*, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα *'FullProf'*. Ενδεχομένως να χρειαστεί να ελεγχτούν εναλλακτικά* και άλλα υποψήφια 'διανύσματα διάδοσης k' ' από το προαναφερθέν στάδιο (1), επιλέγοντας τελικά εκείνο που περιγραφεί καλύτερα το σύστημα, σύμφωνα με τις βέλτιστες τιμές αξιοπιστίας† σε συνδυασμό με την οπτική αξιολόγηση του αναλυμένου περιθλασιγράμματος.

← Στο παρόν στάδιο επιλύεται η μαγνητική δομή, προσδιορίζοντας τις επιμέρους συνιστώσες της μαγνητικής ροπής: M_x , M_y και M_z .

4.3.4.2 Ανάλυση κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής

Εκτός από την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής του CuMnO_2 από τα πειράματα περιθλασης ακτίνων-Χ συγχρότρου πραγματοποιήθηκαν, συμπληρωματικά, και πειράματα ελαστικής σκέδασης νετρονίων, προκειμένου:

- να αναλυθεί και η μαγνητική δομή του ντελαφοσίτη
- να προσδιοριστεί και μελετηθεί καλύτερα η θέση των ανιόντων O^{2-} στο πλέγμα του.

Άλλωστε όπως έχει αναφερθεί‡ –Πίνακας 2.1– τα νετρόνια μπορούν να ανιχνεύσουν καλύτερα τα 'ελαφριά' άτομα§, παρουσία ενός υποβάθρου βαρύτερων ατόμων. Στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζεται, ενδεικτικά, η ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* του φυλλόμορφου CuMnO_2 από το πείραμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων, στο περιθλασίμετρο HRPD, συναρτήσει της διαπλεγματικής απόστασης, d . Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.17(α) και το Σχήμα 4.17(β) παρουσιάζεται η ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* των πειραματικών δεδομένων για θερμοκρασία $T=2$ και 70 K –αντιστοίχως–, όπου με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζεται το παρατηρούμενο πειραματικό, το υπολογισμένο ακτινογράφημα βάση κρυσταλλογραφικού μοντέλου και η διάφορα μεταξύ τους, αντιστοίχως. Οι δυο σειρές των κάθετων πράσινων γραμμών στο Σχήμα 4.17(α) παριστάνουν τις θέσεις των ανακλάσεων Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του CuMnO_2 , αντίστοιχα, ενώ στο Σχήμα 4.17(β) παριστάνει τις ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής δομής, αφού το σύστημα βρίσκεται σε θερμοκρασία $T > T_N$.

Στο ένθετο παρουσιάζεται το ίδιο περιθλασίγραμμα μεγεθυμένο $\times 10$ στις χαμηλές ενδοπλεγματικές αποστάσεις, προς ανάδειξη των ανακλάσεων Bragg για $d \leq 0.9\text{ \AA}$. Ο Πίνακας 4.6 και ο Πίνακας 4.7 συνοψίζουν τις αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές παραμέτρους από τις προαναφερθείσες αναλύσεις. Επίσης, ο αναγνώστης παραπέμπεται στο ίδιο *Παράρτημα* και για όλα τα περιθλασιγράμματα από το περιθλασίμετρο HRPD. Τούτα παρουσιάζονται μαζί, συγκριτικά, για το θερμοκρασιακό εύρος $2 \leq T \leq 200\text{ K}$, στο Σχήμα Π.Γ.22(α) και το Σχήμα Π.Γ.22(β) προς ανάδειξη των πρόσθετων: (i) μαγνητικών ανακλάσεων, εξαιτίας της μαγνητικής τάξης και (ii) των ανακλάσεων Bragg, εξαιτίας του μετασχηματισμού φάσης, για $T \leq T_N$. Επίσης, στο *Παράρτημα Γ'* παρουσιάζεται το Σχήμα 4.17(α) συναρτήσει όμως του

* 'trial and error'

† εξισώσεις (2.39) - (2.44)

‡ στην Παράγραφο 2.2: 'Περίθλαση Νετρονίων από σκόνη'

§ δηλαδή χαμηλού ατομικού αριθμού

χρόνου tof (μsec) * –Σχήμα Π.Γ.23–, όπως και η ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* για $T=298$ K συναρτήσει της διαπλεγματικής απόστασης, d , και του χρόνου tof (μsec) και –Σχήμα Π.Γ.24 και Σχήμα Π.Γ.25, αντιστοίχως– με τις κρυσταλλογραφικές παραμέτρους να συνοψίζονται στον Πίνακα Π.Γ.2.

Στο Σχήμα 4.18(α) παρουσιάζεται το τριδιάστατο διάγραμμα της εξέλιξης των περιθλασιγραμμάτων του CuMnO_2 από το περιθλασίμετρο HRPD, στην περιορισμένη θερμοκρασιακή περιοχή $55 \leq T \leq 80$ K και διαπλεγματικής απόστασης με $1.5 \leq d \leq 1.9$ Å. Σε αυτό παρατηρείται ποιοτικά:

- 1) το φαινόμενο του μετασχηματισμού φάσης της κρυσταλλικής δομής, από το μονοκλινές $C2/m$ στο τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα, με το συνακόλουθο διακριτό διαχωρισμό των ανακλάσεων Bragg λόγω ελάττωσης της συμμετρίας –παρουσιάζονται με βέλη μαύρου χρώματος
- 2) η ταυτόχρονη εμφάνιση των πρόσθετων ανακλάσεων, προερχόμενες από την ανάπτυξη της μαγνητικής τάξης του CuMnO_2 , στις θερμοκρασίες μόνο για $T \leq T_N$ –παρουσιάζονται με βέλη κόκκινου χρώματος.

Κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα 4.18(β) παρουσιάζεται το διδιάστατο διάγραμμα της εξέλιξης των περιθλασιγραμμάτων στη θερμοκρασιακή περιοχή $40 \leq T \leq 80$ K συναρτήσει της ίδιας διαπλεγματικής απόστασης με $1.5 \leq d \leq 1.9$ Å.

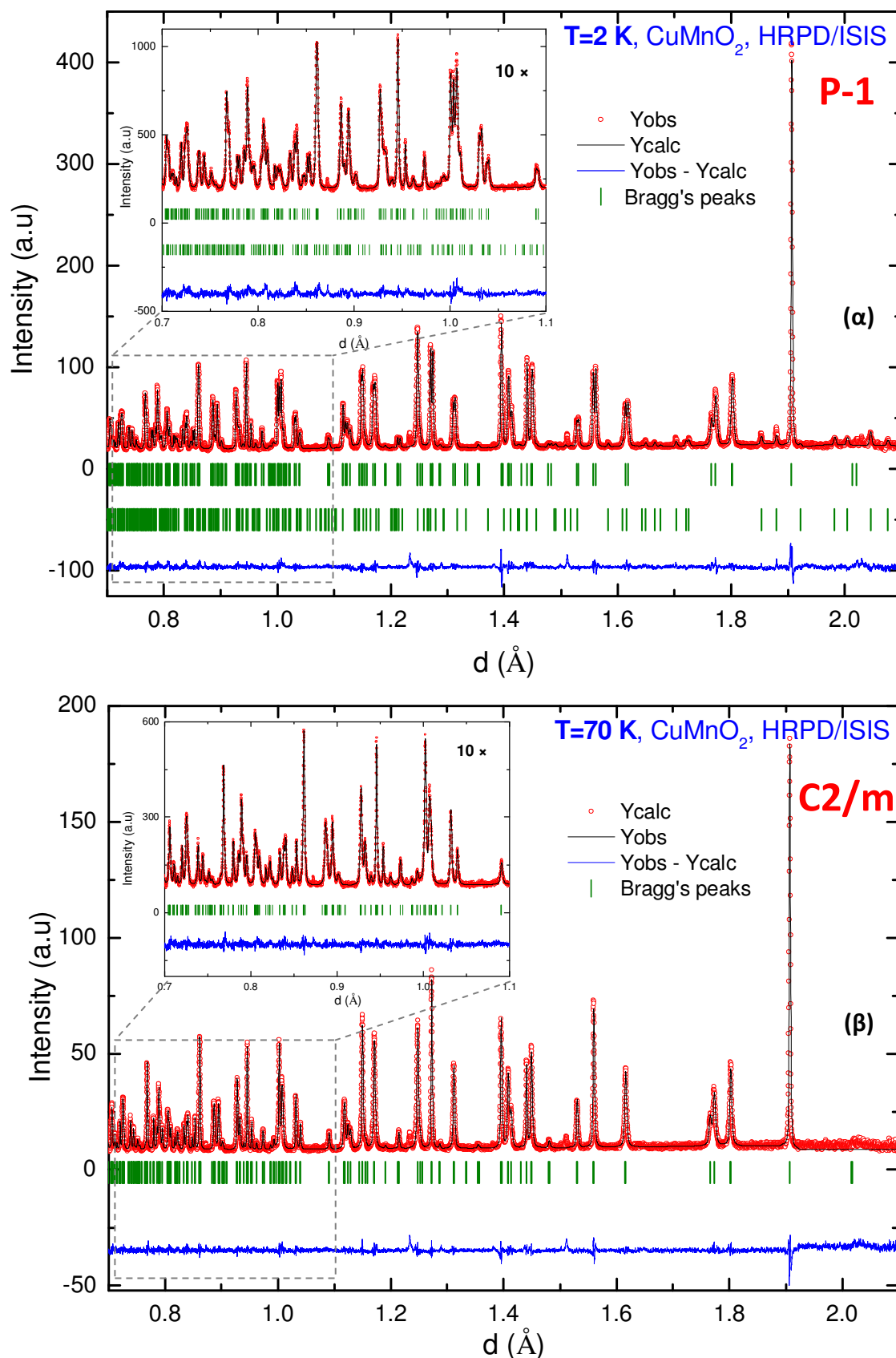
Συγκεκριμένα, αναδεικνύεται ο διαχωρισμός των ανακλάσεων Bragg –παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.18(α)–:

- ♦ (310) που εμφανίζεται στο μονοκλινές $C2/m$ για $d=1.525$ Å και $tof=73800$ μsec , στις επιμέρους (210) και (120) για $d=1.520$ Å, $tof=73731$ μsec και $d=1.530$ Å, $tof=73889$ μsec –αντιστοίχως
- ♦ ($\bar{3}11$) για $d=1.55$ Å και $tof=75250$ μsec , στις επιμέρους ($\bar{2}\bar{1}1$) και ($\bar{1}\bar{2}1$) για $d=1.556$ Å, $tof=75130$ μsec και $d=1.561$ Å, $tof=75351$ μsec –αντιστοίχως– στο τρικλινές $P\bar{1}$
- ♦ ($\bar{1}13$) που εμφανίζεται για $d=1.615$ Å και $tof=78000$ μsec , στις επιμέρους της ($\bar{1}03$) και ($0\bar{1}3$) για $d=1.613$ Å, $tof=77860$ μsec και $d=1.618$ Å, $tof=78102$ μsec –αντιστοίχως.

Επίσης, διακρίνεται η ταυτόχρονη εμφάνιση και των μαγνητικών ανακλάσεων Bragg –παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.18(α)–:

- ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}$) που αντιστοιχεί σε διαπλεγματική απόσταση $d=1.58$ Å και χρόνο $tof=76418$ μsec
- ($\frac{1}{2} 0 0$) που αντιστοιχεί σε $d=1.65$ Å και $tof=79589$ μsec
- ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) με $d=1.665$ Å και $tof=80373$ μsec
- ($\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$) με $d=1.707$ Å και $tof=82188$ μsec
- ($\bar{1} \frac{1}{2} 1$) και ($0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) με $d=1.720$ Å και $d=1.724$ Å, $tof=83028$ μsec και $tof=83270$ μsec , αντιστοίχως
- ($0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) με $d=1.853$ Å και $tof=89432$ μsec
- ($0 \frac{1}{2} 0$) με $d=1.876$ Å και $tof=90721$ μsec .

* Οι εξισώσεις που συσχετίζουν τη διαπλεγματική απόσταση, d (σε Å), με το χρονικό διάστημα, tof (σε μsec), περιγράφονται αναλυτικά στο ‘Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος’ –εξισώσεις 2.67, 2.68, 2.69 και 2.70.



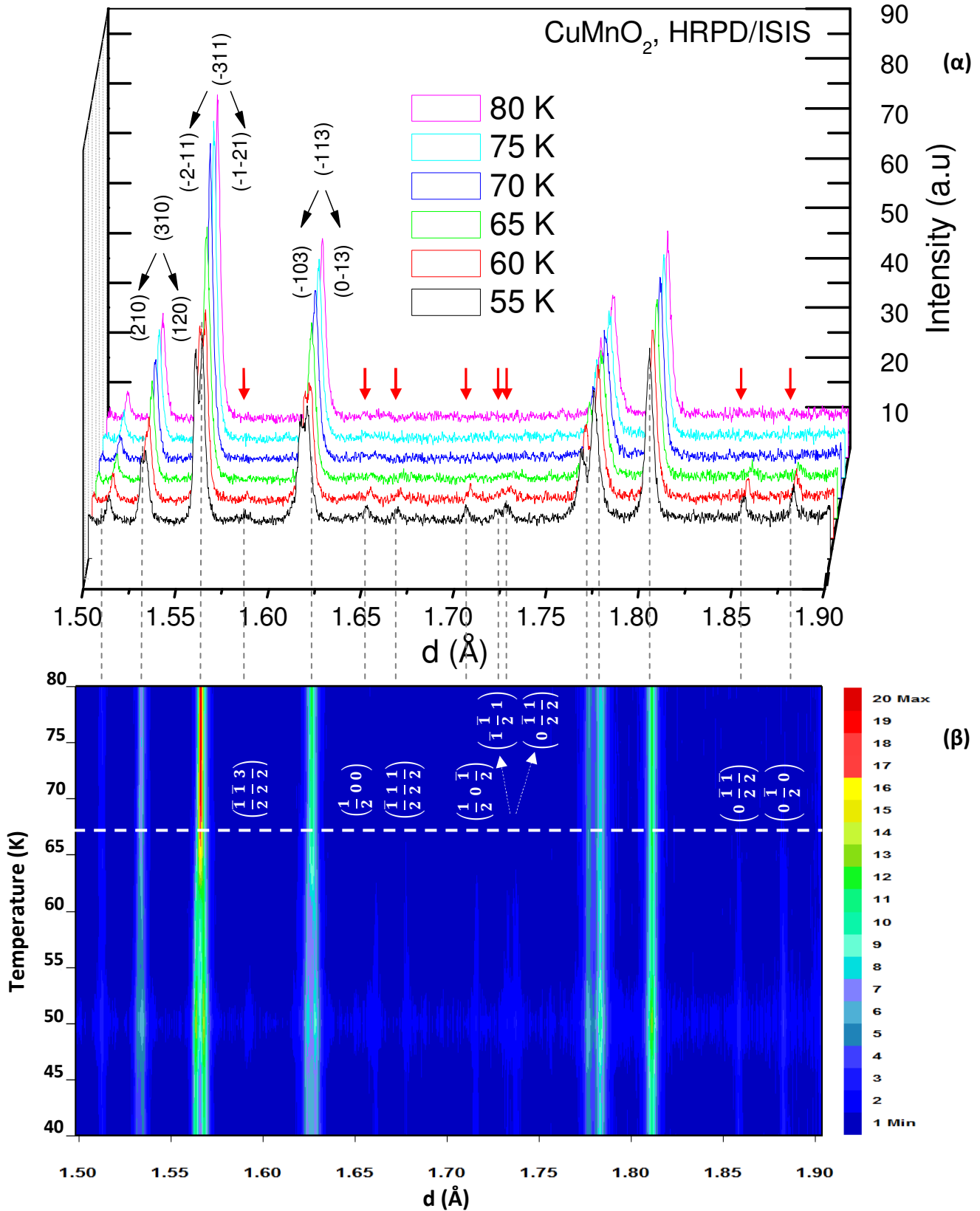
Σχήμα 4.17. Η ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld (**α**) της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής για $T=2$ K και (**β**) της κρυσταλλικής δομής του για $T=70$ K. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζεται το πειραματικό, το μοντελοποιημένο ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Η πρώτη σειρά των κάθετων πράσινων γραμμών παριστάνουν τις ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής του δομής, ενώ στο (α) η δεύτερη σειρά αντιστοιχεί στις ανακλάσεις της μαγνητικής δομής του CuMnO_2 .

Πίνακας 4.6. Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι της κρυσταλλικής και της μαγνητικής δομής του CuMnO_2 σε $T=2\text{ K}$.

Space Group $P\bar{1}$					
Profile function Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt					
<i>Refined cell parameters</i>					
a_t (Å)	3.1342(6)				
b_t (Å)	3.1420(7)				
c_t (Å)	5.8919(3)				
α_t (°)	102.42(4)				
β_t (°)	102.28(9)				
γ_t (°)	54.61(8)				
V_t (Å ³)	45.91(5)				
	Θέση	x	y	z	B_{iso} (Å ²)
Cu	2d	0.5000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)	0.2301(6)
Mn	2a	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0626(7)
O	4i	0.4078(6)	0.4054(5)	0.1788(4)	0.2098(0)
$\mu_{\text{eff}_{\text{tot}}} (\mu_B)$	$\mu_{\text{eff}_x} (\mu_B)$	$\mu_{\text{eff}_y} (\mu_B)$	$\mu_{\text{eff}_z} (\mu_B)$		
3.178±0.037	1.506±0.045	1.989±0.055	1.732±0.038		
	Δομή	κρυσταλλική		μαγνητική	
	k	-		(0, ½, ½)	
	R_p (%)	14.3		6.89	
	R_{wp} (%)	13.1		7.33	
	R_e (%)	7.35		1.93	
	χ^2	3.17		14.36	

Πίνακας 4.7. Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι της κρυσταλλικής δομής του CuMnO_2 σε $T=70\text{ K}$.

Space Group $C2/m$					
Profile function Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt					
<i>Refined cell parameters</i>					
a_t (Å)	5.5811(6)				
b_t (Å)	2.8810 (7)				
c_t (Å)	5.8940(3)				
α_t (°)	90.00(0)				
β_t (°)	103.92(9)				
γ_t (°)	90.00(0)				
V_t (Å ³)	91.9837(5)				
	Θέση	x	y	z	B_{iso} (Å ²)
Cu	2d	0.0000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)	0.2204(6)
Mn	2a	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0636(7)
O	4i	0.4064(5)	0.0019(2)	0.1786(6)	0.2128(0)
	R_p (%)	13.5		-	
	R_{wp} (%)	12.7		-	
	R_e (%)	10.3		-	
	χ^2	1.58		-	



Σχήμα 4.18. Παρουσιάζεται ποιοτικά ο μετασχηματισμός φάσης του CuMnO_2 από το μονοκλινές $C2/m$ στο τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα με το συνακόλουθο διαχωρισμό των ανακλάσεων Bragg και την εμφάνιση των πρόσθετων μαγνητικών ανακλάσεων λόγω της μαγνητικής τάξης για $T \leq T_N$. **(α)** Το τριδιάστατο διάγραμμα της εξέλιξης των περιθλασιγραμμάτων στην περιορισμένη θερμοκρασιακή περιοχή $55 \leq T \leq 80$ K και διαπλεγματικής απόστασης με $1.5 \leq d \leq 1.9$ \AA . **(β)** Το διδιάστατο διάγραμμα της εξέλιξης των περιθλασιγραμμάτων στη θερμοκρασιακή περιοχή $40 \leq T \leq 80$ K συναρτήσει της ίδιας διαπλεγματικής απόστασης με $1.5 \leq d \leq 1.9$ \AA .

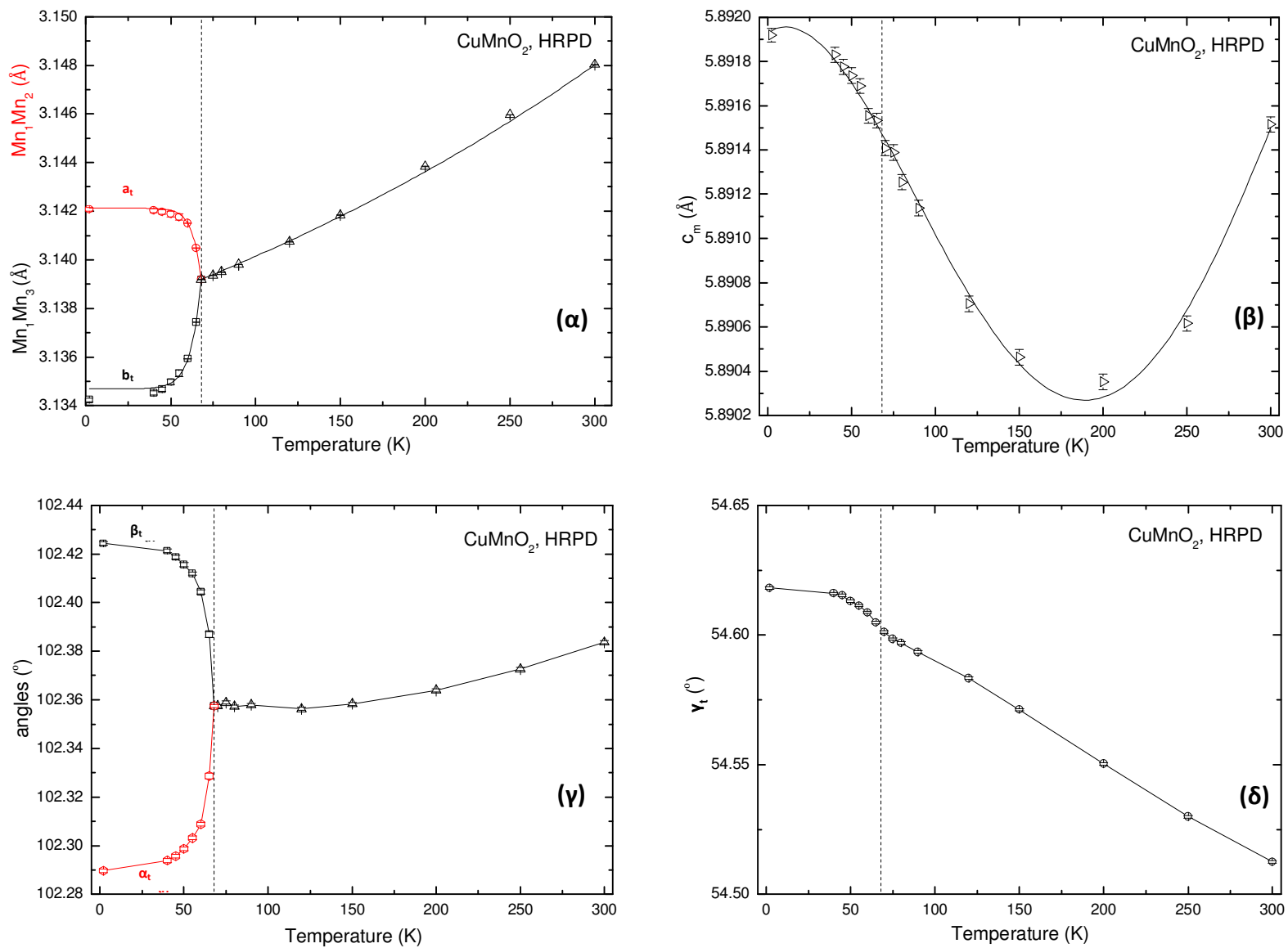
Στο Σχήμα 4.19 παρουσιάζονται ενδεικτικά, ορισμένες μόνον από τις παραμέτρους πλέγματος του CuMnO_2 , από την ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* των πειραματικών δεδομένων σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $2 \leq T \leq 300$ K. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.19(α) παρουσιάζεται η εξέλιξη των αποστάσεων $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ και $\text{Mn}_1\text{-Mn}_3$. Ως $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ και $\text{Mn}_1\text{-Mn}_3$ ορίζονται οι δυο ίσες πλευρές του νοητού ισοσκελούς τριγώνου, που σχηματίζουν τα μαγνητικά κατιόντα Mn^{3+} , των τριών πλησιέστερων γειτονικών οκταέδρων Mn^{3+}O_6 της δομής του CuMnO_2 , σύμφωνα με το Σχήμα 4.2. Παρατηρείται πως οι αποστάσεις τούτες εξελίσσονται μονοτονικά στη θερμοκρασιακή περιοχή $T > T_N$, όπου το CuMnO_2 κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$. Εκεί, οι αποστάσεις αυξάνονται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Ωστόσο, στη θερμοκρασιακή περιοχή $T \leq T_N$, όπου το CuMnO_2 κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$, οι αποστάσεις αυτές εξελίσσονται μη μονοτονικά. Συγκεκριμένα, η απόσταση $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας, εξαιτίας των αντισιδηρομαγνητικών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων, που αναπτύσσονται κατά μήκος της διεύθυνσής τους, $[1-10]$ –σύμφωνα και με το Σχήμα 4.2. Κατά αυτόν τον τρόπο, οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των κατιόντων Mn_1 και Mn_2 οδηγούν στην αύξηση της απόστασής τους. Αντίθετα, η απόσταση $\text{Mn}_1\text{-Mn}_3$ μειώνεται σταδιακά, εξαιτίας των σιδηρομαγνητικών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων, που αναπτύσσονται κατά μήκος της διεύθυνσής του, $[110]$. Έτσι, το νοητό τρίγωνο σύμφωνα με το Σχήμα 4.2 παραμένει ισοσκελές σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή $T > T_N$, ενώ καθίσταται σκαληνό για $T < T_N$. Η κάθετη διακεκομμένη γραμμή υποδηλώνει τη θερμοκρασία T_N , όπου παρατηρείται το φαινόμενο μετασχηματισμού φάσης του CuMnO_2 . Στο Σχήμα 4.20 παρουσιάζεται αναλυτικά (α) η πλάγια όψη και (β) η κάτοψη της κρυσταλλικής δομής, (γ) η πλάγια όψη και (δ) η κάτοψη της μαγνητικής δομής του CuMnO_2 το οποίο κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$ για $T > T_N$, και πώς αυτό μετασχηματίζεται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ για $T < T_N$.

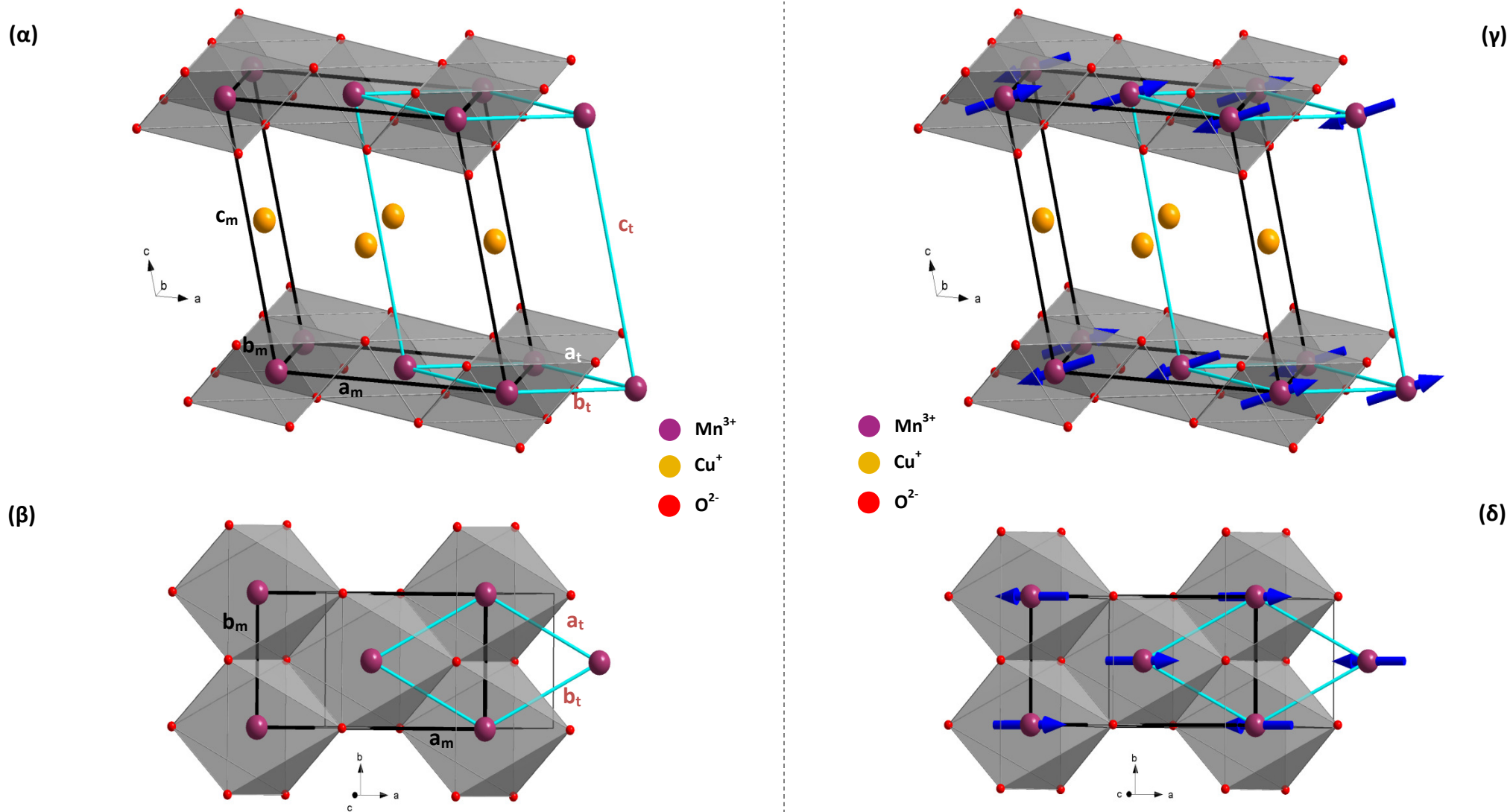
Στο Σχήμα 4.19(β) παρουσιάζεται η μη μονοτονική θερμοκρασιακή μεταβολή της πλευράς c του κρυστάλλου του CuMnO_2 . Η πλευρά τούτη είναι ίδια, είτε το φυλλόμορφο CuMnO_2 κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές $C2/m$, είτε το τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα. Αυτή έχοντας λάβει τη μέγιστη τιμή της για $T=4$ K μειώνεται κατά (-0.03) % ακολούθως, σταδιακά μέχρι τη θερμοκρασία $T=200$ K, για να αυξηθεί κατόπιν κατά $(+0.02)$ % μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου.

Στο Σχήμα 4.19(γ) παρουσιάζεται η εξέλιξη των γωνιών α_t και β_t , οι οποίες αντιστοιχούν στις προαναφερθείσες πλευρές a_t και b_t του CuMnO_2 –σύμφωνα με το Σχήμα 4.20(α) και το Σχήμα 4.20(β). Ακολουθούν την ίδια μη μονοτονική εξέλιξη σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή $T < T_N$, όπου το CuMnO_2 κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ –περιοχή όπου το νοητό τρίγωνο σύμφωνα με το Σχήμα 4.2 δεν είναι ισοσκελές, αλλά σκαληνό. Αντιθέτως, στη θερμοκρασιακή περιοχή $T > T_N$ οι γωνίες τούτες έχουν ίδια τιμή και αυξάνονται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το συγκεκριμένο Σχήμα παρουσιάζεται μεγεθυμένο στην τρικλινή περιοχή στο ‘Παράρτημα Γ’. Τέλος, στο Σχήμα 4.19(δ) παρουσιάζεται η εξέλιξη της γωνίας γ_t , η οποία μειώνεται διαρκώς σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $2 \leq T \leq 300$ K. Με μικρότερο ρυθμό στην τρικλινή περιοχή και μεγαλύτερο στη μονοκλινή.

Στο ‘Παράρτημα Γ’ παρουσιάζονται τα διαγράμματα εξέλιξης όλων των υπολοίπων παραμέτρων πλέγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $2 \leq T \leq 300$ K. Σε αυτές συμπεριλαμβάνεται η πλευρά a_m –σύμφωνα με το Σχήμα 4.20(α) και το Σχήμα 4.20(β) –, η πλευρά Mn_2Mn_3 του νοητού ισοσκελούς τριγώνου –σύμφωνα με το Σχήμα 4.2–, που είναι ταυτόσημη με την πλευρά b_m , η γωνία β_m –Σχήμα Π.Γ.26–, ο αντίστοιχος όγκος –Σχήμα Π.Γ.27– και οι μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’ –Σχήμα Π.Γ.31– που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του κρυστάλλου.

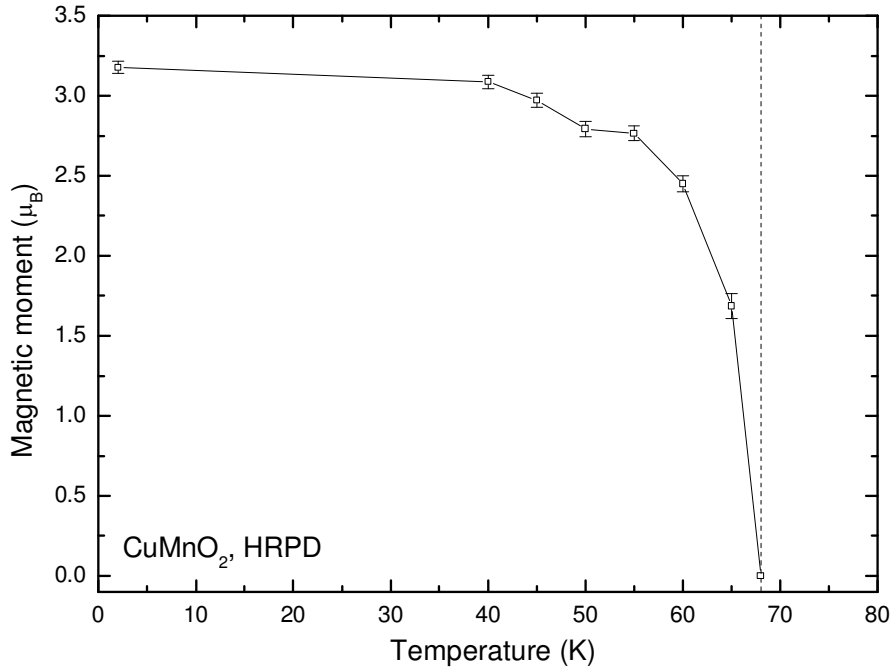


Σχήμα 4.19. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των παραμέτρων πλέγματος **(α)** a_t και b_t , **(β)** c_m , **(γ)** των γωνιών α_t και β_t όπως και **(δ)** της γωνίας γ_t του κρυστάλλου του φυλλόμορφου CuMnO_2 .



Σχήμα 4.20. (α) Η πλάγια όψη και (β) η κάτωψη της κρυσταλλικής δομής του CuMnO_2 , το οποίο κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$ για $T > T_N$, και μετασχηματίζεται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ για $T < T_N$. Στο (γ) και το (δ) παρουσιάζονται οι αντίστοιχες όψεις και της μαγνητικής δομής του.

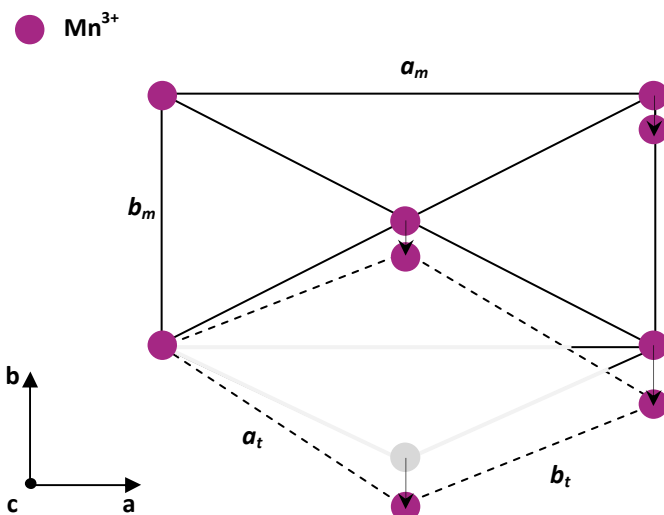
Τέλος, στο Σχήμα 4.21 παρουσιάζεται η εξέλιξη της μαγνητικής ροπής, μ_{eff} , του φυλλόμορφου CuMnO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 70$ K, όπως προκύπτει από την ανάλυση των περιθλασιγραμμάτων νετρονίων με τη μέθοδο *Rietveld*. Αποκτά τη μέγιστη τιμή της, $\mu_{\text{eff}} = 3.178 \pm 0.037 \mu_B$ στη θερμοκρασία $T = 5$ K, ενώ μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας, προκειμένου να λάβει τιμή την ελαχίστη τιμή της, $\mu_{\text{eff}} = 0 \mu_B$, για $T_N = 68$ K.



Σχήμα 4.21. Παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή της μαγνητικής ροπής του ντελαφοσίτη CuMnO_2 στην περιοχή $0 \leq T \leq 80$ K. Αποκτά τη μέγιστη τιμή της, $\mu_{\text{eff}} \approx 3.18 \mu_B$, στη θερμοκρασία $T = 5$ K, ενώ είναι $\mu_{\text{eff}} = 0 \mu_B$ για $T > T_N$.

4.3.4.3 Μετασηματισμός φάσης

Στο Σχήμα 4.22 παρουσιάζεται ο μετασηματισμός φάσης του φυλλόμορφου CuMnO_2 από το μονοκλινές $C2/m$, με παραμέτρους πλέγματος a_m και b_m , στο τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα, με a_t και b_t . Ο μετασηματισμός τούτος συνοδεύεται από τη μετατόπιση των ατόμων του Mn^{3+} κατά μήκος της διεύθυνσης, που ορίζεται από τον κρυσταλλικό άξονα b_m , εντός του επίπεδου ab . Παρουσιάζεται δηλαδή με απλοποιημένο τρόπο η μεταβολή της κάτοψης του πλέγματος του CuMnO_2 –Σχήμα 4.1(β). Αξίζει να υπογραμμιστεί πως η παραμόρφωση του πλέγματος εντός του επίπεδου είναι πιο έντονη, συγκριτικά με την αντίστοιχη του μητρικού ντελαφοσίτη, $\alpha\text{-NaMnO}_2$ –Σχήμα 3.22.



Σχήμα 4.22. Σχηματική αναπαράσταση της μετατόπισης των κατιόντων Mn^{3+} εντός του επιπέδου ab , κατά το μετασηματισμό του φυλλόμορφου CuMnO_2 από το μονοκλινές $C2/m$ –με παραμέτρους πλέγματος a_m και b_m – στο τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα –με παραμέτρους a_t και b_t .

4.3.5 Μικροσκοπικές μαγνητικές διεγέρσεις

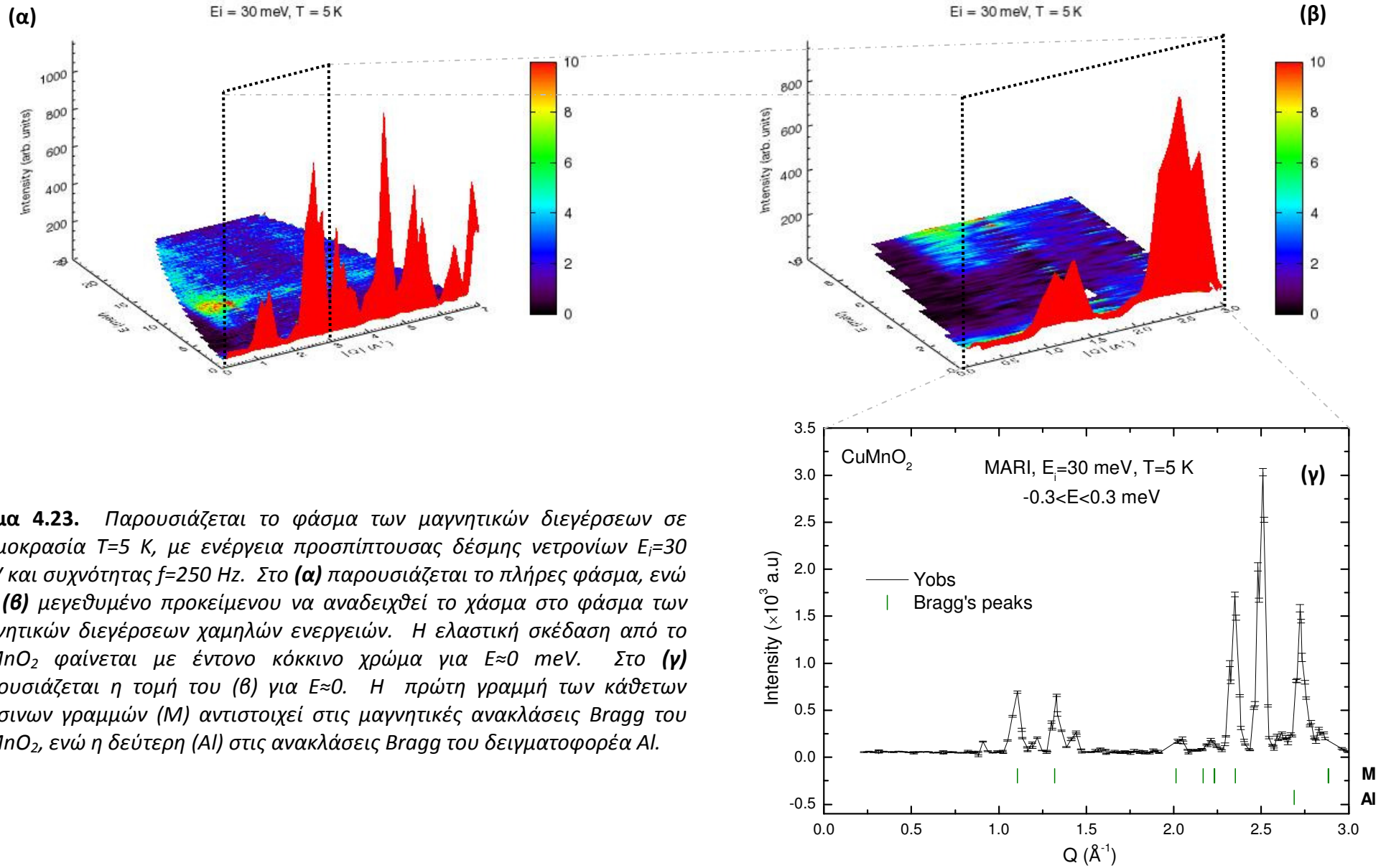
Στο Σχήμα 4.23(α) και το Σχήμα 4.23(β) παρουσιάζεται τριδιάστατα, το πλήρες διδιάστατο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων και η μεγεθυμένη περιοχή του για $0 \leq |Q| \leq 3 \text{ \AA}^{-1}$ προς ανάδειξη του χάσματος σπιν-αντιστοιχως. Οι μετρήσεις αφορούν για προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων ενέργειας $E_i=30 \text{ meV}$ – συχνότητας $f=250 \text{ Hz}$ – σε θερμοκρασία $T=5 \text{ K}$. Διακρίνονται οι ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και της μαγνητικής δομής του φυλλόμορφου CuMnO_2 –με έντονο κόκκινο χρώμα–, οι οποίες εμφανίζονται για $E \approx 0 \text{ meV}$, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης. Αντιθέτως, για υψηλότερες τιμές της ενέργειας, E , λαμβάνει χώρα η μη ελαστική σκέδαση [32]. Στο διδιάστατο Σχήμα 4.23(γ) παρουσιάζεται η τομή από το Σχήμα 4.23(β), για ενέργεια εύρους $-0.3 \leq E \leq 0.3 \text{ meV}$, δηλαδή πρόκειται αποκλειστικά και μόνο για το μέρος του φάσματος, που αφορά την ελαστική και οιονεί-ελαστική* σκέδαση νετρονίων. Ως εκ τούτου, οι ανακλάσεις αυτές Bragg προέρχονται από την κρυσταλλική και τη μαγνητική δομή του CuMnO_2 , αλλά και ενδεχομένως από το δειγματοφορέα Al. Η πρώτη σειρά των κάθετων πράσινων γραμμών (M) αντιστοιχεί στις μαγνητικές ανακλάσεις Bragg του CuMnO_2 , σύμφωνα με το μοντέλο που δίνεται στο Σχήμα 4.20(γ) και Σχήμα 4.20(δ), ενώ η δεύτερη (Al) στις κρυσταλλικές ανακλάσεις Bragg του δειγματοφορέα Al.

Το διδιάστατο διάγραμμα της μη ελαστικής σκέδασης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.24(α). Περαιτέρω μεγέθυνση του ‘*παραθύρου*’ με τις διακεκομμένες λευκές γραμμές για $0 \leq |Q| \leq 3 \text{ meV}$ από το Σχήμα 4.24(α), φαίνεται στο Σχήμα 4.24(β). Κατά τον ίδιο τρόπο, περεταιίρω μεγέθυνση της περιοχής για $0 \leq E \leq 10 \text{ meV}$ παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.24(γ), προς ανάδειξη του ενεργειακού χάσματος. Ωστόσο, στη ζώνη για $2 \leq E \leq 8 \text{ meV}$ φαίνεται πως υπάρχουν μαγνητικές διεγέρσεις πολύ χαμηλής ενέργειας και ενδεχομένως να τροποποιούν τη συμπεριφορά του CuMnO_2 σε σχέση με εκείνη του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, για το οποίο στην ίδια ενεργειακή περιοχή το φασματικό βάρος είναι πρακτικά μηδενικό –Σχήμα 3.26.

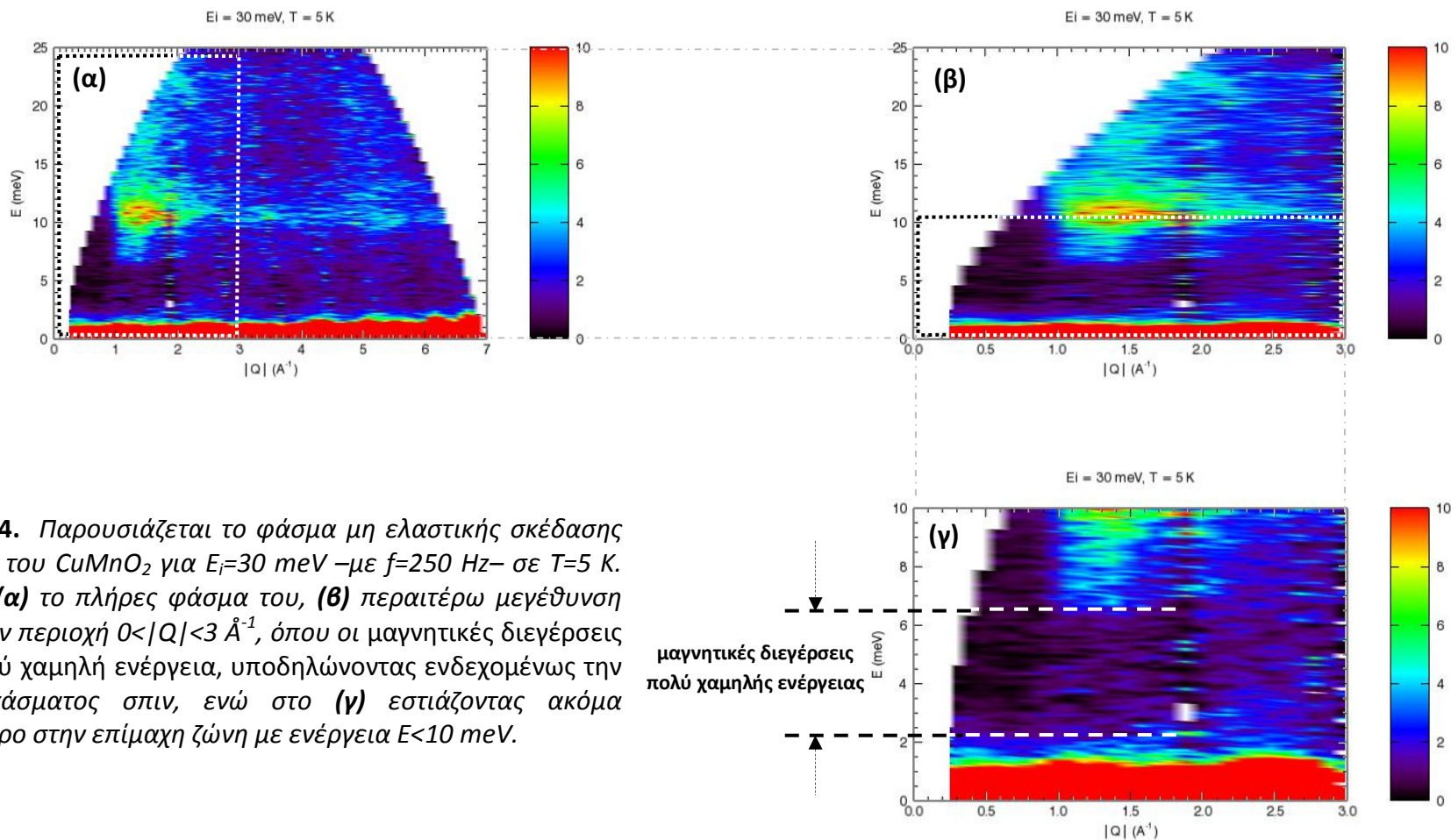
Στο Σχήμα 4.25(α) και το Σχήμα 4.25(β) παρουσιάζονται οι ισοΰψείς καμπύλες της ενέργειας, E , των μαγνητικών διεγέρσεων του φυλλόμορφου οξειδίου CuMnO_2 συναρτήσει της ορμής, Q , και της έντασης, I , των σκεδαζόμενων νετρονίων –κατά τον άξονα z –, από το φασματόμετρο MARI. Οι μετρήσεις αφορούν για τιμή έντασης προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85 \text{ meV}$ –και $f=300 \text{ Hz}$ – σε θερμοκρασία $T=25 \text{ K}$. Συγκεκριμένα, το Σχήμα 4.25(α) αποτελεί περεταιίρω μεγέθυνση του ‘*παραθύρου*’ με τις διακεκομμένες λευκές γραμμές για $0 \leq |Q| \leq 3 \text{ meV}$ από το Σχήμα 4.25(β) προς ανάδειξη του χάσματος σπιν. Επίσης, διακρίνονται τα κύματα σπιν με τα δυο κόκκινα βέλη στην περιοχή $15 < E < 25 \text{ meV}$. Επιπρόσθετα, στο Σχήμα 4.25(γ) και το Σχήμα 4.25(δ) παρουσιάζεται το μεγεθυμένο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων στη θερμοκρασία $T=100$ και 200 K , αντιστοιχως, σύμφωνα με τα οποία το χάσμα έχει πλέον εξαφανιστεί.

Στο Σχήμα 4.26 παρουσιάζεται ένα μονοδιάστατο διάγραμμα της σκεδαζόμενης έντασης των νετρονίων σαν συνάρτηση της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων, εστιασμένο στην περιορισμένη περιοχή της μεταφερόμενης ορμής $1.1 < |Q| < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$, όπως αυτή διακρίνεται στο αντίστοιχο ‘*παραθύρο*’ από το Σχήμα 4.25(γ). Αφορά την ίδια τιμή ενέργειας της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85 \text{ meV}$ – και συχνότητας $f=300 \text{ Hz}$. Παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα του ντελαφοσίτη CuMnO_2 σε διάφορες θερμοκρασίες στην περιορισμένη περιοχή $5 \leq T \leq 100 \text{ K}$, προκειμένου να αναδειχτεί καλύτερα το χάσμα σπιν, $\Delta_{\text{gap}}=11.58 \text{ meV}$ και πώς τούτο ‘γемίζει’ με καταστάσεις με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στα φάσματα τούτα φαίνεται τελικά να υπάρχει αυξημένη πυκνότητα καταστάσεων στην περιοχή του χάσματος σπιν –δηλαδή στην περιοχή $4 < E < 8 \text{ meV}$ – και τούτο εξαιτίας της περιορισμένης ανάλυσης των μετρήσεων με $E_i=85 \text{ meV}$. Για σύγκριση, στο ίδιο Σχήμα δίνεται το φάσμα της μέτρησης για $E_i=30 \text{ meV}$ –με

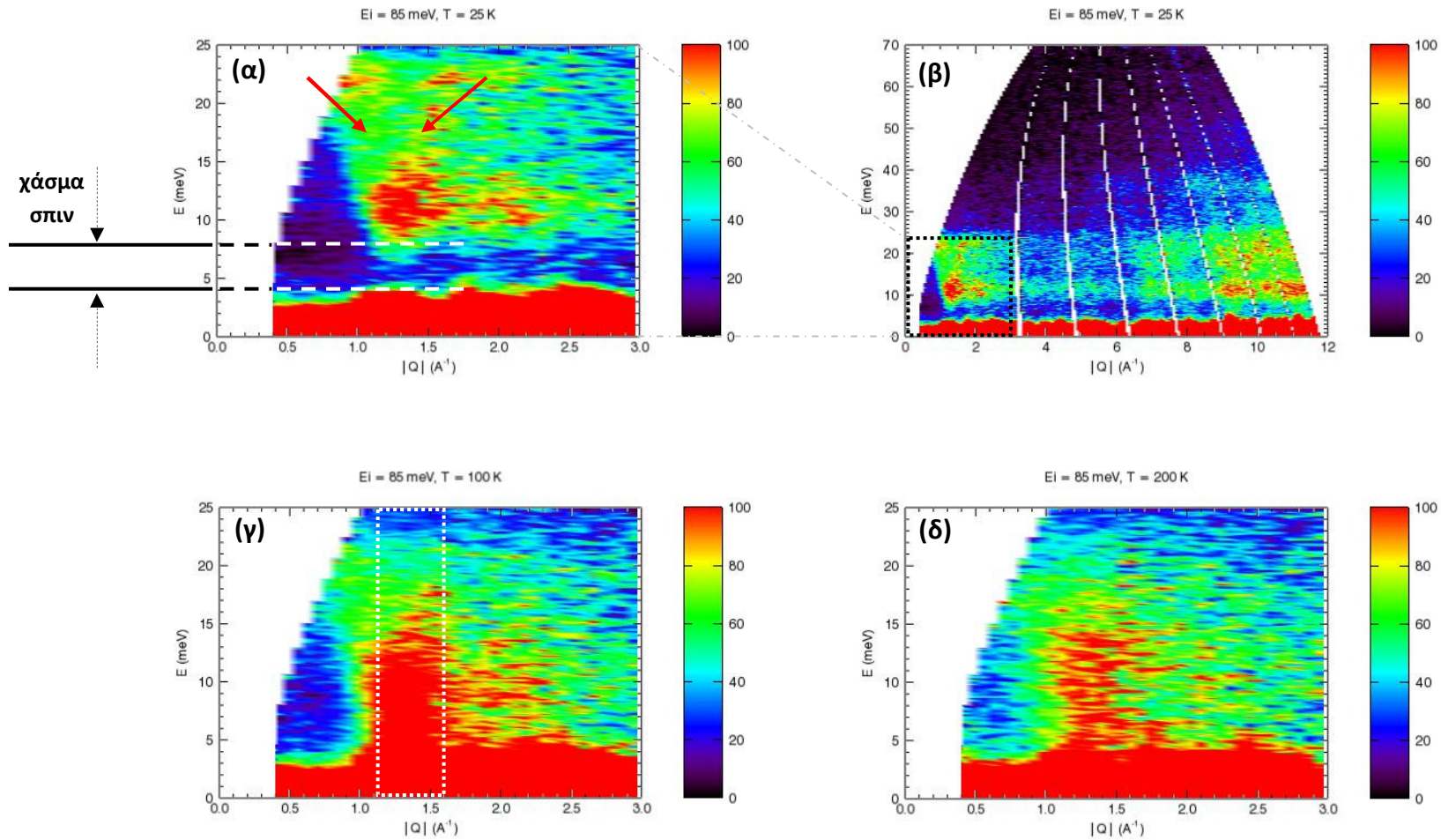
* ‘quasi-elastic’



Σχήμα 4.23. Παρουσιάζεται το φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων σε θερμοκρασία $T=5$ K, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=30$ meV και συχνότητας $f=250$ Hz. Στο (α) παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα, ενώ στο (β) μεγεθυμένο προκείμενου να αναδειχθεί το χάσμα στο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων χαμηλών ενεργειών. Η ελαστική σκέδαση από το CuMnO_2 φαίνεται με έντονο κόκκινο χρώμα για $E \approx 0$ meV. Στο (γ) παρουσιάζεται η τομή του (β) για $E \approx 0$. Η πρώτη γραμμή των κάθετων πράσινων γραμμών (M) αντιστοιχεί στις μαγνητικές ανακλάσεις Bragg του CuMnO_2 , ενώ η δεύτερη (AI) στις ανακλάσεις Bragg του δειγματοφορέα Al.

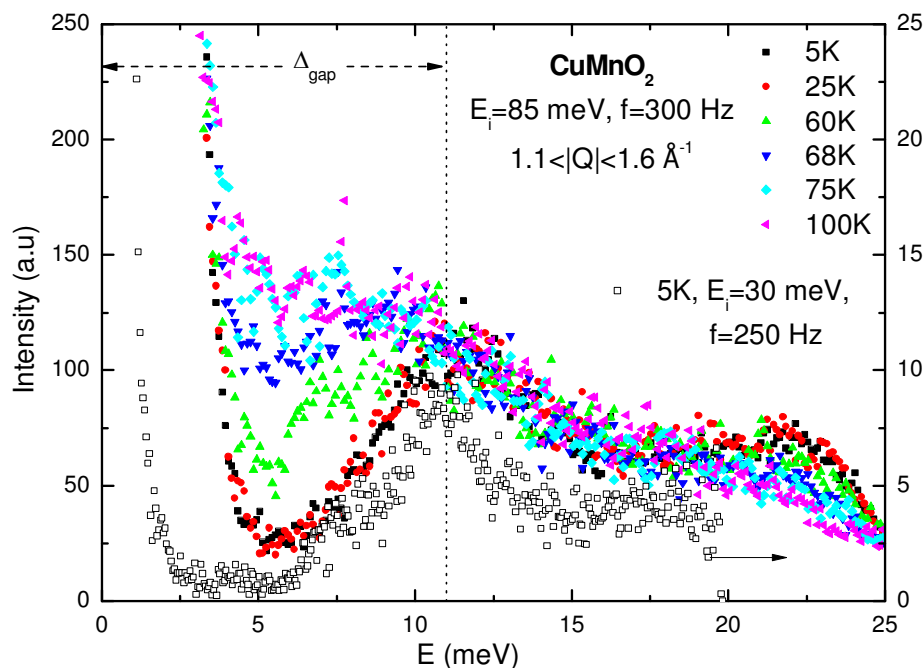


Σχήμα 4.24. Παρουσιάζεται το φάσμα μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων του CuMnO_2 για $E_i = 30 \text{ meV}$ – με $f = 250 \text{ Hz}$ – σε $T = 5 \text{ K}$. Φαίνεται **(α)** το πλήρες φάσμα του, **(β)** περαιτέρω μεγέθυνση αυτού στην περιοχή $0 < |Q| < 3 \text{ \AA}^{-1}$, όπου οι μαγνητικές διεγέρσεις έχουν πολύ χαμηλή ενέργεια, υποδηλώνοντας ενδεχομένως την ύπαρξη χάσματος σπιν, ενώ στο **(γ)** εστιάζοντας ακόμα περισσότερο στην επίμαχη ζώνη με ενέργεια $E < 10 \text{ meV}$.



Σχήμα 4.25. Το φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων συναρτήσει της μεταφερόμενης στο δείγμα ορμής και της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων στον άξονα z , του φυλλόμορφου CuMnO_2 , για θερμοκρασίες **(α-β)** $T=25 \text{ K}$, **(γ)** $T=100 \text{ K}$ και **(δ)** $T=200 \text{ K}$, με ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85 \text{ meV}$ –και $f=300 \text{ Hz}$. Το χάσμα σπιν είναι εμφανές στη χαμηλή θερμοκρασία $T=20$ –και γενικά για $T \leq T_N$.

f=250 Hz– στη θερμοκρασία T=5 K –δηλαδή από το Σχήμα 4.23.



Σχήμα 4.26. Παρουσιάζονται τα φάσματα των χαμηλής ενέργειας μαγνητικών διεγέρσεων για $E_i=85$ meV –με $f=300$ Hz–, με $1.1 < |Q| < 1.6$ Å⁻¹, συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Συγκρίνονται με το υψηλότερης ανάλυσης φάσμα για $E_i=30$ meV –με $f=250$ Hz– στη θερμοκρασία $T=5$ K, προκειμένου να αναδειχτεί καλύτερα η ύπαρξη του ενεργειακού χάσματος.

Η μέτρηση τούτη είναι μεγαλύτερης ανάλυσης και είναι αυτή που αναδεικνύει ουσιαστικά την ύπαρξη του πραγματικού χάσματος στην περιοχή αυτή. Το βάρος της φασματικής κατανομής* της, για τιμές ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων με $E < 10$ meV, είναι πολύ χαμηλότερο από αυτό που φαίνεται να δίδουν τα λοιπά φάσματα, για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85$ meV. Επίσης, η ύπαρξη και δεύτερης μικρής κορυφής†, που παρατηρείται για ενέργεια των μαγνητικών διεγέρσεων $20 < E < 25$ meV, αποδίδεται στην ύπαρξη φωνονίων στην κρυσταλλική δομή του φυλλόμορφου CuMnO_2 [33]. Στο ‘Παράρτημα Γ’ παρουσιάζονται πιο αναλυτικά τα αποτελέσματα των μικροσκοπικών διεγέρσεων του ντελαφοσίτη CuMnO_2 , από το φασματόμετρο MARI. Τόσο των διδιάστατων, όσο και των τριδιάστατων φασμάτων, για $E_i=30$ meV με $f=250$ Hz και $\lambda=1.6513$ Å στη θερμοκρασία $T=5$ K, για $E_i=85$ meV με $f=300$ Hz και $\lambda=0.981021$ Å σε όλο θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 500$ K και για $E_i=150$ meV με συχνότητα $f=450$ Hz και $\lambda=0.738486$ Å στη θερμοκρασία $T=5$ K.

4.4. Συμπεράσματα

Η κρυσταλλική και μαγνητική δομή του CuMnO_2 έχει μελετηθεί με ελαστική και μη ελαστική σκέδαση νετρονίων, ενώ η κρυσταλλική του δομή έχει περαιτέρω αναλυθεί με ακτίνες-X συγχρότρου υψηλής ανάλυσης. Τα συμπεράσματα από τις συμπληρωματικές αυτές μελέτες συνοψίζονται ως ακολούθως:

- ☑ Έχει συντεθεί στο εργαστήριο ο ντελαφοσίτης CuMnO_2 με καινούργια μέθοδο αντίδρασης στερεάς κατάστασης, απαλλαγμένος από την ανεπιθύμητη φάση του Mn_3O_4 .
- ☑ Το CuMnO_2 παρουσιάζει μετασηματισμό φάσης από το μονοκλινές $C2/m$ στο τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα στη θερμοκρασία $T=68$ K. Η μαγνητοελαστική σύζευξη οδηγεί και σε παράλληλη ανάπτυξη αντισηρομαγνητικός τάξης μακράς εμβέλειας στην περιοχή $T < T_N=68$ K.

* ‘spectral weight’

† ‘hump’

- Παρατηρείται ένα χάσμα σπιν, Δ_{gap} , στη θερμοκρασιακή περιοχή για $T \leq T_N$, το οποίο έχει τιμή $\Delta_{\text{gap}} = 11.58 \text{ meV}$, φαινομενικά μεγαλύτερη από εκείνη του μητρικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] I.D. Kondrashev, *Sov. Phys. Cryst.* **3**, 703 (1959)
- [2] J.P. Doumerc, M. Trari, J. Topfer, L. Fournes, J.C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 705 (1994)
- [3] F. Damay, M. Poienar, C. Martin, A. Maignan, J. Rodriguez-Carvajal, G. André, J.P. Doumerc, *Phys. Rev. B* **80**, 094410 (2009)
- [4] A. Zorko, A. Lappas, *private communication*
- [5] C. Vecchini, M. Poienar, F. Damay, O. Adamopoulos, A. Daoud-Aladine, A. Lappas, J.M. Perez-Mato, L.C. Chapon, C. Martin, *Phys. Rev. B* **82**, 094404 (2010)
- [6] J. Topfer, M. Trari, P. Gravereau, J.P. Chaminade, J.P. Doumerc, *Z. Kristallogr.* **210**, 184 (1995)
- [7] Y. Bessekhoud, M. Trari, J.P. Doumerc, *Int. J. Hydr. Energy* **28**(1), 43 (2003)
- [8] Y. Bessekhoud, Y. Gabes, A. Bouguelia, M. Trari, *J. Mat. Sci.* **42**(15), 6469 (2007)
- [9] S. Kato, R. Fujimaki, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, S. Nakata, *Appl. Cat. B: Env.* **89**, 183 (2009)
- [10] M. Rosenberg, P. Nicolau, R. Manaila, P. Pausescu, *Acad. Rep. Populare Romini Stud. Cercerati Fiz.* **13**, 651 (1962)

- [11] F.C.M. Driessens, G.D. Rieck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **351**, 48 (1967)
- [12] M. Trari, J. Toepfer, P. Dordor, J.C. Grenier, M. Pouchard, J.P. Doumerc, *J. Solid State Chem.* **178**, 2751 (2005)
- [13] J. Topfer, M. Trari, J.P. Doumerc, *J. Solid State Science* **9**, 236 (2007)
- [14] M. Trari, J. Topfer, P. Dordor, *J. Solid State Chem.* **178**(9), 2751 (2005)
- [15] B.U. Kohler, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.* **543**, 73 (1986)
- [16] V.G. Rienäcker, K. Werner, *Z. anorg. allg. Chem.* **327**, 275 (1986)
- [17] T.A. Hewston, B.L. Chamberland, *J. Solid State Chem.* **65**, 110 (1986)
- [18] T. McQueen, Q. Huang, J.W. Lynn, R.F. Berger, T. Klimczuk, B.G. Ueland, P. Schiffer, R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **76**, 024420 (2007)
- [19] T.M. McQueen, P.W. Stephens, Q. Huang, T. Klimczuk, F. Ronning, R.J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 166402 (2008)
- [20] S.J. Clarke, A.J. Fowkes, A. Harrison, R.M. Ibberson, M.J. Rosseinsky, *Chem. Mater.* **10**, 372 (1998)
- [21] www.webelements.com (Σεπτέμβρης 2010)
- [22] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993)
- [23] R.D. Vanderberghe, C.G. Robbrecht, V.A.M. Brabers, *Mater. Res. Bull.* **8**, 571 (1973).
- [24] O. Kahn, *Molecular Magnetism* Wiley-VCH, New York (1993)
- [25] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993)
- [26] J.R. Mignod, 'Magnetic Structures, Methods of Experimental Physics: Neutron Scattering', Vol. 3, Academic Press, New York (1987)
- [27] R.J. Birgeneau, D.E. Moncton, A. Zeilinger 'Frontiers of Neutron Scattering', P.J. Brown, 'Magnetic Structure', Elsevier Science Publishers, North-Holland Amsterdam (1986)
- [28] A.S. Wills, *Applied Physics A – Materials Science & Processing*, 1; 'Proceedings on the International Conference on Neutron Scattering', Munich 2001
- [29] Notes on 'Magnetic Structure Determination from Neutron Powder Diffraction Data' Workshop, The Cosener's House, Abingdon, 12-14 December 2002, Organiser: Paolo G. Radaelli (RAL-CLRC & UCL), Tutors: Andrew S. Wills (UCL) & Juan Rodriguez-Carvajal (LLB)
- [30] G.L. Squires, 'Introduction to the theory of thermal neutron scattering', Dover Publications Inc., New York (1996)
- [31] P.A. Egelstaff 'Thermal Neutron Scattering', Academic Press, London and New York (1965)
- [32] T. Chatterji, 'Neutron Scattering from Magnetic Materials', Elsevier (2006); R. Ballou, B. Ouladdiaf, Chapter 3: 'Representation analysis of magnetic structures'
- [33] C. Stock, L.C. Chapon, O. Adamopoulos, A. Lappas, M. Giot, J.W. Taylor, M.A. Green, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 077202 (2009).

Κεφάλαιο 5:

Σύγκριση των 'α-NaMnO₂ – CuMnO₂'

5. Σύγκριση

5.1 Εισαγωγή

Το παρόν Κεφάλαιο αναφέρεται στη ‘Σύγκριση’ των δύο κύριων ντελαφοσιτών, που πραγματεύεται η παρούσα διατριβή: το μητρικό φυλλόμορφο οξείδιο, $\alpha\text{-NaMnO}_2$, και το ισοδομικό του, CuMnO_2 . Αναφέρεται στις μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις τους, την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής από τα πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων-Χ στο σύγχροτρο, της μαγνητικής δομής από τα δεδομένα των πειραμάτων ελαστικής σκέδασης νετρονίων, αλλά και τις μικροσκοπικές μαγνητικές διεγέρσεις τους από τη μη ελαστική σκέδαση νετρονίων. Συσχετίζεται επίσης η ηλεκτρονική δομή των ιόντων που συνθέτουν τη δομή τους με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα. Τέλος, αναπόσπαστο τμήμα του αποτελεί το ‘Παράρτημα Δ’, που περιλαμβάνει συμπληρωματικά αποτελέσματα και συζήτηση αυτών.

Έχει ήδη αναφερθεί στο ‘Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή’, πως ένας τυπικός ντελαφοσίτης, AMO_2 , κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα $R\bar{3}m$, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του CuCrO_2 ή CuFeO_2 . Ωστόσο, εξαίρεση αποτελούν τα οξείδια των $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 , τα οποία κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$ στη θερμοκρασία δωματίου. Τούτο αποδίδεται στην παραμόρφωση *Jahn-Teller* των κατιόντων Mn^{3+} , με αποτέλεσμα τα αντίστοιχα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 να είναι επιμηκυμένα. Αυτός είναι και ο λόγος που τα νοητά τρίγωνα, που σχηματίζουν οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις των τριών πλησιέστερων γειτονικών μαγνητικών κατιόντων Mn^{3+} , είναι ισοσκελή στα δυο οξείδια αυτά, ενώ ισόπλευρα στους τυπικούς ντελαφοσίτες [1, 2]. Ακολούθως, με την περαιτέρω μείωση της συμμετρίας τους για $T < T_N$, κρυσταλλώνονται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$. Κατά τα λοιπά, η διαφοροποίηση των δύο

αυτών οξειδίων μπορεί να βασίζεται μόνο τα παρένθετα κατιόντα Na^+ και Cu^+ , που παρεμβάλλονται μεταξύ των φυλλόμορφων διδιάστατων επιπέδων $[\text{MnO}_2]_{\infty}$ στο επίπεδο ab –Σχήμα 3.1(α) και Σχήμα 4.1(α), αντιστοίχως.

Επιπρόσθετα, έχει ήδη παρατηρηθεί πως οι δυο κρυσταλλικές δομές παρουσιάζουν το φαινόμενο της ‘όχλησης’ σε υψηλές θερμοκρασίες, ακόμα και στη θερμοκρασία δωματίου. Η ‘όχληση’ τούτη αίρεται μέσω του δομικού μετασχηματισμού φάσης τους με τη μείωση της θερμοκρασίας. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, οι ενδογενείς μικροτάσεις εκτονώνονται και αποκτούν τελικά χαμηλότερες τιμές, κατά τη μετάβαση από τη μονοκλινή στην τρικλινή δομή. Η σύζευξη της χωροδιάταξης των σπιν με την κρυσταλλική δομή* των ντελαφοσιτών [3, 4] οδηγεί τα υλικά να μεταβούν από τη ‘γεωμετρικά οχλημένη’, σε μια αντισιδηρομαγνητική κατάσταση κατά το δομικό μετασχηματισμό. Οι μικροσκοπικές δομικές αλλαγές και ο μετασχηματισμός φάσης στην τρικλινή φάση επιτρέπουν τη σταθεροποίηση των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής, που αναπτύσσονται στο πλέγμα μεταξύ των κατιόντων Mn^{3+} . Στην περίπτωση του φυλλόμορφου CuMnO_2 οι δομικές αλλαγές είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με το μητρικό του, $\alpha\text{-NaMnO}_2$, και επηρεάζουν άμεσα τις τελικές μαγνητικές ιδιότητές τους.

Ο Πίνακας 5.1 συνοψίζει την ηλεκτρονική δομή των εμπλεκόμενων ιόντων, που συνθέτουν την κρυσταλλική δομή των δυο ντελαφοσιτών, δηλαδή του O^{2-} , του Na^+ , του Mn^{3+} και του Cu^+ [5]. Τούτα είναι που τελικά καθορίζουν την κρυσταλλική και μαγνητική δομή, όπως και τις μακροσκοπικές φυσικοχημικές ιδιότητες των ντελαφοσιτών.

Πίνακας 5.1. Η ηλεκτρονική δομή των ιόντων, που συνθέτουν την κρυσταλλική δομή των δυο ντελαφοσιτών, $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 .

Άτομο / ιόν	Z	Ηλεκτρονική δομή
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
O^{2-}	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Na^+	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ ή $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$
Mn^{3+}	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$ ή $[\text{Ar}] 3d^4$
Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ ή $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
Cu^+	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ή $[\text{Ar}] 3d^{10}$

Η ‘θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου’[†] στηρίζεται στην υπόθεση, ότι τα ηλεκτρόνια στα αντίστοιχα τροχιακά τους καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις. Τότε τα διαθέσιμα ενεργειακά επίπεδα διαμορφώνονται ανάλογα με τη γεωμετρική κατανομή και το είδος των γειτονικών ανιόντων γύρω από το κεντρικό κατιόν. Αναφορικά με τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν θέσεις στο τροχιακό d , αυτά περιγράφονται από τη ‘θεωρία των μετάλλων μετάβασης’[‡] [6, 7]. Τα πέντε τροχιακά d ενός κατιόντος που

* ‘spin-lattice coupling’

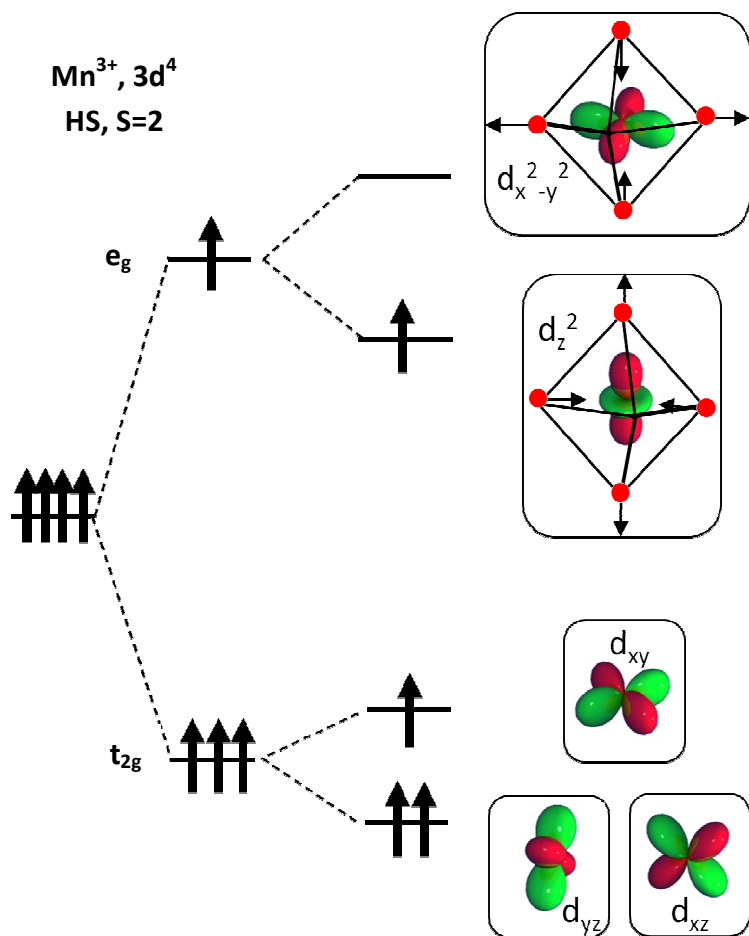
† ‘crystal field theory’

‡ ‘theory of transition-metal compounds’

καταλαμβάνει οκταεδρική θέση σε ένα πλέγμα τελικά διαχωρίζονται, εξαιτίας του υφιστάμενου κρυσταλλικού πεδίου:

- στα τρία τροχιακά συμμετρίας t_{2g} : d_{xy} , d_{yz} και d_{zx} , τα οποία είναι περισσότερο σταθερά
- στα δυο τροχιακά: (δ) d_{z^2} (ή αλλιώς $d_{3z^2-r^2}$) και (ε) $d_{x^2-y^2}$, συμμετρίας e_g που είναι λιγότερο σταθερά [6, 7].

Η ηλεκτρονική δομή του μαγνητικού κατιόντος Mn^{3+} , $3d^4$, HS, $S=2$ έχει ήδη περιγραφεί στο Σχήμα 3.3 – ‘Κεφάλαιο 3’, ενώ στο Σχήμα 5.1 περιγράφεται με περεταίρω λεπτομέρειες. Διακρίνεται η κατανομή των προαναφερθέντων τροχιακών συμμετρίας t_{2g} και e_g .



Σχήμα 5.1. Η λεπτομερής ηλεκτρονική δομή του μαγνητικού κατιόντος Mn^{3+} , $3d^4$, HS, $S=2$. Διακρίνεται η κατανομή των περισσότερο σταθερών τροχιακών συμμετρίας t_{2g} : d_{xy} , d_{yz} και d_{zx} , και των λιγότερο σταθερών e_g : d_{z^2} (ή $d_{3z^2-r^2}$) και $d_{x^2-y^2}$.

Γενικά, η ισχύς ενός χημικού δεσμού μεταξύ δύο ατόμων εξαρτάται αναλογικά ως προς τα ατομικά τροχιακά και την αλληλοεπικάλυψή* τους. Τούτο είναι γνωστό ως ‘overlap criterion of bond strength’ [6, 7, 8, 9] και καταδεικνύει ότι οι δεσμοί σχηματίζονται κατά τέτοιο τρόπο, προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η αλληλοεπικάλυψη αυτή [10]. Οι άμεσες† μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των σπιν είναι μικρές, προκειμένου να καθορίσουν από μόνες τους τα φαινόμενα μαγνητικής τάξης στη δομή του υλικού. Οι χημικοί δεσμοί είναι αυτοί που κατά κύριο λόγο επηρεάζουν άμεσα τα φαινόμενα τούτα [8, 9]. Ας υποθεθεί, πως δυο άτομα με μονήρη ηλεκτρόνια έχουν ασθενείς μαγνητικές αλληλεπιδράσεις

* ‘overlap’

† ‘direct’

μεταξύ τους. Η διαφορά της ενεργείας, ΔE , μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης* και της πρώτης διεγερμένης[†] υπολογίζεται από την εξίσωση (5.1):

$$\Delta E = 2K - 4S \cdot t \quad (5.1)$$

όπου:

- **2K**: ο παράγοντας 'δυναμικής ανταλλαγής'[‡], ο οποίος εκφράζει τη διαφορά της ηλεκτρονικής απώθησης μεταξύ δυο ηλεκτρονίων. Τούτα καταλαμβάνουν θέση σε διαφορετικά τροχιακά εντός του ίδιου ατόμου και, συνεπώς, βρίσκονται σε διαφορετική ενεργειακή κατάσταση [11].
- **S·t**: ο παράγοντας 'κινητικής ανταλλαγής'[§], ο οποίος εξαρτάται άμεσα από τα γειτονικά άτομα και τους χημικούς δεσμούς μεταξύ τους. Καθορίζεται από τους παράγοντες:
 - **S** των δυο τροχιακών, ο οποίος ονομάζεται 'ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης'^{**} και
 - **t** μεταξύ αυτών, που ονομάζεται 'ολοκλήρωμα αναπήδησης'^{††}.

Η εξίσωση (5.1) χρησιμοποιείται κυρίως, προκειμένου να διευκρινιστεί αν οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται είναι σιδηρομαγνητικές ή αντισιδηρομαγνητικές. Αν τα τροχιακά των μαγνητικών κατιόντων χωροδιατάσσονται ορθογωνικά μεταξύ τους, τότε ο παράγοντας '2K' υπερिशύχει και τελικά η αλληλεπίδραση είναι σιδηρομαγνητική. Αντιθέτως, αν η αλληλοεπικάλυψη των τροχιακών είναι σημαντική, τότε ο παράγοντας 'S·t' υπερिशύχει μακράν και τελικά η αλληλεπίδραση είναι αντισιδηρομαγνητική. Στην τελευταία περίπτωση, οι αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δυο ιόντων, *i* και *j*, περιγράφονται εναλλακτικά και από την εξίσωση (5.2), σύμφωνα με το μοντέλο *Hubbard* [12, 13]:

$$J_{ij} = -2 \frac{t_{ij}^2}{U} \quad (5.2)$$

όπου:

- **J_{ij}**: η σταθερά της αντισιδηρομαγνητικής αλληλοεπίδρασης του *Heisenberg* μεταξύ αυτών των ιόντων
- **t_{ij}**: ο παράγοντας 'transfer hopping integral'
- **U**: η ηλεκτροστατική ενέργεια *Hubbard*, η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση (5.3):

$$U \sim - \frac{e^2}{kR_{ij}} \exp(-\sigma R_{ij}) \quad (5.3)$$

Ο προαναφερθείς παράγοντας 't_{ij}' είναι ανάλογος ως προς τον παράγοντα 'Δ_{ij}', 'overlap integral', σύμφωνα με την εξίσωση (5.4):

$$t_{ij} \sim \Delta_{ij} \sim (\psi_i, \psi_j) \quad (5.4)$$

* 'singlet', S=0

† 'triplet', S=1

‡ 'potential exchange'

§ 'kinetic exchange'

** 'overlap integral'

†† 'hopping integral', 'resonance integral'

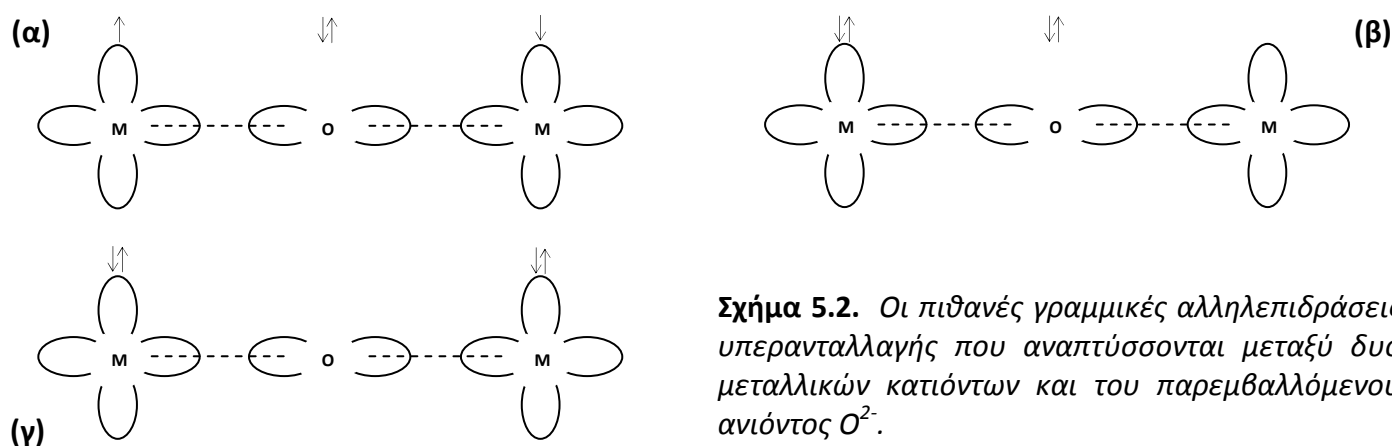
Σύμφωνα με την εξίσωση (5.2), συνάγεται πως οι αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις σχετίζονται άμεσα με τον παράγοντα Δ_{ij} και αυξάνονται σημαντικά με την αύξησή του. Ο δε παράγοντας Δ_{ij} είναι επίσης ανάλογος ως προς την ‘παράμετρο ομοιοπολικής ανάμιξης’*, λ' , σύμφωνα με την εξίσωση (5.5):

$$\Delta_{ij} \sim \lambda'^2 \quad (5.5)$$

Συνεπώς, συνδυάζοντας την εξίσωση (5.2) με τις (5.4) και (5.5), προκύπτει τελικά η εξίσωση (5.6). Σύμφωνα με τούτη, η σταθερά της αντισιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ δυο ιόντων, i και j , είναι ανάλογη ως προς την τετάρτη δύναμη του παράγοντα λ' , δηλαδή ως προς τον ομοιοπολικό χαρακτήρα των δεσμών, που αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων [7]:

$$J_{ij} \sim \lambda'^4 \quad (5.6)$$

Ωστόσο, εκτός από τις προαναφερθείσες άμεσες αλληλεπιδράσεις, τα μαγνητικά κατιόντα μπορεί να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και έμμεσα[†], μέσω παρεμβαλλόμενου ανιόντος, διαδικασία που είναι γνώστη και ως ‘υπερανταλλαγή’[‡] [12]. Όταν τούτο είναι το ανιόν O^{2-} , όπως δηλαδή συμβαίνει στην περίπτωση των οξειδίων των μετάλλων μετάβασης, οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι γραμμικές και περιγράφονται στο Σχήμα 5.2.



Στην περίπτωση του Σχήματος 5.3(γ) οι αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις δεν περιγράφονται απλά από την εξίσωση (5.2), αλλά πρέπει να ληφθεί υπόψη επιπλέον και ο παράγοντας της ‘ενέργειας του χάσματος μεταφοράς φορτίου’[§], E_{CT} , μεταξύ του O_{2p} και του κενού τροχιακού d του μεταλλικού κατιόντος. Ως εκ τούτου, η σταθερά της μαγνητικής αλληλοεπίδρασης του Heisenberg, J_{ij} , για το Σχήμα 5.2(γ) θα περιγράφεται από την εξίσωση (5.7):

$$J_{ij} = -2 t_{ij}^2 \left(\frac{1}{U} + \frac{1}{E_{CT}} \right) \quad (5.7)$$

Σύμφωνα με αυτήν, η σταθερά της αντισιδηρομαγνητικής αλληλοεπίδρασης σχετίζεται αντιστρόφως ανάλογα ως προς την ενέργεια E_{CT} , γεγονός που φαίνεται πως συνδέεται άρρηκτα και με τη

* ‘covalent mixing parameter’

† ‘indirectly’

‡ ‘superexchange’

§ ‘Energy charge – transfer gap’

μεταβολή της θερμοκρασίας μετάβασης, T_N . Για παράδειγμα, τα οξείδια μετάλλων μετάβασης MnO, FeO, CoO και NiO έχουν αυξημένες θερμοκρασίες T_N^* , κατά κύριο λόγο εξαιτίας των αντιστοιχών μειωμένων ενεργειών τους, E_{CT} [11]. Τούτο δηλαδή συνάγει πως η μείωση της ενέργειας του χάσματος, E_{CT} , συνεπάγεται μεγαλύτερη σταθερά της αντισιδηρομαγνητικής αλληλοεπίδρασης, J_{ij} , ισχυρότερους ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ μετάλλου και οξυγόνου, και συνεπώς μεγαλύτερη αλληλοεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών των μεταλλικών κατιόντων, μέσω των κοινών τους ανιόντων O^{2-} .

Στην προκειμένη περίπτωση των ντελαφοσιτών, η αλληλοεπικάλυψη των τροχιακών Mn-Mn μεταξύ των διδιάστατων επίπεδων $[MnO_2]_{\infty}$ μεγιστοποιείται στη δομή του CuMnO₂, διότι τα τροχιακά O_{P_x/P_y} –Πίνακας 5.1– είναι λιγότερο ορθογωνικά, συγκριτικά με το πλέγμα του α-NaMnO₂. Τούτο περιγράφεται από τα μονοπάτια αλληλεπιδράσεων[†] μεταξύ των επίπεδων $[MnO_2]_{\infty}$ –πρόκειται για αλληλεπιδράσεις τύπου 'υπερ-υπερανταλλαγής'[‡], όπως και από τις γωνίες $\hat{\alpha}$ και $\hat{\beta}$, που σχηματίζονται μεταξύ των εν δυνάμει δεσμών: 'Mn $d_{x^2-y^2}$ – O_{P_x/P_y} – Na_s – O_{P_x/P_y} – Mn $d_{x^2-y^2}$ ' και 'Mn $d_{x^2-y^2}$ – O_{P_x/P_y} – Cu_d – O_{P_x/P_y} – Mn $d_{x^2-y^2}$ ' για τα φυλλόμορφα οξείδια α-NaMnO₂ και CuMnO₂, αντιστοίχως. Τα αντίστοιχα μήκη των πλησιέστερων μονοπατιών αυτών είναι ~ 8.70 Å και ~ 7.54 Å, σύμφωνα με τις αναλύσεις των αποτελεσμάτων από το περιθλασίμετρο BT1/NIST στη θερμοκρασία T=75 K και το περιθλασίμετρο HRPD/ISIS για T=72 K, αντίστοιχα. Οι δε γωνίες που σχηματίζουν τα κατιόντα Mn³⁺ με τα πλησιέστερα γειτονικά παρένθετα Na⁺ και Cu⁺, μέσω των ανιόντων O^{2-} στα αντίστοιχα μονοπάτια[§], είναι: Mn – \hat{O} – Na $\approx 95^\circ$ και Mn – \hat{O} – Cu $\approx 120^\circ$. Αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3(α) και το Σχήμα 5.3(β), αντιστοίχως, όπως και το είδος του τροχιακού στα παρένθετα κατιόντα, που διασύνδεει τα φυλλόμορφα επίπεδα.

Ο ρόλος του παρένθετου κατιόντος Cu⁺ να προάγει πιο αποτελεσματικές αλληλοεπικαλύψεις μέσω των εγκάρσιων O^{2-} , O_{eq} , επιβεβαιώνεται και από τους θεωρητικούς υπολογισμούς, με βάση τη μέθοδο των Perdew – Burke – Ernzerhof, 'Generalized Gradient Approximation' (GGA) [14]. Σύμφωνα με αυτούς, ισχύει η εξίσωση (5.8), που συνάγει πως τα παρένθετα Cu⁺ –στην περίπτωση της δομής του CuMnO₂– πιθανώς προάγουν ισχυρότερους ομοιοπολικούς δεσμούς 'κατιόντος – ανιόντος', δηλαδή δεσμούς 'Mn-O', με αποτέλεσμα το χάσμα μεταφοράς φορτίων $-E_{CT}$, εξίσωση (5.7)– να είναι μικρότερο.

$$E_{gap}^{Na} \sim 2 \cdot E_{gap}^{Cu} \quad (5.8)$$

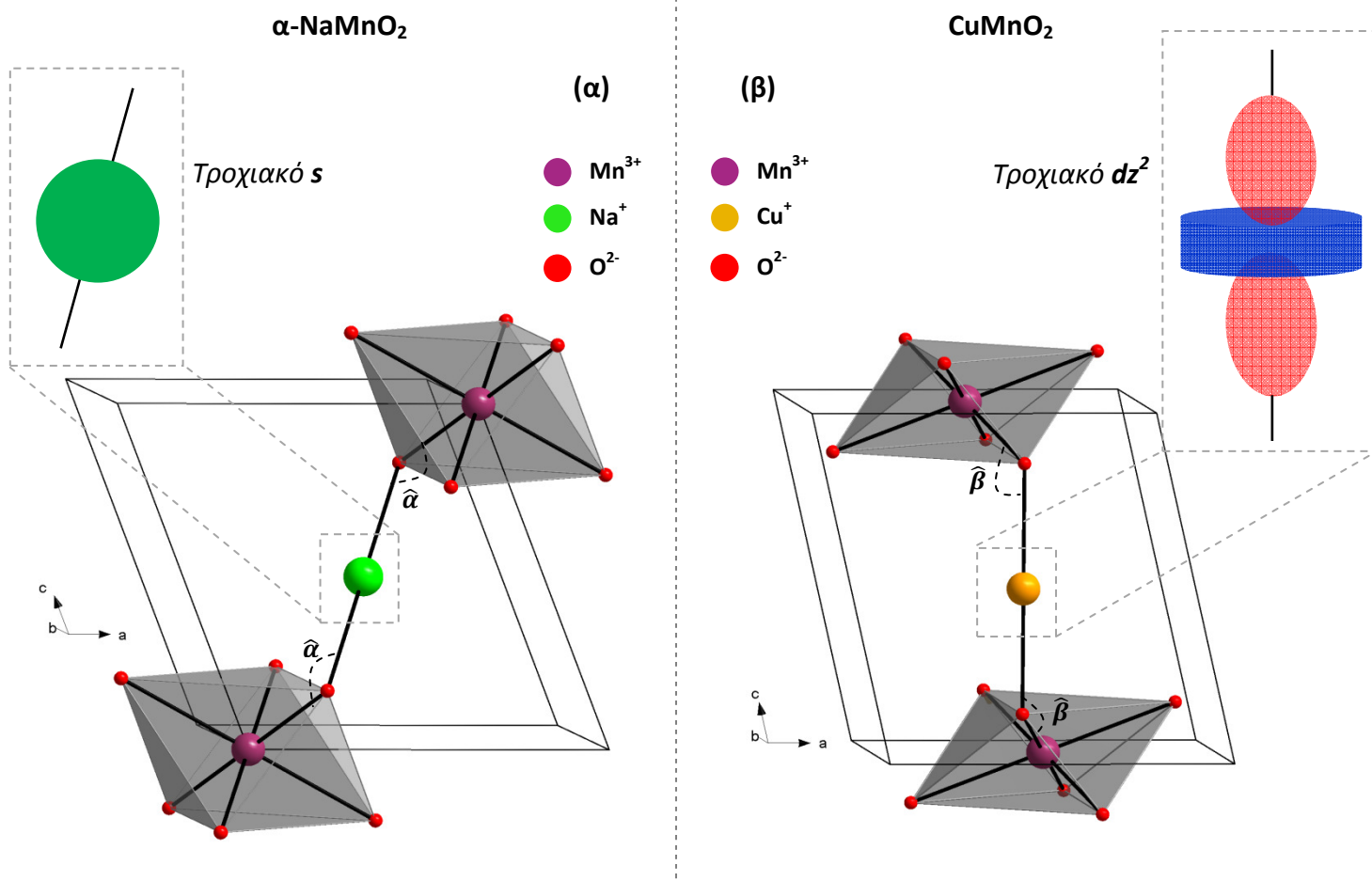
Έτσι, με βάση την εξίσωση (5.7) αναπτύσσονται ισχυρότερες αλληλοεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των επιπέδων $[MnO_2]_{\infty}$ και άρα υψηλότερη T_N .

* Συγκεκριμένα, ισχύει: $T_N^{MnO} = 116$ K, $T_N^{FeO} = 198$ K, $T_N^{CoO} = 291$ K, $T_N^{NiO} = 525$ K

[†] 'pathway interactions'

[‡] 'super-superechange'

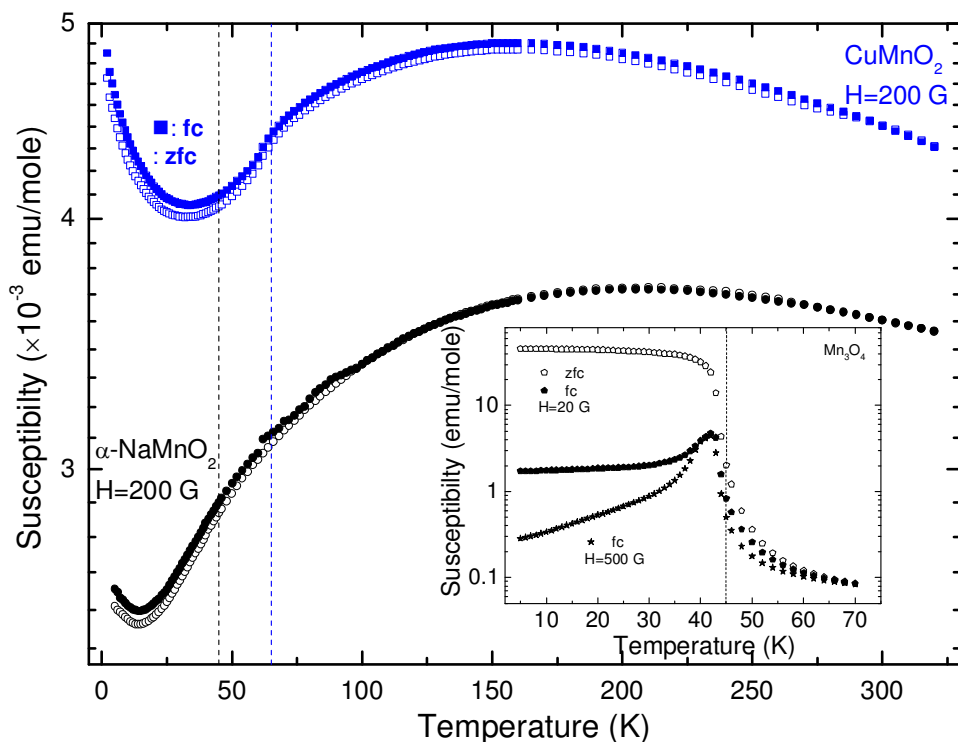
[§] Αξίζει να αναφερθεί πως υπάρχουν και άλλοι συνδυασμοί μονοπατιών 'Mn $d_{x^2-y^2}$ – O_{P_x/P_y} – Cu_d/Na_s – O_{P_x/P_y} – Mn $d_{x^2-y^2}$ ', οι οποίοι να συνδέουν τα ίδια κατιόντα 'Mn $d_{x^2-y^2}$ – Cu_d/Na_s – Mn $d_{x^2-y^2}$ ', αλλά μέσω διαφορετικών ανιόντων O^{2-} . Ωστόσο, αυτά είναι τα πλησιέστερα μονοπάτια. Υπάρχουν και άλλα μακρύτερα, στα οποία οι αντίστοιχες γωνίες Mn – \hat{O} – Cu/Na είναι ελαφρώς μικρότερες. Για παράδειγμα στην περίπτωση του α-NaMnO₂ ο επόμενος συνδυασμός μονοπατιού έχει μήκος ~ 8.9 Å με γωνιά $\sim 92^\circ$, ενώ στην περίπτωση του CuMnO₂, είναι ~ 8.2 Å με γωνιά $\sim 110^\circ$.



Σχήμα 5.3. Διακρίνονται τα μονοπάτια αλληλεπιδράσεων μεταξύ των επίπεδων $[\text{MnO}_2]_{\infty}$ **(α)** $\text{Mn}_{d_{x^2-y^2}} - \text{O}_{P_x/P_y} - \text{Na}_s - \text{O}_{P_x/P_y} - \text{Mn}_{d_{x^2-y^2}}$ και **(β)** $\text{Mn}_{d_{x^2-y^2}} - \text{O}_{P_x/P_y} - \text{Cu}_d - \text{O}_{P_x/P_y} - \text{Mn}_{d_{x^2-y^2}}$ για τα οξείδια α - NaMnO_2 και CuMnO_2 , αντίστοιχως. Οι γωνίες που σχηματίζουν τα κατιόντα Mn^{3+} με τα παρένθητα κατιόντα Na^+ και Cu^+ , μέσω των ανιόντων O^{2-} , στα αντίστοιχα μονοπάτια είναι: $\hat{\alpha} = \text{Mn} - \hat{\text{O}} - \text{Na} \approx 95^\circ$ και $\hat{\beta} = \text{Mn} - \hat{\text{O}} - \text{Cu} \approx 120^\circ$. Επίσης, υποδεικνύεται το είδος του τροχιακού στα παρένθητα κατιόντα, που διασύνδει τα επίπεδα.

5.2 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται συγκριτικά η μαγνητική επιδεκτικότητα των φυλλόμορφων α-NaMnO₂ και CuMnO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας T, σε πρωτόκολλα *fc* και *zfc* παρουσία μαγνητικού πεδίου με ένταση H=200 G. Με κάθετες διακεκομμένες γραμμές διακρίνονται οι θερμοκρασίες μετάβασής τους, T_N=45 και 68 K –αντίστοιχα. Επίσης, στο ένθετο παρουσιάζεται για σύγκριση η εξέλιξη της μαγνητικής επιδεκτικότητας του οξειδίου Mn₃O₄ σε πρωτόκολλα *fc* και *zfc* σε μαγνητικό πεδίο έντασης H=20 G, αλλά και *zfc* σε μαγνητικό πεδίο έντασης H=500 G. Είναι προφανής η απουσία του ανεπιθύμητου αυτού οξειδίου και από τους δυο ντελαφοσίτες. Είναι η κύρια δευτερογενής φάση, που σχηματίζονται στις υποστοιχειομετρικές ενώσεις Na_xMnO₂ (x<1.00) –Σχήμα 3.11, Σχήμα 3.12, Σχήμα 3.14–, αλλά κυρίως στις προσπάθειες σύνθεσης του CuMnO₂, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [15, 16, 17].



Σχήμα 5.4. Η μαγνητική επιδεκτικότητα των φυλλόμορφων α-NaMnO₂ και CuMnO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας T, σε πρωτόκολλα *fc* και *zfc* σε μαγνητικό πεδίο έντασης H=200 G. Στο ένθετο παρουσιάζεται, για σύγκριση, η εξέλιξη της μαγνητικής επιδεκτικότητας της δευτερογενούς φάσης του Mn₃O₄.

Όπως προαναφέρθηκε, η υψηλότερη θερμοκρασία T_N του CuMnO₂, αποδίδεται πιθανώς στους ισχυρότερους ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των παρένθετων κατιόντων Cu⁺ και των πλησιέστερων γειτονικών ανιόντων O²⁻ από τα οκτάεδρα Mn³⁺O₆ –Σχήμα 5.3(β). Τούτοι οι δεσμοί με τη σειρά τους οδηγούν σε μεγαλύτερη αλληλοεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών των κατιόντων Cu⁺, μέσω των κοινών τους ανιόντων O²⁻ με τα μαγνητικά κατιόντα Mn³⁺. Επιπρόσθετα, ο αναγνώστης παραπέμπεται στο 'Παράρτημα Δ' για τα συγκριτικά διαγράμματα των δυο ντελαφοσιτών, αναφορικά με τις συνθήκες σύνθεσης (Παράγραφος Π.Δ.1, Σχήμα Π.Δ.1) και της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσής τους (Παράγραφος Π.Δ.2, Σχήμα Π.Δ.2 - Σχήμα Π.Δ.3).

5.3 Ανάλυση κρυσταλλικής δομής

5.3.1 Ποιοτική ανάλυση από περίθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου

Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (110) συναρτήσει της θερμοκρασίας, από τα πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων-Χ συγχρότρου των ντελαφοσιτών α - NaMnO_2 και CuMnO_2 , στο θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 296$ K. Η ανάκλαση τούτη εμφανίζεται σε γωνία $2\theta = 9.15^\circ$ και 9.02° με διαπλεγματική απόσταση $d = 2.507$ και 2.544 Å, αντιστοίχως. Κατά το μετασχηματισμό φάσης στις θερμοκρασίες μετάβασής τους, $T_N = 45$ και 68 K αντιστοίχως, διαχωρίζεται στις επιμέρους της, (100) και (010). Ο διαχωρισμός αυτός υφίσταται και στα δυο οξείδια λόγω ελάττωσης συμμετρίας, αλλά η διακριτική ικανότητα του περιθλασιμέτρου είναι ικανή να τον αναλύσει μόνο στην περίπτωση του CuMnO_2 . Στο κρυσταλλικό πλέγμα του τελευταίου ο μετασχηματισμός φάσης συνάγει εντονότερη δομική παραμόρφωση. Έχει επιλεγεί η συγκεκριμένη ανάκλαση (hk0), η οποία αντιστοιχεί στο επίπεδο ab , προκειμένου να περιγραφούν οι εντονότερες δομικές αλλαγές που λαμβάνουν χώρα στο πλέγμα των ντελαφοσιτών.

Επίσης, έχει προσδιοριστεί η διαφορά της ενέργειας μεταξύ της μονοκλινής και της τρικλινής φάσης του α - NaMnO_2 , με θεωρητικούς υπολογισμούς (*‘first-principles density functional calculations study’*) σύμφωνα με τη μέθοδο GGA [1]. Έχει βρεθεί πως η διαφορά τούτη είναι πολύ μικρή και εντός του πειραματικού σφάλματος, για αυτό και δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα ποια είναι η σταθερότερη. Επιπρόσθετα, ίδιοι θεωρητικοί υπολογισμοί είχαν πραγματοποιηθεί και για τον προσδιορισμό της ενέργειας της ρομβοεδρικής και της μονοκλινής φάσης του α - NaMnO_2 , από τους οποίους είχε αποδειχτεί με σαφήνεια πως η τελευταία ήταν η σταθερότερη [2]. Κατά αυτόν τον τρόπο, ερμηνεύεται ότι οι δομικές αλλαγές στο πλέγμα του α - NaMnO_2 είναι ασθενέστερες σε σχέση με τις αντίστοιχες του CuMnO_2 .

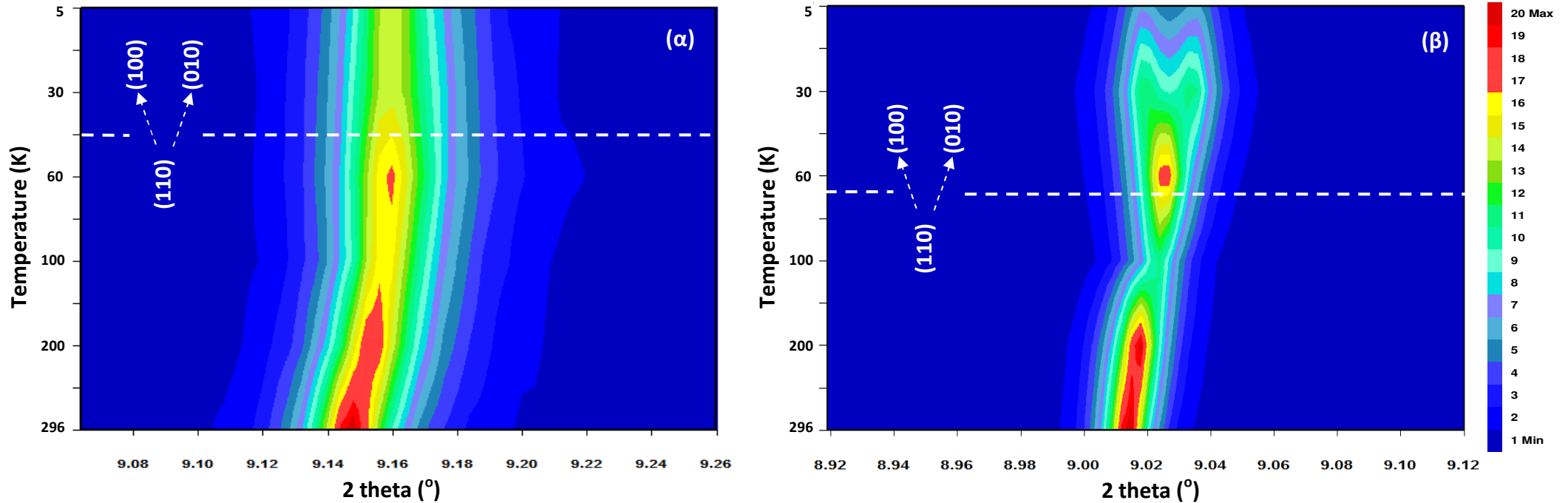
5.3.2 Ποσοτική ανάλυση από περίθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου

Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζεται η εξέλιξη του μήκους των δεσμών Mn-O του οκτάεδρου Mn^{3+}O_6 , στην κρυσταλλική δομή των ντελαφοσιτών α - NaMnO_2 και CuMnO_2 , με τη μορφή: $\frac{Mn-O_{ap}}{Mn-O_{eq}}$ *. Παρατηρείται πως οι εγκάρσιοι δεσμοί ($Mn-O_{eq}$) είναι ίσοι μεταξύ τους και μειώνονται ιστροπικά με τη μείωση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, μετά το μετασχηματισμό φάσης για $T < T_N$, μεταβάλλονται ανισοτροπικά, με τις μικρότερες μεταβολές να εμφανίζονται στο πλέγμα του α - NaMnO_2 .

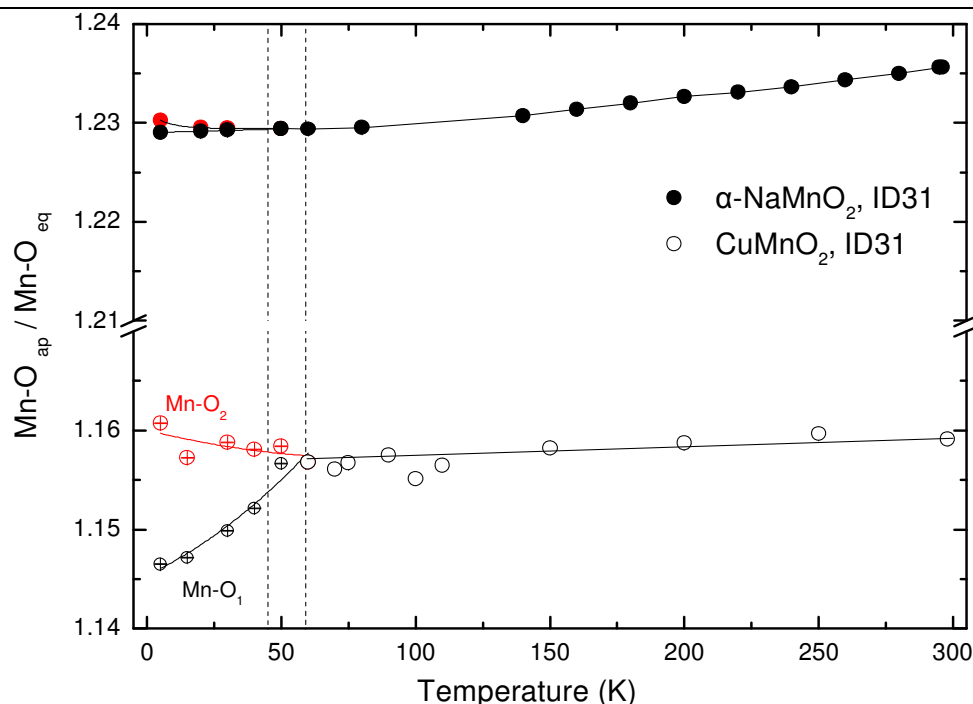
Τούτο συνάδει γενικότερα με το γεγονός πως το πλέγμα του φυλλόμορφου α - NaMnO_2 υφίσταται τις ασθενέστερες δομικές αλλαγές. Μάλιστα, στην περίπτωση του, τα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 είναι περισσότερο επιμηκυμένα και συμπιεσμένα κατά τον εγκάρσιο άξονά τους, δηλαδή το φαινόμενο *‘Jahn-Teller’* είναι εντονότερο. Αντίθετα, στην περίπτωση του αναλόγου του, το οκτάεδρο Mn^{3+}O_6 είναι περισσότερο συμπιεσμένο κατά τον επιμήκη άξονά του και διευρυμένο κατά τον εγκάρσιο. Τα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 των ντελαφοσιτών α - NaMnO_2 και CuMnO_2 , συγκρίνονται παραστατικά στο Σχήμα 5.7, όπου παρουσιάζεται και η χωροδιάταξη των τροχιακών του Mn^{3+} , d_{z^2} –Πίνακας 5.1, Σχήμα 5.1.

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζεται η πλαγιά όψη των κρυσταλλικών δομών των φυλλόμορφων οξειδίων

* ap (*apical*), eq (*equilateral*)

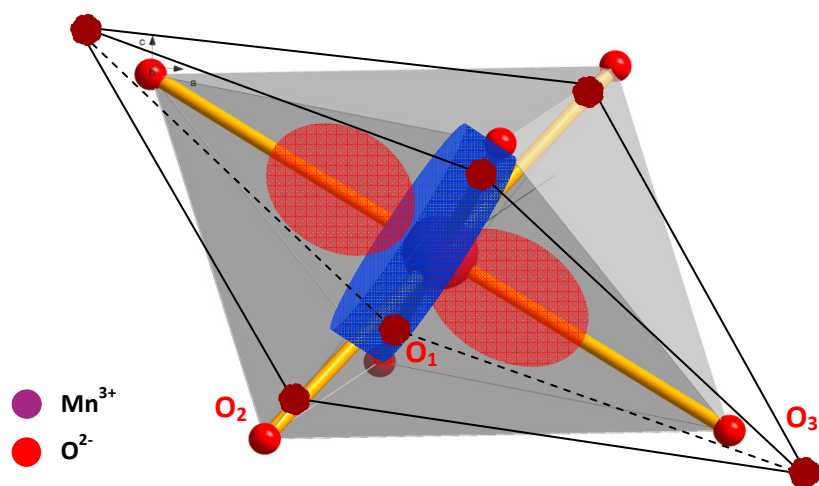


Σχήμα 5.5. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (110) από τα πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων-Χ συγχρότρου για τους ντελαφοσίτες **(α)** $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και **(β)** CuMnO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή $5 \leq T \leq 296$ K. Παρατηρείται πως διαχωρίζεται στις επιμέρους της, (100) και (010), στη θερμοκρασιακή περιοχή $T \leq T_N$, όπου οι ντελαφοσίτες μετασχηματίζονται από το μονοκλινές σύστημα $C2/m$ στο τρίκλινο $P\bar{1}$. Στην περίπτωση του δεύτερου οξειδίου όμως ο διαχωρισμός είναι ευκρινής.



Σχήμα 5.6. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των εγκάρσιων και επιμήκων αποστάσεων των δεσμών Mn-O του οκτάεδρου Mn^{3+}O_6 , στην κρυσταλλική δομή των ντελαφοσιτών $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 με τη μορφή: $\frac{\text{Mn-O}_{ap}}{\text{Mn-O}_{eq}}$. Στην περίπτωση του πρώτου, τα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 είναι περισσότερο επιμηκυμένα και συμπιεσμένα κατά τον εγκάρσιο άξονά τους.

(α) $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και (β) CuMnO_2 . Παρατηρείται ο τρόπος με τον οποίο ενώνονται τα παρένθετα κατιόντα Na^+ και Cu^+ , αντιστοίχως, με τα εκατέρωθέν τους διδιάστατα επίπεδα $[\text{MnO}_2]_\infty$. Στην πρώτη περίπτωση – Σχήμα 5.8(α)– το Na^+ σχηματίζει οκτάεδρα Na^+O_6 με τα πλησιέστερα O^{2-} από τα εκατέρωθεν επίπεδα $[\text{MnO}_2]_\infty$. Τα οκτάεδρα αυτά, Na^+O_6 , είναι ελαφρώς κεκλιμένα και ακολουθούν τον ίδιο προσανατολισμό με εκείνο των κεκλιμένων οκτάεδρων Mn^{3+}O_6 . Αντιθέτως, στην περίπτωση του CuMnO_2 –Σχήμα 5.8(β)–, το Cu^+ σχηματίζει γραμμικούς δεσμούς O-Cu-O^* με τα πλησιέστερα O^{2-} από τα διδιάστατα επίπεδα $[\text{MnO}_2]_\infty$ [16]. Αυτοί είναι κάθετοι ως προς το επίπεδο ab , όπως ακριβώς συμβαίνει στην περίπτωση των τυπικών ντελαφοσιτών [18, 19, 20, 21, 22] –Σχήμα 1.14.



Σχήμα 5.7. Σύγκριση της παραμόρφωσης του οκτάεδρου Mn^{3+}O_6 στην κρυσταλλική δομή των ντελαφοσιτών $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 . Διακρίνεται και η χωροδιάταξη των τροχιακών d_{z^2} του κατιόντος Mn^{3+} , κατά μήκος του επιμήκη άξονα του οκτάεδρου.

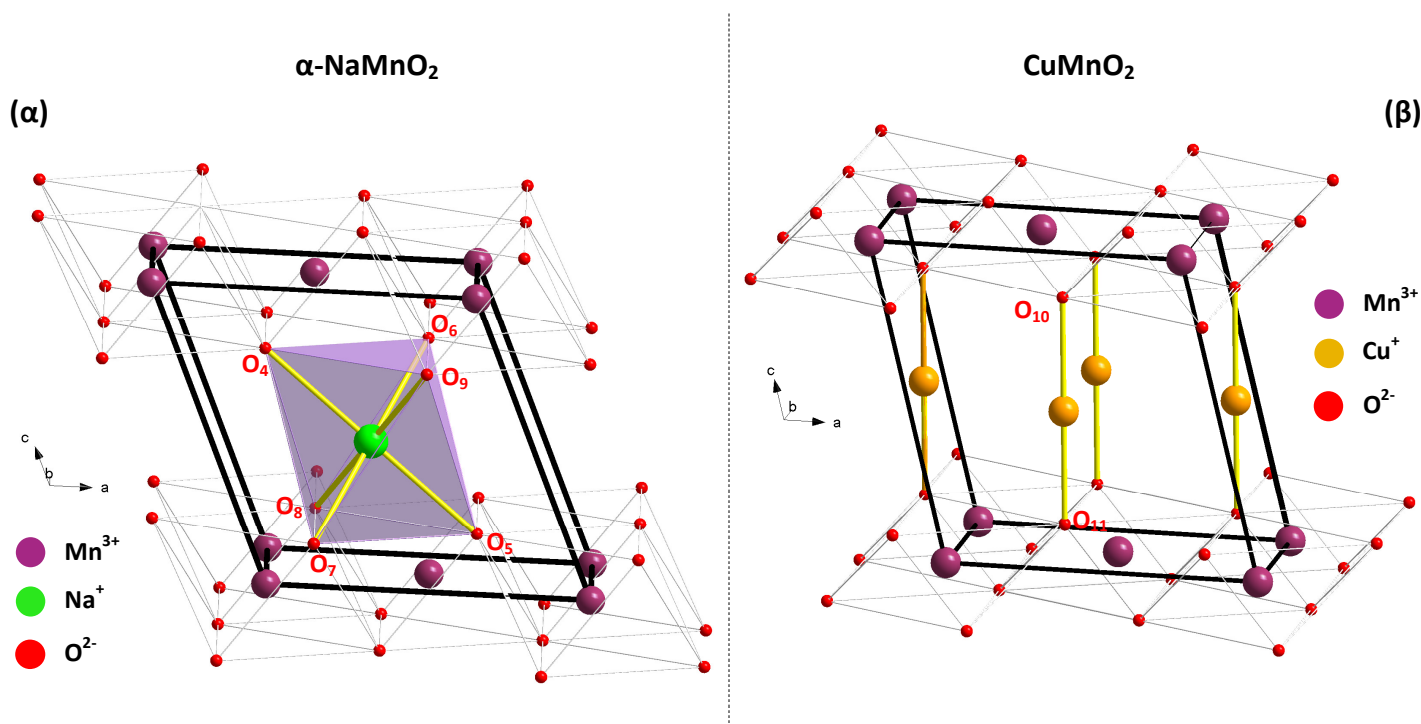
Η ιοντική ακτίνα[†] του Na^+ είναι: $r_{\text{Na}^+} = 1.02 \text{ \AA}$ υπό την προϋπόθεση πως ο αριθμός συναρμογής[‡] του είναι: (6), δηλαδή όπως είναι στην περίπτωση του Na^+ με τα έξι πλησιέστερα γειτονικά του ανιόντα O^{2-} στο πλέγμα του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ –Σχήμα 5.8(α). Αντίθετα, στην περίπτωση του Cu^+ στον ντελαφοσίτη

* ‘dumbbells’

† ‘Effective Ionic Radius’, EIR

‡ ‘Coordination Number’, CN

CuMnO_2 , που έχει αριθμό συναρμογής: (2), για την ιοντική ακτίνα του ισχύει: $r_{\text{Cu}^+}=0.46 \text{ \AA}$ [23] –Σχήμα 5.8(β). Συνεπώς, τα κατιόντα Na^+ έχουν υπερδιπλάσιο μέγεθος από τα Cu^+ . Στην περίπτωση του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, χάριν ευκολίας, ορίζονται ως $\text{O}_4\text{---}\text{O}_9$ τα έξι πλησιέστερα ανιόντα O^{2-} από τα εκατέρωθεν επίπεδα $[\text{MnO}_2]_{\infty}$, με τα οποία το παρένθετο κατιόν Na^+ σχηματίζει οκτάεδρο Na^+O_6 , όπως τούτο παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.8(α). Η απόσταση των αντίστοιχων γραμμικών δεσμών O-Na-O είναι $\text{O}_4\text{-Na-O}_5 = 4.987 \text{ \AA}$ και $\text{O}_6\text{-Na-O}_7 = \text{O}_8\text{-Na-O}_9 = 4.615 \text{ \AA}$ –ως τιμές παραμέτρων πλέγματος έχουν ληφθεί εκείνες από το Σχήμα 3.1 για $T=300 \text{ K}$. Επίσης, τα κατιόντα Na^+ καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές θέσεις, οδηγώντας σε βέλτιστο 'κρυσταλλικό πακετάρισμα'^{*}. Κατά ανάλογο τρόπο, στην περίπτωση του CuMnO_2 , ορίζονται ως O_{10} και O_{11} τα δυο πλησιέστερα ανιόντα O^{2-} από τα εκατέρωθεν επίπεδα $[\text{MnO}_2]_{\infty}$, με τα οποία το παρένθετο κατιόν Cu^+ , σχηματίζει γραμμικό δεσμό O-Cu-O , όπως αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.8(β). Η απόσταση αυτού είναι $\text{O}_{10}\text{-Cu-O}_{11} = 2.042 \text{ \AA}$ –ως τιμές παραμέτρων πλέγματος έχουν ληφθεί εκείνες από τον Πίνακα 4.1 για $T=300 \text{ K}$. Παρατηρείται δηλαδή πως στην περίπτωση του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, οι γραμμικοί δεσμοί είναι υπερδιπλάσιοι συγκριτικά με τον αντίστοιχο του CuMnO_2 .



Σχήμα 5.8. Το περιβάλλον συναρμογής των παρένθετων κατιόντων **(α)** Na^+ και **(β)** Cu^+ με τα πλησιέστερα διδιάστατα επίπεδα $[\text{MnO}_2]_{\infty}$ στην περίπτωση των φυλλόμορφων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 , αντιστοίχως. Συγκεκριμένα, στην πρώτη περίπτωση το Na^+ σχηματίζει οκτάεδρα Na^+O_6 με τα πλησιέστερα O^{2-} από τα διδιάστατα επίπεδα $[\text{MnO}_2]_{\infty}$. Αντίθετα, στην περίπτωση του CuMnO_2 , το Cu^+ σχηματίζει γραμμικούς δεσμούς O-Cu-O , με τα πλησιέστερα O^{2-} από τα επίπεδα $[\text{MnO}_2]_{\infty}$, οι οποίοι είναι κάθετοι ως προς το επίπεδο αυτό.

Τούτο σε συνδυασμό με τις γωνίες $\text{Mn} - \widehat{\text{O}} - \text{Na}$ και $\text{Mn} - \widehat{\text{O}} - \text{Cu}$, σύμφωνα με την Παράγραφο 5.1 –Σχήμα 5.3–, αλλά και τα μήκη των αντίστοιχων μονοπατιών $\text{Mn}_{d_{x^2-y^2}} - \text{O}_{P_x/P_y} - \text{Na}_s - \text{O}_{P_x/P_y} - \text{Mn}_{d_{x^2-y^2}}$ και $\text{Mn}_{d_{x^2-y^2}} - \text{O}_{P_x/P_y} - \text{Cu}_d - \text{O}_{P_x/P_y} - \text{Mn}_{d_{x^2-y^2}}$, συνεπάγεται πως στην περίπτωση του CuMnO_2 , μέσω των κοντύτερων γραμμικών δεσμών O-Cu-O , ευνοούνται ισχυρές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις κατά τον άξονα c . Αντιθέτως, στην περίπτωση του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, όπου η γωνία $\text{Mn} - \widehat{\text{O}} - \text{Na}$ είναι περισσότερο ορθογωνική, αλλά και η απόσταση του μονοπατιού $\text{Mn}_{d_{x^2-y^2}} - \text{O}_{P_x/P_y} - \text{Na}_s -$

^{*} 'crystal packing'

$O_{P_x/P_y} - Mn_{d_{x^2-y^2}}$ είναι μεγαλύτερη, μέσω των μακρύτερων των γραμμικών δεσμών O-Na-O αναπτύσσονται ασθενέστερες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες είναι σιδηρομαγνητικές [16].

5.4 Ανάλυση δομής από ελαστική σκέδαση νετρονίων του περιθλασιμέτρου HRPD

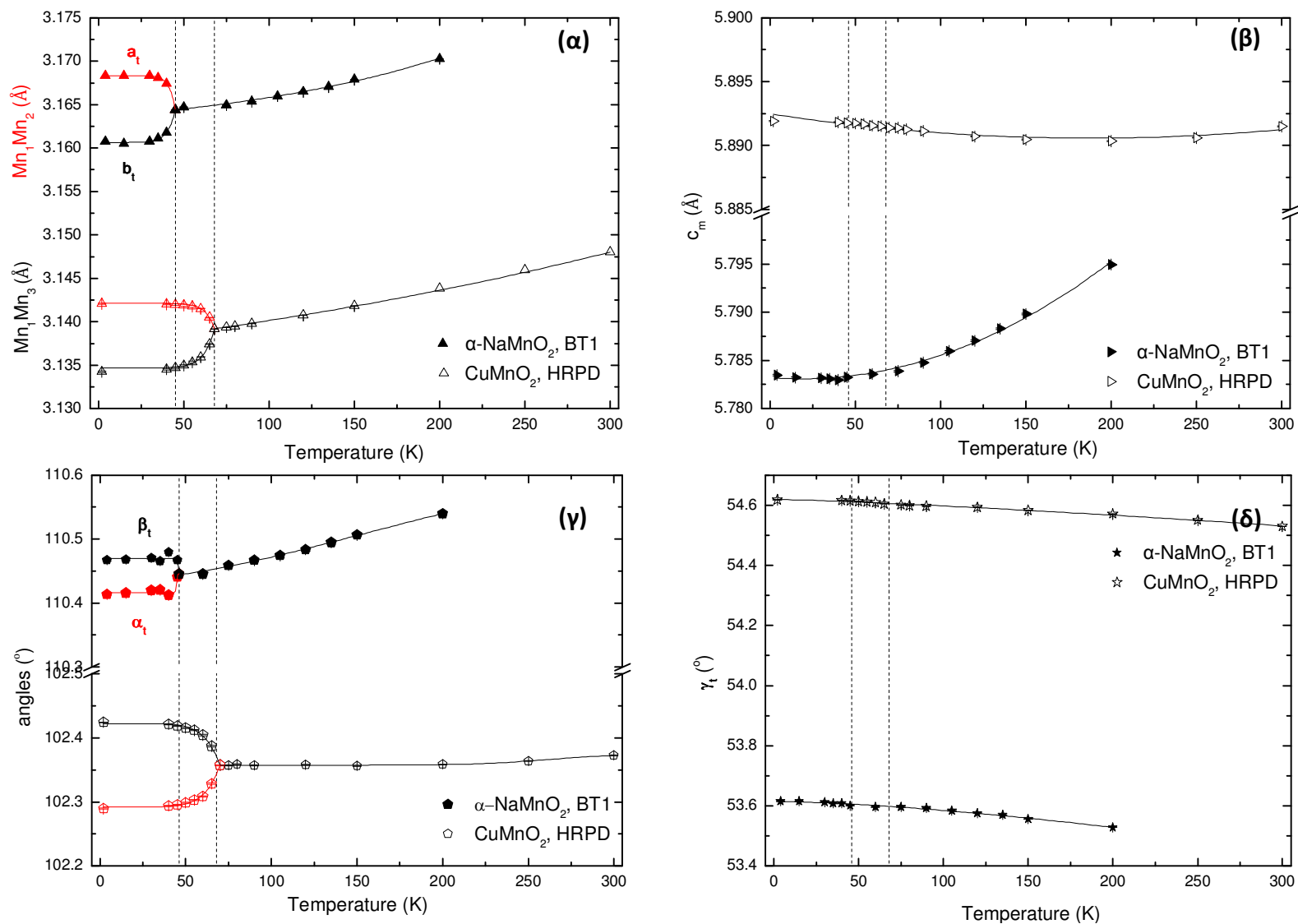
5.4.1 Κρυσταλλική δομή

Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζονται συγκριτικά, ορισμένες από τις παραμέτρους πλέγματος των ντελαφοσιτών $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 , από την ανάλυση Rietveld των πειραματικών δεδομένων των περιθλασιμέτρων νετρονίων BT1/NIST και HRPD/ISIS, αντιστοίχως. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.9(α) παρουσιάζεται η εξέλιξη της απόστασης των κατιόντων $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ και $\text{Mn}_1\text{-Mn}_3$. Ως $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ και $\text{Mn}_1\text{-Mn}_3$ ορίζονται οι δυο ίσες πλευρές του νοητού ισοσκελούς τριγώνου, που σχηματίζουν τα μαγνητικά κατιόντα Mn^{3+} , των τριών πλησιέστερων γειτονικών οκταέδρων Mn^{3+}O_6 . Παρατηρείται πως οι αποστάσεις τούτες έχουν υψηλότερες τιμές στο πλέγμα του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και εξελίσσονται μονοτονικά στη θερμοκρασιακή περιοχή $T > T_N$, όπου και τα δύο συστήματα κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$. Αντιθέτως, στη θερμοκρασιακή περιοχή $T < T_N$, όπου κρυσταλλώνονται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$, οι αποστάσεις αυτές εξελίσσονται ανισοτροπικά. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες μετάβασής τους, T_N .

Στο Σχήμα 5.9(β) παρουσιάζεται η εξέλιξη της πλευράς c του κρυστάλλου των ντελαφοσιτών. Στην περίπτωση του CuMnO_2 , οι τιμές της είναι υψηλότερες και παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, ενώ του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στο δε Σχήμα 5.9(γ) παρουσιάζεται η εξέλιξη των γωνιών α_t και β_t , οι οποίες αντιστοιχούν στις προαναφερθείσες πλευρές a_t και b_t . Οι τιμές του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ είναι υψηλότερες και αυξάνονται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας για $T > T_N$, ενώ αντιθέτως οι τιμές του CuMnO_2 παραμένουν σταθερές στην ίδια περιοχή. Τέλος, στο Σχήμα 5.9(δ) παρουσιάζεται η εξέλιξη της γωνίας γ_t στα φυλλόμορφα οξειδία. Οι τιμές της, υψηλότερες στο πλέγμα του CuMnO_2 , παρουσιάζουν ελαφρώς μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τέλος, στο *Παράρτημα Δ'* παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα εξέλιξης των υπολοίπων παραμέτρων πλέγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $2 \leq T \leq 300$ K. Σε αυτές συμπεριλαμβάνεται η πλευρά a_m , η πλευρά Mn_2Mn_3 του νοητού ισοσκελούς τριγώνου που είναι ταυτόσημη με την πλευρά b_m –Σχήμα 3.18(β)–, η γωνία β_m , ο αντίστοιχος όγκος και οι μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’ που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του κρυστάλλου.

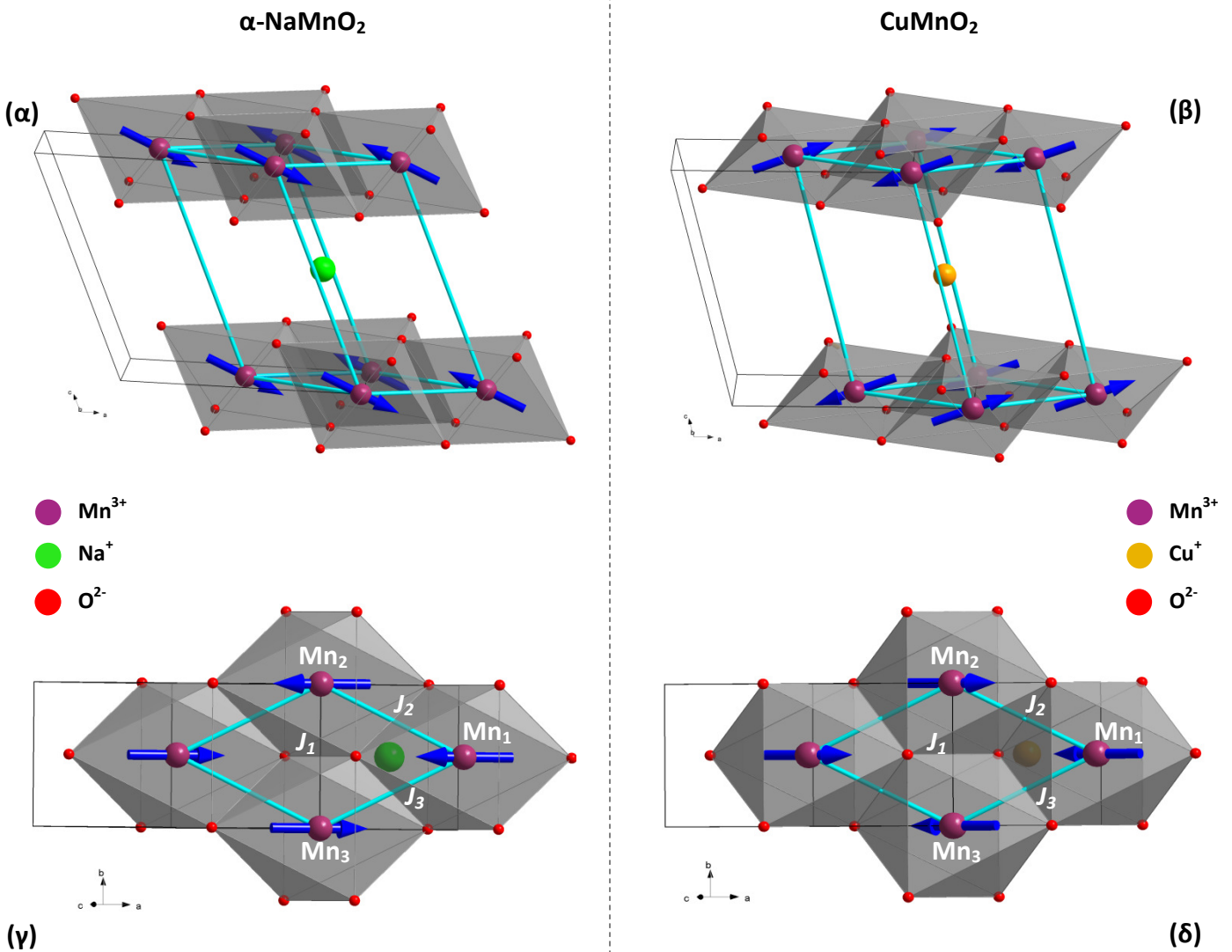
5.4.2 Μαγνητική δομή

Στο Σχήμα 5.10(α) και το Σχήμα 5.10(β) παρουσιάζεται η πλαγιά όψη των μαγνητικών δομών των φυλλόμορφων οξειδίων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 –αντιστοίχως–, τα οποία κρυσταλλώνονται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ για $T < T_N$. Επίσης, παρουσιάζεται η κάτοψή τους –του ανωτέρου επιπέδου $[\text{MnO}_2]_\infty$ – στο Σχήμα 5.10(γ) και το Σχήμα 5.10(δ), αντιστοίχως, και πώς διαφοροποιούνται οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων Mn^{3+} . Κατά την κατεύθυνση $[110]$ οι αλληλεπιδράσεις είναι αντισιδηρομαγνητικές και σιδηρομαγνητικές, ενώ κατά μήκος της $[1\bar{1}0]$ είναι σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές στην περίπτωση του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 , αντιστοίχως. Κατά μήκος δε του άξονα c , δηλαδή κατά την κατεύθυνση $[001]$, οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων Mn^{3+} είναι σιδηρομαγνητικές στην περίπτωση του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, ενώ αντιθέτως αντισιδηρομαγνητικές στην περίπτωση του CuMnO_2 . Επιπρόσθετα, στο *Παράρτημα Δ'* –Σχήμα Π.Δ.5– παρουσιάζεται η πλήρης προβολή των μαγνητικών κατιόντων Mn^{3+} και των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους στο



Σχήμα 5.9. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των παραμέτρων πλέγματος **(α)** a_m , **(β)** c_m , **(γ)** των γωνιών α_m και γ_m , όπως και **(δ)** της γωνίας β_m του κρυστάλλου των φυλλόμορφων οξειδίων α - NaMnO_2 και CuMnO_2 . Στο (α) το μαύρο και κόκκινο χρώμα για $T < T_N$ αντιστοιχούν στις πλευρές Mn_1Mn_2 ή a_t και Mn_1Mn_3 ή b_t που διαφοροποιούνται. Στο (γ) το μαύρο και κόκκινο χρώμα για $T < T_N$ αντιστοιχούν στις γωνίες α_t και β_t που επίσης διαφοροποιούνται στις μοναδιαίες κυψελίδες των ντελαφοσιτών.

διδιάστατο επίπεδο ab για τους δυο ντελαφοσίτες.

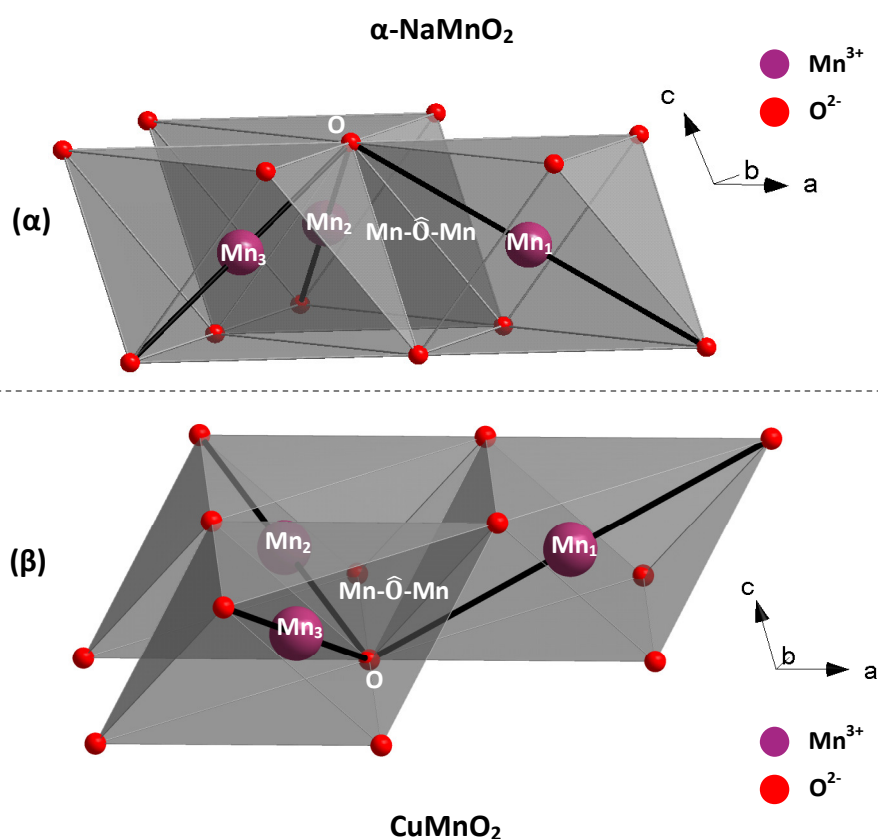


Σχήμα 5.10. Παρουσιάζεται η μοναδιαία κυψελίδα της μαγνητικής δομής των φυλλόμορφων οξειδίων (α) $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και (β) CuMnO_2 , τα οποία κρυσταλλώνονται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ για $T < T_N$. Στο (γ) και (δ) παρουσιάζεται η άποψη της δομής αντιστοιχώς, όπως και πώς διαφοροποιούνται οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων Mn^{3+} .

Η απόσταση μεταξύ των πλησιέστερων Mn^{3+} που ανήκουν σε διαδοχικά επίπεδα $[\text{MnO}_2]_\infty$ είναι της τάξης 5.78-5.89 Å –Σχήμα 5.9(β)–, αρκετά μεγαλύτερη από την απόσταση των πλησιέστερων γειτονικών Mn^{3+} εντός του επιπέδου $[\text{MnO}_2]_\infty$. Για αυτό η σύζευξή τους ως προς τον άξονα c είναι ασθενής και στα δυο συστήματα. Τούτο άλλωστε έχει αποδειχτεί με θεωρητικούς υπολογισμούς [2] για τα δυο συστήματα με βάση τη μέθοδο GGA [14], αλλά και με πειραματικά αποτελέσματα για το φυλλόμορφο $\alpha\text{-NaMnO}_2$ [24]. Ως εκ τούτου, και τα δυο οξείδια καθίστανται παραδείγματα διδιάστατων συστημάτων [14, 25].

Υπάρχουν δυο παράγοντες που καθορίζουν το είδος της μαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ δυο κατιόντων: ο αριθμός των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας των κατιόντων και η σχετική αλληλοεπικάλυψη των τροχιακών τους –π.χ., διάμεσου ανιοντικών υποκατάστατων. Οι J.B. Goodenough [6, 7, 8] και P.W. Anderson [26] είχαν αρχικά υπογραμμίσει πως αν η γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί

‘κατιόν – ανιόν – κατιόν’ είναι $\sim 90^\circ$ και τα οκτάεδρα στη δομή του υλικού μοιράζονται μεταξύ τους ακμές ή γωνίες, τότε οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους είναι ασθενείς. Στην περίπτωση των ντελαφοσιτών $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 , τα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 όντως μοιράζονται τις ακμές μεταξύ τους – Σχήμα 3.1 και Σχήμα 4.1, αντίστοιχα. Όλες οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής, που αναπτύσσονται διάμεσου των αλυσίδων Mn-O-Mn μεταξύ των πλησιέστερων γειτονικών οκτάεδρων Mn^{3+}O_6 , είναι γενικά ασθενείς εξαιτίας των αντίστοιχων γωνιών τους Mn- $\hat{\text{O}}$ -Mn, οι οποίες προσεγγίζουν τις 90° σύμφωνα με το Σχήμα 5.11. Σε αυτό έχουν απομονωθεί από το Σχήμα 5.10 για λόγους απλούστευσης, τα τρία πλησιέστερα γειτονικά οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 από το πλέγμα του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ –Σχήμα 5.11(α)– και του CuMnO_2 –Σχήμα 5.11(β)– και διακρίνονται οι σχετικές γωνίες Mn- $\hat{\text{O}}$ -Mn. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.11(α) είναι $\text{Mn}_1\text{-}\hat{\text{O}}\text{-Mn}_3 = \text{Mn}_1\text{-}\hat{\text{O}}\text{-Mn}_2 \approx 95^\circ$ και $\text{Mn}_2\text{-}\hat{\text{O}}\text{-Mn}_3 \approx 93^\circ$, ενώ στο Σχήμα 5.11(β) είναι $\text{Mn}_1\text{-}\hat{\text{O}}\text{-Mn}_3 = \text{Mn}_1\text{-}\hat{\text{O}}\text{-Mn}_2 \approx 101^\circ$ και $\text{Mn}_2\text{-}\hat{\text{O}}\text{-Mn}_3 \approx 107^\circ$. Ως εκ τούτου, οι άμεσες αλληλεπιδράσεις Mn-Mn εντός του επίπεδου ab θεωρούνται οι επικρατέστερες.



Σχήμα 5.11. Έχουν απομονωθεί –για λόγους απλούστευσης– τα τρία πλησιέστερα γειτονικά οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 από το πλέγμα του φυλλόμορφου (α) $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και (β) CuMnO_2 . Διακρίνονται οι γωνίες Mn- $\hat{\text{O}}$ -Mn, που σχηματίζουν οι αντίστοιχες αλυσίδες Mn-O-Mn, οι οποίες προσεγγίζουν τις 90° .

Επίσης, με βάση τη μέθοδο GGA έχουν προσδιοριστεί θεωρητικά οι τιμές των σταθερών των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων J στο πλέγμα των δυο ντελαφοσιτών. Οι αλληλεπιδράσεις τούτες: J_1 , J_2 και J_3 αναπτύσσονται μεταξύ των τριών πλησιέστερων γειτονικών μαγνητικών κατιόντων Mn^{3+} , σύμφωνα με το Σχήμα 5.10(γ) και Σχήμα 5.10(δ). Συγκεκριμένα, είναι:

- $J_1=5.7$ meV, $J_2=2.3$ meV και $J_3=2.1$ meV για το $\alpha\text{-NaMnO}_2$
- $J_1=4.8$ meV, $J_2=1.3$ meV και $J_3=0.9$ meV για το CuMnO_2 .

Μάλιστα, η σταθερά J_1 του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ είναι ίδια στη θερμοκρασία περιβάλλοντος όπου κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα, με τη θερμοκρασία για $T < T_N$ στην τρικλινή φάση. Είναι εμφανές πως η τιμή J_1 είναι αρκετά υψηλότερη συγκριτικά με τις J_2 και J_3 , οπότε συνάγεται πως οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις

κατά μήκος του άξονα b είναι οι επικρατέστερες και στα δυο συστήματα –Σχήμα 5.10(γ) και Σχήμα 5.10(δ). Επιπρόσθετα, το γεγονός ότι οι τιμές και των τριών σταθερών J είναι θετικές, συνεπάγεται πως η αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση είναι η κατάσταση με την ελάχιστη ενέργεια και για τις τρεις διευθύνσεις [14] και είναι αυτή που ευνοείται.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο 'Κεφάλαιο 3' –Παράγραφος 3.3.4.1–, έχει προσδιοριστεί πειραματικά ο λόγος των αλληλεπιδράσεων J_1 και J_2 του φυλλόμορφου α-NaMnO₂, από μετρήσεις ESR, σύμφωνα με την εξίσωση (5.9) [24]:

$$\frac{J_2}{J_1} \approx 0.44 \quad (5.9)$$

Συνεπώς, τα πειραματικά αποτελέσματα των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων J_1 και J_2 συνάδουν με τα προαναφερθέντα θεωρητικά αποτελέσματα για το α-NaMnO₂ [14], δεδομένου πως για τα τελευταία ισχύει η εξίσωση (5.10):

$$\frac{J_2}{J_1} = \frac{2.3 \text{ meV}}{5.7 \text{ meV}} = 0.40 \quad (5.10)$$

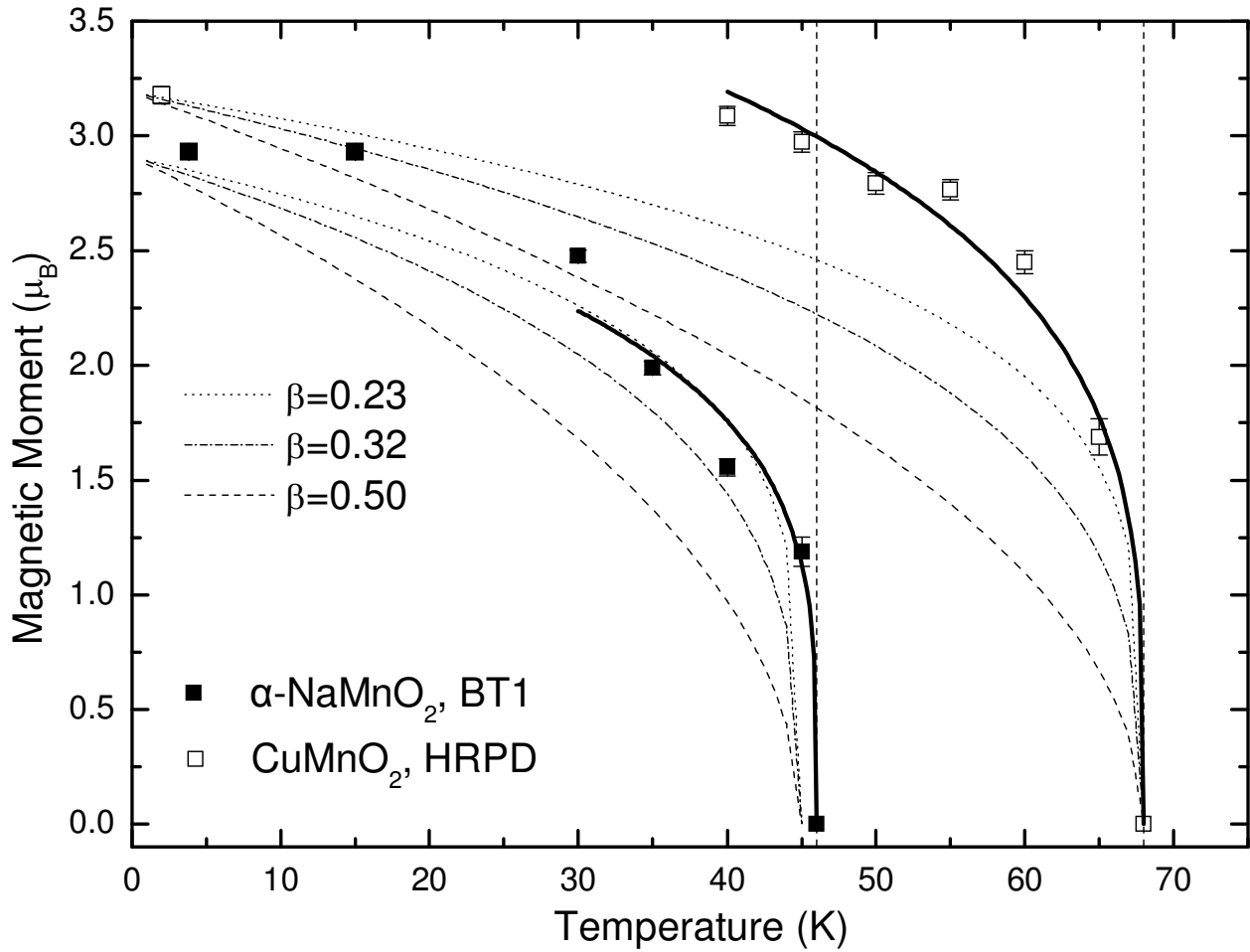
Σχετικά με τις αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις των μαγνητικών κατιόντων Mn³⁺ εντός του επίπεδου $[MnO_2]_{\infty}$ του φυλλόμορφου α-NaMnO₂, έχει αποδειχτεί με θεωρητικούς υπολογισμούς σύμφωνα με τη μέθοδο GGA [1], πως οι αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις έχουν μικρότερη ενέργεια. Έτσι, είναι σταθερότερες σε σχέση με τις σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και είναι αυτές που τελικά αναπτύσσονται [2, 25]. Εντούτοις, τελικά αναπτύσσονται και σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις κατά μήκος της J_3 –Σχήμα 5.10(γ) και Σχήμα 5.10(δ). Τα τροχιακά t_{2g} με $S=2$ των μαγνητικών κατιόντων Mn³⁺, που καταλαμβάνουν τις κορυφές του τριγώνου Mn₁Mn₂Mn₃ –Σχήμα 5.10(γ) και Σχήμα 5.10(δ)–, ευνοούν την ανάπτυξη ισχυρών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Ωστόσο, εξαιτίας του φαινομένου της 'γεωμετρικής όχλησης' στο εν λόγω τρίγωνο είναι αδύνατο να αναπτυχθούν ταυτόχρονα και οι τρεις. Τελικά, αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις αναπτύσσονται μόνο στις δύο αλυσίδες Mn-Mn και σιδηρομαγνητική στην τρίτη, μια και η απόσταση της τελευταίας καθίσταται μεγαλύτερη από την προηγούμενη, κατά το δομικό μετασχηματισμό από το μονοκλινές $C2/m$ στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$.

Η κατάσταση των τροχιακών t_{2g} του μαγνητικού κατιόντος Mn³⁺ έχει ενέργεια που κυμαίνεται μεταξύ $-1.6 < E < -1.0$ eV, για αυτό και είναι πιο σταθερή σε σχέση με τα e_g . Επίσης, ένα σχετικά μεγάλο χάσμα* $E \approx 1.5$ eV διαχωρίζει την κατάσταση των τελευταίων επιμέρους τροχιακών $d_{3z^2-r^2}$ με τα $d_{x^2-y^2}$. Η ενέργεια των $d_{3z^2-r^2}$ ($-0.4 < E < 0.0$ eV) είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με τα $d_{x^2-y^2}$ ($1.5 < E < 2.3$ eV) και για αυτό τα πρώτα είναι σταθερότερα [2]. Τούτο αποδίδεται στο φαινόμενο *Jahn-Teller*, που παραμορφώνει τα οκτάεδρα Mn³⁺O₆, επιμηκύνοντάς τα [1, 2] –Σχήμα 5.7. Επίσης, αυτό σταθεροποιεί τη μαγνητική ροπή του κατιόντος Mn³⁺, που αντιστοιχεί σε κατάσταση υψηλού σπιν $S=2$, όπως έχει ήδη αποδειχτεί πειραματικά [3, 24], αλλά και με θεωρητικούς υπολογισμούς με βάση τη μέθοδο GGA [2].

Τέλος, στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή της διατεταγμένης μαγνητικής ροπής, μ_{eff} , των φυλλόμορφων α-NaMnO₂ και CuMnO₂ στην περιοχή $0 \leq T \leq 75$ K. Αποκτά τη μέγιστη τιμή της, $\mu_{\text{eff}} = 2.93$ και $3.18 \mu_B$, αντιστοίχως, στη θερμοκρασία $T=5$ K, ενώ μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας, προκειμένου να λάβει την ελάχιστη τιμή της, $\mu_{\text{eff}}=0 \mu_B$ για $T_N=45$ στην περίπτωση του

* 'badgap'

α -NaMnO₂ και T_N=68 K στην περίπτωση του CuMnO₂. Ο αναγνώστης παραπέμπεται στο ‘Παράρτημα Δ’ – Σχήμα Π.Δ.6– για το συγκριτικό διάγραμμα εξέλιξης των τριών επιμέρους συνιστωσών της μαγνητικής ροπής στους άξονες x, y και z, για τους δυο ντελαφοσίτες.



Σχήμα 5.12. Η θερμοκρασιακή μεταβολή της διατεταγμένης μαγνητικής ροπής των οξειδίων α -NaMnO₂ και CuMnO₂ στην περιοχή $0 \leq T \leq 75$ K. Έχει γίνει προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων βάση της εξίσωσης (5.11), προκειμένου να προσδιοριστεί ο κρίσιμος εκθέτης, β .

Επιπρόσθετα, έχει καταβληθεί προσπάθεια να γίνει προσαρμογή τούτων με μη-γραμμική μέθοδο ελαχίστων-τετραγώνων, προκειμένου να προσδιοριστεί ο κρίσιμος εκθέτης*, β , σύμφωνα με την εξίσωση (5.11) [27, 28]:

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta \quad (5.11)$$

Η βέλτιστη προσαρμογή των δεδομένων έχει γίνει στην περιορισμένη, κρίσιμη θερμοκρασιακή περιοχή $30 \leq T \leq 45$ K και $40 \leq T \leq 68$ K, όπως αυτά προέκυψαν από την ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης νετρονίων με τη μέθοδο *Rietveld* των φυλλόμορφων α -NaMnO₂ και CuMnO₂, αντιστοίχως. Υπολογίστηκε

* ‘critical exponent’

πως οι κρίσιμοι αυτοί εκθέτες είχαν τιμές*: $\beta_{\alpha\text{-NaMnO}_2} \approx 0.25$ και $\beta_{\text{CuMnO}_2} \approx 0.26$. Ακολούθως, σχεδιάστηκαν οι καμπύλες με βάση την εξίσωση (5.11) και την παραδοχή ότι:

- i. $\beta=0.23$, που είναι χαρακτηριστική τιμή ενός φυλλόμορφου διδιάστατου μαγνητικού συστήματος[†] [29]
- ii. $\beta=0.32$, το οποίο αντιστοιχεί σε τριδιάστατο σύστημα *Ising*
- iii. $\beta=0.50$, που αντιστοιχεί σε τριδιάστατο σύστημα μέσου πεδίου[‡] [27]

για το ντελαφωσίτη α-NaMnO₂ (θέτοντας $T_N=45$ K και $\mu_0=2.93$ μ_B) και CuMnO₂ (θέτοντας $T_N=68$ K και $\mu_0=3.18$ μ_B). Παρατηρείται πως η καμπύλη για $\beta=0.23$ είναι αυτή που προσεγγίζει περισσότερο τα πειραματικά δεδομένα και των δυο οξειδίων, ενδεικτική του φυλλόμορφου και διδιάστατου χαρακτήρα της μαγνητικής δομής των συστημάτων [30].

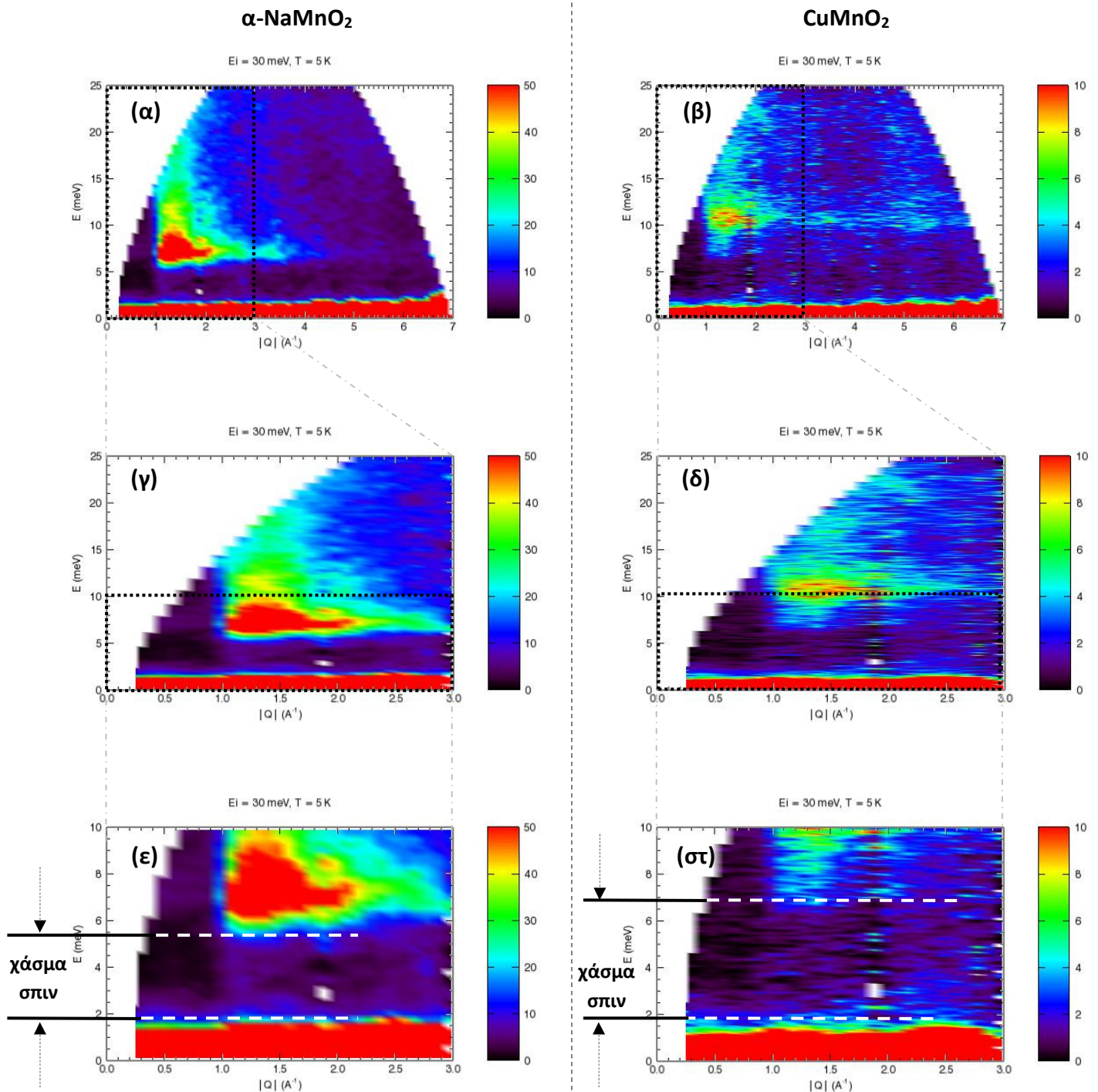
* Οι τιμές αυτές είναι προσεγγιστικές, δεδομένου των περιορισμένων διαθέσιμων τιμών της διατεταγμένης μαγνητικής ροπής στην κρίσιμη θερμοκρασιακή περιοχή, στις οποίες έγινε η προσαρμογή. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές των κρίσιμων εκθετών είναι: $\beta_{\alpha\text{-NaMnO}_2} = 0.245 \pm 0.001$ και $\beta_{\text{CuMnO}_2} = 0.263 \pm 0.115$.

[†] 'two-dimensional XY layered magnet'

[‡] 'mean field'

5.5 Μικροσκοπικές μαγνητικές διεγέρσεις

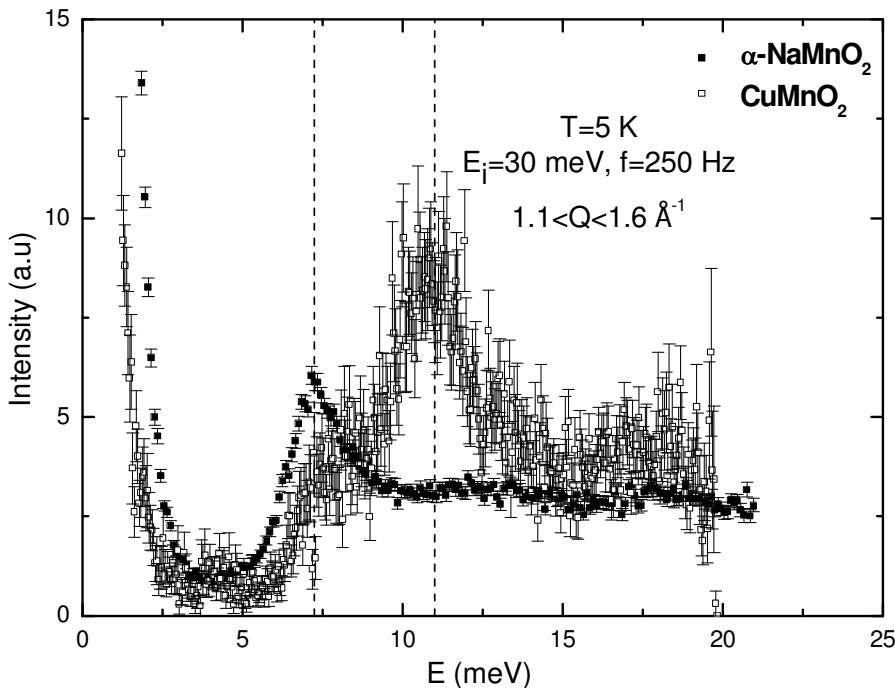
Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζονται συγκριτικά τα διδιάστατα φάσματα της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων, E , συναρτήσει της μεταφερόμενης ορμής, Q , και της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων, I , στον κατακόρυφο άξονα, z , για τους νελαφοσίτες α - NaMnO_2 και CuMnO_2 . Οι μετρήσεις αναφέρονται σε θερμοκρασία $T=5$ K, για ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=30$ meV –με συχνότητα $f=250$



Σχήμα 5.13. Συγκρίνονται τα διδιάστατα φάσματα της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων συναρτήσει της μεταφερόμενης ορμής και της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων για τα α - NaMnO_2 και CuMnO_2 . Στο (α) και το (β) φαίνεται το πλήρες φάσμα αυτών, αντιστοίχως, στα δε (γ) - (στ) η μεγέθυνση του φάσματος στο ‘παράθυρο’ πολύ χαμηλών ενεργειών.

Hz. Στο Σχήμα 5.13(α) και το Σχήμα 5.13(β) παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα αυτών –αντιστοίχως– με τη χαρακτηριστική παραβολική μορφή, για τιμές ενέργειας: $0 < E < 25$ meV και ορμής: $0 < |Q| < 7 \text{ \AA}^{-1}$. Στα Σχήματα αυτά διακρίνεται ένα ‘παράθυρο’ με διακεκομμένες μαύρες γραμμές στην περιοχή ενέργειας $0 < E < 25$ meV και ορμής: $0 < |Q| < 3 \text{ \AA}^{-1}$, το οποίο παρουσιάζεται μεγεθυμένο στο Σχήμα 5.13(γ) και το Σχήμα 5.13(δ) –αντιστοίχως– προς ανάδειξη της χαρακτηριστικής μπλε ζώνης. Σε αυτήν η πολύ χαμηλή ένταση υποδηλώνει πολύ πιθανόν την εμφάνιση ενεργειακού χάσματος. Τέλος, το Σχήμα 5.13(ε) και το Σχήμα 5.13(στ) εστιάζουν περαιτέρω στην ενδιαφέρουσα ζώνη $0 < E < 10$ meV, όπου διακρίνεται το διαφορετικό ενεργειακό εύρος του χάσματος σπιν.

Στο Σχήμα 5.14 συγκρίνονται τα μονοδιάστατα φάσματα της έντασης των μαγνητικών διεγέρσεων του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και του CuMnO_2 σε θερμοκρασία $T=5$ K. Οι μετρήσεις αφορούν για τιμή ενέργειας της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=30$ meV –με $f=250$ Hz–, στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ορμής $1.1 < |Q| < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$, όπου εμφανίζεται το ενεργειακό χάσμα σπιν. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές αναφέρονται στο χάσμα σπιν, $\Delta_{\text{gap}} \approx 7.5$ και 11.6 meV, των ντελαφοσιτών $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 –αντιστοίχως. Οι μετρήσεις για τη συγκεκριμένη τιμή ενέργειας της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων είναι υψηλότερης ανάλυσης και είναι αυτές που ουσιαστικά αναδεικνύουν την ύπαρξη του πραγματικού χάσματος σπιν.



Σχήμα 5.14. Το φάσμα των χαμηλής ενέργειας μαγνητικών διεγέρσεων των φυλλόμορφων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 στους $T=5$ K. Οι μετρήσεις αφορούν για προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων $E_i=30$ meV –με $f=250$ Hz.

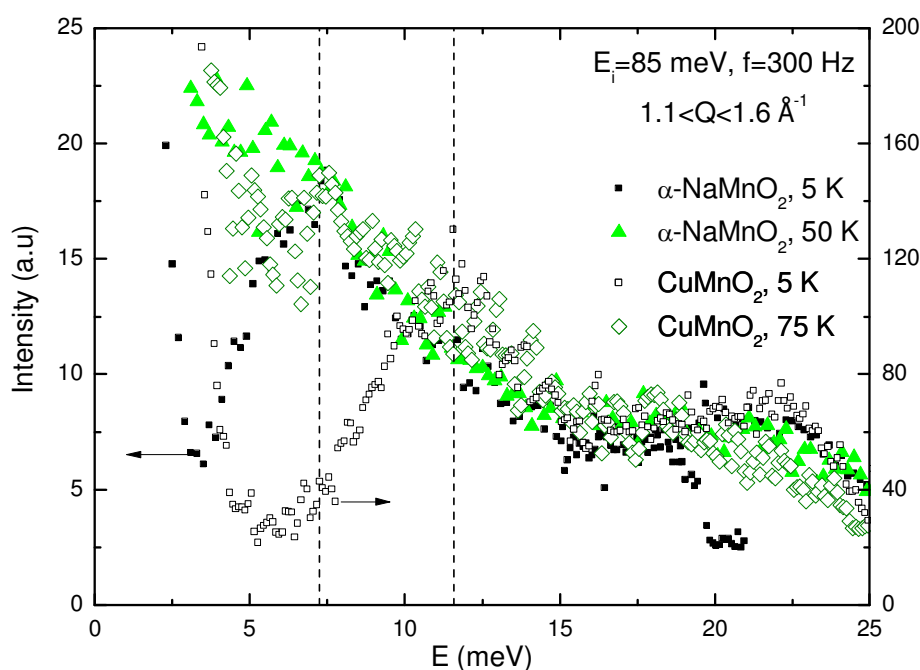
Στα φάσματα από το Σχήμα 5.14 παρουσιάζονται και τα σφάλματα* στη μετρούμενη σκεδαζόμενη ένταση. Παρόλο που και τα δυο πειράματα των ντελαφοσιτών πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες συνθήκες, στην περίπτωση του CuMnO_2 η στατιστική είναι χειρότερη, εξαιτίας του σχετικά μεγαλύτερου παράγοντα μη-σύμφωνης σκέδασης† νετρονίων για το Cu, με αποτέλεσμα την αύξηση των σφαλμάτων στη μέτρηση [31, 32, 33, 34, 35]. Όλοι οι παράγοντες σκέδασης νετρονίων του Na και του Cu, αλλά και των ισότοπων του τελευταίου, παρουσιάζονται λεπτομερώς και συγκρίνονται στο ‘Παράρτημα Δ’ –Πίνακας Π.Δ.3.

Κατά ανάλογο τρόπο στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζονται συγκριτικά το μονοδιάστατο φάσμα της έντασης των μαγνητικών διεγέρσεων του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και του CuMnO_2 , για $E_i=85$ meV –με

* ‘error bars’

† ‘incoherent scattering’

$f=300$ Hz στην περιορισμένη περιοχή της μεταφερόμενης ορμής $1.1 < |Q| < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$. Φαίνονται τα φάσματα στη θερμοκρασία $T=5$ K και των δυο ντελαφοσιτών, προκειμένου να αναδειχτεί το χάσμα σπιν και συγκρίνονται με τα αντίστοιχα σε θερμοκρασίες, όπου αυτό το χάσμα ‘κλίνει’ ή ‘γεμίζει με καταστάσεις’. Δηλαδή συμπεριλαμβάνονται και αυτά που αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες $T=50$ και 75 K, οι οποίες είναι μόλις μεγαλύτερες από τις T_N του καθενός, αντιστοίχως. Η ύπαρξη και δεύτερης κορυφής*, η οποία είναι μικρότερη και παρατηρείται για ενέργεια των μαγνητικών διεγέρσεων $20 < E < 25$ meV, αποδίδεται στην ύπαρξη φωνονίων στους ντελαφοσίτες [36]. Στο ‘Παράρτημα Δ’ παρουσιάζονται πιο αναλυτικά τα συγκριτικά φάσματα για $E_i=30$ meV με $f=250$ Hz –Σχήμα Π.Δ.7, Σχήμα Π.Δ.10–, όπως και περισσότερα για $E_i=85$ meV με συχνότητα $f=300$ Hz –Σχήμα Π.Δ.8, Σχήμα Π.Δ.11–, αλλά και για $E_i=150$ meV με συχνότητα $f=450$ Hz – Σχήμα Π.Δ.9, Σχήμα Π.Δ.12.



Σχήμα 5.15. Το φάσμα των χαμηλής ενέργειας μαγνητικών διεγέρσεων. Αναφέρονται στους $T=5$ και 50 K για το φυλλόμορφο $\alpha\text{-NaMnO}_2$, τους $T=5$ και 75 K για το CuMnO_2 . Οι μετρήσεις αφορούν για προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων $E_i=85$ meV –με $f=300$ Hz.

* ‘hump’

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Z.W. Ouyang, B. Wang, *Phys. Rev. B* **82**, 064405 (2010)
- [2] G.R. Zhang, L.J. Zou, Z. Zeng, H.Q. Lin, *J. Appl. Phys.* **105**, 07E512 (2009)
- [3] M. Giot, L.C. Chapon, J. Androulakis, M.A. Green, P.G. Radaelli, A. Lappas, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 247211 (2007)
- [4] C. Vecchini, M. Poienar, F. Damay, O. Adamopoulos, A. Daoud-Aladine, A. Lappas, J.M. Perez-Mato, L.C. Chapon, C. Martin, *Phys. Rev. B* **82**, 094404 (2010)
- [5] <http://www.webelements.com/> (Δεκέμβριος 2011)
- [6] J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **117**(6), 1442 (1960)
- [7] J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **2**, 37 (1967)
- [8] J.B. Goodenough, 'Magnetism and the chemical bond', Wiley, New York (1963)
- [9] O. Kahn, *Struct. and bond.* **68**, 89 (1987)
- [10] J.E. Huheey, 'Inorganic Chemistry – Principles of structure and reactivity', 3rd edition, Harper & Row Publishers, New York, p. 100 (1983)
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)

- [12] P.A. Cox, *‘Transition Metal Oxides, An introduction to their electronic structures and properties’*, ‘International Series on Monographs on Chemistry – 24’, Oxford science Publications (1992)
- [13] P.W Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959)
- [14] T. Jia, G. Zhang, X. Zhang, Y. Guo, Z. Zeng, H.Q. Lin, *J. Appl. Phys.* **109**, 07E102 (2011)
- [15] J.P. Doumerc, M. Trari, J. Topfer, L. Fournes, J.C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagemuller, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 705 (1994)
- [16] F. Damay, M. Poiénar, C. Martin, A. Maignan, J. Rodriguez-Carvajal, G. André, J.P. Doumerc, *Phys. Rev. B* **80**, 094410 (2009)
- [17] M. Rosenberg, P. Nicolau, R. Manaila, P. Pausescu, *Acad. Rep. Populare Romini Stud. Cercerati Fiz.* **13**, 651 (1962)
- [18] F. Ye, Y. Ren, Q. Huang, J.A. Fernandez-Baca, P. Dai, J.W. Lynn, T. Kimura, *Phys. Rev. B* **73**, 220404R (2006)
- [19] W. Dannhauser, P.A. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 89 6 (1955)
- [20] T. McQueen, Q. Huang, J.W. Lynn, R.F. Berger, T. Klimczuk, B.G. Ueland, P. Schiffer, R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **76**, 024420 (2007)
- [21] A.M. Sureshini, H. Kobayashi, M. Tabuchi, H. Kageyama, *Solid State Ionics* **128**, 33 (2000)
- [22] C.T. Prewitt, R D. Shannon, D.B. Rogers, *Inorg. Chem.* **10**, 719 (1971)
- [23] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976)
- [24] A. Zorko, S. El Shawish, D. Arcon, Z. Jaglicic, A. Lappas, H.van Tol, L.C. Brunel, *Phys. Rev. B* **77**, 024412 (2008)
- [25] O.I. Velikokhatnyi, C.C. Chang, P.N. Kumta, *J. Electrochem. Soc.* **150**(9), A1262 (2003)
- [26] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950)
- [27] M.F. Collins, *‘Magnetic critical scattering’*, Oxford series on neutron scattering in condensed matter, Oxford University Press (1989)
- [28] P. Carretta, M. Filibian, R. Nath, C. Geibel, P.J.C. King, *Phys. Rev. B* **79**, 224432 (2009)
- [29] S.T. Bramwell, P.C.W. Holdsworth, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, L53 (1993)
- [30] L.J. de Jongh, A.P. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974)
- [31] P.C.H. Mitchell, S.F. Parker, A.J. Ramirez-Cuesta, J. Tomkinson, *‘Vibrational spectroscopy with neutrons: With Applications in Chemistry, Biology, Materials Science and Catalysis’*, Series on Neutron Techniques and Applications – Vol. 3, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd (2005)
- [32] V.F. Sears, *Neutron News* **3**(3), 26 (1992)
- [33] <http://www.ati.ac.at/~neutropt/scattering/ScatteringLengthsAdvTable.pdf> (Νοέμβριος 2011)
- [34] K. Lefmann, *‘Neutron Scattering: Theory, Instrumentation, and Simulation’*, Department of Materials Research, Risø National Laboratory, Technical University of Denmark, August 25 (2007)

[35] A.-J. Dianoux, G. Lander, *'ILL Neutron Data Booklet'* (2003)

[36] C. Stock, L.C. Chapon, O. Adamopoulos, A. Lappas, M. Giot, J.W. Taylor, M.A. Green, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 077202 (2009)

Κεφάλαιο 6:

Ομόλογες και τροποποιημένες ενώσεις της οικογένειας AMO_2

6.1. NaVO₂

Το παρόν Κεφάλαιο αναφέρεται στα συμπληρωματικά μικροπορώδη οξειδία, μετάλλων μετάβασης, μεικτού σθένους οξειδωσης, που πραγματεύεται η παρούσα διατριβή:

- το ομόλογο του μητρικού α -NaMnO₂, NaVO₂
- το πολύμορφο του, β -NaMnO₂ και
- το K_{0.125}MnO₂.

Στόχος ήταν, αρχικά, η επιτυχής σύνθεσή τους με τις κατάλληλες χημικές μεθόδους στο εργαστήριο και, κατόπιν, ο πλήρης χαρακτηρισμός τους, ώστε να συγκριθούν με το μητρικό α -NaMnO₂. Αν και κατεβλήθησαν μεγαλύτερες προσπάθειες και απαιτήθηκε περισσότερο χρονικό διάστημα –συγκριτικά με τα προηγούμενα δυο κύρια οξειδία, α -NaMnO₂ και CuMnO₂– για τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό τους, δεν κατέστη δυνατός ο πλήρης έλεγχος της στοιχειομετρίας τους. Ωστόσο, οι πιο επιτυχείς συνθέσεις αυτών στο εργαστήριο έχουν χαρακτηριστεί και παρουσιάζονται αναλυτικά. Οι επιμέρους Ενότητες 6.1, 6.2 και 6.3 –που πραγματεύονται τα προαναφερθέντα οξειδία, αντιστοίχως– του παρόντος Κεφαλαίου ολοκληρώνονται με μια παράγραφο, όπου συνοψίζονται τα κυριότερα ευρήματα, οι προτάσεις και οι προοπτικές για περαιτέρω έρευνα. Αναπόσπαστο δε τμήμα αποτελεί το ‘Παράρτημα Ε’, το οποίο περιλαμβάνει συμπληρωματικά πειραματικά αποτελέσματα.

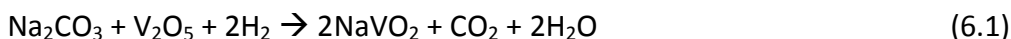
6.1.1 Εισαγωγή

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχουν δημοσιευτεί ελάχιστες ερευνητικές εργασίες σχετικά με τη δομή και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του NaVO_2 [1, 2, 3], –κατά κύριο λόγο– εξαιτίας της ‘προβληματικής’ του σύνθεσης και των ειδικών αναερόβιων συνθηκών αποθήκευσης και μεταχείρισής του. Συγκεκριμένα, όλες οι προσπάθειες σύνθεσης του NaVO_2 έχουν πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο με αντιδράσεις στερεάς κατάστασης. Ωστόσο, ανεπιθύμητα δευτερογενή προϊόντα –κυρίως υποστοιχειομετρικά οξειδία Na_xVO_2 ($x \leq 1$) και V_2O_3 – σχηματίζονται κατά τη διαδικασία σύνθεσής του, αποτρέποντας τον ολοκληρωμένο και πλήρη χαρακτηρισμό του. Μάλιστα, αποτέλεσμα αυτού είναι το γεγονός πως οι ήδη δημοσιευμένες εργασίες παρουσιάζουν αντικρουόμενα αποτελέσματα. Ως εκ τούτου*, επικρατεί μια γενικότερη ασάφεια σχετικά με το χημικό σύστημα του Na-V-O, τις βελτιστοποιημένες συνθήκες για τη σύνθεση του οξειδίου NaVO_2 δίχως παραπροϊόντα, την πραγματική κρυσταλλική και μαγνητική δομή του και τις –άμεσα εξαρτώμενες από αυτή– τελικές μακροσκοπικές φυσικοχημικές του ιδιότητες.

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την πρώτη δημοσιευμένη εργασία [1], έχει καταβληθεί προσπάθεια σύνθεσης του NaVO_2 στο εργαστήριο με αντιδράσεις στερεάς κατάστασης, χρησιμοποιώντας ως αντιδρώντα:

- ♦ το NaVO_3 , προκειμένου να αναχθεί το βανάδιο ($\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{3+}$)
- ♦ το μίγμα Na_2CO_3 και V_2O_3 (V^{3+}) υπό συνθήκες κενού σε υψηλή θερμοκρασία, προκειμένου να αποσυντεθεί το ανθρακικό άλας
- ♦ το Na_3VO_4 , προκειμένου επίσης να αναχθεί το βανάδιο ($\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{3+}$), προς σχηματισμό NaVO_2 .

Ωστόσο, από τις προσπάθειες αυτές, η πιο επιτυχής ήταν εκείνη κατά την οποία το Na_2CO_3 αντέδρασε με το V_2O_5 σε αναγωγικό περιβάλλον, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (6.1.α), (6.1.β) και (6.1)[†]. Η συνολική μάζα των αντιδρώντων ήταν της τάξης των ~ 5 g και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε χωνευτήριο Pt, υπό αναγωγικές συνθήκες αερίου μίγματος $\text{H}_2/\text{Ar} = 1/10$, στη θερμοκρασία των $T=923$ K[‡] για χρονικό διάστημα 18-24 h.



Το NaVO_2 φαίνεται πως κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα Pmmn με παραμέτρους πλέγματος $a_0=9.034$ Å, $b_0=7.198$ Å και $c_0=5.386$ Å στη θερμοκρασία δωματίου $T=298$ K. Είναι εξαιρετικά ευαίσθητο στον ατμοσφαιρικό αέρα, καθόσον οξειδώνεται και υδρολύεται άμεσα, προς σχηματισμό υποστοιχειομετρικών οξειδίων Na_xVO_2 , Na_3VO_4 , V_2O_3 και NaOH . Για αυτό το λόγο απαιτούνται ιδιαίτερες συνθήκες μεταχείρισης και αποθήκευσής του.

Σύμφωνα με τη δεύτερη δημοσιευμένη προσπάθεια σύνθεσης NaVO_2 το 2008 [2], αντέδρασαν Na_2CO_3 και V_2O_5 υπό αναγωγικές συνθήκες αερίου μίγματος H_2/Ar σε θερμοκρασία $T=893$ K[§]. Μάλιστα,

* όπως όμως και στην περίπτωση του CuMnO_2

† Η χημική αντίδραση (6.1) προέρχεται από το άθροισμα των επιμέρους αντιδράσεων (6.1.α) και (6.1.β).

‡ 650 °C

§ 620 °C

υπό τις ίδιες συνθήκες, αλλά σε θερμοκρασία $T=908\text{ K}^*$ παρασκευάστηκε και το υποστοιχειομετρικό οξείδιο $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$. Ωστόσο, όπως κατέδειξε η ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* των πειραματικών δεδομένων περίθλασης ακτίνων-Χ σε συμβατικό περιθλασίμετρο για το δείγμα αυτό, αποτελείται από:

- στοιχειομετρικό NaVO_2 κατά το μεγαλύτερο ποσοστό, που κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα $R\bar{3}m$ με παραμέτρους πλέγματος $a_h=b_h=2.9980\text{ \AA}$ και $c_h=16.1061\text{ \AA}$, αλλά και
- υποστοιχειομετρικό $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$ ως δευτερογενή φάση, που κρυσταλλώνεται επίσης στο εξαγωνικό σύστημα $P6_3/mmc$ με παραμέτρους πλέγματος $a_h=b_h=2.8668\text{ \AA}$ και $c_h=11.3991\text{ \AA}$.

Το παρασκευασμένο δε υποστοιχειομετρικό οξείδιο $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$, σύμφωνα με την ανάλυση με τη μέθοδο *Rietveld* των δεδομένων περίθλασης ακτίνων-Χ από συμβατικό περιθλασίμετρο, αποτελείται από:

- υποστοιχειομετρικό $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$ κατά το μεγαλύτερο ποσοστό, που κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα $P6_3/mmc$ με παραμέτρους πλέγματος $a_h=b_h=2.8668\text{ \AA}$ και $c_h=11.3991\text{ \AA}$, αλλά και
- οξείδιο V_2O_3 ως παραπροϊόν, που κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα $R\bar{3}c$ με παραμέτρους πλέγματος $a_h=4.9537\text{ \AA}$ και $c_h=14.0111\text{ \AA}$.

Τέλος, μια πρόσφατη μελέτη [3] αναφέρει τη σύνθεση NaVO_2 , επίσης με τη μέθοδο στερεάς κατάστασης, χρησιμοποιώντας για αντιδρώντα Na_2CO_3 και V_2O_3 με περίσσεια +2% κ.β. Na_2CO_3 , υπό αναγωγικές συνθήκες αερίου μίγματος $\frac{5\% \text{H}_2}{95\% \text{Ar}}$. Στη θερμοκρασιακή περιοχή $98 < T < 300\text{ K}$, το NaVO_2 κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα $R\bar{3}m^+$ με τις αποστάσεις των έξι πλησιέστερων γειτονικών δεσμών V-V (2.9959 \AA για $T=100\text{ K}$) να είναι κρυσταλλογραφικά ισοδύναμες. Από τη θερμοκρασία $T=98\text{ K}$ ξεκινάει ένας διαρκής μετασχηματισμός φάσης στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$ μέχρι την $T=93\text{ K}$. Στη θερμοκρασιακή αυτή περιοχή το NaVO_2 κρυσταλλώνεται σε μια ‘ενδιάμεση’ μονοκλινή φάση με τις τέσσερις αποστάσεις των πλησιέστερων γειτονικών δεσμών V-V (2.9866 \AA για $T=93\text{ K}$) ίσες και μικρότερες από τις λοιπές δύο (3.0050 \AA για $T=93\text{ K}$), που είναι επίσης ίσες μεταξύ τους.

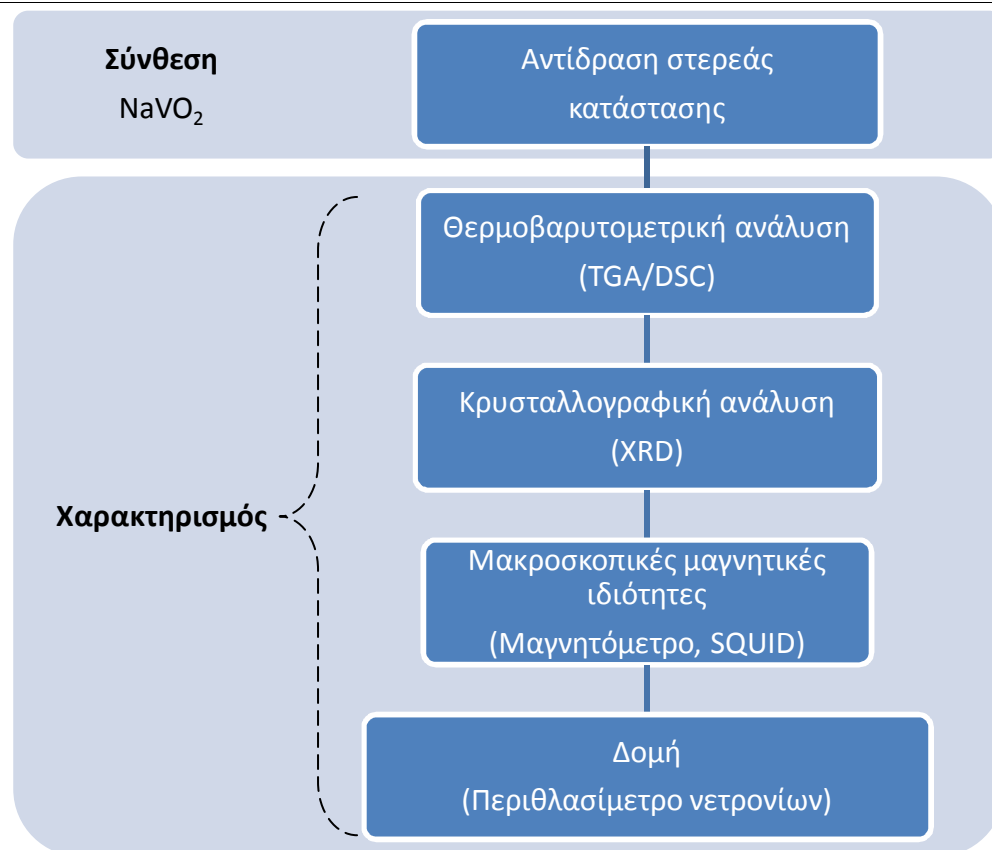
Από τη θερμοκρασία $T=93\text{ K}$ μέχρι την $T=90\text{ K}$, το NaVO_2 εξακολουθεί να κρυσταλλώνεται στο ίδιο σύστημα, αλλά συνυπάρχουν δύο φάσεις. Η πρώτη είναι αυτή που μόλις αναφέρθηκε, ενώ η δεύτερη χαρακτηρίζεται από αντιστροφή των αποστάσεων των προαναφερθέντων δεσμών V-V. Συγκεκριμένα, οι τέσσερις αποστάσεις των πλησιέστερων γειτονικών δεσμών V-V γίνονται μεγαλύτερες (3.0146 \AA) από τις λοιπές δύο (2.9770 \AA), που είναι επίσης ίσες μεταξύ τους. Τέλος, στη θερμοκρασιακή περιοχή $T < 90\text{ K}$, το NaVO_2 εξακολουθεί να κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$ με μία φάση –διατηρώντας τις τελευταία προαναφερθείσες αποστάσεις των πλησιέστερων γειτονικών δεσμών του V-V.

6.1.2 Πειραματικό μέρος

Το Σχήμα 6.1 παρουσιάζει το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας –δηλαδή της σύνθεσης και του χαρακτηρισμού– που ακολουθήθηκε για τη μελέτη του φυλλόμορφου οξειδίου NaVO_2 στο εργαστήριο.

* $635\text{ }^\circ\text{C}$

† Η κρυσταλλική δομή του NaVO_2 αποτελείται από διδιάστατα επίπεδα τριγωνικών πλεγμάτων VO_2 , τα οποία χωρίζονται μεταξύ τους με παρένθετα κατιόντα Na^+ , ενώ τα ‘σχηματιζόμενα’ οκτάεδρα VO_6 έχουν κοινές ακμές.



Σχήμα 6.1. Το διάγραμμα ροής παρουσιάζει συνοπτικά την πειραματική διαδικασία, που ακολουθήθηκε για τη μελέτη του οξειδίου NaVO_2 στο εργαστήριο.

6.1.2.1 Σύνθεση

Στην παρούσα εργασία, στην προσπάθεια ανάπτυξης και βελτιστοποίησης των συνθηκών για τη σύνθεση μονοφασικού, πολυκρυσταλλικού NaVO_2 με αντιδράσεις στερεάς κατάστασης στο εργαστήριο, έχουν συνδυαστεί και μεταβληθεί διάφορες παράμετροι. Ο Πίνακας 6.1 συνοψίζει τις πιο πολλές από αυτές –τα αντιδρώντα, τη συνολική μάζα αντιδρώντων, τη θερμοκρασία T_{\max} , τη χρονική διάρκεια παραμονής έψησης, το αέριο μέσο και το ρυθμό ψύξης. Αξίζει να επισημανθεί πως οι μεταβλητές τούτες έχουν συνδυαστεί μεταξύ τους, όχι μόνον ανά μια γραμμή του σχετικού Πίνακα, αλλά και από διαφορετικές στήλες.

Μάλιστα, παράλληλα με τις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης καταβλήθηκαν προσπάθειες σύνθεσης και με τη μέθοδο *Sol-gel* [4]. Συγκεκριμένα, αντιδρώντα $\text{V}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3$ (*Vanadium Acetyl Acetate*)* και Na_2CO_3 αναδεύτηκαν μηχανικά σε υδατικό διάλυμα για χρονικό διάστημα τουλάχιστον 15 min. Το προϊόν της γέλης, που τελικά σχηματίστηκε, θερμάνθηκε σταδιακά:

- στους $120\text{ }^\circ\text{C}$ για 3 h, προκειμένου να εξατμιστεί το $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- ακολούθως στους $250\text{ }^\circ\text{C}$ για 4 h, για την εξάτμιση του κρυσταλλικού $\text{H}_2\text{O}_{(c)}$, και
- τέλος στους $650\text{ }^\circ\text{C}$ για 2 h, όπου αποσυντίθεται το οργανικό πλέγμα, σύμφωνα με την αντίδραση (6.2):

* Επιλέχτηκε ως αντιδρών το συγκεκριμένο, προκειμένου να εκμεταλλευτούμε το βαθμό οξειδωσης του βαναδίου σε αυτό, V^{3+} , που είναι ίδιος με τον αντίστοιχο στο επιθυμητό μικροπορώδες οξείδιο NaVO_2 , αποφεύγοντας έτσι τις ενδιάμεσες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, που είχαμε προσπαθήσει έως τώρα. Επίσης, διαφοροποιείται ο τρόπος σύνθεσης από ‘dry method’ (δηλαδή αντίδραση στερεάς κατάστασης), σε ‘dry-wet method’ (δηλαδή *sol-gel*), προκειμένου να εκμεταλλευτούμε το κύριο πλεονέκτημα αυτής, που είναι η ομογενοποίηση του διαλύματος σε ατομικό επίπεδο.



Από τις προαναφερθείσες προσπάθειες βελτιστοποιήθηκαν ικανοποιητικά οι συνθήκες σύνθεσης του NaVO_2 .

Πίνακας 6.1. Οι διάφορες μεταβλητές, οι συνδυασμοί των οποίων, μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης του NaVO_2 .

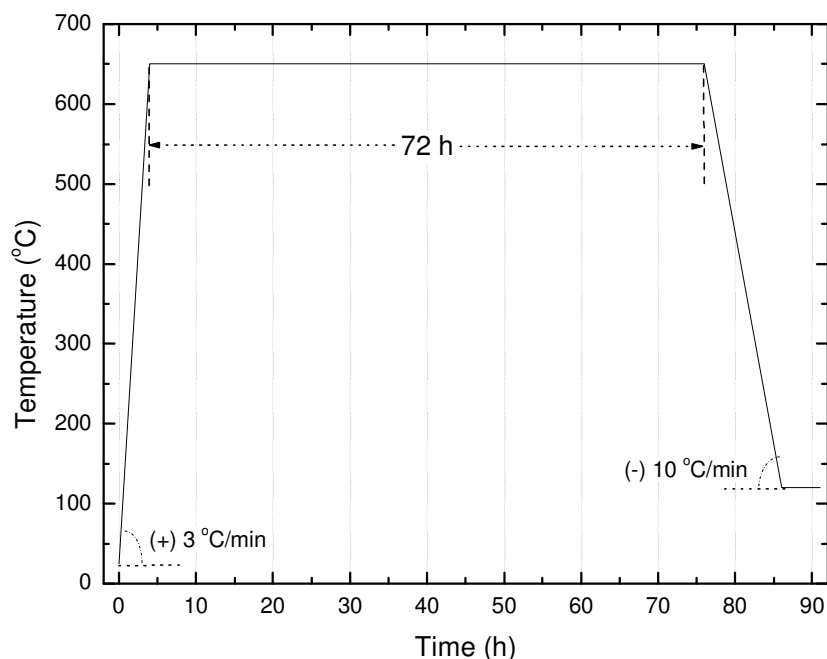
Αντιδρώντα	Μάζα αντιδρώντων (g)	T_{\max} (°C)	Χρονική διάρκεια παραμονής έψησης	Αέριο μέσο	Ρυθμός ψύξης
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$	1	600	24 h	5/95% H_2/Ar	10 °C/min
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_3$	3	620	35 h	10/90% H_2/Ar	LN_2 (Quench)
+5%* Na_2CO_3	-	635	60 h	Κενό (ampoule)	-
+10%* Na_2CO_3	-	650	72 h	-	-
+5%* V_2O_5	-	750	3 d	-	-
-	-	850 (sc [†])	7 d	-	-
-	-	-	2 w (sc [†])	-	-

* Περίσσεια, [†] sc: Single Crystal, d: ημέρες (Days), w: εβδομάδες (Weeks)

Τελικά, συνετέθη στο εργαστήριο δείγμα υψηλής περιεκτικότητας NaVO_2 με αντίδραση στερεάς κατάστασης –με δευτερογενή φάση το υποστοιχειομετρικό $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$. Η σύνθεσή του πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίδραση (6.1), χρησιμοποιώντας (+)5% κ.β. περίσσεια V_2O_5 σε χωνευτήριο Pt, υπό αναγωγικές συνθήκες αερίου μίγματος $\frac{10\% \text{H}_2}{90\% \text{Ar}}$. Το θερμοκρασιακό διάγραμμα, που περιγράφει τη συγκεκριμένη χημική αντίδραση, παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.2, σύμφωνα με το οποίο η θερμοκρασία σχηματισμού του επιθυμητού οξειδίου είναι $T=650$ °C. Πραγματοποιήθηκε σταδιακή έψηση των αντιδρώντων υπό αναγωγικές συνθήκες με ρυθμό (+)3 °C/min μέχρι τους 650 °C, όπου το ανθρακικό άλας αποσυντέθηκε. Εκεί παρέμεινε για 72 h προς σχηματισμό του επιθυμητού οξειδίου, για να ψυχθεί ακολούθως με ρυθμό (-)10 °C/min μέχρι τους 120 °C. Αμέσως μετά, το δείγμα αποθηκεύτηκε στις ειδικές συνθήκες του *glove-box*. Το συγκεκριμένο δείγμα συνετέθη, εκτός της πρώτης έψησης, και με ένα επαναλαμβανόμενο στάδιο: ‘κονιορτοποιήσης – ομογενοποίησης – μορφοποίησης – έψησης’. Συνήθως άλλωστε, η τακτική αυτή των ‘επαναλαμβανόμενων σταδίων’ στις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης βελτιώνει σημαντικά την κρυσταλλικότητα και μονοφασικότητα της επιθυμητής χημικής ένωσης [5, 6, 7, 8, 9].

6.1.2.2 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε με το όργανο θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης ‘TA Instruments, SDT Q600’ στη θερμοκρασιακή περιοχή από $23 \leq T \leq 1100$ °C με ρυθμό έψησης 10 °C/min, υπό την αδρανή ατμόσφαιρα $\text{Ar}_{(g)}$ συνεχούς ροής 100 ml/min. Συγκεκριμένα, μικρή ποσότητα του φυλλόμορφου οξειδίου NaVO_2 , $m \approx 0.023$ g, είχε τοποθετηθεί κατάλληλα σε χωνευτήριο Al_2O_3 .



Σχήμα 6.2. Το θερμοκρασιακό διάγραμμα για τη σύνθεση του δείγματος NaVO_2 . Σταδιακή έψηση υπό αναγωγικές συνθήκες με ρυθμό (+) $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους $650\text{ }^\circ\text{C}$, όπου αποσυντίθεται το ανθρακικό άλας. Εκεί παραμένει για 72 h προς σχηματισμό του επιθυμητού οξειδίου, για να ψυχθεί ακολούθως με ρυθμό (-) $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους $120\text{ }^\circ\text{C}$. Αμέσως μετά, το δείγμα αποθηκεύτηκε στις ειδικές συνθήκες του *glove-box*.

6.1.2.3 Κρυσταλλική δομή

Τα πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκαν στο συμβατικό περιθλασίμετρο *Rigaku D/MAX-2000H* στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, στην περιοχή των γωνιών $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ με βήμα: 0.02° , υπό διαφορά δυναμικού 40 kV και έντασης ρεύματος 178 mA. Χρησιμοποιήθηκε ο ειδικός αεροστεγής δειγματοφορέας*, καθόσον το φυλλόμορφο οξείδιο NaVO_2 είναι εξαιρετικά ευαίσθητο στον ατμοσφαιρικό αέρα.

6.1.2.4 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις

Οι μετρήσεις *dc* της μαγνητικής επιδεκτικότητας και των βρόχων υστέρησης πραγματοποιήθηκαν στο μαγνητόμετρο *Maglab, Oxford Instruments*. Μικρή ποσότητα του φυλλόμορφου οξειδίου NaVO_2 , $m \approx 0.2\text{ g}$, τοποθετήθηκε στην ειδική κάψουλα ζελατίνης του οργάνου υπό τις προστατευτικές συνθήκες του *glove-box* ($[\text{O}_2] \cong [\text{H}_2\text{O}] < 1\text{ ppm}$, $-2 < P < 2\text{ mbar}$). Το πείραμα μέτρησης της μαγνητικής επιδεκτικότητας πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή $5 \leq T \leq 300\text{ K}$, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας $5\text{ K}/\text{min}$, υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου $H = 0.2\text{ T}$ σε πρωτόκολλο *zfc* και *fc*. Ακολούθως, οι μετρήσεις των βρόχων υστέρησης πραγματοποιήθηκαν στις θερμοκρασίες $T_1 = 5\text{ K}$, $T_2 = 80\text{ K}$ και $T_3 = 120\text{ K}$.

6.1.2.5 Δομή – Περιθλασίμετρο νετρονίων

Έχουν πραγματοποιηθεί μετρήσεις ελαστικής σκέδασης νετρονίων σε θερμοκρασία $T = 296\text{ K}$, στο περιθλασίμετρο GEM (*General Materials Diffractometre*), στο ερευνητικό κέντρο ISIS-Rutherford Appleton Laboratory, στο Ηνωμένο Βασίλειο. Τα πειραματικά δεδομένα προέρχονται από τον ανιχνευτή

* Όπως είχε συμβεί με τον προηγούμενο ντελαφοσίτη $\alpha\text{-NaMnO}_2$.

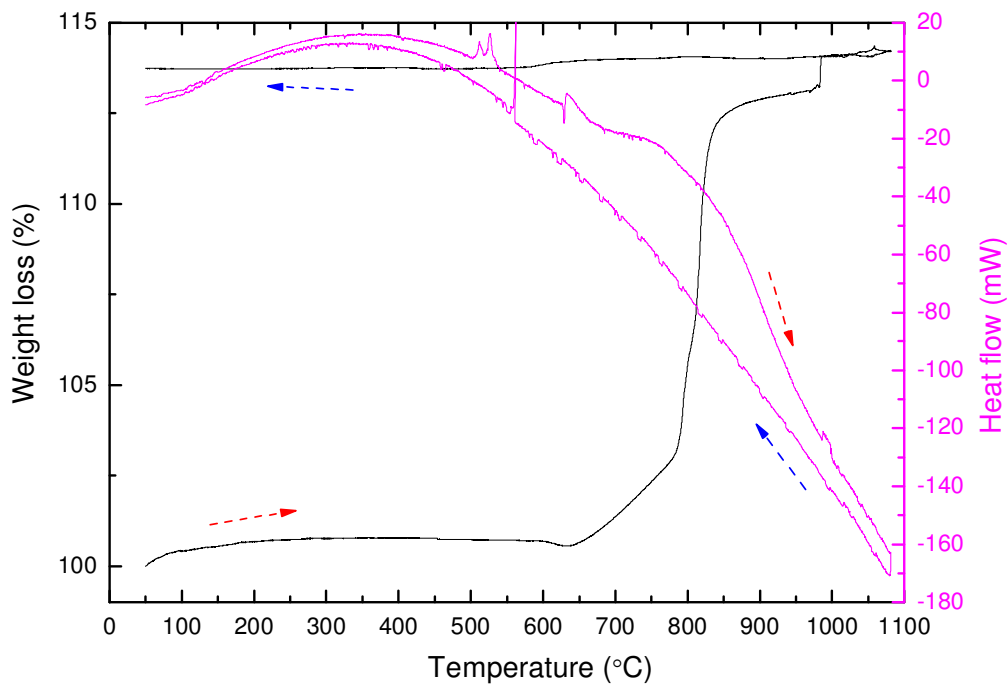
‘bank 4’ του οργάνου, το οποίο αντιστοιχεί στη γωνιακή περιοχή χαμηλών γωνιών* σκέδασης $50 \leq 2\theta \leq 74^\circ$. Ο αναγνώστης παραπέμπεται στο ‘Παράρτημα Α’, ‘Παράγραφος Π.Α.11’, για περεταίρω τεχνικές πληροφορίες αναφορικά με το συγκεκριμένο περιθλασίμετρο.

* ‘low-angle bank’

6.1.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

6.1.3.1 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

Το Σχήμα 6.3 παρουσιάζει το διάγραμμα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης και της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας T του φυλλόμορφου οξειδίου NaVO_2 . Η αύξηση της μάζας για $T > 650$ K αποδίδεται πιθανώς σε σπινέλιο, ο σχηματισμός του οποίου ευνοείται σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή, όπως είχε παρατηρηθεί και στην περίπτωση του ντελαφοσίτη CuMnO_2 –Σχήμα 4.6, Παράγραφος 4.3.1.



Σχήμα 6.3. Το διάγραμμα της βαρυτομετρικής και διαφορικής θερμικής ανάλυσης του NaVO_2 .

6.1.3.2 Κρυσταλλική δομή

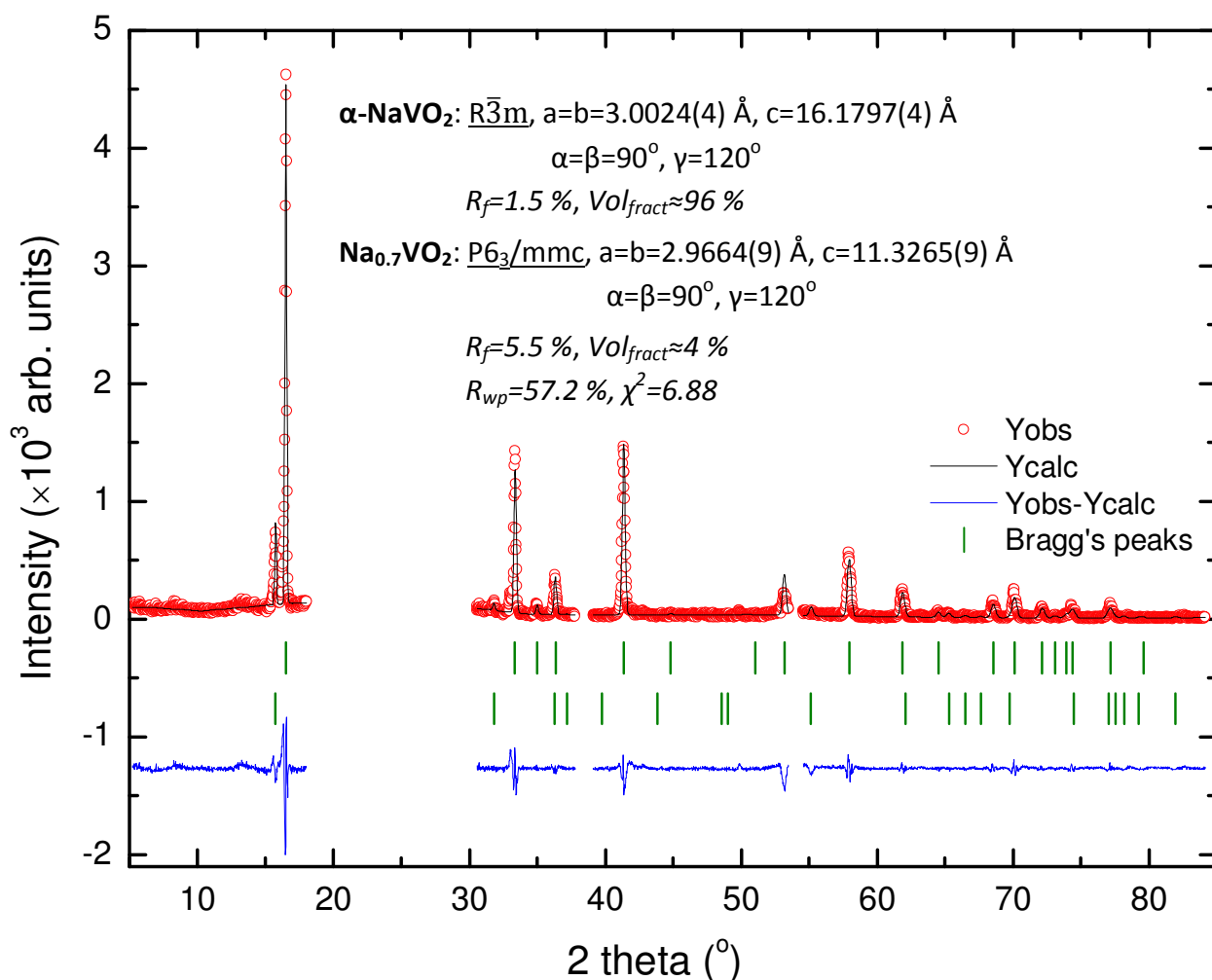
Το περιθλασίγραμμα των ακτίνων-Χ και η ανάλυση με τη μέθοδο *LeBail* αυτών, για τα φυλλόμορφα οξείδια NaVO_2 και του υποστοιχειομετρικού του $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$, παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.4. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζεται το παρατηρούμενο πειραματικό, το μοντελοποιημένο υπολογισμένο ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Η πρώτη και δεύτερη σειρά των κάθετων πράσινων γραμμών παριστάνουν τις κορυφές Bragg των οξειδίων αυτών –αντιστοιχώς. Είναι εμφανής η δευτερογενής φάση του υποστοιχειομετρικού $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$, που έχει το φυλλόμορφο NaVO_2 . Οι ανακλάσεις Bragg στις γωνίες $18.0 < 2\theta < 30.6^\circ$, $37.8 < 2\theta < 39.1^\circ$ και $53.5 < 2\theta < 54.5^\circ$ προέρχονται από την περίθλαση των ακτίνων-Χ στον αεροστεγή δειγματοφορέα που χρησιμοποιήθηκε, για αυτό και παραλείπονται*.

6.1.3.3 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις

Το διάγραμμα της μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ , του φυλλόμορφου οξειδίου NaVO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή $5 \leq T \leq 220$ K, σε πρωτόκολλο *zfc* και *fc*, παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.5(α). Η

* 'excluded region'

μικρή κορυφή που παρατηρείται για $T=94$ K αποδίδεται στην ύπαρξη δευτερογενούς φάσης στο δείγμα – $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές υποδηλώνουν τις θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν και περαιτέρω μετρήσεις βρόχων υστέρησης. Τα διαγράμματα τούτα, στις θερμοκρασίες $T_1=5$ K, $T_2=80$ K και $T_3=120$ K, παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.5(β).

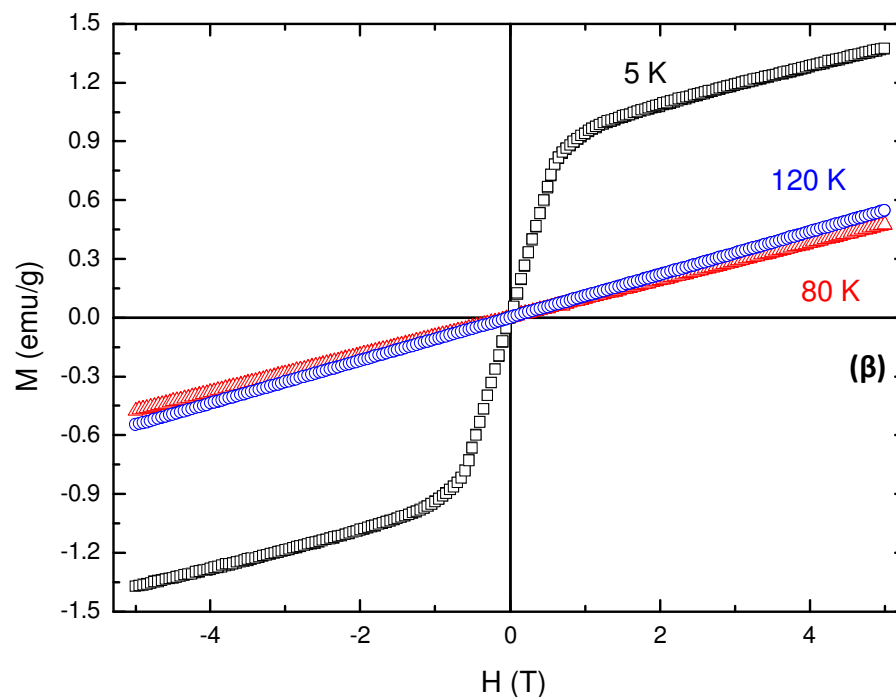
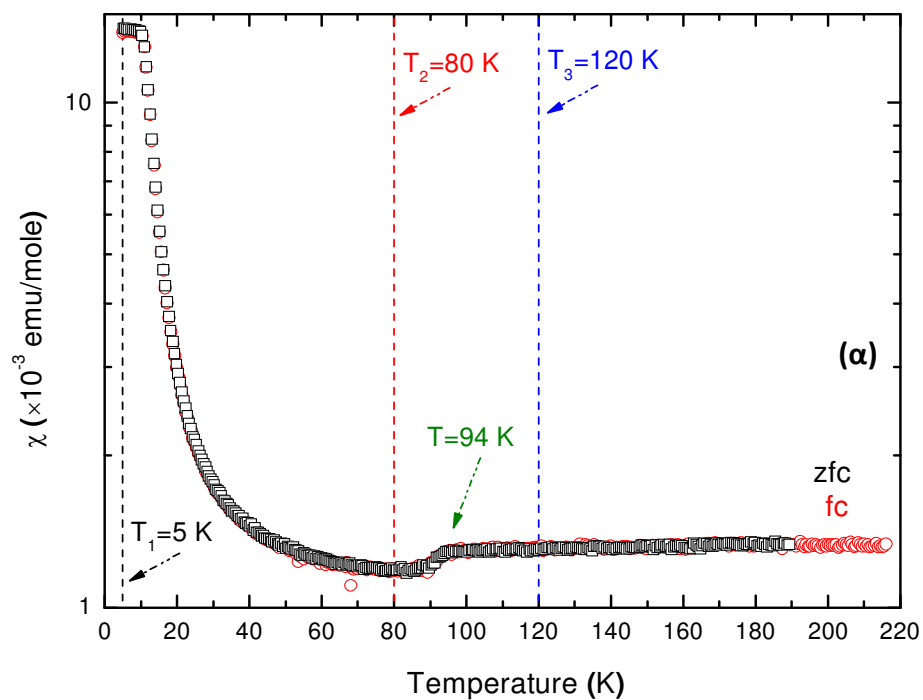


Σχήμα 6.4. Η ανάλυση με τη μέθοδο *Le Bail* του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος NaVO_2 από συμβατικό περιθλασίμετρο στο εργαστήριο. Οι κάθετες πράσινες γραμμές αντιστοιχούν στις αναμενόμενες βάση συμμετρίας ανακλάσεις Bragg του στοιχειομετρικού NaVO_2 –πρώτη γραμμή– και της δευτερογενούς φάσης, που είναι το υποστοιχειομετρικό $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$ –δεύτερη γραμμή.

6.1.3.4 Δομή – Περιθλασίμετρο νετρονίων

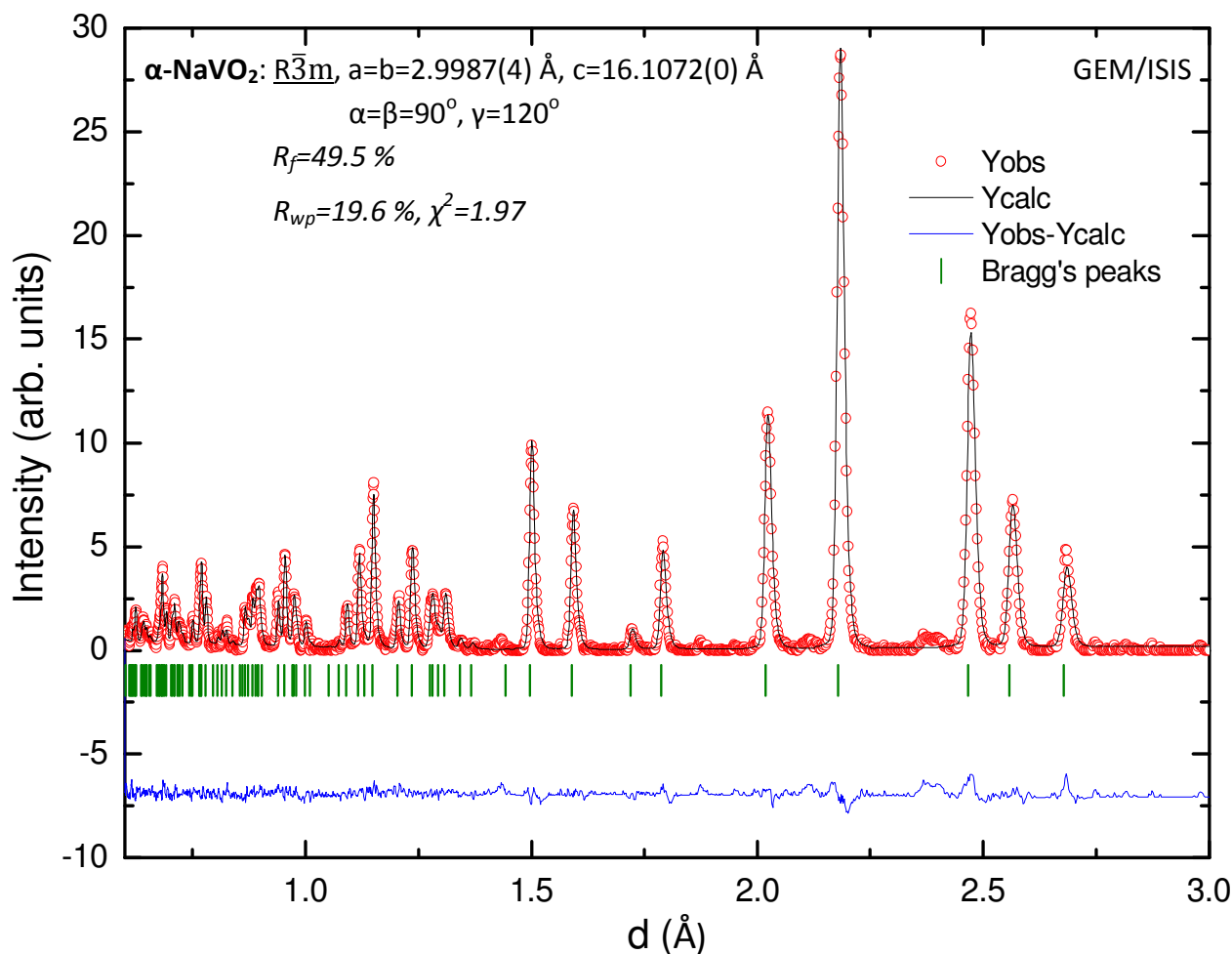
Έχουν πραγματοποιηθεί αναλύσεις με τη μέθοδο *LeBail* στα ακτινοδιαγράμματα από το περιθλασίμετρο ελαστικής σκέδασης νετρονίων GEM, με την παραδοχή του μονοφασικού οξειδίου NaVO_2 –Σχήμα 6.6– και της συνύπαρξής του με τη δευτερογενή φάση $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$ –Σχήμα 6.7. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με το Σχήμα 6.6, το NaVO_2 κρυσταλλώνεται στο εξαγωγικό σύστημα $R\bar{3}m$ με παραμέτρους πλέγματος $a_h=b_h=2.9987(4)$ Å και $c_h=16.1072(0)$ Å και αρκετά ικανοποιητική συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με το υπολογισμένο ακτινοδιάγραμμα βάση του κρυσταλλογραφικού μοντέλου.

Παρατηρείται πως ο γενικός παράγοντας αξιοπιστίας της ανάλυσης, $\chi^2\approx 2$, βελτιώνεται περαιτέρω στο Σχήμα 6.7, όπου $\chi^2\approx 1.8$, πιστοποιώντας τη συνύπαρξη στο δείγμα της δευτερογενούς φάσης $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$.



Σχήμα 6.5. (α) Το διάγραμμα της μαγνητικής επιδεικτικότητας του οξειδίου $NaVO_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πρωτόκολλο *zfc* και *fc* και (β) οι βρόχοι υστέρησής του για τις θερμοκρασίες $T_1=5$ K, $T_2=80$ K και $T_3=120$ K.

Η πρώτη και η δεύτερη σειρά των κάθετων πράσινων γραμμών αντιστοιχούν στις αναμενόμενες βάση συμμετρίας ανακλάσεις Bragg του NaVO_2 και του $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$. Το τελευταίο κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα $R\bar{6}_3/mmc$ με πλεγματικές παραμέτρους $a_h=b_h=2.8648(6)$ Å και $c_h=11.2921(2)$ Å σε ποσοστό 2.15 % κ.ό. Οι δε κρυσταλλογραφικές παράμετροι της κύριας φάσης παραμένουν ίδιες όπως στην προηγούμενη περίπτωση –Σχήμα 6.6. Είναι αξιοσημείωτο το μικρό % κ.ό. ποσοστό της δευτερογενούς φάσης, το οποίο συνάδει γενικά με την ανάλυση του ακτινοδιαγράμματος στο συμβατικό περιθλασίμετρο –Σχήμα 6.4.

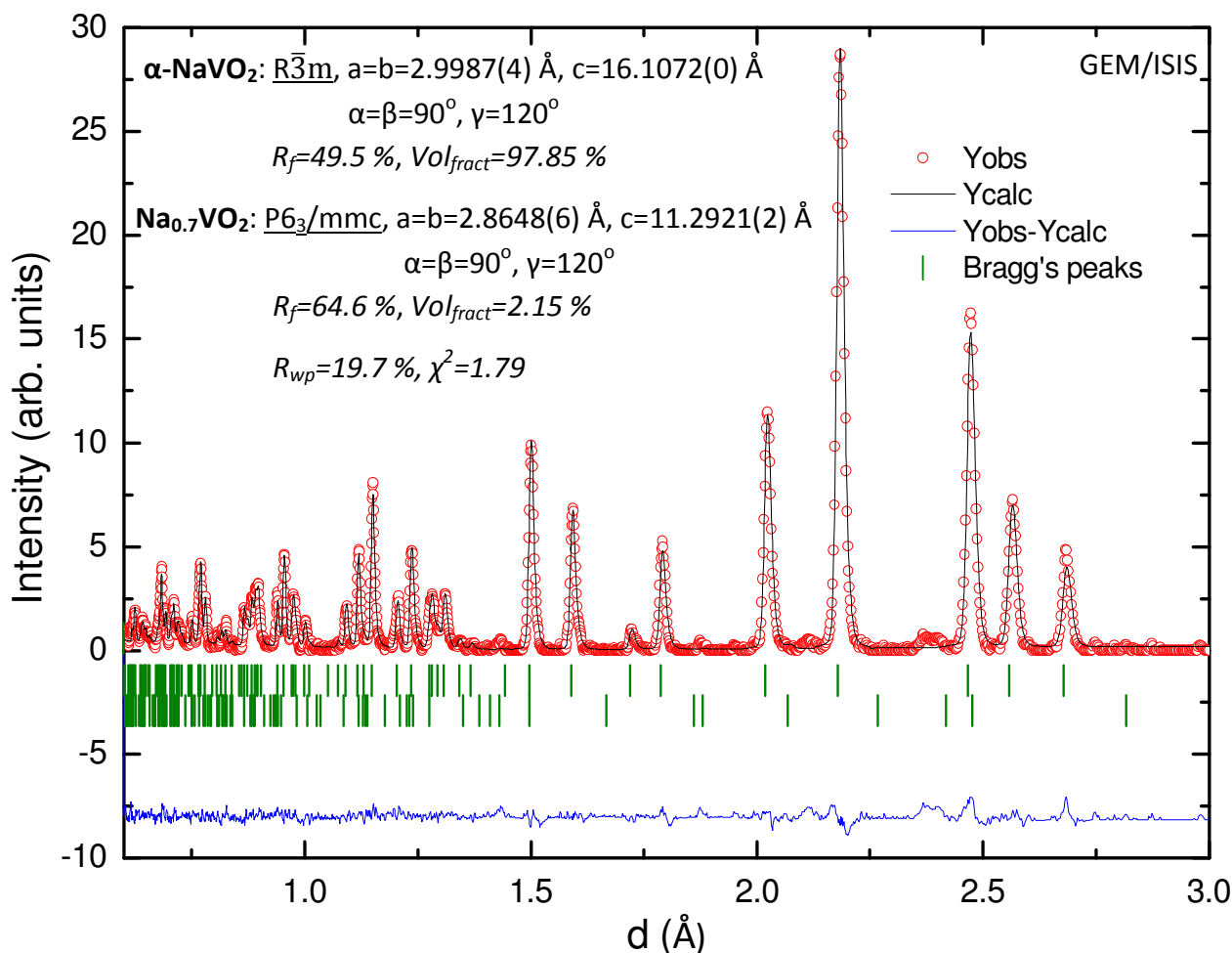


Σχήμα 6.6. Η ανάλυση με τη μέθοδο Le Bail του ακτινοδιαγράμματος ελαστικής σκέδασης νετρονίων στο περιθλασίμετρο GEM. Τα πειραματικά δεδομένα έχουν αναλυθεί με την παραδοχή μονοφασικού οξειδίου NaVO_2 .

6.1.4 Περίληψη

Συνοψίζοντας, η Ενότητα 6.1 πραγματεύεται τις προσπάθειες σύνθεσης και της πειραματικής μελέτης του ομολόγου ως προς το μητρικό ντελαφοσίτη $\alpha\text{-NaMnO}_2$, NaVO_2 . Στόχος ήταν η αντικατάσταση του μαγνητικού κατιόντος Mn^{3+} , που καταλαμβάνει την κεντρική θέση στο οκτάεδρο Mn^{3+}O_6 στη δομή του μητρικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$, με το επίσης μαγνητικό V^{3+} , προκειμένου να κατανοηθεί ο ρόλος και η επίδρασή του στη δομή και ακολούθως στις επαγόμενες μακροσκοπικές ιδιότητες του. Οι μηχανισμοί συσχέτισης τούτοι θα γινόντουσαν πιο κατανοητοί, συγκρίνοντας τις κρυσταλλικές και μαγνητικές δομές των υλικών

αυτών, όπως και τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους. Οι συστηματικές προσπάθειες σύνθεσής του σε αναγωγικές συνθήκες ή αδρανείς συνθήκες δεν επέτρεψαν τον απόλυτο έλεγχο της στοιχειομετρίας του. Φαίνεται να έχει καταστεί εφικτό κάτι τέτοιο, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Προτείνεται η σύνθεσή του, με βάση αυτή –τη βιβλιογραφία–, και ακολούθως η συμπληρωματική μελέτη του με τεχνικές, που δεν έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί –π.χ., Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού* προκειμένου να μελετηθούν οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις J , που αναπτύσσονται μεταξύ των πλησιέστερων γειτονικών μαγνητικών κατιόντων V^{3+} στο φυλλόμορφο πλέγμα του.



Σχήμα 6.7. Η ανάλυση με τη μέθοδο Le Bail του ακτινοδιαγράμματος ελαστικής σκέδασης νετρονίων στο περιθλασίμετρο GEM. Τα πειραματικά δεδομένα έχουν αναλυθεί με την παραδοχή συνύπαρξης του οξειδίου NaVO_2 με το υποστοιχειομετρικό του $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$.

* 'Electron Paramagnetic Resonance' (EPR) ή 'Electron Spin Resonance' (ESR) όπως αλλιώς ονομάζεται

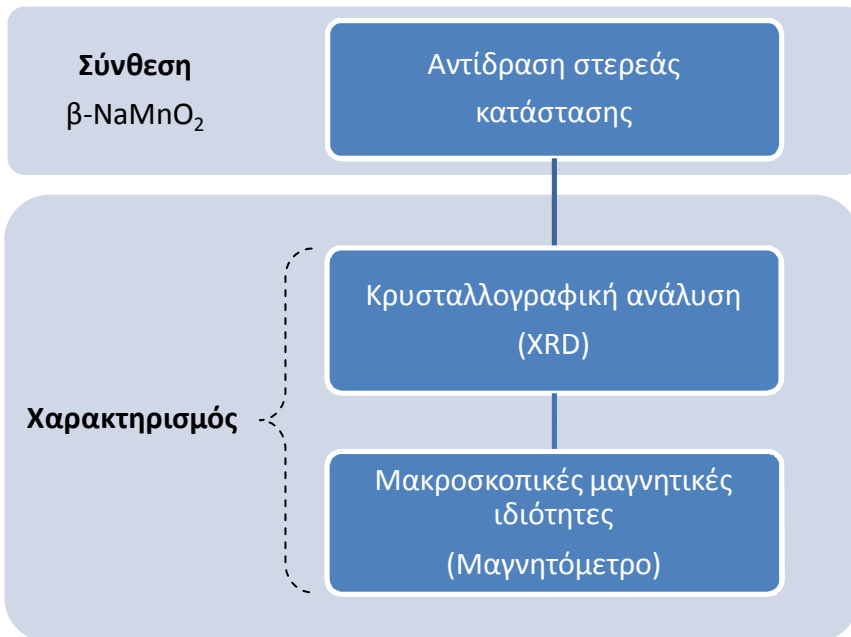
6.2. β -NaMnO₂

6.2.1 Εισαγωγή

Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αρκετές δημοσιευμένες εργασίες σχετικά με τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και την ανάλυση της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του β -NaMnO₂, δηλαδή μιας άλλης πολυμορφικής δομής που προκύπτει από την α -NaMnO₂ φάση. Προσπάθεια σύνθεσης και μελέτης αυτού είχε γίνει το 1971 [10], σύμφωνα με την οποία, το β -NaMnO₂ παρασκευάστηκε στο εργαστήριο με τα ίδια αντιδρώντα, όπως το α -NaMnO₂ –δηλαδή σύμφωνα με την αντίδραση 6.4–, σε οξειδωτική όμως ατμόσφαιρα, παρουσία O_{2(g)}, στη θερμοκρασία T=850 °C. Φέρεται να κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα Pmmn, με παραμέτρους πλέγματος: a=4.77 ± 0.01 Å, b=2.852 ± 0.003 Å και c=6.31 ± 0.02 Å.

6.2.2 Πειραματικό μέρος

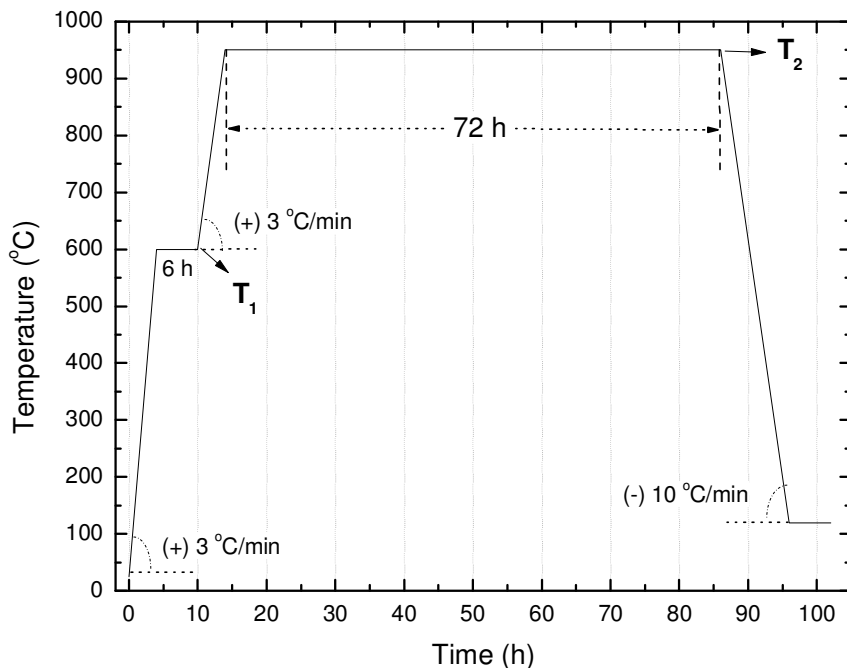
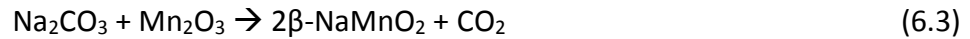
Το Σχήμα 6.8 παρουσιάζει το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας –δηλαδή της σύνθεσης και του χαρακτηρισμού–, που ακολουθήθηκε για τη μελέτη του φυλλόμορφου οξειδίου β -NaMnO₂ στο εργαστήριο.



Σχήμα 6.8. Το διάγραμμα ροής παρουσιάζει συνοπτικά την πειραματική διαδικασία, που ακολουθήθηκε για τη μελέτη του φυλλόμορφου οξειδίου β - $NaMnO_2$.

6.2.2.1. Σύνθεση

Στο εργαστήριο έχουν καταβληθεί διάφορες προσπάθειες σύνθεσης του β - $NaMnO_2$ –κατ’ αρχήν με αντίδραση στερεάς κατάστασης– με αντιδρώντα Na_2CO_3 και Mn_2O_3 σε διάφορα ποσοστά περίσσειας, σύμφωνα με την αντίδραση (6.3) και το θερμοκρασιακό διάγραμμα στο Σχήμα 6.9:



Σχήμα 6.9. Το θερμοκρασιακό διάγραμμα για τη σύνθεση του δείγματος β - $NaMnO_2$. Σταδιακή έψηση πρώτα στην T_1 για 6 h, όπου αποσυντίθεται το Na_2CO_3 και ακολούθως στην T_2 , όπου αναμένεται να σχηματιστεί το επιθυμητό οξείδιο. Η σύνθεση έχει πραγματοποιηθεί σε αδρανείς, αλλά και οξειδωτικές συνθήκες.

Η σύνθεσή του πραγματοποιήθηκε σε δύο επιμέρους στάδια:

- μέχρι τη θερμοκρασία T_1 για χρονικό διάστημα 6 h, όπου πραγματοποιείται η αποσύνθεση του ανθρακικού άλατος

- στη θερμοκρασία T_2 για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα –λίγων ημερών–, όπου αναμένεται να σχηματιστεί το επιθυμητό β - NaMnO_2 .

Στην προσπάθεια ανάπτυξης και βελτιστοποίησης των συνθηκών για τη σύνθεση πολυκρυσταλλικού β - NaMnO_2 στο εργαστήριο, έχουν συνδυαστεί και μεταβληθεί διάφορες παράμετροι. Ο Πίνακας 6.2 παρουσιάζει τις πιο πολλές από αυτές –αντιδρώντα, ποσοστά περίσσειας αυτών, θερμοκρασία αποσύνθεσης ανθρακικού άλατος T_1 και σχηματισμού του β - NaMnO_2 T_2 , χρονική διάρκεια παραμονής έψησης στην T_2 , αέριο μέσο. Ας επισημανθεί πως οι μεταβλητές τούτες έχουν συνδυαστεί μεταξύ τους, όχι μόνον ανά μια γραμμή του σχετικού Πίνακα, αλλά και από διαφορετικές στήλες. Το δείγμα β - NaMnO_2 αμέσως μετά τη σύνθεσή του αποθηκεύτηκε στις ειδικές αναερόβιες συνθήκες του *glove-box*^{*}, προς αποφυγή –ενδεχόμενης– οξείδωσης και υδρόλυσής του στον ατμοσφαιρικό αέρα[†]. Από τις διάφορες προσπάθειες σύνθεσης του β - NaMnO_2 στο εργαστήριο, το δείγμα με την υψηλότερη περιεκτικότητα παρασκευάστηκε στη θερμοκρασία $T_1=600$ °C για 6 h και $T_2=950$ °C για χρονικό διάστημα 72 h.

Πίνακας 6.2. Οι διάφορες μεταβλητές και συνδυασμοί αυτών, που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης του β - NaMnO_2 .

Αντιδρώντα	T_1 (°C)	T_2 (°C)	Χρονική διάρκεια παραμονής στην T_2 (d)	Αέριο μέσο
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	500	850	2	$\text{Ar}_{(g)}$
+5%* Na_2CO_3	600	950	3	$\text{O}_{2(g)}$
+10% Na_2CO_3	-	-	4	-

* Περίσσεια

6.2.2.2 Κρυσταλλική δομή

Τα πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκαν σε συμβατικό περιθλασίμετρο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στην περιοχή των γωνιών $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ με βήμα: 0.02° , υπό διαφορά δυναμικού 40 kV και έντασης ρεύματος 178 mA. Η επεξεργασία και ανάλυση των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το πακέτο λογισμικού ‘FullProf’ [11]. Το συγκεκριμένο οξείδιο είναι ευαίσθητο στον ατμοσφαιρικό αέρα, οπότε για την πραγματοποίηση του πειράματος χρησιμοποιήθηκε ειδικός γυάλινος τριχοειδής σωλήνας, διαμέτρου \varnothing 1.0 mm. Η εισαγωγή του υλικού στο σωλήνα πραγματοποιήθηκε υπό την προστατευτική ατμόσφαιρα του *glove-box*. Η προκαταρκτική ανάλυση και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε, χρησιμοποιώντας τη βάση δεδομένων JCPDS.

6.2.2.3 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις

Οι μετρήσεις *dc* της μαγνητικής επιδεκτικότητας και των βρόχων υστέρησης πραγματοποιήθηκαν στο μαγνητόμετρο *Maglab, Oxford Instruments*. Μικρή ποσότητα του φυλλόμορφου οξειδίου β - NaMnO_2 ,

* $[\text{O}_2] \cong [\text{H}_2\text{O}] < 1$ ppm, $-2 < P < 2$ mbar

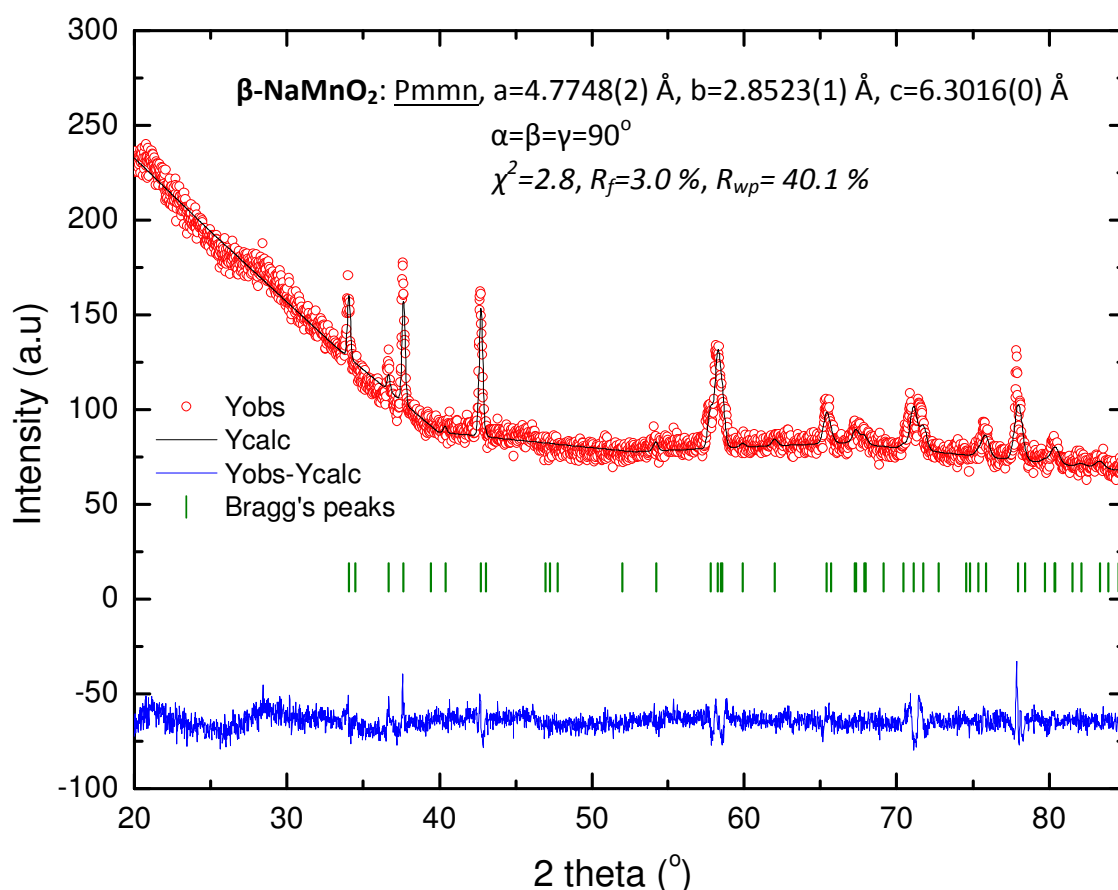
† Για τον ίδιο λόγο μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης του β - NaMnO_2 , η θερμοκρασία παραμένει σε $T=120$ °C –Σχήμα 6.9.

$m \approx 0.2$ g, τοποθετήθηκε στην ειδική κάψουλα ζελατίνης του οργάνου, στις ειδικές αναερόβιες συνθήκες του *glove-box*. Το πείραμα μέτρησης της μαγνητικής επιδεκτικότητας πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή $5 \leq T \leq 300$ K, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 5 K/min, υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου $H = 0.2$ T σε πρωτόκολλο *zfc*.

6.2.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

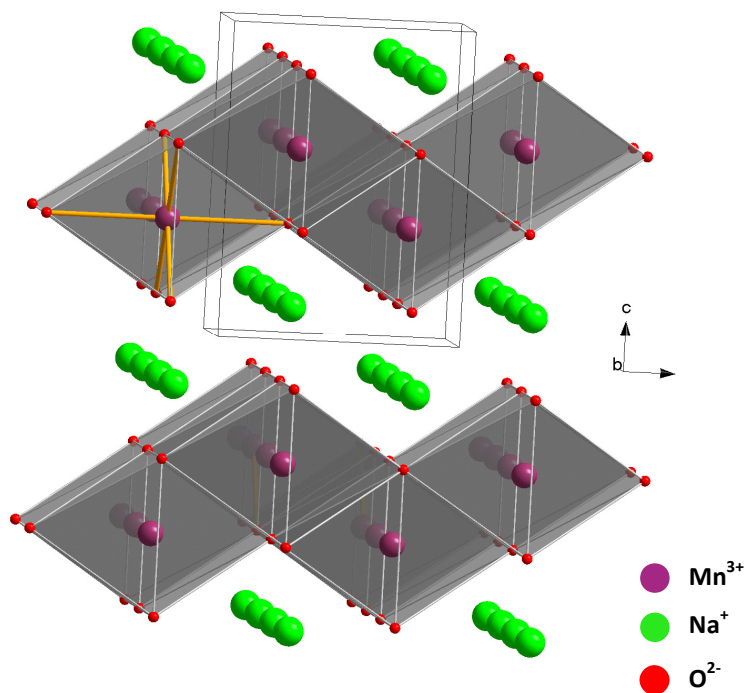
6.2.3.1 Κρυσταλλική δομή

Στο Σχήμα 6.10 παρουσιάζεται το περιθλασίγραμμα των ακτίνων-Χ του φυλλόμορφου οξειδίου $\beta\text{-NaMnO}_2$ και η ανάλυση με τη μέθοδο *LeBail*, με τις κάθετες πράσινες γραμμές να παριστάνουν τις ανακλάσεις Bragg. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζεται το παρατηρούμενο πειραματικό, το υπολογισμένο βάση μοντέλου ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Η μορφή του ακτινοδιαγράμματος στις χαμηλές τιμές γωνιών, $2\theta < 35^\circ$, αποδίδεται στο γυάλινο δειγματοφόρα που χρησιμοποιήθηκε. Σύμφωνα με την ανάλυση, το οξείδιο κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα *Pmmn* με εκλεπτυσμένες παραμέτρους πλέγματος: $a=4.7748(2)$ Å, $b=2.8523(1)$ Å και $c=6.3016(0)$ Å. Στο δε Σχήμα 6.11 παρουσιάζεται η κρυσταλλική δομή του. Τούτη διαφοροποιείται από την αντίστοιχη του μητρικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$ –Σχήμα 3.1–, ως προς τη χαρακτηριστική ‘zig-zag’ μορφή*, που σχηματίζουν τα παράλληλα διδιάστατα επίπεδα MnO_2 μεταξύ τους [10]. Αυτά εκτείνονται στο επίπεδο *ab*, ενώ μεταξύ τους παρεντίθενται τα κατιόντα Na^+ , όπως ακριβώς στο πλέγμα του μητρικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$ –Σχήμα 3.1(α).



Σχήμα 6.10. Η ανάλυση με τη μέθοδο *Le Bail* του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος $\beta\text{-NaMnO}_2$ από συμβατικό περιθλασίμετρο στο εργαστήριο. Με μαύρο χρώμα παρουσιάζεται το παρατηρούμενο/πειραματικό ακτινοδιάγραμμα, με κόκκινο το υπολογισμένο βάση μοντέλου, ενώ με μπλε χρώμα παριστάνεται η διάφορα μεταξύ τους. Οι κάθετες πράσινες γραμμές αντιστοιχούν στις αναμενόμενες βάση συμμετρίας ανακλάσεις Bragg του $\beta\text{-NaMnO}_2$.

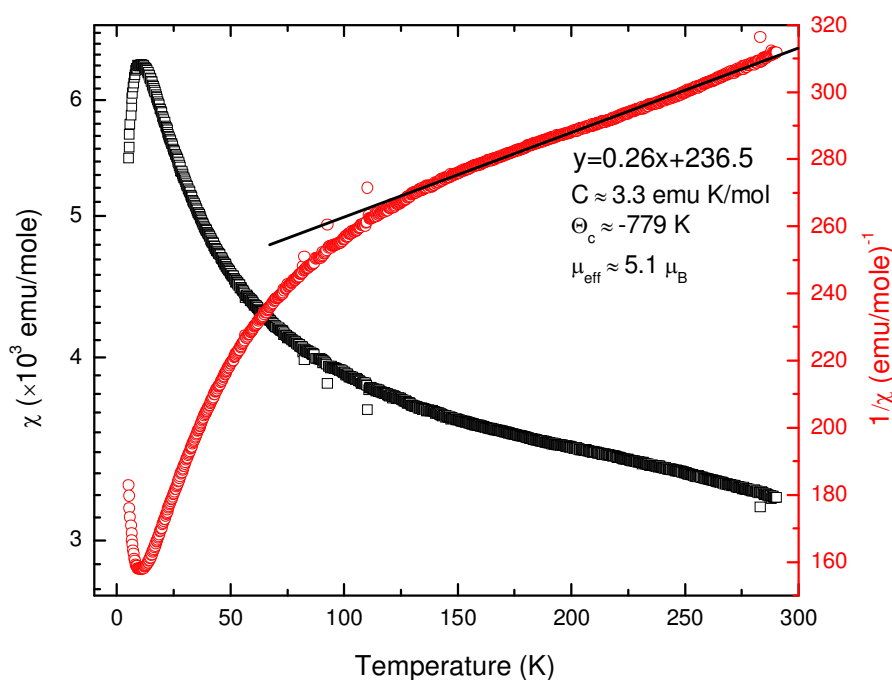
* ‘corrugated’



Σχήμα 6.11. Η κρυσταλλική δομή της πολυμορφικής δομής του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, $\beta\text{-NaMnO}_2$, το οποίο κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα $Pm\bar{1}n$. Διαφοροποιείται, με την αντίστοιχη δομή του μητρικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$, ως προς τη χαρακτηριστική 'zig-zag' μορφή που σχηματίζουν τα διδιάστατα επίπεδα MnO_2 –τα οποία εκτείνονται στο ab -μεταξύ τους.

6.2.3.2 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις

Το διάγραμμα της μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ , του $\beta\text{-NaMnO}_2$ σε πρωτόκολλο zfc παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.12, μαζί με τον αντίστροφο λόγο της, $\left(\frac{1}{\chi}\right)$. Στη θερμοκρασιακή περιοχή $T > 130$ K, όπου η καμπύλη είναι ευθύγραμμη, έχει γίνει προσημείωση σύμφωνα με το νόμο *Curie-Weiss*. Περιγράφεται από την εξίσωση (6.4), σύμφωνα με την οποία έχει προσδιοριστεί η σταθερά, $C = 3.3 \frac{\text{emu K}}{\text{mol}}$, η παραμαγνητική θερμοκρασία *Curie*, $\Theta_c = -779$ K και η μαγνητική ροπή του κατιόντος Mn^{3+} , $\mu_{\text{eff}} = 5.1 \mu_B$.



Σχήμα 6.12. Το διάγραμμα της μαγνητικής επιδεκτικότητας και του αντιστρόφου αυτής, του $\beta\text{-NaMnO}_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πρωτόκολλο zfc . Η θερμοκρασιακή περιοχή $T > 130$ K, όπου η καμπύλη του $\left(\frac{1}{\chi}\right)$ είναι ευθύγραμμη, περιγράφεται από το νόμο *Curie-Weiss*.

$$\gamma = 0.26x + 236.5 \quad (6.4)$$

Το αρνητικό πρόσημο και η πολύ χαμηλή τιμή της θερμοκρασίας Θ_c υποδηλώνουν τον έντονα αντισιδηρομαγνητικό χαρακτήρα [12] των αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται στο πλέγμα του οξειδίου $\beta\text{-NaMnO}_2$.

6.2.4 Περίληψη

Συνοψίζοντας, η Ενότητα 6.2 πραγματεύεται τις προσπάθειες σύνθεσης και της πειραματικής μελέτης του πολύμορφου ως προς το μητρικό ντελαφοσίτη $\alpha\text{-NaMnO}_2$, $\beta\text{-NaMnO}_2$. Σκοπός ήταν η διατήρηση του ίδιου χημικού τύπου στο νέο οξείδιο, που όμως θα κρυσταλλώνεται σε διαφορετικό σύστημα, προκειμένου να κατανοηθεί ο ρόλος του πολυμορφισμού και η επίδραση στη δομή και τις επαγόμενες μακροσκοπικές ιδιότητές του. Η σύγκριση των κρυσταλλικών και μαγνητικών δομών των υλικών τούτων, όπως και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων θα καταστούσαν πιο κατανοητούς τους μηχανισμούς συσχέτισής τους. Παρόλες τις συστηματικές προσπάθειες σύνθεσης του $\beta\text{-NaMnO}_2$ φαίνεται πως δεν κατέστη εφικτός ο πλήρης έλεγχος της στοιχειομετρίας του. Ωστόσο, στηριζόμενοι στην τεχνογνωσία και εμπειρία σύνθεσης –που έχουν πλέον αποκτηθεί και αποκομιστεί στο εργαστήριο– των βασικών ντελαφοσιτών $\alpha\text{-AMnO}_2$ ($A=\text{Na}, \text{Cu}$), προτείνονται περαιτέρω προσπάθειες για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης του πολύμορφου –ιδιαίτερα παρουσία οξειδωτικών συνθηκών, $\text{O}_{2(g)}$.

6.3. $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$

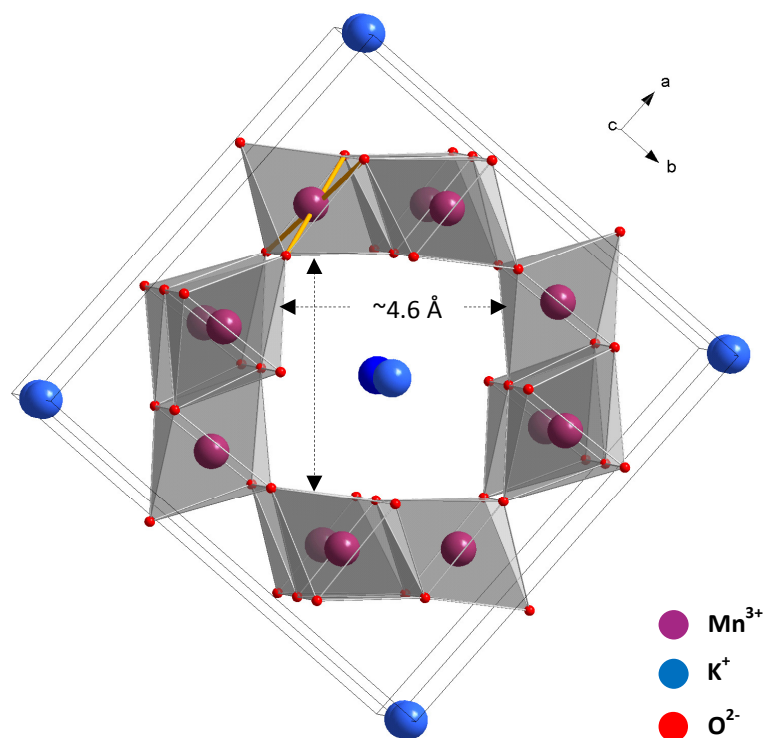
6.3.1 Εισαγωγή

Το μικροπορώδες οξειδίο με, κατά προσέγγιση, χημικό τύπο $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$ –ή $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ – είναι γνωστό στη βιβλιογραφία ως *'cryptomelane'* και η δομή του κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα $I4/m$ με παραμέτρους πλέγματος: $a_t=b_t=9.866(3)$ Å και $c_t=2.872(1)$ Å σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [13, 14]. Αποτελείται από 2×2 οκτάεδρα MnO_6 διατεταγμένα στον τριδιάστατο χώρο, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω των ακμών τους, σχηματίζοντας σήραγγες, τετραγωνικής διατομής 4.6 Å \times 4.6 Å [15, 16] – Σχήμα 6.13. Τα κατιόντα K^+ καταλαμβάνουν την κεντρική θέση στις σήραγγες αυτές, ενώ μερικές φορές μπορεί να συνυπάρχουν και με μόρια κρυσταλλικού νερού $\text{H}_2\text{O}_{(c)}$ προς σταθεροποίηση της δομής [17]. Ο κατά μέσον όρος βαθμός οξείδωσης του Mn στο χημικό τύπο $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$ είναι $\text{Mn}^{+3.88}$, υποδηλώνοντας τη συνύπαρξη μικτού σθένους Mn(IV)* και Mn(III) [18, 19, 20]. Συγκεκριμένα, ο εμπειρικός τύπος του είναι $\text{KMn}_6^{4+}\text{Mn}_2^{2+}\text{O}_{16}$.

Το οξειδίο $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$ ανήκει σε μια γενικότερη κατηγορία υλικών με παρόμοια, χαρακτηριστική σηραγγοειδή δομή, τετραγωνικής διατομής 2×2 –δηλαδή διαστάσεων 4.6 Å \times 4.6 Å–, που είναι γνωστή στη βιβλιογραφία ως *'hollandites'* [21]. Αρχικά, με τον όρο αυτό προσδιορίζονταν μόνο το οξειδίο του Mn, με το κατιόν Ba^{2+} να καταλαμβάνει τις κεντρικές θέσεις των σηράγγων της κρυσταλλικής του δομής –

* που είναι και σε πλειοψηφία

όπως άλλωστε εξακολουθεί να ισχύει και σήμερα. Αργότερα όμως, ο όρος αυτός γενικεύτηκε προκειμένου να συμπεριλάβει όλες τις παρόμοιες τοπολογίες πλέγματος. Έτσι λοιπόν, τα οξειδία του Mn που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία είναι ισοδομικά μεταξύ τους και διαφέρουν μόνον ως προς το κατιόν που καταλαμβάνει την κεντρική θέση στις σχηματιζόμενες σήραγγες. Εκτός της γενικής ονομασίας ‘*hollandites*’, έχουν επικρατήσει και άλλοι επιμέρους ‘όροι’, που το όνομά τους προέρχεται από το μεταλλικό κατιόν των σήραγγων τους, όπως είναι το ‘*corondite*’, το ‘*manjiroite*’ και το ‘*cryptomelane*’ που αναφέρονται στους αντίστοιχους ‘*hollandites*’ με κατιόν το Pb^{2+} , το Na^+ και το K^+ [22].



Σχήμα 6.13. Το μικροπορώδες οξείδιο με χημικό τύπο $K_{0.125}MnO_2$ κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα $I4/m$ με παραμέτρους πλέγματος: $a_1=b_1=9.866(3)$ Å και $c_1=2.872(1)$ Å. Απαρτίζεται από 2×2 οκτάεδρα MnO_6 τα οποία συνδέονται μέσω των ακμών τους, σχηματίζοντας σήραγγες, τετραγωνικής διατομής $4.6 \text{ \AA} \times 4.6 \text{ \AA}$.

Εκτός των ‘*hollandites*’ υπάρχουν και άλλες κατηγορίες μικροπορωδών οξειδίων του Mn με σήραγγοειδή δομή, αλλά μεγαλύτερης από 2×2 διατομής. Συγκεκριμένα, όταν αυτή είναι:

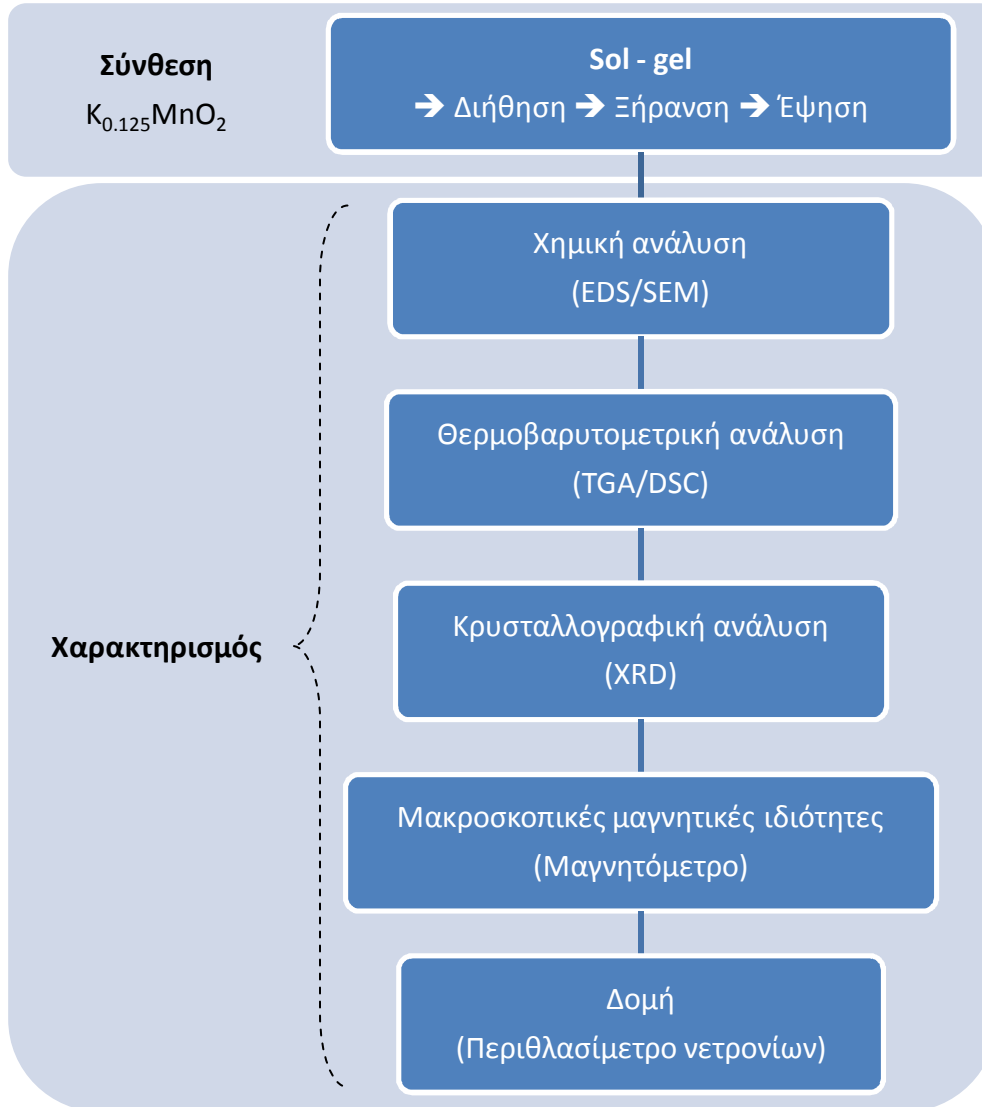
- ♦ 3×3 , δηλαδή διαστάσεων $6.9 \text{ \AA} \times 6.9 \text{ \AA}$, ονομάζονται ‘*todorokites*’ [23, 24, 25]
- ♦ 2×3 , δηλαδή διαστάσεων $4.6 \text{ \AA} \times 6.9 \text{ \AA}$, ονομάζονται ‘*romanechites*’* [26, 27].

Επίσης, στη βιβλιογραφία έχει επικρατήσει η όρος ‘*Octahedral Molecular Sieve*’ (OMS) προκειμένου να περιγράψει όλα τα οξειδία Mn σήραγγοειδούς δομής, όταν αυτή απαρτίζεται από σχηματιζόμενα οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$ με κοινές ακμές [28]. Μάλιστα, το ‘*todorokite*’ και το ‘*cryptomelane*’ ανήκουν σε αυτήν την ομάδα και είναι γνωστά ως ‘*OMS-1*’ και ‘*OMS-2*’ –αντίστοιχα. Εξαιτίας των γεωμετρικών χαρακτηριστικών και της ιδιόμορφης μικροδομής τους, οι κατηγορίες των υλικών αυτών βρίσκουν πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών στην καθημερινότητα, σχετικά με ετερογενή κατάλυση, μπαταρίες, επιλεκτική προσρόφηση μεταλλοκατιόντων και ιοντοανταλλαγή [21, 28, 29].

* Οι όροι ‘*todorokite*’ και ‘*romanechite*’ αναφέρονταν αρχικά, αποκλειστικά, στα ορυκτά με χημικό τύπο $(Na, Ca, K)_2(Mn^{IV}, Mn^{III})_6O_{12} \cdot 3.0-4.5(H_2O)$ και $(Ba, H_2O)_2(Mn^{IV}, Mn^{III})_5O_{10}$ –αντίστοιχα–, τα οποία είχαν σήραγγοειδή δομή, ίδιας διατομής με τις κατηγορίες εκείνων των οξειδίων, που αργότερα αντιπροσώπευσαν.

6.3.2 Πειραματικό μέρος

Το Σχήμα 6.14 παρουσιάζει το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας –δηλαδή της σύνθεσης και του χαρακτηρισμού– που ακολουθήθηκε για τη μελέτη του μικροπορώδους οξειδίου $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$ στο εργαστήριο.



Σχήμα 6.14. Το διάγραμμα ροής παρουσιάζει συνοπτικά την πειραματική διαδικασία, που ακολουθήθηκε για τη μελέτη του οξειδίου $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$ στο εργαστήριο.

6.3.2.1 Σύνθεση

Στη βιβλιογραφία έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες συνθέσεις του $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$ από φυλλόμορφες δομές οξειδίων του Mn, με θερμικές [30, 31, 32, 33] και υδροθερμικές μεθόδους [17]. Άλλες συνθέσεις του στηρίζονται στην οξείδωση του Mn^{2+} σε όξινα υδατικά διαλύματα KMnO_4 [20, 33], $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [34, 35, 36] και O_2 [37]. Οι προαναφερθείσες εργασίες εστιάζουν –κατά κύριο λόγο– στη μεθοδολογία σύνθεσης, τη μικροδομή και τη θερμική ανάλυση του σχηματιζόμενου $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$, όχι όμως στις μαγνητικές ιδιότητες και την κρυσταλλική του δομή. Αυτός είναι άλλωστε και ο στόχος της παρούσας εργασίας.

Τόσο οι διαστάσεις της συραγγοειδούς δομής, όσο και το μεικτό σθένος του Mn^{+x} των ‘hollandites’ μπορούν να ελεγχθούν σε μεγάλο βαθμός ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής τους [21, 28, 38, 39, 40]. Κατά τον ίδιο τρόπο, και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των οξειδίων OMS-2 εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό

από τον τρόπο και την τεχνική σύνθεσης. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί πως όταν αυτά συντίθενται με την τεχνική *Sol-gel* έχουν μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα και θερμική σταθερότητα, σε σχέση με την υδροθερμική και τη ‘*reflux*’ μέθοδο. Οι καθοριστικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες των οξειδίων OMS-2 με τη *Sol-gel* τεχνική είναι:

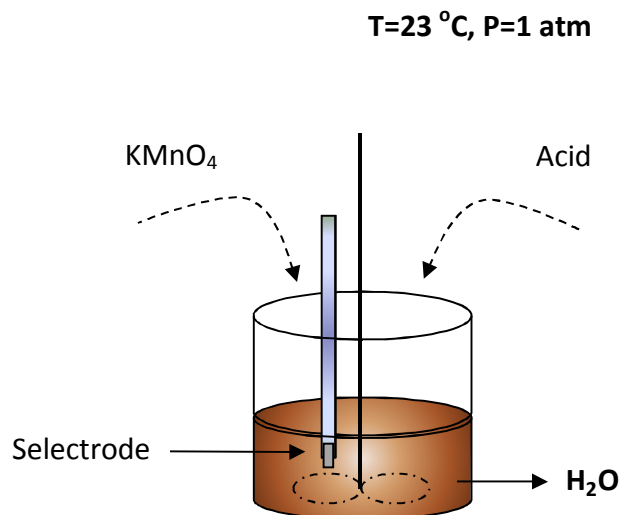
- η συγκέντρωση και η φύση του υπερμαγγανικού ανιόντος $[MnO_4^-]^*$
- η συγκέντρωση του οργανικού οξέος που παίζει το ρόλο του αναγωγικού μέσου
- η θερμοκρασία αποσύνθεσης της σχηματιζόμενης γέλης [23].

Η σύνθεση του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της *Sol-gel*, εκμεταλλευόμενοι το βασικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης τεχνικής, όπου τα αντιδρώντα –καθόσον διαλύματα– αναμιγνύονται σε μοριακό επίπεδο. Κατά αυτόν τον τρόπο, εξασφαλίζονται η ομογενοποίησή τους και συνεπώς των αντιστοιχών προϊόντων τους. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές ομάδες αντιδρώντων, όπως παρελήφθησαν[†] δίχως κάποια περαιτέρω κατεργασία:

(1) $KMnO_4$ (Aldrich, 99.0%+) και φουμαρικό οξύ ($C_4H_4O_4$) (Aldrich, 99.5%) [41]

(2) $KMnO_4$ και μαλεϊκό οξύ ($C_4H_4O_4$) (Aldrich, 99%) [42]

Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε σταθερή θερμοκρασία $T=23\text{ }^\circ\text{C}$, παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, πίεσης $P=1\text{ atm}$. Χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας–σύνθεσης όγκου 0.5 L, όπου αρχικά υπήρχε υδατικό διάλυμα 0.2 L απιονισμένου $H_2O_{(l)}$ (*Milli-Q, Millipore Inc.*) ειδικής αντίστασης (*‘Resistivity’*) $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^\ddagger$, υπό συνεχή μηχανική ανάδευση –σύμφωνα με το Σχήμα 6.15.



Σχήμα 6.15. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ με την τεχνική της *Sol-gel*. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε υπό διαρκή μηχανική ανάδευση, σε σταθερή θερμοκρασία $T=23\text{ }^\circ\text{C}$, παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, πίεσης $P=1\text{ atm}$. Παράλληλα, καταγραφόταν η μεταβολή του pH συναρτήσει του χρόνου t προκειμένου να μελετηθεί η εξέλιξη της σύνθεσης.

Τα αντιδρώντα διαλυτοποιήθηκαν είτε ταυτόχρονα, είτε διαδοχικά. Στην τελευταία περίπτωση, αναμίχτηκαν πρώτα το $KMnO_4$ και ακολούθως το οξύ, όπως και αντιστρόφως. Παράλληλα, καταγραφόταν η μεταβολή του pH συναρτήσει του χρόνου, t , με το αντίστοιχο επιλεκτικό ηλεκτρόδιο[§] (Knick, Microprocessor pH-meter 761) –κατάλληλα εμβαπτισμένο στο υδατικό διάλυμα–, προκειμένου να

* δηλαδή το αλάτι στο οποίο υπάρχει δεσμευμένο

[†] ‘as received’

[‡] και αγωγιμότητας (*‘Conductivity’*) $5.5\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

[§] ‘selected electrode’, ‘selectrode’

μελετηθεί η εξέλιξη της χημικής αντίδρασης. Στο εργαστήριο κατεβλήθησαν διάφορες προσπάθειες για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης μονοφασικού $K_{0.125}MnO_2$. Οι συνθήκες σύνθεσης αυτές αφορούσαν το είδος και τη συγκέντρωση των αντιδρώντων, τη συνολική ποσότητα του υδατικού διαλύματος σύνθεσης, την τελική μάζα του σχηματιζόμενου $K_{0.125}MnO_2$, τη σειρά διαδοχής ανάμιξης των προϊόντων, το αέριο μέσον, το χρόνο έψησης και την κατεργασία μετά το στάδιο διήθησης. Ο Πίνακας 6.3 περιλαμβάνει τις περισσότερες μεταβλητές και τους διάφορους συνδυασμούς των συνθηκών σύνθεσης του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$, που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο. Ας υπογραμμιστεί στο σημείο αυτό, πως οι μεταβλητές έχουν συνδυαστεί μεταξύ τους, όχι μόνο ανά μια γραμμή του Πίνακα, αλλά και από διαφορετικές στήλες.

Το *φουμαρικό* και το *μαλεϊκό* οξύ είναι δύο στερεοϊσομερή, μη κορεσμένα, δικαρβοξυλικά οξέα. Συγκεκριμένα, είναι τα ισομερή (*E*)- και (*Z*)-, αντιστοίχως, του βουτενεδιοϊκού (*Butenedioic*) οξέος, με χημικό τύπο $HO_2CCH=CHCO_2H$. Παρόλο που είναι ισομερή, εξαιτίας των έντονα διαφορετικών ιδιοτήτων τους είναι γνωστά στη βιβλιογραφία με τα προαναφερθέντα εμπορικά ονόματα –*φουμαρικό* και *μαλεϊκό* οξύ. Ο αναγνώστης παραπέμπεται στο ‘*Παράρτημα Ε*’, όπου ο σχετικός Πίνακας Π.Ε.1 συνοψίζει συγκριτικά τα διάφορα στοιχεία των οξέων αυτών.

Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στη συγκέντρωση των αντιδρώντων, καθόσον όπως η βιβλιογραφία έχει αποδείξει [41, 42, 43, 44], αυτή κατά κύριο λόγο καθορίζει την καθαρότητα και μονοφασικότητα του τελικού προϊόντος. Μετά την αρχική ανάμιξη των αντιδρώντων, το καφέ χρώματος διάλυμα, σταδιακά εξελίχθηκε μέσα σε χρονικό διάστημα 30 min σε πηκτή *γέλη*. Ακολούθως, το προϊόν αυτό διηθήθηκε υπό κενό* και ξεπλύθηκε† με επίσης απιονισμένο H_2O , συνολικού όγκου ~100 ml. Η ξήρασή του πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία $T \sim 110$ °C για χρονικό διάστημα τουλάχιστον 12 h, προτού αρχίσει ο χαρακτηρισμός του, αρχικά με τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση για τον προσδιορισμό της μέγιστης θερμοκρασίας της θερμικής του κατεργασίας.

6.3.2.2 Χημική ανάλυση

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο σύστημα EDS/SEM του Μικροσκοπίου Σάρωσης JEOL CF35. Μικρή ποσότητα δείγματος τοποθετήθηκε κατάλληλα σε ταινία C, επάνω σε ειδικούς μεταλλικούς δειγματοφορείς, προτού επικαλυφθεί με λεπτό κάλυμμα Au στην αντίστοιχη συσκευή‡, προκειμένου να καταστεί αγωγίμη η επιφάνεια του δείγματος. Ακολούθως, τοποθετήθηκε υπό συνθήκες κενού στον ειδικό χώρο του μικροσκοπίου για τη στοιχειακή χημική ανάλυση, αφού είχε ήδη προηγηθεί η βαθμονόμησή του με δείγματα γνωστής συγκέντρωσης Mn και K.

Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης επιβεβαιώθηκαν και από μετρήσεις στο φασματομέτρο Prompt-Gamma Activation Analysis (PGAA) στο ερευνητικό κέντρο NIST – Center for Neutron Research / ‘Neutron guide NG-7’ στις ΗΠΑ. Η συγκεκριμένη τεχνική στηρίζεται στο πυρηνικό φαινόμενο, κατά το οποίο ψυχρά ή θερμικά νετρόνια απορροφώνται από κάθε στοιχείο του υπό μελέτη υλικού. Τα νετρόνια ακολούθως παράγουν ένα φάσμα ακτίνων-γ, που είναι μοναδικό για κάθε αντίστοιχο στοιχείο. Το δείγμα τοποθετείται κατάλληλα σε δέσμη νετρονίων, ενώ ανιχνευτής Ge καταγράφει το φάσμα ακτίνων-γ.

* ‘water pump’

† ‘rinsed’

‡ ‘sputtering’

Πίνακας 6.3. Οι μεταβλητές και διάφοροι συνδυασμοί αυτών, που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ στο εργαστήριο.

Συγκέντρωση αντιδρώντων	Ποσότητα υδατικού διαλύματος (L)	Σειρά διαδοχής ανάμιξης	Αέριο μέσον έψησης	Χρόνος Έψησης (h)	Τελική ποσότητα προϊόντος (g)	Κατεργασία μετά τη διήθηση
0.01 M $KMnO_4$	0.1	(1): $KMnO_4$ + (2): Maleic acid	Στατικός ατμοσφαιρικός αέρας	2	1	1 M HCL
0.033 M Maleic acid	0.2	(1): Maleic acid + (2): $KMnO_4$	Ατμοσφαιρικός αέρας υπό πίεση (~ 2 bar)	4	4	-
0.033 M Fumaric acid	0.4	(1): $KMnO_4$ + (2): Fumaric acid	-	+ 4*	-	-
-	-	(1): Fumaric acid + (2): $KMnO_4$	-	-	-	-

* Περαιτέρω θερμική κατεργασία για χρονικό διάστημα διάρκειας: 4 h

6.3.2.3 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή από $23 \leq T \leq 1000$ °C με ρυθμό έψησης 10 °C/min, υπό την αδρανή ατμόσφαιρα $\text{Ar}_{(g)}$ συνεχούς ροής 100 ml/min. Μικρή ποσότητα του μικροπορώδους οξειδίου $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$, $m \approx 0.023$ g, είχε τοποθετηθεί κατάλληλα στο ειδικό χωνευτήριο Al_2O_3 του οργάνου.

6.3.2.4 Κρυσταλλική δομή

Τα πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκαν σε συμβατικό περιθλασίμετρο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στην περιοχή των γωνιών $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ με βήμα: 0.02° , υπό διαφορά δυναμικού 40 kV και έντασης ρεύματος 178 mA. Η επεξεργασία και ανάλυση των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το πακέτο λογισμικού *FullProf* [45]. Το οξείδιο $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$ δεν είναι ευαίσθητο στον ατμοσφαιρικό αέρα, οπότε για την πραγματοποίηση του πειράματος δεν χρησιμοποιήθηκε ο ειδικός δειγματοφορέας*. Η προκαταρκτική ανάλυση και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε, χρησιμοποιώντας τη βάση δεδομένων *JCPDS*. Επιπρόσθετα, για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής του $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$ πραγματοποιήθηκε και πείραμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων στο περιθλασίμετρο BT1/NIST, χρησιμοποιώντας μονοχρωμάτορα Cu(311).

6.3.2.5 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις

Οι μετρήσεις *dc* της μαγνητικής επιδεκτικότητας και των βρόχων υστέρησης πραγματοποιήθηκαν στο μαγνητόμετρο *Maglab, Oxford Instruments*. Μικρή ποσότητα του μικροπορώδους οξειδίου $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$, $m \approx 0.2$ g, τοποθετήθηκε στην ειδική κάψουλα ζελατίνης του οργάνου –δίχως να απαιτηθούν ιδιαίτερες συνθήκες για την προετοιμασία του. Το πείραμα μέτρησης της μαγνητικής επιδεκτικότητας πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή $5 \leq T \leq 300$ K, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 5 K/min, υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου $H=0.2$ T σε πρωτόκολλο *zfc* και *fc*. Ακολούθως, οι μετρήσεις των βρόχων υστέρησης πραγματοποιήθηκαν στις θερμοκρασίες $T_1=5$ K και $T_2=100$ K.

* Όπως είχε συμβεί με τους προηγούμενους ντελαφουσίτες $\alpha\text{-NaMnO}_2$, CuMnO_2 , NaVO_2 και $\beta\text{-NaMnO}_2$.

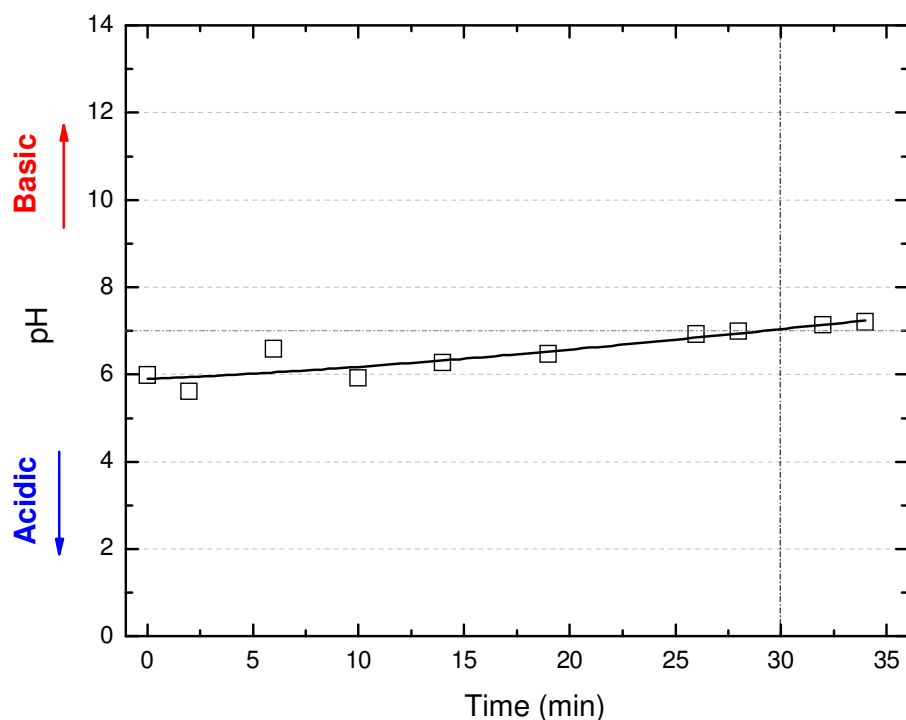
6.3.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

6.3.3.1 Σύνθεση

Από τις δεκάδες προσπάθειες που κατεβλήθησαν στο εργαστήριο για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης μονοφασικού $K_{0.125}MnO_2$ σε επαναλήψιμη βάση, η καλύτερη ήταν εκείνη που πραγματοποιήθηκε σε υδατικό διάλυμα 0.1 L $H_2O_{(l)}$, όπου:

- (1) πρώτα αναδεύτηκε *Maleic acid* σε ποσότητα 0.387 g, δηλαδή σε συγκέντρωση 0.033 M και
- (2) ακολούθως $KMnO_4$ σε ποσότητα 1.5804 g, δηλαδή σε συγκέντρωση 0.01 M.

Η ανάμιξη των αντιδρώντων αυτών διήρκησε 30 min*, κατά τη διάρκεια της οποίας, σταδιακά σχηματίζονταν πηκτή γέλη, καφέ χρώματος. Ταυτόχρονα, καταγραφόταν η μεταβολή της τιμής του pH συναρτήσει του χρόνου t , η οποία και παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.16. Σύμφωνα, με αυτό το διάλυμα σύνθεσης –όπου πραγματοποιήθηκε η οξειδοαναγωγική αντίδραση μεταξύ του οξειδωτικού $KMnO_4$ και του αναγωγικού *Maleic acid*–, διατηρούνταν ουδέτερο, δεδομένου πως οι τιμές του pH κυμαίνονται με μικρή αυξητική τάση στην περιοχή $6.0 \leq pH \leq 7.5$.



Σχήμα 6.16. Το διάγραμμα μεταβολής της τιμής του pH συναρτήσει του χρόνου, t , κατά τη διάρκεια παρασκευής του οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ με τη ‘Sol-gel’ μέθοδο.

6.3.3.2 Χημική ανάλυση

Ο Πίνακας 6.4 συνοψίζει τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του προαναφερθέντος δείγματος $K_{0.125}MnO_2$, που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, με τη μέθοδο EDS/SEM. Γενικά, παρατηρείται πως δεν κατέστη εφικτός ο απόλυτος έλεγχος της στοιχειομετρίας του τελικού μικροπορώδους οξειδίου. Ανάλογα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν και από τη χημική ανάλυση με το φασματοόμετρο PGAA, σύμφωνα με τον Πίνακα 6.5. Σε αυτόν περιλαμβάνεται και η χημική σύσταση H, η οποία αποδίδεται στον εγκλωβισμό

* όπως η κάθετη διακεκομμένη γραμμή υποδηλώνει στο Σχήμα 6.16.

μορίων κρυσταλλικού νερού, $H_2O_{(c)}$, στους πόρους της δομής του $K_{0.125}MnO_2$ κατά την έκθεση του δείγματος στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Πίνακας 6.4. Η χημική ανάλυση του δείγματος $K_{0.125}MnO_2$, που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο EDS/SEM.

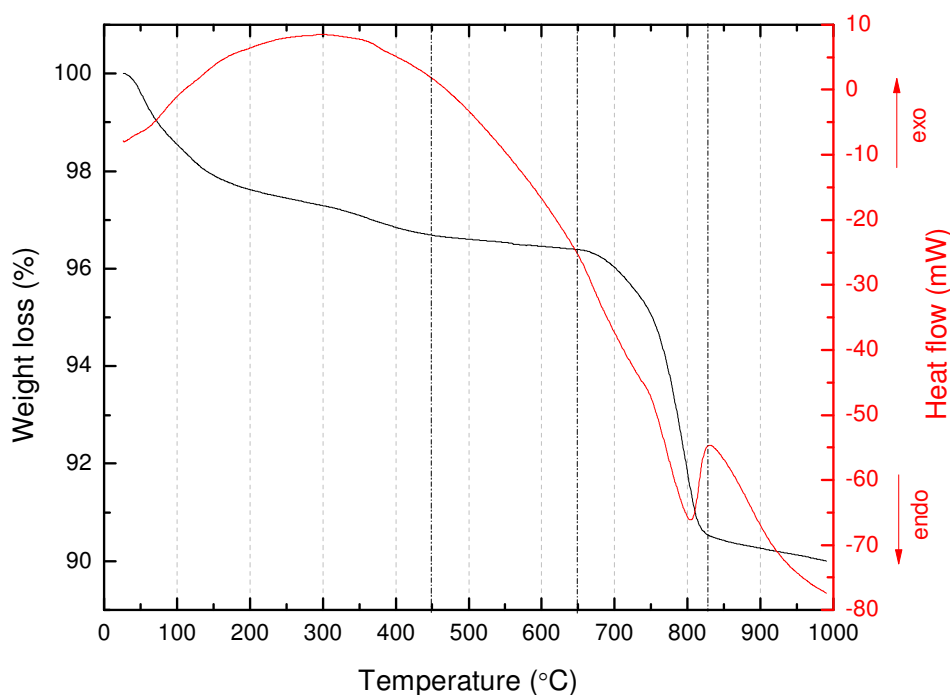
#	Ατομικό %			Χημικός τύπος
	K	Mn	O	
1	5.99	30.05	63.96	$K_{0.19}Mn_{0.94}O_2$
2	6.11	26.38	67.51	$K_{0.18}Mn_{0.78}O_2$

Πίνακας 6.5. Η χημική ανάλυση του δείγματος $K_{0.125}MnO_2$, που πραγματοποιήθηκε στο φασματόμετρο PGAA.

Μοριακός λόγος K/Mn	Μοριακός λόγος H/Mn	Χημικός τύπος
0.2276 ± 0.0042	0.08899 ± 0.00133	$K_{0.2276}MnO_2$

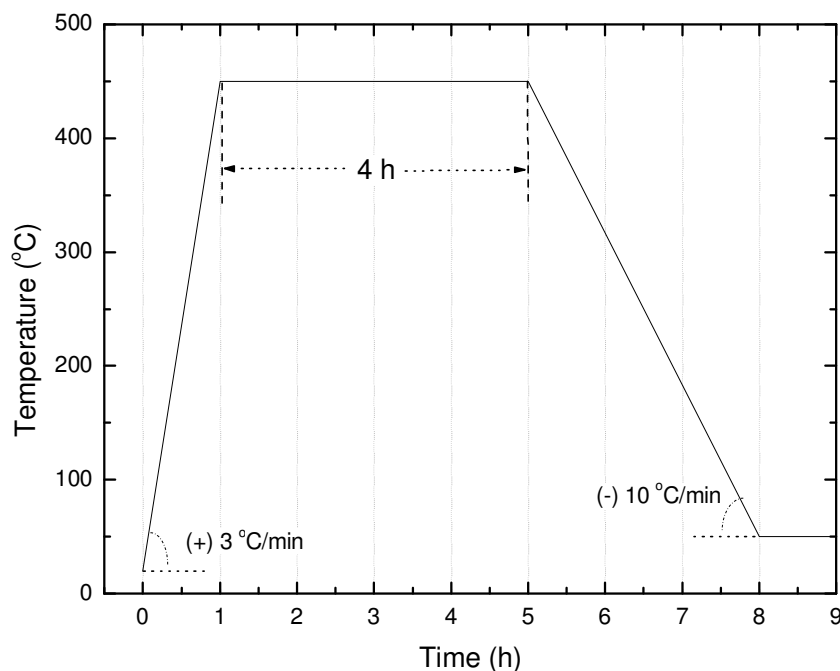
6.3.3.3 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

Το Σχήμα 6.17 παρουσιάζει το διάγραμμα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης και της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας T του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$. Η απώλεια της μάζας στη θερμοκρασιακή περιοχή $T \leq 200$ °C αποδίδεται στην εξάτμιση του νερού $H_2O_{(l)}$ και $H_2O_{(c)}$ στο δείγμα, ενώ η αποσύνθεση του οργανικού πλέγματος της γέλης προς σχηματισμό του επιθυμητού οξειδίου πραγματοποιείται στην περιοχή $200 \leq T \leq 450$ °C. Η απώλεια της μάζας στη θερμοκρασιακή περιοχή



Σχήμα 6.17. Διαγράμματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης και της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας T του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$.

650≤T≤830 °C αποδίδεται στην οξείδωση του $K_{0.125}MnO_2$ προς σχηματισμό του οξειδίου Mn_3O_4 , *bixbyite* [42]. Η τήξη του τελευταίου λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες $T>830$ °C*, όπως η απότομη πτώση της καμπύλης ροής θερμότητας καταδεικνύει. Με βάση τα προηγούμενα αποτελέσματα, διαμορφώθηκε και το αντίστοιχο θερμοκρασιακό διάγραμμα της κατεργασίας του, προς αποσύνθεση του οργανικού πλέγματος και σχηματισμό του επιθυμητού μικροπορώδους οξειδίου. Τούτο παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.18, σύμφωνα με το οποίο η θερμοκρασία έψησης είναι $T=450$ °C για χρονικό διάστημα 4 h.



Σχήμα 6.18. Το θερμοκρασιακό διάγραμμα για τη σύνθεση του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$. Η έψησή του πραγματοποιήθηκε σε ατμοσφαιρικό αέρα μέχρι τους 450 °C για χρονικό διάστημα 4 h. Εκεί, αποσυντίθεται το οργανικό δίκτυο της γέλης προς σχηματισμό του επιθυμητού οξειδίου, με συνακόλουθη ψύξη στη θερμοκρασία δωματίου –καθόσον το $K_{0.125}MnO_2$ δεν είναι ευαίσθητο σε συνθήκες περιβάλλοντος.

6.3.3.4 Κρυσταλλική δομή

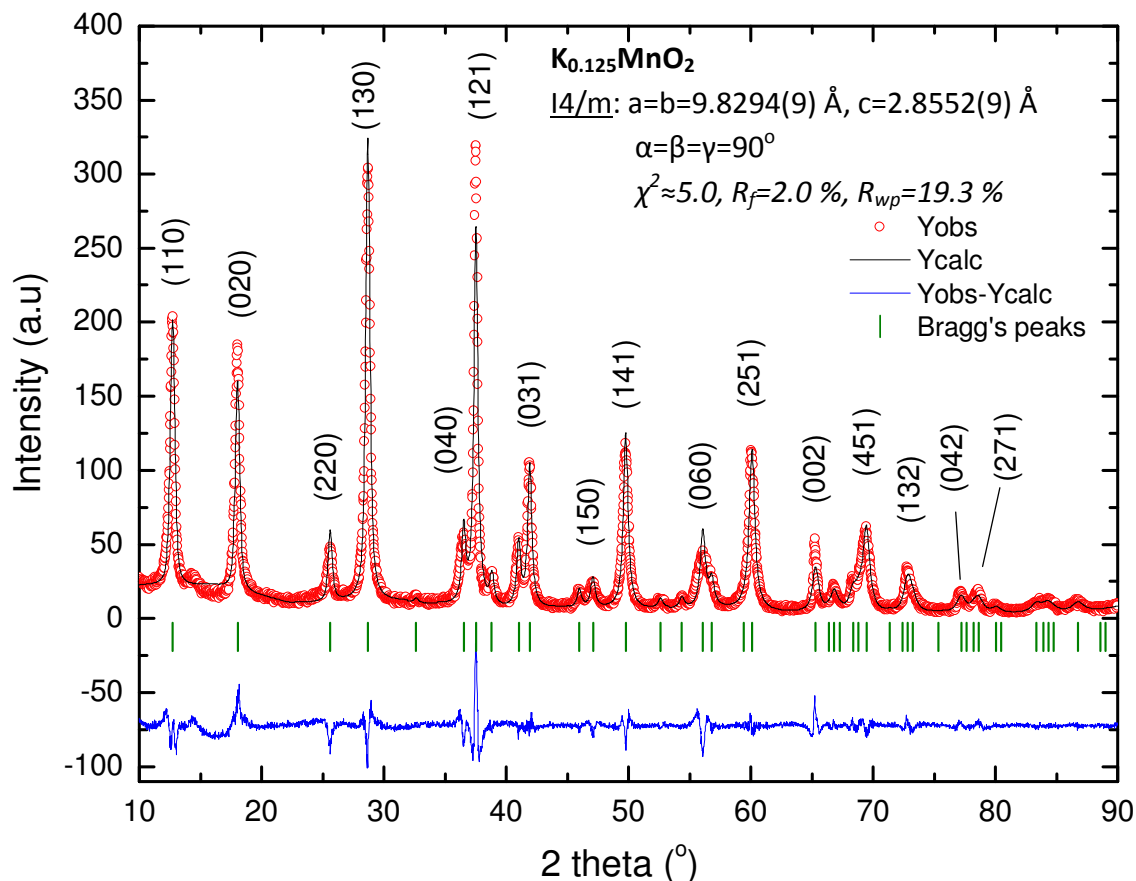
Στο Σχήμα 6.19 παρουσιάζεται το περιθλασίγραμμα των ακτίνων-X του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ και η ανάλυση με τη μέθοδο *LeBail* αυτού. Οι κάθετες πράσινες γραμμές παριστάνουν τις κορυφές Bragg, οι οποίες είναι και δεικτοδοτημένες. Σύμφωνα με την ανάλυση, το οξείδιο κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα $I4/m$ με εκλεπτυσμένες παραμέτρους πλέγματος $a=b=9.8294(9)$ Å και $c=2.8552(9)$ Å, έχει ικανοποιητική κρυσταλλικότητα και φαίνεται πως είναι μονοφασικό, όπως και οι σχετικοί παράγοντες αξιοπιστίας πιστοποιούν.

6.3.3.5 Μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις

Το διάγραμμα της μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ , του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ σε πρωτόκολλο *zfc* και *fc* παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.20(α). Σύμφωνα με αυτό, παρατηρούνται οι δύο θερμοκρασίες μετάβασης $T_1=53$ K και $T_2=172$ K. Τα πειραματικά αποτελέσματα τούτα συνάδουν με τα αντίστοιχα της βιβλιογραφίας, σύμφωνα με τους H. Sato *et al.* [43]. Στο Σχήμα 6.20(β) παρουσιάζεται μεγεθυμένη η θερμοκρασιακή περιοχή $150<T<200$ K προς ανάδειξη της μικρής ανωμαλίας που

* Στο Σχήμα 6.17 οι κάθετες διακεκομμένες μαύρες γραμμές υποδεικνύουν τις προαναφερθείσες θερμοκρασίες $T_1=450$ °C, $T_2=650$ °C και $T_3=830$ °C.

παρατηρείται για T_2 . Η ανωμαλία τούτη δεν εμφανίζεται μόνο στην T_2 , αλλά μπορεί να κυμαίνεται στην περιοχή $180 \leq T \leq 250$ K γενικότερα, ανάλογα με το εκάστοτε δείγμα* και τις συνθήκες σύνθεσής του [43, 44]. Δεδομένων και των αποτελεσμάτων χημικής σύστασης του H στο δείγμα –Πίνακας 6.5–, η ανωμαλία τούτη αποδίδεται στον εγκλωβισμό μορίων $\text{H}_2\text{O}_{(c)}$, το μέγεθος των οποίων είναι της τάξης ~ 3 Å, στο εσωτερικό της συραγγοειδούς δομής του μικροπορώδους $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$ –Σχήμα 6.13.



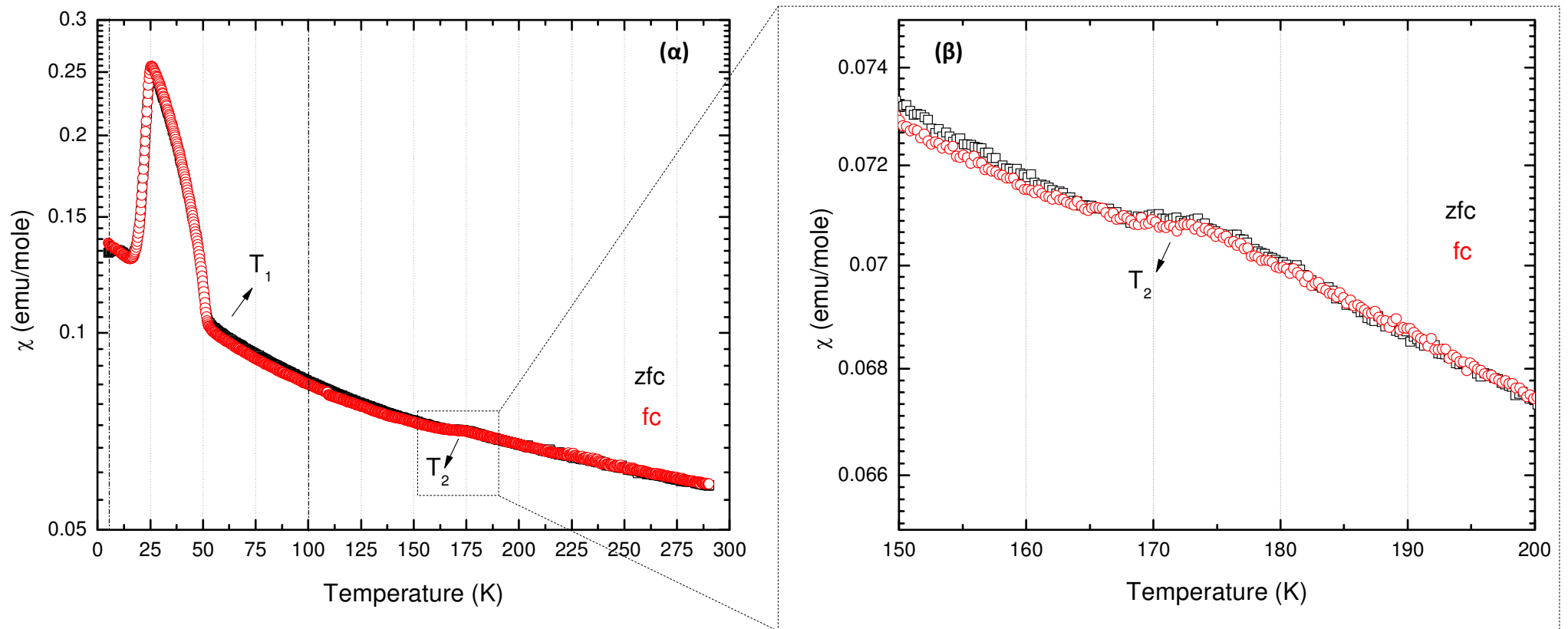
Σχήμα 6.19. Η ανάλυση με τη μέθοδο LeBail του περιθλασιγράμματος των ακτίνων-X του μικροπορώδους οξειδίου $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$. Έχει ικανοποιητική κρυσταλλικότητα και φαίνεται πως είναι μονοφασικό, όπως και οι σχετικοί παράγοντες αξιοπιστίας πιστοποιούν ($\chi^2 \approx 5.0$).

Το διάγραμμα του αντίστροφου λόγου της μαγνητικής επιδεκτικότητας, $\frac{1}{\chi'}$, συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή $75 \leq T \leq 300$ K σε πρωτόκολλο *zfc* παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.21. Ο νόμος *Curie-Weiss* περιγράφει το ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης τούτης στη θερμοκρασιακή περιοχή $T > 173$ K –διακρίνεται με την κόκκινη γραμμή. Συγκεκριμένα, περιγράφεται από την εξίσωση (6.5):

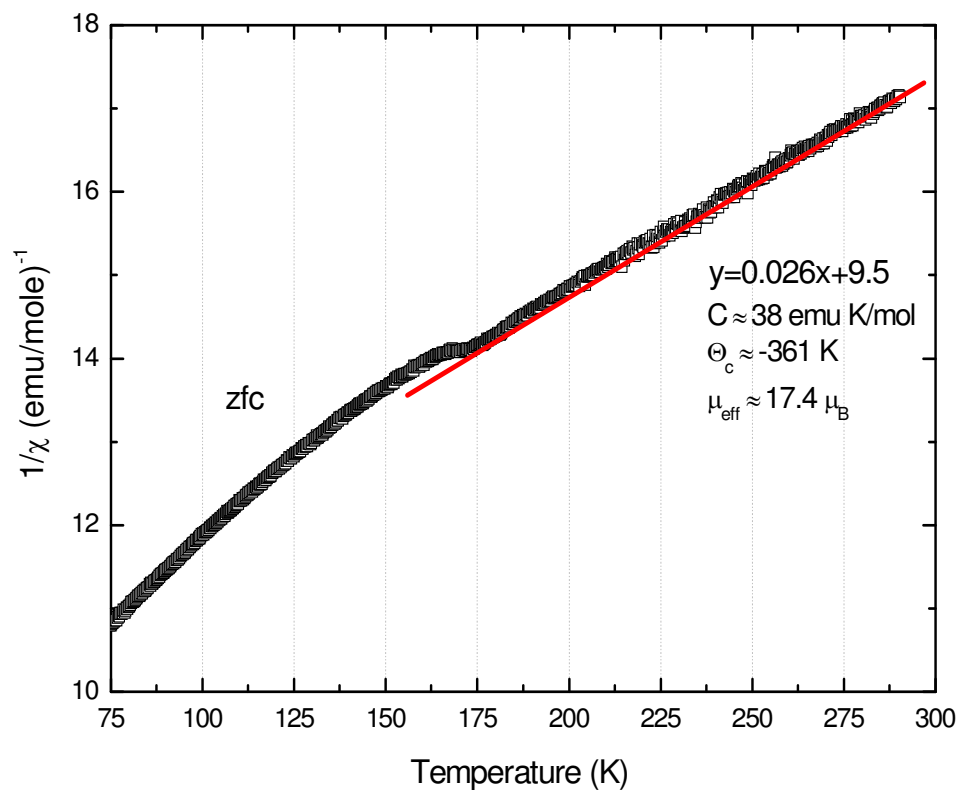
$$\gamma = 0.026x + 9.5 \quad (6.5)$$

Μέσω της προσαρμογής προσδιορίζεται η σταθερά, $C = 38 \frac{\text{emu K}}{\text{mol}}$, η παραμαγνητική θερμοκρασία *Curie*, $\Theta_c = -361$ K και η μαγνητική ροπή του κατιόντος Mn^{3+} , $\mu_{\text{eff}} = 17.4 \mu_B$. Το αρνητικό πρόσημο και η χαμηλή τιμή της θερμοκρασίας Θ_c υποδηλώνουν τον έντονα αντισιδηρομαγνητικό χαρακτήρα [12] των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων στο πλέγμα του μικροπορώδους οξειδίου $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$. Ο αναγνώστης παραπέμπεται στο 'Παράρτημα Ε' –Σχήμα Π.Ε.1– για την παρουσίαση του διαγράμματος του αντίστροφου

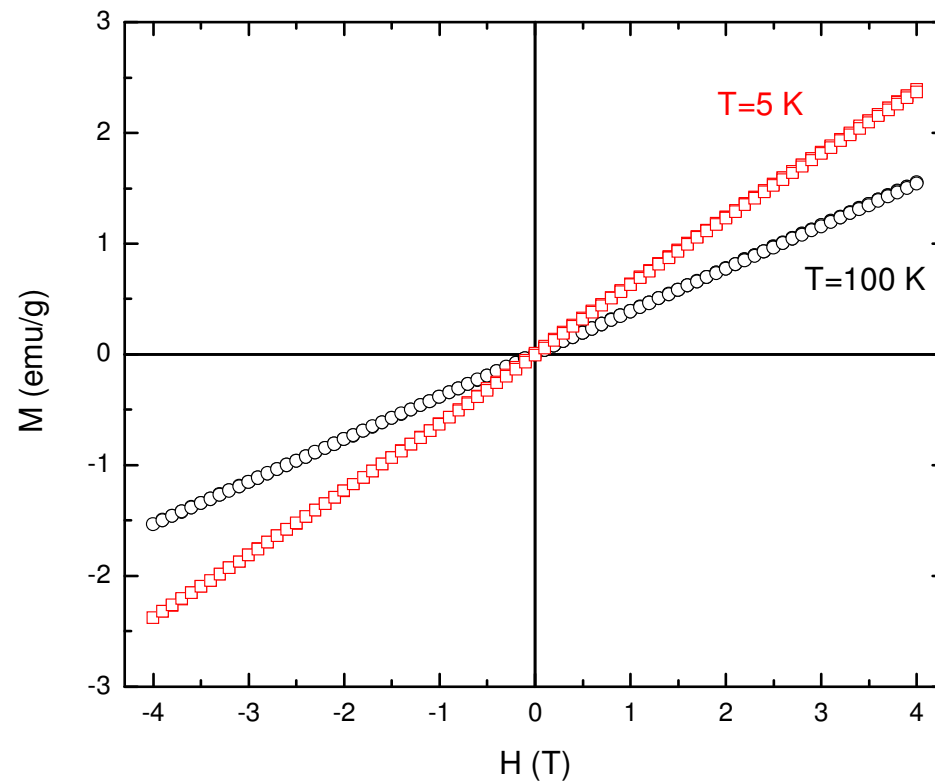
* 'batch'



Σχήμα 6.20. (α) Το διάγραμμα της μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ , του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ σε πρωτόκολλο zfc και fc. Στο (β) παρουσιάζεται μεγέθυνση στη θερμοκρασιακή περιοχή $150 < T < 200$ K, προς ανάδειξη της μικρής ανωμαλίας που παρατηρείται για $T_2 = 172$ K.



Σχήμα 6.21. Το διάγραμμα του αντίστροφου της μαγνητικής επιδεκτικότητας, $\frac{1}{\chi}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή $75 \leq T \leq 300 \text{ K}$. Ο νόμος Curie-Weiss περιγράφει το ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης για $T > 173 \text{ K}$.

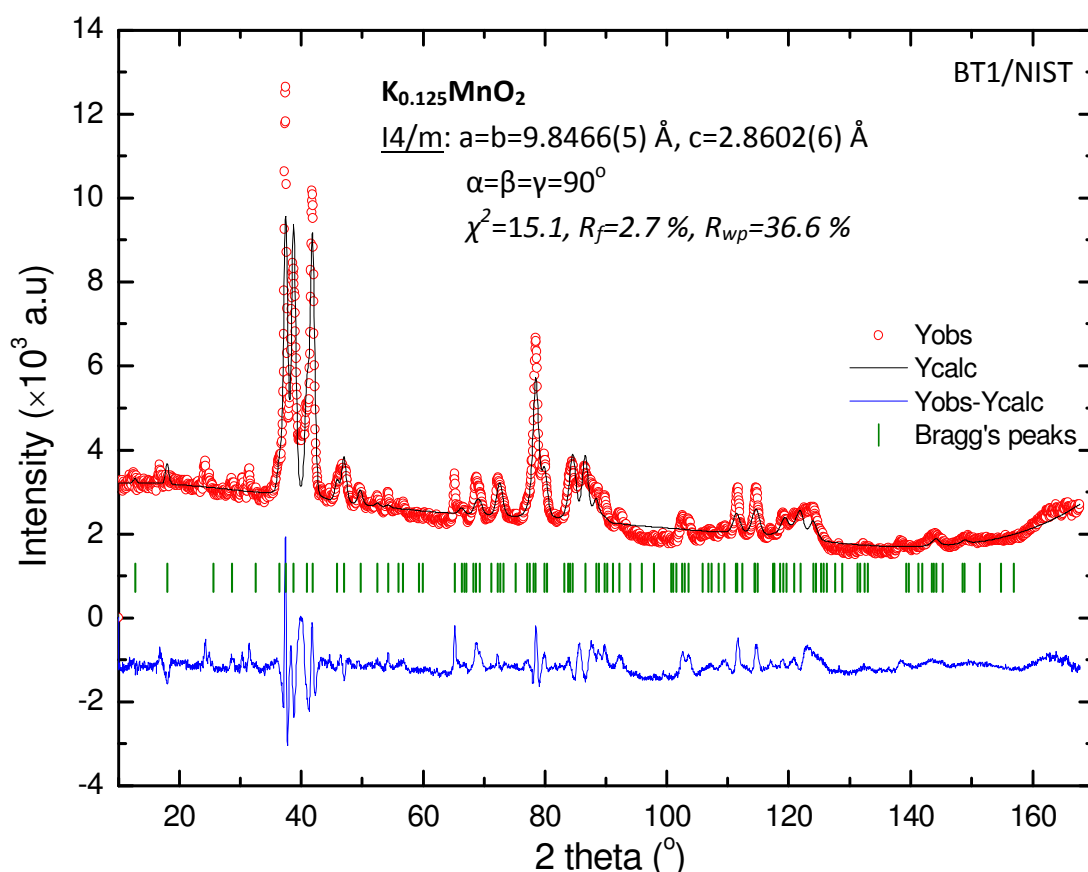


Σχήμα 6.22. Τα διαγράμματα του βρόχου υστέρησης του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ στις θερμοκρασίες 5 K και 100 K .

λόγου της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή $0 \leq T \leq 300$ K, σε πρωτόκολλο zfc και fc . Τα αντίστοιχα διαγράμματα του ‘βρόχου υστέρησης’ στις θερμοκρασίες 5 και 100 K –όπως οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές στο Σχήμα 6.20(α) υποδηλώνουν– παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.22. Σύμφωνα με αυτό, στην πραγματικότητα δεν παρατηρείται συνεκτικό πεδίο ή παραμένουσα μαγνήτιση, που θα υποδήλωναν σιδηρομαγνητική συμπεριφορά.

6.3.3.6 Δομή – Περιθλασίμετρο νετρονίων

Επιπρόσθετα, η ανάλυση με τη μέθοδο *LeBail* του περιθλασιγράμματος του δείγματος από το πείραμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων στο περιθλασίμετρο BT1/NIST παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.23 –με παραμέτρους πλέγματος $a=b=9.8466(5)$ Å και $c=2.8602(6)$ Å. Η ασυμφωνία –μπλε γραμμή– των πειραματικών δεδομένων με το υπολογισμένο ακτινοδιάγραμμα βάση μοντέλου αποδίδεται, ενδεχομένως, στην απόκλιση της στοιχειομετρίας του δείγματος από το θεωρητικό μοντέλο $K_{0.125}MnO_2$, που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση. Τούτο ενισχύεται και δεδομένου του εγκλωβισμού μορίων $H_2O(c)$ στη δομή του μικροπορώδους υλικού, σύμφωνα με την προαναφερθείσα χημική ανάλυση –Πίνακας 6.5–, αλλά και την ανωμαλία του διαγράμματος της μαγνητικής επιδεκτικότητας στη θερμοκρασία T_2 –Σχήμα 6.20(β).



Σχήμα 6.23. Η ανάλυση με τη μέθοδο *LeBail* του περιθλασιγράμματος του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ από το πείραμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων στο περιθλασίμετρο BT1.

6.3.4 Περίληψη

Συνοψίζοντας, η Ενότητα 6.3 πραγματεύεται τις προσπάθειες σύνθεσης και της πειραματικής μελέτης του αναλόγου ως προς το μητρικό ντελαφοσίτη $\alpha\text{-NaMnO}_2$, $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$. Στόχος ήταν η ελεγχόμενη, μερική αντικατάσταση του παρένθετου κατιόντος Na^+ στο διδιάστατο φυλλόμορφο σύστημα με το K^+ , που θα οδηγούσε σε νέα τριδιάστατη τοπολογία πλέγματος καναλιών, συραγγοειδούς μορφής. Κατά αυτόν τον τρόπο, θα μπορούσε να κατανοηθεί ο ρόλος του υποκαταστάτη και η επίδρασή του στη δομή και τις επαγόμενες μακροσκοπικές ιδιότητες στο νέο μικροπορώδες οξείδιο. Η σύγκριση των κρυσταλλικών και μαγνητικών δομών, αλλά και των μακροσκοπικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων των υλικών τούτων θα καταστούσαν πιο κατανοητούς τους μηχανισμούς συσχέτισής τους. Το συνθετικό πρωτόκολλο του οξειδίου αυτού, αν και προς τη σωστή κατεύθυνση, χρήζει περαιτέρω βελτίωσης, προκειμένου να αποφευχθεί πλήρως ο εγκλωβισμός μορίων $\text{H}_2\text{O}_{(c)}$ στο πλέγμα του. Τούτο θα μπορούσε να καταστεί εφικτό, αμέσως μετά τη σύνθεσή του, με την παρατεταμένη και ελεγχόμενη θερμική κατεργασία σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία ($T > 100\text{ }^\circ\text{C}^*$) υπό κενό, και ακολούθως την αποθήκευσή του στις ειδικές αναερόβιες συνθήκες στο *glove-box*[†] ($[\text{O}_2] \approx [\text{H}_2\text{O}] < 1\text{ ppm}$, $-2 < P < 2\text{ mbar}$) –δηλαδή όπως έγινε με το μητρικό $\alpha\text{-NaMnO}_2$, το $\beta\text{-NaMnO}_2$ και το NaVO_2 .

* προκειμένου να εξατμιστεί το $\text{H}_2\text{O}_{(c)}$

† Εναλλακτικά, προτείνεται η αποθήκευσή του στις ειδικές αναερόβιες συνθήκες στο *glove-box* αμέσως μετά τη σύνθεσή του, καθόσον φαίνεται πως και αυτό το οξείδιο είναι ευαίσθητο στον ατμοσφαιρικό αέρα –υγροσκοπικό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] B. L. Chamberland, S.K. Porter, *J. Solid State Chem.* **73**, 398 (1988)
- [2] M. Onoda, *J. Phys. Condens. Matt.* **20**, 145205 (2008)
- [3] T.M. McQueen, P.W. Stephens, Q. Huang, T. Klimczuk, F. Ronning, R.J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 166402 (2008)
- [4] X. M. Wu, R. X. Li, S. Chen, Z. Q. He, M. F. Xu, *Bull. Mater. Sci.* **31**(2), 109 (2008)
- [5] J. Töpfer, M. Trari, J.P. Doumerc, *J. Solid State Sci.* **9**, 236 (2007)
- [6] M. Trari, J. Töpfer, P. Dordor, *J. Solid State Chem.* **178**(9), 2751 (2005)
- [7] B.U. Kohler, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.* **543**, 73 (1986)
- [8] V.G. Rienäcker, K. Werner, *Z. anorg. allg. Chem.* **327**, 275 (1986)
- [9] T.A. Hewston, B.L. Chamberland, *J. Solid State Chem.* **65**, 110 (1986)
- [10] J.P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *J. Sol. St. Chem.* **1**, 11 (1971)
- [11] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993)
- [12] O. Kahn, *Molecular Magnetism* Wiley-VCH, New York (1993)
- [13] A. Bystrom, A.M. Bystrom, *Acta Crystallogr.* **3**, 146 (1950)

- [14] J.E. Post, R.B. Von Dreele, P.R. Buseck, *Acta Crystallogr.* **B38**, 1056 (1982)
- [15] J. Vicat, E. Fanchon, P. Strobel, D.T. Qui, *Acta Crystallogr.* **B42**, 162 (1986)
- [16] J.E. Post, C.W. Burnham, *Am. Miner.* **71**, 1178 (1986)
- [17] R. Giovanoli, M. Faller, *Chimia* **43**, 54 (1989)
- [18] J.E. Post, D.L. Bish, *Am. Miner.* **74**, 177 (1989)
- [19] S. Turner, P.R. Buseck, *Science* **212**, 1024 (1981)
- [20] Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, *Chem. Mater.* **7**, 148 (1995)
- [21] A. Clearfield, *Chem. Rev.* **88**, 125 (1988)
- [22] R.M. Potter, G.R. Rossman, *Am. Miner.* **64**, 1199 (1979)
- [23] Y.F. Shen, S.L. Suib, C.L. O'Young, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 11020 (1994)
- [24] D.C. Golden, C.C. Chen, J.B. Dixon, *Clays Clay Miner.* **35**, 271 (1987)
- [25] D.C. Golden, C.C. Chen, J.B. Dixon, *Science* **231**, 717 (1986)
- [26] A. D. Wadsley, *Am. Miner.* **35**, 485 (1950)
- [27] R. Giovanoli, B. Balmer, *Chimia* **37**, 424 (1983)
- [28] Y.F. Shen, R.P. Zerger, R.N. DeGuzmann, S.L. Suib, L. McCurdy, D. Potter, C.L. O'Young, *Science* **260**, 511 (1993)
- [29] L.B. Mc Cusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.* **73**, 2, 381 (2001)
- [30] R. Giovanoli, B. Balmer, *Chimia* **35**, 53 (1981)
- [31] D.C. Golden, J.B. Dixon, C.C. Chen, *Clays Clay Miner.* **34**, 511 (1986)
- [32] C.C. Chen, D.C. Golden, J.B. Dixon, *Clays Clay Miner.* **34**, 565 (1986)
- [33] R.N. DeGuzman, Y.F. Shen, E.J. Neth, S.L. Suib, C.L. O'Young, S. Levine, J.M. Newsam, *Chem. Mater.* **6**, 815 (1994)
- [34] J. Ambrose, A.K. Covington, H.R. Thirsk, *Power Sources* **2**, 303 (1970)
- [35] K.M. Parida, S.B. Kanungo, B.R. Sant, *Electrochim. Acta* **26**, 435 (1981)
- [36] P. Strobel, J.C. Charenton, *Rev. Chim. Miner.* **23**, 125 (1986)
- [37] R. Hypolito, J.V. Valarelli, R. Giovanoli, S.M. Netto, *Chimia* **38**, 427 (1984)
- [38] R.N. DeGuzman, Y.F. Shen, S.L. Suib, B.R. Shaw, C.L. O'Young, *Chem. Mater.* **5**, 1395 (1993)
- [39] Y.F. Shen, R.P. Zerger, R.N. DeGuzmann, S.L. Suib, L. McCurdy, D. Potter, C.L. O'Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **17**, 1213 (1992)
- [40] G.N. Baturin, *'The Geochemistry of Manganese and Manganese nodules in the Ocean'*, Reidel, Dordrecht, 1998
- [41] S. Ching, J.L. Roark, N. Duan, S.L. Suib, *Chem. Mater.* **9**, 750 (1997)

- [42] N. Duan, S. Suib, C.L. Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1367 (1995)
- [43] H. Sato, T. Enoki, J.-I. Yamaura, N. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **59**(20), 12836 (1999)
- [44] H. Sato, J.-I. Yamaura, T. Enoki, N. Yamamoto, *J. Alloys Compd* **443**, 262 (1997)
- [45] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).

Κεφάλαιο 7:

Μελλοντικά σχέδια

Προτάσεις

- ◆ Έχουν ήδη καταβληθεί προσπάθειες προκειμένου να προσδιοριστούν οι συντελεστές μικροτάσεων βάση της μεθοδολογίας Stephens, που αναπτύσσονται στο εσωτερικό των κρυσταλλικών δομών των ντελαφοσιτών α - NaMnO_2 και CuMnO_2 . Τα προκαταρκτικά αποτελέσματα από τις αναλύσεις με τη μέθοδο *Rietveld* περιγράφηκαν στην ‘Παράγραφο 3.3.3.4’ και την ‘Παράγραφο 4.3.3.3’, αντίστοιχα. Στα πλαίσια της περεταίρω μελέτης αυτών, ο Πίνακας 7.1 συνοψίζει τα υποψήφια μοντέλα που προτείνονται να μελετηθούν συστηματικά. Τούτα στηρίζονται στην υπόθεση πως κατά το μετασχηματισμό φάσης από το ένα κρυσταλλογραφικό σύστημα στο άλλο, συνυπάρχουν και οι δυο φάσεις, σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή. Για παράδειγμα, για $T < T_N$, εικάζεται πως συνυπάρχει η κύρια φάση –η τρικλινής– με τη δευτερεύουσα –τη μονοκλινή. Η τελευταία εμφανίζεται μόνο σε περιορισμένες περιοχές νανοκλίμακας* και μειώνεται βαθμιαία με τη μείωση της θερμοκρασίας. Το αντίστοιχο ισχύει για $T > T_N$, όπου η κύρια φάση είναι η μονοκλινή [1].

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τα μοντέλα ‘Α’ και ‘Στ’, η κρυσταλλική δομή των ντελαφοσιτών περιγράφεται από μια μόνο φάση με τους αντίστοιχους συντελεστές μικροτάσεων. Τα δε μοντέλα ‘B - E’ και ‘Z’ περιγράφουν το λεγόμενο ‘μικροσκοπικό’ διαχωρισμό, όπου συνυπάρχουν και οι δύο φάσεις, λαμβάνοντας όμως υπόψη και τους συντελεστές ‘Stephens’ ανά περίπτωση –με εξαίρεση το μοντέλο ‘B’, όπου οι συντελεστές μικροτάσεων παραλείπονται. Το φαινόμενο της εμφάνισης

* ‘nano-domains’

ανομοιογενών κρυσταλλογραφικών φάσεων συνάγει και την εμφάνιση ανομοιογενή μαγνητισμού στο πλέγμα των ντελαφοσιτών [2]. Κάτι τέτοιο έχει άλλωστε παρατηρηθεί και σε άλλα συστήματα –π.χ., AgNiO_2 –, αλλά δεν είναι ακόμα πλήρως μελετημένο [3, 4, 5].

Πίνακας 7.1. Συνοψίζονται τα υποψηφία μοντέλα, που μελετώνται συστηματικά προκειμένου να περιγράψει πληρέστερα το κρυσταλλικό πλέγμα και η εξέλιξη του μετασχηματισμού φάσης των ντελαφοσιτών $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 . Για το λόγο τούτο, οι διάφορες παράμετροι τους εκλεπτύνονται κατά την ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld στη θερμοκρασιακή περιοχή για $T < T_N$ και $T > T_N$, σταδιακά και προσεκτικά.

Μοντέλο	Τρικλινής φάση	+	Μικροτάσεις 'Stephens'	&	Μονοκλινής φάση	+	Μικροτάσεις 'Stephens'
Στη θερμοκρασιακή περιοχή για $T < T_N$							
A.	✓		✓		-		-
B.	✓		-		✓		-
Γ.	✓		✓		✓		-
Δ.	✓		✓		✓		✓*
E.	✓		✓		✓		✓
Στη θερμοκρασιακή περιοχή για $T > T_N$							
Στ.	-		-		✓		✓
Z.	✓		✓		✓		✓

* Στο συγκριμένο μοντέλο οι μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας 'Stephens' λαμβάνονται υπόψη, αλλά δεν εκλεπτύνονται. Οι τιμές τους είναι ίδιες από την ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld στις θερμοκρασίες $T=50$ και 70 K για τους ντελαφοσίτες $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 , αντίστοιχα –δηλαδή την πλησιέστερη θερμοκρασία στην T_N , για $T_N < T$.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 7.1, το μοντέλο εκείνο με τις –συγκριτικά– βέλτιστες τιμές των παραγόντων αξιοπιστίας, θα είναι αυτό που περιγράφει πληρέστερα τα κρυσταλλικά πλέγματα και την εξέλιξη του μετασχηματισμού φάσης τους, στη θερμοκρασιακή περιοχή για $T < T_N$ και $T > T_N$. Ωστόσο, καθόσον πρόκειται για αρκετές παραμέτρους που πρόκειται να εκλεπτυνθούν παράλληλα, απαιτείται προσεκτική ανάλυση αυτών, σταδιακά. Ενδεικτικά, αναφέρεται πως για τα μοντέλα 'E' και 'Z' υπάρχουν δεκαπέντε και εννέα συντελεστές μικροτάσεων, που αντιστοιχούν στην τρικλινή και μονοκλινή φάση του κάθε ντελαφοσίτη –σύμφωνα με τον Πίνακα 2.2*–, οι οποίοι θα πρέπει να εκλεπτυνθούν παράλληλα, εκτός των λοιπών παραμέτρων.

- ◆ Στο Σχήμα 5.13 –'Κεφαλαίο 5'– παρουσιάστηκε η εξέλιξη της διατεταγμένης μαγνητικής ροπής των ντελαφοσιτών $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας και προσδιορίστηκαν, κατά προσέγγιση, οι αντίστοιχοι κρίσιμοι εκθέτες $\beta_{\alpha\text{-NaMnO}_2}$ και β_{CuMnO_2} . Ωστόσο, τα σημεία των πειραματικών μετρήσεων από την ελαστική σκέδαση νετρονίων στην κρίσιμη θερμοκρασιακή περιοχή για $T < T_N$ ήταν περιορισμένα. Έτσι, προτείνεται η επανάληψη μετρήσεων σε περισσότερα όμως θερμοκρασιακά σημεία, για τον ακριβέστερο προσδιορισμό των κρίσιμων εκθετών τους.
- ◆ Επίσης, προτείνεται η μελέτη των ντελαφοσιτών $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 με τεχνικές εφησυχασμού του σπιν του μόνιου ('muon Spin Relaxation-Resonance', $\mu^+\text{SR}$), προκειμένου να μελετηθεί η ομοιογένεια της μαγνητικής κατάστασης. Σύμφωνα με τις τεχνικές αυτές, το υπό μελέτη δείγμα

* Παράγραφος: '2.3.4 Μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας 'Stephens''

βομβαρδίζεται από μόνια*, η μαγνητική ροπή των οποίων αλληλεπιδρά με το τοπικό διπολικό πεδίο, που δημιουργούν οι διατεταγμένες μαγνητικές ροπές στη δομή του υπό μελέτη υλικού. Από την αλληλεπίδραση τούτη εξάγονται πληροφορίες σχετικά με τις στατικές και τις δυναμικές ιδιότητες του τοπικού μαγνητικού πεδίου: μέτρηση της έντασης του εσωτερικού μαγνητικού πεδίου, πώς αυτό κατανέμεται στο χώρο και μεταβάλλεται στο χρόνο [6].

Συμπληρωματικό ρόλο σε αυτό το εγχείρημα μπορεί να παίξει και η τεχνική EPR. Ήδη έχει προσδιοριστεί ο λόγος $\left(\frac{J_2}{J_1}\right)$, πειραματικά με βάση αυτή [7] για το μητρικό ντελαφοσίτη $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και βρέθηκε πως συνάδει απόλυτα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς, σύμφωνα με το πρωτόκολλο μοντελοποίησης GGA [8]. Το αντίστοιχο προτείνεται να γίνει και για το ισοδομικό του, CuMnO_2 , δεδομένου πως σύμφωνα με τις θεωρητικές μοντελοποιήσεις [8], ισχύει η εξίσωση (7.1):

$$\frac{J_2}{J_1} = \frac{1.3 \text{ meV}}{4.8 \text{ meV}} = 0.27 \quad (7.1)$$

- ◆ Το φυλλόμορφο CuMnO_2 προτείνεται να μελετηθεί περαιτέρω και με το φασματομέτρο μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων υψηλής ανάλυσης ‘DCS’. Δηλαδή η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων, E_i , στο δείγμα θα είναι χαμηλότερη, προκειμένου να αποσαφηνιστεί με βεβαιότητα η ύπαρξη χάσματος σπιν. Επίσης, τα πειραματικά δεδομένα του από το φασματομέτρο ‘MARI’ θα πρέπει να μοντελοποιηθούν –κατά ανάλογο τρόπο ως προς το μητρικό $\alpha\text{-NaMnO}_2$ –, προκειμένου να διευκρινιστεί αν οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις στο πλέγμα του, αναπτύσσονται μονοαξονικά ή στο διδιάστατο επίπεδο ab . Τούτο θα γίνει χρησιμοποιώντας τα δύο πρωτόκολλα μοντελοποίησης: ‘Single – Mode Approximation’ και ‘Random Phase Approximation’.
- ◆ Οι προσπάθειες σύνθεσης των συμπληρωματικών μικροπορωδών οξειδίων, μετάλλων μετάβασης μικτού σθένους οξειδωσης –όπως περιγράφηκαν στο ‘Κεφάλαιο 6’–, θα μπορούσαν να συνεχιστούν προκειμένου να βελτιωθούν περεταίρω οι συνθήκες παρασκευής και να ελεγχθεί η στοιχειομετρία τους. Καταλυτικό ρόλο στο εγχείρημα αυτό παίζει η τεχνογνωσία και η εμπειρία, που έχουν πλέον αποκτηθεί και αποκομιστεί στο εργαστήριο. Τούτο αφορά ιδιαίτερα το πολύμορφο $\beta\text{-NaMnO}_2$, η άμεση σύγκριση του οποίου με το μητρικό $\alpha\text{-NaMnO}_2$ φαίνεται εξαιρετικά ενδιαφέρουσα και υποσχόμενη, προκειμένου να αποκαλυφθεί ο ρόλος του διαφορετικού κρυσταλλικού πλέγματος στις τελικές φυσικοχημικές ιδιότητές τους.

Επιπρόσθετα, ένα άλλος προτεινόμενος ντελαφοσίτης προς σύνθεση, μελέτη και ακολούθως σύγκριση με το μητρικό $\alpha\text{-NaMnO}_2$ είναι το ισοδομικό του, AgMnO_2^\dagger , στο πλέγμα του οποίου έχουν αντικατασταθεί τα παρένθετα κατιόντα με Ag^+ . Υπάρχουν ελάχιστες δημοσιευόμενες εργασίες στη βιβλιογραφία για το συγκεκριμένο φυλλόμορφο οξείδιο [9]. Μάλιστα, στο εργαστήριο έχουν ήδη καταβληθεί προσπάθειες για τον έλεγχο της σύνθεσής του, με την τεχνική της στερεάς κατάστασης.

* ‘muons’

† C2/m, με κρυσταλλογραφικές παραμέτρους: $a=5.583(9) \text{ \AA}$, $b=2.894(6) \text{ \AA}$, $c=6.293(5) \text{ \AA}$ και $\beta=100.6(2)^\circ$

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] O. Adamopoulos, A. Zorko, A. Lappas, ‘*Strain-broadening of synchrotron X-ray powder diffraction patterns: the α -NaMnO₂ case*’, in preparation
- [2] A. Zorko O. Adamopoulos, M. Komelj, D. Arčon, A. Lappas, submitted for publication (<http://arxiv.org/abs/1302.5099v1>)
- [3] A. Zorko, P. Jeglič, A. Potočnik, D. Arčon, A. Balčytis, Z. Jagličić, X. Liu, A.L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 047208 (2011)
- [4] R.H. Colman, F. Bert, D. Boldrin, A.D. Hillier, P. Manuel, P. Mendels, A.S. Wills, *Phys. Rev. B* **83**, 180416(R) (2011)
- [5] E. Wawrzyńska, R. Coldea, E.M. Wheeler, I.I. Mazin, M.D. Johannes, T. Sörgel, M. Jansen, R.M. Ibberson, P.G. Radaelli, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 157204 (2007)
- [6] A. Yaouanc, P. Dalmas de Réotier, ‘*Muon spin Rotation, Relaxation and Resonance*’, Oxford University Press, Oxford (2011)
- [7] A. Zorko, S. El Shawish, D. Arcon, Z. Jaglicic, A. Lappas, H.van Tol, L.C. Brunel, *Phys. Rev. B* **77**, 024412 (2008)
- [8] T. Jia, G. Zhang, X. Zhang, Y. Guo, Z. Zeng, H.Q. Lin, *J. Appl. Phys.* **109**, 07E102 (2011)

[9] N. Koriche, A. Bouguelia, M. Mohammedi, M. Trari, *J. Mater. Sci.* **42**, 4778 (2007).

Κεφάλαιο 8:

Εκτενής Περίληψη

Εκτενής Περίληψη

‘Όχληση’ είναι το φαινόμενο που παρατηρείται σε ένα σύστημα, όταν αυτό δεν δύναται να βρεθεί στη μοναδική θεμελιώδη του κατάσταση. Παρατηρείται στα συστήματα εκείνα, όπου η συμμετρία τους οδηγεί στην ανάπτυξη ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων –φυσικών ή χημικών–, που δεν επιτρέπουν την ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος κατά ένα και μόνο τρόπο. Ως εκ τούτου, ένα τέτοιο σύστημα έχει πεπερασμένη εντροπία σε θερμοκρασία $T=0$ K και η θεμελιώδης του κατάσταση είναι εκφυλισμένη. Μάλιστα, τα ‘όχλημένα’ κρυσταλλογραφικά συστήματα αποκτούν ιδιαίτερες ιδιότητες, όταν ψύχονται σε θερμοκρασίες, χαμηλότερες από την ενέργεια αλληλεπίδρασης των μαγνητικών ροπών τους.

- Συγκεκριμένα, παρουσιάζουν μετασχηματισμούς φάσεων, μεταπίπτοντας σε άλλο, χαμηλότερης συμμετρίας πλέγμα. Τούτο συμβαίνει προκειμένου να ‘ανακουφιστεί’ ο κρύσταλλος από τις έντονα αναπτυσσόμενες, ενδογενείς τάσεις και να ελαχιστοποιηθεί η ενέργειά τους.
- Επίσης, με τη μείωση της θερμοκρασίας τα σπιν ενδέχεται να χωροδιαταχθούν με τυχαίο προσανατολισμό σαν να βρίσκονται σε ρευστό. Η κατάσταση τούτη ονομάζεται ‘ρευστό σπιν’, στην οποία τα σπιν αναπτύσσονται σε ζεύγη με τα γειτονικά τους (π.χ., spin dimers ή spin-singlet states), με συγκεκριμένου τύπου αντιπαράλληλες αλληλεπιδράσεις σε τοπική κλίμακα, με χωρικά και χρονικά συσχετιζόμενη χωροδιάταξη. Τα σπιν αυτά με τα αντίστοιχα ζεύγη τους βρίσκονται σε διαρκή μικρή κίνηση αλληλεπιδράσεων και επαναπροσανατολισμού με την εξέλιξη του χρόνου.

- Μια άλλη κατάσταση, στην οποία τα συστήματα ενδεχομένως να περιέλθουν, είναι η 'ύαλος σπιν', όπου το σύστημα έχει ψηχθεί τόσο γρήγορα, δίχως τα σπιν να προλάβουν να χωροδιαταχθούν με συγκεκριμένο προσανατολισμό, δηλαδή όπως ακριβώς συμβαίνει στην περίπτωση της υάλου. Τα σπιν στην περίπτωση αυτή συμπεριφέρονται σαν να είναι παγωμένα στο χώρο, δίχως να μπορούν να εκτελούν κινήσεις αλληλεπιδράσεων με τα γειτονικά τους και επαναπροσανατολισμού, ούτε με την εξέλιξη του χρόνου. Έτσι, το σύστημα στην περίπτωση αυτή εξακολουθεί να διατηρεί μικρές τιμές εντροπίας, ακόμα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.
- Τέλος, μια άλλη περίπτωση είναι τα σπιν να χωροδιαταχθούν, όπως τα πρωτόνια στο 'παγωμένο νερό', επονομαζόμενη και ως δομή τύπου 'σπιν πάγου'. Τέτοια είναι η δομή που παρουσιάζουν στη φύση τα πυρόχλωρα και οι σπινέλιοι.

Το κύριο αντικείμενο της παρούσας διατριβής εστιάζεται σε συστήματα μικροπορωδών οξειδίων μετάβασης μικτού σθένους, που παρουσιάζουν αυτό το φαινόμενο της 'όχλησης'. Τα μικροπορώδη οξείδια, εξαιτίας της ιδιόμορφης γεωμετρικής μικροδομής, πρωτότυπης και 'ενδιαφέρουσας' τοπολογίας πλέγματος που διαθέτουν, προσφέρουν μια πλούσια οικογένεια, όπου μπορούν να εντοπιστούν νέα 'συστήματα – μοντέλα' υλικών για τη μελέτη της 'όχλησης'. Μάλιστα, τα συστήματα τούτα, εκτός των ιδιαίτερων γεωμετρικών χαρακτηριστικών της δομής τους για τη μελέτη θεμελιωδών φυσικών ιδιοτήτων, βρίσκουν και πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών –όπως είναι οι καταλύτες, τα φίλτρα, οι επιλεκτικοί υποδοχείς μορίων, τα προσροφητικά και τα διαχωριστικά υλικά.

Στην παρούσα μελέτη το κύριο μέταλλο μετάβασης μικτού σθένους είναι το *Mn*. Εκμεταλλευόμαστε τη δυνατότητά του να διαθέτει ποικιλία βαθμών οξείδωσης και συνεπώς την ικανότητά του να συνθέτει ενώσεις, όπου η συναρμογή του διαφοροποιείται από διδιάστατη τετραγωνική σε τετραεδρική, ακόμα και οκταεδρική. Ο σκελετός της δομής των οξειδίων του έχει ενδιαφέρουσα αρχιτεκτονική πορώδους, καθώς απαρτίζεται από οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$ με κοινές ακμές και κορυφές, σχηματίζοντας πρωτότυπες αρχιτεκτονικές πορώδους. Η μικροπορώδης και φυλλόμορφη δομή του επιτείνουν περαιτέρω το φαινόμενο της 'όχλησης' λόγω γεωμετρίας, με αποτέλεσμα να αποτελεί ενδιαφέρον παράδειγμα μελέτης της φυσικής του μαγνητισμού του. Η δομή αυτή αποκτάει ακόμα μεγαλύτερο ενδιαφέρον, όταν μεταξύ του φυλλόμορφου πλέγματος παρεντίθενται αλκαλικά κατιόντα, προκειμένου να μελετηθεί ο ρόλος τους στην τελική διαμόρφωση του πλέγματος και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού. Τα υλικά τούτα εντάσσονται στη γενικότερη κατηγορία των 'ντελαφοσιτών', $A^+M^{3+}O_2$, όπου *A*: κατιόν αλκαλίου, Ag ή Cu και *M*: 3d μαγνητικό κατιόν μετάλλου μετάβασης.

Το μητρικό οξείδιο είναι το α - $NaMnO_2$, το πλέγμα του οποίου αποτελείται από φυλλόμορφα επίπεδα MnO_2 , μεταξύ των οποίων παρεντίθενται κατιόντα Na^+ . Το οξείδιο τούτο μελετάται περαιτέρω, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Συγκεκριμένα, υπο- και υπερ-στοιχειομετρικές ενώσεις Na_xMnO_2 $0.70 \leq x \leq 1.05$ έχουν συντεθεί στο εργαστήριο με τον ίδιο τρόπο, όπως το μητρικό, προκειμένου να μελετηθούν η κρυσταλλική σταθερότητα και οι μακροσκοπικές μαγνητικές ιδιότητές τους συγκριτικά με το μητρικό. Επίσης, η κρυσταλλική και μαγνητική δομή του α - $NaMnO_2$ έχει μελετηθεί με ελαστική και μη ελαστική σκέδαση νετρονίων, ενώ η κρυσταλλική του δομή έχει περαιτέρω αναλυθεί με περίθλαση ακτίνων-Χ από σύγχροτρο.

- Οι υποστοιχειομετρικές ενώσεις Na_xMnO_2 $0.70 \leq x \leq 0.95$ δεν διατηρούν τη μονοφασικότητα του φυλλόμορφου α - $NaMnO_2$, αφού είναι αναπόφευκτος ο σχηματισμός της δευτερογενούς φάσης του οξειδίου του Mn_3O_4 .

- Επίσης, κατά το μετασχηματισμό φάσης του οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, από το μονοκλινές $C2/m$ στο τρικλινές $P\bar{1}$, παρατηρείται αρχικά σχηματισμός περιοχών τρικλινούς φάσης, οι οποίες δίνουν έναυσμα για την αύξηση των μικροτάσεων στο πλέγμα, καθώς η θερμοκρασία προσεγγίζει από μεγαλύτερες τιμές την $T_N=45$ K.
- Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις στη δομή του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ αναπτύσσονται σε ένα μόνον άξονα –τον άξονα $b-$, είναι δηλαδή μονοδιάστατες και όχι διδιάστατες. Επίσης, το μέγεθος της μαγνητικής ανταλλαγής είναι $\frac{|J|}{k_B} \approx 73$ K.
- Παρατηρείται ένα χάσμα σπιν, Δ_{gap} , στη θερμοκρασιακή περιοχή για $T \leq T_N$, το οποίο έχει τιμή $\Delta_{\text{gap}} \approx 7.5$ meV. Τούτο οφείλεται στην ύπαρξη σημαντικής ανισοτροπίας απομονωμένου ιόντος, με μέγεθος $\frac{|D|}{k_B} \approx 3$ K.
- Τελικά, η συμπεριφορά αυτή είναι χαρακτηριστική της ανάπτυξης μαγνητοελαστικής σύζευξης, η οποία αίρει τον εκφυλισμό της αδιάτακτης, ‘γεωμετρικά οχλημένης’ κατάστασης του $\alpha\text{-NaMnO}_2$.

Κατόπιν, μελετάται το ισοδομικό του μητρικού, CuMnO_2 , στη δομή του οποίου τα παρένθετα κατιόντα έχουν αντικατασταθεί από Cu^+ . Η κρυσταλλική και μαγνητική δομή του έχουν μελετηθεί με ελαστική και μη ελαστική σκέδαση νετρονίων, ενώ η κρυσταλλική του δομή έχει περαιτέρω αναλυθεί με ακτίνες-Χ συγχρότρου υψηλής ανάλυσης.

- Καταρχήν έχει συντεθεί στο εργαστήριο ο ντελαφοσίτης CuMnO_2 με καινούργια μέθοδο αντίδρασης στερεάς κατάστασης υπό ελεγχόμενες συνθήκες, απαλλαγμένος από την ανεπιθύμητη φάση του Mn_3O_4 .
- Επιπρόσθετα, παρουσιάζει μετασχηματισμό φάσης από το μονοκλινές $C2/m$ στο τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα στη θερμοκρασία $T=68$ K. Η μαγνητοελαστική σύζευξη οδηγεί και σε παράλληλη ανάπτυξη αντισιδηρομαγνητικός τάξης μακράς εμβέλειας στην περιοχή $T < T_N=68$ K.
- Τέλος, παρατηρείται ένα χάσμα σπιν, Δ_{gap} , στη θερμοκρασιακή περιοχή για $T \leq T_N$, το οποίο έχει τιμή $\Delta_{\text{gap}}=11.58$ meV, φαινομενικά μεγαλύτερη από εκείνη του μητρικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$.

Τα κατιόντα Na^+ έχουν υπερδιπλάσιο μέγεθος από τα Cu^+ στο πλέγμα των ντελαφοσιτών τους. Μάλιστα στην περίπτωση του μητρικού, το Na^+ σχηματίζει οκτάεδρα Na^+O_6 με τα πλησιέστερα O^{2-} από τα διδιάστατα επίπεδα $[\text{MnO}_2]_\infty$, ενώ στην περίπτωση του CuMnO_2 , το Cu^+ σχηματίζει γραμμικούς δεσμούς O-Cu-O, οι οποίοι είναι κάθετοι ως προς το επίπεδο αυτό. Επιπρόσθετα, οι δεσμοί O-Na-O είναι υπερδιπλάσιοι συγκριτικά με τους γραμμικούς δεσμούς O-Cu-O. Στην περίπτωση του μητρικού, η γωνία $\text{Mn} - \bar{\text{O}} - \text{Na}$ είναι περισσότερο ορθογωνική, αλλά και η απόσταση του μονοπατιού ‘ $\text{Mn}_{d_{x^2-y^2}} - \text{O}_{P_x/P_y} - \text{Na}_s - \text{O}_{P_x/P_y} - \text{Mn}_{d_{x^2-y^2}}$ ’ είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το CuMnO_2 . Έτσι, μέσω αυτών των μονοπατιών αναπτύσσονται ασθενέστερες τριδιάστατες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες είναι σιδηρομαγνητικές στην περίπτωση του μητρικού, ενώ ισχυρότερες αντισιδηρομαγνητικές στην περίπτωση του CuMnO_2 . Επιπροσθέτως, η υψηλότερη θερμοκρασία T_N του CuMnO_2 , αποδίδεται στους ισχυρότερους ομοιοπολικούς δεσμούς –συγκριτικά με τους αντίστοιχους στο πλέγμα του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ –, που αναπτύσσονται μεταξύ των παρένθετων κατιόντων Cu^+ και των πλησιέστερων γειτονικών ανιόντων O^{2-} από τα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 . Τούτοι οι δεσμοί με τη σειρά τους οδηγούν σε μεγαλύτερη αλληλοεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών των κατιόντων Cu^+ , μέσω των κοινών τους ανιόντων O^{2-} με τα μαγνητικά κατιόντα Mn^{3+} .

Συμπληρωματικά, έχουν καταβληθεί προσπάθειες στο εργαστήριο για τη σύνθεση και τη μελέτη ομόλογων και τροποποιημένων ενώσεων της οικογένειας $A^+M^{3+}O_2$ –όπου A : κατιόν αλκαλίου, Ag ή Cu και M : 3d μαγνητικό κατιόν μετάλλου μετάβασης. Συγκεκριμένα:

- μιας άλλης πολυμορφικής δομής που προκύπτει από την α - NaMnO_2 φάση, του β - NaMnO_2 , το οποίο κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό, αντί του μονόκλινους συστήματος
- του ομολόγου του μητρικού, NaVO_2 , όπου το μαγνητικό άτομο έχει αντικατασταθεί από το V^{3+}
- του $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$, όπου τα παρένθετα κατιόντα έχουν αντικατασταθεί από K^+ , οδηγώντας το σύστημα σε νέα τριδιάστατη τοπολογία πλέγματος καναλιών.

Σκοπός ήταν η σύγκριση των δομών τους και των επαγόμενων φυσικοχημικών ιδιοτήτων, με τις αντίστοιχες του α - NaMnO_2 .

Συνοψίζοντας, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, αποκομίστηκε σημαντική εμπειρία και τεχνογνωσία στο εργαστήριο, για τη σύνθεση με χημικές μεθόδους υπό ελεγχόμενες συνθήκες, μικροπορωδών οξειδίων μετάλλων μετάβασης μεικτού σθένους. Ακολουθώντας, τα συστήματα τούτα χαρακτηρίστηκαν με πλειάδα σύγχρονων τεχνικών, τα πειραματικά αποτελέσματα των οποίων αναλύθηκαν με τα κατάλληλα λογισμικά προγράμματα, αξιολογήθηκαν και συγκρίθηκαν μεταξύ τους. Στη συγκεκριμένη οικογένεια οξειδίων –*ντελαφοσίτες*–, που σκοπίμως επιλεχτήκαν για ενδελεχή έρευνα, εντοπίστηκαν καινούργια ‘*συστήματα – μοντέλα*’ υλικών για τη μελέτη του φαινομένου της ‘*γεωμετρικής όχλησης*’ που παρουσιάζουν. Μάλιστα, τα ιδιαίτερα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ενδιαφέρουσας τοπολογίας πλέγματός τους επέτρεψαν τη μελέτη της φυσικής του μαγνητισμού τους – ‘*μαγνήτες με γεωμετρική όχληση*’. Επιπροσθέτως, η συστηματική μελέτη της κρυσταλλικής και της μαγνητικής δομής των συστημάτων αυτών, αλλά και των άμεσα επαγόμενων μακροσκοπικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, τελικά, επέτρεψε την κατανόηση των μηχανισμών συσχέτισής τους.

Κατάλογος Σχημάτων & Πινάκων

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Κεφάλαιο 1

- Σχήμα 1.1** *Τυπικά παραδείγματα διδιάστατων μαγνητικών συστημάτων, ορισμένα εκ των οποίων παρουσιάζουν το φαινόμενο της ‘όχλησης’.*
- Σχήμα 1.2** *Το παράδειγμα του χαμηλοδιάστατου μαγνητικού συστήματος του α - NaMnO_2 , το οποίο κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$. **(α)** Παρουσιάζεται η προβολή της κρυσταλλικής δομής του στο επίπεδο ab και **(β)** το εκτεταμένο διδιάστατο πλέγμα ισοσκελών τριγώνων, κατά επέκταση της προβολής στο ίδιο επίπεδο.*
- Σχήμα 1.3** *Το παράδειγμα του χαμηλοδιάστατου μαγνητικού συστήματος του $\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{BO}_3)_2$, που κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα $I\bar{4}2m$. **(α)** Παρουσιάζεται η προβολή της κρυσταλλικής δομής του στο επίπεδο ab και **(β)** όλο το διδιάστατο πλέγμα, που μοιάζει με το πλέγμα ‘Shastry-Sutherland’. Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων Cu^{2+} και μεταξύ αυτών με τα αμέσως επόμενα γειτονικά παρουσιάζονται με μαύρη συνεχή και διακεκομμένη γραμμή –αντιστοιχώς.*
- Σχήμα 1.4** ***(α)** Το ‘πλέγμα Kagomé’, το οποίο απαρτίζεται από συνδυασμό τριγώνων και εξαγώνων. **(β)** Η κάτοψη της κρυσταλλικής δομής του $\text{SrCr}_9\text{Ga}_3\text{O}_{19}$, όπου –χάριν ευκρίνειας– παρουσιάζεται το ανώτερο στρώμα οκτάεδρων του Cr^{3+}O_6 με γαλάζιο χρώμα. Οι δεσμοί των πλησιέστερων γειτονικών κατιόντων Cr^{3+} φαίνονται με πορτοκαλί χρώμα, οι οποίοι μοιάζουν με το πλέγμα ‘Kagomé’.*
- Σχήμα 1.5** *Παράδειγμα τριδιάστατου μαγνητικού συστήματος, όπου αναπτύσσονται αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Η χωροδιάταξη των σπιν είναι τέτοια, που δεν δύνανται να προσανατολιστούν σε μια συγκεκριμένη και σταθερή θέση, προκειμένου η ενέργεια αλληλεπίδρασής τους να ελαχιστοποιηθεί. Αναπόφευκτα ερίζεται το φαινόμενο της ‘γεωμετρικής όχλησης’. Κατά αυτόν τον τρόπο, μετασχηματισμοί φάσης με νέα χωροδιάταξη των σπιν λαμβάνει χώρα. Εμπνευσμένοι από τέτοιου είδους πρωτότυπες διατάξεις, καινοτόμα υλικά με ελεγχόμενες και ενδιαφέρουσες τοπολογίες πλέγματος μπορούν να συντεθούν στο εργαστήριο και ακολούθως να μελετηθεί η φυσική του μαγνητισμού τους.*
- Σχήμα 1.6** *Σύνθετο τριδιάστατο πλέγμα αποτελούμενο από τρίγωνα –όπως στο Σχήμα 1.1(δ)–, διατεταγμένα το ένα επάνω από το άλλο. Στις άκρες τους εδράζονται μαγνητικά κατιόντα με αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις να αναπτύσσονται μεταξύ τους.*
- Σχήμα 1.7** ***(α)** Η κατάσταση ‘ρευστού σπιν’, σύμφωνα με την οποία τα σπιν διατάσσονται σε ζεύγη με αντιπαράλληλες αλληλεπιδράσεις σε τοπική κλίμακα. **(β)** Η κατάσταση ‘υάλου σπιν’, όπου το σύστημα έχει ψηχθεί τόσο γρήγορα, δίχως να προλάβουν τα σπιν να χωροδιαταχθούν με συγκεκριμένο προσανατολισμό.*
- Σχήμα 1.8** *Οι θεμελιώδεις καταστάσεις μαγνητικών συστημάτων, όπου συνδυάζεται το φαινόμενο της ‘όχλησης’ και της αταξίας στο πλέγμα τους. Για αυξημένο επίπεδο αταξίας και όχλησης εμφανίζεται η κατάσταση ‘υάλου σπιν’.*
- Σχήμα 1.9** *Η κρυσταλλική δομή του παγωμένου $\text{H}_2\text{O}_{(c)}$, που είναι γνωστή και ως ‘ I_h ’. **(α)** Σχηματίζεται από δίκτυο τετραέδρων, όπου τα δύο πρωτόνια έχουν δεσμούς με το άτομο O^{2-} –που*

καταλαμβάνει την κεντρική θέση στο πρίσμα-, προς σχηματισμό του μορίου του H_2O . **(β)** Τα δύο τούτα πρωτόνια βρίσκονται πλησιέστερα στο O^{2-} , δηλαδή έχουν φορά προς το εσωτερικό του πρίσματος. Αντιθέτως, τα λοιπά δύο βρίσκονται μακρύτερα ως προς το O^{2-} , δηλαδή έχουν φορά προς το εξωτερικό του πρίσματος. Η δομή αυτή είναι γνωστή και ως δομή τύπου 'σπιν πάγου'.

Σχήμα 1.10 **(α)** Η κυβική κρυσταλλική δομή του πυροχλώρου $Ho_2Sn_2O_7$, όπου τα οκτάεδρα $Sn^{4+}O_6$ και $Ho^{3+}O_6$ μοιράζονται τις ακμές και τις άκρες τους, γεγονός που ερμηνεύει το φαινόμενο της 'γεωμετρικής όχλησης'. Παρουσιάζονται με μωβ και γκρι χρώμα -αντίστοιχα. **(β)** Η χωροδιάταξη των σπιν Ho^{3+} είναι τύπου 'σπιν πάγου'. Δυο από αυτά έχουν φορά προς το εσωτερικό του τετραέδρου, ενώ τα λοιπά δυο προς το εξωτερικό του και διακρίνονται με κίτρινο χρώμα.

Σχήμα 1.11 **(α)** Η κυβική κρυσταλλική δομή του σπινελίου $LiMn_2O_4$. Απαρτίζεται από πλέγμα τετραέδρων $Li-O_4$ και οκταέδρων $Mn-O_6$, τα οποία μοιράζονται τις άκρες και τις ακμές τους. Στο **(β)** δεν παρουσιάζονται τα κατιόντα Li^+ προς ανάδειξη των νοητών τετραέδρων - παρουσιάζονται με γκρι χρώμα-, που τα τέσσερα πλησιέστερα γειτονικά μαγνητικά κατιόντα $Mn^{3+/4+}$ σχηματίζουν μεταξύ τους.

Σχήμα 1.12 Η κρυσταλλική δομή του μη μαγνητικού κεραμικού οξειδίου ZrW_2O_8 αποτελείται από συνδυασμό οκτάεδρων ZrO_6 και τετραέδρων WO_4 , τα οποία παρουσιάζονται με ροζ και μπλε χρώμα -αντιστοιχώς. Μολονότι, δεν εμφανίζει μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, παρουσιάζει το φαινόμενο της 'γεωμετρικής όχλησης'.

Σχήμα 1.13 Στην παρούσα μελέτη το κύριο μέταλλο μετάβασης μικτού σθένους είναι το Mn. Συγκεκριμένα, εκμεταλλευόμαστε τη δυνατότητά του να έχει ποικιλία οξειδωτικών καταστάσεων, από (+2) \rightarrow (+7), και συνεπώς την ικανότητά του να συνθέτει ενώσεις, όπου η συναρμογή του διαφοροποιείται από διδιάστατη τετραγωνική, σε τριδιάστατη τετραεδρική, ακόμα και οκταεδρική. Εδώ παρουσιάζονται οι τοπολογίες πλέγματος του οξειδίου MnO_2 , που ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσης, παρουσιάζει τα αντίστοιχα πολύμορφα του: **(α)** α - MnO_2 (2x2), **(β)** β - MnO_2 (1x1) και **(γ)** γ - MnO_2 (2x1).

Σχήμα 1.14 Το μικροπορώδες οξείδιο με χημικό τύπο $K_{0.125}MnO_2$ ('cryptomelane') κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα $I4/m$. Απαρτίζεται από 2×2 οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$ τα οποία συνδέονται μέσω των ακμών τους, σχηματίζοντας σήραγγες, τετραγωνικής διατομής $4.6 \text{ \AA} \times 4.6 \text{ \AA}$.

Σχήμα 1.15 Το φυλλόμορφο οξείδιο α - $LiMnO_2$ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$. **(α)** Κατά τη φόρτιση και **(β)** κατά την εκφόρτιση της μπαταρίας τα ιόντα Li^+ εξέρχονται και εισέρχονται, αντίστοιχα, διαδοχικά στη φυλλόμορφη δομή του MnO_2 , που θα πρέπει να διατηρήσει τη σταθερότητά της.

Σχήμα 1.16 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού **(α)** φόρτισης και **(β)** εκφόρτισης της τεχνολογίας μπαταριών Li^+ . Τα στάδια αυτά αντιστοιχούν όταν η συσκευή, που περιέχει την μπαταρία, φορτίζεται και βρίσκεται σε χρήση.

Σχήμα 1.17 **(α)** Ο ντελαφοσίτης $CuCrO_2$, ο οποίος κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό/ορθορομβικό σύστημα $R\bar{3}m$. **(β)** Για λόγους απλούστευσης έχει απομονωθεί και παρουσιάζεται ένα οκτάεδρο $Cr^{3+}O_6$ από την κρυσταλλική δομή του. Όλες οι αποστάσεις των δεσμών $Cr-O$ είναι ίσες μεταξύ τους και αυτό ισχύει για όλους τους ντελαφοσίτες που κρυσταλλώνονται στο τριγωνικό/ορθορομβικό σύστημα με ομάδα συμμετρίας $R\bar{3}m$. **(γ)** Επίσης, τα τρία πλησιέστερα κατιόντα Cr^{3+} σχηματίζουν μεταξύ τους ισόπλευρο τρίγωνο, με τις μαγνητικές

αλληλεπιδράσεις J_1 και J_2 μεταξύ τους να ισχύει $J_1=J_2$.

Σχήμα 1.18 **(α)** Η κάτοψη και **(β)** η πλάγια όψη του κρυστάλλου α - NaMnO_2 , το οποίο κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα συμμετρίας $C2/m$ και όχι το τριγωνικό με ομάδα συμμετρίας $R\bar{3}m$, όπως αναμενόταν, λόγω του ‘φαινομένου Jahn-Teller’ του μαγνητικού κατιόντος Mn^{3+} . (Οι τιμές των παραμέτρων πλέγματος αναφέρονται σε $T=300\text{ K}$.)

Σχήμα 1.19 Διάγραμμα ροής που παρουσιάζει παραστατικά τις τεχνικές σύνθεσης και χαρακτηρισμού των ντελαφοσιτών, που μελετούνται στην παρούσα ερευνητική εργασία.

Κεφάλαιο 2

Σχήμα 2.1 Διάταξη γένεσης των ακτίνων-Χ από θερμαινόμενη κάθοδο ίνας W .

Σχήμα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση προσπίπτουσας και περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κρύσταλλο.

Σχήμα 2.3 Γεωμετρία μαγνητικής σκέδασης Bragg από κρύσταλλο.

Σχήμα 2.4 Παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής επεξεργασίας των πειραματικών και των μοντελοποιημένων αποτελεσμάτων, που λαμβάνει χώρα, κατά τη διαδικασία της ανάλυσης με τη μέθοδο Rietveld. Αρχικά, τα αποτελέσματα αυτά συγκρίνονται μεταξύ τους, δηλαδή το υπολογισμένο – μοντελοποιημένο περιθλασίγραμμα με το αντίστοιχο πειραματικό – παρατηρούμενο. Οι δομικές παράμετροι, το υπόβαθρο και οι παράμετροι προφίλ μεταβάλλονται σε μία μη-γραμμική μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Κατά αυτόν τον τρόπο προσαρμόζονται αναλόγως οι παράμετροι αυτοί, μέχρι το υπολογισμένο προφίλ να ταυτιστεί με το παρατηρούμενο.

Σχήμα 2.5 Η κατάταξη των υλικών σε κατηγορίες με βάση τη μαγνητική συμπεριφορά τους. Διακρίνονται σε **(α)** διαμαγνητικά, **(β)** παραμαγνητικά, **(γ)** σιδηρομαγνητικά, **(δ)** αντισιδηρομαγνητικά και **(ε)** σιδηριμαγνητικά –ή φερίτες.

Σχήμα 2.6 Τυπικός βρόχος υστέρησης ενός σιδηρομαγνητικού υλικού.

Σχήμα 2.7 Η αρχή λειτουργίας ενός μαγνητομέτρου. Βασίζεται στην επαγωγή μιας τάσης στα άκρα ενός πηνίου, λόγω μεταβολής της μαγνητικής ροής. Αν το υλικό που πρόκειται να μετρηθεί δεν έχει μόνιμη μαγνητική διπολική ροπή, τότε χρησιμοποιείται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, που επάγει μαγνήτιση. Το δείγμα εκτελεί περιοδική κίνηση στο εσωτερικό του πηνίου, στη διεύθυνση του άξονα συμμετρίας.

Σχήμα 2.8 Διδιάστατη άποψη περιθλασιμέτρου της γεωμετρίας Bragg-Brentano.

Σχήμα 2.9 Η διάταξη ενός συγχρότρου. **(i)** Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται, **(ii)** αρχικά επιταχύνονται γραμμικά στο ‘linac’ **(iii)** για να εισέλθουν σε μικρής ακτίνας κυκλική τροχιά –‘booster synchrotron’– και **(iv)** κατόπιν στο δακτύλιο του συγχρότρου ‘storage ring’, **(v)** από όπου εξέρχονται εφαιπτομενικά σε συγκεκριμένο σημείο ‘beamline’, για να οδηγηθούν τελικά στα ‘endstations’. Ανάλογα με το μήκος κύματος, λ , (υπέρυθρη/υπεριώδης ακτινοβολία, ακτίνες-Χ), που απαιτείται να αποκτήσει η δέσμη των ηλεκτρονίων, διέρχονται από μονοχρωμάτορες, παράθυρο Be , παρουσία ή μη αέρα. Εκεί, στα τοπικά εργαστήρια, πραγματοποιείται και η περιθλαση του υπό εξέταση υλικού.

- Σχήμα 2.10** Σχηματική αναπαράσταση περιθλασιμέτρου νετρονίων με σταθερό μήκος κύματος λ .
- Σχήμα 2.11** Σχηματική αναπαράσταση περιθλασιμέτρου νετρονίων $to\bar{f}$, όπου ο ανιχνευτής είναι τοποθετημένος σε σταθερή γωνία σκέδασης. Η δέσμη νετρονίων κινούνται κατά μήκος της απόστασης, l , που είναι το άθροισμα των επιμέρους μηκών ($L_1 + L_2$).
- Σχήμα 2.12** Η σχηματική αναπαράσταση διάταξης της μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων στο εργαστήριο, όπως και το διάγραμμα των διανυσμάτων ορμής της προσπίπτουσας, \vec{k}_i , και της σκεδαζόμενης δέσμης νετρονίων, \vec{k}_f , αλλά και της μεταφερόμενης στο δείγμα, \vec{Q} .

Κεφάλαιο 3

- Σχήμα 3.1** (α) Πλάγια όψη της κρυσταλλικής δομής του α - NaMnO_2 , όταν κρυσταλλώνεται στο σύστημα με ομάδα συμμετρίας $C2/m$. Το φαινόμενο 'Jahn-Teller' προκαλεί την άρση του εκφυλισμού των τροχιακών $e_g - t_{2g}$ του Mn^{+3} ($t_{2g}^3 e_g^1$). Ως εκ τούτου, τα οκτάεδρα $[\text{MnO}_2]_\infty$ είναι ελαφρώς παραμορφωμένα κατά τη διεύθυνση $(-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, δηλαδή κατά μήκος των τροχιακών τους dz^2 . (β) Η προβολή της κρυσταλλικής δομής στο επίπεδο ab . Αν J_1 είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο κατιόντων Mn^{+3} κατά μήκος του άξονα του b και J_2 η αλληλεπίδραση μεταξύ του τρίτου με τα δύο πρώτα, τότε ισχύει: $J_1 \neq J_2$ με $J_1, J_2 < 0$.
- Σχήμα 3.2** Τα κάθε ένα κατιόν Na^+ από τα τέσσερα της μοναδιαίας κυψελίδας του α - NaMnO_2 σχηματίζει οκτάεδρα Na^+O_6 με τα τρία πλησιέστερα άτομα O^{2-} από το άνω επίπεδο $[\text{MnO}_2]_\infty$ και τρία από το κάτω.
- Σχήμα 3.3** Η ηλεκτρονική δομή του μαγνητικού κατιόντος Mn^{3+} .
- Σχήμα 3.4** Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χρόνου εφησυχασμού 'σπιν-πλέγματος' συναρτηθεί της θερμοκρασίας, από πείραμα $^{23}\text{Na-NMR}$, που έχει πραγματοποιηθεί σε δείγμα πολυκρυσταλλικής σκόνης α - NaMnO_2 . Ποιοτικά η μαγνητική μετάβαση υποδηλώνεται από τη σημαντική μεταβολή του χρόνου εφησυχασμού κάτω από $T=40$ K.
- Σχήμα 3.5** (α) Πλάγια όψη της μαγνητικής δομής του α - NaMnO_2 , όταν κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα συμμετρίας $C2/m$. Το φαινόμενο 'Jahn-Teller' είναι αυτό που προκαλεί την άρση του εκφυλισμού των τροχιακών $e_g - t_{2g}$ του μαγνητικού κατιόντος Mn^{+3} ($t_{2g}^3 e_g^1$). Ως εκ τούτου, τα οκτάεδρα $[\text{MnO}_2]_\infty$ είναι ελαφρώς παραμορφωμένα κατά τη διεύθυνση $(-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, δηλαδή κατά μήκος των τροχιακών τους dz^2 . (β) Η κάτοψη της μαγνητικής δομής. Αν J_1 είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο κατιόντων Mn^{+3} κατά μήκος του άξονα του b και J_2 η αλληλεπίδραση μεταξύ του τρίτου με τα δύο πρώτα, τότε ισχύει: $J_1 \neq J_2$ με $J_1, J_2 < 0$.
- Σχήμα 3.6** (α) Η εξέλιξη των παραμέτρων μικροτάσεων στα επίπεδα 220, 022, 202 συναρτηθεί της θερμοκρασίας T . (β) Με τη μείωση της θερμοκρασίας $T \leq T_N$, αυξάνει η απόσταση Mn-Mn κατά τη μια εκ των δυο διευθύνσεων (■) των αλληλεπιδράσεων J_2 , και ταυτόχρονα μειώνεται η άλλη (▲). Ενώ για $T \geq T_N$, οι δυο αυτές αποστάσεις (●) είναι ίσες και το τρίγωνο ισοσκελές.
- Σχήμα 3.7** Τα ακτινογραφήματα της ελαστικής σκέδαση νετρονίων για τις θερμοκρασίες $T=15, 30, 35, 40, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150$ και 200 K. Για τις θερμοκρασίες $T \leq T_N$, οι επιπλέον κορυφές που εμφανίζονται –όπως για παράδειγμα στις γωνίες $2\theta=24.2^\circ, 29.8^\circ, 36.1^\circ, 40.9^\circ$,

56.8° και 67.8° – είναι οι μαγνητικές.

Σχήμα 3.8 Το διάγραμμα ροής παρουσιάζει συνοπτικά την πειραματική διαδικασία, που ακολουθήθηκε για τη μελέτη των οξειδίων Na_xMnO_2 ($0.70 \leq x \leq 1.05$) στο εργαστήριο.

Σχήμα 3.9 Το θερμοκρασιακό διάγραμμα για τη σύνθεση του μικροπορώδους $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Σταδιακή έψηση υπό $\text{Ar}_{(g)}$ με ρυθμό 3 °C/min μέχρι τους 750 °C. Εκεί παραμένει για 60 h, για να ψυχθεί ακολούθως μέχρι τους 120 °C και να αποθηκευθεί αμέσως στις προστατευτικές συνθήκες του glove-box.

Σχήμα 3.10 Τα διαγράμματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης και της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας του ντελαφοσίτη $\alpha\text{-NaMnO}_2$.

Σχήμα 3.11 (α) Οι καμπύλες της μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ , συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , των υπο- και υπερ-στοιχειομετρικών ενώσεων Na_xMnO_2 και (β) συγκριτικά με την αντίστοιχη του Mn_3O_4 .

Σχήμα 3.12 (α) Οι βρόχοι υστέρησης των υπο- και υπερ-στοιχειομετρικών ενώσεων Na_xMnO_2 και (β) συγκριτικά με τον αντίστοιχο του Mn_3O_4 σε θερμοκρασία $T=5$ K.

Σχήμα 3.13 (α) Οι μακροσκοπικές μαγνητικές ιδιότητες του ντελαφοσίτη $\alpha\text{-NaMnO}_2$: η μαγνητική επιδεκτικότητα, χ , συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , σε πεδίο $H=0.2$ T, σε πρωτόκολλο zfc και fc και ο βρόχος υστέρησης του σε $T=5$ K –ένθετο. Στο δε (β) παρουσιάζεται ο αντίστροφος λόγος της μαγνητικής επιδεκτικότητας, $\frac{1}{\chi}$, του ντελαφοσίτη $\alpha\text{-NaMnO}_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T .

Σχήμα 3.14 Τα ακτινογραφήματα και η ανάλυση Le Bail για τα υπο- και υπερ-στοιχειομετρικά (α) $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$, (β) $\text{Na}_{0.75}\text{MnO}_2$, (γ) $\text{Na}_{0.78}\text{MnO}_2$, (δ) $\text{Na}_{0.90}\text{MnO}_2$, (ε) $\text{Na}_{0.95}\text{MnO}_2$ και (στ) $\text{Na}_{1.05}\text{MnO}_2$, αντίστοιχα. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζεται το παρατηρούμενο πειραματικό, το μοντελοποιημένο ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Η πρώτη και η δεύτερη γραμμή των κάθετων πράσινων γραμμών υποδεικνύουν τις θέσεις των ανακλάσεων Bragg για τις φάσεις του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και Mn_3O_4 , αντίστοιχα.

Σχήμα 3.15 Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (110) από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου συναρτήσει της θερμοκρασίας, (α) στην περιοχή $5 \leq T \leq 296$ K και (β) $296 \leq T \leq 923$ K –αντιστοιχώς. Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας T συνεπάγεται τη διαστολή του κρυστάλλου του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, με συνακόλουθη αύξηση της διαπλεγματικής απόστασής του d και μείωση της αντίστοιχης γωνίας 2θ της κορυφής ανάκλασης.

Σχήμα 3.16 (α) Η μεταβολή του εύρους FWHM έξι κύριων κορυφών του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και (β) η ποσοστιαία (%) σχετική μεταβολή αυτών συναρτήσει της θερμοκρασίας, για όλο το θερμοκρασιακό εύρος $40 \leq T \leq 298$ K. Οι έξι κύριες κορυφές που έχουν χρησιμοποιηθούν είναι: (001) σε $2\theta=4.29^\circ$, (002) σε $2\theta=8.61^\circ$, (200) σε $2\theta=8.83^\circ$, (110) σε $2\theta=9.16^\circ$, (111) σε $2\theta=10.80^\circ$ και (020) σε $2\theta=16.10^\circ$.

Σχήμα 3.17 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ από σύγχροτρο αναλυμένα με τη μέθοδο Rietveld για το $\alpha\text{-NaMnO}_2$ σε (α) $T=5$ K και (β) $T=50$ K, αντίστοιχα. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζονται τα παρατηρούμενα πειραματικά δεδομένα, το υπολογισμένο ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Οι κάθετες πράσινες γραμμές δίνουν, βάση κρυσταλλογραφικού μοντέλου, τις αναμενόμενες θέσεις των ανακλάσεων

Bragg της κρυσταλλικής δομής του ντελαφοσίτη α -NaMnO₂.

- Σχήμα 3.18** Τα τρία πλησιέστερα οκτάεδρα Mn³⁺O₆ της δομής του α -NaMnO₂ παρουσιάζονται απομονωμένα και το οκτάεδρο Mn³⁺O₆ μεγεθυμένο, για λόγους απλούστευσης. Mn₁ και Mn₂, Mn₁ και Mn₃ τα κατιόντα Mn³⁺ μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται η αλληλεπίδραση J₂. Mn₂ και Mn₃ είναι τα κατιόντα μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται η αλληλεπίδραση J₁.
- Σχήμα 3.19** Παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή των παραμέτρων πλέγματος (**α**) a_t και b_t, (**β**) c_m, (**γ**) των γωνιών α_t και β_t, όπως και (**δ**) της γωνίας γ_t του κρυστάλλου από τα πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτινών-Χ συγχρότρου.
- Σχήμα 3.20** Παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή της απόσταση των δεσμών (**α**) Mn-O₁, Mn-O₂ και (**β**) Mn-O₃ εντός του οκτάεδρου Mn³⁺O₆ σε όλο το εύρος της περιοχής 4 ≤ T ≤ 298 K. Αναπόφευκτα, και αυτοί μεταβάλλονται με τον ίδιο τρόπο, όπως οι αποστάσεις Mn-Mn. Οι δεσμοί Mn-O₁ και Mn-O₂ είναι κατά μήκος των κενών τροχιακών d_{x²-y²}, ενώ εκείνος του Mn-O₃ είναι κατά μήκος των τροχιακών dz².
- Σχήμα 3.21** Παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή των μικροτάσεων 'Stephens' στο πλέγμα του φυλλόμορφου α -NaMnO₂ στην περιοχή 45 ≤ T ≤ 300 K. Συγκεκριμένα, των μικροτάσεων (**α**) S₂₂₀, S₂₀₂ και S₀₂₂, (**β**) S₄₀₀, S₀₄₀ και S₀₀₄, (**γ**) S₃₀₁, S₁₀₃ και S₁₂₁. Παρατηρείται πως όλοι οι συντελεστές μικροτάσεων δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες μεταβολές με την εξέλιξη της θερμοκρασίας, με εξαίρεση εκείνης του συντελεστή S₀₄₀.
- Σχήμα 3.22** Σχηματική αναπαράσταση της μετατόπισης των κατιόντων Mn³⁺ εντός του επιπέδου ab, κατά το μετασχηματισμό του φυλλόμορφου α -NaMnO₂ από το μονοκλινές C2/m –με παραμέτρους πλέγματος a_m και b_m– στο τρικλινές P $\bar{1}$ σύστημα –με παραμέτρους a_t και b_t.
- Σχήμα 3.23** Η πλάγια όψη και η κάτοψη της μοναδιαίας κυψελίδας, της κρυσταλλικής (**α**, **β**) και της μαγνητικής (**γ**, **δ**) δομής του α -NaMnO₂, το οποίο κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα C2/m για T > T_N, και μετασχηματίζεται στο τρικλινές σύστημα P $\bar{1}$ για T < T_N. Η τελευταία υποδηλώνεται με τους 'ανοιχτού χρώματος' κρυσταλλικούς άξονες.
- Σχήμα 3.24** Το φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων για τιμές μεταφερόμενης ορμής 1.1 < |Q| < 1.6 Å⁻¹. Οι δύο καμπύλες αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες 5 K και 100 K, αντίστοιχα. Παρατηρείται ένα ενεργειακό χάσμα, ή αλλιώς 'χάσμα-σπιν', για τη χαμηλή θερμοκρασία T = 4 K –και γενικότερα για T < 45 K.
- Σχήμα 3.25** Παρουσιάζεται τριδιάστατα, το φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων σε θερμοκρασία T = 20 K, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων E_i = 30 meV και συχνότητας f = 250 Hz. Στο (**α**) παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα, ενώ στο (**β**) μεγεθυμένο προκειμένου να αναδειχθεί το χάσμα σπιν. Οι ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του α -NaMnO₂ φαίνονται με έντονο κόκκινο χρώμα και εμφανίζονται μόνο για E_i ≈ 0 meV, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης. Στο (**γ**) παρουσιάζεται η τομή του (**β**), για ενέργεια εύρους - 0.3 ≤ E ≤ 0.3 meV. Η πρώτη γραμμή των κάθετων πράσινων γραμμών (M) αντιστοιχεί στις μαγνητικές ανακλάσεις Bragg του α -NaMnO₂, ενώ η δεύτερη (A1) στις κρυσταλλικές ανακλάσεις Bragg του δειγματοφορέα Al.
- Σχήμα 3.26** Παρουσιάζονται οι ισοϋψείς καμπύλες των διαγραμμάτων της ενέργειας, E (meV), συναρτήσει της ορμής, |Q| (Å⁻¹), του μικροπορώδους οξειδίου α -NaMnO₂ στο φασματομέτρο MARI για τιμές E_i = 30 meV και συχνότητας f = 250 Hz, για θερμοκρασίες: (**α**) T = 5 K, (**β**) T = 20 K, (**β**) T = 35 K και (**δ**) T = 50 K. Παρατηρείται το χάσμα σπιν για T < 45 K.

Σχήμα 3.27 Το μονοδιάστατο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων του φυλλόμορφου α - NaMnO_2 συναρτήσει της ενέργειάς τους. Παρουσιάζεται μεγεθυμένο στην περιορισμένη περιοχή έντασης $0 < |Q| < 30$ a.u και μεταφερόμενης ορμής $1.1 < |Q| < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$, προς ανάδειξη του χάσματος σπιν.

Σχήμα 3.28 **(α)-(β)-(γ)** Τα πειραματικά δεδομένα της σκεδαζόμενης έντασης στο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων –παρουσιάζονται με τα μεμονωμένα σημεία (ο)– έχουν θεωρητικά προσομοιωθεί, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο προσέγγισης SMA ή RPA για την περίπτωση που οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι (i) μονοδιάστατες και (ii) διδιάστατες. Σε κάθε περίπτωση η μοντελοποίηση των μονοδιάστατων μαγνητικών αλληλεπιδράσεων ταυτίζεται αρκετά ικανοποιητικά με τα πειραματικά δεδομένα, πιστοποιώντας πως στη δομή του α - NaMnO_2 οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις δεν αναπτύσσονται σε διδιάστατο επίπεδο, αλλά μονοαξονικά.

Σχήμα 3.29 **(α)** Το θεωρητικά μοντελοποιημένο φάσμα βάση της μεθόδου SMA και **(β)** το αντίστοιχο πειραματικό, για $E_i=85 \text{ meV}$ και $T=5 \text{ K}$. Είναι εμφανής η ταύτισή τους.

Κεφάλαιο 4

Σχήμα 4.1 **(α)** Πλάγια όψη της κρυσταλλικής δομής του CuMnO_2 , όταν κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα συμμετρίας $C2/m$. Όπως και στην περίπτωση του ισοδομικού του, α - NaMnO_2 , τα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 είναι ελαφρώς κεκλιμένα κατά τη $(-0.5, 0, 0.5)$ διεύθυνση, δηλαδή κατά μήκος των τροχιακών τους d_{z^2} . **(β)** Η προβολή της κρυσταλλικής του δομής στο επίπεδο ab .

Σχήμα 4.2 Τα τρία πλησιέστερα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 της δομής του CuMnO_2 παρουσιάζονται απομονωμένα και το οκτάεδρο Mn^{3+}O_6 μεγεθυμένο, για λόγους απλούστευσης. Mn_1 και Mn_2 , Mn_1 και Mn_3 τα κατιόντα Mn^{3+} , μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται η αλληλεπίδραση J_2 . Mn_2 και Mn_3 τα κατιόντα, μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται η αλληλεπίδραση J_1 , τέτοια ώστε: $J_1 \neq J_2$ με $J_1, J_2 < 0$.

Σχήμα 4.3 Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χρόνου εφησυχασμού ‘σπιν-πλέγματος’ συναρτήσει της θερμοκρασίας, από πείραμα $^{63}\text{Cu-NMR}$, που έχει πραγματοποιηθεί σε δείγμα πολυκρυσταλλικής σκόνης CuMnO_2 . Ποιοτικά η μαγνητική μετάβαση υποδηλώνεται από τη σημαντική μεταβολή του χρόνου εφησυχασμού κάτω από $T=65 \text{ K}$.

Σχήμα 4.4 Το διάγραμμα ροής παρουσιάζει συνοπτικά την πειραματική διαδικασία, που ακολουθήθηκε για τη μελέτη του φυλλόμορφου οξειδίου CuMnO_2 στο εργαστήριο.

Σχήμα 4.5 Το θερμοκρασιακό διάγραμμα για τη σύνθεση του CuMnO_2 . Σταδιακή έψηση υπό κενό με ρυθμό $(+)$ $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους $980 \text{ }^\circ\text{C}$. Εκεί παραμένει για 48 h , για να ψυχθεί ακολούθως με ρυθμό $(-)$ $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Σχήμα 4.6 Τα διαγράμματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης και της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας T του φυλλόμορφου CuMnO_2 .

Σχήμα 4.7 Παρουσιάζεται η εξέλιξη της μαγνητικής επιδεκτικότητας του ντελαφοσίτη CuMnO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή $0 \leq T \leq 350 \text{ K}$ σε πρωτόκολλο fc ή zfc . Το μαγνητικό πεδίο έχει τιμές **(α)** $H=100 \text{ G}$, **(β)** $H=200 \text{ G}$, **(γ)** $H=1 \text{ T}$ και **(δ)** $H=5 \text{ T}$. Τα ένθετα παρουσιάζουν την αντίστοιχη μαγνητική επιδεκτικότητα του οξειδίου Mn_3O_4 στο **(α)** για

$H=20$ G σε πρωτόκολλο fc και zfc , ενώ στο **(γ)** για $H=1$ T σε πρωτόκολλο zfc .

Σχήμα 4.8 Παρουσιάζονται **(α)** οι βρόχοι υστέρησης του $CuMnO_2$ σε θερμοκρασίες $T=5$ και 100 K με μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο $-5 \leq H \leq 5$ T, ενώ στο **(β)** συγκρίνονται οι βρόχοι υστέρησης του φυλλόμορφου $CuMnO_2$ και του ανεπιθύμητου οξειδίου Mn_3O_4 για $T=5$ K. Το τελευταίο παρουσιάζει χαρακτηριστικά ‘μαλακού’ μαγνητικού υλικού με υψηλές τιμές μαγνήτισης κορεσμού και εναπομένουσας μαγνήτισης, ενώ είναι προφανής η παντελής απουσία του στο $CuMnO_2$, που έχουμε συνθέσει στο εργαστήριο.

Σχήμα 4.9 Παρουσιάζεται ο αντίστροφος λόγος της μαγνητικής επιδεκτικότητας του $CuMnO_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε zfc πρωτόκολλο με πεδίο $H=200$ G. Το τμήμα της καμπύλης για $T > 200$ K περιγράφεται από το νόμο του Curie-Weiss.

Σχήμα 4.10 Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (110), $d=2.544$ Å, από τα πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων-X από σύγχροτρο σε σκόνη του $CuMnO_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή $5 \leq T \leq 296$ K. Παρατηρείται πως η (110) υφίσταται στη θερμοκρασιακή περιοχή $T_N \leq T \leq 296$ K, όπου το $CuMnO_2$ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$, ενώ διαχωρίζεται στις επιμέρους της, (100) και (010), στη θερμοκρασιακή περιοχή $T \leq T_N$, όπου κρυσταλλώνεται στο $P\bar{1}$.

Σχήμα 4.11 (α) Διαγράμματα της θερμοκρασιακής μεταβολής των τιμών του FWHM στο εύρος $5 \leq T \leq 300$ K από το πείραμα σύγχροτρο, ενώ στο (β) παρουσιάζονται οι σχετικές τιμές τους, οι οποίες έχουν υπολογιστεί θεωρώντας τις τιμές για $T=70$ K ως τιμές αναφοράς.

Σχήμα 4.12 Περιθλασιγράμματα ακτίνων-X του $CuMnO_2$ από σύγχροτρο αναλυμένα με τη μέθοδο Rietveld σε **(α)** $T=5$ K και **(β)** $T=70$ K. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα, το υπολογισμένο ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Οι κάθετες πράσινες γραμμές δίνουν τις αναμενόμενες θέσεις των ανακλάσεων Bragg –βάση κρυσταλλογραφικού μοντέλου.

Σχήμα 4.13 Παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή των παραμέτρων πλέγματος **(α)** a_t και b_t , **(β)** c_m , **(γ)** των γωνιών α_t και β_t , όπως και **(δ)** της γωνίας γ_t του κρυστάλλου του φυλλόμορφου $CuMnO_2$.

Σχήμα 4.14 Η θερμοκρασιακή μεταβολή της απόσταση των δεσμών **(α)** $Mn-O_1$, $Mn-O_2$ και **(β)** $Mn-O_3$ εντός του οκτάεδρου $Mn^{3+}O_6$ σε όλο το εύρος της περιοχής $4 \leq T \leq 298$ K. Αναπόφευκτα, και αυτοί μεταβάλλονται με τον ίδιο τρόπο, όπως οι αποστάσεις των $Mn-Mn$. Οι δεσμοί $Mn-O_1$ και $Mn-O_2$ είναι κατά μήκος των κενών τροχιακών $d_{x^2-y^2}$, ενώ εκείνος του $Mn-O_3$ είναι κατά μήκος των τροχιακών dz^2 . Η απόσταση του επιμήκη αυτού δεσμού μειώνεται (κατά 0.32 %) σε $Mn-O_3=2.2500$ Å στη θερμοκρασία $T \approx T_N$, μειώνοντας και την παραμόρφωση του οκτάεδρου $Mn^{3+}O_6$.

Σχήμα 4.15 Παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή των μικροτάσεων ‘Stephens’ στο πλέγμα του ντελαφοσίτη $CuMnO_2$ στην περιοχή $65 \leq T \leq 300$ K. Συγκεκριμένα, των μικροτάσεων **(α)** S_{220} , S_{202} και S_{022} , **(β)** S_{400} , S_{040} και S_{004} , **(γ)** S_{301} , S_{103} και S_{121} . Παρατηρείται ότι όλοι οι συντελεστές μικροτάσεων έχουν παραπλήσιες τιμές, μεταξύ 0-10 a.u, και δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες μεταβολές με την εξέλιξη της θερμοκρασίας στην περιοχή $T_N \leq T \leq 300$ K.

Σχήμα 4.16 Το διάγραμμα ροής που ακολουθείται για τον προσδιορισμό της μαγνητικής δομής ενός υλικού. Διακρίνονται τα επιμέρους τμήματα για την ανάλυση αυτής.

Σχήμα 4.17 Η ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld (**α**) της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής για $T=2$ K και (**β**) της κρυσταλλικής δομής του για $T=70$ K. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζεται το πειραματικό, το μοντελοποιημένο ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Η πρώτη σειρά των κάθετων πράσινων γραμμών παριστάνουν τις ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής του δομής, ενώ στο (**α**) η δεύτερη σειρά αντιστοιχεί στις ανακλάσεις της μαγνητικής δομής του CuMnO_2 .

Σχήμα 4.18 Παρουσιάζεται ποιοτικά ο μετασχηματισμός φάσης του CuMnO_2 , από το μονοκλινές $C2/m$ στο τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα με το συνακόλουθο διαχωρισμό των ανακλάσεων Bragg και την εμφάνιση των πρόσθετων μαγνητικών ανακλάσεων λόγω της μαγνητικής τάξης για $T \leq T_N$. (**α**) Το τριδιάστατο διάγραμμα της εξέλιξης των περιθλασιγραμμάτων του CuMnO_2 στην περιορισμένη θερμοκρασιακή περιοχή $55 \leq T \leq 80$ K και διαπλεγματικής απόστασης με $1.5 \leq d \leq 1.9$ Å. (**β**) Το διδιάστατο διάγραμμα της εξέλιξης των περιθλασιγραμμάτων στη θερμοκρασιακή περιοχή $40 \leq T \leq 80$ K συναρτήσει της ίδιας διαπλεγματικής απόστασης με $1.5 \leq d \leq 1.9$ Å.

Σχήμα 4.19 Παρουσιάζεται η εξέλιξη των παραμέτρων πλέγματος (**α**) a_t και b_t , (**β**) c_m , (**γ**) των γωνιών α_t και β_t , όπως και (**δ**) της γωνίας γ_t του κρυστάλλου του φυλλόμορφου CuMnO_2 .

Σχήμα 4.20 (**α**) Η πλάγια όψη και (**β**) η κάτοψη της κρυσταλλικής δομής του CuMnO_2 , το οποίο κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$ για $T > T_N$, και μετασχηματίζεται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ για $T < T_N$. Στο (**γ**) και το (**δ**) παρουσιάζονται οι αντίστοιχες όψεις και της μαγνητικής δομής του.

Σχήμα 4.21 Παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή της μαγνητικής ροπής του ντελαφοσίτη CuMnO_2 στην περιοχή $0 \leq T \leq 80$ K. Αποκτά τη μέγιστη τιμή της, $\mu_{\text{eff}} \approx 3.18 \mu_B$, στη θερμοκρασία $T=5$ K, ενώ είναι $\mu_{\text{eff}}=0 \mu_B$ για $T > T_N$.

Σχήμα 4.22 Σχηματική αναπαράσταση της μετατόπισης των κατιόντων Mn^{3+} εντός του επιπέδου ab , κατά το μετασχηματισμό του φυλλόμορφου CuMnO_2 από το μονοκλινές $C2/m$ –με παραμέτρους πλέγματος a_m και b_m – στο τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα –με παραμέτρους a_t και b_t .

Σχήμα 4.23 Παρουσιάζεται το φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων σε θερμοκρασία $T=5$ K, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=30$ meV και συχνότητας $f=250$ Hz. Στο (**α**) παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα, ενώ στο (**β**) μεγεθυμένο προκειμένου να αναδειχθεί το χάσμα στο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων χαμηλών ενεργειών. Η ελαστική σκέδαση από το CuMnO_2 φαίνεται με έντονο κόκκινο χρώμα για $E \approx 0$ meV. Στο (**γ**) παρουσιάζεται η τομή του (**β**) για $E \approx 0$. Η πρώτη γραμμή των κάθετων πράσινων γραμμών (M) αντιστοιχεί στις μαγνητικές ανακλάσεις Bragg του CuMnO_2 , ενώ η δεύτερη ($A1$) στις ανακλάσεις Bragg του δειγματοφορέα Al .

Σχήμα 4.24 Παρουσιάζεται το φάσμα μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων του CuMnO_2 για $E_i=30$ meV – με $f=250$ Hz– σε $T=5$ K. Φαίνεται (**α**) το πλήρες φάσμα του, (**β**) περαιτέρω μεγέθυνση αυτού στην περιοχή $0 < |Q| < 3$ Å⁻¹, όπου οι μαγνητικές διεγέρσεις έχουν πολύ χαμηλή ενέργεια, υποδηλώνοντας ενδεχομένως την ύπαρξη χάσματος σπιν, ενώ στο (**γ**) εστιάζοντας ακόμα περισσότερο στην επίμαχη ζώνη με ενέργεια $E < 10$ meV.

Σχήμα 4.25 Το φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων συναρτήσει της μεταφερόμενης στο δείγμα ορμής και της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων στον άξονα z , του φυλλόμορφου CuMnO_2 , για θερμοκρασίες (**α-β**) $T=25$ K, (**γ**) $T=100$ K και (**δ**) $T=200$ K, με ενέργεια της προσπίπτουσας

δέσμης νετρονίων $E_i=85$ meV –και $f=300$ Hz. Το χάσμα σπιν είναι εμφανές στη χαμηλή θερμοκρασία $T=20$ –και γενικά για $T \leq T_N$.

Σχήμα 4.26 Παρουσιάζονται τα φάσματα των χαμηλής ενέργειας μαγνητικών διεγέρσεων για $E_i=85$ meV –με $f=300$ Hz–, με $1.1 < |Q| < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Συγκρίνονται με το υψηλότερης ανάλυσης φάσμα για $E_i=30$ meV –με $f=250$ Hz– στη θερμοκρασία $T=5$ K, προκειμένου να αναδειχτεί καλύτερα η ύπαρξη του ενεργειακού χάσματος.

Κεφάλαιο 5

Σχήμα 5.1 Η λεπτομερής ηλεκτρονική δομή του μαγνητικού κατιόντος Mn^{3+} , $3d^4$, HS, $S=2$. Διακρίνεται η κατανομή των περισσότερο σταθερών τροχιακών συμμετρίας t_{2g} : d_{xy} , d_{yz} και d_{zx} , και των λιγότερο σταθερών e_g : d_{z^2} (ή $d_{3z^2-r^2}$) και $d_{x^2-y^2}$.

Σχήμα 5.2 Οι πιθανές γραμμικές αλληλεπιδράσεις υπερανταλλαγής που αναπτύσσονται μεταξύ δυο μεταλλικών κατιόντων και του παρεμβαλλόμενου ανιόντος O^{2-} .

Σχήμα 5.3 Διακρίνονται τα μονοπάτια αλληλεπιδράσεων μεταξύ των επίπεδων $[MnO_2]_{\infty}$ **(α)** $'Mn_{d_{x^2-y^2}} - O_{P_x/P_y} - Na_s - O_{P_x/P_y} - Mn_{d_{x^2-y^2}}'$ και **(β)** $'Mn_{d_{x^2-y^2}} - O_{P_x/P_y} - Cu_d - O_{P_x/P_y} - Mn_{d_{x^2-y^2}}'$ για τα οξειδία α - $NaMnO_2$ και $CuMnO_2$, αντιστοίχως. Οι γωνίες που σχηματίζουν τα κατιόντα Mn^{3+} με τα παρένθετα κατιόντα Na^+ και Cu^+ , μέσω των ανιόντων O^{2-} , στα αντίστοιχα μονοπάτια είναι: $\hat{\alpha} = Mn - \hat{O} - Na \approx 95^\circ$ και $\hat{\beta} = Mn - \hat{O} - Cu \approx 120^\circ$. Επίσης, υποδεικνύεται το είδος του τροχιακού στα παρένθετα κατιόντα, που διασύνδεει τα επίπεδα.

Σχήμα 5.4 Η μαγνητική επιδεκτικότητα των φυλλόμορφων α - $NaMnO_2$ και $CuMnO_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T , σε πρωτόκολλα fc και zfc σε μαγνητικό πεδίο έντασης $H=200$ G. Στο ένθετο παρουσιάζεται, για σύγκριση, η εξέλιξη της μαγνητικής επιδεκτικότητας της δευτερογενής φάσης του Mn_3O_4 .

Σχήμα 5.5 Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (110) από τα πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων-Χ συγχρότρου για τους ντελαφοσίτες **(α)** α - $NaMnO_2$ και **(β)** $CuMnO_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή $5 \leq T \leq 296$ K. Παρατηρείται πως διαχωρίζεται στις επιμέρους της, (100) και (010), στη θερμοκρασιακή περιοχή $T \leq T_N$, όπου οι ντελαφοσίτες μετασχηματίζονται από το μονοκλινές σύστημα $C2/m$ στο τρίκλινο $P\bar{1}$. Στην περίπτωση του δεύτερου οξειδίου όμως ο διαχωρισμός είναι ευκρινής.

Σχήμα 5.6 Παρουσιάζεται η εξέλιξη των εγκάρσιων και επιμήκων αποστάσεων των δεσμών Mn-O του οκτάεδρου $Mn^{3+}O_6$, στην κρυσταλλική δομή των ντελαφοσιτών α - $NaMnO_2$ και $CuMnO_2$ με τη μορφή: $\frac{Mn-O_{ap}}{Mn-O_{eq}}$. Στην περίπτωση του πρώτου, τα οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$ είναι περισσότερο επιμηκυμένα και συμπιεσμένα κατά τον εγκάρσιο άξονά τους.

Σχήμα 5.7 Σύγκριση της παραμόρφωσης του οκτάεδρου $Mn^{3+}O_6$ στην κρυσταλλική δομή των ντελαφοσιτών α - $NaMnO_2$ και $CuMnO_2$. Διακρίνεται και η χωροδιάταξη των τροχιακών d_{z^2} του κατιόντος Mn^{3+} , κατά μήκος του επιμήκη άξονα του οκτάεδρου.

Σχήμα 5.8 Το περιβάλλον συναρμογής των παρένθετων κατιόντων **(α)** Na^+ και **(β)** Cu^+ με τα πλησιέστερα διδιάστατα επίπεδα $[MnO_2]_{\infty}$ στην περίπτωση των φυλλόμορφων α - $NaMnO_2$

και CuMnO_2 , αντιστοίχως. Συγκεκριμένα, στην πρώτη περίπτωση το Na^+ σχηματίζει οκτάεδρα Na^+O_6 με τα πλησιέστερα O^{2-} από τα διδιάστατα επίπεδα $[\text{MnO}_2]_\infty$. Αντίθετα, στην περίπτωση του CuMnO_2 , το Cu^+ σχηματίζει γραμμικούς δεσμούς O-Cu-O, με τα πλησιέστερα O^{2-} από τα επίπεδα $[\text{MnO}_2]_\infty$, οι οποίοι είναι κάθετοι ως προς το επίπεδο αυτό.

Σχήμα 5.9 Παρουσιάζεται η εξέλιξη των παραμέτρων πλέγματος (**(α)** a_m , (**(β)** c_m , (**(γ)** των γωνιών α_m και γ_m , όπως και (**(δ)** της γωνίας β_m του κρυστάλλου των φυλλόμορφων οξειδίων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 . Στο (**(α)**) το μαύρο και κόκκινο χρώμα για $T < T_N$ αντιστοιχούν στις πλευρές Mn_1Mn_2 ή a_t και Mn_1Mn_3 ή b_t , που διαφοροποιούνται. Στο (**(γ)**) το μαύρο και κόκκινο χρώμα για $T < T_N$ αντιστοιχούν στις γωνίες α_t και β_t , που επίσης διαφοροποιούνται στις μοναδιαίες κυψελίδες των ντελαφοσιτών.

Σχήμα 5.10 Παρουσιάζεται η μοναδιαία κυψελίδα της μαγνητικής δομής των φυλλόμορφων οξειδίων (**(α)** $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και (**(β)** CuMnO_2 , τα οποία κρυσταλλώνονται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ για $T < T_N$. Στο (**(γ)**) και (**(δ)**) παρουσιάζεται η κάτοψη της δομής αντιστοίχως, όπως και πώς διαφοροποιούνται οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων Mn^{3+} .

Σχήμα 5.11 Έχουν απομονωθεί –για λόγους απλούστευσης– τα τρία πλησιέστερα γειτονικά οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 από το πλέγμα του φυλλόμορφου (**(α)** $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και (**(β)** CuMnO_2 . Διακρίνονται οι γωνίες $\text{Mn}-\hat{\text{O}}-\text{Mn}$, που σχηματίζουν οι αντίστοιχες αλυσίδες $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, οι οποίες προσεγγίζουν τις 90° .

Σχήμα 5.12 Η θερμοκρασιακή μεταβολή της διατεταγμένης μαγνητικής ροπής των οξειδίων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 στην περιοχή $0 \leq T \leq 75$ K. Έχει γίνει προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων βάση της εξίσωσης (5.11), προκειμένου να προσδιοριστεί ο κρίσιμος εκθέτης, β .

Σχήμα 5.13 Συγκρίνονται τα διδιάστατα φάσματα της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων συναρτήσει της μεταφερόμενης ορμής και της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων για τα $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 . Στο (**(α)**) και το (**(β)**) φαίνεται το πλήρες φάσμα αυτών, αντιστοίχως, στα δε (**(γ)**) - (**(στ)**) η μεγέθυνση του φάσματος στο ‘παράθυρο’ πολύ χαμηλών ενεργειών.

Σχήμα 5.14 Το φάσμα των χαμηλής ενέργειας μαγνητικών διεγέρσεων των φυλλόμορφων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 στους $T=5$ K. Οι μετρήσεις αφορούν για προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων $E_i=30$ meV –με $f=250$ Hz.

Σχήμα 5.15 Το φάσμα των χαμηλής ενέργειας μαγνητικών διεγέρσεων. Αναφέρονται στους $T=5$ και 50 K για το φυλλόμορφο $\alpha\text{-NaMnO}_2$, τους $T=5$ και 75 K για το CuMnO_2 . Οι μετρήσεις αφορούν για προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων $E_i=85$ meV –με $f=300$ Hz.

Κεφάλαιο 6

Σχήμα 6.1 Το διάγραμμα ροής παρουσιάζει συνοπτικά την πειραματική διαδικασία, που ακολουθήθηκε για τη μελέτη του οξειδίου NaVO_2 στο εργαστήριο.

Σχήμα 6.2 Το θερμοκρασιακό διάγραμμα για τη σύνθεση του δείγματος NaVO_2 . Σταδιακή έψηση υπό αναγωγικές συνθήκες με ρυθμό $(+)3$ $^\circ\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους 650 $^\circ\text{C}$, όπου αποσυντίθεται το ανθρακικό άλας. Εκεί παραμένει για 72 h προς σχηματισμό του επιθυμητού οξειδίου, για να ψυχθεί ακολούθως με ρυθμό $(-)10$ $^\circ\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους 120 $^\circ\text{C}$. Αμέσως μετά, το δείγμα

αποθηκεύτηκε στις ειδικές συνθήκες του glove-box.

- Σχήμα 6.3** Το διάγραμμα της βαρυτομετρικής και διαφορικής θερμικής ανάλυσης του NaVO_2 .
- Σχήμα 6.4** Η ανάλυση με τη μέθοδο Le Bail του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος NaVO_2 από συμβατικό περιθλασίμετρο στο εργαστήριο. Οι κάθετες πράσινες γραμμές αντιστοιχούν στις αναμενόμενες βάση συμμετρίας ανακλάσεις Bragg του στοιχειομετρικού NaVO_2 –πρώτη γραμμή– και της δευτερογενούς φάσης, που είναι το υποστοιχειομετρικό $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$ –δεύτερη γραμμή.
- Σχήμα 6.5** **(α)** Το διάγραμμα της μαγνητικής επιδεκτικότητας του οξειδίου NaVO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πρωτόκολλο *zfc* και *fc* και **(β)** οι βρόχοι υστέρησής του για τις θερμοκρασίες $T_1=5\text{ K}$, $T_2=80\text{ K}$ και $T_3=120\text{ K}$.
- Σχήμα 6.6** Η ανάλυση με τη μέθοδο Le Bail του ακτινοδιαγράμματος ελαστικής σκέδασης νετρονίων στο περιθλασίμετρο GEM. Τα πειραματικά δεδομένα έχουν αναλυθεί με την παραδοχή μονοφασικού οξειδίου NaVO_2 .
- Σχήμα 6.7** Η ανάλυση με τη μέθοδο Le Bail του ακτινοδιαγράμματος ελαστικής σκέδασης νετρονίων στο περιθλασίμετρο GEM. Τα πειραματικά δεδομένα έχουν αναλυθεί με την παραδοχή συνύπαρξης του οξειδίου NaVO_2 με το υποστοιχειομετρικό του $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$.
- Σχήμα 6.8** Το διάγραμμα ροής παρουσιάζει συνοπτικά την πειραματική διαδικασία, που ακολουθήθηκε για τη μελέτη του φυλλόμορφου οξειδίου $\beta\text{-NaMnO}_2$ στο εργαστήριο.
- Σχήμα 6.9** Το θερμοκρασιακό διάγραμμα για τη σύνθεση του δείγματος $\beta\text{-NaMnO}_2$. Σταδιακή έψηση πρώτα στην T_1 για 6 h, όπου αποσυντίθεται το Na_2CO_3 και ακολούθως στην T_2 , όπου αναμένεται να σχηματιστεί το επιθυμητό οξείδιο. Η σύνθεση έχει πραγματοποιηθεί σε αδρανείς, αλλά και οξειδωτικές συνθήκες.
- Σχήμα 6.10** Η ανάλυση με τη μέθοδο Le Bail του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος $\beta\text{-NaMnO}_2$ από συμβατικό περιθλασίμετρο στο εργαστήριο. Με μαύρο χρώμα παρουσιάζεται το παρατηρούμενο/πειραματικό ακτινοδιάγραμμα, με κόκκινο το υπολογισμένο βάση μοντέλου, ενώ με μπλε χρώμα παριστάνεται η διάφορα μεταξύ τους. Οι κάθετες πράσινες γραμμές αντιστοιχούν στις αναμενόμενες βάση συμμετρίας ανακλάσεις Bragg του $\beta\text{-NaMnO}_2$.
- Σχήμα 6.11** Η κρυσταλλική δομή της πολυμορφικής δομής του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, $\beta\text{-NaMnO}_2$, το οποίο κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα $R\bar{3}m$. Διαφοροποιείται, με την αντίστοιχη δομή του μητρικού $\alpha\text{-NaMnO}_2$, ως προς τη χαρακτηριστική ‘zig-zag’ μορφή που σχηματίζουν τα διδιάστατα επίπεδα MnO_2 –τα οποία εκτείνονται στο *ab*– μεταξύ τους.
- Σχήμα 6.12** Το διάγραμμα της μαγνητικής επιδεκτικότητας και του αντιστρόφου αυτής, του $\beta\text{-NaMnO}_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πρωτόκολλο *zfc*. Η θερμοκρασιακή περιοχή $T > 130\text{ K}$, όπου η καμπύλη του $\left(\frac{1}{\chi}\right)$ είναι ευθύγραμμη, περιγράφεται από το νόμο Curie-Weiss.
- Σχήμα 6.13** Το μικροπορώδες οξείδιο με χημικό τύπο $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$ κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα $I4/m$ με παραμέτρους πλέγματος: $a_t=b_t=9.866(3)\text{ \AA}$ και $c_t=2.872(1)\text{ \AA}$. Απαρτίζεται από 2×2 οκτάεδρα MnO_6 τα οποία συνδέονται μέσω των ακμών τους, σχηματίζοντας σήραγγες, τετραγωνικής διατομής $4.6\text{ \AA} \times 4.6\text{ \AA}$.

Σχήμα 6.14 Το διάγραμμα ροής παρουσιάζει συνοπτικά την πειραματική διαδικασία, που ακολουθήθηκε για τη μελέτη του οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ στο εργαστήριο.

Σχήμα 6.15 Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ με την τεχνική της Sol-gel. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε υπό διαρκή μηχανική ανάδευση, σε σταθερή θερμοκρασία $T=23\text{ }^\circ\text{C}$, παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, πίεσης $P=1\text{ atm}$. Παράλληλα, καταγραφόταν η μεταβολή του pH συναρτήσει του χρόνου t προκειμένου να μελετηθεί η εξέλιξη της σύνθεσης.

Σχήμα 6.16 Το διάγραμμα μεταβολής της τιμής του pH συναρτήσει του χρόνου, t , κατά τη διάρκεια παρασκευής του οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ με τη ‘Sol-gel’ μέθοδο.

Σχήμα 6.17 Διαγράμματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης και της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας T του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$.

Σχήμα 6.18 Το θερμοκρασιακό διάγραμμα για τη σύνθεση του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$. Η έψήσή του πραγματοποιήθηκε σε ατμοσφαιρικό αέρα μέχρι τους $450\text{ }^\circ\text{C}$ για χρονικό διάστημα 4 h . Εκεί, αποσυντίθεται το οργανικό δίκτυο της γέλης προς σχηματισμό του επιθυμητού οξειδίου, με συνακόλουθη ψύξη στη θερμοκρασία δωματίου –καθόσον το $K_{0.125}MnO_2$ δεν είναι ευαίσθητο σε συνθήκες περιβάλλοντα.

Σχήμα 6.19 Η ανάλυση με τη μέθοδο LeBail του περιθλασιγράμματος των ακτίνων-Χ του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$. Έχει ικανοποιητική κρυσταλλικότητα και φαίνεται πως είναι μονοφασικό, όπως και οι σχετικοί παράγοντες αξιοπιστίας πιστοποιούν ($\chi^2 \approx 5.0$).

Σχήμα 6.20 (α) Το διάγραμμα της μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ , του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ σε πρωτόκολλο zfc και fc. Στο (β) παρουσιάζεται μεγέθυνση στη θερμοκρασιακή περιοχή $150 < T < 200\text{ K}$, προς ανάδειξη της μικρής ανωμαλίας που παρατηρείται για $T_2=172\text{ K}$.

Σχήμα 6.21 Το διάγραμμα του αντίστροφου της μαγνητικής επιδεκτικότητας, $\frac{1}{\chi}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή $75 \leq T \leq 300\text{ K}$. Ο νόμος Curie-Weiss περιγράφει το ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης για $T > 173\text{ K}$.

Σχήμα 6.22 Τα διαγράμματα του βρόχου υστέρησης του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ στις θερμοκρασίες 5 K και 100 K .

Σχήμα 6.23 Η ανάλυση με τη μέθοδο LeBail του περιθλασιγράμματος του μικροπορώδους οξειδίου $K_{0.125}MnO_2$ από το πείραμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων στο περιθλασίμετρο BT1.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Κεφάλαιο 1

Πινάκας 1.1 Οι ντελαφοσίτες που έχουν μελετηθεί στην παρούσα εργασία, δηλαδή τα οξείδια εκείνα με γενικό χημικό τύπο: $A^+M^{3+}O_2$, όπου A: κατιόν αλκαλίου, Ag ή Cu και M: 3d μαγνητικό κατιόν μετάλλου μετάβασης.

Κεφάλαιο 2

Πινάκας 2.1 Σύγκριση πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων νετρονίων και ακτίνων-X.

Πινάκας 2.2 Οι περιορισμοί των ανισοτροπικών παραμέτρων των μικροτάσεων των επτά κρυσταλλογραφικών συστημάτων.

Κεφάλαιο 3

Πινάκας 3.1 Οι πειραματικές συνθήκες του πειράματος ελαστικής σκέδασης νετρονίων σε πολυκρυσταλλική σκόνη $\alpha\text{-NaMnO}_2$.

Πινάκας 3.2 Συστήματα αναφοράς των επτά κρυσταλλικών συστημάτων.

Πινάκας 3.3 Πειραματικές συνθήκες περίθλασης ακτίνων-X στο συμβατικό περιθλασίμετρο των υπο- και υπερ-στοιχειομετρικών ενώσεων Na_xMnO_2 .

Πινάκας 3.4 Τεχνικές λεπτομέρειες των πειραματικών συνθηκών της περίθλασης ακτίνων-X στο σύγχροτρο.

Πινάκας 3.5 Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι από την ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld σε θερμοκρασία $T=5\text{ K}$.

Πινάκας 3.6 Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι από την ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld σε θερμοκρασία $T=50\text{ K}$.

Κεφάλαιο 4

Πινάκας 4.1 Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι, όπως προκύπτουν από την ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld της κρυσταλλικής δομής του CuMnO_2 , βάση της σκέδασης νετρονίων από σκόνη στους $T=300\text{ K}$.

Πινάκας 4.2 Οι διάφορες μεταβλητές, που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης του CuMnO_2 .

Πινάκας 4.3 Τεχνικές λεπτομέρειες των πειραματικών συνθηκών της περίθλασης ακτίνων-X στο σύγχροτρο.

Πινάκας 4.4 Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι βάση της ανάλυσης με τη μέθοδο Rietveld του CuMnO_2 σε $T=5\text{ K}$.

Πινάκας 4.5 Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι βάση της ανάλυσης με τη μέθοδο Rietveld του CuMnO_2 σε $T=70\text{ K}$.

Πινάκας 4.6 Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι της κρυσταλλικής και της μαγνητικής δομής του CuMnO_2 σε $T=2\text{ K}$.

Πινάκας 4.7 Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι της κρυσταλλικής δομής του CuMnO_2 σε $T=70\text{ K}$.

Κεφάλαιο 5

Πινάκας 5.1 Η ηλεκτρονική δομή των ιόντων, που συνθέτουν την κρυσταλλική δομή των δυο ντελαφοσιτών, $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 .

Κεφάλαιο 6

Πινάκας 6.1 Οι διάφορες μεταβλητές, οι συνδυασμοί των οποίων, μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης του NaVO_2 .

Πινάκας 6.2 Οι διάφορες μεταβλητές και συνδυασμοί αυτών, που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης του $\beta\text{-NaMnO}_2$.

Πινάκας 6.3 Οι μεταβλητές και διάφοροι συνδυασμοί αυτών, που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης του μικροπορώδους οξειδίου $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$ στο εργαστήριο.

Πινάκας 6.4 Η χημική ανάλυση του δείγματος $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$, που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο EDS/SEM.

Πινάκας 6.5 Η χημική ανάλυση του δείγματος $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$, που πραγματοποιήθηκε στο φασματόμετρο PGAA.

Κεφάλαιο 7

Πινάκας 7.1 Συνοψίζονται τα υποψηφία μοντέλα, που μελετώνται συστηματικά προκειμένου να περιγράψει πληρέστερα το κρυσταλλικό πλέγμα και η εξέλιξη του μετασχηματισμού φάσης των ντελαφοσιτών $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 . Για το λόγο τούτο, οι διάφορες παράμετροί τους εκλεπτύνονται κατά την ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld στη θερμοκρασιακή περιοχή για $T < T_N$ και $T > T_N$, σταδιακά και προσεκτικά.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Διδακτορική διατριβή

‘Μικροπορώδη οξειδία μετάλλων μετάβασης μικτού σθένους:
Σύνθεση – Δομή – Μαγνητοηλεκτρονικές Ιδιότητες’

Όθωνας ΑΔΑΜΟΠΟΥΛΟΣ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 'Α'

Π.Α.1 – ‘Όχληση’

Π.Α.1.1 Διδιάστατο μαγνητικό σύστημα ‘όχλησης λόγω γεωμετρίας’

Πλέγμα ‘Shastry – Sutherland’

Στο Σχήμα Π.Α.1 παρουσιάζεται η προβολή της κρυσταλλικής δομής του χαμηλοδιάστατου $Sr_2Cu_2(BO_3)_2$ στο επίπεδο ab [1, 2, 3]. Τα άτομα Sr^{2+} καταλαμβάνουν τις 4c θέσεις, τα Cu^{2+} και B^- τις θέσεις 8i σε αυτή, ενώ τα άτομα O^{2-} καταλαμβάνουν τις δυο μη ισοδύναμες θέσεις 8i (O_1^{2-}) και 16j (O_2^{2-}). Επίσης, τα B^- σχηματίζουν με τα μη ισοδύναμα άτομα O^{2-} πλέγμα BO_3 , μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται τα άτομα $S=\frac{1}{2} Cu^{2+}$ στο ίδιο επίπεδο ab , που σχηματίζουν –ανά ζεύγη των πλησιέστερων γειτονικών– διμερή πλέγματα CuO_4 . Οι αντισιδηρομαγνητικές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο πλησιέστερων γειτονικών ατόμων $S=\frac{1}{2} Cu^{2+}$, J_1^* , και μεταξύ αυτών με τα αμέσως επόμενα γειτονικά, J_2^\dagger , παρουσιάζονται με μαύρη συνεχή και διακεκομμένη γραμμή, αντιστοίχως, σύμφωνα με το Σχήμα Π.Α.1(α). Οι πρώτες είναι ισχυρότερες, ενώ οι δεύτερες ασθενέστερες και αναπτύσσονται με αλληλεπιδράσεις τύπου ‘*super-superechange*’ μέσω των BO_3 [1, 4].

Η ανισοτροπία αυτή ερίζει το φαινόμενο της ‘όχλησης λόγω γεωμετρίας’ στο κρυσταλλικό πλέγμα του $Sr_2Cu_2(BO_3)_2$, η προβολή του οποίου στο επίπεδο ab παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Α.1(β). Τούτο μοιάζει προσεγγιστικά με το διδιάστατο πλέγμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Α.1(γ), το οποίο είναι γνωστό στη βιβλιογραφία και ως πλέγμα του αντισιδηρομαγνητικού μοντέλου **Shastry – Sutherland** [5, 6, 7]. Συγκεκριμένα, η Χαμιλτονιανή εξίσωση που περιγράφει μαγνητικές αλληλεπιδράσεις με τα πλησιέστερα γειτονικά μαγνητικά κατιόντα Cu^{2+} και αυτών με τα αμέσως επόμενα γειτονικά περιγράφεται από την εξίσωση (Π.Α.1):

$$H = J \sum_{nn} S_i S_j + J' \sum_{nnn} S_i S_j \quad (\text{Π.Α.1})$$

Επίσης, στο Σχήμα Π.Α.2(α) και το Σχήμα Π.Α.2(β) παρουσιάζονται δυο διαφορετικές πλάγιες όψεις της κρυσταλλικής δομής του $Sr_2Cu_2(BO_3)_2$, κατά τις κατευθύνσεις $[010]$ και $[\bar{1}10]$ αντίστοιχα, όπου διακρίνονται τα παρένθετα κατιόντα Sr^{2+} μεταξύ των διδιάστατων επιπέδων $CuO_4 - BO_3$.

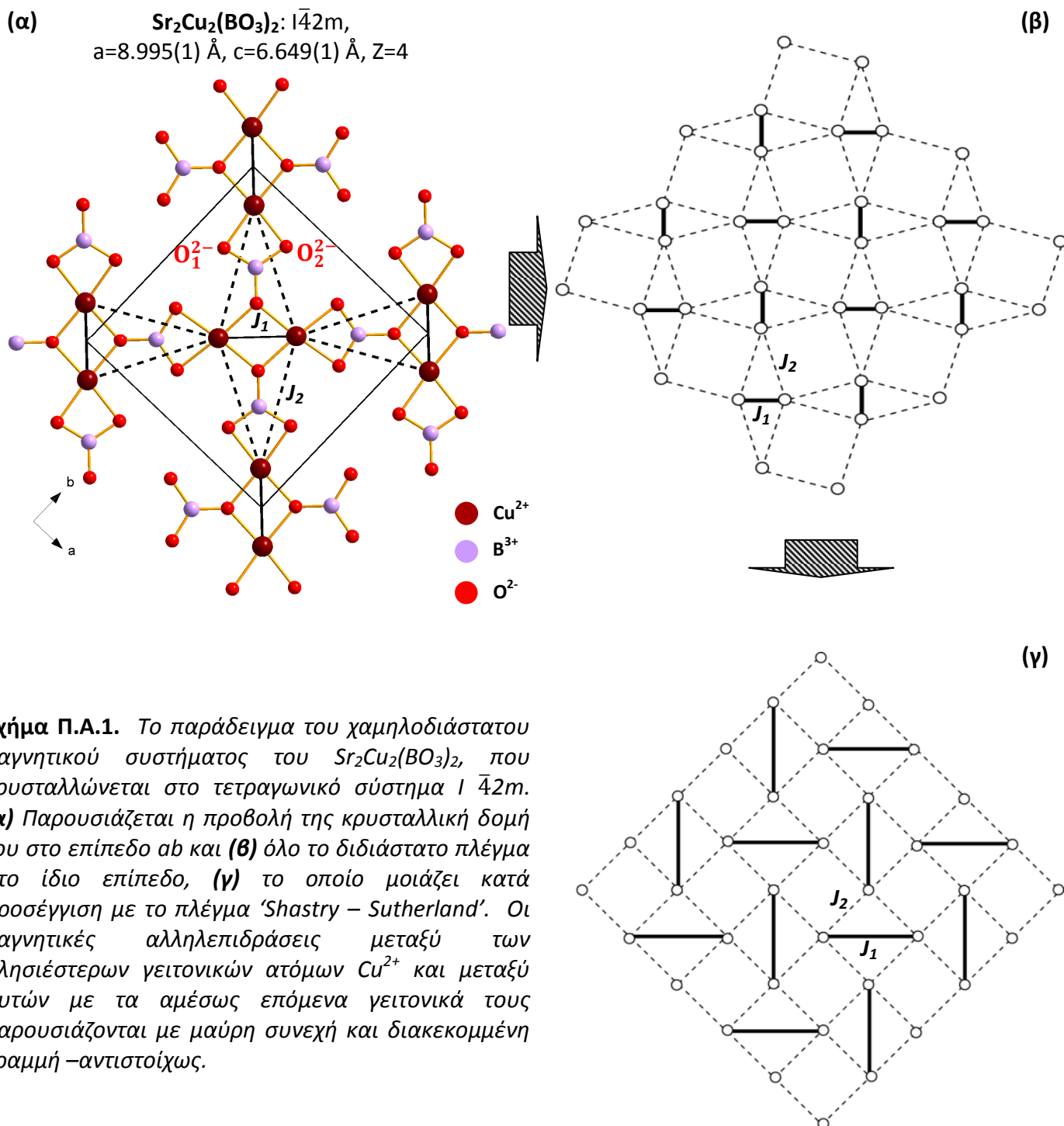
Η δομή του χαμηλοδιάστατου αντισιδηρομαγνητικού συστήματος $Sr_2Cu_2(BO_3)_2$ είναι χαρακτηριστική περίπτωση, όπου συναντάται στην πράξη το θεωρητικό μοντέλο των ‘*Shastry και Sutherland*’, που διατύπωσαν πριν 30 χρόνια [2]. Σύμφωνα με αυτό, υπολογίστηκε η θεμελιώδης κατάσταση ενός συστήματος Heisenberg με τις πλησιέστερες γειτονικές αλληλεπιδράσεις του να αναπτύσσονται ανισοτροπικά στο διδιάστατο επίπεδο [8, 9]. Παρόμοιο ως προς το μοντέλο ‘*Shastry – Sutherland*’ είναι και το πλέγμα που σχηματίζει το μαγνητικό κατιόν Nd^{3+} στην κρυσταλλική δομή του οξειδίου Nd_2BaZnO_5 , όπου επίσης ερίζεται το φαινόμενο της ‘όχλησης λόγω γεωμετρίας’ [10].

Για ένα τέτοιο διδιάστατο σύστημα που ακολουθεί το μοντέλο ‘*Shastry – Sutherland*’, η διμερής θεμελιώδης κατάστασή του υφίσταται όταν ο λόγος των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων $\frac{|J_2|}{|J_1|}$ λαμβάνει μικρές μόνο τιμές. Μάλιστα, όταν αυτές αποκτήσουν οριακές τιμές, ώστε: $x_c = \frac{|J_2|}{|J_1|} \sim 0.7$, ένας κβαντικός μετασχηματισμός φάσεων αναμένεται να λάβει χώρα [11, 12]. Ακόμα, ένα τέτοιο σύστημα έχει και μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται κατά τον άξονα c , J_3 , δηλαδή μεταξύ των επιπέδων ab .

* ‘*intra-dimer exchange pathway*’

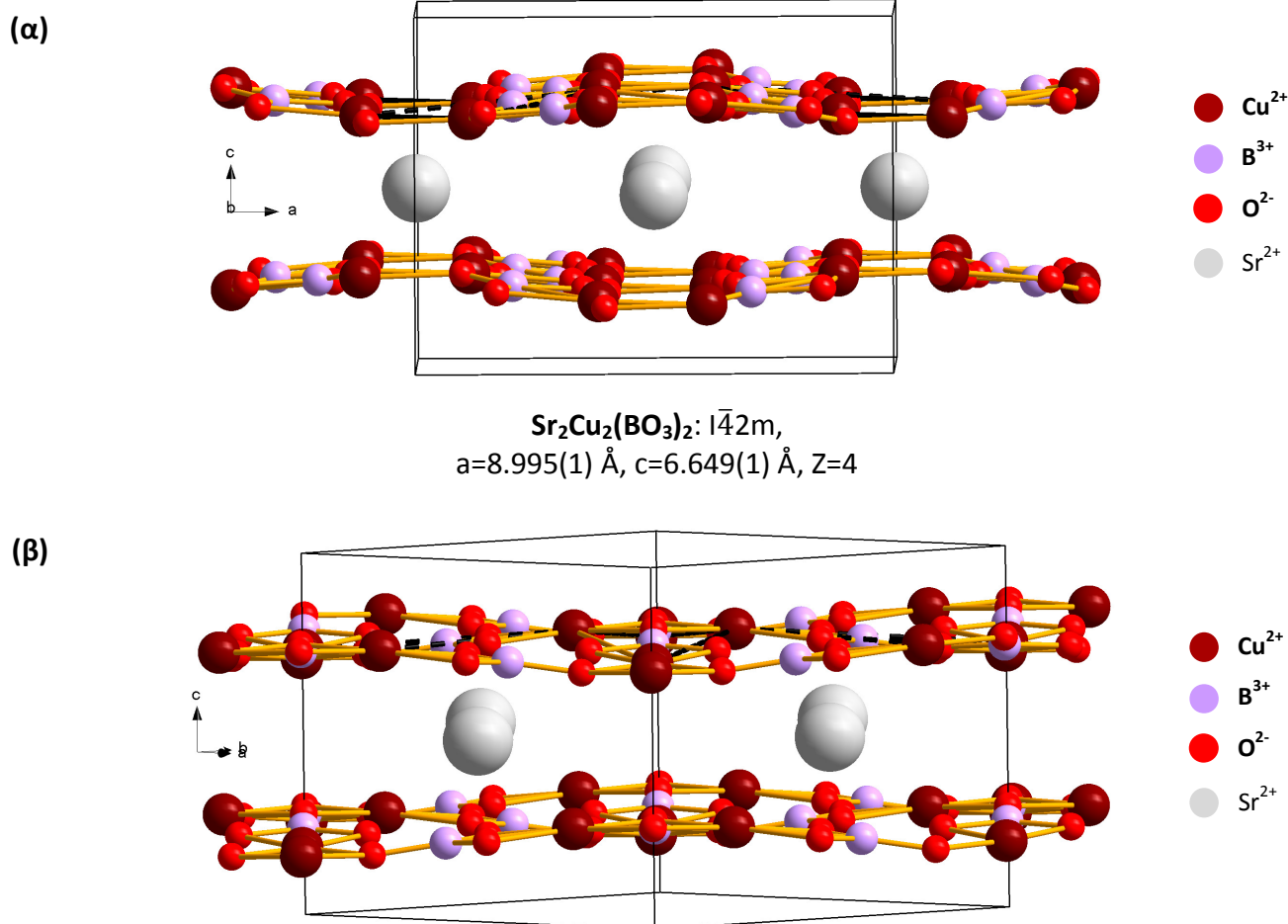
† ‘*inter-dimer exchange pathway*’

Τούτες πρέπει να ληφθούν υπόψη, προκείμενου να μοντελοποιηθούν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος [13, 14]. Συγκεκριμένα, όταν είναι: $\frac{|J_3|}{|J_1|} = 0.09$, το φάσμα των διεγέρσεων μπορεί να επηρεαστεί και το διάγραμμα των φάσεων να μετατοπιστεί από την κατάσταση χάσματος σπιν σε Νέελ [15].



Το $\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{BO}_3)_2$ κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα $I4/mcm$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $T > 395 \text{ K}$, ενώ για $T < 395 \text{ K}$ υφίσταται δομική μεταβολή δεύτερης τάξης στο $\bar{1}42m$ [5, 16]. Η ανάλυση πολυκρυσταλλικής σκόνης $\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{BO}_3)_2$ με πειράματα ελαστικής σκέδασης νετρονίων, στα

περιθλασίμετρα HRPD και GEM στο ερευνητικό κέντρο ISIS*, κατέδειξε την περαιτέρω μικρή αλλαγή† του πλέγματός του στη θερμοκρασιακή περιοχή $T < 40$ K, ενώ εξακολουθεί να κρυσταλλώνεται στο ίδιο σύστημα. Μάλιστα, τούτη η αλλαγή και η σύζευξη ‘σπιν – πλέγματος’‡ προκαλούν το παράδοξο φαινόμενο της αρνητικής θερμικής διαστολής§ του $\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{BO}_3)_2$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $T < 34$ K. Στη δε θερμοκρασία $T = 34$ K παρουσιάζει μια μη μαγνητική θεμελιώδη κατάσταση, με χάσμα ενέργειας σπιν του Cu^{2+} μεταξύ της πρώτης και της τρίτης θεμελιώδους κατάστασής του [1].



Σχήμα Π.Α.2. Παρουσιάζονται οι πλάγιες όψεις της κρυσταλλικής δομής του χαμηλοδιάστατου αντισιδηρομαγνητικού συστήματος $\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{BO}_3)_2$, κατά τις κατευθύνσεις $[010]$ και $[\bar{1}10]$ –αντίστοιχα. Διακρίνονται τα κατιόντα Sr^{2+} , τα οποία παρεντίθεται μεταξύ των $\text{CuO}_4 - \text{BO}_3$ που βρίσκονται στο ίδιο ab επίπεδο.

Πλέγμα ‘Kagomé’

Στο Σχήμα Π.Α.3(α) φαίνεται η εξαγωγική κρυσταλλική δομή του οξειδίου $\text{SrCr}_9\text{Ga}_3\text{O}_{19}$ [17], ο σκελετός του οποίου παρουσιάζει το πλέγμα ‘Kagomé’ [18, 19, 20]. Συγκεκριμένα, τα οκτάεδρα Cr^{3+}O_8 φαίνονται με γαλάζιο χρώμα, ενώ προκειμένου να αναδειχθεί το πλέγμα ‘Kagomé’ –Σχήμα Π.Α.3(β)–, απομονώνεται

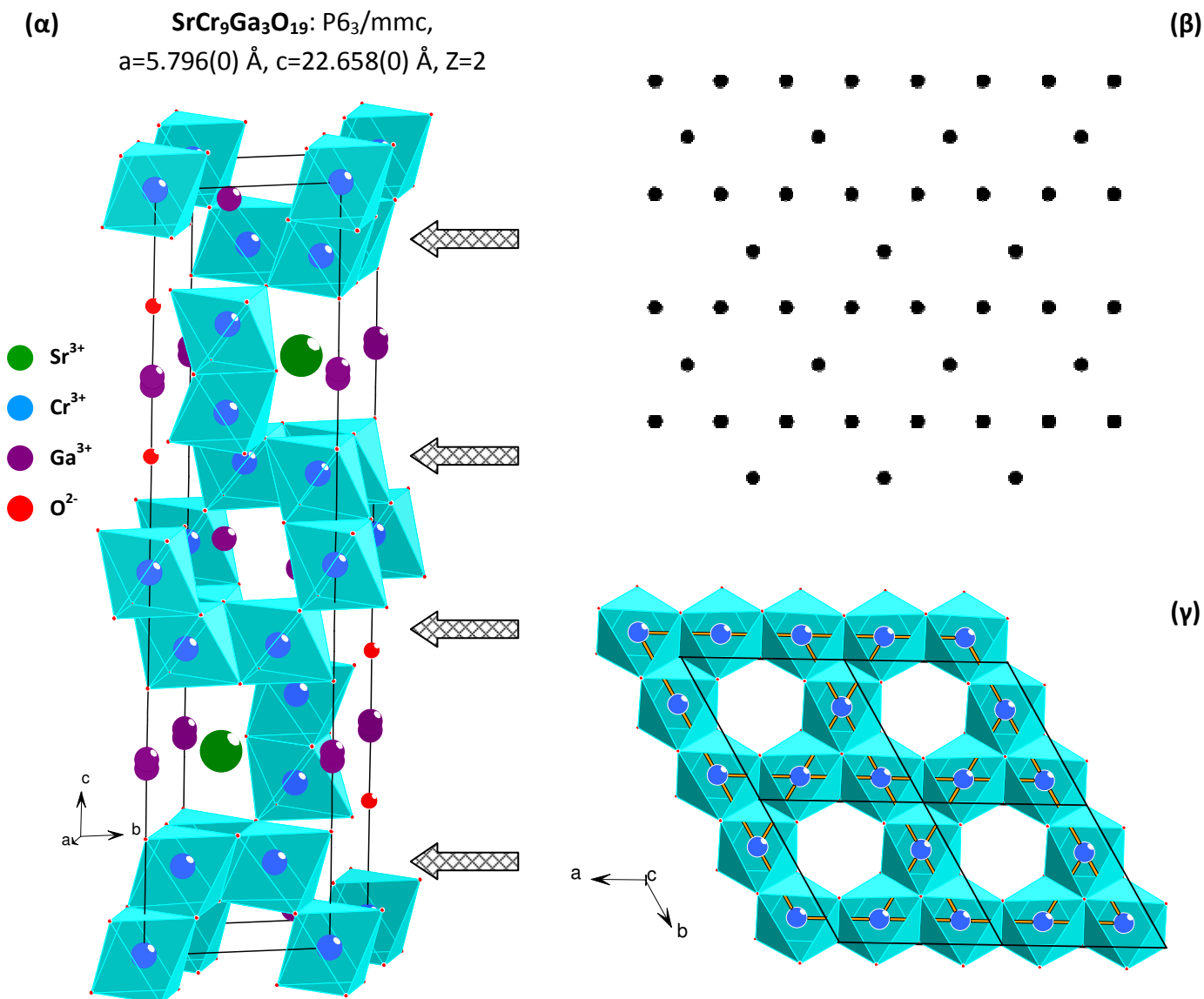
* Τα συγκεκριμένα περιθλασίμετρα περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω, στο ‘Παράρτημα Α’.

† ‘subtle change’

‡ ‘spin – lattice coupling’

§ Ο όγκος του κρυστάλλου διαστέλλεται κατά (+)0.02 %.

ένα στρώμα οκταέδρων Cr^{3+}O_8 , όπως παρουσιάζεται με το βέλος στο Σχήμα Π.Α.3(α). Η κάτοψη αυτού μαζί με τις τρεις ακόμα πλησιέστερες γειτονικές κυψελίδες φαίνονται στο Σχήμα Π.Α.3(γ), όπου οι δεσμοί Cr-O φαίνονται με πορτοκαλί χρώμα.



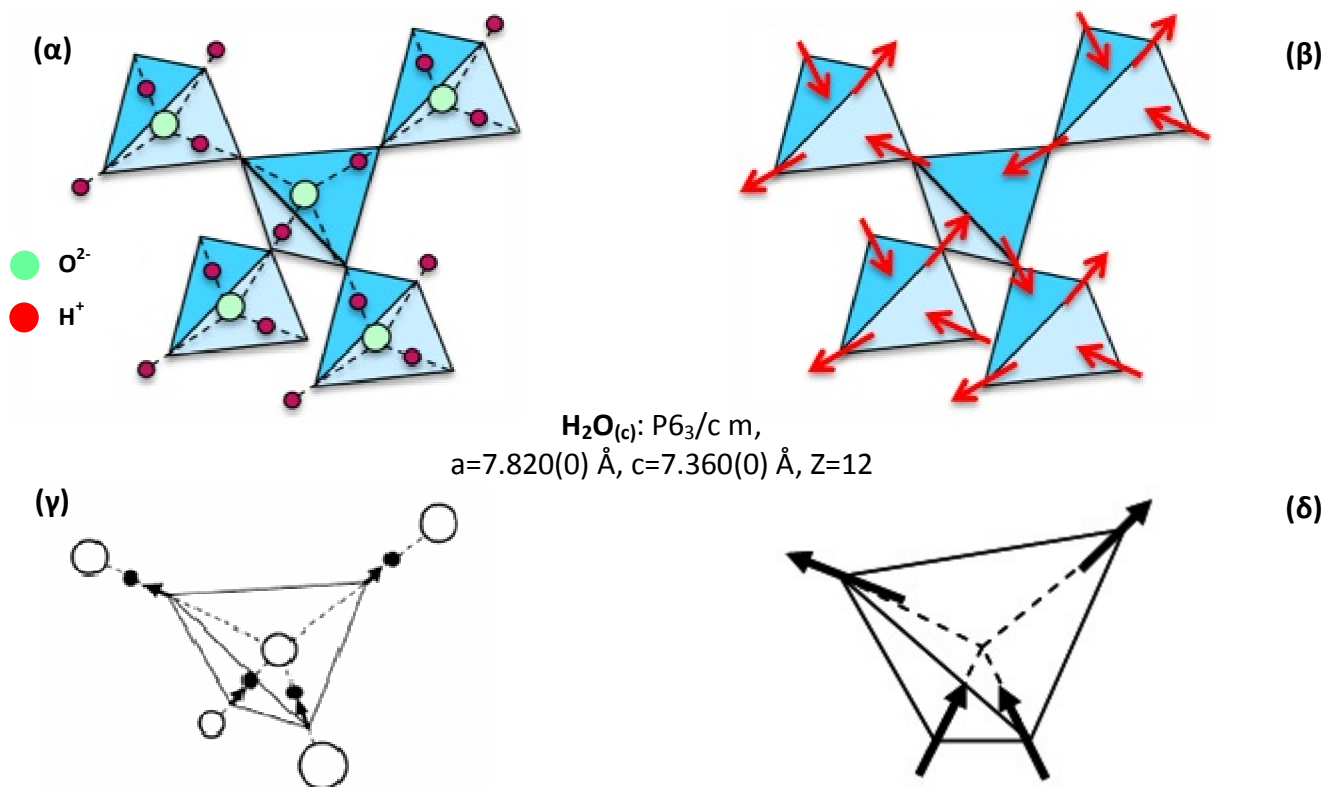
Σχήμα Π.Α.3. (α) Παρουσιάζεται η πλάγια όψη της μοναδιαίας κυψελίδας του οξειδίου $\text{SrCr}_9\text{Ga}_3\text{O}_{19}$, που κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα. Τα οκτάεδρα Cr^{3+}O_8 παρουσιάζονται με γαλάζιο χρώμα, ενώ (β) προκειμένου να αναδειχθεί το πλέγμα ‘Kagomé’, (γ) απομονώνεται ένα τέτοιο στρώμα οκταέδρων Cr^{3+}O_8 , όπως φαίνεται με το βέλος.

Π.Α.1.2 Τριδιάστατο σύστημα ‘όχλησης λόγω γεωμετρίας’

Δομή τύπου ‘σπιν πάγου’

Το παγωμένο νερό –δηλαδή ο πάγος– είναι η στερεά φάση του νερού και εμφανίζεται όταν το νερό $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ψηχθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, με $T < 0 \text{ }^\circ\text{C}$ σε κανονική ατμόσφαιρα. Η εξαγωνική κρυσταλλική δομή του $\text{H}_2\text{O}_{(c)}$ παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Α.4(α). Αποτελείται από ένα άτομο O^{2-} που σχηματίζει

ομοιοπολικούς δεσμούς με δύο άτομα H^+ . Ωστόσο, το άτομο αυτό O^{2-} σχηματίζει ασθενείς δεσμούς H και με το πλησιέστερο πρωτόνιο από τα δύο γειτονικά διαφορετικά μόρια H_2O . Αυτός είναι και ο λόγος που τα δύο πρώτα άτομα H^+ χωροδιατάσσονται προς το κέντρο του τετραέδρου, σύμφωνα με το Σχήμα Π.Α.4(β), Σχήμα Π.Α.4(γ) και Σχήμα Π.Α.4(δ), ενώ τα άλλα δύο χωροδιατάσσονται με αντίθετη φορά. Εξαιτίας της εξαγωνικής δομής του, το παγωμένο $H_2O_{(c)}$ καθίσταται κατά 9% λιγότερο πυκνό από ότι το $H_2O_{(l)}$. Συγκεκριμένα, η πυκνότητα του $H_2O_{(c)}$ είναι $\rho=0.9167 \text{ g/cm}^3$ για $T=0 \text{ }^\circ\text{C}$, ενώ για $T=4 \text{ }^\circ\text{C}$ είναι $\rho=1.00 \text{ g/cm}^3$ –γεγονός που άλλωστε παίζει και καταλυτικό ρόλο στην εξέλιξη της ζωής στη Γη [21]. Ο όρος της δομής τύπου ‘σπιν πάγου’ έχει γενικευτεί και σε όσα άλλα υλικά έχουν παρόμοια κρυσταλλική δομή ή σκελετό χωροδιάταξης μαγνητικών ροπών.



Σχήμα Π.Α.4. Η κρυσταλλική δομή του παγωμένου $H_2O_{(c)}$. (α-β) Σχηματίζουν αλυσίδα τριγωνικών πρισμάτων με κοινές άκρες, όπου τα δύο H^+ έχουν δεσμούς με το O^{2-} –που καταλαμβάνει την κεντρική θέση στο πρίσμα– προς σχηματισμό του μορίου του H_2O . (γ-δ) Τα άλλα δύο H^+ έχουν φορά προς τα έξω και ανήκουν στα πλησιεστέρα γειτονικά μόρια $H_2O_{(c)}$.

Π.Α.2 – Τεχνολογία μπαταριών Li⁺

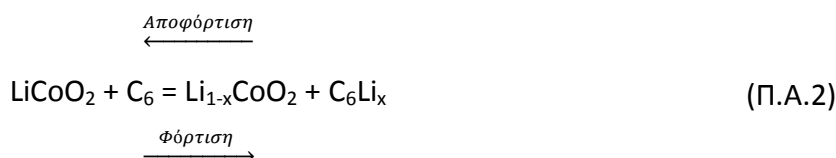
Τα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα των διαφόρων διατάξεων αποθήκευσης μπαταριών, με λεπτομέρειες των τεχνικών χαρακτηριστικών τους –π.χ., ενεργειακή πυκνότητα και απόδοση, κόστος, αριθμός κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης– παρουσιάζονται συγκριτικά στον Πίνακα Π.Α.1.

Το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή της καθόδου μπαταριών* Li⁺ είναι συνήθως το φυλλόμορφο οξειδίο LiCoO₂. Κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα με τη δομή του να παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Α.5 [22]. Αυτή απαρτίζεται από επίπεδα CoO₂ που αναπτύσσονται στο *ab* επίπεδο, μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται τα κατιόντα Li⁺. Το δε διδιάστατο επίπεδο CoO₂ αποτελείται από κεκλιμένα οκτάεδρα Co⁺³O₆, τα οποία μοιράζονται τις ακμές και τις άκρες τους. Η φυλλόμορφη δομή του εξυπηρετεί τη συνεχή εισαγωγή και εξαγωγή των κατιόντων Li⁺, που λαμβάνει χώρα κατά το στάδιο της εκφόρτισης και της φόρτισης της μπαταρίας –αντιστοίχως. Τα στάδια αυτά αντιστοιχούν όταν η συσκευή, που περιέχει την μπαταρία, βρίσκεται σε χρήση και όταν φορτίζεται [23, 24, 25].

Συγκεκριμένα, ο μηχανισμός φόρτισης και εκφόρτισης, που λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας Li⁺ στην πράξη παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Α.6. Σύμφωνα με αυτό, η μπαταρία αποτελείται από:

- την *κάθοδο*. Πρόκειται για το θετικό ηλεκτρόδιο, το οποίο είναι κατασκευασμένο από φυλλόμορφο οξειδίο με παρένθετα κατιόντα Li⁺. Συνήθως τούτο είναι το οξειδίο LiCoO₂.
- την *άνοδο*. Πρόκειται για το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο είναι συνήθως κατασκευασμένο από γραφίτη, C, υψηλής κρυσταλλικότητας και έχει επίσης φυλλόμορφη κρυσταλλική δομή.
- το *διάφραγμα*. Πρόκειται για μια διάτρητη πλαστική μεμβράνη στη μέση της μπαταρίας, προκειμένου να διαχωρίζει τα δυο προηγούμενα μέρη, αλλά να επιτρέπει ταυτόχρονα την απρόσκοπτη διέλευση των κατιόντων Li⁺ μεταξύ τους.
- τον *ηλεκτρολύτη*. Πρόκειται για μη υδατικό διάλυμα[†], το οποίο συνήθως είναι κάποιο άλας του Li⁺ (π.χ., LiPF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiBF₄ ή LiCF₃SO₃) [26] διαλυμένο σε οργανικό διαλύτη (π.χ., αιθέρα, πολυμερική γέλη[‡]). Έχει μεγάλη αγωγιμότητα και ο ρόλος του είναι να διευκολύνει τη συνεχή διέλευση των κατιόντων Li⁺ μεταξύ της ανόδου και καθόδου [27, 28].

Η χημική αντίδραση που περιγράφει τη διαρκή εισαγωγή και εξαγωγή των κατιόντων Li⁺ από τη δομή του φυλλόμορφου οξειδίου, κατά την εκφόρτιση και τη φόρτιση της μπαταρίας –αντιστοίχως–, δίνεται από την εξίσωση (Π.Α.2) [29, 30]:



* αλλιώς ονομάζονται ‘Li-ion battery’ ή ‘LIB’

[†] Το Li είναι εξαιρετικά δραστικό με αποτέλεσμα να αντιδρά με το H₂O προς σχηματισμό ανεπιθύμητου H_{2(g)}, σύμφωνα με την αντίδραση: Li + H₂O(l) → LiOH + ½ H_{2(g)}. Για το λόγο τούτο δεν χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα ως ηλεκτρολύτης.

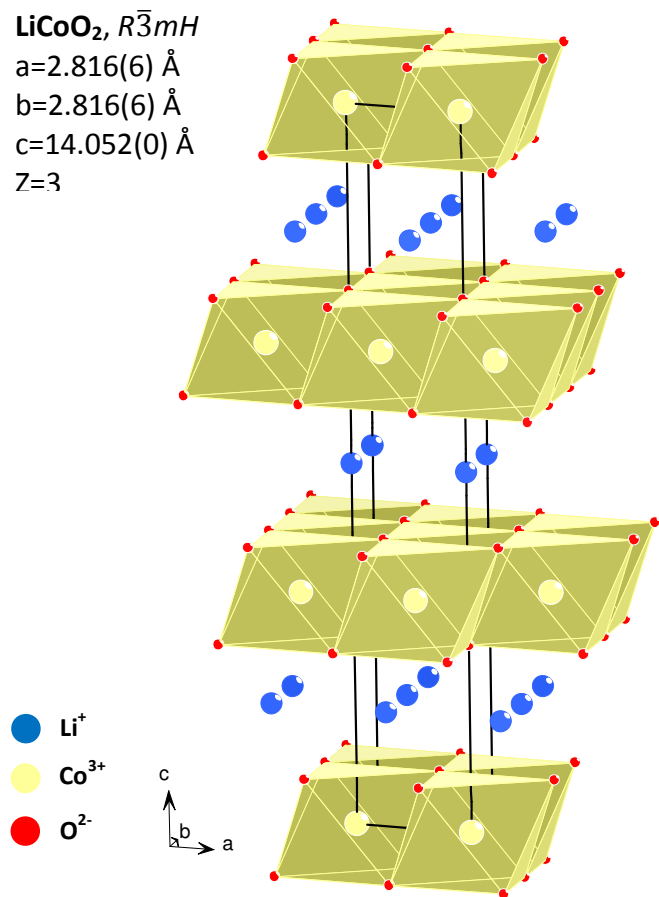
[‡] ‘polymer gel’

Πίνακας Π.Α.1. Λεπτομέρειες των τεχνικών χαρακτηριστικών των διαφόρων διατάξεων αποθήκευσης μπαταριών, μαζί με τα μειονεκτήματα και τα πλεονεκτήματά τους.

Χαρακτηριστικά	Διατάξεις αποθήκευσης μπαταριών					
	Νικελίου	Λιθίου	Μολύβδου – Οξέος	Ψευδαργύρου – Βρωμιδίου	Μετάλλου – Αέρα	Νατρίου – Θείου
Ενεργειακή Πυκνότητα (Wh/kg)	20 - 120	80 - 150	25 - 45	37	110 - 420	150 - 240
Ενεργειακή απόδοση (%)	60 - 91	90 - 100	60 - 95	75	~ 50	90
Αριθμός κύκλων επαναφόρτισης (κύκλοι)	1.000 - 2.000	600 - 1.500	300 - 1.500	500	-	2.500 - 4.500
Κόστος (€/kWh)	200 - 750	150 - 250 (υψηλή ενέργεια, βιομηχανική εφαρμογή)	50 - 150	-	-	170
Ανάπτυξη	Διαθέσιμες	Διαθέσιμες	Διαθέσιμες	Στάδιο εμπορευματοποίησης	Αναπτυσσόμενες	Διαθέσιμες
Διάδοση	Περιορισμένη	Αυξανόμενη για μικρές κλίμακας εφαρμογές	Διαδεδομένες	Περιορισμένη	Περιορισμένη	Περιορισμένη
Πλεονεκτήματα	Υψηλές πυκνότητες ενέργειας και ισχύος, καλή απόδοση	Υψηλές πυκνότητες ενέργειας και ισχύος, υψηλή απόδοση	Χαμηλό κόστος	Υψηλή χωρητικότητα	Υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, χαμηλό κόστος, περιβαλλοντική «συμβατότητα»	Υψηλές πυκνότητες ενέργειας και ισχύος, υψηλή απόδοση
Μειονεκτήματα	NiCd: το κάδμιο είναι αρκετά τοξικό, οι NiMH και NiZn απαιτούν ανακύκλωση	Υψηλό κόστος, απαιτείται ανακύκλωση των υλικών	Ο μόλυβδος απαιτεί ανακύκλωση	Χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα	Χαμηλή ενεργειακή απόδοση	Υψηλά κόστη, το Na απαιτεί ανακύκλωση
Καταλληλότητα για εφαρμογές ενεργειακής διαχείρισης	✓✓	✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓✓
Καταλληλότητα για εφαρμογές ποιότητας ισχύος	✓✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓	✓
Καταλληλότητα για εφαρμογές μεταφοράς	✓✓✓	✓✓✓	✓✓✓	-	✓	✓

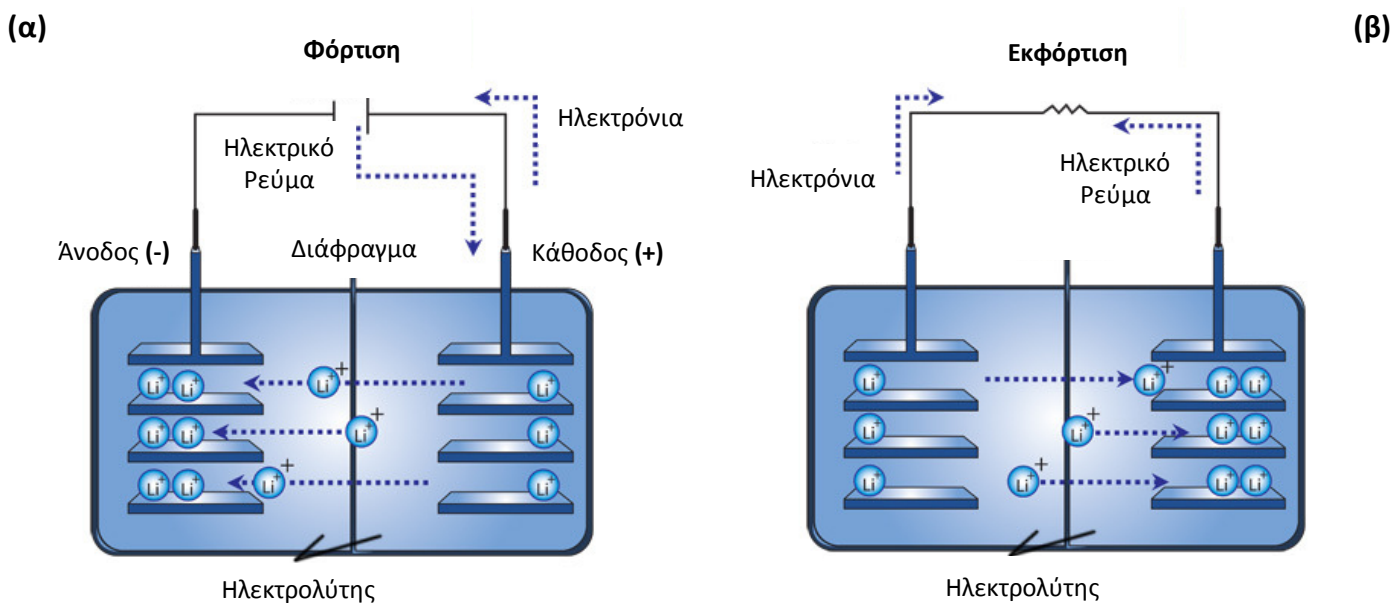
✓✓✓: κατάλληλο, ✓✓: μερικώς κατάλληλο, ✓: περιορισμένα κατάλληλο

LiCoO_2 , $R\bar{3}mH$
 $a=2.816(6) \text{ \AA}$
 $b=2.816(6) \text{ \AA}$
 $c=14.052(0) \text{ \AA}$
 $Z=3$



Σχήμα Π.Α.5. Το φυλλόμορφο οξείδιο LiCoO_2 κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα $R\bar{3}mH$ με παραμέτρους πλέγματος $a=b=2.816(6) \text{ \AA}$ και $c=14.052(0) \text{ \AA}$. Αυτό είναι το υλικό που χρησιμοποιείται συνήθως για την κατασκευή της καθόδου μπαταριών. Η φυλλόμορφη δομή του εξυπηρετεί τη συνεχή εισαγωγή και εξαγωγή των κατιόντων Li^+ , που πραγματοποιείται κατά την εκφόρτιση και τη φόρτιση της μπαταρίας –αντιστοίχως.

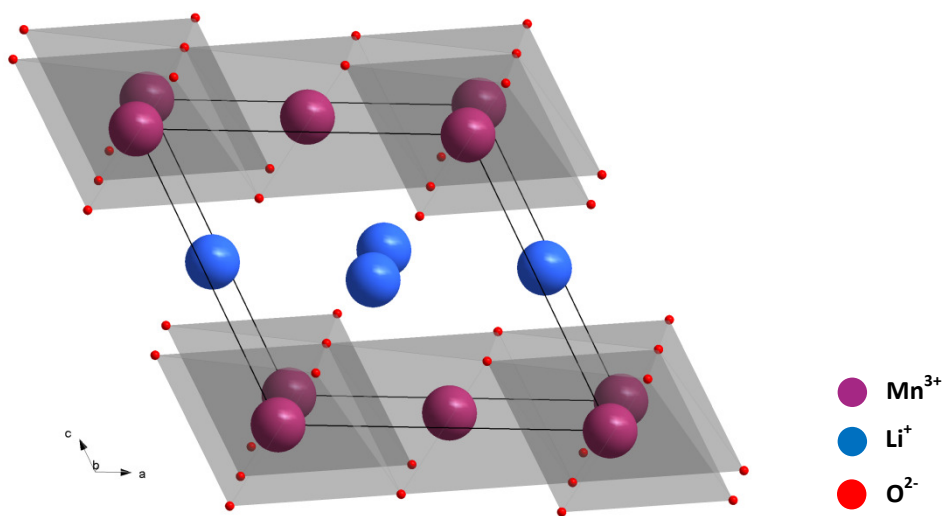
Εκτός του φυλλόμορφου οξειδίου LiCoO_2 , συχνά χρησιμοποιείται και το ανάλογό του $\alpha\text{-LiMnO}_2$, δεδομένου πως το τελευταίο έχει επίσης ικανοποιητικές ηλεκτροχημικές ιδιότητες, είναι πιο φιλικό στο περιβάλλον και οικονομικό στη σύνθεσή του [31]. Η δομή του φυλλόμορφου οξειδίου $\alpha\text{-LiMnO}_2$, που



Σχήμα Π.Α.6. Παρουσιάζεται ο μηχανισμός **(α)** φόρτισης και **(β)** εκφόρτισης, που λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας Li^+ στην πράξη. Αποτελείται από την κάθοδο, την άνοδο, το διάφραγμα και τον ηλεκτρολύτη.

κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα, παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Α.7. Το διδιάστατο επίπεδο MnO_2 αποτελείται από κεκλιμένα οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$, κατά τέτοιο τρόπο ώστε να μοιράζονται τις ακμές και τις άκρες τους, ενώ μεταξύ αυτών παρεντίθενται τα κατιόντα Li^+ .

α -LiMnO₂, C2/m
 $a=5.438(7) \text{ \AA}$
 $b=2.808(6) \text{ \AA}$
 $c=5.387(8) \text{ \AA}$
 $\beta=116.0(1)^\circ$
 $Z=2$

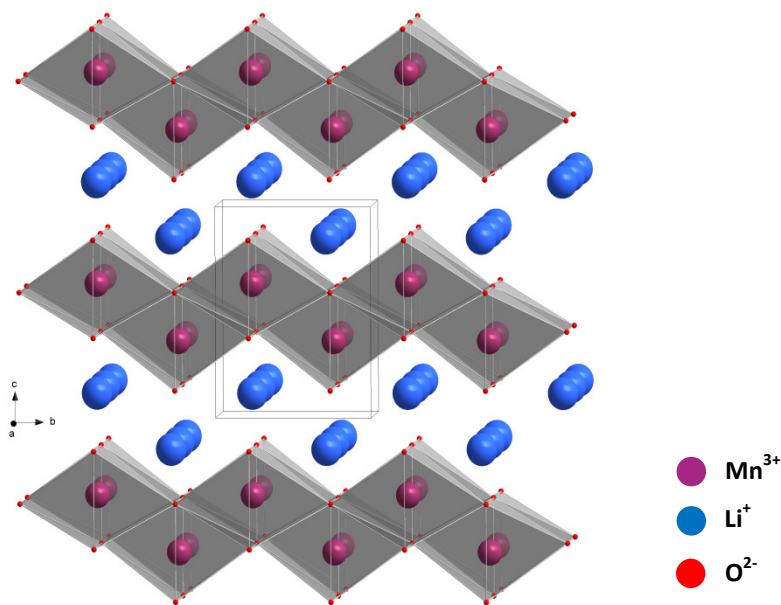


Σχήμα Π.Α.7. Το φυλλόμορφο οξείδιο α -LiMnO₂ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα. Το διδιάστατο επίπεδο MnO_2 αποτελείται από κεκλιμένα οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$, κατά τέτοιο τρόπο ώστε να μοιράζονται τις ακμές και τις άκρες τους. Μεταξύ αυτών παρεντίθενται τα κατιόντα Li^+ .

Η διαδοχική εξαγωγή και εισαγωγή των κατιόντων Li^+ οδηγεί συχνά στη γήρανση του υλικού και τον επερχόμενο μετασχηματισμό φάσης του α -LiMnO₂ στο πολύμορφο του β -LiMnO₂, με αποτέλεσμα τη δραστική μείωση της απόδοσης της μπαταρίας. Για αυτό το λόγο η δομή του α -LiMnO₂ θα πρέπει να διαθέτει και σταθερότητα της κρυσταλλικής του δομής, ώστε οι αλληπάλληλες φορτίσεις και εκφορτίσεις της μπαταρίας να μην οδηγούν τελικά σε ‘λύση’ αυτής. Συγκεκριμένα, το οξείδιο β -LiMnO₂ κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα Rmnh με την κρυσταλλική δομή του να παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Α.8 [32]. Αποτελείται από διδιάστατα επίπεδα MnO_2 , μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται τα κατιόντα Li^+ . Το δε διδιάστατο επίπεδο MnO_2 αποτελείται από οριζόντια διατεταγμένα οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$, κατά τέτοιο τρόπο ώστε να μοιράζονται τις ακμές και τις άκρες τους. Τελικά, τούτο έχει ως αποτέλεσμα να σχηματίζουν τη χαρακτηριστική μομφή τύπου ‘zig-zag’ –Σχήμα Π.Α.8– που παρεμποδίζει δραστικά τη διαρκή διέλευση των κατιόντων Li^+ [33, 34].

Γενικά, οι μπαταρίες Li^+ είναι πιο ακριβές μεν από τις μπαταρίες NiCd ή NiMH, αλλά λειτουργούν σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος, έχουν υψηλότερη αγωγιμότητα και ενέργεια, είναι πιο αποδοτικές, μικρότερες σε μέγεθος και ελαφρύτερες. Ενδεικτικά, αναφέρεται πως μια τυπική μπαταρία Li^+ στη θερμοκρασία $T=20^\circ C$ έχει αγωγιμότητα της τάξης 1 S/m , η οποία αυξάνεται κατά 30-40 % στη θερμοκρασία $T=40^\circ C$ και μειώνεται ελαφρώς στη θερμοκρασία $T=0^\circ C$. Επίσης, μπορεί να αναπτύξει διαφορά δυναμικού της τάξης 3.6 V, που είναι τρεις φορές μεγαλύτερη από ότι στην περίπτωση των μπαταριών NiMH ή NiCd [35, 36, 25].

β -LiMnO₂,
Pmmn
 $a=2.806(1)$ Å
 $b=4.550(2)$ Å
 $c=5.747(2)$ Å
 $Z=2$



Σχήμα Π.Α.8. Το μικροπορώδες οξείδιο LiMnO_2 κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα $Pmmn$. Το διδιάστατο επίπεδο MnO_2 αποτελείται από οριζόντια διατεταγμένα οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 , κατά τέτοιο τρόπο ώστε να μοιράζονται τις ακμές και τις άκρες τους και να σχηματίζουν τη χαρακτηριστική μομφή τύπου ‘zigzag’.

Π.Α.3 – Ντελαφοσίτες

Στο Σχήμα Π.Α.9 συγκρίνονται οι κρυσταλλικές δομές τριών ντελαφοσιτών που κρυσταλλώνονται στο τριγωνικό/ορθορομβικό σύστημα με ομάδα συμμετρίας $R\bar{3}m$.

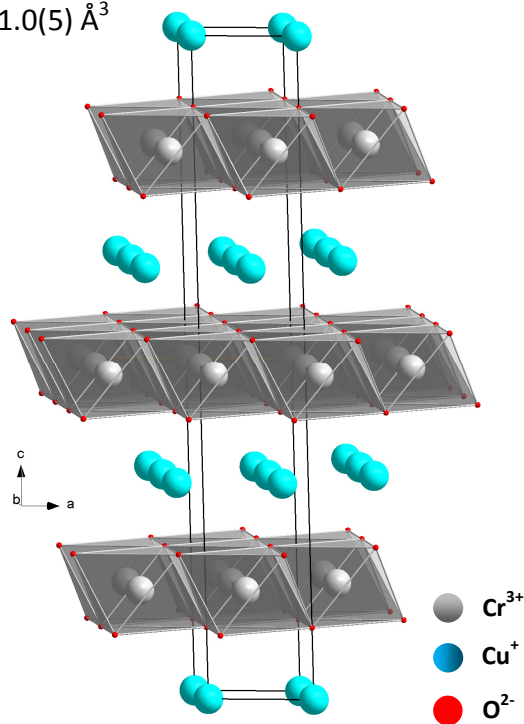
- Το μικροπορώδες οξείδιο CuCrO_2 , η δομή του οποίου φαίνεται στο Σχήμα Π.Α.9(α) [37]
- το ισοδομικό του οξείδιο, CuFeO_2 , –Σχήμα Π.Α.9(β)– [38, 39, 40, 41, 42]
- το ισοδομικό του, NaFeO_2 , με το κρυσταλλικό πλέγμα του να παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Α.9(γ) [43, 44].

Οι δομές των ντελαφοσιτών αυτών απαρτίζονται από διδιάστατα επίπεδα του οξειδίου του μετάλλου μετάβασης, MO_2 , που ενώνονται μεταξύ τους μέσω των ακμών και των κορυφών των οκταέδρων M^{3+}O_6 . Μεταξύ των επιπέδων αυτών παρεντίθενται τα αλκαλικά κατιόντα A^+ . Οι ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητές τους εξαρτώνται από το μαγνητικό κατιόν M , όπως και τα παρένθετα αυτά αλκαλικά κατιόντα A^+ . Σε κάθε οκτάεδρο M^{3+}O_6 οι αποστάσεις του μετάλλου μετάβασης M με τα έξι O^{2-} , που καταλαμβάνουν τις άκρες αυτού, είναι ίσες μεταξύ τους.

Οι ντελαφοσίτες που κρυσταλλώνονται στο τριγωνικό σύστημα έχουν μαγνητικό πλέγμα αποτελούμενο από ισόπλευρα τρίγωνα –και όχι ισοσκελή, όπως στην περίπτωση των φυλλόμορφων α - NaMnO_2 και CuMnO_2 . Αυτά βρίσκονται το ένα πάνω από το άλλο, με τις κορυφές τους να καταλαμβάνονται από τα μαγνητικά κατιόντα, ενώ η προβολή του πλέγματός τους στο επίπεδο ab παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Α.10. Έτσι, για τις αλληλεπιδράσεις J μεταξύ των μαγνητικών κατιόντων ισχύει: $J_1=J_2$.

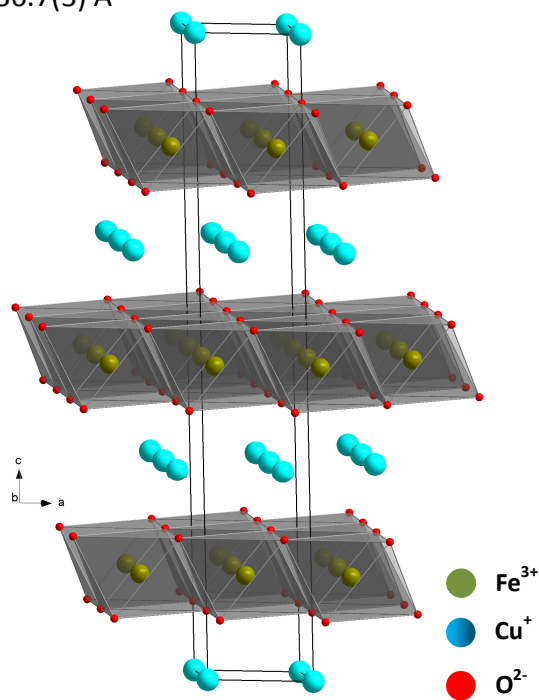
CuCrO₂, $R\bar{3}m$
 $a=2.974(7) \text{ \AA}$
 $c=17.101(5) \text{ \AA}$
 $V=131.0(5) \text{ \AA}^3$
 $Z=3$

(α)



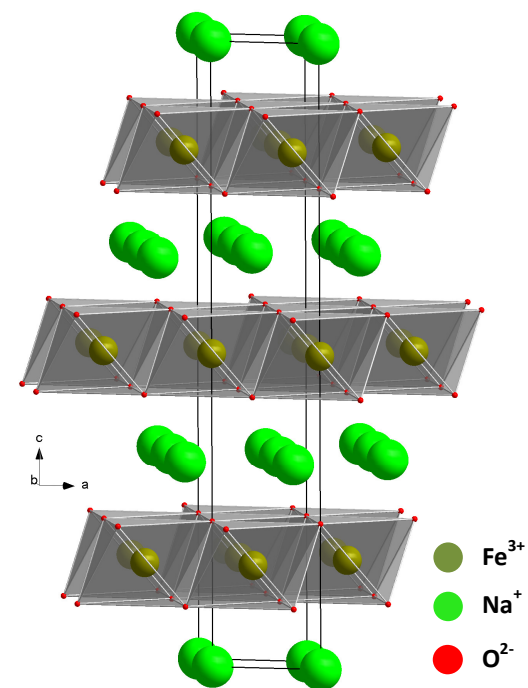
CuFeO₂, $R\bar{3}m$
 $a=3.033(3) \text{ \AA}$
 $c=17.160(2) \text{ \AA}$
 $V=136.7(3) \text{ \AA}^3$
 $Z=3$

(β)

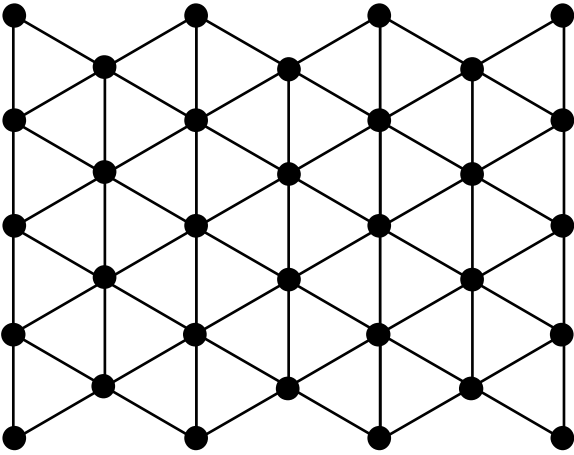


NaFeO₂, $R\bar{3}m$
 $a=3.022(1) \text{ \AA}$,
 $c=16.081(7) \text{ \AA}$
 $V=127.2(0) \text{ \AA}^3$
 $Z=3$

(γ)



Σχήμα Π.Α.9. Οι ντελαφροσίτες (α) CuCrO₂, (β) CuFeO₂ και (γ) NaFeO₂ κρυσταλλώνονται στο τριγωνικό/ορθορομβικό σύστημα $R\bar{3}m$ με παρόμοιες παραμέτρους πλέγματος.



Σχήμα Π.Α.10. Οι ντελαφοσίτες, που κρυσταλλώνονται στο τριγωνικό σύστημα, έχουν μαγνητικό πλέγμα αποτελούμενο από ισόπλευρα τρίγωνα και όχι ισοσκελή, όπως στην περίπτωση των φυλλόμορφων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 . Αυτά βρίσκονται το ένα πάνω από το άλλο, με τις κορυφές τους να καταλαμβάνονται από τα μαγνητικά κατιόντα, σχηματίζοντας στο επίπεδο ab το διπλανό πλέγμα.

Π.Α.4 – Τεχνική σύνθεσης ‘Διάλυσης – Ζελατινοποίησης’

Η μέθοδος της ‘Διάλυσης – Ζελατινοποίησης’ ή ‘Sol – Gel’ (*‘Solution – Gelation’*) ανήκει στις υγρές χημικές μεθόδους σύνθεσης κεραμικών υλικών. Η βασική αρχή αυτών έγκειται στο ότι χρησιμοποιούν ως πρόδρομα υλικά, υγρά αντιδραστήρια που περιέχουν τα στοιχεία (μέταλλα και αμέταλλα), από τα οποία αποτελείται η προς σύνθεση κεραμική σκόνη. Τα κύρια πλεονεκτήματα της σύνθεσης στην υγρή φάση είναι η ανάμιξη σε μοριακό επίπεδο, η αυξημένη ομοιογένεια και η δυνατότητα χημικής αντίδρασης των συστατικών μεταξύ τους. Κανένας συνθετικός τρόπος ‘συμβατικής’ ανάμιξης στερεών σωματιδίων δεν μπορεί να έχει την ομοιογένεια που επιτυγχάνεται στο υγρό διάλυμα. Πρόκειται για μία ήπια χημική μέθοδο φιλική προς το περιβάλλον με χαμηλό μάλιστα οικονομικό κόστος. Η διαδικασία αυτή μπορεί να παράγει πολύ μικρού μεγέθους ή σφαιρικού σχήματος σκόνη, η οποία περιέχει μικροπόρους. Γενικότερα, ο όρος ‘Sol – Gel’ αποδίδεται σε όλες τις διεργασίες κατά τις οποίες ένα διάλυμα ή αλλιώς ‘Sol’ –κυρίως κολλοειδές– μετατρέπεται σε μία άκαμπτη πορώδη μάζα, δηλαδή μία γέλη –ή πήκτωμα ‘Gel’ όπως αλλιώς ονομάζεται [45, 46]. Η τεχνική της σύνθεσης ‘Sol – Gel’ παρουσιάζεται παραστατικά στο Σχήμα Π.Α.1 [47].

Π.Α.4.1 Αρχή της μεθόδου

Η σύνθεση κεραμικών υλικών μέσω της μεθόδου ‘Sol – Gel’ περιλαμβάνει τη διάλυση των πρόδρομων οργανομεταλλικών αντιδραστηρίων σε οργανικούς διαλύτες (αλκοόλη) και την υδρόλυση του παραγόμενου διαλύματος παρουσία καταλύτη (οξύ ή βάση), σε ελεγχόμενη θερμοκρασία και pH. Οι πρόδρομες ενώσεις διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της μεθόδου ‘Sol – Gel’, επηρεάζοντας άμεσα το πορώδες, το δείκτη διάθλασης, τη σκληρότητα και άλλες μηχανικές ή ηλεκτρικές ιδιότητες των υμενίων που εναποτίθενται. Συνήθως, η πρόδρομος ένωση υποβάλλεται σε μία σειρά από υδρολύσεις και αντιδράσεις πολυμερισμού για να σχηματίσει τελικά το κολλοειδές αιώρημα που αποκαλείται ‘Sol’. Στη διαδικασία της μεθόδου ‘Sol – Gel’, οι πρόδρομες ενώσεις* που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του ‘Sol’ είναι συνήθως ανόργανα άλατα μετάλλων ή οργανομεταλλικές ενώσεις, όπως μεταλλικά αλκοξειδία. Τα μεταλλικά αλκοξειδία αποτελούνται από μεταλλικά ή μεταλλοειδή άτομα, που περιβάλλονται από έναν οργανικό υποκαταστάτη†. Περαιτέρω επεξεργασία του ‘Sol’ απαιτείται για την παραγωγή των τελικών προϊόντων σε διαφορετικές μορφές [48, 49, 50, 51].

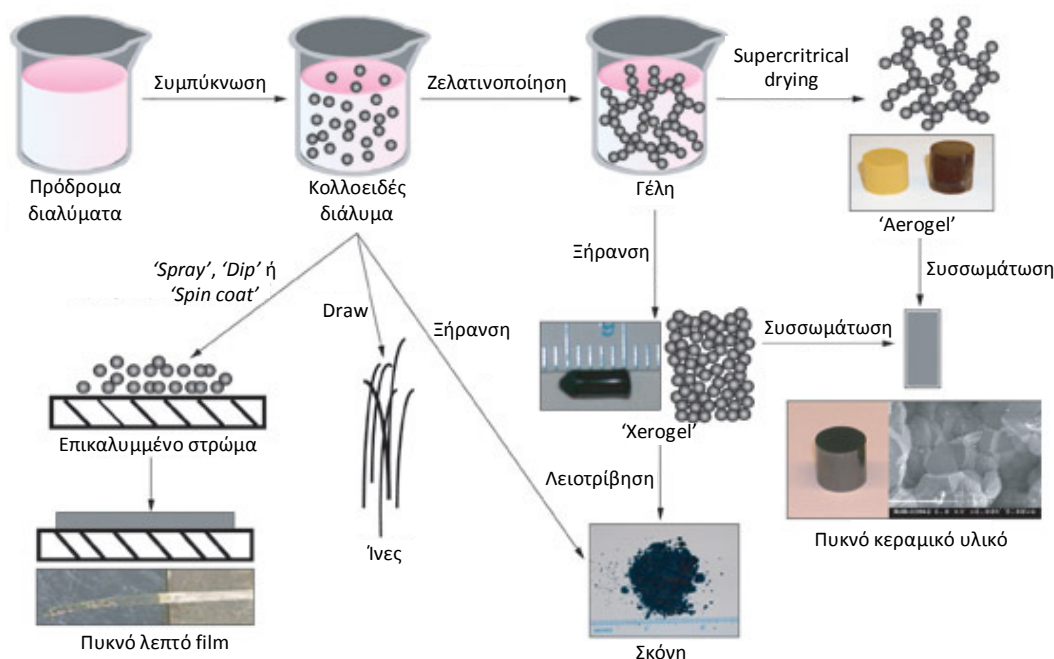
Μία γέλη (‘Gel’) σχηματίζεται είτε από τη χύτευση του ‘Sol’ σε ένα καλούπι ή με απόθεση αυτού επάνω σε ένα υπόστρωμα. Περαιτέρω ξήρανση ή θερμική επεξεργασία πραγματοποιείται, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης και πολυμερισμού που λαμβάνουν χώρα οδηγούν σταδιακά στη δημιουργία ενός μεγαλομορίου, που εκτείνεται σε όλο το χώρο του αρχικού διαλύματος. Το σημείο σχηματισμού αυτού του τελικού μεγαλομορίου ορίζεται ως το σημείο ζελατινοποίησης και οδηγεί στη δημιουργία ενός πήκτωματος (‘Gel’), δηλαδή ενός συνεχούς στερεού σκελετού που εγκλείει μια επίσης συνεχή υγρή φάση –Σχήμα Π.Α.1. Αυτό το πήκτωμα κατά την έψηση του μετασχηματίζεται στο τελικό κεραμικό προϊόν. Το προϊόν αυτής της διαδικασίας, κατά τη μετατροπή ‘Sol – Gel’, ονομάζεται ‘Alcogel’. Αφού ολοκληρωθεί η μετατροπή τούτη, ο διαλύτης μπορεί να απομακρυνθεί, ενώ ανάλογα με τον τρόπο απομάκρυνσής του, προκύπτουν διαφορετικά προϊόντα.

* ‘precursors’

† ‘ligand’

- Συγκεκριμένα, αν ο διαλύτης απομακρύνεται με κλασική ξήρανση, όπως για παράδειγμα εξάτμιση, το παραγόμενο προϊόν ονομάζεται ‘Xerogel’.
- Αν η απομάκρυνσή του πραγματοποιηθεί με εκκένωση, χρησιμοποιώντας υψηλή θερμοκρασία, το προϊόν ονομάζεται ‘Aerogel’. Στην περίπτωση τούτη το παραγόμενο ‘Aerogel’ έχει πολύ χαμηλή πυκνότητα και πολύ καλές θερμικές μονωτικές ιδιότητες.

Τα ‘Xerogel’ είναι πιο πυκνά από τα ‘Aerogel’, έχουν μεγάλη επιφάνεια επαφής και είναι συχνά μικροπορώδη. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα καταλυτών, ιοντικοί αγωγοί –αν τους γίνει εισαγωγή κατάλληλων προσμίξεων– ή πρόδρομα για ένα μεγάλο φάσμα γυαλιών, κεραμικών, επιστρωμάτων, φιλμ και ινών, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής τους [52, 53, 54] –Σχήμα Π.Α.1.



Σχήμα Π.Α.11. Η μέθοδος σύνθεσης ‘Sol – Gel’ είναι μία διεργασία χαμηλής θερμοκρασίας, όπου χρησιμοποιούνται χημικοί πρόδρομοι για την παραγωγή κεραμικών και γυαλιών με βελτιωμένη καθαρότητα και ομογένεια χημικής σύστασης σε σχέση με αυτά που παράγονται με τις συμβατικές διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας. Σχετίζεται με τη μετάβαση ενός συστήματος από υγρό αιώρημα σε στερεά γέλη. Έτσι, είναι δυνατή η παρασκευή κεραμικών ή υάλινων υλικών σε μεγάλη ποικιλία μορφών (κόνεις, κόκκοι, λεπτοί υμένες, ίνες, μεμβράνες) ή με εξαιρετικά μεγάλο πορώδες. Η πορεία της ‘Sol – Gel’ περιλαμβάνει: **(α)** Τη δημιουργία ενός ομογενούς διαλύματος, μιας πρόδρομης ένωσης –μονομερές– σε ένα μίγμα οργανικού διαλύτη* και νερού, **(β)** Τη μετατροπή του παραπάνω διαλύματος μονομερούς σε ένα Sol με προσθήκη καταλύτη και **(γ)** Τη μετατροπή του Sol σε Gel –πορώδες ημιστερεό.

Τέλος, τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των προϊόντων που παράγονται με τη μέθοδο ‘Sol – Gel’ σχετίζονται με τις παραμέτρους που επηρεάζουν τις αντιδράσεις υδρόλυσης και ‘συμπύκνωσης – πολυμερισμού’. Οι παράμετροι τούτοι αφορούν: τη συγκέντρωση του αρχικού διαλύτη, το pH, τη θερμοκρασία όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις, το χρόνο αντίδρασης, τη θερμοκρασία έψησης, τη φύση και τη συγκέντρωση του καταλύτη [55, 56].

* ο οργανικός διαλύτης προστίθεται για τη διαλυτότητα της πρόδρομης ένωσης

Π.Α.5 – Σύστημα Στοιχειακής Μικροανάλυσης Διαχεομένης Ενέργειας Ακτίνων-Χ – Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

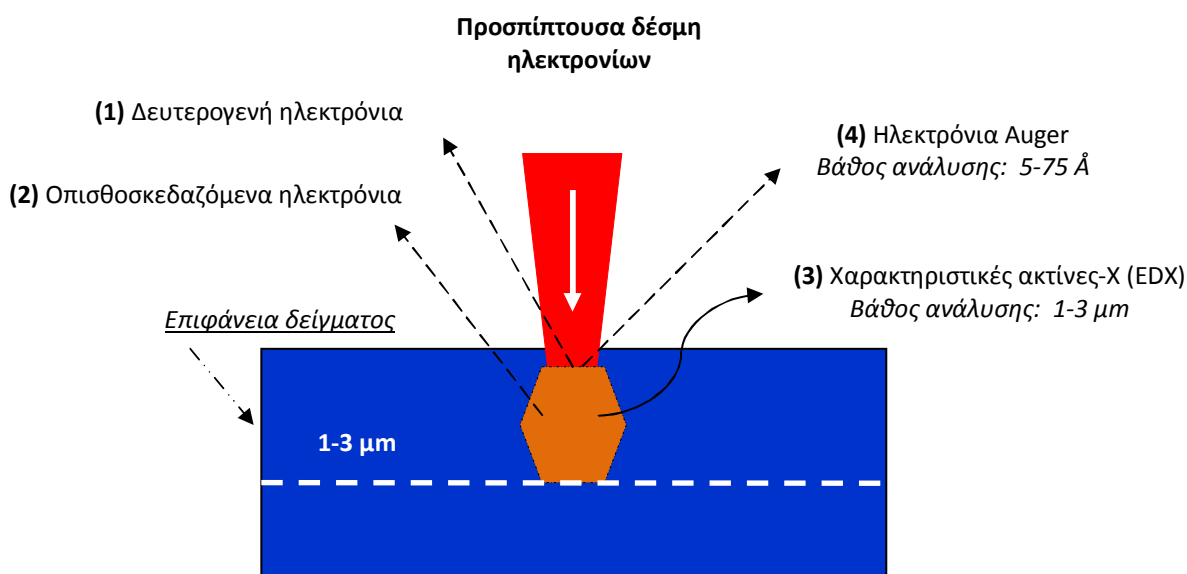
Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης λειτουργεί με μια προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, που βομβαρδίζουν το υπό εξέταση δείγμα. Από τη σύγκρουση των επιταχυνόμενων αυτών ηλεκτρονίων και μετά την ανάλυση των αποτελεσμάτων, εξάγονται πληροφορίες, που αφορούν την εξωτερική μορφολογία και τη χημική σύσταση του δείγματος [57, 58]. Συγκεκριμένα, κατά τη σύγκρουση τούτη και σύμφωνα με το Σχήμα Π.Α.12 απελευθερώνονται:

- 1) **Δευτερογενή ηλεκτρόνια.** Είναι χρήσιμα στον προσδιορισμό της μορφολογίας, της τοπολογίας και τελικά της διδιάστατης καταγραφής της επιφάνειας του υπό εξέταση δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια πρόσκρουσης, είναι ασθενώς συνδεδεμένα και διεγείρονται ακόμα και με χαμηλής ενέργεια προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων ($E < 50$ eV)
- 2) **Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.** Είναι υπεύθυνα για την αντίθεση* των χρωμάτων της επιφάνειας του δείγματος, που παριστάνουν αντίστοιχα τα υψηλότερα και τα χαμηλότερα σημεία αυτής, όπως και για το διαχωρισμό φάσεων στο ίδιο δείγμα. Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια συγκριτικά με τα δευτερογενή, προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος από την επιφάνεια πρόσκρουσης, για αυτό και παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη στοιχειακή ανάλυση του δείγματος. Όσο μεγαλύτερος ο μέσος ατομικός αριθμός των στοιχείων του υπό μελέτη υλικού, τόσο πιο υψηλή η ενέργεια των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.
- 3) **Ακτίνες-Χ.** Σχηματίζονται κατά τη μη ελαστική σύγκρουση της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων με τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια του δείγματος, που καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις στα τροχιακά των ατόμων. Μόλις τα διεγερμένα ηλεκτρόνια επιστρέψουν σε μικρότερης ενέργειας κατάσταση, εκπέμπουν ακτίνες-Χ, η ενέργεια και το μήκος κύματος των οποίων είναι χαρακτηριστικά για το κάθε στοιχείο –και σχετίζονται με τη διαφορά της ενέργειας από τη διεγερμένη και την τελική κατάσταση των ηλεκτρονίων. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες-Χ παρέχουν τις πληροφορίες για τη χημική σύσταση και τη στοιχειακή ανάλυση – ‘*elemental mapping*’– του δείγματος σε βάθος από 1-3 μm .
- 4) **Ηλεκτρόνια ‘Auger’.** Αρκετές φορές ανάλογα με το πόσο υψηλή είναι η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων, εκτός από τη διέγερση ηλεκτρονίων και τη συνακόλουθη εκπομπή ακτίνων-Χ, μπορεί να προκληθεί και η περεταίρω διέγερση άλλων ηλεκτρονίων σε θέσεις υψηλότερης ενεργειακής στάθμης σε εξωτερικές στοιβάδες. Τα τελευταία είναι γνωστά και ως ‘Auger’ και παρέχουν επίσης πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος σε βάθος από 5-75 Å.
- 5) **Ορατό φως.**
- 6) **Θερμότητα.**

Στο Σχήμα Π.Α.13 παρουσιάζεται η τυπική διάταξη ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης [59]. Αποτελείται κυρίως από (α) την πηγή των ηλεκτρονίων (‘*gun*’), (β) τους συγκεντρωτικούς (‘*condenser lens*’), (γ) τους αντικειμενικούς (‘*objective lens*’) φακούς και (δ) τους ρυθμιζόμενους φωτοφράκτες (‘*aperture*’), με τους οποίους επιτυγχάνεται η εστίαση του δείγματος, (ε) την τράπεζα του δείγματος, (στ)

* ‘*contrast*’

τους ανιχνευτές των ακτίνων-Χ και των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης μπορεί να επιτευχθεί η μελέτη της επιφάνειας και της χημικής σύστασης ενός υλικού, δίχως αυτό να καταστραφεί*, ενώ η μεγέθυνσή του κυμαίνεται από 20-30000 ×. Στα πλαίσια προετοιμασίας του δείγματος απαιτείται η επικάλυψή του με ένα λεπτό στρώμα αγωγίμου υλικού: Au, C μέταλλο ή κράμα, ανάλογα με το σκοπό της ανάλυσης†, προκειμένου να καταστεί η επιφάνειά του αγωγίμη. Επίσης, η εφαρμογή υψηλού κενού –της τάξης 10^{-5} - 10^{-6} torr– είναι απαραίτητη, προκειμένου η δέσμη των επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων να διατηρήσει την υψηλή της κινητική ενέργεια. Επειδή πρόκειται για την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία των ακτίνων-Χ, αυτές αλληλεπιδρούν με το ηλεκτρονιακό νέφος των ατόμων του υπό μελέτη υλικού. Ως εκ τούτου, με το σχετικό Σύστημα Στοιχειακής Μικροανάλυσης Διαχεομένης Ενέργειας Ακτίνων-Χ μπορούν να ανιχνευτούν –κατά κύριο λόγο– στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό [60, 61, 62].



Σχήμα Π.Α.12. Κατά τη σύγκρουση της προσπίπτουσας (‘primary’) δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής κινητικής ενέργειας, που βομβαρδίζουν το υπό εξέταση δείγμα, απελευθερώνονται: **(1)** δευτερογενή ηλεκτρόνια, **(2)** οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, **(3)** ακτίνες-Χ, **(4)** ηλεκτρόνια ‘Auger’, **(5)** ορατό φως και **(6)** θερμότητα.

Το Σύστημα Στοιχειακής Μικροανάλυσης Διαχεομένης Ενέργειας Ακτίνων-Χ είναι μια αναλυτική τεχνική, που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της στοιχειακής ανάλυσης και της χημικής σύστασης ενός στερεού υλικού. Στηρίζεται στην ανάλυση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ακτίνων-Χ, που εκπέμπεται κατά τη σύγκρουση των επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων με το δείγμα. Η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να διεγείρει (‘excited state’) ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο βρίσκεται σε θεμελιώδη κατάσταση (‘ground state’) και καταλαμβάνει συγκεκριμένη θέση στο τροχιακό του ατόμου στο δείγμα. Κατά τη διέγερσή του, δημιουργείται οπή ηλεκτρονίου, την οποία καταλαμβάνει κάποιο άλλο από εξωτερική στοιβάδα, υψηλότερης ενεργειακής στάθμης, εκπέμποντας ταυτόχρονα *χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ* –σύμφωνα και με το Σχήμα Π.Α.14(α). Το άτομο κάθε στοιχείου εκπέμπει διαφορετικές ακτίνες-Χ, η ενέργεια, E (σε keV), και το μήκος κύματος, λ (σε Å), των οποίων σχετίζονται μεταξύ τους, σύμφωνα με την ‘*εξίσωση του Planck*’ (Π.Α.3):

* πρόκειται δηλαδή για μη καταστροφική μέθοδο ανάλυσης

† Αν πρόκειται για στοιχειακή ανάλυση ενδείκνυται η επικάλυψη με C, ενώ η μεταλλική επικάλυψη ενδείκνυται για υψηλής ανάλυσης μελέτη της επιφάνειας του στερεού δείγματος.

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (\text{Π.Α.3})$$

όπου:

- c : η ταχύτητα του φωτός
- h : σταθερά του Planck ($h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$).

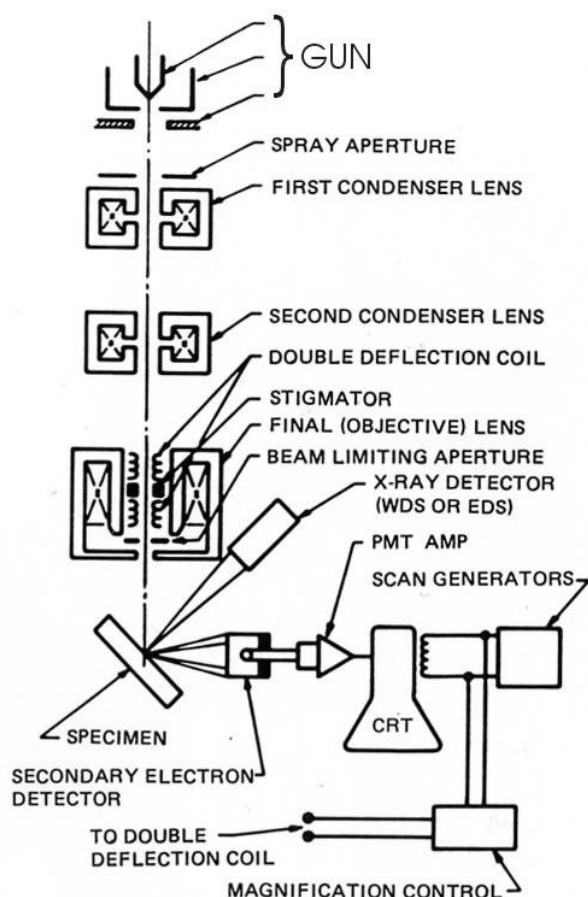
Έτσι, η εξίσωση (Π.Α.3) λαμβάνει τη μορφή της (Π.Α.4):

$$\lambda = \frac{12.4}{E} \quad (\text{Π.Α.4})$$

Η εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ακτίνων-X περιγράφεται με δυο γράμματα, όπου:

- το πρώτο υποδηλώνει τη θέση της αρχικής σπής ηλεκτρονίου
- ενώ το δεύτερο την πηγή προσέλευσης του ηλεκτρονίου, που καλύπτει τη συγκεκριμένη θέση.

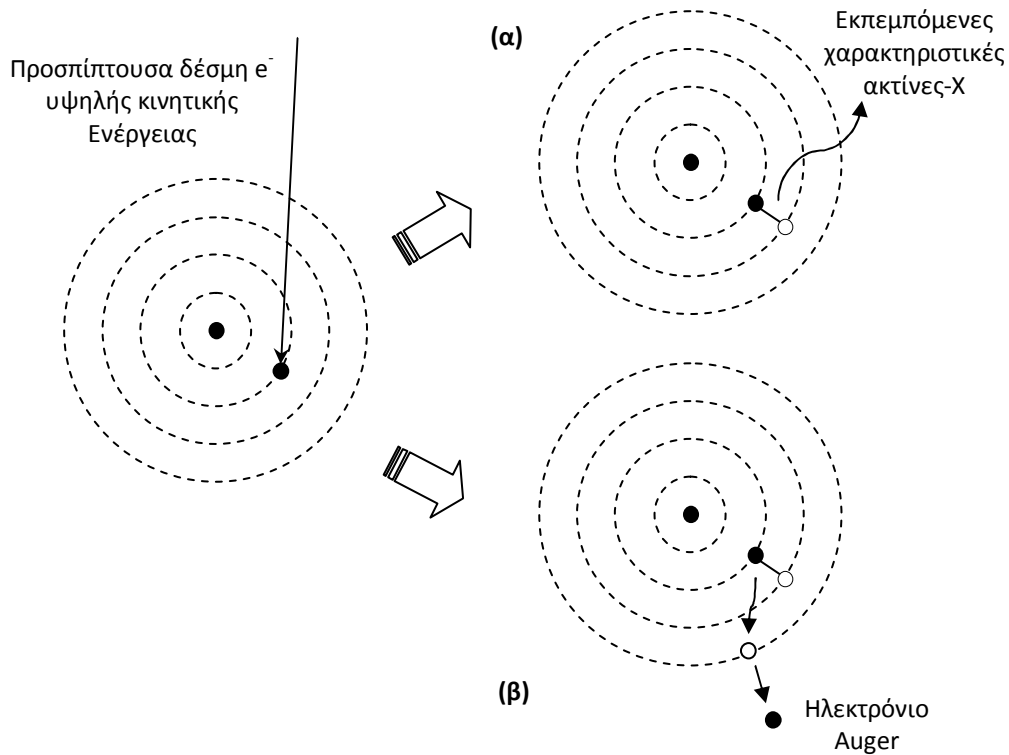
Για παράδειγμα, η ακτινοβολία K_α υποδηλώνει την ακτίνα-X που εκπέμπεται, όταν από τη στοιβάδα K διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο, την κενή θέση του οποίου καταλαμβάνει ένα άλλο από την αμέσως επόμενη στοιβάδα L .



Σχήμα Π.Α.13. Παρουσιάζεται η τυπική διάταξη ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκόπιο Σάρωσης. Διακρίνονται: **(α)** η πηγή των ηλεκτρονίων ('gun'), **(β)** οι συγκεντρωτικοί ('condenser'), **(γ)** οι αντικειμενικοί ('objective lens') φακοί και **(δ)** οι ρυθμιζόμενοι φωτοφράκτες ('aperture') με τα οποία επιτυγχάνεται η εστίαση του δείγματος, **(ε)** η τράπεζα του δείγματος, **(στ)** οι ανιχνευτές των ακτίνων-X και των δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Εκτός από τη διέγερση ηλεκτρονίων και τη συνακόλουθη εκπομπή χαρακτηριστικών ακτίνων-X, μπορεί να προκληθεί και η διέγερση και άλλων ηλεκτρονίων σε θέσεις υψηλότερης ενεργειακής στάθμης σε εξωτερικές στοιβάδες. Τα τελευταία είναι γνωστά και ως 'Auger' ηλεκτρόνια και η διαδικασία σχηματισμού τους παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Α.14(β). Τέλος, η ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής

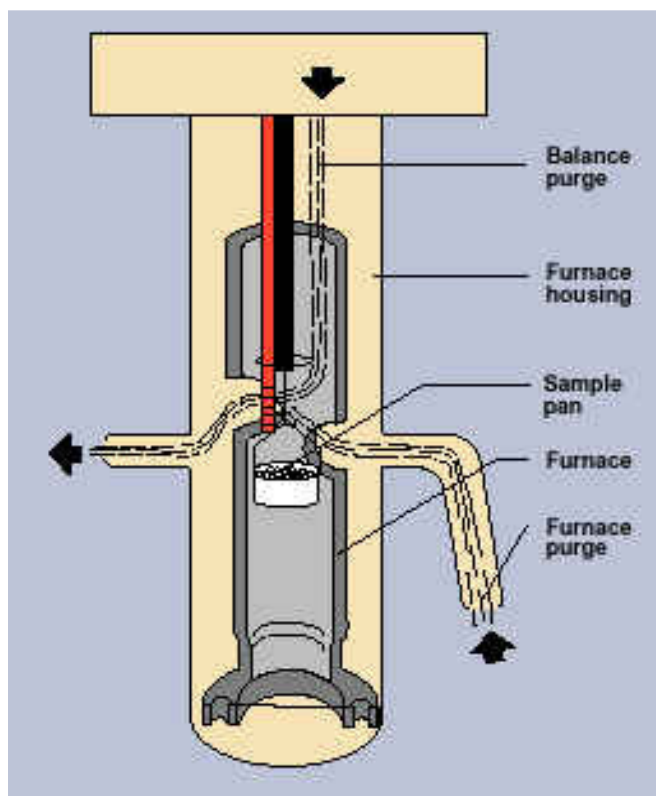
ακτινοβολίας αυτής, μπορεί να μετρηθεί από το φασματογράφο ‘Energy Dispersive Spectrometer’ –Σχήμα Π.Α.13. Οι ακτίνες-Χ εκπέμπονται προς όλες τις κατευθύνσεις, οπότε μόνον ένα ποσοστό αυτών ανιχνεύεται και καταγράφεται τελικά από το φασματογράφο. Συνεπώς, η ενέργεια των ακτίνων-Χ σε συνδυασμό με την πυκνότητα, την ομοιογένεια και την τραχύτητα της επιφάνειας του υλικού είναι καθοριστικοί παράγοντες, που επηρεάζουν την τελική μέτρηση [63, 64].



Σχήμα Π.Α.14. (α) Οι ακτίνες-Χ σχηματίζονται κατά τη μη ελαστική σύγκρουση της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων με τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια του δείγματος, που καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις στα τροχιακά των ατόμων. Μόλις τα διεγερμένα ηλεκτρόνια επιστρέψουν σε μικρότερης ενέργειας κατάσταση, εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ, που είναι μοναδικής ενέργειας και μήκους κύματος για το κάθε στοιχείο. **(β)** Ανάλογα με το πόσο υψηλή είναι η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων, μπορεί να προκληθεί και η περεταίρω διέγερση των ηλεκτρονίων ‘Auger’ σε θέσεις υψηλότερης ενεργειακής στάθμης σε εξωτερικές στοιβάδες.

Π.Α.6 – Όργανο θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης ‘TA Instruments, SDT Q600’

Στο Σχήμα Π.Α.15 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη του φούρνου ενός τυπικού οργάνου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης, όπου τα σύστημα ‘δειγματοφορέας / θερμοζεύγος’ είναι κατακόρυφο. Διακρίνονται ο ζυγός, ο δειγματοφορέας, το θερμοζεύγος*, η δίοδος για το πέρασμα των αέριων μέσων, ο φούρνος και το κέλυφός του. Ο Πίνακας Π.Α.2 παρουσιάζει διάφορα τεχνικά χαρακτηριστικά του οργάνου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης ‘TA Instruments, SDT Q600’, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία [65, 66]. Σε αυτά διακρίνονται το μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, η υψηλή ευαισθησία βάρους, η υψηλή ακρίβεια θερμοκρασίας και ροής θερμότητας.



Σχήμα Π.Α.15. Η πειραματική διάταξη του φούρνου ενός τυπικού οργάνου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης, όπου τα σύστημα ‘δειγματοφορέας – θερμοζεύγος’ είναι κατακόρυφο. Ο δειγματοφορέας κρέμεται από τον ευαίσθητο ζυγό, παράλληλα τοποθετημένο ως προς το θερμοζεύγος –τα δύο τελευταία παρουσιάζονται με μαύρο και πορτοκάλι χρώμα, αντιστοίχως.

* με πορτοκάλι χρώμα

Πίνακας Π.Α.2. Τα διάφορα τεχνικά χαρακτηριστικά του οργάνου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης ‘TA Instruments, SDT Q600’.

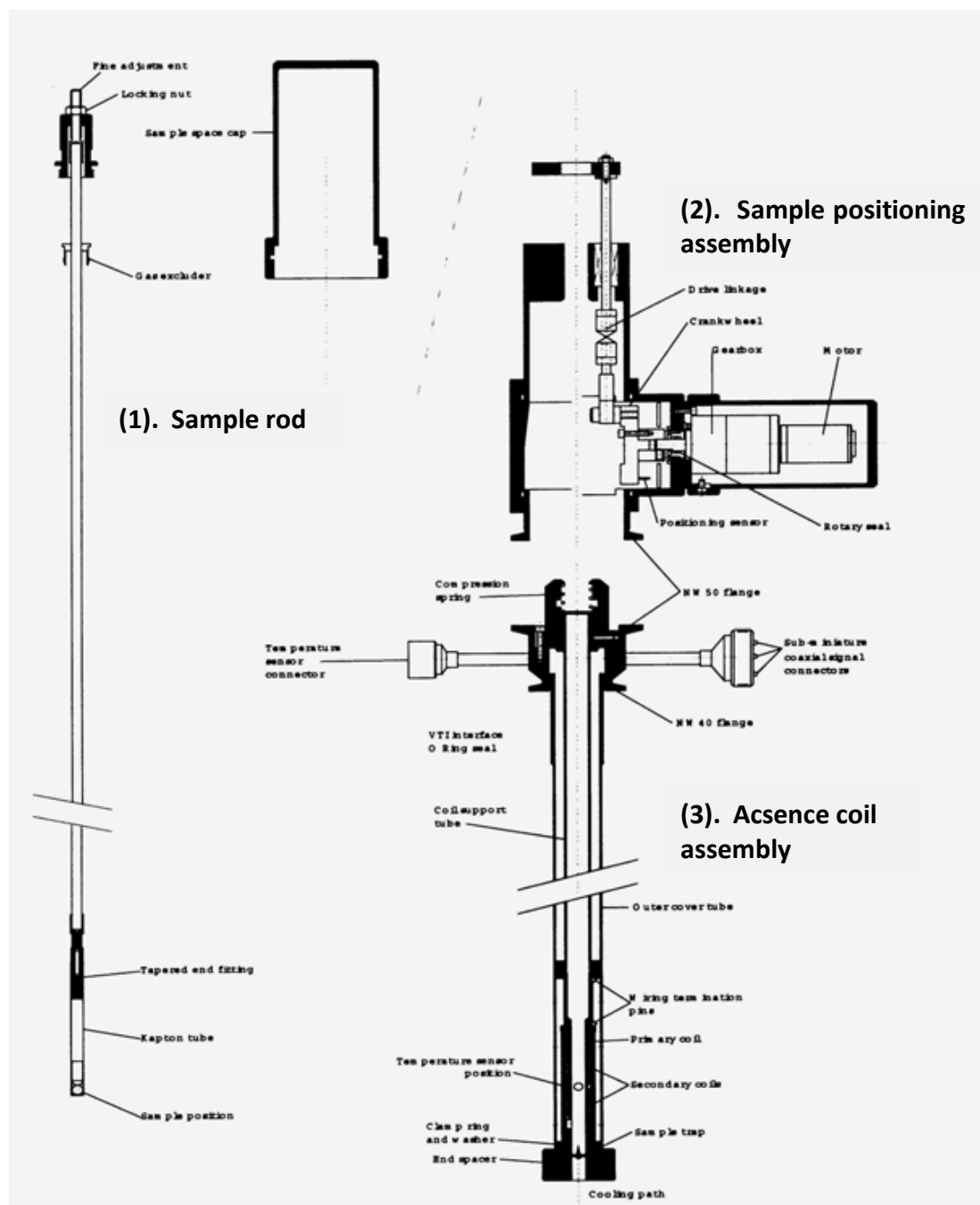
Δειγματοφορέας	Pt, Al ₂ O ₃ όγκου V=40 μl
Ακρίβεια (accuracy*) ροής θερμότητας (DSC)	> ±2 %
(DSC)	
Ακρίβεια (precision) ροής θερμότητας (DSC)	> ±2 %
Ακρίβεια (accuracy) θερμοκρασίας	±1 °C
Ακρίβεια (precision) θερμοκρασίας	±0.5 °C
Ευαισθησία ΔΤ (DTA)	0.001 °C (200-1300 °C)
Ευαισθησία βάρους	0.1 μg
Ακρίβεια (accuracy) βάρους	±1 %
Αέριο μέσο	He, N ₂ , air, Ar
Flow rate	20-1000 ml/min, με τυπική τιμή: ~100 ml/min
Θερμοζεύγος	Pt-Pt, 13% Rhodium - Type R
Θερμοκρασιακό εύρος	5<T<1500 °C
Ρυθμός έψησης	max: ♦ 100 °C/min μέχρι T<1000 °C ♦ 25 °C/min μέχρι T<1500 °C

* Ο όρος ‘accuracy’ και ‘precision’ αναφέρονται στην ακρίβεια της μέτρησης. Ο πρώτος αφορά στο κατά πόσο η μέτρηση του του οργάνου προσεγγίζει την πραγματική τιμή της, ενώ ο δεύτερος αναφέρεται στην αναπαραγωγικότητα / επαναληψιμότητα αυτής.

Π.Α.7 – Μαγνητόμετρο

Π.Α.7.1 Maglab EXA 2000, Oxford Instruments

Το μαγνητόμετρο ‘Maglab EXA 2000’ της εταιρίας ‘Oxford Instruments’ χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας για τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των μικροπορωδών οξειδίων. Το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων είναι $1.8 < T < 400$ K, ενώ το μαγνητικό πεδίο μπορεί να λάβει τιμές $H \leq 7$ T. Μπορούν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις *dc* και *ac* μαγνητικής επιδεκτικότητας με το συγκεκριμένο μαγνητόμετρο, αν και στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν μόνο *dc*. Στο Σχήμα Π.Α.16 παρουσιάζεται η διατομή του πιο σημαντικού τμήματός του – ‘magnetic probe’ [67].



Σχήμα Π.Α.16. Παρουσιάζεται η διατομή του ‘magnetic probe’ του μαγνητομέτρου ‘Maglab EXA 2000, Oxford Instruments’ και των επιμέρους τμημάτων, από τα οποία αποτελείται – ‘sample rod’, ‘sample positioning assembly’, ‘ascence coil assembly’.

Π.Α.7.2 MPMS XL5 SQUID, Quantum Design

Ο Πίνακας Π.Α.3 συνοψίζει τα κυριότερα τεχνικά χαρακτηριστικά του μαγνητομέτρου ‘MPMS* XL5 SQUID, Quantum Design’ με το οποίο επίσης πραγματοποιήθηκαν μαγνητικές μετρήσεις των μικροπορωδών οξειδίων. Σε αυτά συμπεριλαμβάνεται το μέγιστο μαγνητικό πεδίο, το θερμοκρασιακό εύρος του δείγματος, η θερμοκρασιακή ακρίβεια και η σταθερότητα των μετρήσεων. Αναφορικά με το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων, το συγκεκριμένο μαγνητόμετρο μπορεί να λάβει περαιτέρω ελάχιστες τιμές, έως και $T=0.7$ K, με την εγκατάσταση ειδικού εξωτερικού εξαρτήματος $-^3\text{He insert}$ [68, 69].

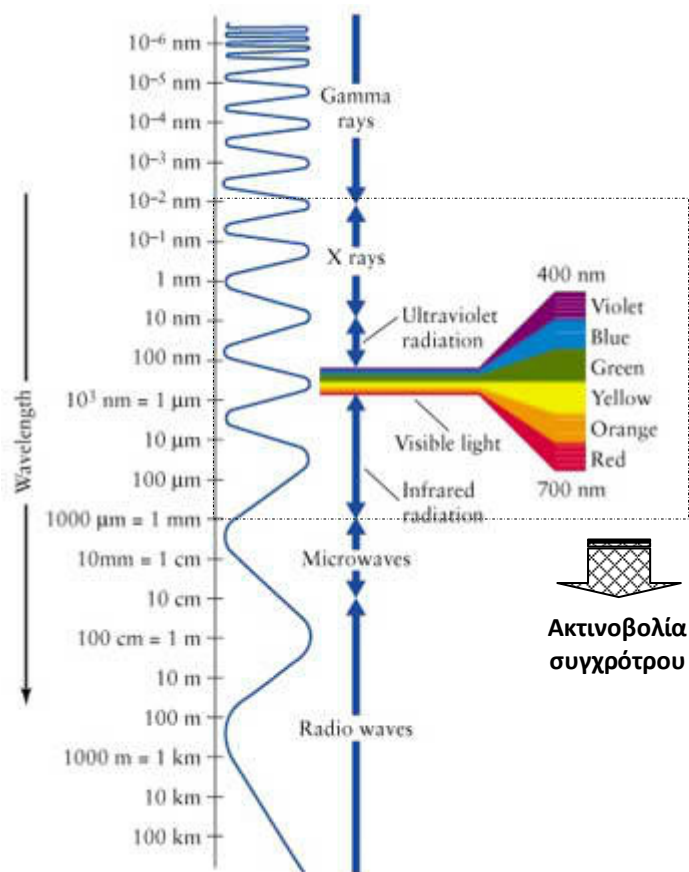
Πίνακας Π.Α.3. Τα βασικά τεχνικά χαρακτηριστικά του μαγνητομέτρου *MPMS XL5 SQUID, Quantum Design*.

Μέγιστο μαγνητικό πεδίο	±5 Tesla
Εναπομένον μαγνητικό πεδίο	<5 Gauss
Ανάλυση μαγνητικού πεδίου	◆ 1 Gauss για $H \leq 5$ Tesla ◆ 0.1 Gauss για $H \leq 0.5$ Tesla
Μέγιστο μέγεθος δείγματος	9 mm
Ευαισθησία ('sensitivity')	◆ $\leq 10^{-8}$ emu για $H \leq 2500$ Gauss ◆ $\leq 2 \times 10^{-7}$ emu για $H \leq 5$ Tesla
Θερμοκρασιακό εύρος δείγματος	◆ 1.9 - 400 K ◆ $T_{\max} = 700$ K με την εγκατάσταση ειδικού φούρνου
Μέγιστος ρυθμός ψύξης	◆ 300-10 K σε 10 K/min ◆ 10-2 K σε 2 K/min
Ακρίβεια ('accuracy') θερμοκρασίας	±1 %
Θερμοκρασιακή σταθερότητα	±0.5 %
Χωρητικότητα δοχείου He_(l)	52 lt

* 'Magnetic Property Measurement System'

Π.Α.8 – Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ ID31 / ESRF

Στο Σχήμα Π.Α.17 παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα ακτινοβολίας: ‘Ραδιοκύματα – Μικροκύματα – Υπέριυθη – Υπεριώδης – Ακτίνες-Χ – Ακτίνες-γ’ και τα αντίστοιχα μήκη κύματός τους [70]. Στο σύγχροτρο το μήκος κύματος, λ , της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας της δέσμης των ηλεκτρονίων κυμαίνεται στα πλαίσια $10^{-3} < \lambda < 10^{-11}$ m, καλύπτοντας δηλαδή όλο το φάσμα από ‘Υπέριυθη – Ακτίνες-Χ’.



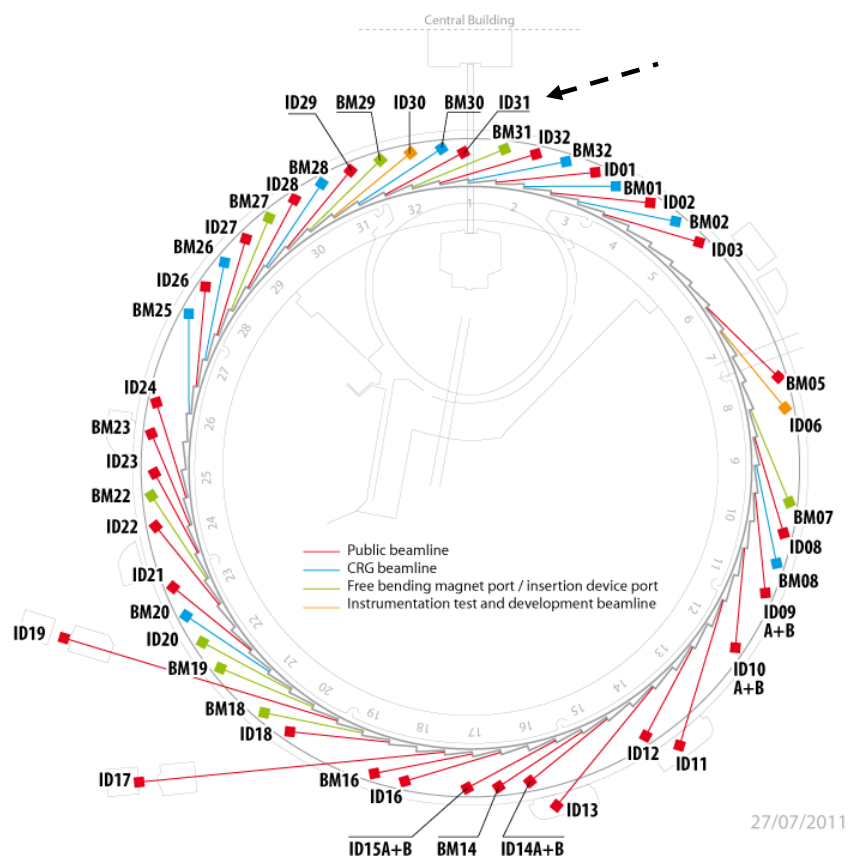
Σχήμα Π.Α.17. Παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα ακτινοβολίας: ‘Ραδιοκύματα – Ακτίνες-γ’ και τα αντίστοιχα μήκη κύματός τους. Στην περίπτωση του συγχρότρου, το μήκος κύματος, λ , της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας καλύπτει το φάσμα από $10^{-3} < \lambda < 10^{-11}$ m, όπως το πλαίσιο δείχνει, από ‘Υπέριυθη – Ορατή – Υπεριώδης – Ακτίνες-Χ’.

Στο Σχήμα Π.Α.18 παρουσιάζεται η διάταξη των διαφόρων σταθμών περίθλασης υψηλής ανάλυσης ακτίνων-Χ του συγχρότρου ESRF. Ο κάθε ένας από αυτούς ενδείκνυται για συγκεκριμένες μετρήσεις υλικών και συνθηκών, δεδομένου πως λειτουργεί σε διαφορετικό εύρος ενέργειας, μήκους κύματος και διαστάσεων της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων-Χ. Ο **σταθμός του περιθλασιμέτρου ID31**, που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, διακρίνεται με το βέλος και ενδείκνυται για τη μέτρηση –σχετικά– μικρής ποσότητας δείγματος σε περιστρεφόμενο τριχοειδή δειγματοφορέα* προς αποφυγή του φαινομένου συγκεκριμένου προσανατολισμού† των κρυσταλλιτών [71].

Με το περιθλασίμετρο ID31 επιτυγχάνεται η δομική κρυσταλλική ανάλυση υλικών με ταυτόχρονη μεταβολή της θερμοκρασία και η μελέτη των ενδεχόμενων μετασηματισμών φάσεων τους. Η δέσμη της ακτινοβολίας διέρχεται πρώτα από κρυογενικά ψυχόμενο μονοχρωμάτορα διπλού κρυστάλλου Si 111 και ακολούθως περιθλάται από το δείγμα. Στο Σχήμα Π.Α.19 παρουσιάζεται ο τριχοειδής δειγματοφορέας, ενώ διακρίνονται ο περιστροφέας του (‘*spinner*’) και ο κρυστάτης για την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας [72].

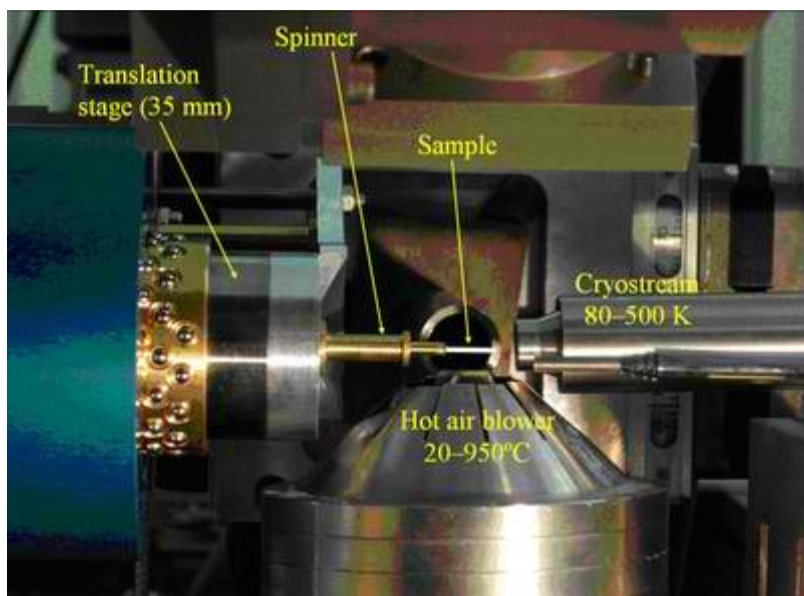
* ή σε επίπεδο δειγματοφορέα

† ‘*preferred-orientation*’

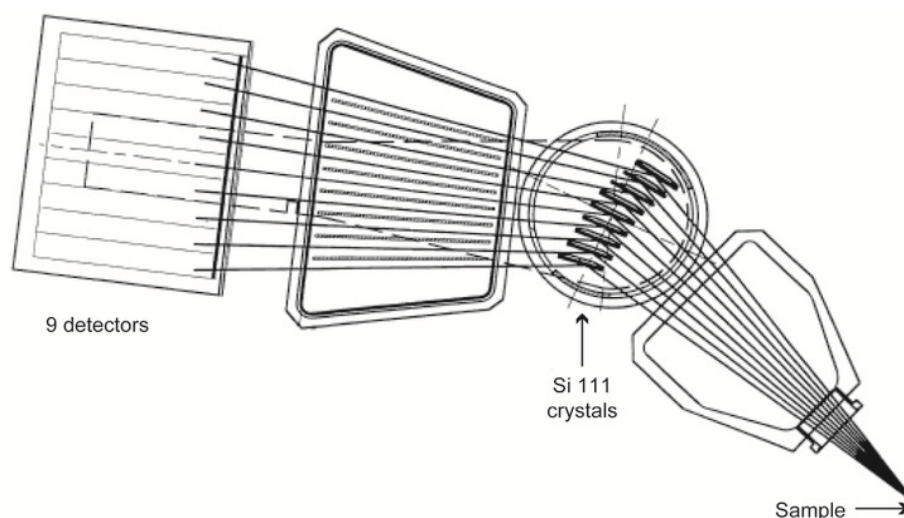


Σχήμα Π.Α.18. Ο σταθμός περίθλασης υψηλής ανάλυσης ακτίνων-Χ που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο ID31 και διακρίνεται με το βέλος. Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων-Χ έχει τιμές που γενικά κυμαίνονται από $0.2 \leq \lambda \leq 2.1 \text{ \AA}$, η ενέργεια της ακτινοβολίας κυμαίνεται από $5 \leq E \leq 60 \text{ keV}$, ενώ ο μονοχρωμάτορας ήταν κρύσταλλοι Si 111. Στο συγκεκριμένο πείραμα το μήκος κύματος ήταν $\lambda = 0.399856 \text{ \AA}$.

Η περιθλώμενη ακτινοβολία αναλύεται κατόπιν από βραχίονα αποτελούμενο από εννέα κρυστάλλους Si 111, οι οποίοι ισαπέχουν κατά 2° μεταξύ τους, σύμφωνα με το Σχήμα Π.Α.20. Τέλος, ο Πίνακας Π.Α.4 περιγράφει τα διάφορα τεχνικά χαρακτηριστικά αυτού, συμπεριλαμβανομένου του θερμοκρασιακού εύρους, όπου μπορούν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις, του μήκος κύματος και της ενέργειας της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων-Χ [72]. Στο συγκεκριμένο πείραμα το μήκος κύματος ήταν $\lambda = 0.399856 \text{ \AA}$.



Σχήμα Π.Α.19. Παρουσιάζεται ο δειγματοφορέας του σταθμού περίθλασης υψηλής ανάλυσης ακτίνων-Χ ID31 στο σύγχροτρο ESRF. Επίσης, διακρίνονται ο τριχοειδής δειγματοφορέας, ο περιστροφέας αυτού και ο κρυστάτης για την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας.



Σχήμα Π.Α.20. Η περιθλώμενη από το υπό εξέταση δείγμα ακτινοβολία αναλύεται κατόπιν από βραχίονα αποτελούμενο από εννέα κρυστάλλους Si 111 σε σειρά. Αυτοί ισαπέχουν κατά 2 ° μεταξύ τους, εξασφαλίζοντας υψηλής πιστότητας αποτελέσματα περιθλασιμετρίας των ακτίνων-Χ.

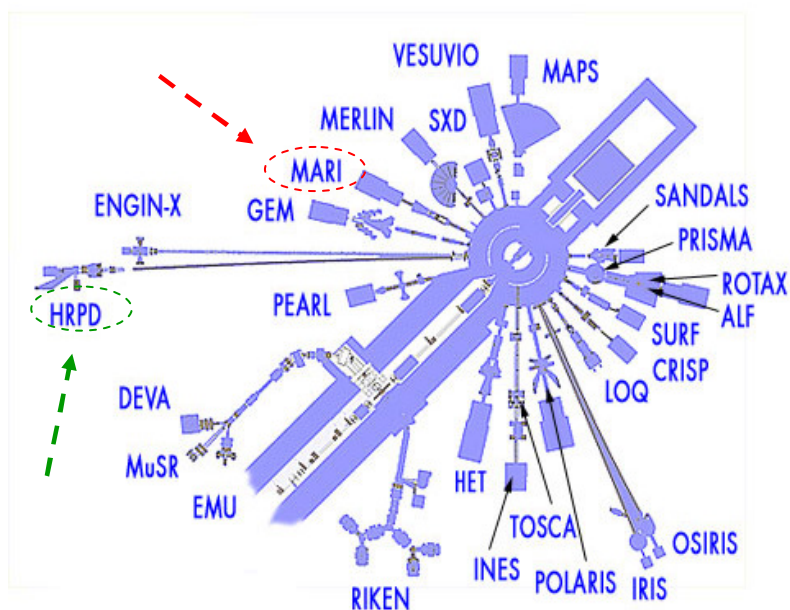
Πίνακας Π.Α.4. Τα διάφορα τεχνικά χαρακτηριστικά του σταθμών περίθλασης υψηλής ανάλυσης ακτίνων-Χ ID31 στο σύγχροτρο ESRF.

Μήκος κύματος*	0.2 - 2.1 Å
Ενέργεια ακτινοβολίας	6 - 62 keV
Μονοχρωμάτορας	Κρύσταλλοι Si 111
Διαστάσεις προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων-Χ	(50 x 50 μm ²) - (2.5 x 1.5 mm ²)
Μέγιστη περιστροφική ταχύτητα τριχοειδούς δειγματοφορέα	1200 rpm
Ελάχιστη θερμοκρασία (He _(II) cryostat)	3 K
Θερμοκρασιακό εύρος (Cryosystems Cryostream)	80 - 500 K
Μέγιστη θερμοκρασία (Hot-air blower)	950 °C
Μέγιστη θερμοκρασία φούρνου (Mirror furnace)	1600 °C
Αυτόματο σύστημα (robotic) αλλαγής δειγμάτων	50 τριχοειδείς δειγματοφορείς
Ανιχνευτές	Εννέα κανάλια

* συνήθως η τιμή του είναι λ≈0.4 Å

Π.Α.9 – Φασματόμετρο νετρονίων MARI / ISIS

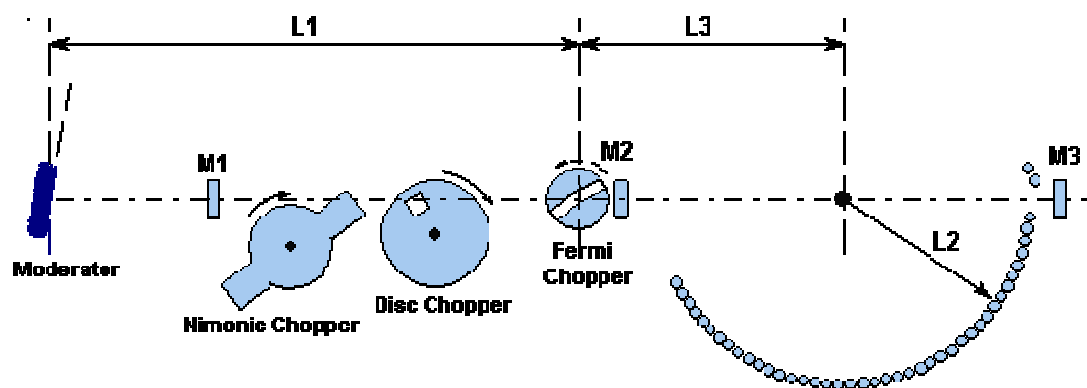
Στο Σχήμα Π.Α.21 παρουσιάζεται η διάταξη των διαφόρων φασματομέτρων και περιθλασιμέτρων σκέδασης νετρονίων, μεταξύ των οποίων διακρίνεται και το φασματόμετρο **Multi-Angle Rotor Instrument (MARI)**. Βρίσκεται στο σταθμό *Target Station 1* του ISIS, στο ερευνητικό κέντρο *Rutherford Appleton Laboratory*, στο Ηνωμένο Βασίλειο. Το φασματόμετρο μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων MARI* ανήκει στην κατηγορία εκείνη φασματογράφων, που μελετούν τις μαγνητικές κινήσεις των ατόμων. Ενδείκνυται κατά κύριο λόγο για τη μελέτη χαμηλοδιάστατων μαγνητικών συστημάτων, αλλά και άλλων υλικών, συμπεριλαμβανομένων των βιολογικών, πολυμερών, καταλυτών, θερμοηλεκτρικών, γεωλογικών δειγμάτων και υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών. Το μεγαλύτερο ποσοστό του χρόνου λειτουργίας του συγκεκριμένου φασματομέτρου αφιερώνεται στη μελέτη μαγνητικών συστημάτων, διδιάστατων αλλά και τριδιάστατων.



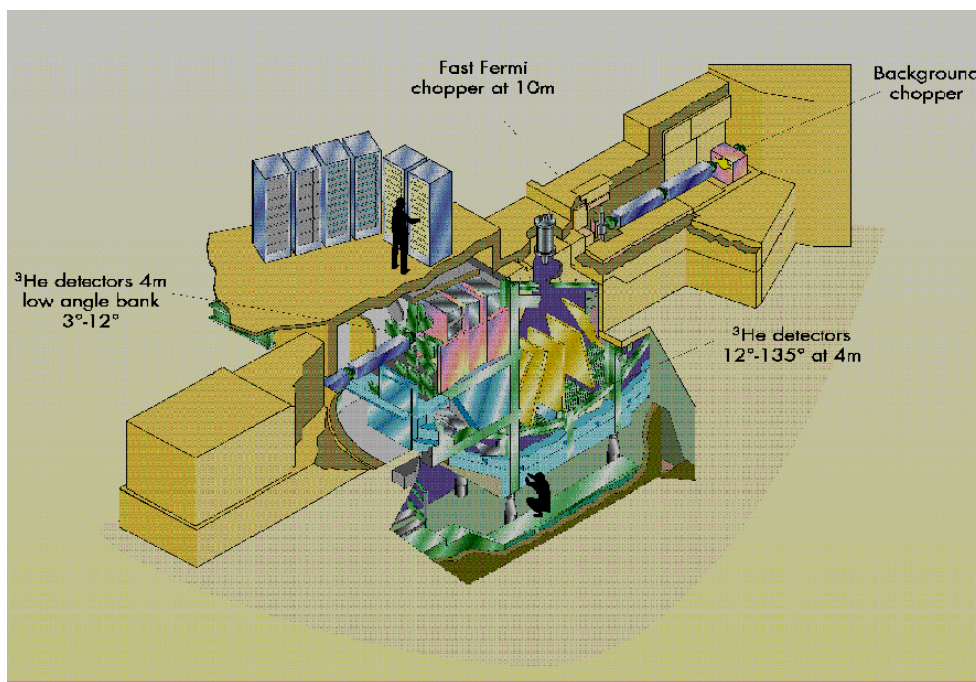
Σχήμα Π.Α.21. Παρουσιάζεται η διάταξη των διαφόρων περιθλασιμέτρων σκέδασης νετρονίων στο ISIS, στο *Rutherford Appleton Laboratory*. Διακρίνεται το φασματόμετρο μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων MARI –με το κόκκινο βέλος. Ενδείκνυται κατά κύριο λόγο για τη μελέτη χαμηλοδιάστατων μαγνητικών συστημάτων.

Η κάτοψη και η διάταξη της πειραματικής διάταξης του **φασματομέτρου MARI** φαίνεται στο Σχήμα Π.Α.22 και το Σχήμα Π.Α.23 [73] –αντιστοίχως. Η δέσμη νετρονίων διέρχεται πρώτα από έναν επιβραδυντή M1 και ακολούθως από τρεις στη σειρά μειωτήρες τύπου ‘*chopper*’ –‘*Nimonic*’, ‘*Disc*’ και ‘*Fermi*’–, προτού εισέρθει σε έναν ακόμα επιβραδυντή M2. Κατόπιν συγκρούεται με το υπό μελέτη δείγμα, ενώ η σκεδαζόμενη δέσμη νετρονίων οδηγείται στους ανιχνευτές. Αυτοί καλύπτουν μια μεγάλη τοξοειδή περιοχή, εύρους από 3-134 °. Ο Πίνακας Π.Α.5 παρουσιάζει περαιτέρω τεχνικά χαρακτηριστικά, αναφορικά με το φασματόμετρο μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων MARI, συμπεριλαμβανομένης της ενέργειας της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων, E_i , των χαμηλών και υψηλών γωνιών σκέδασης των ανιχνευτών.

* Το συγκεκριμένο φασματόμετρο έχει ιδρυθεί στα πλαίσια της διμερούς συνεργασίας ‘*Ηνωμένου Βασιλείου – Ιαπωνίας*’ για τη μελέτη υλικών με βάση τη μη ελαστική σκέδαση νετρονίων. Το όνομά του προέρχεται από το όνομα της κόρης του καθηγητή *Yoshikazu Ishikawa*, ο οποίος πρωτοστάτησε στη συγκεκριμένη συνεργασία το 1986. Επίσης, το Ιαπωνικό σύμβολο του φασματομέτρου νετρονίων MARI είναι το ίδιο με το Ιαπωνικό σύμβολο της ‘*αλήθειας*’.



Σχήμα Π.Α.22. Η κάτοψη της πειραματικής διάταξης του φασματομέτρου νετρονίων MARI. Η δέσμη νετρονίων διέρχεται πρώτα από τον επιβραδυντή M1 και ακολούθως από τρεις μειωτήρες ‘chopper’, προτού εισέρθει περαιτέρω σε έναν ακόμα μειωτήρα M2. Κατόπιν συγκρούεται με το υπό μελέτη δείγμα, ενώ η σκεδαζόμενη δέσμη νετρονίων οδηγείται στους ανιχνευτές.



Σχήμα Π.Α.23. Μια άλλη άποψη της πειραματικής διάταξης του φασματομέτρου μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων MARI. Διακρίνονται οι ανιχνευτές ^3He , χαμηλών ($3\text{-}12^\circ$) και υψηλών ($12\text{-}135^\circ$) γωνιών σκέδασης, οι οποίοι βρίσκονται σε απόσταση 4 m από το υπό μελέτη δείγμα.

Πίνακας Π.Α.5. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του φασματομέτρου μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων MARI στο ISIS του ερευνητικού κέντρου Rutherford Appleton Laboratory.

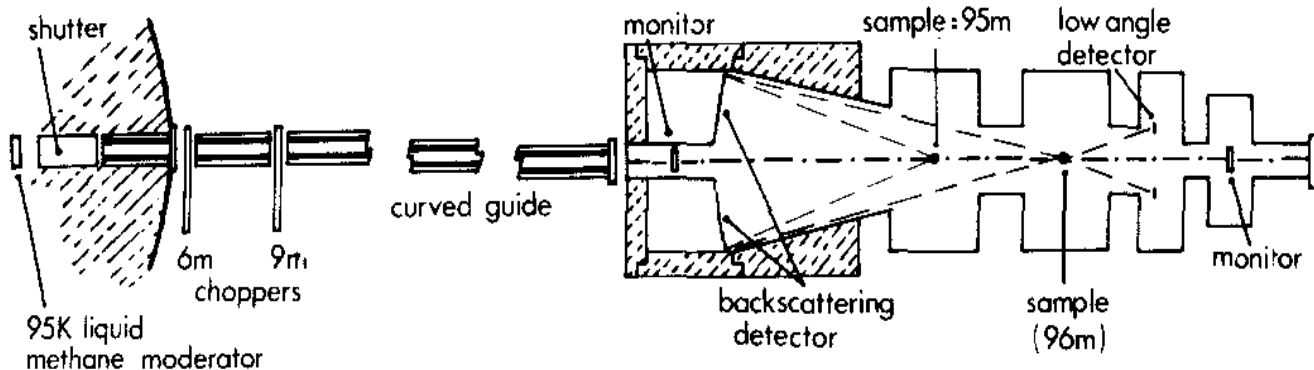
Beamline	S6
Επιβραδυντής	CH _{4(l)} σε θερμοκρασία T = 100 K
Ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων	E _i = 9-1000 meV
Ανάλυση ενέργειας	Ανάλογα με τη χρήση των μειωτήρων ‘Fermi chopper’
Μήκος αποστάσεων	<ul style="list-style-type: none"> ♦ ‘Επιβραδυντή M – μειωτήρα Fermi chopper’, L1* = 10.050 m ♦ ‘Επιβραδυντή M – δείγμα’, L1 + L3 = 11.739 m ♦ ‘Δείγμα – ανιχνευτών’, L2 = 4.020 m
Μειωτήρας ‘Nimonic chopper’	<p>Συχνότητα = 25-100 Hz</p> <p>Ακτίνα = 260 mm</p> <p>Πάχος = 260 mm</p>
Μειωτήρας ‘Disk chopper’	<p>Συχνότητα = 5-50 Hz</p> <p>Μέγεθος οπής = 60×60 mm</p> <p>Ακτίνα οπής = 250 mm</p>
Μειωτήρας ‘Fermi chopper’	<p>Συχνότητα = 50-600 Hz</p> <p>Μήκος ‘slit’ = 100 m</p>
Ανιχνευτές	<ul style="list-style-type: none"> ♦ Χαμηλών γωνιών σκέδασης, 3 - 13 ° ♦ Υψηλών γωνιών σκέδασης, 12 - 135 ° <p>☞ Και στις δύο περιπτώσεις, η απόσταση των ανιχνευτών από το δείγμα είναι: L2 = 4.020 m. Η σκεδαζόμενη δέσμη νετρονίων διέρχεται από ³He μετρητές, πίεσης: P = 10 atm. Οι διαστάσεις των ανιχνευτών είναι: (25 mm πλάτος × 300 mm μήκος)</p>
Τυπική ένταση προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων	<p>Ένταση: I = 2100 $\frac{\text{neutrons}}{\text{sec cm}}$ σε χρόνο: t = 200 μAmps, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων: E_i = 100 meV. Ο στόχος για τη εκπομπή των νετρονίων είναι κατασκευασμένος από Ta.</p>

* Τα μήκη L1 και L2 αναφέρονται στα αντίστοιχα μήκη, σύμφωνα με το Σχήμα Π.Α.22.

Π.Α.10 – Περιθλασίμετρο νετρονίων HRPD / ISIS

Το **High Resolution Powder Diffractometre** (HRPD) είναι ένα περιθλασίμετρο νετρονίων υψηλής ανάλυσης για μελέτη πολυκρυσταλλικής σκόνης. Βρίσκεται στο Rutherford Appleton Laboratory, στην πηγή σχάσης νετρονίων του ISIS, στο Ηνωμένο Βασίλειο και διακρίνεται στο Σχήμα Π.Α.21 –με το πράσινο βέλος. Πρόκειται για ένα περιθλασίμετρο *tof*, το οποίο διαθέτει τη μέγιστη διαθέσιμη ανάλυση τύπου *tof* –σε σχέση με άλλα παρόμοια περιθλασίμετρα–, $\frac{\Delta d}{d} \sim 5 \times 10^{-4}$ σε απόσταση 2 m, όπου βρίσκεται ο δειγματοφορέας ή ακόμα και $\frac{\Delta d}{d} \sim 8 \times 10^{-4}$ σε απόσταση 1 m. Το συγκεκριμένο περιθλασίμετρο είναι κατάλληλο για τη μελέτη της δομής υλικών, αφού καλύπτει ένα ευρύ φάσμα διαπλεγματικών αποστάσεων *d-spacing*. Ο δειγματοφορέας έχει σχήμα επίπεδου κύκλου*, είναι κατασκευασμένος από Al με οπές από V, κατάλληλα τοποθετημένος σε κρυστάτη He(II), ενώ ο περιβάλλον χώρος του έχει εκκενωθεί πριν την έναρξη του πειράματος.

Η υψηλή ανάλυση του περιθλασιμέτρου αποδίδεται στο συνδυασμό ενός μακριού μονοπατιού διέλευσης των νετρονίων ($L \sim 96$ m) με τη διάταξη των 20 ανιχνευτών του σε ισάριθμους ομοκέντρους κύκλους ($2\theta_{ave} = 168.33^\circ$). Ωστόσο, το μεγάλο τούτο μήκος είναι και η αιτία για την αλληλοκάλυψη των διαδοχικών παλμών νετρονίων†, μειονέκτημα που αντιμετωπίζεται με την τοποθέτηση δύο μειωτήρων τύπου ‘*chopper*’ σε απόσταση 6.135 m και 9.200 m από τον επιβραδυντή νετρονίων ‘*moderator*’, σύμφωνα με το Σχήμα Π.Α.24. Επίσης, μια άλλη άποψη της πειραματικής διάταξης του περιθλασιμέτρου HRPD παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Α.25 [74]. Ο Πίνακας Π.Α.6 και ο Πίνακας Π.Α.7 παρουσιάζει τα κύρια τεχνικά χαρακτηριστικά του περιθλασιμέτρου νετρονίων HRPD και των ανιχνευτών‡ του, αντίστοιχα.

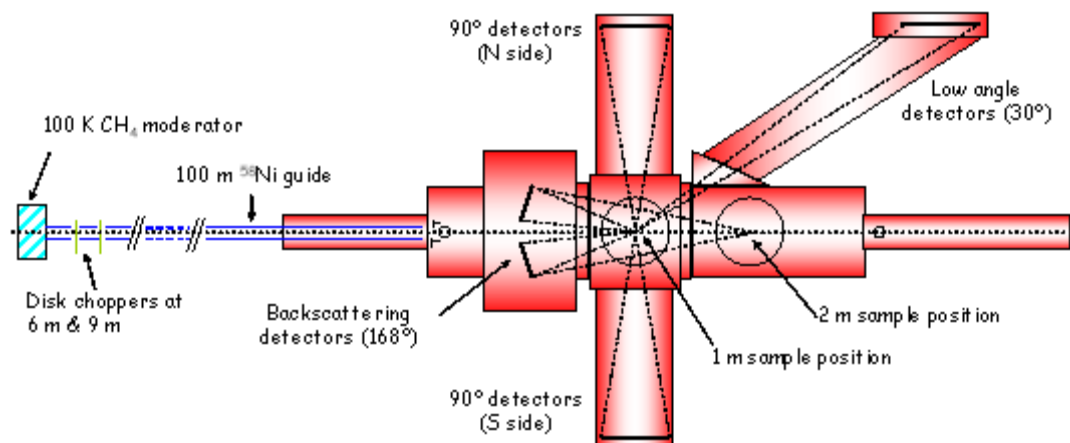


Σχήμα Π.Α.24. Παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη του περιθλασίμετρο HRPD. Διακρίνεται ο επιβραδυντής νετρονίων ‘*moderator*’ CH_{4(l)} σε θερμοκρασία T=95 K. Οι μειωτήρες τύπου ‘*chopper*’ είναι διαταγμένοι σε απόσταση 6.135 m και 9.200 m από αυτόν, προκειμένου να αντιμετωπιστεί το φαινόμενο αλληλοκάλυψης των αργών νετρονίων με την προηγούμενη παλμική δέσμη.

* ‘flat plate’

† ‘frame overlap’

‡ ‘detector bank’



Σχήμα Π.Α.25. Παρουσιάζεται μια άλλη άποψη της πειραματικής διάταξης του περιθλασιμέτρου HRPD. Διαθέτει τη μέγιστη διαθέσιμη ανάλυση, $\frac{\Delta d}{d} \sim 5 \times 10^{-4}$ σε απόσταση 2 m, όπου βρίσκεται ο δειγματοφορέας ή ακόμα και $\frac{\Delta d}{d} \sim 8 \times 10^{-4}$ σε απόσταση 1 m. Το συγκεκριμένο περιθλασίμετρο είναι κατάλληλο για τη μελέτη της δομής υλικών, αφού καλύπτει ένα αρκετά ευρύ φάσμα διαπλεγματικών αποστάσεων, *d-spacing*.

Πίνακας Π.Α.6. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του περιθλασιμέτρου νετρονίων HRPD / ISIS.

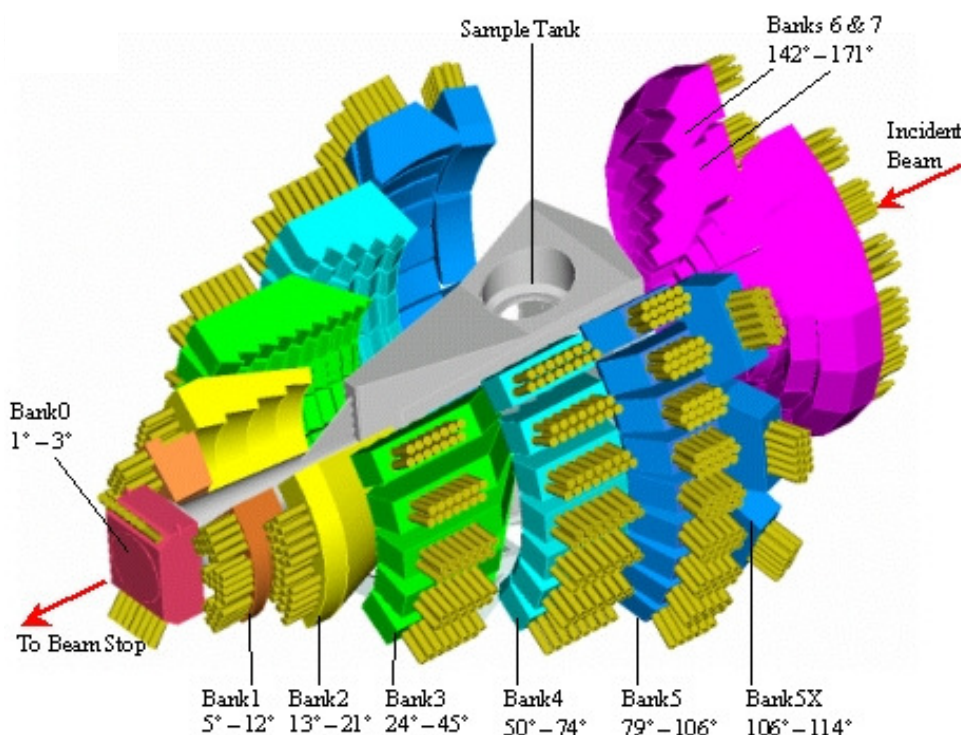
Beamline	S8
Επιβραδυντής	CH _{4(l)} σε θερμοκρασία T=95-100 K
Περιβάλλον δείγματος	Επιδέχεται όλα τα είδη δειγματοφορέων V

Πίνακας Π.Α.7. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των ανιχνευτών (‘detector bank’) του περιθλασιμέτρου νετρονίων HRPD / ISIS.

	Οπισθοσκεδαζόμενος	2θ = 90 °	Χαμηλής γωνίας
Χαρακτηριστικά ανιχνευτή	ZnS scintillator	ZnS scintillator	½" 10 atm ³ He _(g)
Γεωμετρία	60 δακτύλιοι: 7 < r ₁ < 8.5 cm 35.5 < r ₆₀ < 37cm 8 Octants: 4147 cm ²	Slab: 20 x 20 cm 66 x 3 mm elements 6 Modules: 2400 cm ²	72 tubes: 20 cm ενεργού μήκους 8 tubes/module 9 Modules: 1800 cm ²
Fixed Scattering Angle	160 ° < 2θ < 176 ° (1 m)	87 ° < 2θ < 93 °	28 ° < 2θ < 32 °
Solid Angle (Ω)	0.41 ster (1 m)	0.08 ster	0.01 ster
Ανάλυση ($\frac{\Delta d}{d}$)	~ 4-5 x 10 ⁻⁴	~ 2 x 10 ⁻³	~ 2 x 10 ⁻²
Εύρος διαπλεγματικής απόστασης, d (30-230 ms)	~ 0.6 - 4.6 Å	~ 0.9 - 6.6 Å	~ 2.2 - 16.5 Å

Π.Α.11 – Περιθλασίμετρο νετρονίων GEM / ISIS

Το περιθλασίμετρο σκέδασης νετρονίων GEM (‘*General Materials Diffractometre*’) είναι το πλέον εξελιγμένο και σύγχρονο στον κόσμο. Είναι πρόσφατα κατασκευασμένο στην πηγή παλμικής δέσμης νετρονίων ISIS, στο ερευνητικό κέντρο *Rutherford Appleton Laboratory* στη Μεγάλη Βρετανία [75]. Χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση πειραμάτων υψηλής ανάλυσης και έντασης ανακλάσεων Bragg για τη μελέτη της δομής κρυσταλλικών και μη υλικών, όπως και υλικών αταξίας*. Στο Σχήμα Π.Α.26 και το Σχήμα Π.Α.27 παρουσιάζονται οι πλάγιες όψεις της πειραματικής διάταξής του [76, 77]. Αποτελείται από ανιχνευτές σε διαφορετικά σημεία ο κάθε ένας, καλύπτοντας κατά αυτόν τον τρόπο ένα ευρύ γωνιακό φάσμα από $1 \leq 2\theta \leq 171^\circ$. Συγκεκριμένα, υπάρχουν οκτώ ανιχνευτές που καλύπτουν τα ισάριθμα επιμέρους φάσματα γωνιών $1-3^\circ$, $5-12^\circ$, $13-21^\circ$, $24-45^\circ$, $50-74^\circ$, $79-114^\circ$, $142-150^\circ$ και $151-171^\circ$ [78, 79]. Επίσης, διακρίνεται ο χώρος όπου τοποθετείται το υπό μελέτη δείγμα (‘*sample tank*’), η διεύθυνση και το μονοπάτι που διανύει η προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων.



Σχήμα Π.Α.26. Παρουσιάζεται η πλάγια όψη της πειραματικής διάταξης του περιθλασιμέτρου GEM. Διακρίνονται οι οκτώ ανιχνευτές του, διαταγμένοι σε διαφορετικά σημεία ο κάθε ένας, καλύπτοντας έτσι το ευρύ γωνιακό φάσμα από $1 \leq 2\theta \leq 171^\circ$.

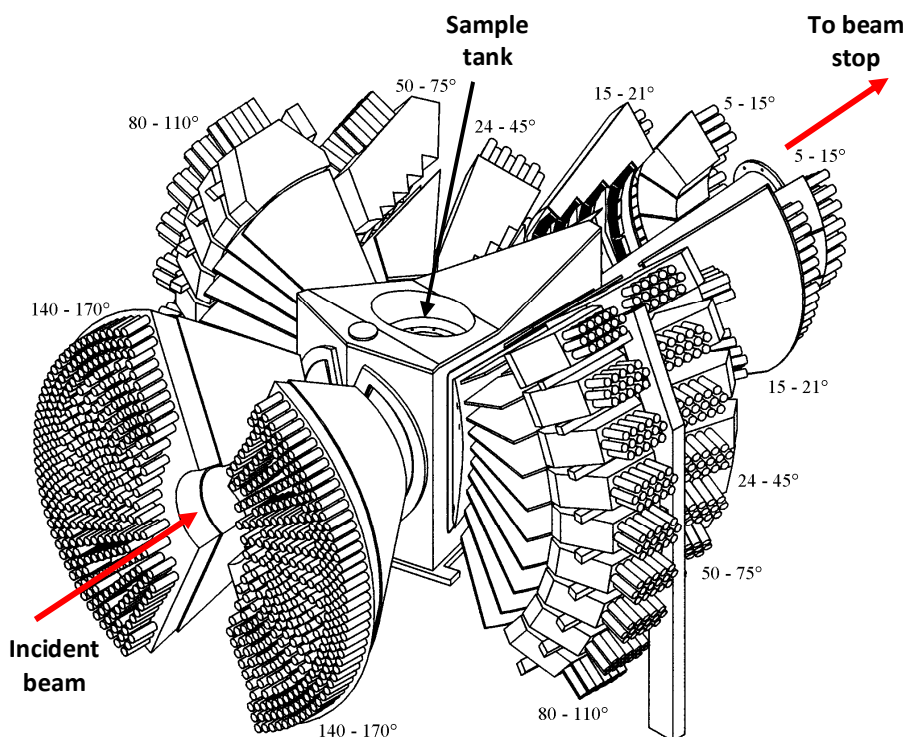
Στο Σχήμα Π.Α.28 παρουσιάζεται η κάτοψη όλης της πειραματικής διάταξης του περιθλασιμέτρου σκέδασης νετρονίων GEM, όπου διακρίνονται οι διάφοροι τύποι μειωτήρες τύπου ‘*chopper*’[†] και οι ρυθμιζόμενοι φωτοφράκτες[‡], που είναι διαταγμένοι σε σειρά. Μέσα από αυτούς διέρχεται η προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων, προκειμένου να λάβει τις επιθυμητές τιμές ενέργειας και μήκους κύματος. Ο Πίνακας Π.Α.8 συνοψίζει τα κύρια χαρακτηριστικά των ανιχνευτών του, συμπεριλαμβανομένης της γωνίας σκέδασης, 2θ , της ανάλυσης, $\frac{\Delta Q}{Q}$ και της ελάχιστης μεταφερόμενης ορμής, Q_{min} [80, 81]. Το βασικό πλεονέκτημα του συγκεκριμένου περιθλασιμέτρου έγκειται στους εξαιρετικά σταθερές τροχιές του ανιχνευτές –με αστάθεια της τάξης $\sim 0.1\%$ –, ενώ ταυτόχρονα καλύπτουν μια πολύ μεγάλη περιοχή –της τάξης $S=7.270 \text{ m}^2$. Επιπρόσθετα, διαθέτει πολύ ικανοποιητική ανάλυση,

* ‘*disordered materials*’

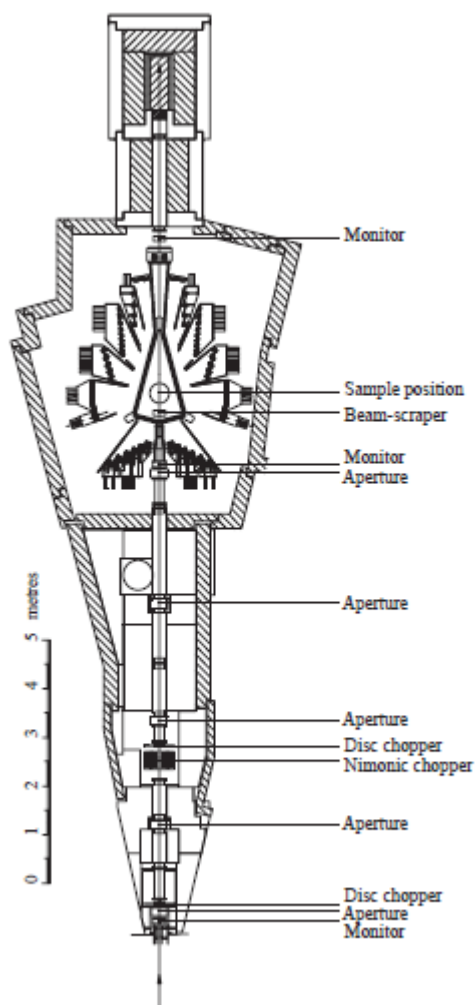
† ‘*disc chopper*’, ‘*nimonic chopper*’

‡ ‘*aperture*’

δεδομένου πως η μέγιστη τιμή της μεταφερομένης ορμής του είναι 55 \AA^{-1} , ενώ η αντίστοιχη ελάχιστη μπορεί να λάβει αξιόπιστες τιμές μέχρι και 0.1 \AA^{-1} .



Σχήμα Π.Α.27. Παρουσιάζεται μια άλλη πλάγια όψη της πειραματικής διάταξης του περιθλασιμέτρου GEM. Διακρίνονται ο χώρος όπου τοποθετείται το υπό μελέτη δείγμα, η διεύθυνση και το μονοπάτι που διανύει η προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων.



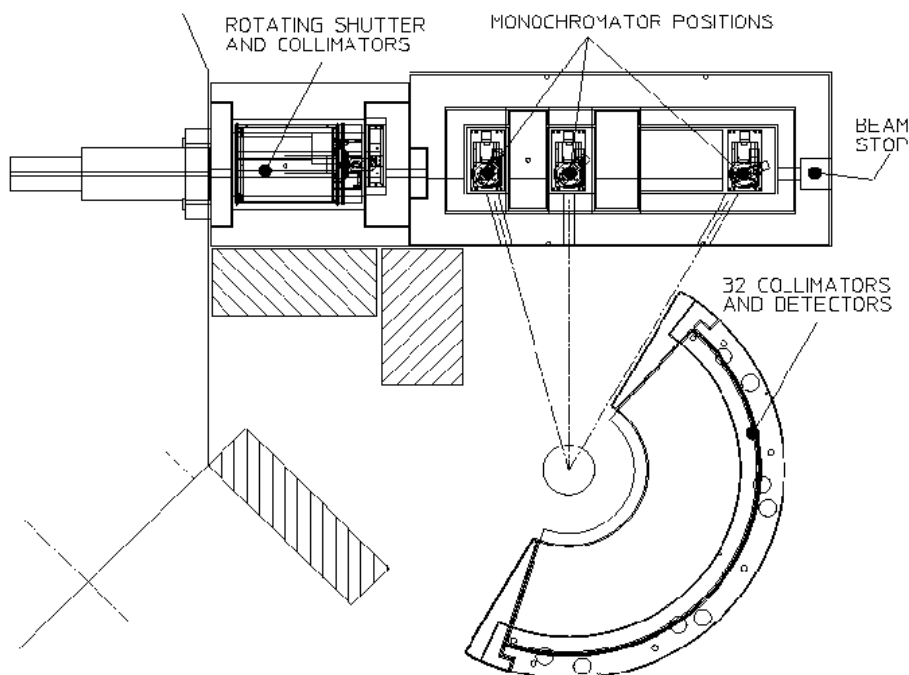
Σχήμα Π.Α.28. Παρουσιάζεται η κάτοψη όλης της πειραματικής διάταξης του περιθλασιμέτρου σκέδασης νετρονίων GEM στο ISIS. Διακρίνονται οι διάφοροι τύποι μειωτήρων τύπου ‘chopper’ – ‘disc chopper’, ‘nimonic chopper’– και οι ρυθμιζόμενοι φωτοφράκτες – ‘aperture’–, οι οποίοι είναι διαταγμένοι σε σειρά. Μέσα από αυτούς διέρχεται η προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων προκειμένου να λάβει τις επιθυμητές τιμές ενέργειας και μήκους κύματος. Το βασικό πλεονέκτημα του συγκεκριμένου περιθλασιμέτρου έγκειται στους εξαιρετικά σταθερές τροχιάς του ανιχνευτές, οι οποίοι ταυτόχρονα καλύπτουν μια μεγάλη περιοχή.

Πίνακας Π.Α.8. Συνοψίζονται τα κύρια χαρακτηριστικά των διαφόρων ανιχνευτών του περιθλασιμέτρου σκέδασης νετρονίων GEM στο ISIS.

Ανιχνευτής (‘Bank’)	Γωνία σκέδασης, 2θ ($^{\circ}$)	Εύρος αζιμουθιακής γωνίας, φ ($^{\circ}$)	Δευτερογενές διανυόμενο μονοπάτι νετρονίων, L_2 (m)	Στοιχεία των ανιχνευτών Modules	Solid angle, Ω (sr)	Ανάλυση $\frac{\Delta Q}{Q}$ (%)	Ελάχιστη μεταφερόμενη ορμή, Q_{min} (\AA^{-1})
Bank 0	1.21 – 3.18	± 90.0	2.757 – 2.767	80 / 4	0.008	5 – 10	0.04
Bank 1	5.32 – 12.67	± 45.0	2.365 – 2.376	330 / 6	0.056	4.7	0.17
Bank 2	13.44 – 21.59	± 43.4	1.477 – 2.100	320 / 4	0.093	2.4	0.43
Bank 3	24.67 – 45.61	± 42.5	1.077 – 1.893	900 / 10	0.478	1.7	0.79
Bank 4	50.07 – 74.71	± 44.4	1.028 – 1.436	1400 / 14	0.988	0.79	1.56
Bank 5	79.07 – 106.60	± 44.5	1.376 – 1.383	2160 / 18	1.135	0.51	2.35
Bank 5X	106.02 – 114.19	± 42.7	1.377 – 1.387	720 / 18	0.378	0.5	2.95
Bank 6	142.50 – 149.72	± 69.3	1.544 – 1.738	560 / 14	0.280	0.34	3.50
Bank 7	149.98 – 171.40	± 66.6	1.035 – 1.389	800 / 10	0.443	0.35	3.57

Π.Α.12 – Περιθλασίμετρο νετρονίων ΒΤ1 / NIST

Το περιθλασίμετρο σκέδασης νετρονίων υψηλής ανάλυσης ΒΤ1, που βρίσκεται στο NIST στις ΗΠΑ, χρησιμοποιείται για την κρυσταλλογραφική ανάλυση υλικών με τη μέθοδο Rietveld, τη μελέτη της μαγνητικής τάξης και του μετασχηματισμού φάσεων τους. Αποτελείται από 32 ανιχνευτές, οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά με τρεις διαφορετικούς μονοχρωμάτορες –Ge(311), Cu(311) ή Ge(733)– και δυο κατευθυντήρες (‘collimators’) –διαστάσεων 7’ ή 15’–, ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες. Το γωνιακό εύρος που καλύπτουν είναι $2\theta \leq 165^\circ$. Η πειραματική διάταξη του περιθλασιμέτρου συμπληρώνεται με φούρνους, ψύκτες και κρυστάτες, ώστε το θερμοκρασιακό εύρος των υπό μελέτη υλικών να μπορεί να κυμαίνεται από $0.3 \leq T \leq 2000$ K, και με μαγνήτες για την ταυτόχρονη εφαρμογή του επιθυμητού μαγνητικού πεδίου [82]. Επίσης, σε θερμοκρασία δωματίου διατίθεται αυτόματο σύστημα αλλαγής μέχρι και έξι δειγμάτων προς μέτρηση. Στο Σχήμα Π.Α.29 παρουσιάζεται το σχεδιάγραμμα της πειραματικής διάταξης του περιθλασιμέτρου σκέδασης νετρονίων υψηλής ανάλυσης ΒΤ1, ενώ στο Σχήμα Π.Α.30 φαίνεται η ίδια διάταξη στο εργαστήριο. Ο Πίνακας Π.Α.9 παρουσιάζει τα διάφορα τεχνικά χαρακτηριστικά του περιθλασιμέτρου ΒΤ1 στο NIST.



Σχήμα Π.Α.29.
 Παρουσιάζεται το σχεδιάγραμμα της πειραματικής διάταξης του περιθλασιμέτρου ΒΤ1 / NIST. Διακρίνονται οι μονοχρωμάτορες, οι 32 ανιχνευτές και οι κατευθυντήρες, που είναι τοξοειδώς διαταγμένοι απέναντι από την τράπεζα, όπου εδράζεται το δείγμα.

- 1) Ο **μονοχρωμάτορας Ge(311)** παρέχει τη μέγιστη ένταση και τη βέλτιστη ανάλυση των ανακλάσεων Bragg σε χαμηλές γωνίες σκέδασης. Έχει γωνία ‘take-off’ που αντιστοιχεί σε 75° και το μήκος κύματος των νετρονίων είναι $\lambda = 2.079$ Å. Η ένταση των ανακλάσεων των περιθλασιγραμμάτων είναι κατά τρεις φορές μεγαλύτερη από ότι στην περίπτωση του μονοχρωμάτορα Cu(311). Το χρονικό διάστημα που απαιτείται για τη συλλογή των πειραματικών δεδομένων κυμαίνεται από 15 min έως μερικές ώρες, ανάλογα με την εκάστοτε περίπτωση [83].
- 2) Ο **μονοχρωμάτορας Cu(311)** χρησιμοποιείται στην πληθώρα των περιπτώσεων για την ανάλυση της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής διαφόρων υλικών –που μπορεί να είναι υπεραγωγό υψηλής θερμοκρασίας T_c , κεραμικά ή μεταλλικά υλικά– και για τον προσδιορισμό του ποσοστού (%) φάσεων σε δείγματα πολυφασικών κόνεων. Επίσης, ο συγκεκριμένος μονοχρωμάτορας προσφέρει τη βέλτιστη ισορροπία μεταξύ της έντασης και της ανάλυσης των ανακλάσεων Bragg,

όπως και τέλειας Γκαουσιανής καμπύλης. Έχει γωνία ‘take-off’ που αντιστοιχεί σε 90° και το μήκος κύματος των νετρονίων είναι $\lambda=1.540 \text{ \AA}$. Το χρονικό διάστημα που απαιτείται για τη συλλογή των πειραματικών δεδομένων κυμαίνεται από 1-12 h, με μέσο όρο 3-4 h, ανάλογα με την εκάστοτε περίπτωση. Ο μονοχρωμάτορας Cu(311) χρησιμοποιείται συνδυαστικά με τον κατευθυντήρα $15'$.

- 3) Ο **μονοχρωμάτορας Ge(733)** παρέχει τη βέλτιστη ανάλυση των ανακλάσεων Bragg σε υψηλές γωνίες σκέδασης 2θ , αλλά απαιτείται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα συλλογής πειραματικών δεδομένων που κυμαίνεται από 4-24 h. Έχει γωνία ‘take-off’ που αντιστοιχεί σε 120° και το μήκος κύματος των παραγόμενων νετρονίων είναι $\lambda=1.197 \text{ \AA}$. Η ένταση των ανακλάσεων είναι κατά 25 % μικρότερη συγκριτικά με την αντίστοιχη του μονοχρωμάτορα Cu(311). Ο συγκεκριμένος μονοχρωμάτορας χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής υλικών – όπως είναι οι περοβσκίτες–, όπου απαιτείται διαχωρισμός των ανακλάσεων Bragg σε υψηλές γωνίες σκέδασης εξαιτίας του μετασχηματισμού φάσεων ή όπου απαιτείται ακριβής προσδιορισμός της θέσης κενών θέσεων O^{2-} . Επίσης, χρησιμοποιείται όταν απαιτείται η βέλτιστη ανάλυση μέτρησης, το δείγμα είναι διαθέσιμο σε μεγάλη σχετικά ποσότητα και είναι κρυσταλλικό [82].

Τέλος, ο Πίνακας Π.Α.10 συνοψίζει συγκριτικά τα βασικά χαρακτηριστικά των τριών προαναφερθέντων μονοχρωματόρων, που χρησιμοποιούνται στο περιθλασίμετρο BT1 στο NIST.



Σχήμα Π.Α.30. Παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη του περιθλασίμετρο BT1 / NIST στο εργαστήριο σε πραγματικές συνθήκες. Διακρίνεται η τοξοειδής διάταξη των ανιχνευτών και των κατευθυντήρων. Αυτοί οι 32 ανιχνευτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά με τρεις διαφορετικούς μονοχρωμάτορες –το Ge(311), το Cu(311) ή το μονοχρωμάτορα Ge(733)– και δυο κατευθυντήρες –διαστάσεων $7'$ ή $15'$ –, ανάλογα με τις ανάγκες της εκάστοτε μέτρησης.

Πίνακας Π.Α.9. Τα διάφορα τεχνικά χαρακτηριστικά του περιθλασιμέτρου *BT1 / NIST*.

Μέγιστο μέγεθος διαστάσεων ακτινοβολίας	15 mm (πλάτος) × 50 mm (ύψος)
Κατευθυντήρας	<ul style="list-style-type: none"> ♦ 7' ή 15' πριν το μονοχρωμάτορα ♦ 20' πριν το δείγμα, 30' για το Ge(733) ♦ 7' πριν τους ανιχνευτές
Ανιχνευτές	32 ανιχνευτές ³ He, καλύπτοντας γωνιακό εύρος σάρωσης από $0 \leq 2\theta \leq 167^\circ$ ανά 5°
Περιβάλλον δείγματος	<ul style="list-style-type: none"> ♦ $0.3 \leq T \leq 2000$ K ♦ Κάθετο μαγνητικό πεδίο
Είδος δειγματοφορέα	Δειγματοφορείς κατασκευασμένοι από V, όγκου V=1.5, 4.0, 5.5, 8.0 ή 11.5 c.c, που σφραγίζονται με ειδικό σύρμα <i>In</i> ή <i>Pb</i>
Ιδανικό δείγμα προς μέτρηση	Έχει όγκο $V=10 \text{ cm}^3$, μάζα $5 \leq m \leq 15 \text{ g}$, ενώ είναι δυνατή η μέτρηση ακόμα και δείγματος $m=200 \text{ mg}$.

Πίνακας Π.Α.10. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των τριών μονοχρωματόρων –Ge(311), Cu(311) και Ge(733)– που χρησιμοποιούνται στο περιθλασίμετρο *BT1 / NIST*.

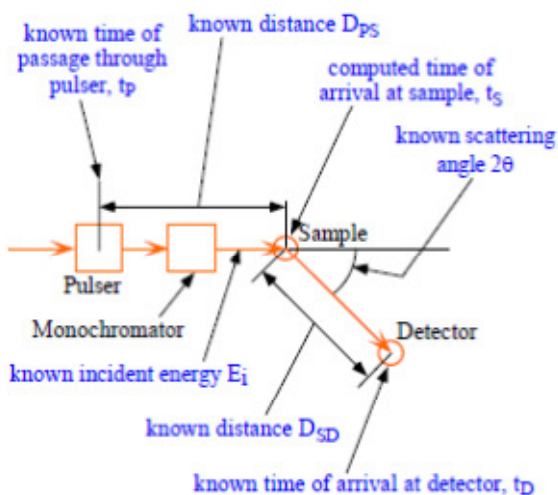
Μονοχρωμάτορας	Κατευθυντήρας 'in-pile' (arcmin)	Γωνία μονοχρωμάτορα 2θ	Σχετικές εντάσεις ανακλάσεων Bragg	Ροή (flux) ($n \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	Μήκος κύματος, λ (Å)
Ge(311)	15'	75°	2.69	400.0	2.079
Ge(311)	7'	75°	1.50	200.0	2.079
Cu(311)	15'	90°	1.00	400.0	1.540
Cu(311)	7'	90°	0.59	200.0	1.540
Ge(733)	15'	120°	0.24	200.0	1.197
Ge(733)	7'	120°	0.16	100.0	1.197

Π.Α.13 – Φασματόμετρο νετρονίων DCS / NIST

Το **Disc Chopper Spectrometer** (DCS) είναι ένα *tof* φασματόμετρο, γεωμετρίας τύπου *‘direct’*. Κατά κύριο λόγο ενδείκνυται για τη μελέτη συστημάτων χαμηλής ενέργειας μαγνητικών διεγέρσεων, με μη ελαστική σκέδαση νετρονίων. Το μήκος κύματος της δέσμης νετρονίων, λ , στο συγκεκριμένο φασματόμετρο κυμαίνεται μεταξύ: $2 < \lambda < 9 \text{ \AA}$, ώστε η αντίστοιχη ανάλυση της ελαστικής ενεργείας, *FWHM*, είναι της τάξης: $15 < FWHM < 1500 \text{ meV}$. Τούτο αντιστοιχεί σε τιμή ενέργειας της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων στο δείγμα να κυμαίνεται μεταξύ $1 < E < 20 \text{ meV}^*$ –σύμφωνα με την εξίσωση (2.85) από το *‘Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος’*. Στα επιστημονικά πεδία, που μελετώνται με το συγκεκριμένο φασματόμετρο, περιλαμβάνονται ενδεικτικά:

- η Χημεία: μοριακοί κρύσταλλοι, φουλλερένια, κατάλυση και καταλυτικές αντιδράσεις
- τα Πολυμερή: φαινόμενο υάλου, *‘bound’* πολυμερή
- η Βιολογία: πρωτεΐνες, συντήρηση πρωτεϊνών, δυναμική νερού σε μεμβράνες
- η Φυσική: μεσοπορώδη συστήματα (*ζεόλιθοι και πηλοί*), μαγνητικά συστήματα, μαγνητικές διεγέρσεις
- η Επιστήμη υλικών: υλικά χαμηλής αγωγιμότητας, νανοσωλήνες C, υλικά με αρνητικό συντελεστή θερμικής διαστολής.

Η προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων που χρησιμοποιείται είναι παλμική και μονοχρωματική. Έχει συγκεκριμένη τιμή αρχικής ενέργειας, E_i , η οποία έχει υπολογιστεί εκ των προτέρων, όπως γνωστός είναι και ο χρόνος, t_s , που απαιτείται μέχρι να συγκρουστούν με το υπό μελέτη δείγμα. Κάποιο ποσοστό της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων σκεδάζεται από το δείγμα, και από αυτό, κάποιο επιμέρους ποσοστό σκεδάζεται ελαστικά, ενώ το υπόλοιπο μη ελαστικά. Η πειραματική διάταξη ενός *tof* φασματομέτρου, γενικότερα, παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Α.31 [84].

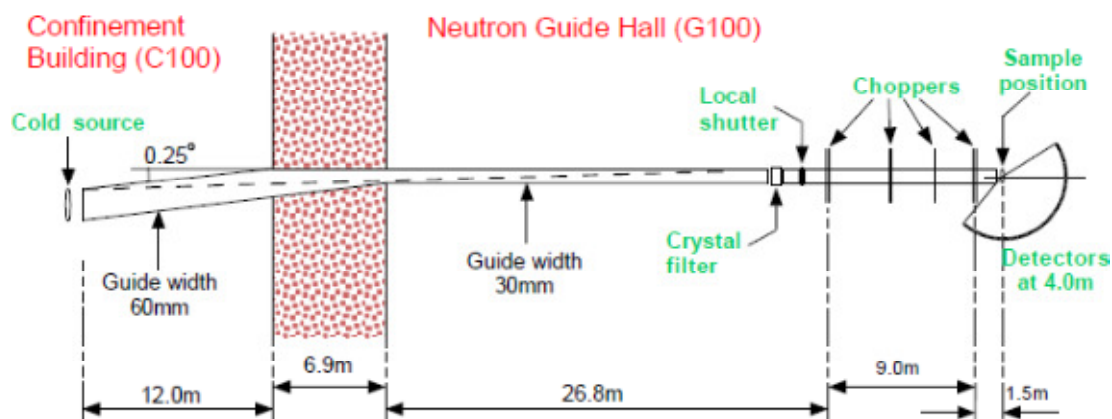


Σχήμα Π.Α.31. Η πειραματική διάταξη ενός *tof* φασματομέτρου. Η παλμική προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων, με ενέργεια E_i , διέρχεται μέσα από το μονοχρωμάτορα για να αποκτήσει συγκριμένο μήκος κύματος λ . Η απόσταση από την πηγή D_{PS} , και ο χρόνος, t_s , που απαιτείται να συγκρουστεί η δέσμη με το δείγμα, είναι υπολογισμένα με ακρίβεια. Το ίδιο ισχύει και για την απόσταση, D_{SD} , και τον αντίστοιχο χρόνο, t_D , από το υπό μελέτη δείγμα έως τον ανιχνευτή.

Πιο συγκριμένα, η πειραματική διάταξη που αφορά το φασματόμετρο DCS παρουσιάζεται λεπτομερώς στο Σχήμα Π.Α.32 και το Σχήμα Π.Α.33 [84]. Τα ανεπιθύμητα νετρόνια και οι ακτίνες- γ διαχωρίζονται από την προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων, διερχόμενη μέσα από ειδικό οπτικό φίλτρο

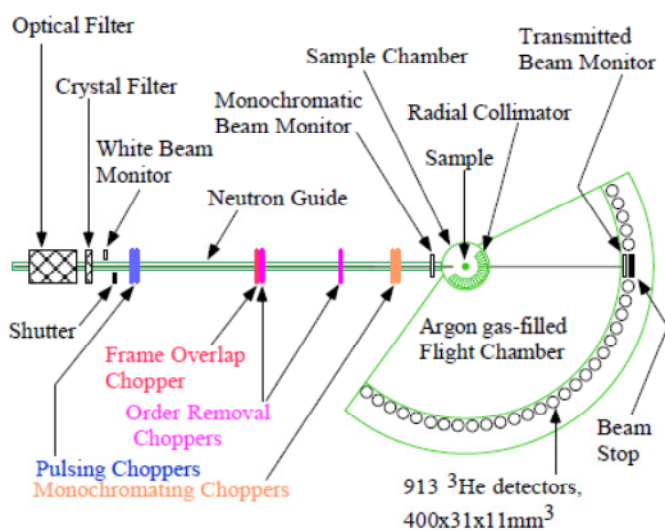
* Το μήκος κύματος μπορεί να λάβει μέγιστες τιμές, μεγαλύτερες από 9 \AA , που σημαίνει πως οι τιμές της ενέργειας της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων στο δείγμα, τελικά, να μπορούν να λάβουν τιμές αρκετά μικρότερες από 1 meV .

(‘optical filter’). Ακολούθως, περαιτέρω διαχωρισμός επιτυγχάνεται όταν η δέσμη νετρονίων διέλθει από το φίλτρο κρυστάλλου (‘pyrolytic graphite filter’), το οποίο –ψυχόμενο με υγρό N_2 – βρίσκεται σε θερμοκρασία $T \sim 77$ K. Η προκύπτουσα δέσμη διέρχεται, αμέσως μετά, μέσα από επτά ειδικούς δίσκους ‘chopper’, διατεταγμένους σε ευθεία γραμμή συνολικού μήκους 9.0 m, αλλά και από μονοχρωματικό κρύσταλλο*, ώστε να προκύψει τελικά μια μόνο παλμική μονοχρωματική δέσμη, προτού συγκρουστεί με το υπό μελέτη δείγμα.



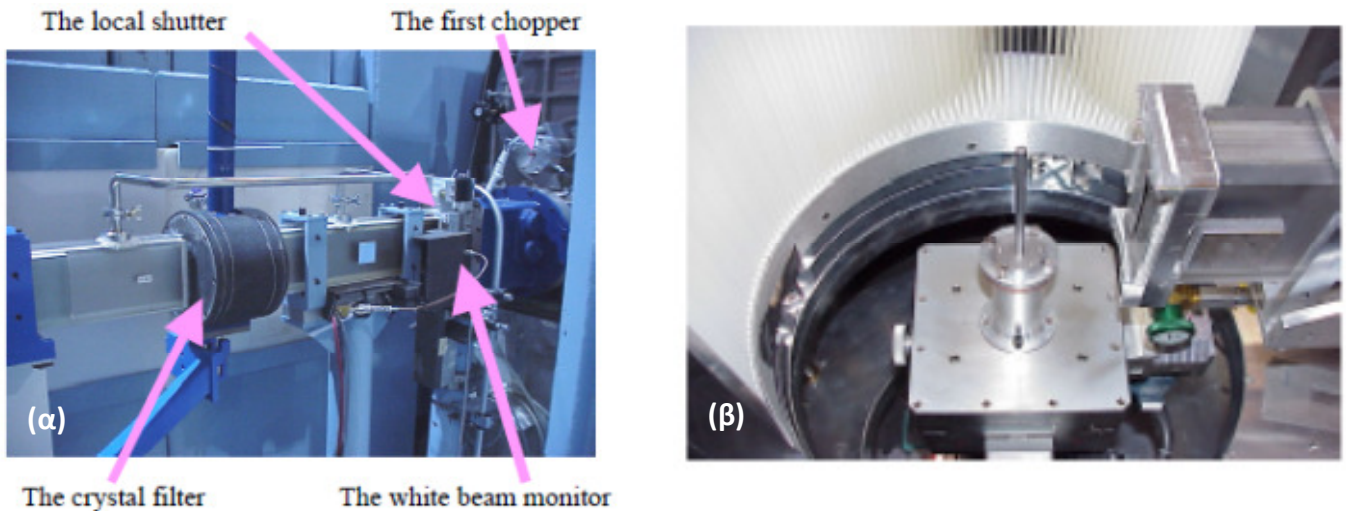
Σχήμα Π.Α.32. Η γενική απόψη της πειραματικής διάταξης του φασματομέτρου DCS στο NIST. Αρχικά, τα ανεπιθύμητα νετρόνια και οι ακτίνες-γ διαχωρίζονται από την προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων, όταν αυτή διέρχεται μέσα από ειδικό οπτικό φίλτρο. Ακολούθως, περαιτέρω διαχωρισμός επιτυγχάνεται όταν η δέσμη νετρονίων διέλθει από το φίλτρο κρυστάλλου, το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία $T \sim 77$ K – ψυχόμενο με υγρό N_2 .

Το Σχήμα Π.Α.34(α) παρουσιάζει με λεπτομέρειες το προαναφερθέν τμήμα της διάταξης του φασματομέτρου DCS, ενώ στο Σχήμα Π.Α.34(β) φαίνεται σε μεγέθυνση ο δειγματοφορέας του. Τέλος, η μορφή και η διαμόρφωση των δίσκων τύπου ‘chopper’, παρουσιάζονται λεπτομερώς στο Σχήμα Π.Α.35, όπου διακρίνονται και οι συμμετρικές οπές κοντά στο κέντρο του, από όπου διέρχονται τα νετρόνια. Η κάτω επιφάνειά τους είναι καλυμμένη με στρώμα του οξειδίου Gd_2O_3 , το οποίο έχει μεγάλο δείκτη απορρόφησης νετρονίων.



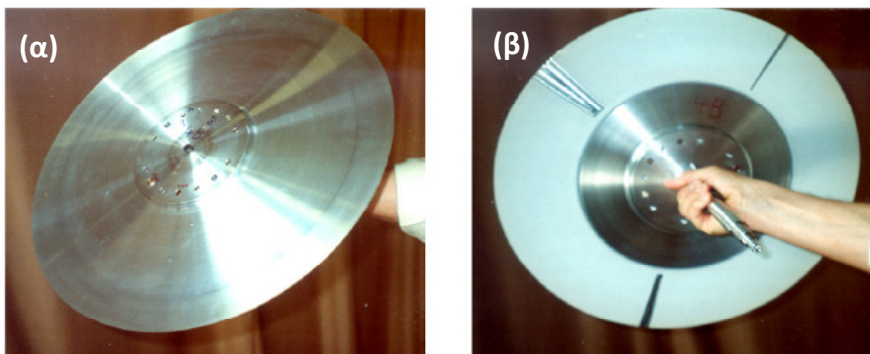
Σχήμα Π.Α.33. Κατά μήκος της διάταξης του φασματομέτρου DCS είναι κατάλληλα τοποθετημένα ειδικά όργανα, προκειμένου να υπολογιστούν με μεγάλη ακρίβεια οι ταχύτητες των νετρονίων, οι χρόνοι των αποστάσεων ‘πηγή – δείγμα’ και ‘δείγμα – ανιχνευτές’. Κατά αυτόν τον τρόπο, υπολογίζονται με ακρίβεια και οι αλλαγές της ενέργειας της προσπίπτουσας με τη σκεδαζόμενη δέσμη νετρονίων.

* που μπορεί να είναι κρύσταλλος Ge(311), Cu(311) ή Ge(733)



Σχήμα Π.Α.34. Παρουσιάζεται μεγεθυσμένο με λεπτομέρειες (α) το τμήμα της πειραματικής διάταξης του φασματομέτρου DCS, αποτελούμενου από το φίλτρο κρυστάλλου, το μονοχρωμάτορα και τον πρώτο από τους επτά δίσκους τύπου ‘chopper’ και (β) ο δειματοφορέας.

Τελικά, η σκεδαζόμενη δέσμη νετρονίων διέρχεται μέσα από μια απόσταση 4 m, παρουσία $Ar_{(g)}$, για να καταλήξει στην τοξοειδή διάταξη 913 ανιχνευτών 3He –Σχήμα Π.Α.33. Κατά μήκος της διάταξης αυτής είναι κατάλληλα τοποθετημένα ειδικά όργανα (‘chopper’, ‘timing electronics’), προκειμένου να υπολογιστούν με μεγάλη ακρίβεια οι ταχύτητες των νετρονίων και συνεπώς οι μεταβολές των ενεργειών της προσπίπτουσας με τη σκεδαζόμενη δέσμη νετρονίων.



Σχήμα Π.Α.35. (α) Η μορφή και η διαμόρφωση των ειδικών δίσκων ‘chopper’, που χρησιμοποιούνται στο φασματόμετρο DCS, προκειμένου η προσπίπτουσα δέσμη νετρονίων να αποκτήσει ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. (β) Η κάτω επιφάνειά τους είναι καλυμμένη με στρώμα Gd_2O_3 .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Vecchini, O. Adamopoulos, L.C. Chapon, A. Lappas, H. Kageyama, Y. Ueda, A. Zorko, *J. Sol. St. Chem.* **182**, 3275 (2009)
- [2] B.S. Shastry, B. Sutherland, *Physica B* **108**, 1069 (1981)
- [3] H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N.V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C.P. Slichter, T. Goto, Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3168 (1999)
- [4] R.W. Smith, D.A. Keszler, *J. Sol. St. Chem.* **93**, 430 (1991)
- [5] S. Miyahara, K. Ueda, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R327 (2003)
- [6] H. Kageyama, M. Nishi, N. Aso, K. Onizuka, T. Yosihama, K. Nukui, K. Kodama, K. Kakurai, Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5876 (2000)
- [7] H. Kageyama, K. Onizuka, T. Yamauchi, Y. Ueda, S. Hane, H. Mitamura, T. Goto, K. Yoshimura, K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 1821 (1999)
- [8] K. Kodama, M. Takigawa, M. Horvatic, C. Berthier, H. Kageyama, Y. Ueda, S. Miyahara, F. Becca, F. Mila, *Science* **298**, 395 (2002)
- [9] H. Nojiri, H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, M. Motokawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2906 (1999)
- [10] A.V. Narlikar, ‘*Frontiers in magnetic materials*’, Springer-Verlag, Germany (2005)
- [11] S. Miyahara, K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3701 (1999)

- [12] Z. Weihong, J. Oitmaa, C.J. Hamer, *Phys. Rev. B* **60**, 6608 (1999)
- [13] S. Miyahara, K. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **B69**, 72 (2000)
- [14] C. Knetter, A. Buhler, E. Müller-Hartmann, G.S. Uhrig, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3958 (2000)
- [15] A. Koga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3509 (2000)
- [16] K. Sparta, G.J. Redhammer, P. Roussel, G. Heger, G. Roth, P. Lemmens, A. Ionescu, M. Grove, G. Guntherodt, F. Hühning, H. Lueken, H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, *Eur. Phys. J.* **B19**, 507 (2001)
- [17] H. Graetsch, W. Gebert, *Zeit. fuer Kristall.* **211**, 25 (1996)
- [18] A.P. Ramirez, *Nature* **421**, 483 (30 Jan. 2003)
- [19] R. Liebmann, ‘*Statistical Mechanics of Periodic Frustrated Ising Systems*’, Lecture Notes in Physics – Vol. 251, Springer, Germany (1986)
- [20] S.T. Bramwell, M.J.P. Gingras, *Science* **294**, 1495 (2001)
- [21] D. Bernal, R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933)
- [22] W.D. Johnston, R.R. Heikes, D. Sestrich, *J. Phys. Chem. Sol.* **7**, 1 (1958)
- [23] Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, *J. Mater. Chem.* **9**, 319 (1999)
- [24] S.L. Brock, N. Duan, Z.R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S.L. Suib, *Chem. Mater.* **10**, 2619 (1998)
- [25] B.L. Ellis, K.T. Lee, L.F. Nazar, *Chem. Mater.* **22**, 691 (2010)
- [26] M. Silberberg, ‘*Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*’, 4th Ed. New York: McGraw-Hill Education, p. 935 (2006)
- [27] J.O. Besenhard, H.P. Fritz, *J. Electroanal. Chem.* **53**, 329 (1974)
- [28] G. Eichinger, J.O. Besenhard, *J. Electroanal. Chem.* **72**, 1 (1976)
- [29] R. Schallhorn, R. Kuhlmann, J.O. Besenhard, *Mat. Res. Bull.* **11**, 83 (1976)
- [30] J.O. Besenhard, *Carbon* **14**, 111 (1976)
- [31] Z.R. Tian, W. Tong, Y.Y. Wang, N.G. Duan, V.V. Krishnan, S.L. Suib, *Science* **276**, 926 (1997)
- [32] J.E. Greedan, N.P. Raju, I.J. Davidson, *J. Sol. St. Chem.* **128**, 209 (1997)
- [33] J.O. Besenhard, G. Eichinger, *J. Electroanal. Chem.* **68**, 1 (1976)
- [34] J.O. Besenhard and R. Schallhorn, *J. Power Sources* **1**, 267 (1976/77)
- [35] P.B. Balbuena, Y.X. Wang, ‘*Lithium Ion Batteries: Solid Electrolyte Interphase*’, Imperial College Press – London (2004)
- [36] R. Wenige, M. Niemann, U. Heider, M. Jungnitz, V. Hilarius, ‘*Chemical Engineering Research Information Center*’, <http://www.cheric.org/PDF/Symposium/S-J2-0063.pdf> (Σεπτέμβρης 2011)
- [37] W. Dannhauser, P.A. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 896 (1955)
- [38] C.T. Prewitt, R D. Shannon, D.B. Rogers, *Inorg. Chem.* **10**, 719 (1971)
- [39] A.M. Sureshini, H. Kobayashi, M. Tabuchi, H. Kageyama, *Sol. St. Ion.* **128**, 33 (2000)

- [40] T. Kimura, J.C. Lashley, A.P. Ramirez, *Phys. Rev. B* **73**, 220401(R) (2006)
- [41] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, *J. Electr. Mat.* **39**(9), 1798 (2010)
- [42] F. Ye, Y. Ren, Q. Huang, J.A. Fernandez-Baca, P. Dai, J.W. Lynn, T. Kimura, *Phys. Rev. B* **73**, 220404R (2006)
- [43] Y. Takeda, K. Nakahara, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Takano, *Mat. Res. Bull.* **29**, 659 (1994)
- [44] T. McQueen, Q. Huang, J.W. Lynn, R.F. Berger, T. Klimczuk, B.G. Ueland, P. Schiffer, R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **76**, 024420 (2007)
- [45] Γ.Δ. Χρυσουλάκης, Δ.Ι. Παντελής, ‘*Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*’, 2η Έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, Σελ. 561-574, (2008)
- [46] C.J. Brinker, G.W. Scherrer, ‘*Sol-Gel Science*’, Academic Press – United Kingdom (1990)
- [47] <https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html> (Σεπτέμβριος 2011)
- [48] J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, ‘*Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*’ – Advanced Chemistry Texts, CRS PRESS – United States of America, Vol. 4 (2001)
- [49] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* **90**, 33 (1990)
- [50] L.K. Kurihara, S.L. Suib, *Chem. Mater.* **5**, 609 (1993)
- [51] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Sol. St. Chem.* **18**, 259 (1988)
- [52] A.C. Pierre, ‘*Introduction to Sol-Gel Processing*’, Kluwer Academic Publishers, United States of America (1998)
- [53] C.J. Brinker, G.W. Scherer, ‘*Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*’, Elsevier Science, United States of America (1989)
- [54] M.A. Aegerter, M. Mennig, ‘*Sol-Gel Technologies For Glass Producers And Users*’, Kluwer Academic Publishers, Boston – United States of America (2004)
- [55] C.D. Chalder, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* **93**, 1205 (1993)
- [56] L.C. Klein, G.J. Garvey, *J. Non-Cryst. Sol.* **38**, 45 (1980)
- [57] Goldstein, D.E. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, ‘*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis – Vol. 1*’, Springer, Germany (2003)
- [58] D.E. Newbury, D. Joy, P. Echlin, C.E. Fiori, J. Goldstein, ‘*Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*’, Plenum Press, New York – United States of America (1986)
- [59] http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html (Αύγουστος 2011)
- [60] L. Reimer, ‘*Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*’, Springer, Germany (1998)
- [61] R.F. Egerton, ‘*Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM and AEM*’, Springer (2005)
- [62] http://www.vub.ac.be/META/toestellen_aes.php?m=xpand&d=menu7 (Αύγουστος 2011)
- [63] <http://www.science.smith.edu/departments/SEM/Manual99.pdf> (Αύγουστος 2011)

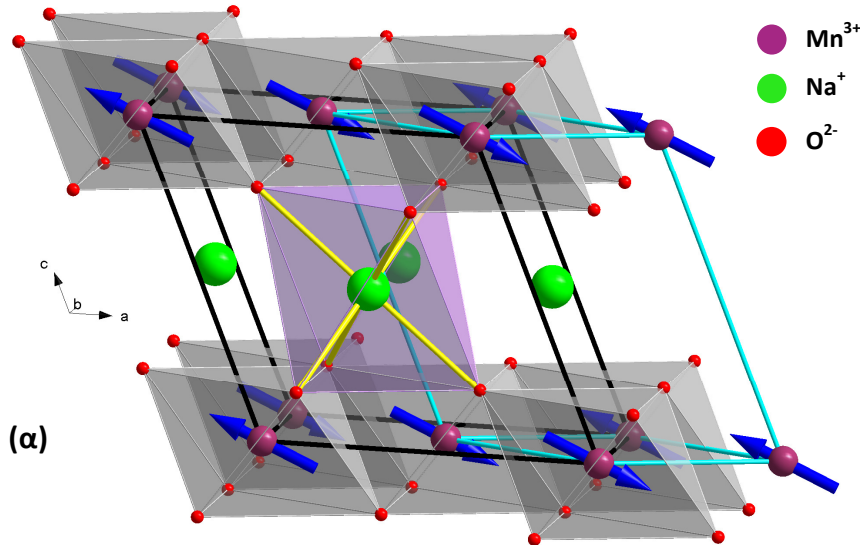
- [64] A.R. Clarke, ‘*Microscopy techniques for materials science*’, CRC Press (electronic resource) (2002)
- [65] SDT Simultaneous DSC-TGA, ‘*Q Series Getting Started Guide*’, Revision F - Issued January 2004, TA Instruments–Waters LLC, Germany
- [66] M. Brown, P. Gallagher, ‘*Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*’, Elsevier (2007)
- [67] <http://www.oxinst.com/products/Pages/products.aspx>
- [68] www.qdusa.com (Σεπτέμβριος 2011)
- [69] http://www.umich.edu/~chemnmr/docs/SQUID_Operating_Instructions.pdf (Σεπτέμβριος 2011)
- [70] <http://www.infraredcamerasinc.com/Thermography-FAQ/General-Thermography/Thermography-Faqs.html> (Αύγουστος 2011)
- [71] http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/Beamlines/index_html (Σεπτέμβριος 2011)
- [72] <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID31/Technicaldescription> (Ιούνιος 2011)
- [73] <http://www.isis.stfc.ac.uk/instruments/mari/mari-picture7948.gif> (Ιούνιος 2011)
- [74] <http://www.isis.stfc.ac.uk/instruments/hrpd/documents/hrpd-manual6735.pdf> (Ιούνιος 2011)
- [75] A.C. Hannon, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A **551**, 88 (2005)
- [76] P. Day, J.E. Enderby, W.G. Williams, L.C. Chapon, A.C. Hannon, P.G. Radaelli, A.K. Soper, *Neutron News* **15**, 19 (2004)
- [77] P.G. Radaelli, A.C. Hannon, L.C. Chapon, *Notiz. Neut. Luce. Sinc.* **8**, 19 (2003)
- [78] A.C. Hannon, ‘*Neutron Diffraction, Instrumentation*’ In ‘*Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*’ eds. J. Lindon, G. Tranter, J. Holmes, Academic Press – London, Vol. 2, 1479-1492 (2000)
- [79] W.G. Williams, R.M. Ibberson, P. Day, J.E. Enderby, *Physica B* **234**, 241 (1998)
- [80] P. Day, *Mat. World*, October 2000 **8**(10), 25 (2000)
- [81] P. Day, *Chem. in Britain*, August 2000 **36**, 24 (2000)
- [82] <http://www.ncnr.nist.gov/instruments/bt1/> (Ιούνιος 2011)
- [83] <http://www.ncnr.nist.gov/programs/crystallography/guide/> (Ιούνιος 2011)
- [84] <http://www.ncnr.nist.gov/instruments/dcs/> (Ιούνιος 2011).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 'Β'

Το παρόν ‘Παράρτημα’ περιλαμβάνει συμπληρωματικά στοιχεία αναφορικά με το μικροπορώδες οξείδιο α - NaMnO_2 , δηλαδή σχετικά με το **Κεφάλαιο 2**.

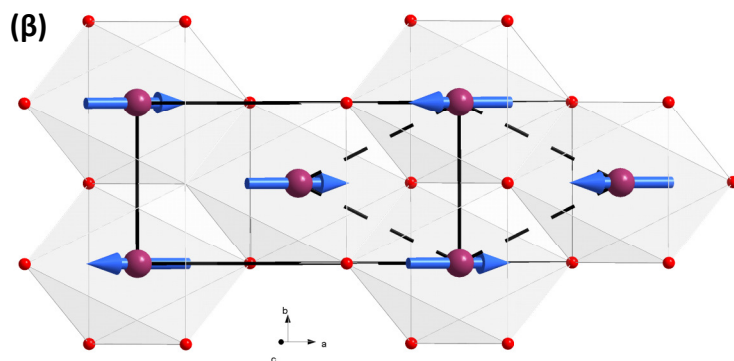
Π.Β.1 - Κρυσταλλική και μαγνητική δομή

Στο Σχήμα Π.Β.1 παρουσιάζεται η κρυσταλλική και μαγνητική δομή του μικροπορώδους οξειδίου α - NaMnO_2 και πώς αυτή μετασχηματίζεται. Στο (α) φαίνεται η πλάγια όψη της, ενώ στο (β) και το (γ) η προβολή της επάνω και της κάτω επιφάνειας αυτής στο επίπεδο ab –αντιστοίχως. Επίσης, στο Σχήμα

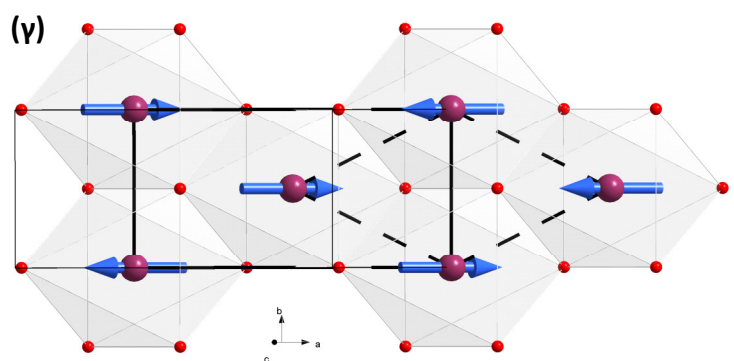


(α)

Σχήμα Π.Β.1. (α) Η πλάγια όψη της κρυσταλλικής και της μαγνητικής δομής του μικροπορώδους οξειδίου α - NaMnO_2 , (β-γ) η προβολή της επάνω και της κάτω επιφάνειας αυτής στο επίπεδο ab –αντιστοίχως.

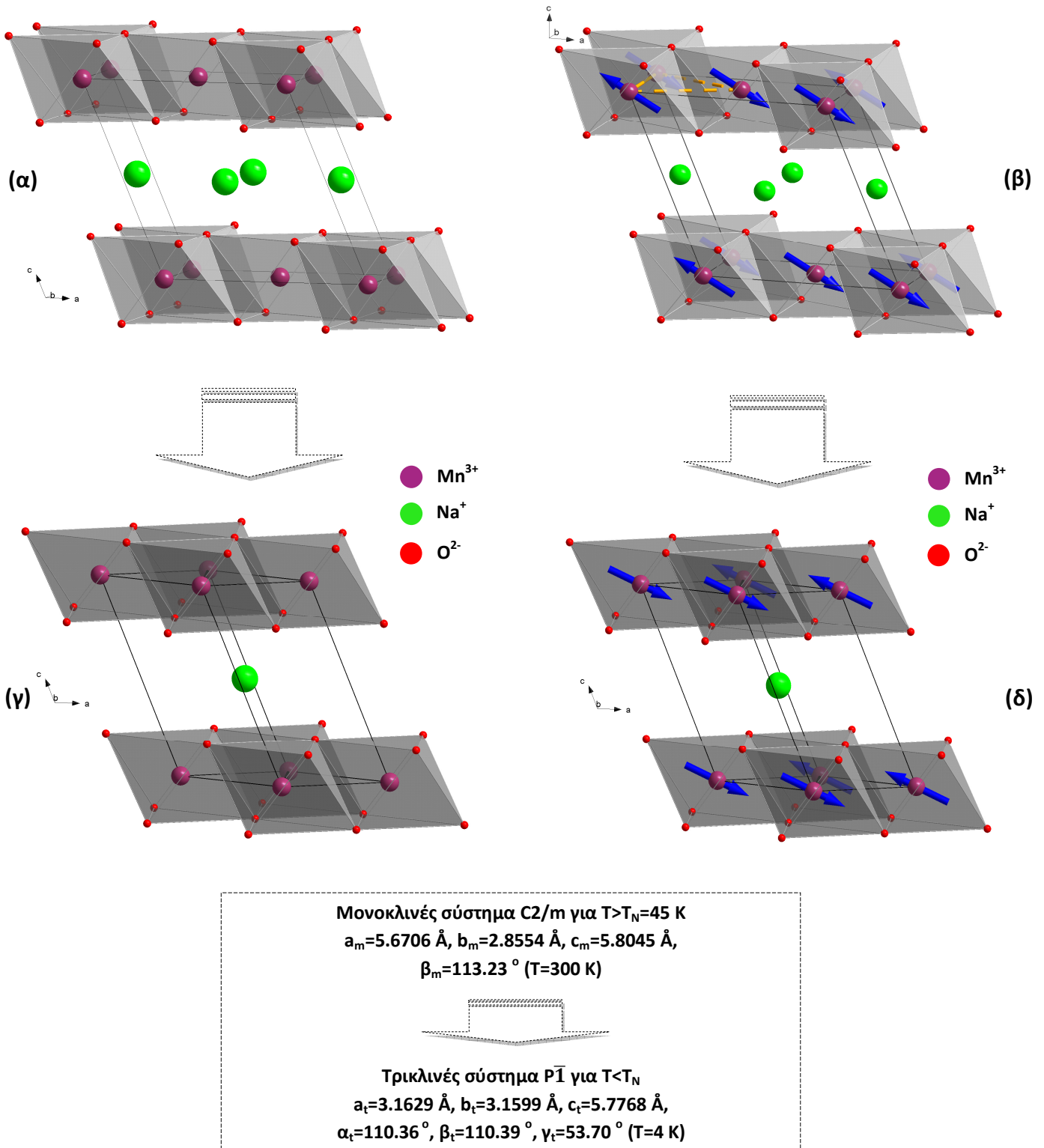


(β)



(γ)

Π.Β.2 φαίνεται μια άλλη άποψη αυτού του μετασχηματισμού φάσης από το μονοκλινές σύστημα $C2/m$ για $T > T_N$, στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ για $T < T_N$, με τις αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές παραμέτρους.



Σχήμα Π.Β.2. (α) Η κρυσταλλική και (β) η μαγνητική δομή του α - $NaMnO_2$, οι οποίες κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$ για $T > T_N$ και μετασχηματίζονται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ για $T < T_N$ —(γ) και (δ), αντίστοιχα.

Π.Β.2 - Πείραμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων - Περιθλασίμετρο ΒΤ1/NIST

Στο Σχήμα Π.Β.3 παρουσιάζεται η ανάλυση *Rietveld* της κρυσταλλικής και της μαγνητικής δομής του μικροπορώδους οξειδίου α - NaMnO_2 για θερμοκρασία $T=4$ K. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζεται το παρατηρούμενο πειραματικό, το μοντελοποιημένο υπολογισμένο ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Η πρώτη σειρά των κάθετων πράσινων γραμμών αντιστοιχεί στις κορυφές Bragg, της κρυσταλλικής και της μαγνητικής δομής του –αντιστοιχώς. Ο Πίνακας Π.Β.1 περιλαμβάνει τις κρυσταλλογραφικές παραμέτρους από τις αναλύσεις αυτές. Κατά ανάλογο τρόπο, η ανάλυση *Rietveld* της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του ντελαφοσίτη α - NaMnO_2 σε θερμοκρασία $T=60$ και 200 K φαίνεται στο Σχήμα Π.Β.4 και το Σχήμα Π.Β.5, αντίστοιχως. Ο δε Πίνακας Π.Β.2 και ο Πίνακας Π.Β.3 συνοψίζουν τις αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές παραμέτρους του.

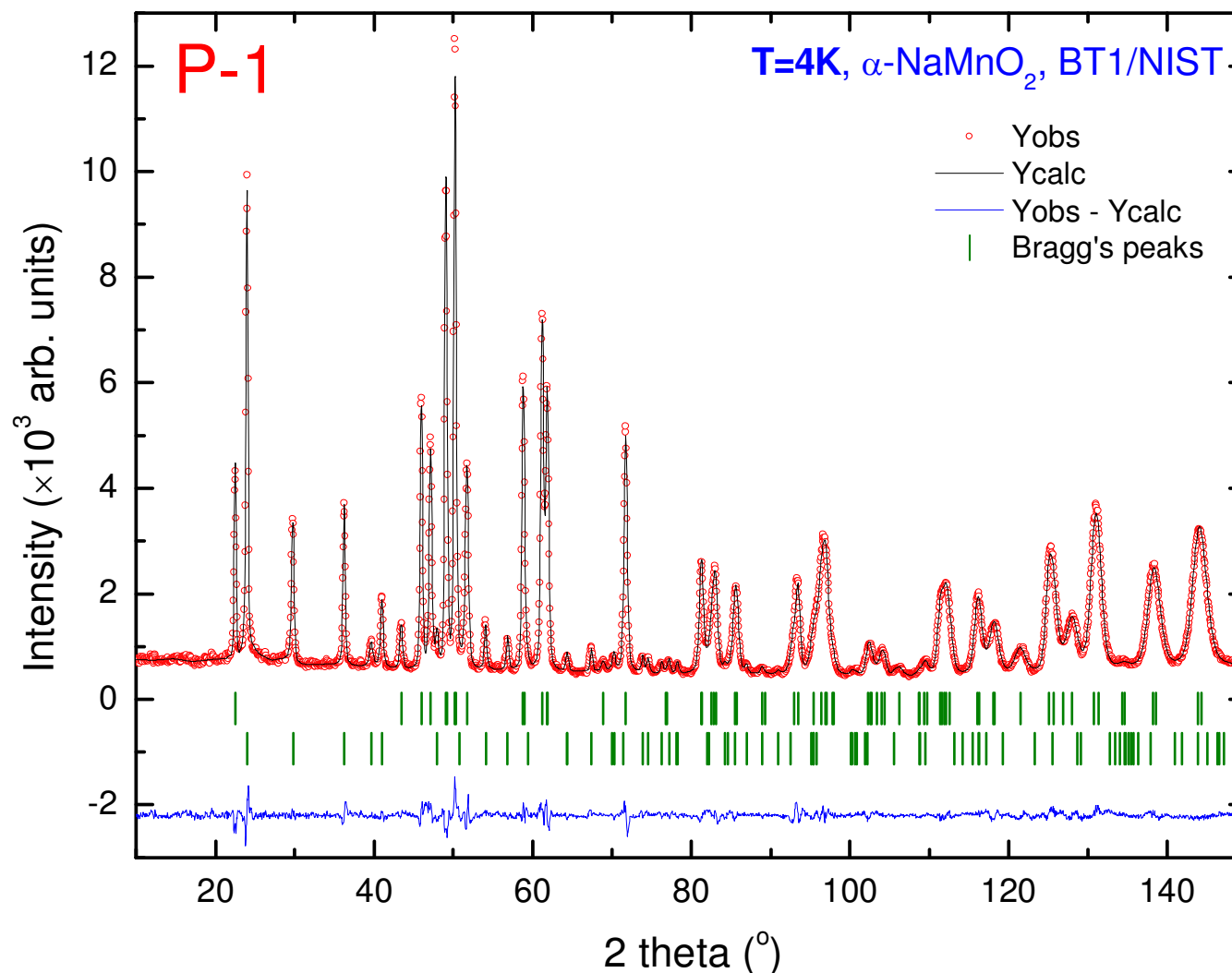
Επίσης, ο Πίνακας Π.Β.4 συνοψίζει τις αντιστοιχίες των δεικτών Miller (hkl) των μαγνητικών ανακλάσεων Bragg του α - NaMnO_2 για γωνίες $2\theta < 100^\circ$, όταν αυτό κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$. Οι δείκτες τούτοι ισχύουν για μήκος κύματος $\lambda=2.078700 \text{ \AA}^{-1}$, δηλαδή αυτό ακριβώς που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμα της ελαστικής σκέδασης νετρονίων στο περιθλασίμετρο ΒΤ1/NIST.

Από τις προαναφερθείσες αναλύσεις *Rietveld* της κρυσταλλικής και της μαγνητικής δομής του ντελαφοσίτη α - NaMnO_2 έχουν υπολογιστεί και οι παράμετροι πλέγματός του. Στο Σχήμα Π.Β.6(α), το Σχήμα Π.Β.6(β) και το Σχήμα Π.Β.6(γ) παρουσιάζεται η εξέλιξη των παραμέτρων πλέγματος a_m , c_m και της γωνίας β_m συναρτήσει της θερμοκρασίας, αντίστοιχως, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 200$ K. Σύμφωνα με το Σχήμα 3.18(β), η πλευρά b_m του κρυστάλλου, είναι ταυτόσημη με την απόσταση του δεσμού Mn_2Mn_3 , δηλαδή της βάσης του νοητού τριγώνου $\text{Mn}_1\text{Mn}_2\text{Mn}_3$, η οποία και παρουσιάζεται παρακάτω. Η δε παράμετρος πλέγματος c_m του α - NaMnO_2 στο μονοκλινές σύστημα είναι ίδια με την παράμετρο c_t στο τρικλινές.

Η εξέλιξη της απόστασης των δεσμών Mn_1Mn_2 και Mn_1Mn_3 –δηλαδή των δυο λοιπών ίσων πλευρών του ισοσκελούς τριγώνου, σύμφωνα με το Σχήμα 3.18.β– συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρουσιάζονται στο Σχήμα Π.Β.7, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 200$ K. Στο Σχήμα 3.6(β) έχει ήδη παρουσιαστεί το ίδιο Σχήμα, μεγεθυμένο στην περιοχή $0 \leq T \leq 60$ K προς ανάδειξη του σκαληνού τριγώνου. Κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα Π.Β.7(β) παρουσιάζεται η εξέλιξη της απόστασης των δεσμών Mn_2Mn_3 συναρτήσει της θερμοκρασίας, στο θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 200$ K.

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.18.β, οι πλευρές a_t και b_t του κρυστάλλου, είναι ταυτόσημες με τις αποστάσεις των δεσμών Mn_1Mn_2 και Mn_1Mn_3 , αντίστοιχα, οπότε ήδη παρουσιάζονται στο Σχήμα Π.Β.7(α) και το Σχήμα Π.Β.7(β). Η εξέλιξη των αντίστοιχων γωνιών α_t και β_t , όπως και της γ_t συναρτήσει της θερμοκρασίας σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 200$ K παρουσιάζονται αντίστοιχα στο Σχήμα Π.Β.8(α) και Σχήμα Π.Β.8(β). Η εξέλιξη του αντίστοιχου όγκου, V_t , παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Β.9.

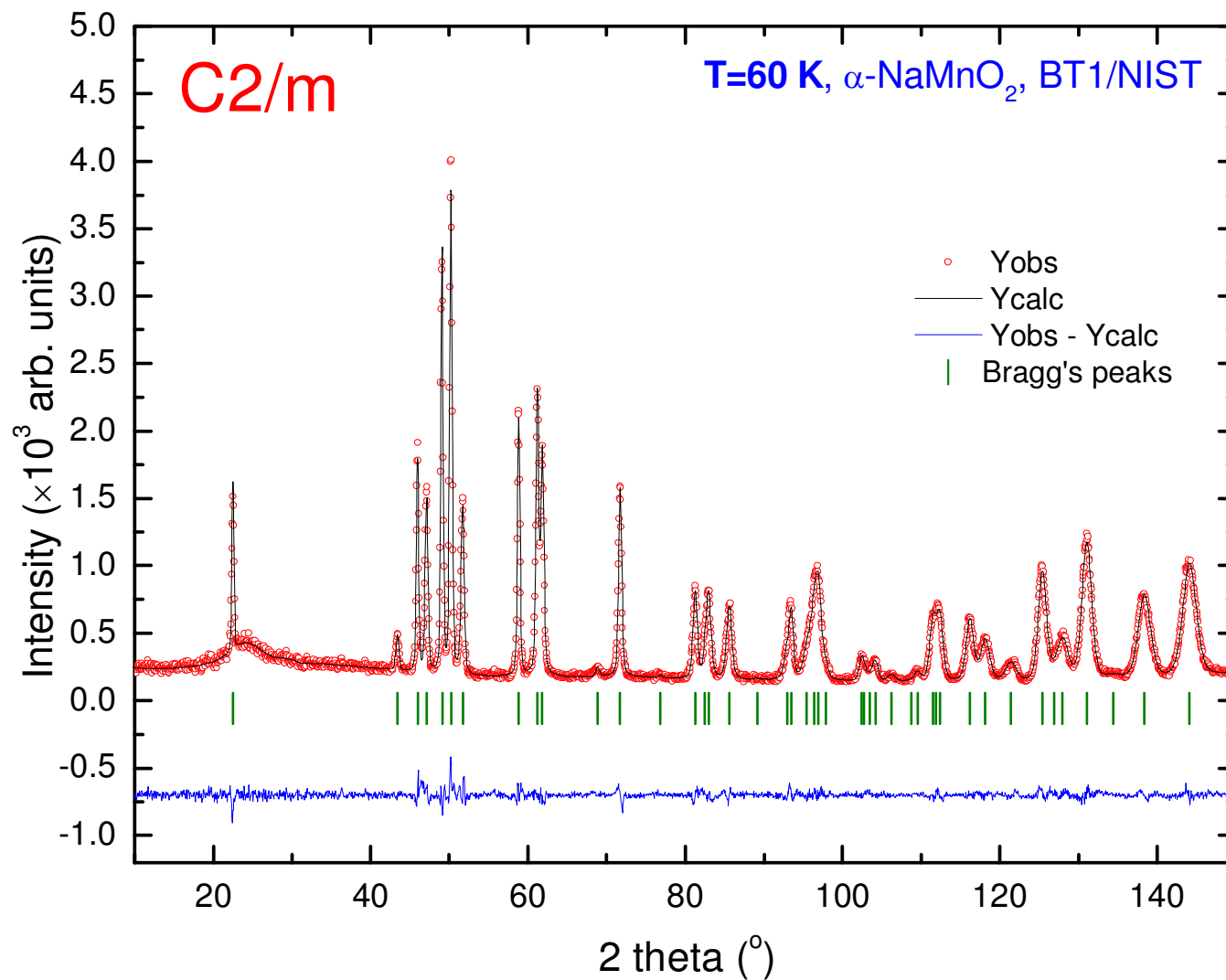
Στο Σχήμα Π.Β.10 παρουσιάζεται η εξέλιξη των συντελεστών μικροτάσεων, που αναπτύσσονται στον κρύσταλλο του φυλλόμορφο οξειδίου α - NaMnO_2 , συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 200$ K. Η κάθετη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία μετάβασης T_N . Παρουσιάζονται συγκεκριμένα οι ανισοτοπικοί παράμετροι των μικροτάσεων, οι οποίοι αντιστοιχούν στο μονόκλινες σύστημα, όπου κρυσταλλώνεται το α - NaMnO_2 . Αυτές οι παράμετροι είναι οι ακόλουθες:



Σχήμα Π.Β.3. Η ανάλυση Rietveld της κρυσταλλικής δομής του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ για $T=4\text{K}$. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζεται το παρατηρούμενο πειραματικό, το μοντελοποιημένο υπολογισμένο ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Οι κάθετες πράσινες γραμμές παριστάνουν τις κορυφές Bragg της κρυσταλλικής δομής του $\alpha\text{-NaMnO}_2$.

Πίνακας Π.Β.1. Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι σχετικά με την ανάλυση Rietveld της κρυσταλλικής δομής του α - NaMnO_2 , από τη σκέδαση νετρονίων σε $T=4$ K.

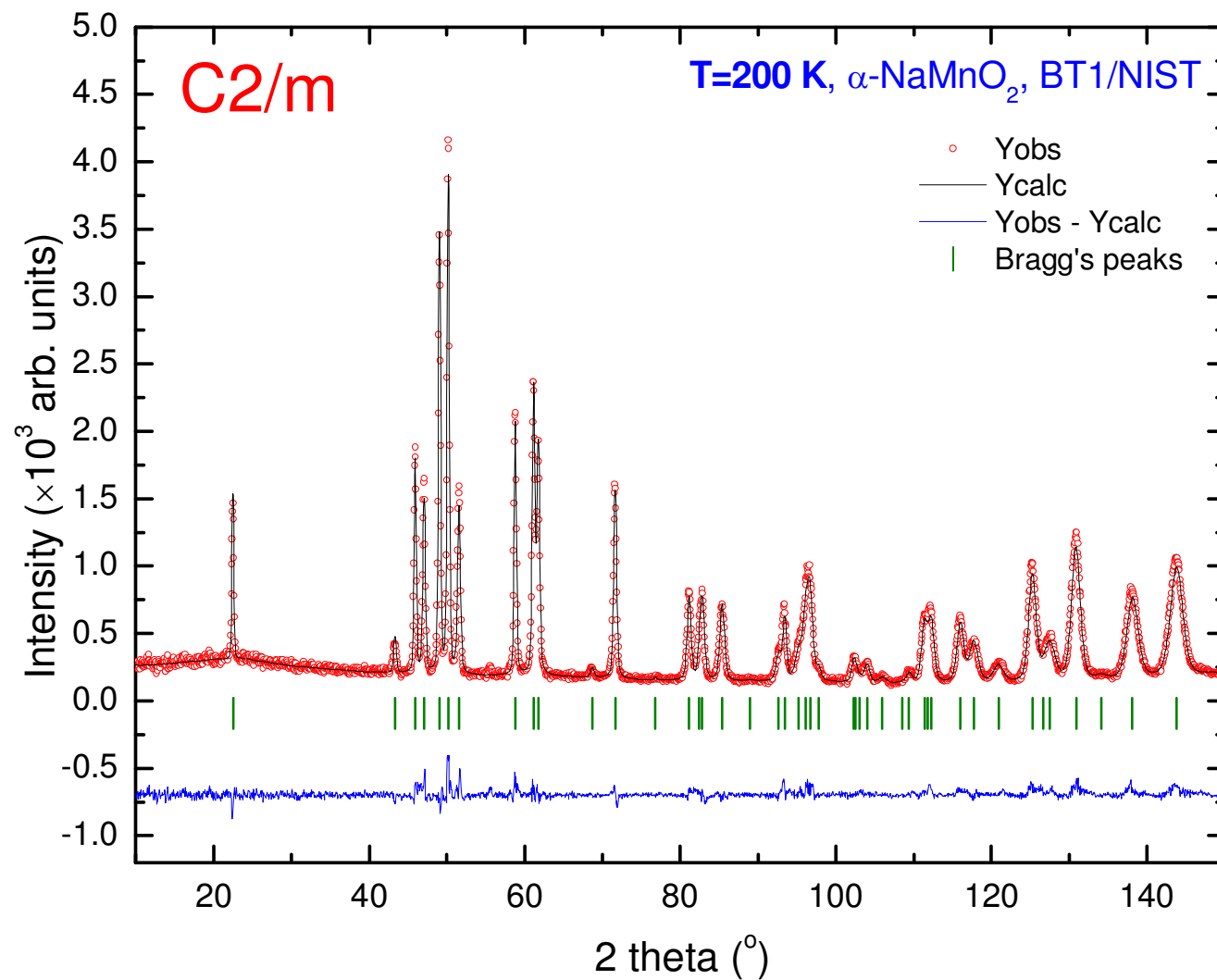
Space Group	$P\bar{1}$				
Profile function	Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt				
<i>Refined cell parameters</i>					
a_t (Å)	3.1683(8)				
b_t (Å)	3.1604(7)				
c_t (Å)	5.7832(0)				
α_t (°)	110.45(6)				
β_t (°)	110.43(0)				
γ_t (°)	53.61(5)				
V_t (Å ³)	42.88(0)				
	Θέση	x	y	z	B_{iso} (Å²)
Na	2d	0.5	0.5	0.5	0.8851(7)
Mn	2a	0.0	0.0	0.0	0.4516(3)
O	4i	0.2903(6)	0.2938(5)	0.7947(4)	0.1438(3)
	<i>k</i>	(0.5, 0.5, 0)			
	R _{magn} (%)	4.0			
	R _F (%)	4.8			
	R _{Bragg} (%)	9.7			
	χ^2	1.3			



Σχήμα Π.Β.4. Η ανάλυση Rietveld της κρυσταλλικής δομής του α -NaMnO₂ για T=60 K.

Πίνακας Π.Β.2. Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι της ανάλυση Rietveld του α - NaMnO_2 σε $T=60$ K.

Space Group	C2/m				
Profile function	Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt				
<i>Refined cell parameters</i>					
a_m (Å)	5.6493(1)				
b_m (Å)	2.8543(0)				
c_m (Å)	5.7830(1)				
α_m (°)	90.0σ				
β_m (°)	113.03(4)				
γ_m (°)	90.0				
V_t (Å ³)	85.81(6)				
	Θέση	x	y	z	B_{iso} (Å²)
Na	2d	0.0	0.5	0.5	0.6948(4)
Mn	2a	0.0	0.0	0.0	0.4864(3)
O	4i	0.2924(5)	0.0	0.7955(5)	0.9239(8)
		R_{wp} (%)	9.97		
		R_{exp} (%)	7.76		
		χ^2	1.34		



Σχήμα Π.Β.5. Η ανάλυση Rietveld της κρυσταλλικής δομής του α -NaMnO₂ για T=200 K.

Πίνακας Π.Β.3. Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι της ανάλυση Rietveld του α -NaMnO₂ σε T=200 K.

Space Group		C2/m			
Profile function		Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt			

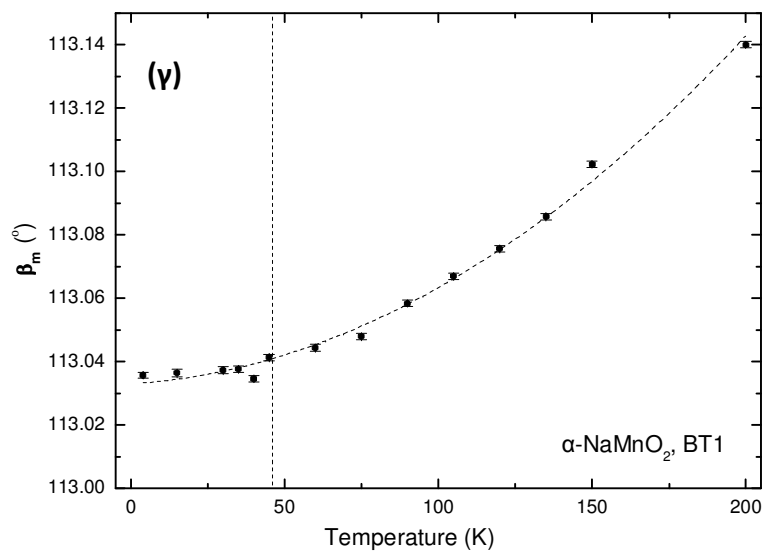
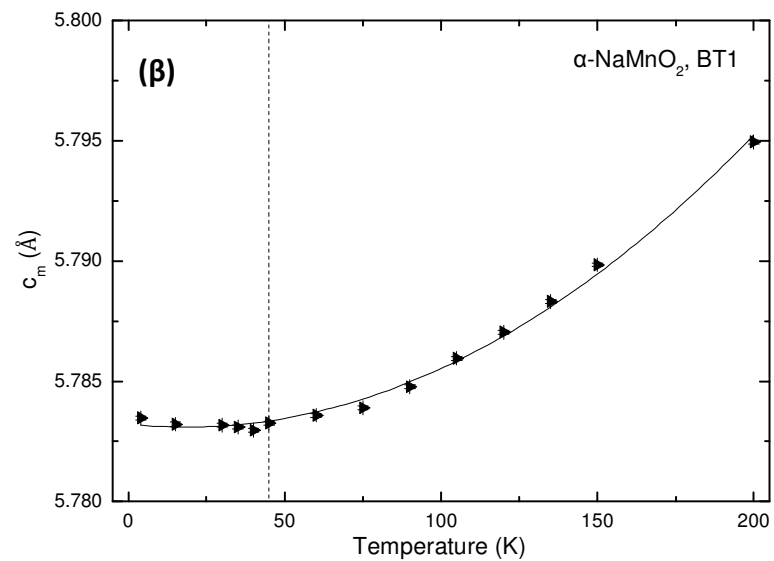
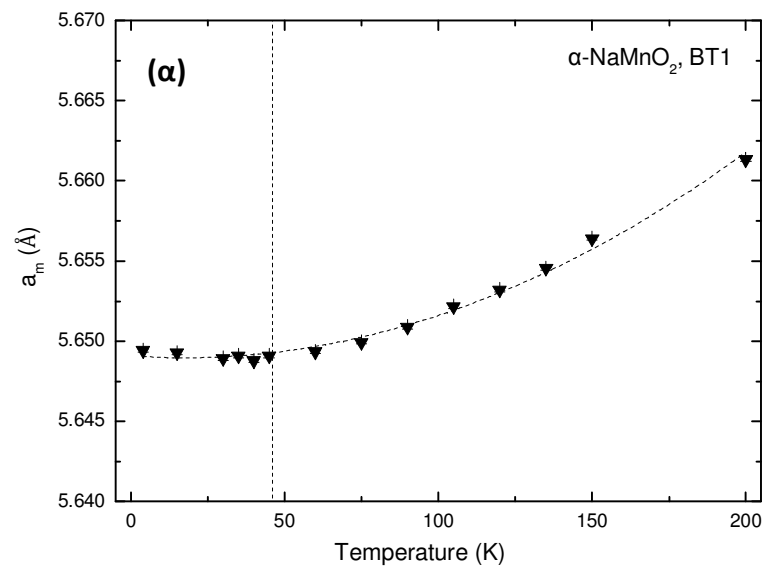
<i>Refined cell parameters</i>					
a _m (Å)		5.6613(2)			
b _m (Å)		2.8554(8)			
c _m (Å)		5.7949(9)			
α _m (°)		90.0			
β _m (°)		113.14(0)			
γ _m (°)		90.0			
V _t (Å ³)		86.12(7)			

	Θέση	x	y	z	B_{iso} (Å²)
Na	2d	0.0	0.5	0.5	0.8924
Mn	2a	0.0	0.0	0.0	0.5671
O	4i	0.2933(6)	0.0	0.7955(1)	0.9239

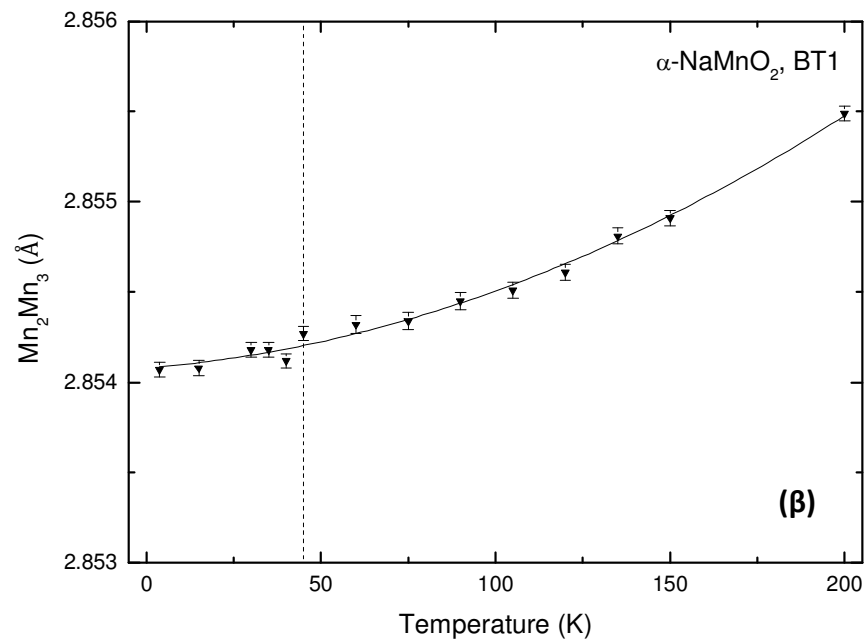
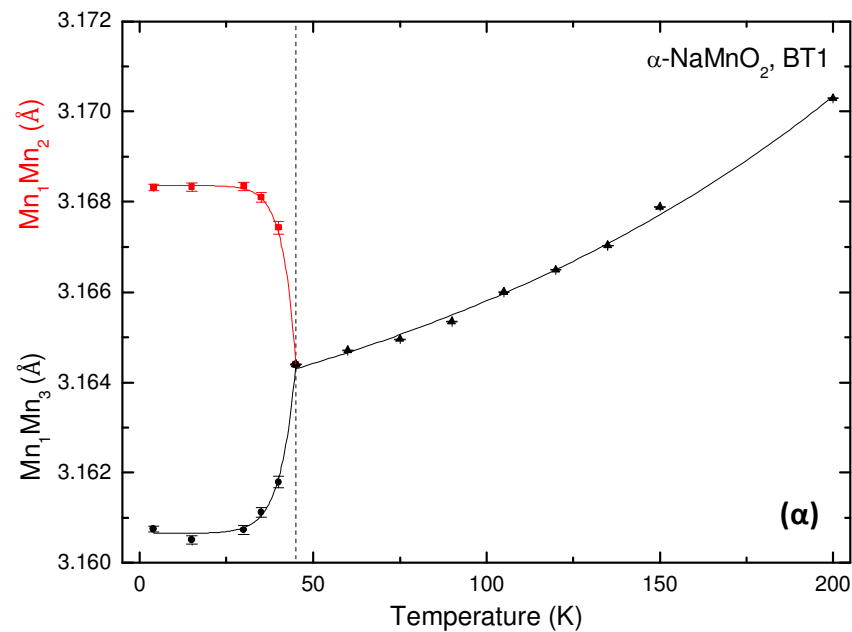
		R _{wp} (%)	9.50		
		R _{exp} (%)	5.33		
		χ ²	1.30		

Πίνακας Π.Β.4. Οι δείκτες Miller (*hkl*) των μαγνητικών ανακλάσεων Bragg του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, όταν αυτό κρυσταλλώνεται στο τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα για $\lambda=2.078700 \text{ \AA}^{-1}$ –δηλαδή όπως στο BT1/NIST.

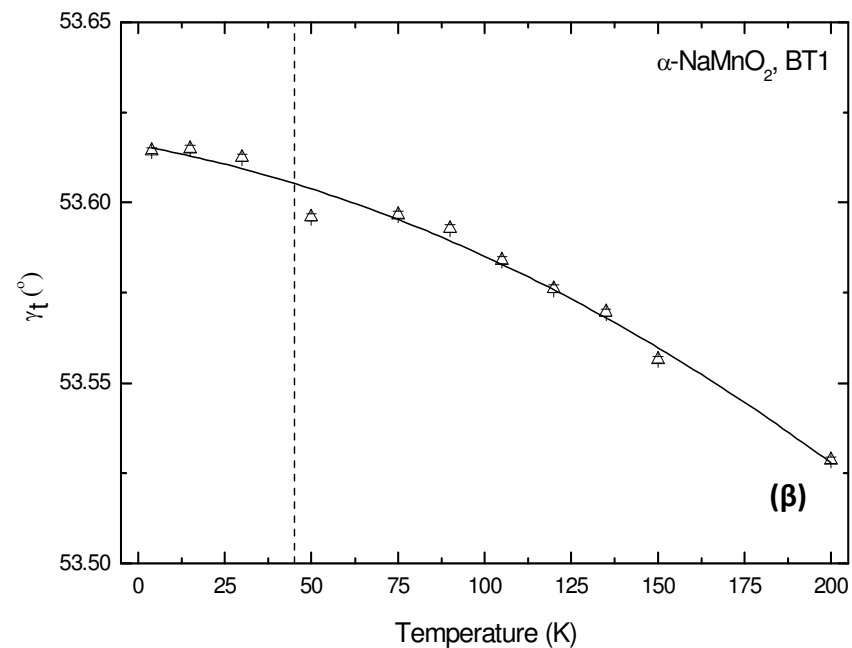
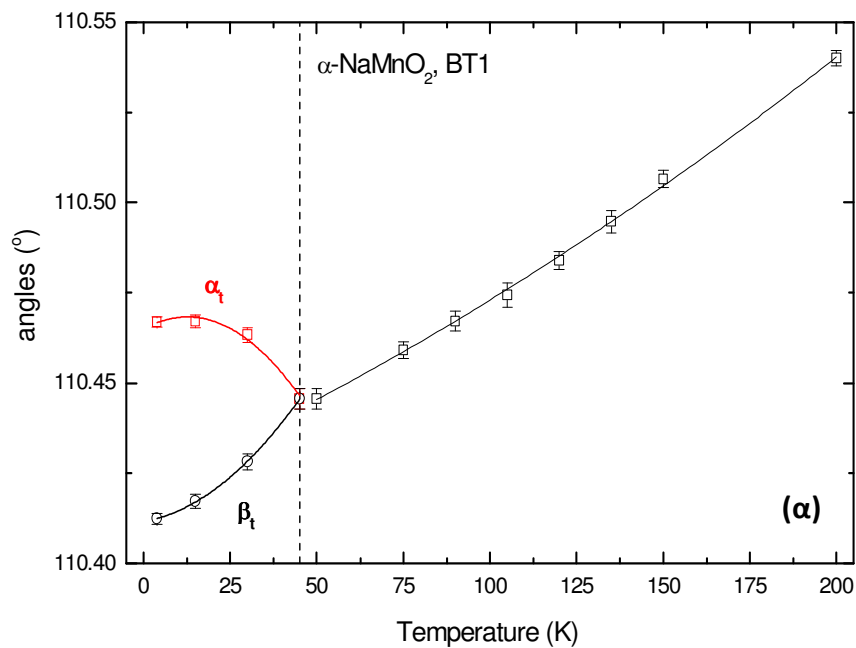
#	2θ (°)	Ανακλάσεις Bragg
1.	23.98	$(0 -\frac{1}{2} 0)$
2.	29.76	$(-\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2})$
3.	36.21	$(0 -\frac{1}{2} \frac{1}{2})$
4.	39.67	$(-1 -\frac{1}{2} \frac{1}{2})$
5.	41.07	$(\frac{1}{2} -\frac{1}{2} 0)$
6.	47.91	$(-1 -\frac{1}{2} 1)$
7.	50.71	$(-\frac{1}{2} -\frac{1}{2} 1)$
8.	54.15	$(\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2})$
9.	56.80	$(0 -\frac{1}{2} 1)$
10.	59.23	$(-\frac{3}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2})$
11.	64.12	$(-\frac{3}{2} -\frac{1}{2} 1)$
12.	64.25	$(1 -\frac{1}{2} 0)$
13.	67.51	$(0 \frac{1}{2} 0)$
14.	69.86	$(-1 -\frac{1}{2} \frac{3}{2})$
15.	70.31	$(-\frac{1}{2} -1 \frac{1}{2})$
16.	71.34	$(-\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{3}{2})$
17.	74.00	$(0 -1 \frac{1}{2})$
18.	74.62	$(\frac{1}{2} -\frac{1}{2} 1)$
19.	76.20	$(-1 -1 \frac{1}{2})$
20.	77.13	$(\frac{1}{2} -1 0)$
21.	77.95	$(-\frac{3}{2} -\frac{1}{2} \frac{3}{2})$
22.	78.18	$(1 -\frac{1}{2} \frac{1}{2})$
23.	82.01	$(-\frac{1}{2} -1 1)$
24.	82.18	$(0 -\frac{1}{2} \frac{3}{2})$
25.	84.15	$(-1 -1 1)$
26.	84.62	$(-2 -\frac{1}{2} \frac{1}{2})$
27.	85.42	$(-2 -\frac{1}{2} 1)$
28.	86.88	$(\frac{1}{2} -1 \frac{1}{2})$
29.	89.06	$(0 -1 1)$
30.	91.12	$(-\frac{3}{2} -1 \frac{1}{2})$



Σχήμα Π.Β.6. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των παραμέτρων πλέγματος (α) a και (β) c , όπως και (γ) της γωνίας β , αντιστοίχως, του α -NaMnO₂ σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 200$ K.



Σχήμα Π.Β.7. Παρουσιάζεται **(α)** η εξέλιξη της απόστασης των δεσμών Mn_1Mn_2 και Mn_1Mn_3 –δηλαδή των δυο πλευρών του τριγώνου– σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 200$ K, ενώ στο **(β)** η εξέλιξη της απόστασης των δεσμών Mn_2Mn_3 σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 200$ K.

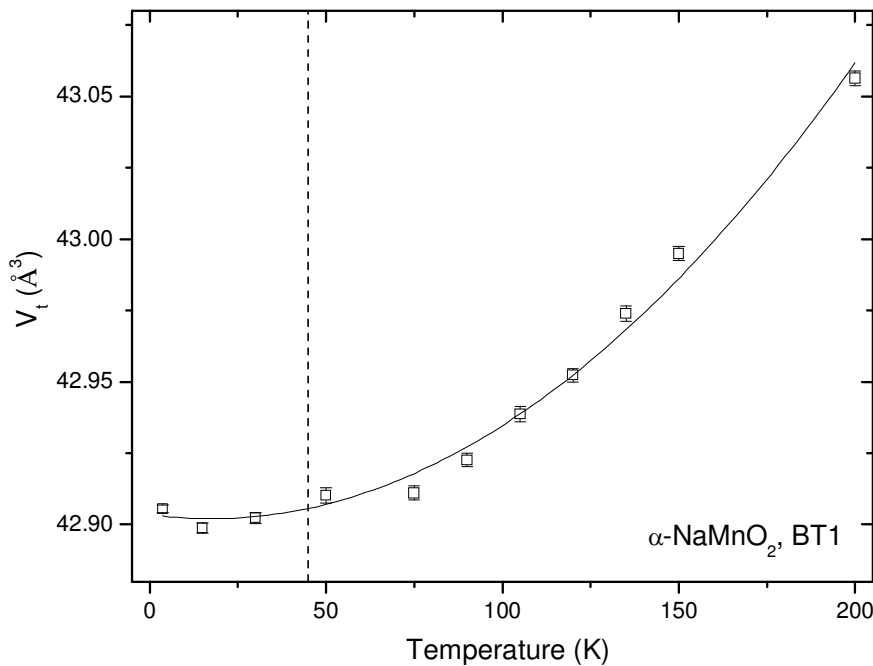


Σχήμα Π.Β.8. Παρουσιάζεται η εξέλιξη **(α)** των γωνιών α_t και β_t , όπως και **(β)** της γ_t συναρτήσει της θερμοκρασίας σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 200$ K.

(α) S_{220} , S_{202} και S_{022}

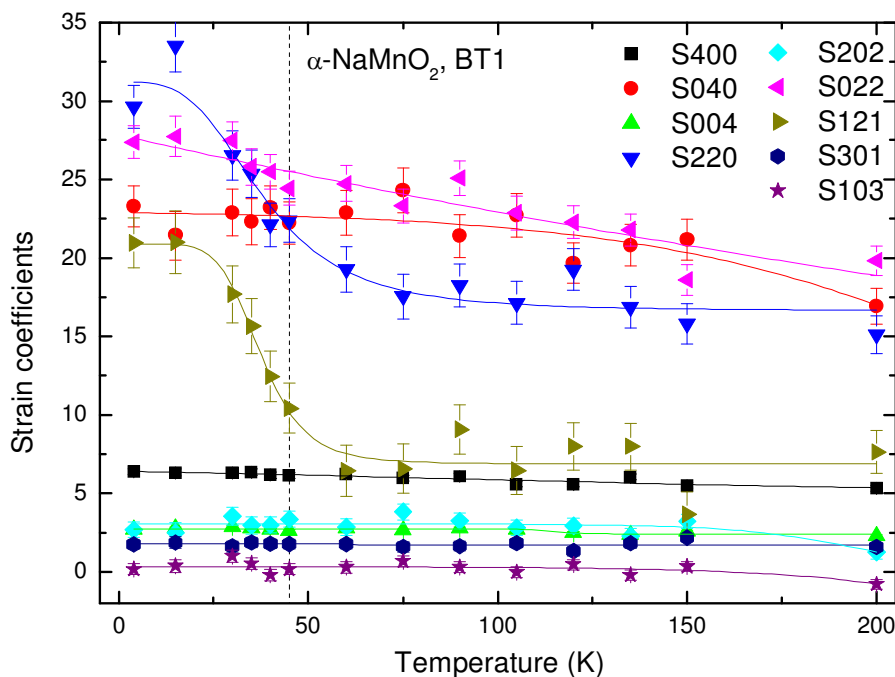
(β) S_{400} , S_{040} και S_{004}

(γ) S_{301} , S_{103} και S_{121} .

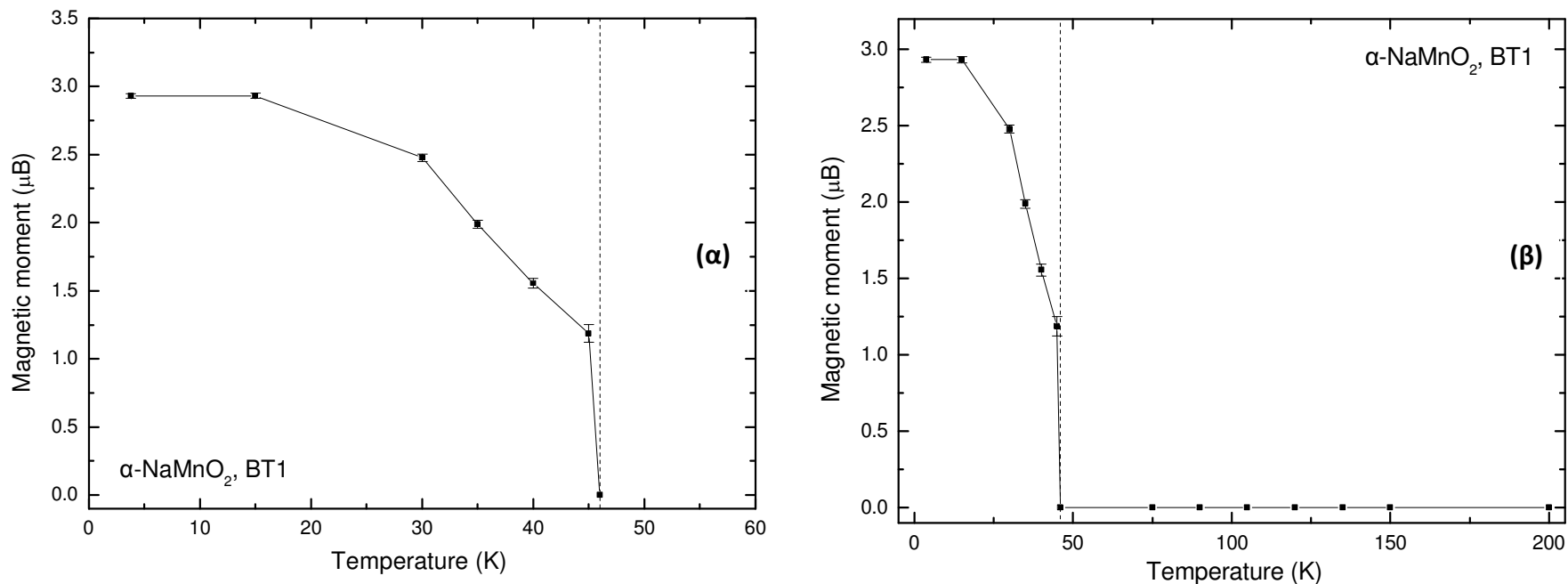


Σχήμα Π.Β.9. Παρουσιάζεται η εξέλιξη του όγκου, V_t , του φυλλόμορφου σοξειδίου α - NaMnO_2 στη θερμοκρασιακή περιοχή $4 \leq T \leq 200$ K.

Τέλος, στο Σχήμα Π.Β.11 παρουσιάζεται η εξέλιξη της μαγνητικής ροπής του ντελαφοσίτη α - NaMnO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αποκτά τη μέγιστη τιμή της, $\mu_{\text{eff}} \sim 3 \mu_B$, στη θερμοκρασία $T=5$ K, ενώ για $T=45$ K και γενικότερα για $T \geq T_N$ είναι $\mu_{\text{eff}}=0 \mu_B$. Στο Σχήμα Π.Β.11(α) παρουσιάζεται μεγεθυμένη, η εξέλιξη της μαγνητικής ροπής στην περιοχή $0 \leq T \leq 60$ K, ενώ στο Σχήμα Π.Β.11(β) σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 200$ K.



Σχήμα Π.Β.10. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των συντελεστών μικροτάσεων, που αναπτύσσονται στον κρύσταλλο του φυλλόμορφου α - NaMnO_2 , συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 200$ K. Η κάθετη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία μετάβασης T_N .

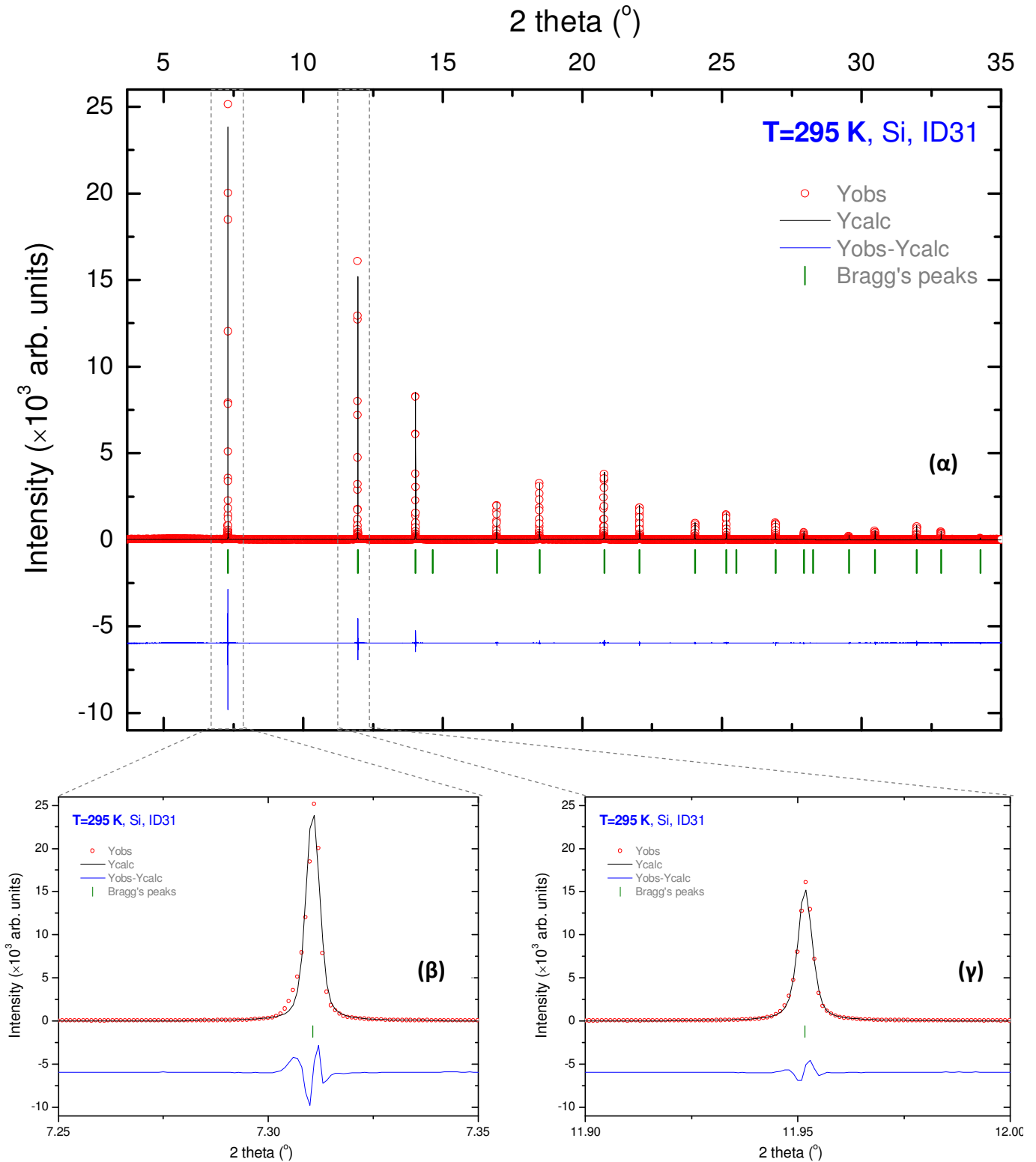


Σχήμα Π.Β.11. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της μαγνητικής ροπής του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή **(α)** $0 < T < 60$ K και **(β)** $0 \leq T \leq 200$ K. Αυτή υφίσταται στη θερμοκρασιακή περιοχή $T < T_N$, ενώ αντίθετα για $T > T_N$ έχει μηδενική τιμή.

Π.Β.3 - Πείραμα περίθλασης ακτίνων-Χ συγχρότρου

Π.Β.3.1 Βαθμονόμηση περιθλασιμέτρου με Si

Στο Σχήμα Π.Β.12 παρουσιάζεται η ανάλυση *Le Bail* για το Si, σε θερμοκρασία $T=295$ K από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου. Το Si είχε αρχικά χρησιμοποιηθεί για τη βαθμονόμηση του οργάνου. Οι κάθετες



Σχήμα Π.Β.12. (α) Η ανάλυση *Le Bail* για το υλικό βαθμονόμησης, Si, σε θερμοκρασία $T=295$ K. Παρουσιάζεται η ικανοποιητική ανάλυση του περιθλασιμέτρου ID31, μέσω της μεγέθυνσης των δυο πρώτων κύριων ανακλάσεων Bragg (β) (111) και (γ) (220).

πράσινες γραμμές αντιστοιχούν στις ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής δομής του. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα Π.Β.12(α) παρουσιάζεται η ανάλυση για όλο το περιθλασίγραμμα, ενώ το Σχήμα Π.Β.12(β) και το Σχήμα Π.Β.12(γ) εστιάζουν περαιτέρω στις δυο πρώτες κύριες ανακλάσεις Bragg:

- (111) σε γωνία $2\theta=7.31^\circ$ και
- (220) σε γωνία $2\theta=11.95^\circ$

προκειμένου να αναδειχτεί η ανάλυση του περιθλασιμέτρου ID31. Τέλος, ο Πίνακας Π.Β.5 συνοψίζει τις βασικές κρυσταλλογραφικές παραμέτρους από την ανάλυση αυτή.

Πίνακας Π.Β.5. Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι σχετικά με την ανάλυση Le Bail του υλικού βαθμονόμησης, Si, σε θερμοκρασία $T=298\text{ K}$.

Space Group	Fd $\bar{3}$ m
Profile function	Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt
Refined cell parameters	
a (Å)	5.4316(8)
b (Å)	5.4316(8)
c (Å)	5.4316(8)
α (°)	90.0
β (°)	90.0
γ (°)	90.0
V (Å³)	160.2516(6)
R_{wp} (%)	9.50
R_{exp} (%)	5.33
χ^2	1.4

Π.Β.3.2 Χαρακτηριστικά ανακλάσεων Bragg

Στο Σχήμα Π.Β.13 παρουσιάζονται διάφορα διαγράμματα αναφορικά με τα βασικά χαρακτηριστικά των κύριων κορυφών από τη σκέδαση υψηλής ενέργειας ακτίνων-Χ του μικροπορώδους οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ στο σύγχροτρο. Τα χαρακτηριστικά αυτά αφορούν το εμβαδόν της επιφάνειας και το ύψος των κύριων κορυφών, όπως και τις σχετικές τιμές τους.

Οι έξι κύριες κορυφές που έχουν χρησιμοποιηθούν είναι:

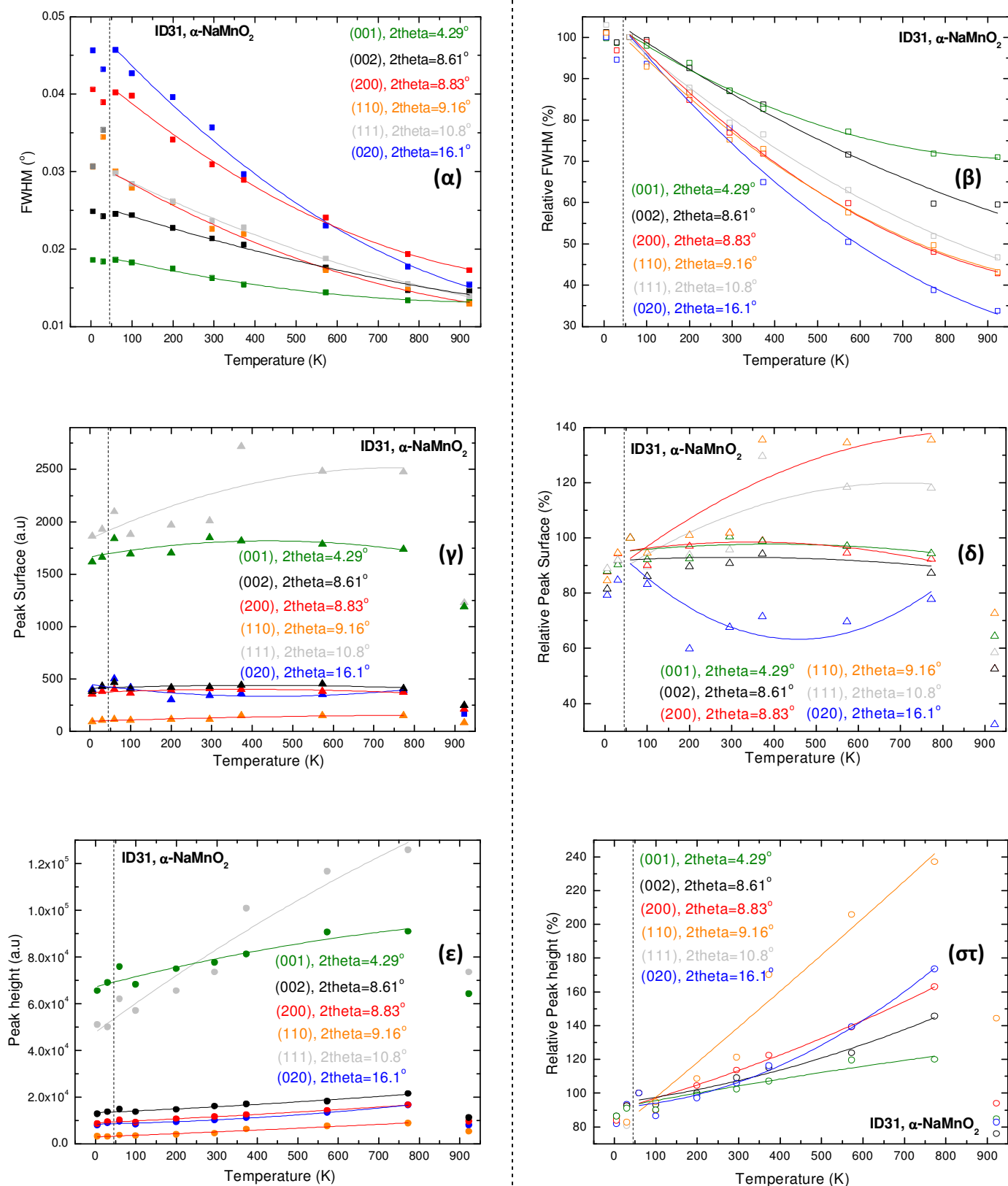
- η κορυφή (001) σε γωνία $2\theta=4.29^\circ$
- η (002) σε $2\theta=8.61^\circ$, η (200) σε $2\theta=8.83^\circ$
- η (110) σε $2\theta=9.16^\circ$
- η (111) σε $2\theta=10.80^\circ$ και
- η (020) σε $2\theta=16.10^\circ$.

Οι συγκεκριμένες τιμές της γωνίας 2θ αναφέρονται στη θερμοκρασία $T=298$ K, μια και σε διαφορετικές θερμοκρασίες αυτές θα αλλάζουν ελαφρώς. Οι προαναφερθείσες γωνίες έχουν επιλεγεί ως αντιπροσωπευτικές των ανακλάσεων Bragg στις διευθύνσεις (00l), (h00), (hk0), (hhh) και (0k0) – αντιστοιχώς. Οι σχετικές τιμές (%) έχουν υπολογιστεί θεωρώντας τις τιμές για $T=60$ K ως τιμές αναφοράς, σύμφωνα με την εξίσωση (Π.Β.1). Έχει επιλεγεί η συγκεκριμένη θερμοκρασία ως τιμή αναφοράς, διότι ήταν η πλησιέστερη διαθέσιμη ως προς τη θερμοκρασία μετάβασης, T_N , του α - NaMnO_2 .

$$\text{Σχετική τιμή μεγέθους (\%)} = \frac{\text{Τιμή μεγέθους για } T}{\text{Τιμή μεγέθους για } T=60 \text{ K}} \times 100 \quad (\text{Π.Β.1})$$

Στο Σχήμα Π.Β.13(α) παρουσιάζεται η μεταβολή του εύρους FWHM των κύριων έξι κορυφών συναρτήσει της θερμοκρασίας, για όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 923$ K, ενώ στο Σχήμα Π.Β.13(β) φαίνεται η αντίστοιχη σχετική ποσοστιαία (%) μεταβολή του εύρους FWHM. Κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα Π.Β.13(γ) και το Σχήμα Π.Β.13(δ) παρουσιάζονται το εμβαδόν* της επιφάνειας των προαναφερθέντων ανακλάσεων Bragg και οι σχετικές τιμές αυτού –αντίστοιχα– συναρτήσει της θερμοκρασίας, στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Στο δε Σχήμα Π.Β.13(ε) και το Σχήμα Π.Β.13(στ) παρουσιάζονται το ύψος αυτών των ανακλάσεων Bragg και η αντίστοιχη σχετική ποσοστιαία (%) μεταβολή του. Οι διακεκομμένες κάθετες γραμμές, που διακρίνονται για $T=45$ K, αντιστοιχούν στη θερμοκρασία μετάβασης του οξειδίου α - NaMnO_2 . Σε ορισμένα διαγράμματα, οι μετρήσεις για $T=923$ K έχουν χαμηλότερες τιμές των αντίστοιχων μεγεθών, διότι στη συγκεκριμένη θερμοκρασία ο γυάλινος τριχοειδής δειγματοφορέας έλιωσε, με αποτέλεσμα η ένταση των ανακλάσεων Bragg να είναι αισθητά μειωμένη.

* Το εμβαδόν της επιφάνειας των ανακλάσεων Bragg έχει υπολογιστεί, χρησιμοποιώντας το λογισμικό ‘WinPlotr’ του προγράμματος ‘FullProf Suite’. Συγκεκριμένα, μέσω της λειτουργίας: ‘Calculations’ / ‘Integration’ και κατόπιν ορίζεται το δεξιό και το αριστερό άκρο της εκάστοτε ανάκλασης Bragg.



Σχήμα Π.Β.13. Παρουσιάζονται **(α)** η μεταβολή του εύρους FWHM των κύριων έξι κορυφών συναρτήσει της θερμοκρασίας, για όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 923$ K, ενώ στο **(β)** η αντίστοιχη σχετική ποσοστιαία (%) μεταβολή του εύρους FWHM. Κατά ανάλογο τρόπο, στο **(γ)** και το **(δ)** παρουσιάζονται το εμβαδόν της επιφάνειας των προαναφερθέντων ανακλάσεων Bragg και οι σχετικές τιμές τους, ενώ στο **(ε)** το ύψος τους και το **(σ)** οι σχετικές τιμές τους, αντίστοιχα.

Π.Β.3.3 Διαχωρισμός ανακλάσεων Bragg

Στο Σχήμα Π.Β.14 παρουσιάζεται εστιασμένα πώς εξελίσσεται η ανάκλαση Bragg (001) σε γωνία $2\theta=4.29^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, σε κάθε μια θερμοκρασία χωριστά, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5\leq T\leq 923$ K. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζεται το παρατηρούμενο πειραματικό, το μοντελοποιημένο υπολογισμένο ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Η πράσινη κάθετη γραμμή υποδηλώνει την αντίστοιχη ανάκλαση Bragg της κρυσταλλικής δομής. Κατά ανάλογο τρόπο, το Σχήμα Π.Β.15, το Σχήμα Π.Β.16, το Σχήμα Π.Β.17, το Σχήμα Π.Β.18 και το Σχήμα Π.Β.19 παρουσιάζουν την εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (002) σε γωνία $2\theta=8.61^\circ$, της (200) σε $2\theta=8.83^\circ$, της (110) σε $2\theta=9.16^\circ$, της (111) σε $2\theta=10.80^\circ$ και της (020) σε $2\theta=16.10^\circ$ –αντιστοίχως.

Στο Σχήμα Π.Β.20 παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (001) σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5\leq T\leq 923$ K σε ένα μόνο διάγραμμα. Κατά τον ίδιο τρόπο, στο Σχήμα Π.Β.21, το Σχήμα Π.Β.22, το Σχήμα Π.Β.23, το Σχήμα Π.Β.24 και το Σχήμα Π.Β.25 παρουσιάζεται η εξέλιξη των λοιπών ανακλάσεων Bragg: της (002), της (200), της (110), της (111) και της (020), αντίστοιχα. Η μειωμένη ένταση όλων των ανακλάσεων Bragg στη θερμοκρασία $T=923$ K* αποδίδεται στο γεγονός πως ο τριχοειδής δειγματοφόρέας, που περιείχε την πολυκρυσταλλική σκόνη $\alpha\text{-NaMnO}_2$, ήταν γυάλινος. Ξεπεράστηκε η θερμοκρασία υαλοποίησής του, με αποτέλεσμα να είχε αρχίσει να τήκεται. Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας T συνεπάγεται τη διαστολή του κρυστάλλου του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, με συνακόλουθη αύξηση της διαπλεγματικής απόστασης d και μείωση της αντίστοιχης γωνίας 2θ της κορυφής περίθλασης, σύμφωνα με την εξίσωση (Π.Β.2)[†]:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{Π.Β.2})$$

Έτσι, ερμηνεύεται και η μετατόπιση των κορυφών προς τις χαμηλότερες γωνίες 2θ , με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Επίσης, στο Σχήμα Π.Β.26 παρουσιάζεται η κάτοψη, της διδιάστατης εξέλιξης των ανακλάσεων Bragg (001) και (111). Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί σε ενδοπλεγματική απόσταση $d=5.34$ Å (για $T=296$ K), ενώ η δεύτερη σε $d=2.212$ Å. Ο οριζόντιος άξονας παρουσιάζει την εξέλιξη των κορυφών αυτών στις γωνίες 2θ συναρτήσει της θερμοκρασίας T, ενώ ο άξονας z την έντασή τους –όσο πιο υψηλή η ένταση, τόσο πιο θερμό το χρώμα τους και αντιστρόφως. Συγκεκριμένα, το Σχήμα Π.Β.26(α) και το Σχήμα Π.Β.26(β) παρουσιάζουν την εξέλιξη της κορυφής (001) στη θερμοκρασιακή περιοχή $5\leq T\leq 296$ K[‡] και $296\leq T\leq 923$ K –αντιστοίχως. Ομοiotρόπως, η εξέλιξη της κορυφής (111) στις ίδιες θερμοκρασιακές περιοχές φαίνεται στο Σχήμα Π.Β.26(γ) και το Σχήμα Π.Β.26(δ) –αντιστοίχως. Με άλλα λόγια, το Σχήμα Π.Β.26(α) και το Σχήμα Π.Β.26(β) παρουσιάζουν την κάτοψη από το προαναφερθέν Σχήμα Π.Β.14 και το Σχήμα Π.Β.20 αναφορικά με την ανάκλαση Bragg (001), ενώ το Σχήμα Π.Β.26(γ) και το Σχήμα Π.Β.26(δ) παρουσιάζουν την κάτοψη από το Σχήμα Π.Β.18 και το Σχήμα Π.Β.24 αναφορικά με την ανάκλαση (111).

Κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα Π.Β.27(α) και το Σχήμα Π.Β.27(β) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg ($\bar{1}11$) από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή $5\leq T\leq 296$ K και $296\leq T\leq 923$ K –αντιστοίχως. Η συγκεκριμένη ανάκλαση αντιστοιχεί σε γωνία $2\theta=9.15^\circ$ και ενδοπλεγματική απόσταση $d=2.450$ Å. Μάλιστα, στο Σχήμα Π.Β.27(β), εκτός από την

* $T=650$ °C

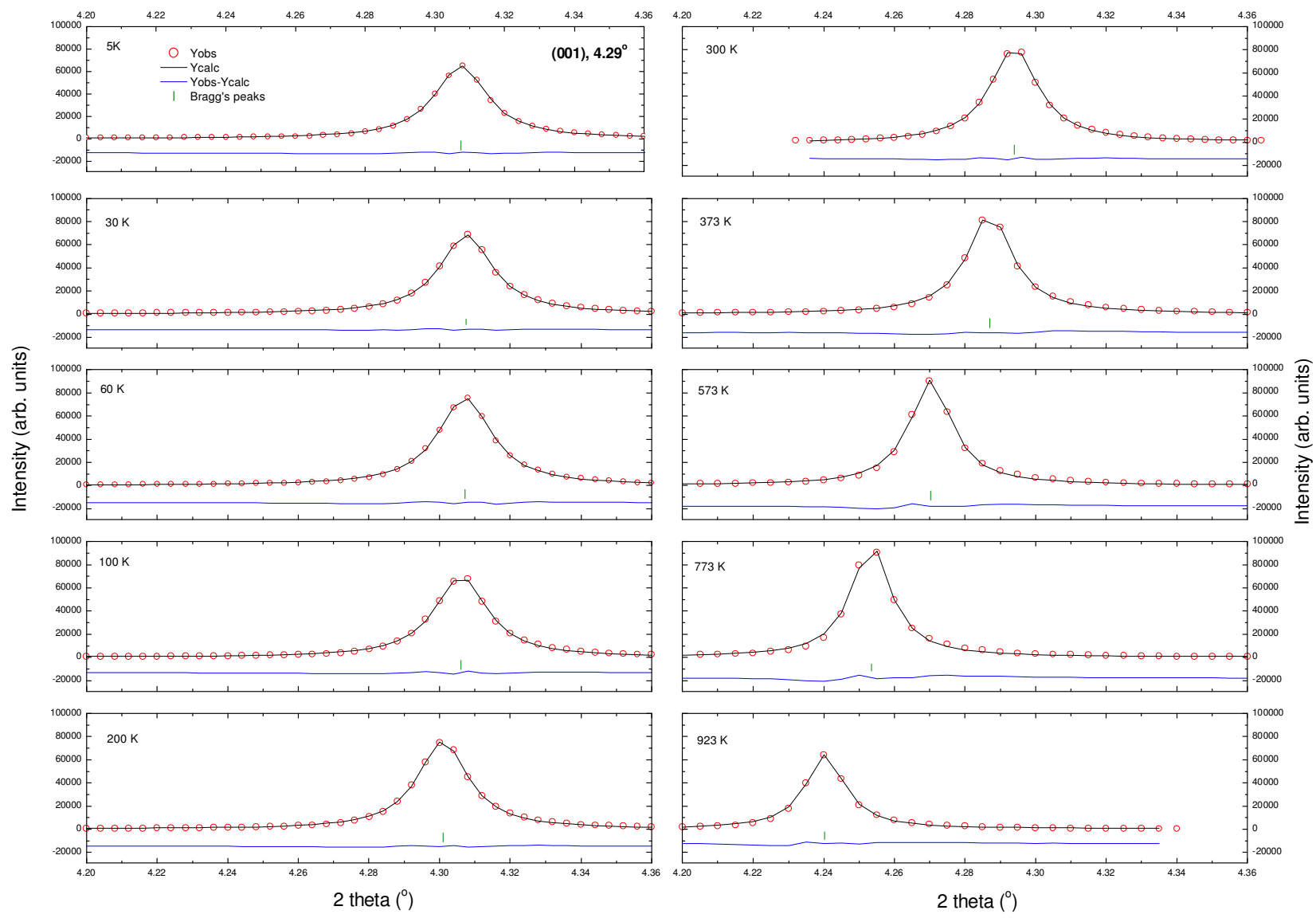
[†] Η εξίσωση (Π.Β.2) είναι μια άλλη έκφραση της εξίσωσης Bragg (2.2).

[‡] Μετρήσεις υψηλής στατιστικής ανάλυσης

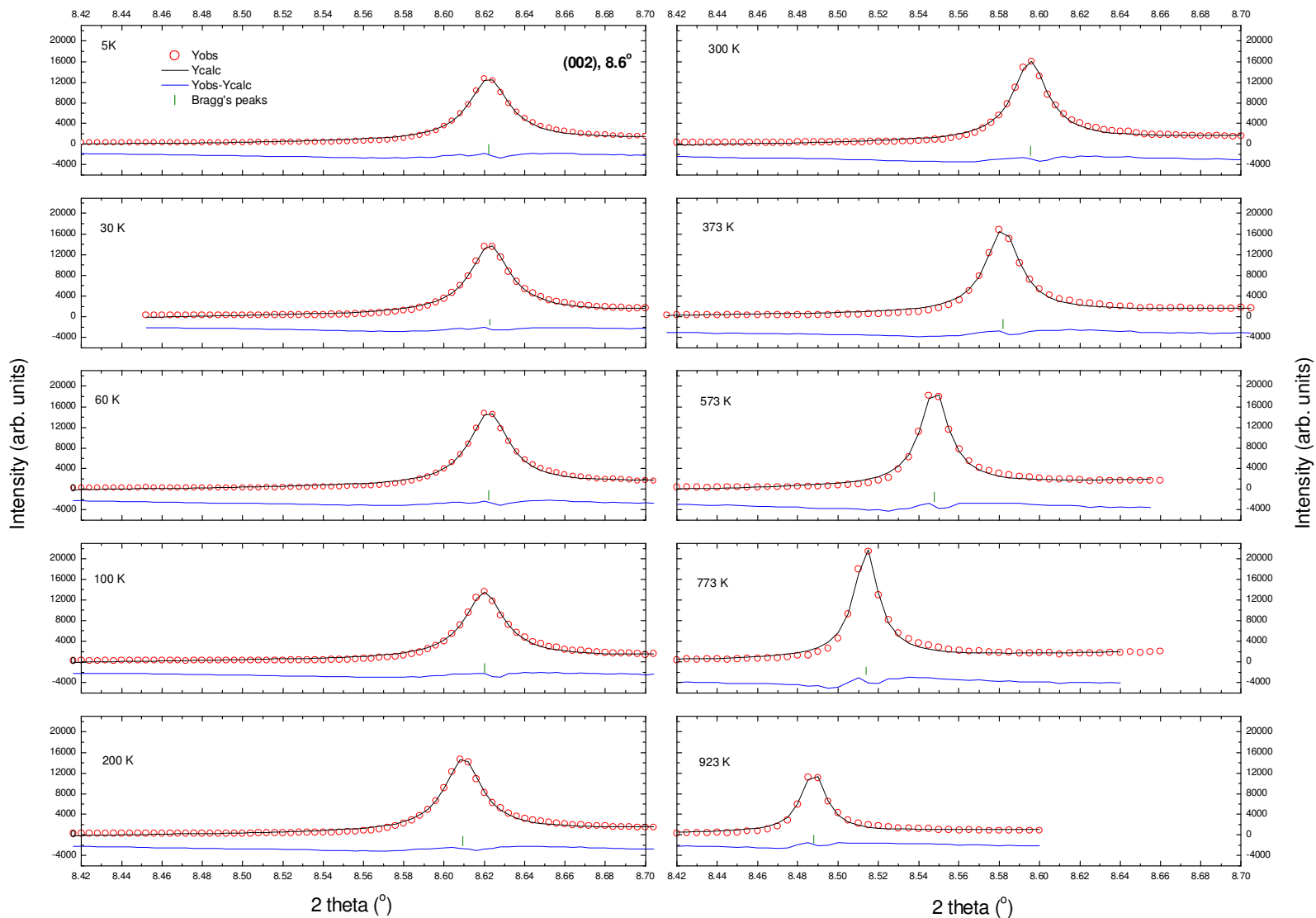
ανάκλαση Bragg ($\bar{1}11$), διακρίνεται μερικώς και η εξέλιξη της ($\bar{2}02$) με $2\theta=9.65^\circ$ και αντίστοιχη $d=2.377 \text{ \AA}$, στη θερμοκρασιακή περιοχή $573 \leq T \leq 923 \text{ K}$. Η ανάκλαση αυτή έχει υπερδιπλάσια ένταση συγκριτικά με τη ($\bar{1}11$), για αυτό και παρουσιάζεται με πιο έντονο χρώμα.

Τέλος, ο Πίνακας Π.Β.6 συνοψίζει τις γωνίες 2θ , όπου εμφανίζονται οι ανακλάσεις Bragg του φυλλόμορφου οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ στο τρικλινές σύστημα $\bar{P}1$ και με ποιες αυτές αντιστοιχούν στο μονοκλινές $C2/m$, για μήκος κύματος $\lambda=0.399861 \text{ \AA}$ –δηλαδή ίδιο με το πείραμα που πραγματοποιήθηκε στο περιθλασίμετρο ID31 του συγχρότρου.

‘Παράρτημα Β’

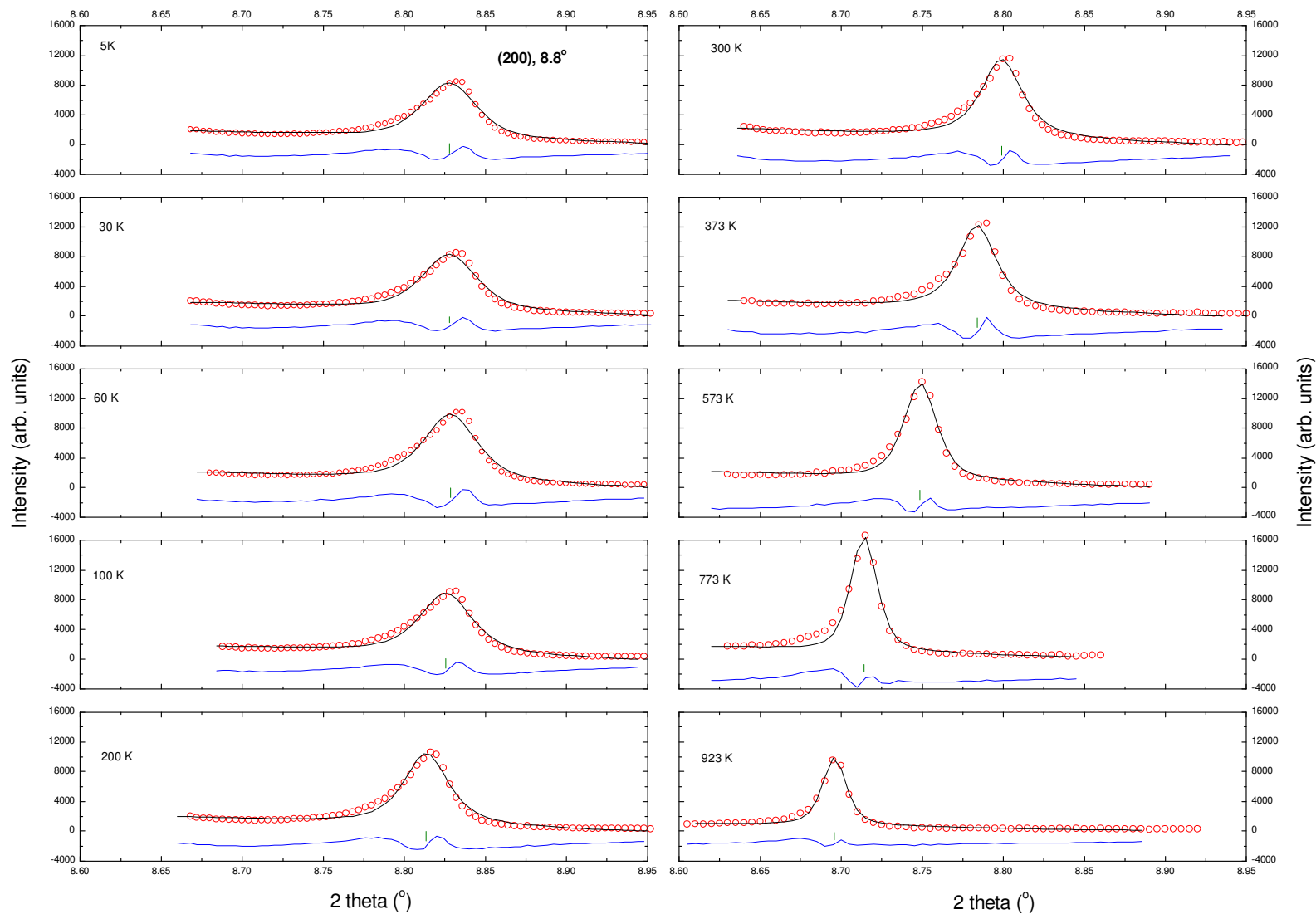


Σχήμα Π.Β.14. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (001) σε γωνία $2\theta=4.29^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5\leq T\leq 923\text{ K}$.

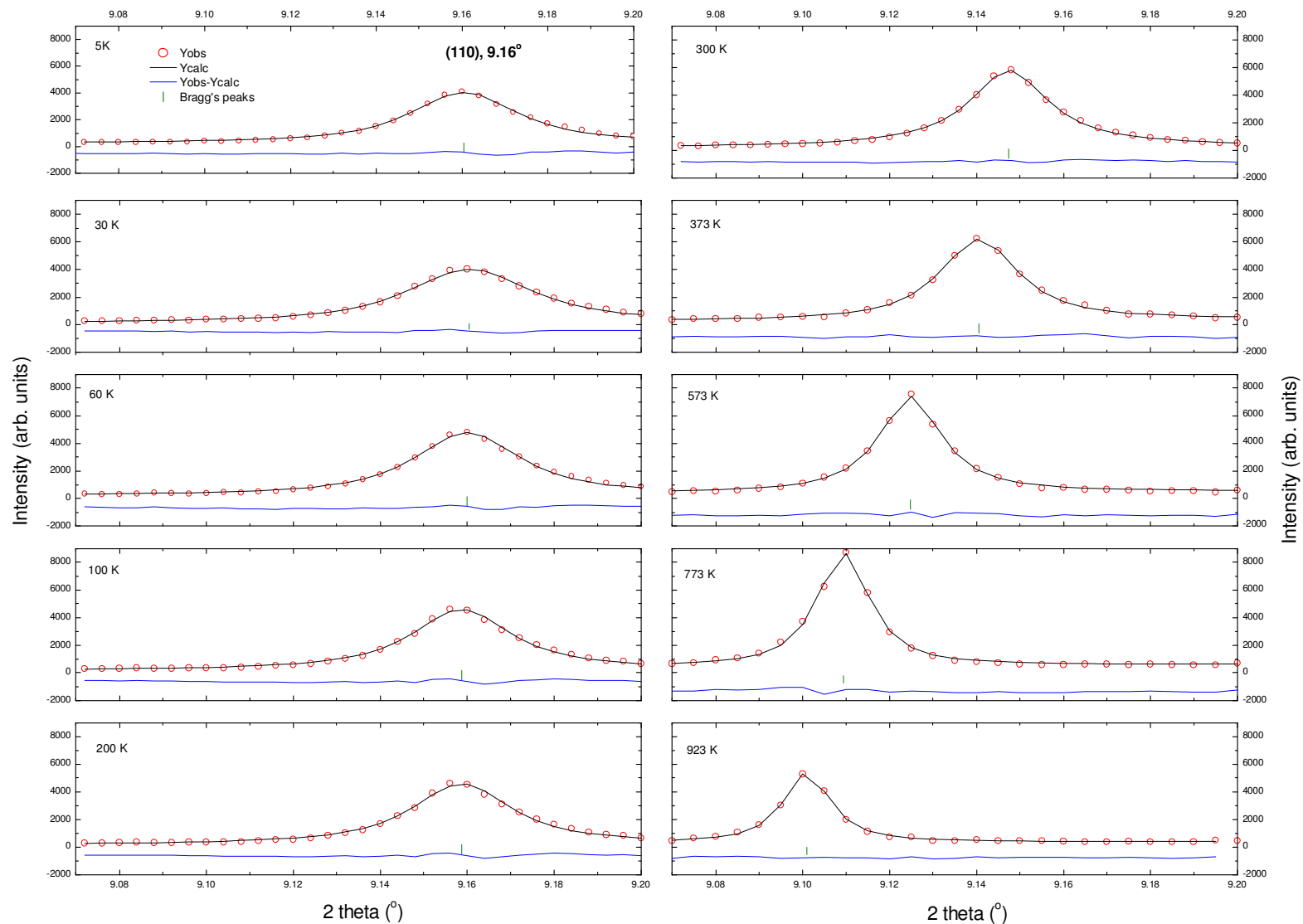


Σχήμα Π.Β.15. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (002) σε γωνία $2\theta=8.61^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5\leq T\leq 923$ K.

‘Παράρτημα Β’

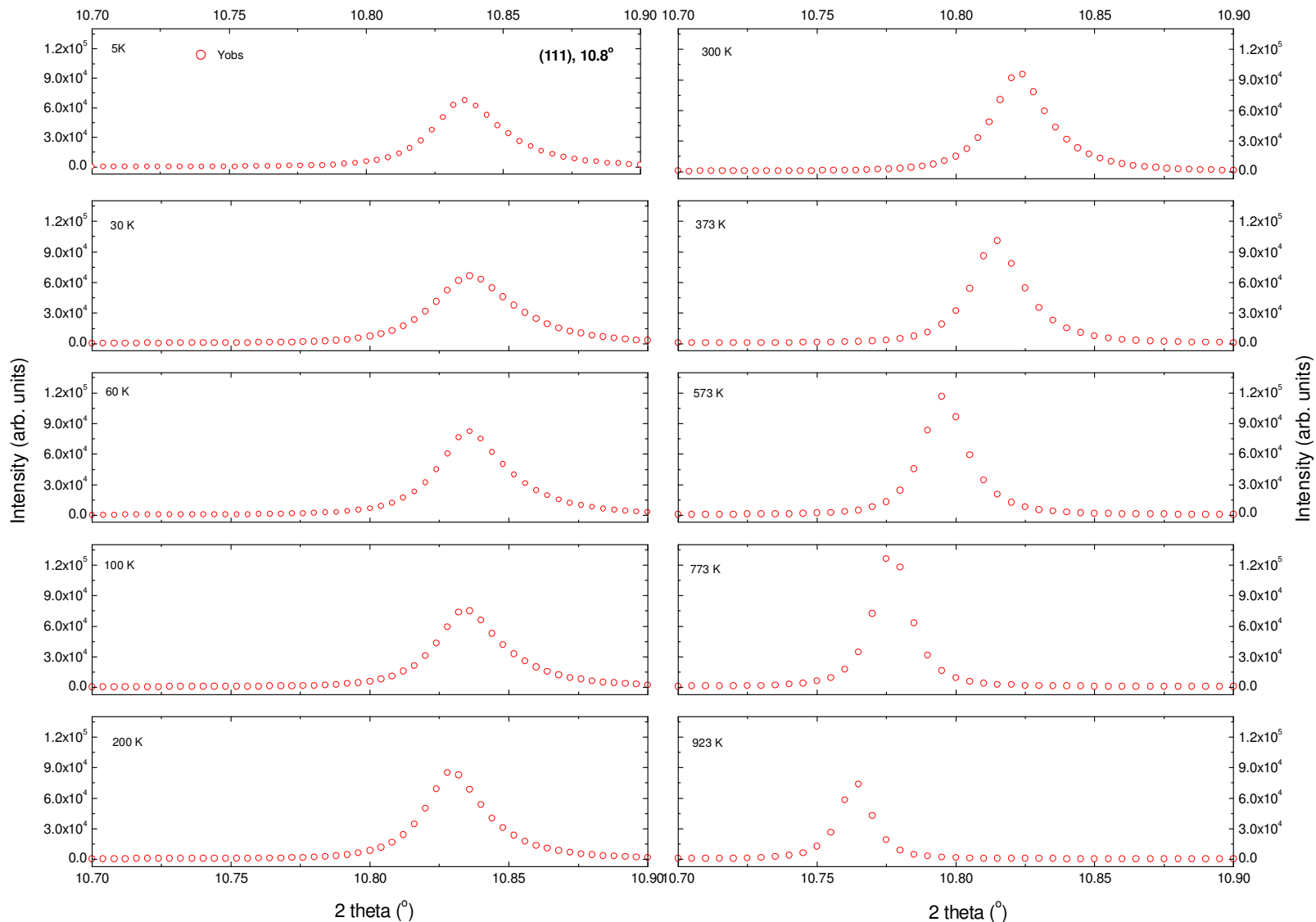


Σχήμα Π.Β.16. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (200) σε γωνία $2\theta=8.83^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5\leq T\leq 923\text{ K}$.

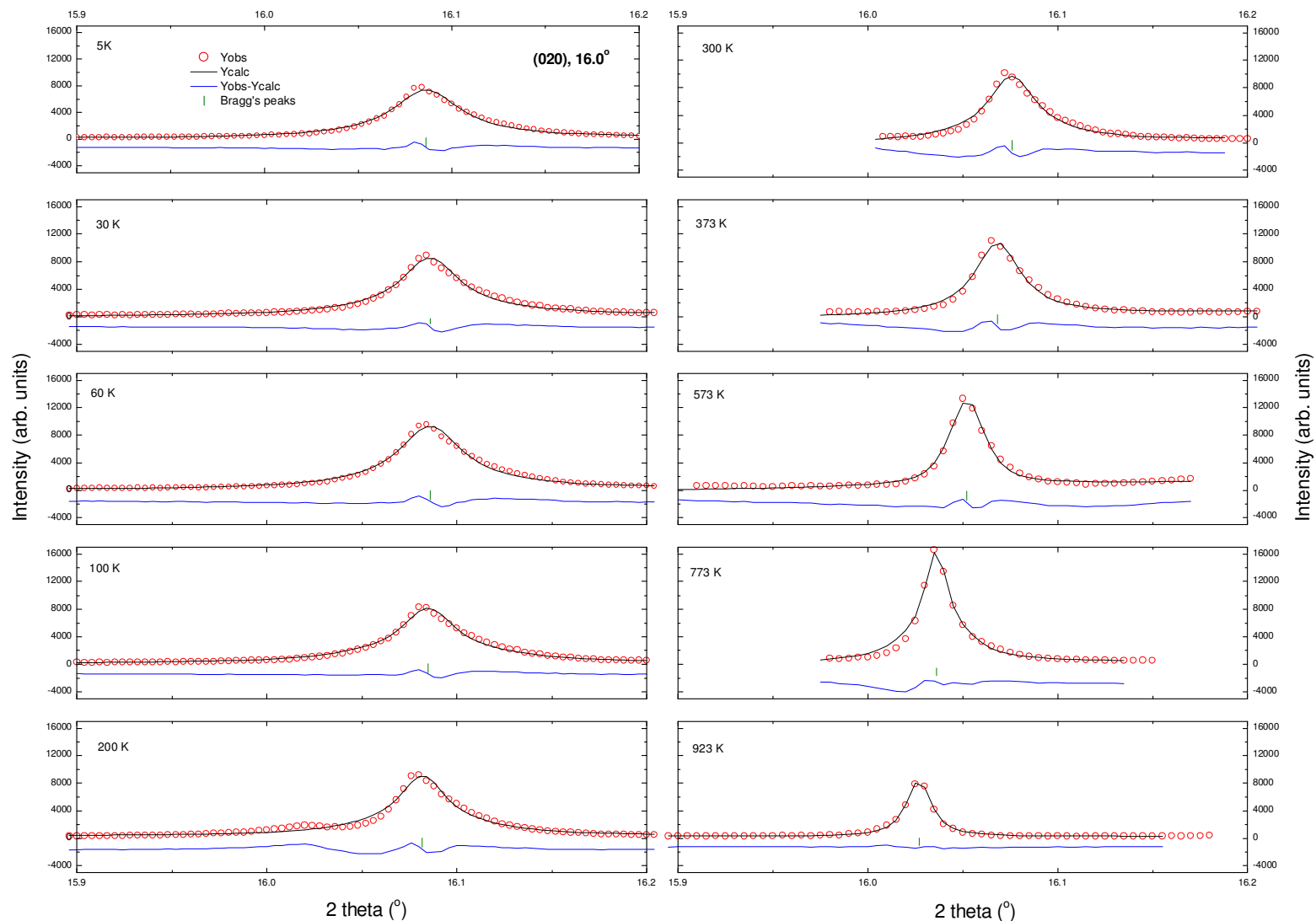


Σχήμα Π.Β.17. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (110) σε γωνία $2\theta=9.16^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5\text{K} \leq T \leq 923\text{K}$.

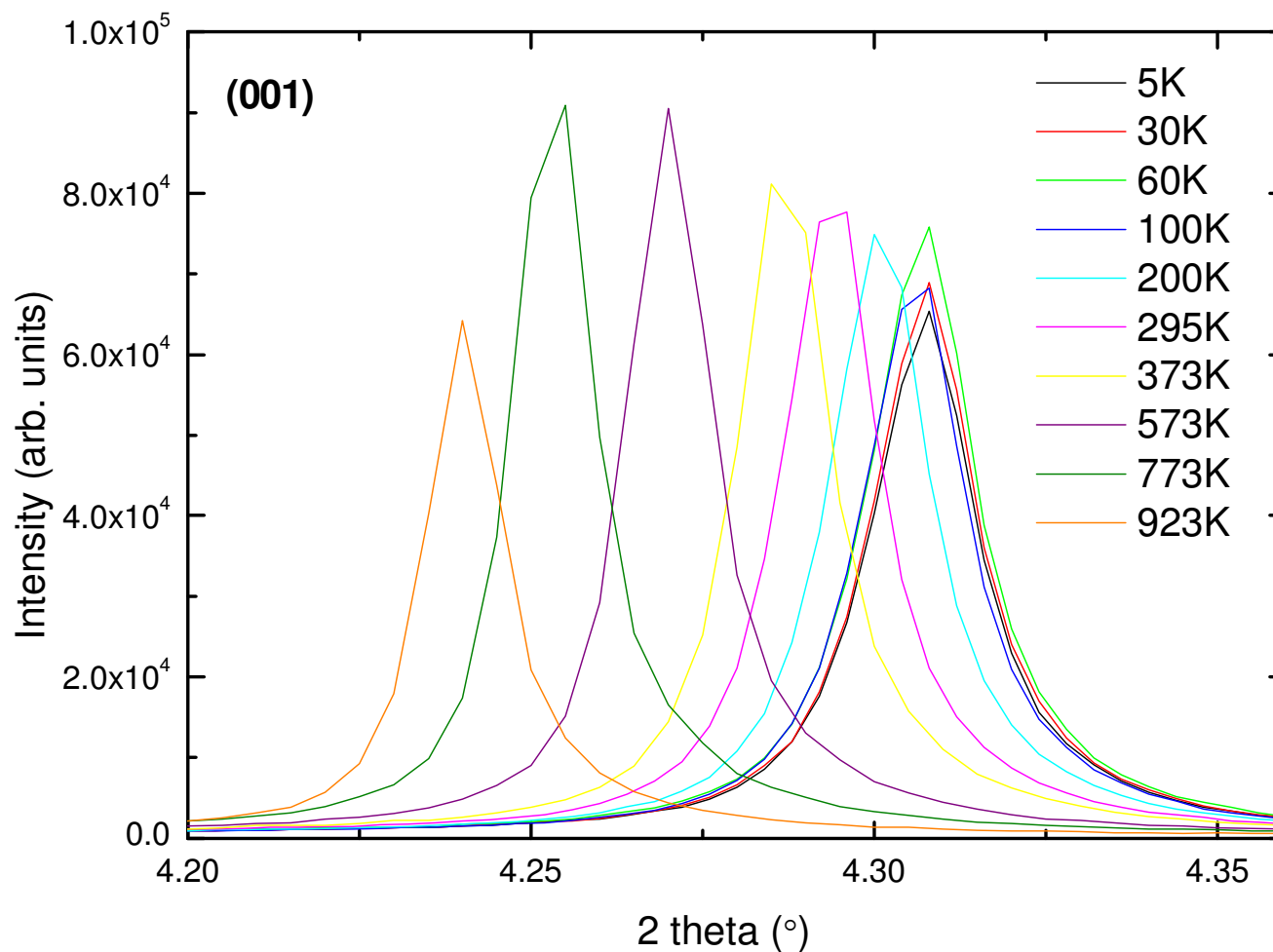
‘Παράρτημα Β’



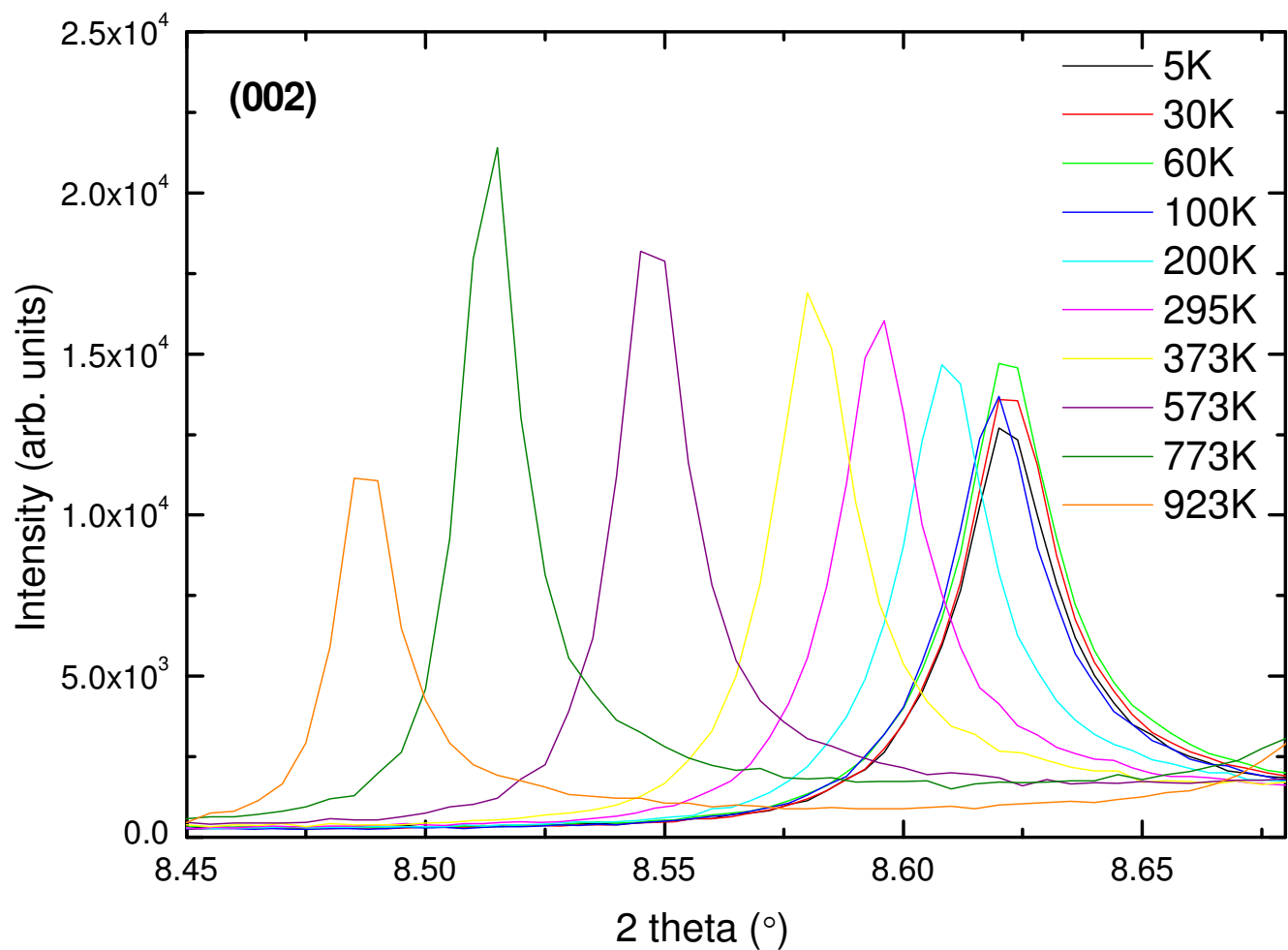
Σχήμα Π.Β.18. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (111) σε γωνία $2\theta=10.8^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 923$ K.



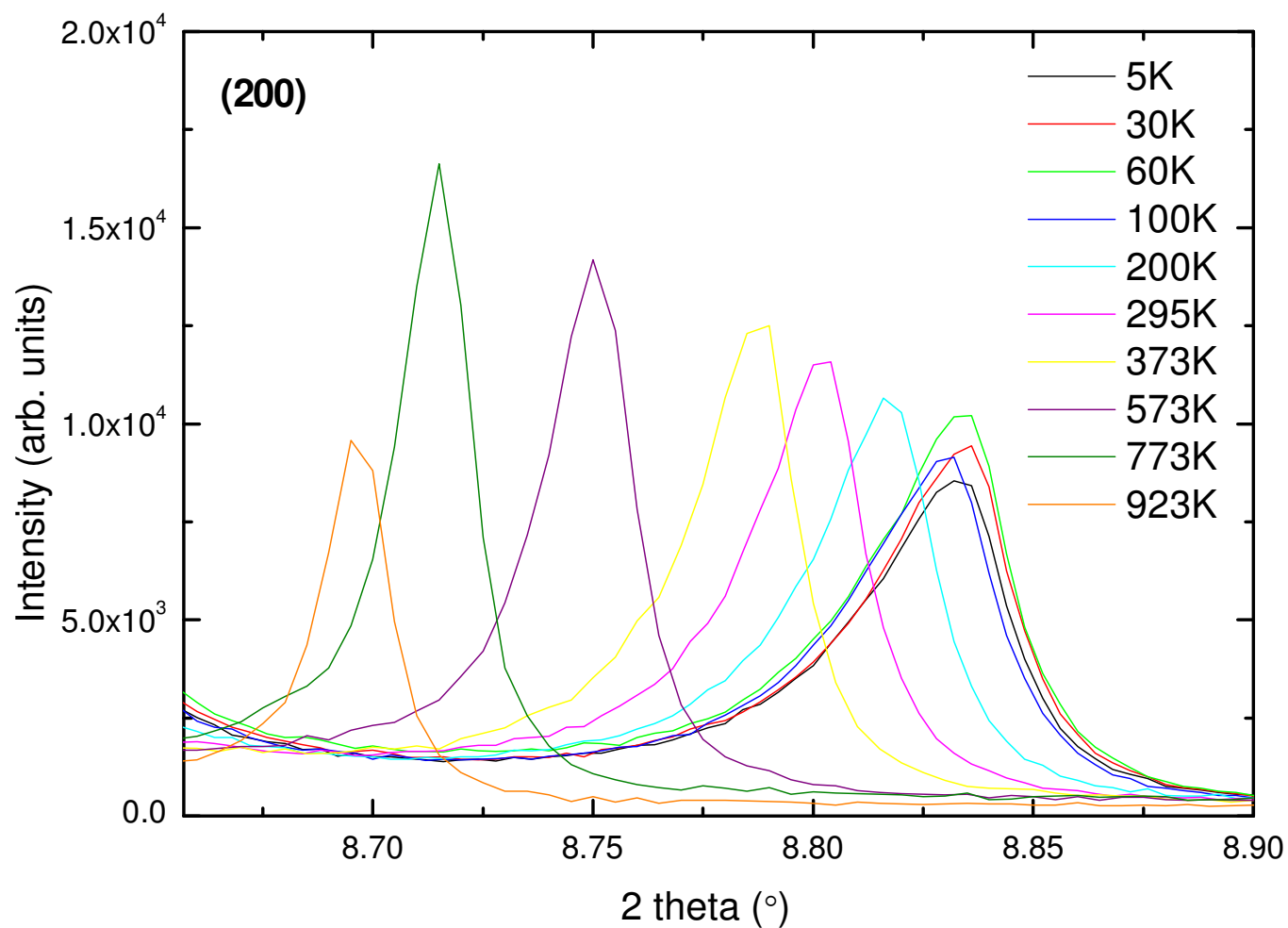
Σχήμα Π.Β.19. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (020) σε γωνία $2\theta=16.10^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5\leq T\leq 923$ K.



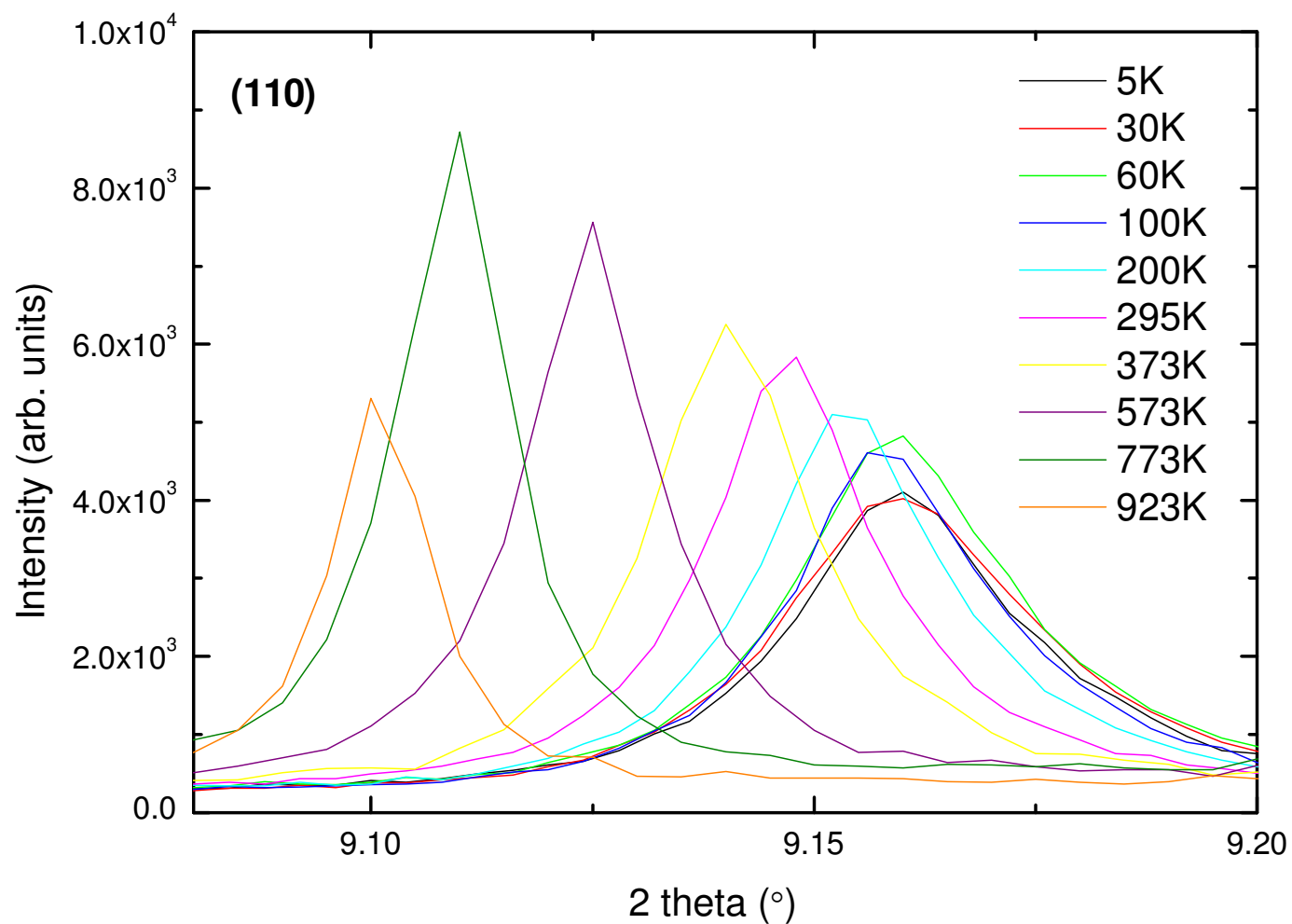
Σχήμα Π.Β.20. Παρουσιάζεται σε ένα διάγραμμα η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (001) του ντελαφοσίτη $\alpha\text{-NaMnO}_2$, από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 923$ K.



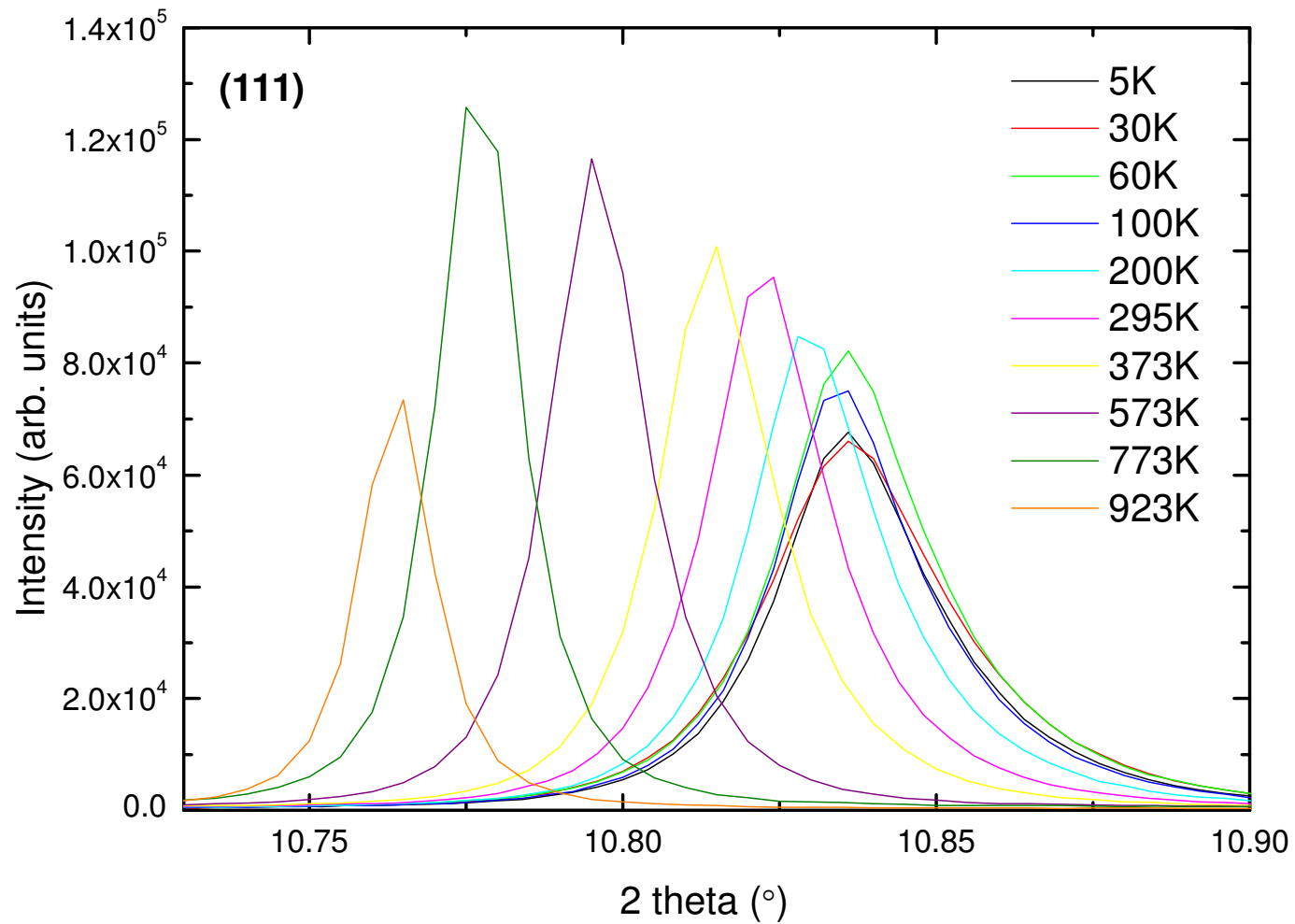
Σχήμα Π.Β.21. Παρουσιάζεται σε ένα διάγραμμα η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (002) σε γωνία $2\theta \approx 8.5^\circ$ του ντελαφοσίτη α - NaMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 923 \text{ K}$.



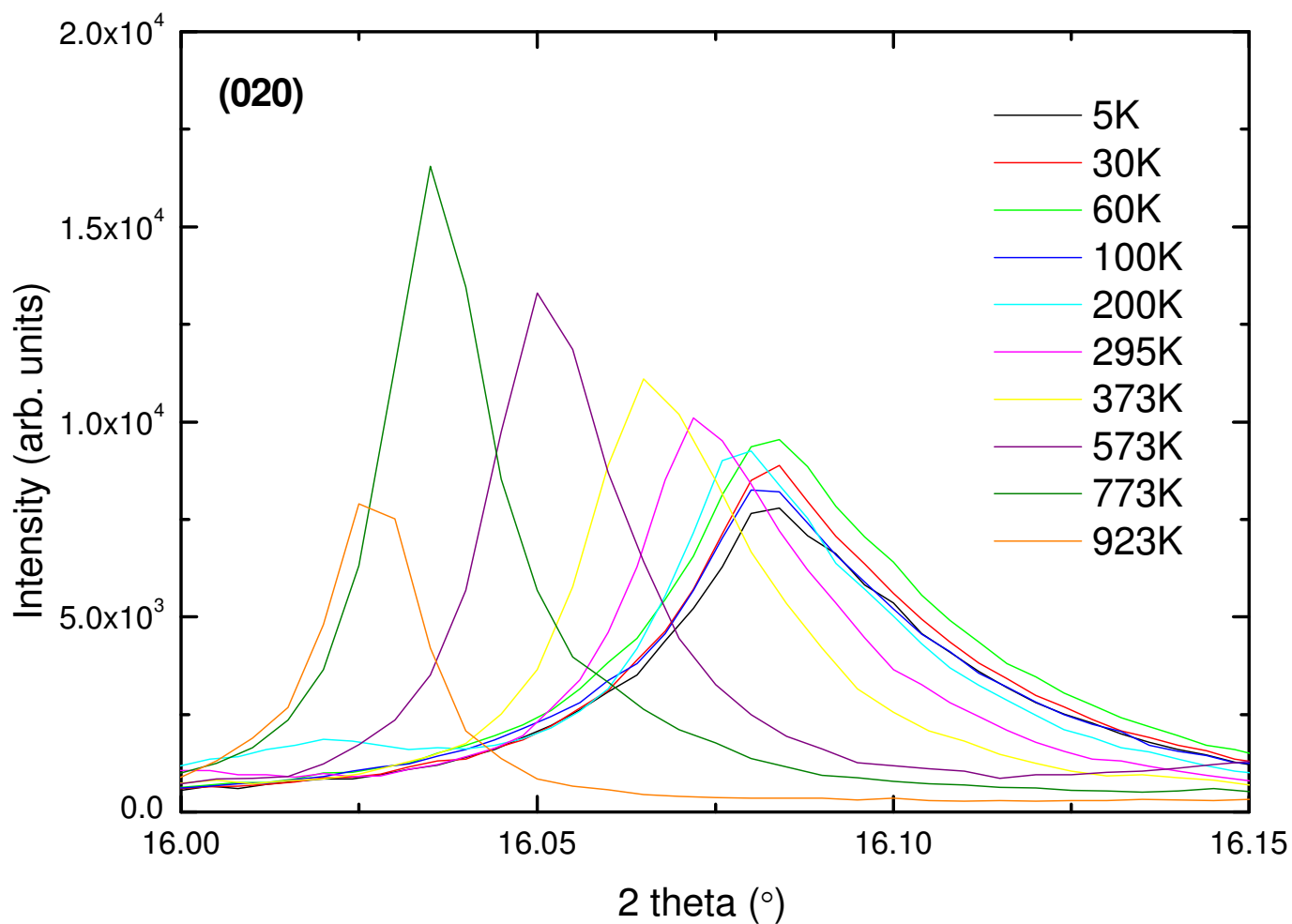
Σχήμα Π.Β.22. Παρουσιάζεται σε ένα διάγραμμα η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (200) του ντελαφοσίτη α - NaMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 923$ K.



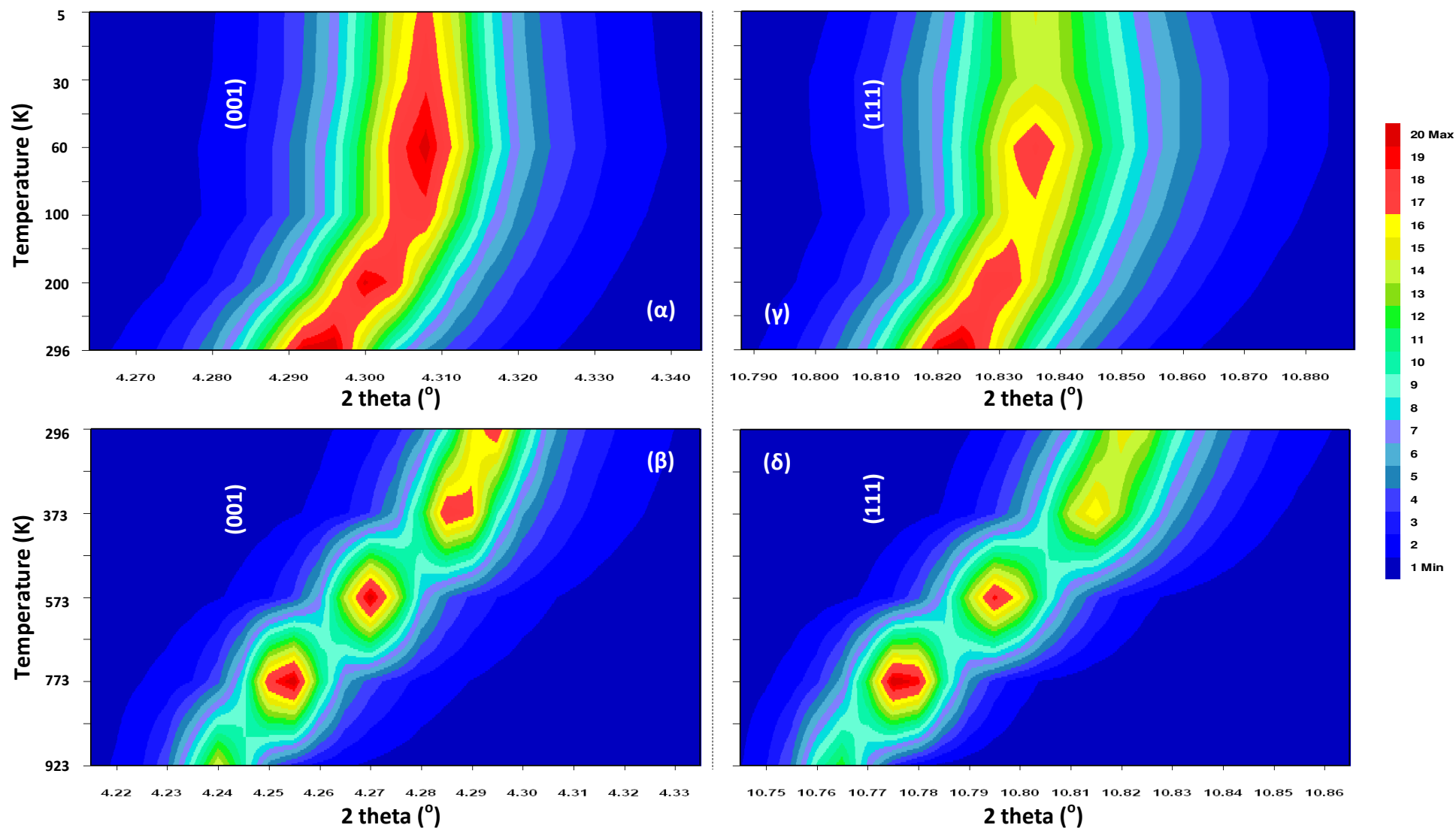
Σχήμα Π.Β.23. Παρουσιάζεται σε ένα μόνο διάγραμμα η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (110) σε γωνία $2\theta \approx 9.15^\circ$ του ντελαφοσίτη α - NaMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 923$ K.



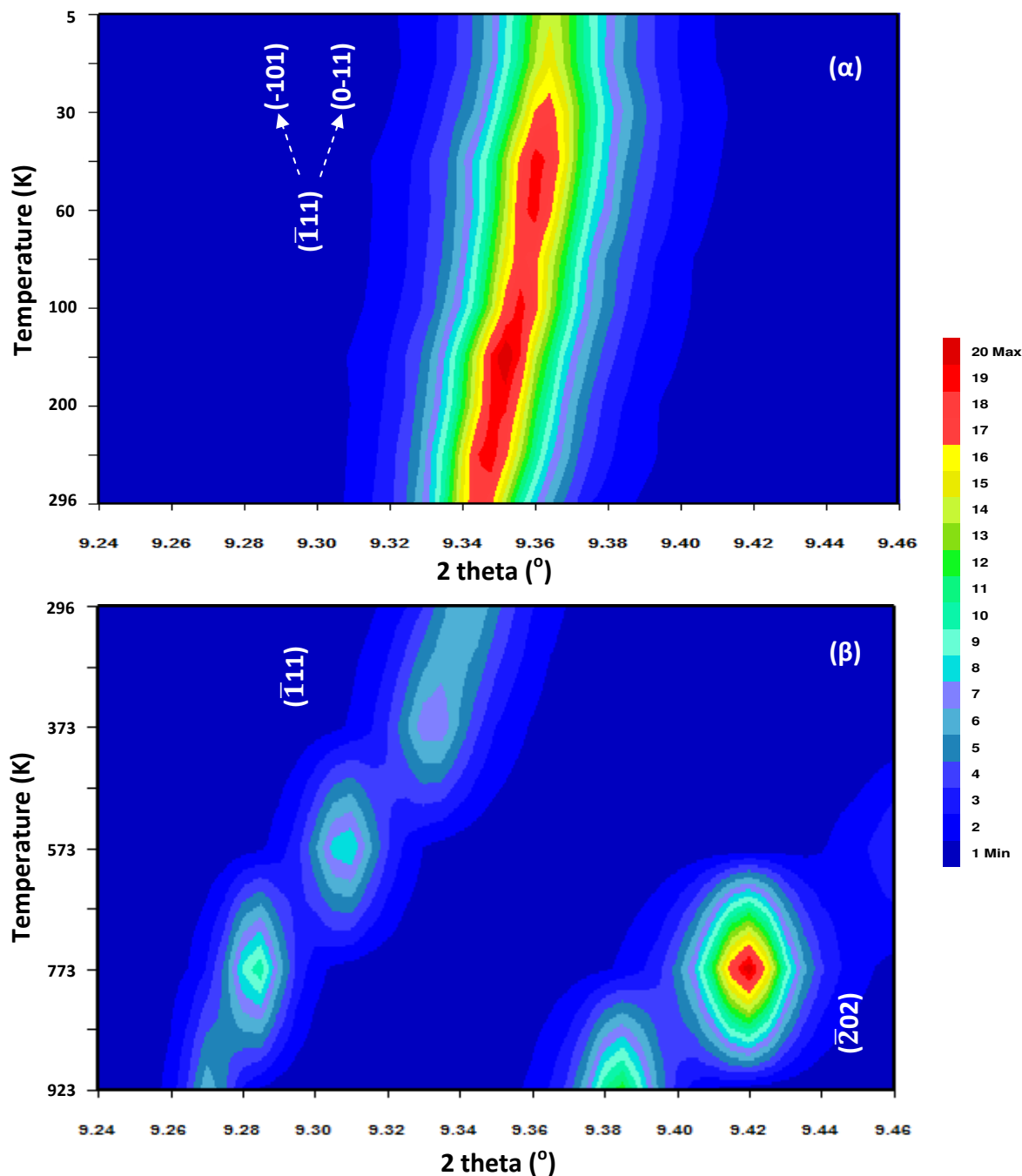
Σχήμα Π.Β.24. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (111) σε γωνία $2\theta \approx 10.80^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου α - NaMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 923$ K.



Σχήμα Π.Β.25. Παρουσιάζεται σε ένα διάγραμμα η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (020) σε γωνία $2\theta=16.10^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5\leq T\leq 923\text{ K}$.



Σχήμα Π.Β.26. Τα διδιάστατα διαγράμματα των κορυφών (001) και (111) του φυλλόμορφου α - NaMnO_2 , οι οποίες εμφανίζονται στις γωνίες $2\theta=4.29^\circ$ και 10.82° (για θερμοκρασία $T=296\text{ K}$), αντίστοιχα. Παρουσιάζεται η εξέλιξη αυτών στις θερμοκρασιακές περιοχές $5\leq T\leq 296\text{ K}$ και $296\leq T\leq 923\text{ K}$, **(α)-(β)** για την κορυφή (001) και **(γ)-(δ)** για την (111), αντιστοίχως.



Σχήμα Π.Β.27. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg $(\bar{1}11)$ από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου συναρτήσει της θερμοκρασίας, **(α)** στην περιοχή $5 \leq T \leq 296$ K και **(β)** $296 \leq T \leq 923$ K – αντιστοίχως. Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας T συνεπάγεται τη διαστολή του κρυστάλλου του α - NaMnO_2 , με συνακόλουθη αύξηση της διαπλεγματικής απόστασής του d και μείωση της αντίστοιχης γωνίας 2θ της κορυφής ανάκλασης.

Πίνακας Π.Β.6. Οι αντιστοιχίες των δεικτών Miller (hkl) κορυφών του α - NaMnO_2 όταν κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές $C2/m$ και τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα, για $\lambda=0.399861 \text{ \AA}$ –δηλαδή ίδιο με το πείραμα που πραγματοποιήθηκε στο περιθλασίμετρο ID31 του συγχρότρου.

#	2 θ ($^\circ$)	Κρυσταλλογραφικό σύστημα	
		$P\bar{1}$	$C2/m$
1.	4.30	(001)	(001)
2.	8.17	(-1-11)	(-201)
3.	8.62	(002)	(002)
4.	8.82	(110)	(200)
5.	9.16	(100)/(010)	(110)
6.	9.36	(-101)/(0-11)	(-111)
7.	9.64	(-1-12)	(-202)
8.	10.84	(101)/(011)	(111)
9.	11.24	(111)	(201)
10.	11.35	(-102)/(0-12)	(-112)
11.	12.51	(-1-13)	(-203)
12.	13.73	(012)/(102)	(112)
13.	14.40	(-103)/(0-13)	(-113)
14.	14.57	(112)	(202)
15.	14.65	(-2-11)/(-1-21)	(-311)
16.	15.51	(210)/(120)	(310)
17.	16.06	(-1-14)	(-204)
18.	16.09	(1-10)	(020)
19.	18.74	(-202)/(0-22)	(-222)

Π.Β.3.4 Πείραμα κυκλικής ‘Θέρμανσης – Ψύξης’

Π.Β.3.4.1 Ποιοτική ανάλυση από περιθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου

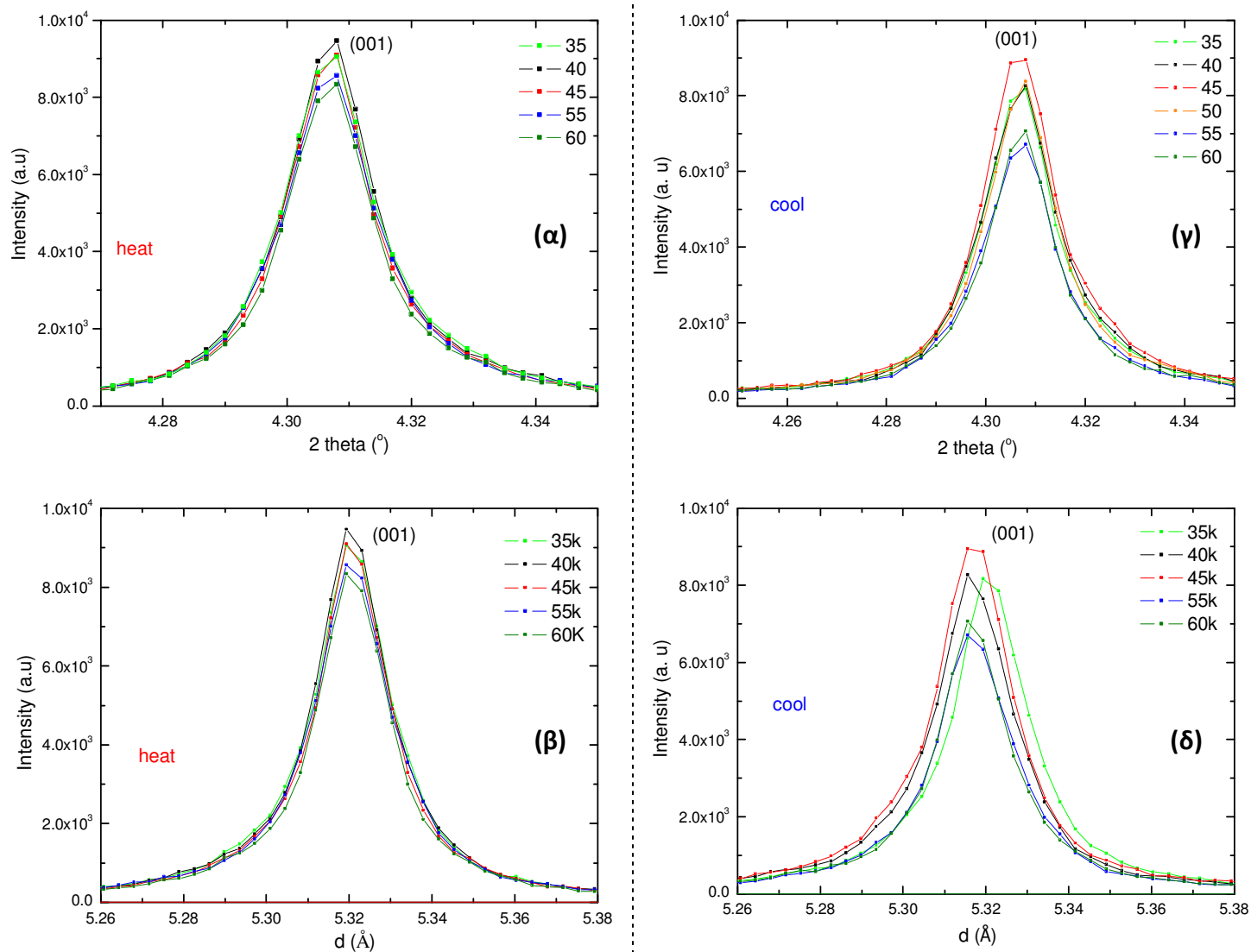
Στην παρούσα παράγραφο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της κυκλικής ‘Θέρμανσης – Ψύξης’* από το σύγχροτρο του ντελαφοσίτη α - NaMnO_2 . Οι μετρήσεις θέρμανσης πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή $10 \leq T \leq 125$ K με βήμα 5K και ακολούθως ψύξης από $125 \geq T \geq 10$ K με το ίδιο βήμα, δηλαδή εστιάζοντας γύρω από τη θερμοκρασία μετάβασης, T_N . Το σκεπτικό είναι να καταγράψουν πιο προσεκτικά τα περιθλασιγράμματα, προκειμένου να μελετηθεί περαιτέρω ο μετασχηματισμός φάσης του α - NaMnO_2 , από το μονοκλινές C2/m στο τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται τα διδιάστατα διαγράμματα των ανακλάσεων Bragg:

- (001) στο μονοκλινές σύστημα C2/m σε $2\theta=4.31^\circ$ και $d=5.317$ Å. Στο Σχήμα Π.Β.28(α) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης αυτής στη θερμοκρασιακή περιοχή $35 \leq T \leq 60$ K κατά το στάδιο θέρμανσης. Στο Σχήμα Π.Β.28(β) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ίδιας ανάκλασης συναρτήσει της διαπλεγματικής απόστασής της. Κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα Π.Β.28(γ) και το Σχήμα Π.Β.28(δ) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ίδιας ανάκλασης κατά το στάδιο ψύξης, αντιστοίχως.
- ($\bar{2}02$) στο μονοκλινές σύστημα C2/m σε $2\theta=9.65^\circ$ και $d=2.377$ Å. Στο Σχήμα Π.Β.29(α) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης αυτής στη θερμοκρασιακή περιοχή $35 \leq T \leq 60$ K κατά το στάδιο θέρμανσης, ενώ στο Σχήμα Π.Β.29 (β) συναρτήσει της διαπλεγματικής απόστασής της. Κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα Π.Β.29(γ) και το Σχήμα Π.Β.29(δ) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ίδιας ανάκλασης κατά το στάδιο ψύξης, αντιστοίχως.
- (111) στο μονοκλινές σύστημα C2/m σε γωνιά $2\theta=10.84^\circ$ και αντίστοιχη ενδοπλεγματική απόσταση $d=2.117$ Å. Στο Σχήμα Π.Β.30(α) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης αυτής συναρτήσει της γωνίας της 2θ , εστιάζοντας περαιτέρω στη θερμοκρασιακή περιοχή $35 \leq T \leq 60$ K κατά το στάδιο θέρμανσης. Στο δε Σχήμα Π.Β.30(β) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης αυτής συναρτήσει της διαπλεγματικής απόστασής της. Κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα Π.Β.30(γ) και το Σχήμα Π.Β.30(δ) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ίδιας ανάκλασης κατά το στάδιο ψύξης στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή, αντιστοίχως.
- ($\bar{2}22$) στο μονοκλινές σύστημα C2/m σε $2\theta=18.80^\circ$ και $d=1.224$ Å. Στο Σχήμα Π.Β.31(α) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης αυτής στη θερμοκρασιακή περιοχή $35 \leq T \leq 60$ K κατά το στάδιο θέρμανσης, ενώ στο Σχήμα Π.Β.31(β) συναρτήσει της διαπλεγματικής απόστασής της. Κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα Π.Β.31(γ) και το Σχήμα Π.Β.31(δ) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ίδιας ανάκλασης κατά το στάδιο ψύξης, αντιστοίχως.

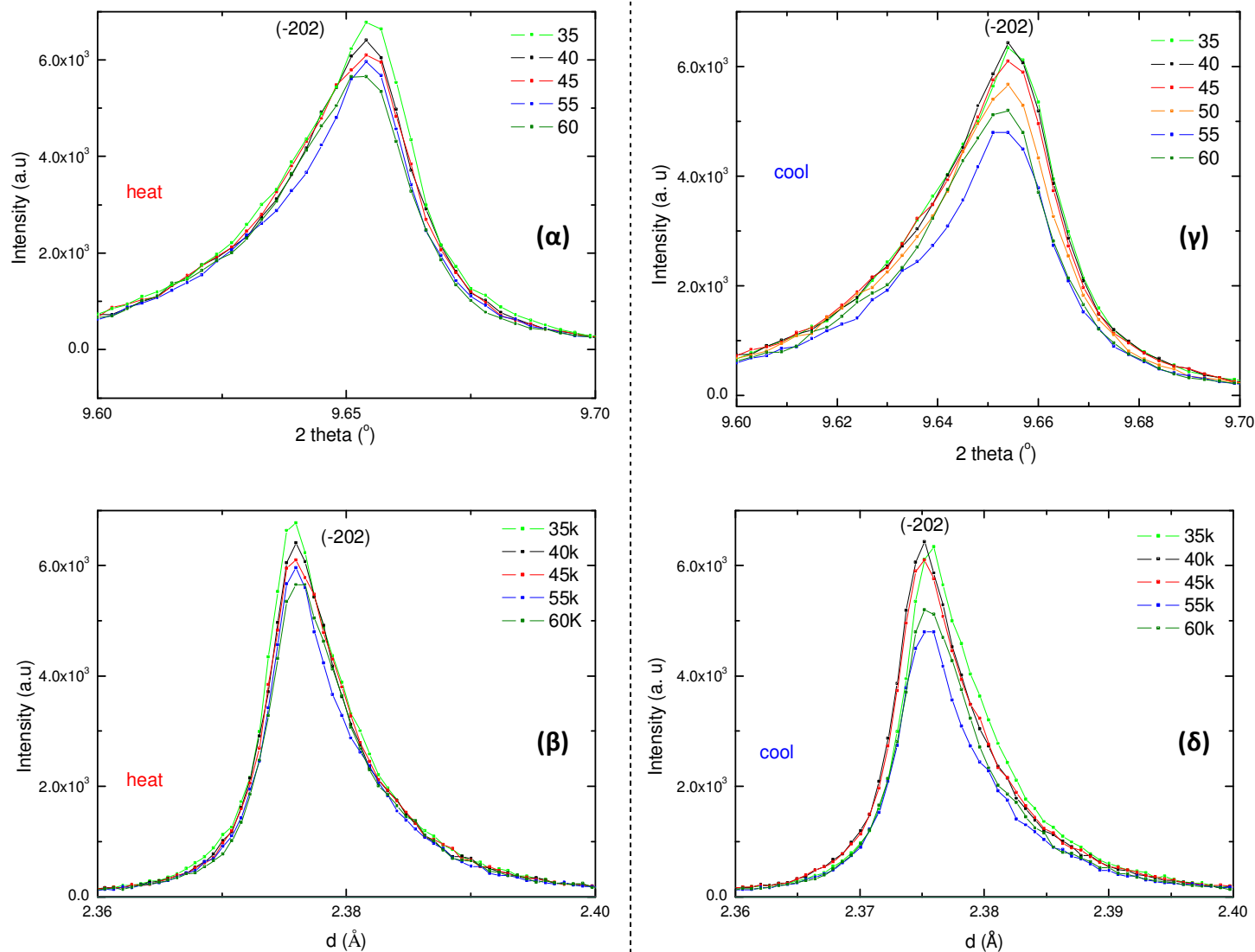
Ούτε από τις λεπτομερείς τούτες μετρήσεις δεν παρατηρείται κάποιος ευκρινής διαχωρισμός των ανακλάσεων Bragg, που θα πιστοποιούσε τον υφιστάμενο μετασχηματισμό φάσης του φυλλόμορφου οξειδίου α - NaMnO_2 . Οι ανακλάσεις Bragg δεν αλλάζουν κατά το πείραμα της κυκλικής θέρμανσης ή ψύξης, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως, ενδεχομένως, εν λόγω μετασχηματισμός φάσης να είναι ένα αναστρέψιμο φαινόμενο.

* ‘Heating – Cooling’

‘Παράρτημα Β’

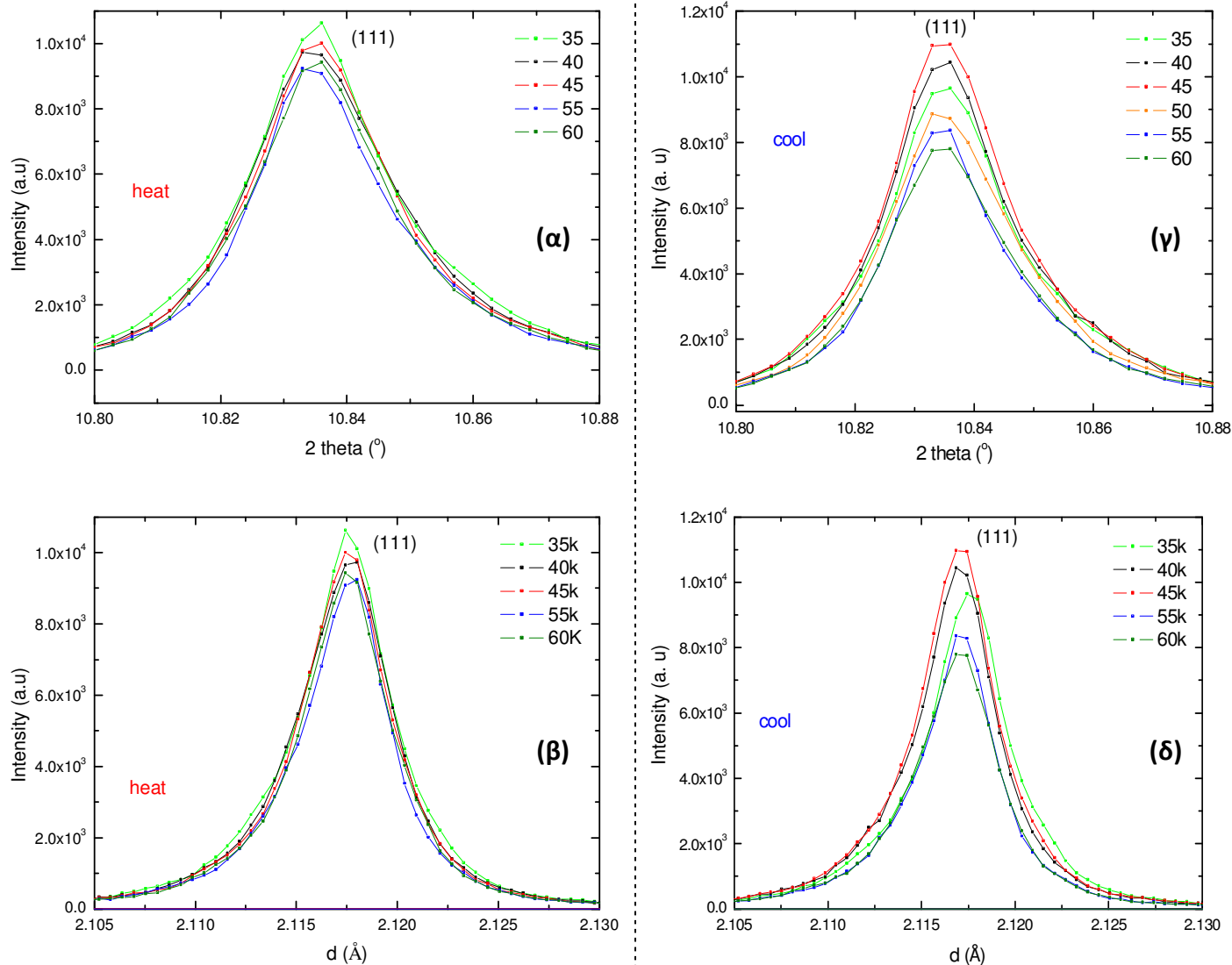


Σχήμα Π.Β.28. Στο (α) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης (111) στη θερμοκρασιακή περιοχή $35 \leq T \leq 60$ K κατά το στάδιο θέρμανσης. Στο (β) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ίδιας ανάκλασης συναρτήσει της διαπλεγματικής απόστασής της. Στο (γ) και το (δ) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ίδιας ανάκλασης κατά το στάδιο ψύξης, αντιστοίχως.

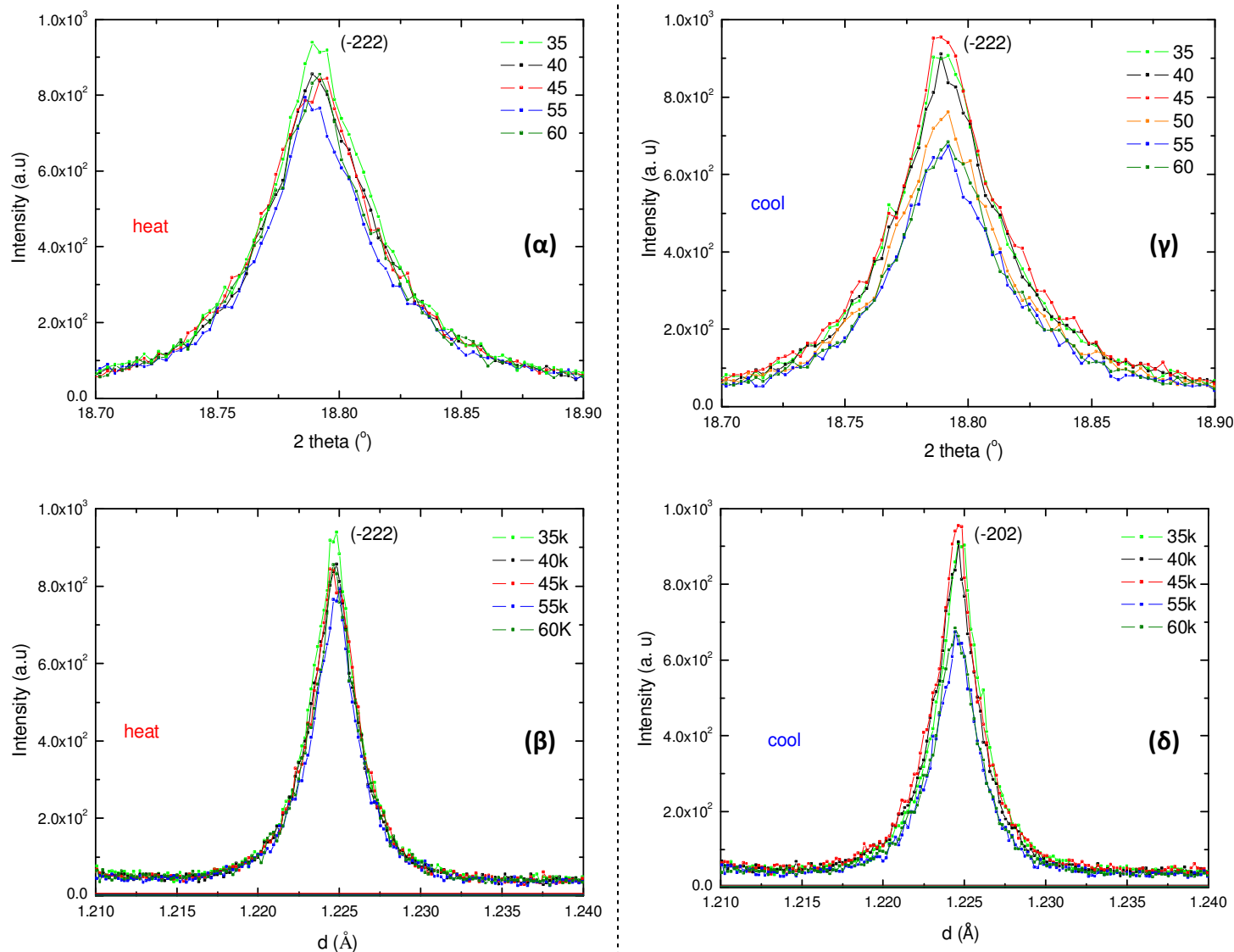


Σχήμα Π.Β.29. Παρουσιάζεται (α) η εξέλιξη της ανάκλασης ($\bar{2}02$) στη θερμοκρασιακή περιοχή $35 \leq T \leq 60$ K κατά το στάδιο θέρμανσης, ενώ στο (β) συναρτήσε της διαπλεγματικής απόστασής της. Κατά ανάλογο τρόπο, στο (γ) και το (δ) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ίδιας ανάκλασης κατά το στάδιο ψύξης, αντιστοίχως.

‘Παράρτημα Β’



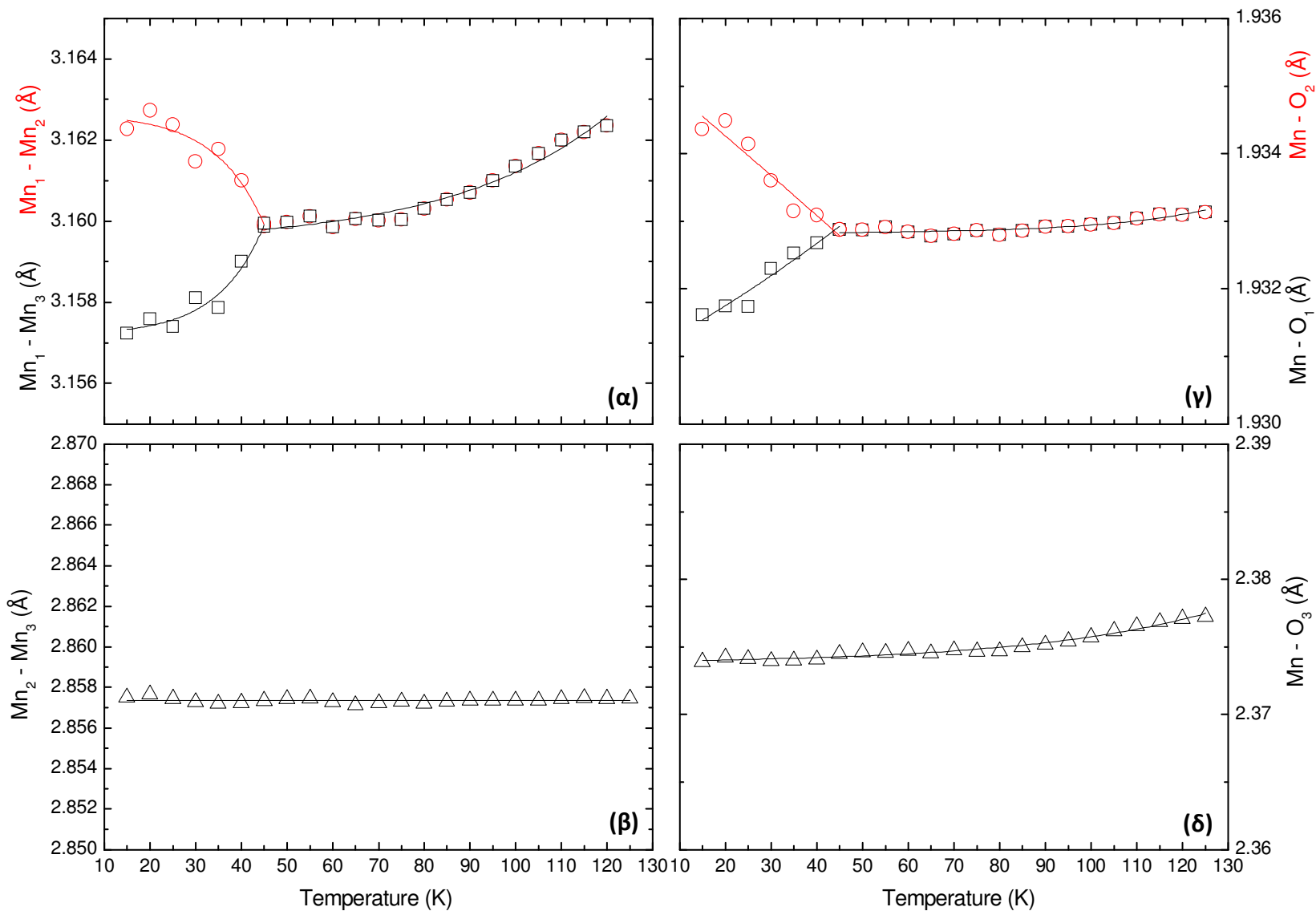
Σχήμα Π.Β.30. Παρουσιάζεται (α) η εξέλιξη της ανάκλασης (111) συναρτήσει της γωνίας της, 2θ , στη θερμοκρασιακή περιοχή $35 \leq T \leq 60$ K, κατά το στάδιο θέρμανσης. Στο (β) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης αυτής συναρτήσει της διαπλεγματικής απόστασής της. Κατά ανάλογο τρόπο, στο (γ) και το (δ) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ίδιας ανάκλασης κατά το στάδιο ψύξης στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή, αντιστοίχως.



Σχήμα Π.Β.31. Παρουσιάζεται (α) η εξέλιξη της ανάκλασης $(\bar{2}22)$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $35 \leq T \leq 60$ K κατά το στάδιο θέρμανσης, ενώ στο (β) συναρτήσε της διαπλεγματικής απόστασής της. Κατά ανάλογο τρόπο, στο (γ) και το (δ) παρουσιάζεται η εξέλιξη της ίδιας ανάκλασης κατά το στάδιο ψύξης του α -NaMnO₂, αντιστοίχως.

Π.Β.3.4.2 Ποσοτική ανάλυση από περίθλαση ακτίνων-Χ συγχρότρου

Η εξέλιξη των παραμέτρων πλέγματος του κρυστάλλου του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Β.32. Συγκεκριμένα, η εξέλιξη της απόστασης των δεσμών (α) $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ και $\text{Mn}_1\text{-Mn}_3$, (β) $\text{Mn}_2\text{-Mn}_3$, όπως και των δεσμών (γ) Mn-O_1 και Mn-O_2 , (δ) Mn-O_3 παρουσιάζονται στη θερμοκρασιακή περιοχή $10 \leq T \leq 125$ K με βήμα 5K στο Σχήμα Π.Β.32(α), το Σχήμα Π.Β.32(β), το Σχήμα Π.Β.32(γ) και το Σχήμα Π.Β.32(δ) –αντιστοίχως. Μάλιστα, στο Σχήμα Π.Β.32(α) είναι εμφανής η μείωση της συμμετρίας του $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2\text{-Mn}_3$ τρίγωνου, που μετατρέπεται από ισοσκελές σε σκαληνό για $T \leq T_N$, επιβεβαιώνοντας και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την ελαστική σκέδαση νετρονίων –Σχήμα Π.Β.6 και Σχήμα Π.Β.7. Οι τιμές των παραμέτρων πλέγματος και των αποστάσεων των δεσμών, Mn-Mn και Mn-O , παραμένουν ίδιες για την ίδια θερμοκρασία T , κατά τον πλήρη κύκλο ‘θέρμανσης – ψύξης’, που σημαίνει πως οι αλλαγές αυτές ‘διαστολής – συστολής’ και του μετασχηματισμού φάσης του κρυστάλλου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ είναι αναστρέψιμες.



Σχήμα Π.Β.32. Η εξέλιξη της απόστασης των δεσμών $Mn_1 - Mn_2$ (με κόκκινο χρώμα), $Mn_1 - Mn_3$ και $Mn_2 - Mn_3$, όπως και των δεσμών $Mn - O_1$, $Mn - O_2$ (με κόκκινο χρώμα) και $Mn - O_3$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $10 \leq T \leq 125$ K με βήμα 5K. Στα σημεία των μετρήσεων έχει γίνει προσαρμογή, δείχνοντας παραστατικά την τάση εξέλιξης των αντίστοιχων μεγεθών.

Π.Β.3.5 Ανάλυση Rietveld

Στο Σχήμα Π.Β.33 (α) και το Σχήμα Π.Β.33(β) παρουσιάζονται τα περιθλασιγράμματα από ακτινοβολία συγχρότρου του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ σε θερμοκρασίες $T=5$ και 300 K, αντιστοίχως. Στις κορυφές αυτών αναγράφονται οι δεικτοδοτήσεις Miller (hkl) –τις οποίες συνοψίζει και ο Πίνακας Π.Β.6–, όταν το φυλλόμορφο $\alpha\text{-NaMnO}_2$ κρυσταλλώνεται στο τρικλινές $P\bar{1}$ και το μονοκλινές $C2/m$ σύστημα, αντιστοίχως. Η σειρά των κάθετων πράσινων γραμμών παριστάνει τις κορυφές Bragg του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ στα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά συστήματα. Τα ένθετα διαγράμματα είναι η μεγέθυνση $10\times$ των περιθλασιγραμμάτων αυτών, στην περιοχή $2\theta=20\text{-}35^\circ$ για λόγους ευκρίνειας. Στο Σχήμα Π.Β.34 παρουσιάζεται η ανάλυση Rietveld της κρυσταλλικής δομής του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ σε θερμοκρασία $T=773$ K, όπου οι κάθετες πράσινες γραμμές παριστάνουν τις αντίστοιχες ανακλάσεις Bragg. Ο δε Πίνακας Π.Β.7 συνοψίζει τις κρυσταλλογραφικές παραμέτρους από την ανάλυση αυτή.

Π.Β.3.5.1 Μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’

Μέσω της ανάλυσης Rietveld –όπως είχε αναφερθεί και στην Παράγραφο 2.3.4– και θέτοντας τις κατάλληλες παραμέτρους εκλέπτυνσης, παρέχεται η δυνατότητα υπολογισμού των συντελεστών μικροτάσεων βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’, S_{HKL} . Τούτες αναπτύσσονται στο εσωτερικό του κρυστάλλου κατά μήκος συγκεκριμένων διευθύνσεων hkl . Στο Σχήμα Π.Β.35 παρουσιάζεται η εξέλιξη των μικροτάσεων αυτών στο πλέγμα του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή $5\leq T\leq 300$ K. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στη θερμοκρασία μετάβασης $T_N=45$ K. Οι συντελεστές των μικροτάσεων αυτών παρουσιάζονται ομαδοποιημένοι:

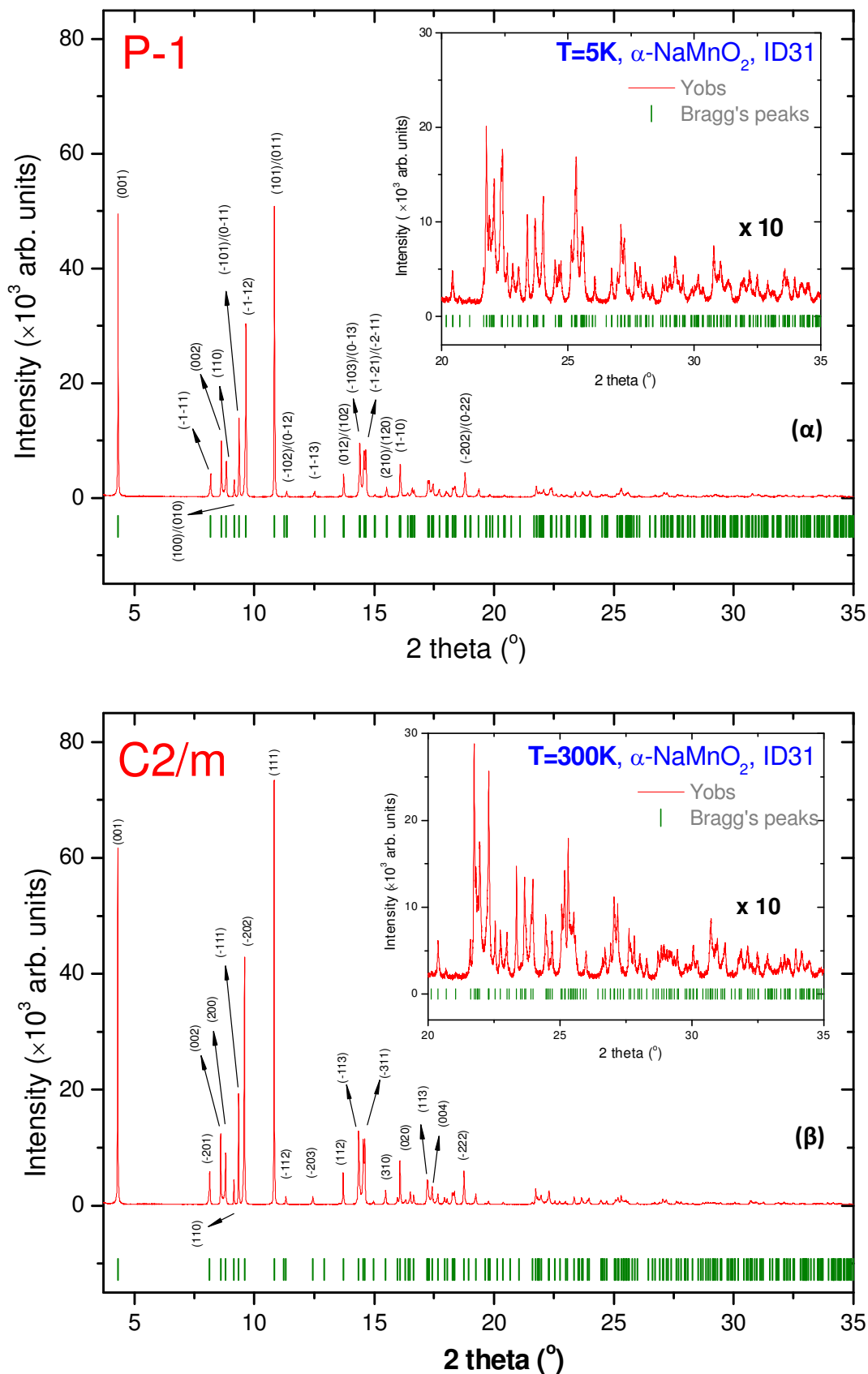
(α) S_{220} , S_{202} και S_{022}

(β) S_{400} , S_{040} και S_{004}

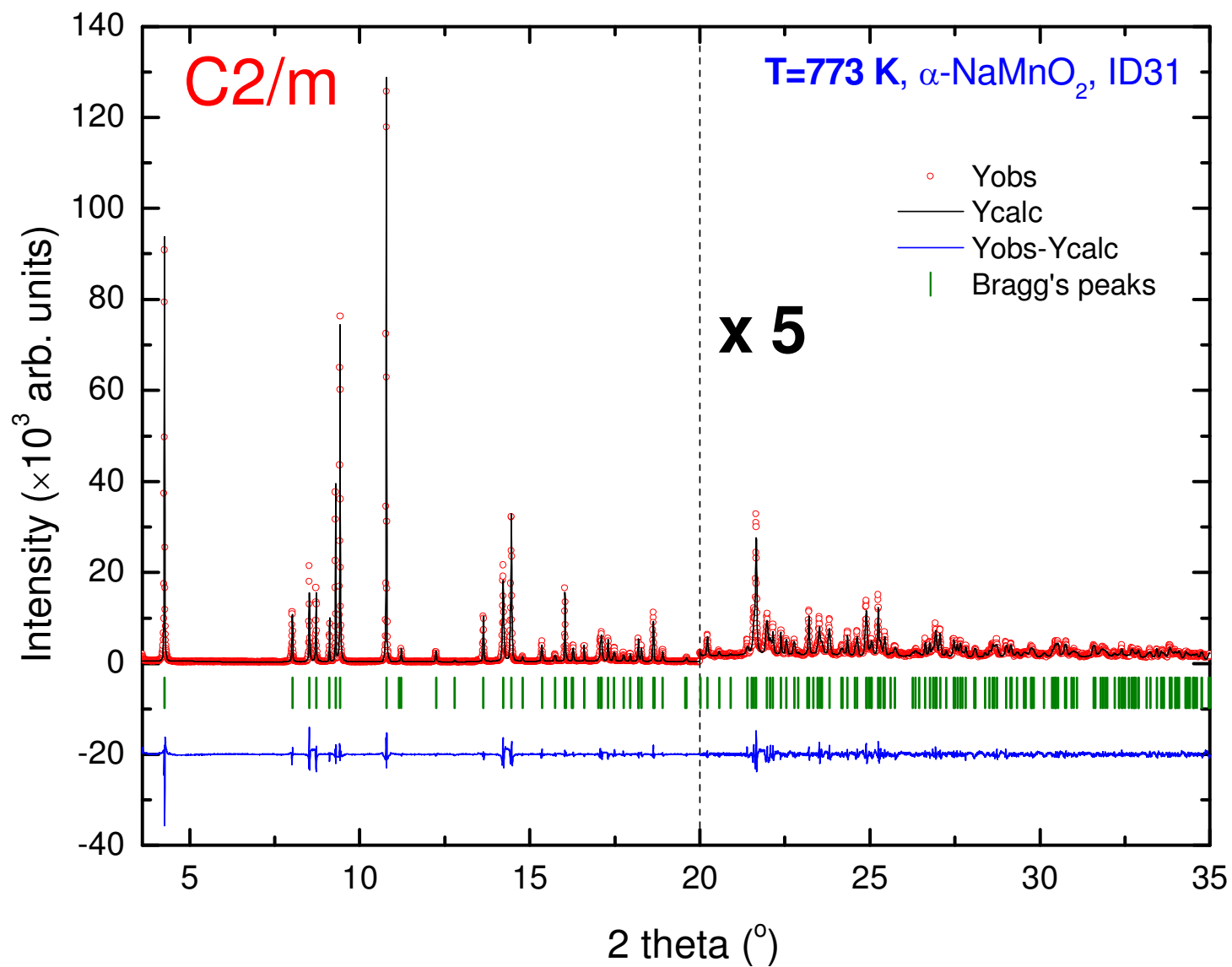
(γ) S_{301} , S_{103} και S_{121}

(δ) S_{210} , S_{130} , S_{031} , S_{013} , S_{211} και S_{112} ,

οι οποίοι υφίστανται μόνο για $T < T_N$, στο τρικλινές σύστημα –Πίνακας 2.2.



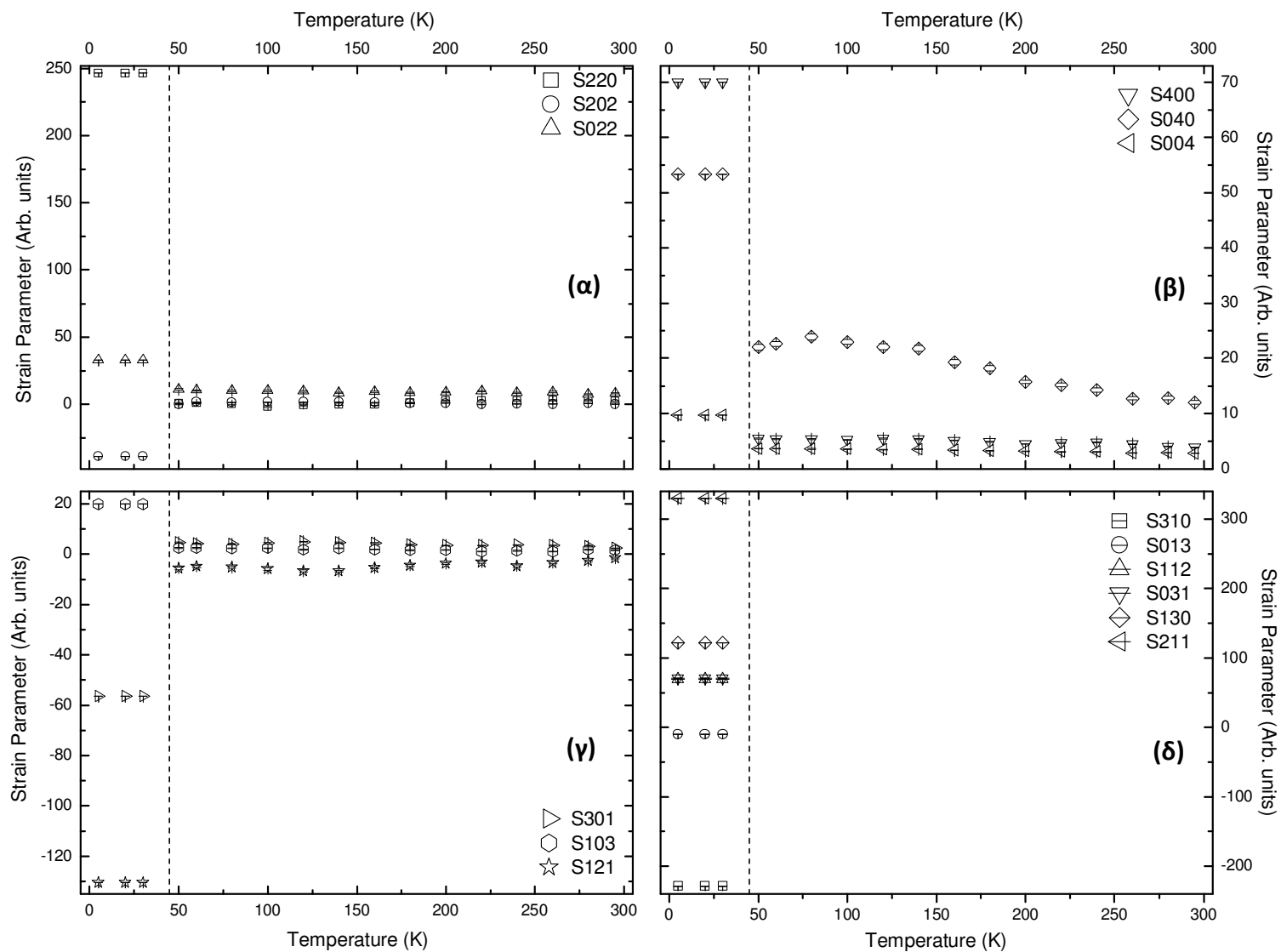
Σχήμα Π.Β.33. Τα περιθλασιγράμματα από ακτινοβολία συγχρότρου του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ σε θερμοκρασίες **(α)** $T=5\text{ K}$ και **(β)** $T=300\text{ K}$, αντιστοίχως. Φαίνονται οι δεικτοδοτήσεις (hkl) όταν το $\alpha\text{-NaMnO}_2$ κρυσταλλώνεται στο τρικλινές $P\bar{1}$ και μονοκλινές $C2/m$ σύστημα.



Σχήμα Π.Β.34. Η ανάλυση Rietveld για το $\alpha\text{-NaMnO}_2$ σε θερμοκρασία $T=773\text{ K}$. Οι κάθετες πράσινες γραμμές παριστάνουν τις κορυφές Bragg του $\alpha\text{-NaMnO}_2$.

Πίνακας Π.Β.7. Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι της ανάλυσης *Rietveld* για το α - NaMnO_2 σε $T=773$ K.

Space Group	C2/m
Profile function	Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt
<i>Refined cell parameters</i>	
a_m (Å)	5.7503(9)
b_m (Å)	2.8665(5)
c_m (Å)	5.8825(3)
α_m (°)	90
β_m (°)	113.7361(6)
γ_m (°)	90
V_t (Å ³)	88.7640(0)
R_{wp} (%)	24.2
R_{exp} (%)	8.35
χ^2	8.41



Σχήμα Π.Β.35. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των μικροτάσεων βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’ στο πλέγμα του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή $5 \leq T \leq 300$ K. Συγκεκριμένα, των μικροτάσεων **(α)** S_{220} , S_{202} και S_{022} , **(β)** S_{400} , S_{040} και S_{004} , **(γ)** S_{301} , S_{103} και S_{121} , **(δ)** S_{210} , S_{130} , S_{031} , S_{013} , S_{211} και S_{112} –οι τελευταίες υφίστανται μόνο για $T < T_N$, στο τρικλινές σύστημα.

Π.Β.4 - Πείραμα μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων

Π.Β.4.1 Φασματόμετρο DCS/NIST

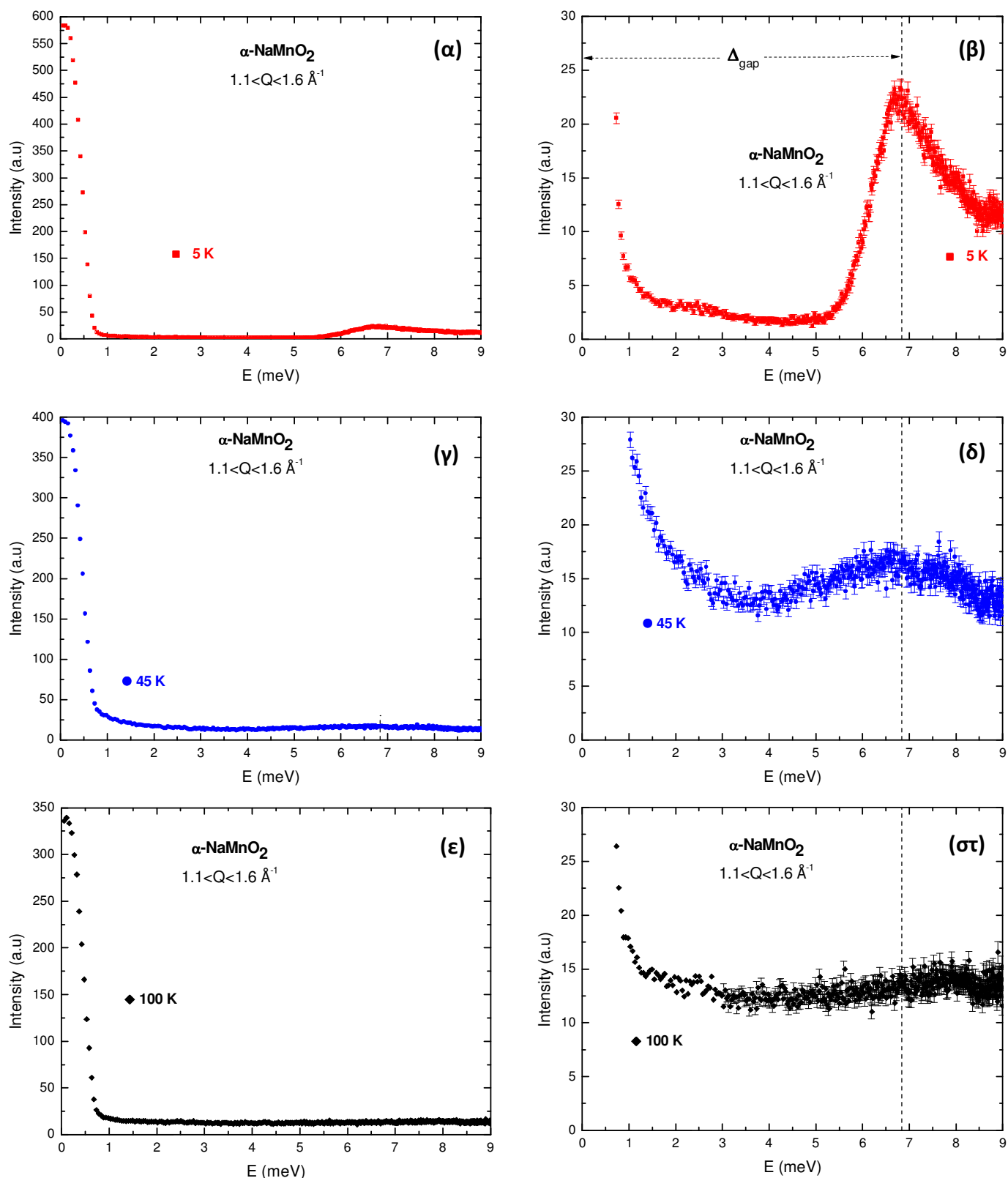
Στην παρούσα εργασία, στα πλαίσια της μελέτης του μικροπορώδους οξειδίου α - NaMnO_2 , πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο φασματόμετρο DCS για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα στη θερμοκρασιακή περιοχή $5 \leq T \leq 100$ K, όπως ο Πίνακας Π.Β.8 παρουσιάζει. Ορισμένες επαναλαμβανόμενες μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί στην ίδια θερμοκρασία, τελικά αθροίστηκαν* για να προκύψουν τα αντίστοιχα φάσματα.

Πίνακας Π.Β.8. Οι θερμοκρασίες όπου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο φασματόμετρο DCS για τη συμπληρωματική μελέτη των μαγνητικών διεγέρσεων του μικροπορώδους οξειδίου α - NaMnO_2 .

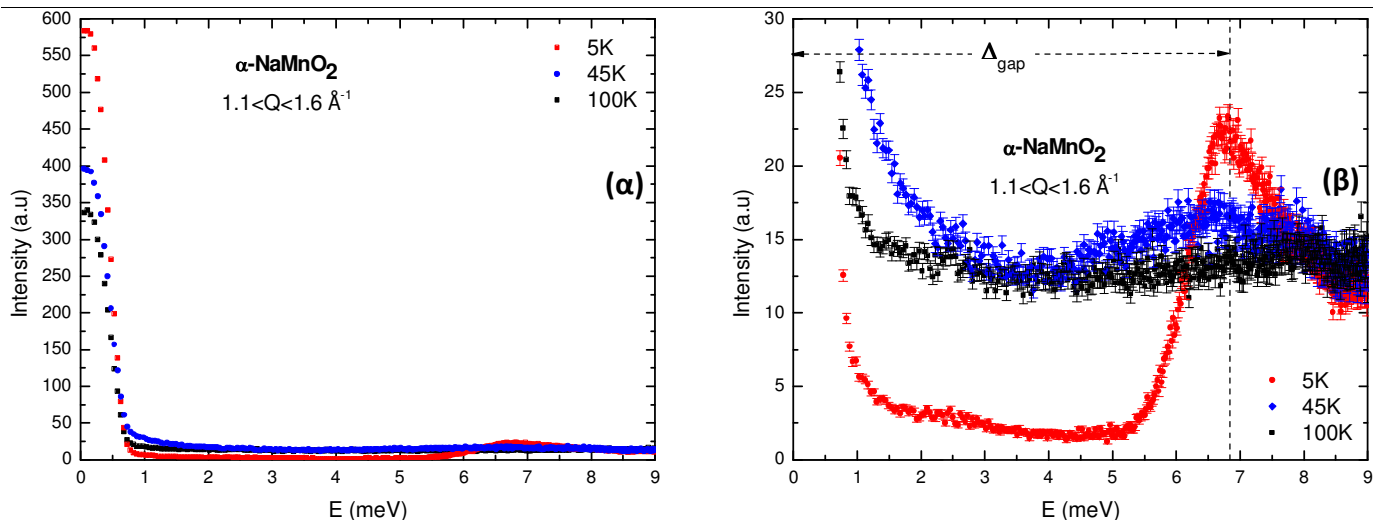
#	Αρχείο	Θερμοκρασία (K)	Χρόνος (hr)	I (a.u)
1	20061127_006	5	2.0	5.5
2	20061127_007	100	2.0	5.5
3	20061127_008	100	0.9	5.5
4	20061127_009	100	2.0	2.6
5	20061127_010	100	2.0	2.6
6	20061127_011	45	2.0	2.6
7	20061128_001	45	2.0	2.6
8	20061128_002	5	2.0	2.6
9	20061128_003	5	2.0	2.6
10	20061128_004	5	2.0	2.6
11	20061128_005	5	0.9	2.6

Στο Σχήμα Π.Β.36 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα φάσματα της μεταφερόμενης ενέργειας στο δείγμα, E , συναρτήσεως της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων, I , για θερμοκρασίες: $(\alpha\text{-}\beta)$ $T=5$ K, $(\gamma\text{-}\delta)$ $T=45$ K και $(\epsilon\text{-}\sigma\tau)$ $T=100$ K του μικροπορώδους οξειδίου α - NaMnO_2 . Οι αυξημένες τιμές έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων για ενέργεια $E < 2$ meV αποδίδονται στις μαγνητικές και τις κρυσταλλικές ανακλάσεις Bragg, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης νετρονίων. Σύμφωνα με το Σχήμα Π.Β.36(β) –το οποίο είναι μεγέθυνση της περιοχής όπου παρατηρείται το χάσμα σπιν από Σχήμα Π.Β.36(α)–, παρατηρείται πως η σκεδαζόμενη ένταση στο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων παραμένει χαμηλή και σταθερή, $I=1.7$ a.u, μέχρι $E=5.5$ meV, αμέσως μετά την οποία αυξάνεται απότομα με τη μέγιστη τιμή της, $I=23.4$ a.u, να τη λαμβάνει όταν $E=6.8$ meV. Ακολούθως, μειώνεται απότομα μέχρι την τιμή έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων $I=10.8$ a.u και $E=8.9$ meV. Η κορυφή τούτη υποδηλώνει την ύπαρξη χάσματος σπιν, Δ_{spin} , στο δείγμα –διακρίνεται και με την κάθετη διακεκομμένη γραμμή. Ωστόσο, η κορυφή τούτη εξαφανίζεται στα διαγράμματα των λοιπών θερμοκρασιών $T=45$ K και 100 K, ενώ οι αντίστοιχες καμπύλες τους είναι σχεδόν ευθύγραμμες με τιμές έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων να κυμαίνονται από $10 \leq I \leq 15$ a.u. Μάλιστα, για θερμοκρασία $T=45$ K και τιμή μεταφερόμενης ενέργειας στο δείγμα $E=8.9$ meV, μόλις διακρίνεται η προαναφερθείσα κορυφή, που πλέον ‘σβήνει’. Τέλος, στο Σχήμα Π.Β.37(α) παρουσιάζονται τα προαναφερθέντα φάσματα από το φασματόμετρο DCS μαζί, για καλύτερη σύγκριση μεταξύ τους, ενώ στο Σχήμα Π.Β.37(β) φαίνονται εστιασμένα στην περιοχή του χάσματος σπιν.

* ‘summing’



Σχήμα Π.Β.36. Παρουσιάζονται τα αντίστοιχα φάσματα της μεταφερόμενης ενέργειας στο δείγμα, E , συναρτήσει της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων, I , για θερμοκρασίες: **(α-β)** $T=5 \text{ K}$, **(γ-δ)** $T=45 \text{ K}$ και **(ε-στυ)** $T=100 \text{ K}$ του μικροπορώδους οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Οι αυξημένες τιμές έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων για ενέργεια $E < 2 \text{ meV}$ αποδίδονται στις μαγνητικές και τις κρυσταλλικές ανακλάσεις Bragg, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης νετρονίων.



Σχήμα Π.Β.37. Παρουσιάζονται τα φάσματα της μεταφερόμενης ενέργειας στο δείγμα, E , συναρτήσει της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων, I , για τις θερμοκρασίες $T_1=5\text{ K}$, $T_2=45\text{ K}$ και $T_3=100\text{ K}$. Στο πρώτο φάσμα είναι εμφανής η κορυφή, λαμβάνοντας τη μέγιστη τιμή της για $I=23.4\text{ a.u}$ και $E=6.8\text{ meV}$. Υποδηλώνει την ύπαρξη χάσματος σπιν, Δ_{gap} , στο δείγμα για $T<45\text{ K}$, μια και αυτό εξαφανίζεται για τις λοιπές θερμοκρασίες.

Π.Β.4.2 Φασματόμετρο MARI/ISIS

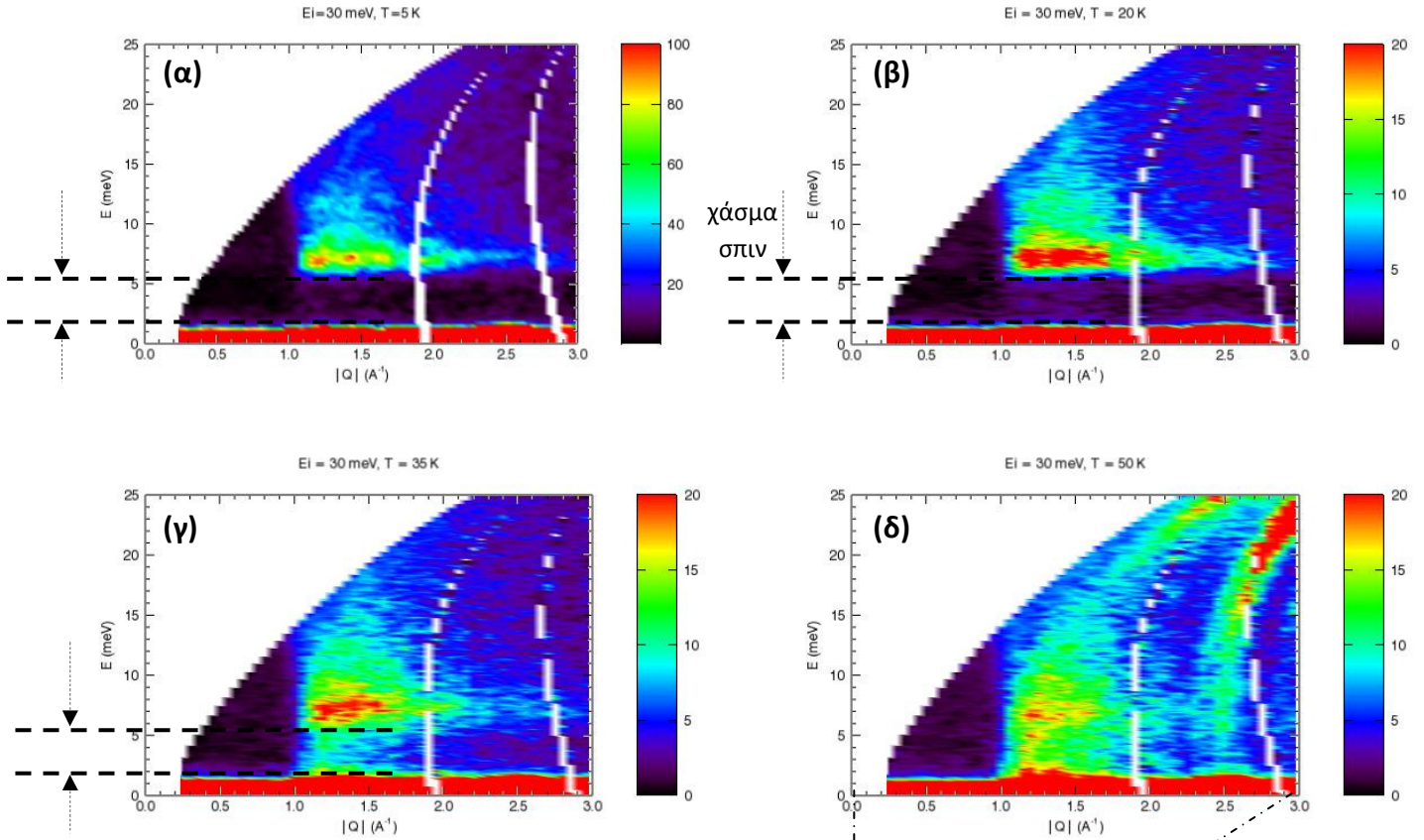
Ο Πίνακας Π.Β.9 παρουσιάζει τις θερμοκρασίες, όπου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του μικροπορώδους οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$, στο φασματόμετρο MARI/ISIS, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=30\text{ meV}$ και συχνότητας $f=250\text{ Hz}$. Δεδομένης της εξίσωσης (2.85) που συσχετίζει την ενεργεία, E , με το μήκος κύματος, λ , νετρονίων και της σχέσης: $1\text{ meV}=8.066\text{ cm}^{-1}$ –που επίσης αναφέρεται στην παράγραφο 2.6.5.γ του ‘Πειραματικού μέρους’–, τελικά ισχύει η εξίσωση (Π.Β.1):

$$E = \left(660 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{\AA}^{-2}}\right) \frac{1}{\lambda^2} \Leftrightarrow \lambda^2 = \left(660 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{\AA}^{-2}}\right) \frac{1}{E} \Leftrightarrow \lambda = \sqrt{\frac{660}{E} \left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{\AA}^{-2}}\right)} = 1.6513\text{ \AA} \quad (\text{Π.Β.1})$$

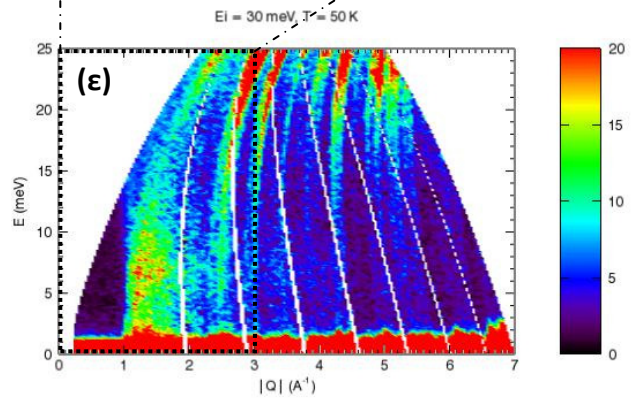
Στο Σχήμα Π.Β.38 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες ισοϋψείς καμπύλες των διαγραμμάτων της ενέργειας, E (meV), συναρτήσει της ορμής, $|Q|$ (\AA^{-1}), στο φασματόμετρο MARI για τις θερμοκρασίες: (α) $T=5\text{ K}$, (β) $T=20\text{ K}$, (β) $T=35\text{ K}$ και (δ) $T=50\text{ K}$. Μάλιστα στο Σχήμα Π.Β.38(ε) παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα, όπου διακρίνεται η παραβολική μορφή του και η μικρή περιοχή που μεγεθύνεται, προκειμένου να αναδειχτεί το φαινόμενο του χάσματος σπιν.

Πίνακας Π.Β.9. Οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο φασματόμετρο MARI, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=30\text{ meV}$ και συχνότητας $f=250\text{ Hz}$.

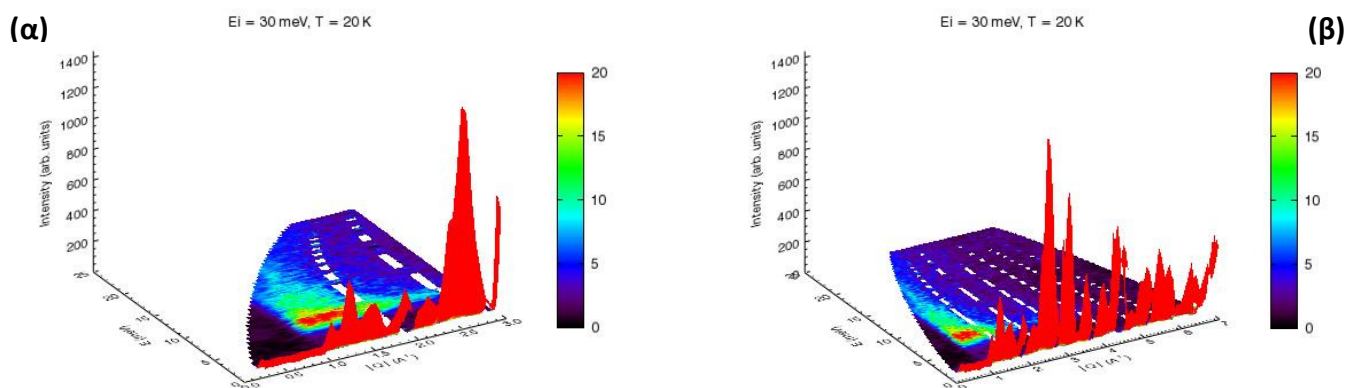
#	T (K)	Run number	Time (μAmp)
1	5	12450	650.03
2	20	12451	650.06
3	35	12452	650.05
4	50	12453	650.07



Σχήμα Π.Β.38. Παρουσιάζονται οι ισοϋψείς καμπύλες των διαγραμμάτων της ενέργειας, E (meV), συναρτήσει της ορμής, $|Q|$ (\AA^{-1}), του μικροπορώδους οξειδίου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ στο φασματοόμετρο MARI για τιμές $E_i=30$ meV και συχνότητας $f=250$ Hz, για θερμοκρασίες: **(α)** $T=5$ K, **(β)** $T=20$ K, **(γ)** $T=35$ K και **(δ-ε)** $T=50$ K. Παρατηρείται το χάσμα σπιν για $T<45$ K. Οι χαρακτηριστικές περιοχές, που παρατηρούνται για $10<E<20$ meV και $1<|Q|<2$ \AA^{-1} , είναι τα κύματα των σπιν που αντιστοιχούν στα σημεία, όπου οι ισχυρότερες μαγνητικές κορυφές αναπτύσσονται.

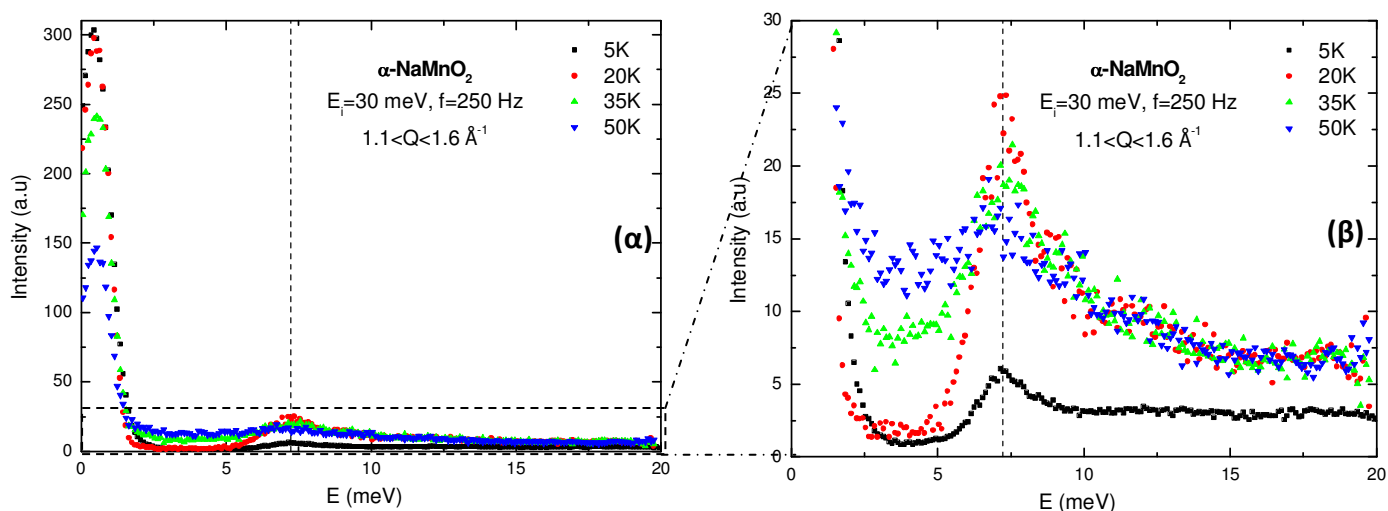


Στο Σχήμα Π.Β.39(α) παρουσιάζεται τριδιάστατα, το φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων σε θερμοκρασία $T=20$ K, όπως ακριβώς στο Σχήμα Π.Β.38(β), μεγεθυμένο προκειμένου να αναδειχθεί το χάσμα σπιν. Στο δε Σχήμα Π.Β.39(α) παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα, στην περιοχή $0<|Q|<7$ \AA^{-1} και $0<E<25$ meV. Διακρίνονται οι ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ – με έντονο κόκκινο χρώμα –, που εμφανίζονται μόνο για $E=0$ meV, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης. Αντιθέτως, για υψηλότερες τιμές της ενέργειας, E , όπου λαμβάνει χώρα η μη ελαστική σκέδαση, οι ανακλάσεις Bragg εξαφανίζονται.



Σχήμα Π.Β.39. Παρουσιάζεται τριδιάστατα, το φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων σε θερμοκρασία $T=20$ K, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=30$ meV και συχνότητας $f=250$ Hz. Στο **(α)** παρουσιάζεται μεγεθυμένο προκείμενου να αναδειχθεί το χάσμα σπιν. Στο **(β)** παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα. Οι ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του α - NaMnO_2 φαίνονται με έντονο κόκκινο χρώμα και εμφανίζονται μόνο για $E=0$ meV, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης.

Τέλος, στο Σχήμα Π.Β.40(α) παρουσιάζεται το διάγραμμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του φυλλόμορφου α - NaMnO_2 συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ενέργειας $1.1 < |Q| < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$, δηλαδή ακριβώς στην περιοχή, όπου εμφανίζεται το χάσμα σπιν. Το Σχήμα Π.Β.40(β) εστιάζει περαιτέρω στην περιοχή έντασης $0 < I < 30$ a.u., ενώ διακρίνεται και το χάσμα σπιν, Δ_{gap} . Η πολύ αυξημένη ένταση για ένταση $E < 3$ meV αποδίδεται στις ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης –όπως ήδη προαναφέρθηκε.



Σχήμα Π.Β.40. **(α)** Το διάγραμμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του φυλλόμορφου α - NaMnO_2 συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ενέργειας $1.1 < |Q| < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$. **(β)** Παρουσιάζεται περαιτέρω εστίαση στην περιοχή έντασης $0 < I < 30$ a.u.

Κατά τον ίδιο τρόπο, ο Πίνακας Π.Β.10 και ο Πίνακας Π.Β.11 παρουσιάζουν τις θερμοκρασίες όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις στο φασματόμετρο MARI, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85$ meV και συχνότητα $f=300$ Hz, $E_i=150$ meV και συχνότητα $f=450$ Hz, αντίστοιχα. Μάλιστα, για $E_i=85$ meV πραγματοποιήθηκαν επιμέρους μετρήσεις στη θερμοκρασία $T=5$ K διαφορετικής διάρκειας η κάθε μία –μετρήσεις: 1.1, 1.2, 1.3–, που συναθροίζονται με τον αντίστοιχο ποσοστιαίο συντελεστή

συμβολής τους στο τελικό φάσμα. Στην παρένθεση ο συντελεστής τούτος για κάθε μια επιμέρους μέτρηση, δεδομένου πως η συνολική διάρκειά τους είναι: 844.13 μAmp (100 %). Το ίδιο ισχύει και για τις επιμέρους μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για $E_i=150$ meV στη θερμοκρασία $T=50$ K –μετρήσεις: 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5. Η συνολική διάρκειά τους είναι: 780.50 μAmp (100 %).

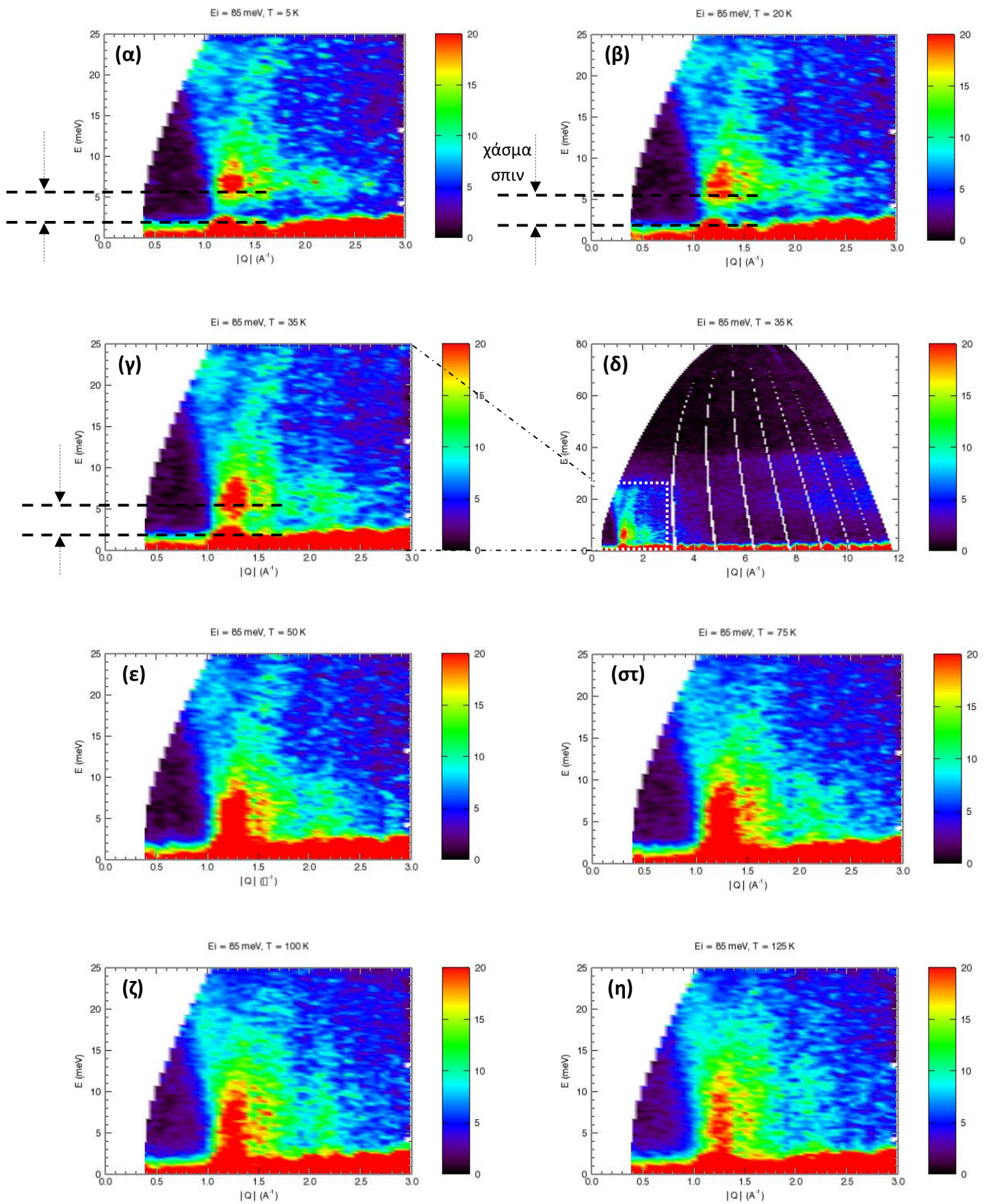
Πίνακας Π.Β.10. Οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο φασματόμετρο MARI, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85$ meV.

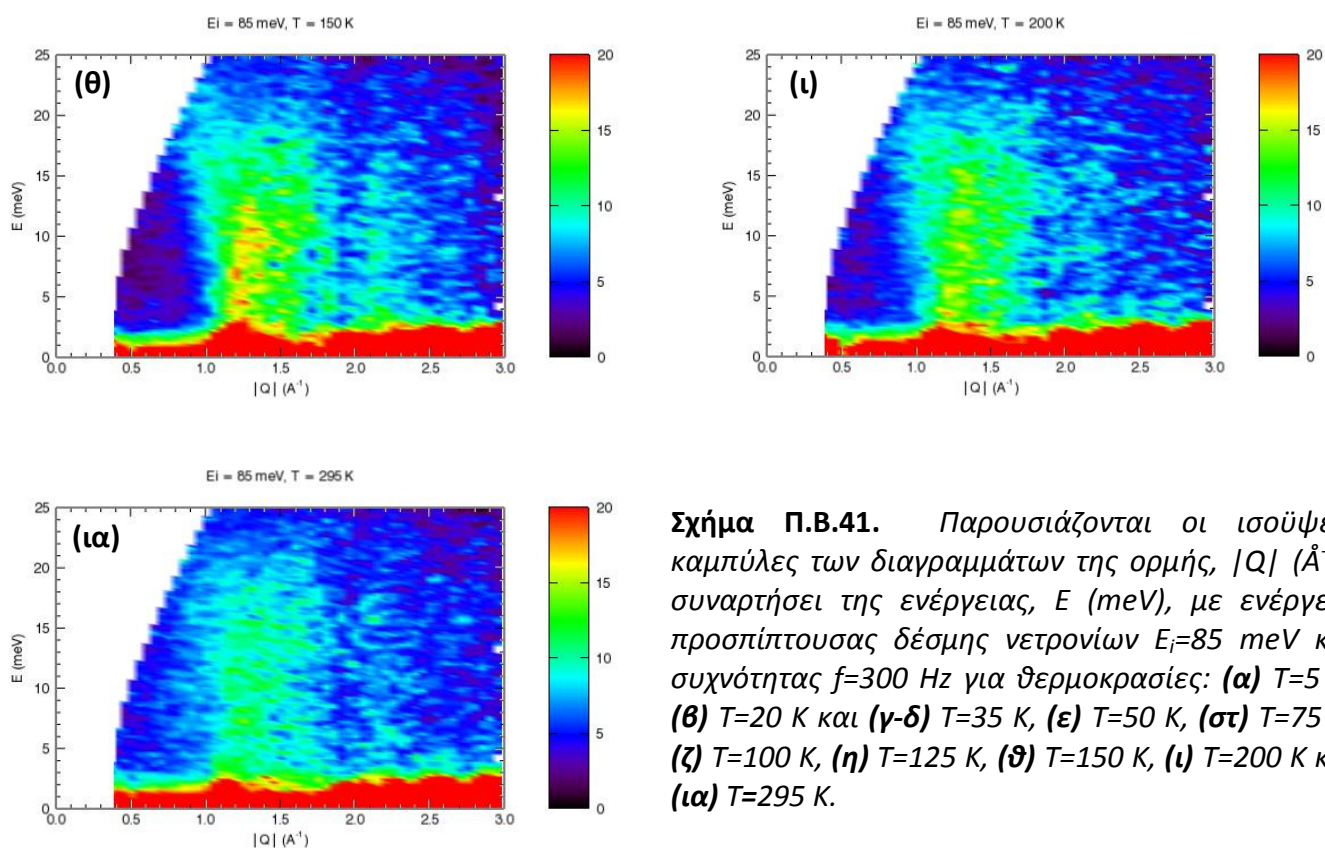
#	T (K)	Run number	Time (μAmp)
1.1	5	12442	11.96 (1.4 %)
1.2	5	12443	156.88 (18.6 %)
1.3	5	12444	675.29 (80.0 %)
2	20	12445	493.07
3	35	12446	572.74
4	50	12447	563.68
5	75	12460	650.07
6	100	12455	650.06
7	125	12459	650.03
8	150	12456	650.08
9	200	12457	470.07
10	295	12458	650.09

Επίσης, σύμφωνα με την εξίσωση (Π.Β.1), για τα μήκη κύματος τελικά ισχύει: $\lambda=0.981021$ Å και $\lambda=0.738486$ Å, αντιστοίχως. Στο Σχήμα Π.Β.41 και Σχήμα Π.Β.42 παρουσιάζονται οι ισοϋψείς καμπύλες των διαγραμμάτων της ορμής, $|Q|$ (\AA^{-1}), συναρτήσει της ενέργειας, E (meV), του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ στο φασματόμετρο MARI, αντιστοίχως. Και σε αυτά τα διαγράμματα διακρίνεται το *χάσμα σπιν* για $T<45$ K, όπως δείχνουν οι οριζόντιες διακεκομμένες μαύρες γραμμές, το οποίο μάλιστα είναι πιο εμφανές στις χαμηλότερες θερμοκρασίες $T=5$ και 20 K. Μάλιστα, στο Σχήμα Π.Β.41(δ) και το Σχήμα Π.Β.42(α) παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα για $T=35$ K και $T=5$ K –αντιστοίχως–, με τη χαρακτηριστική παραβολική μορφή, όπως και η μικρή περιοχή που μεγεθύνεται στα επιμέρους φάσματα, προκειμένου να αναδειχτεί το *χάσμα σπιν*.

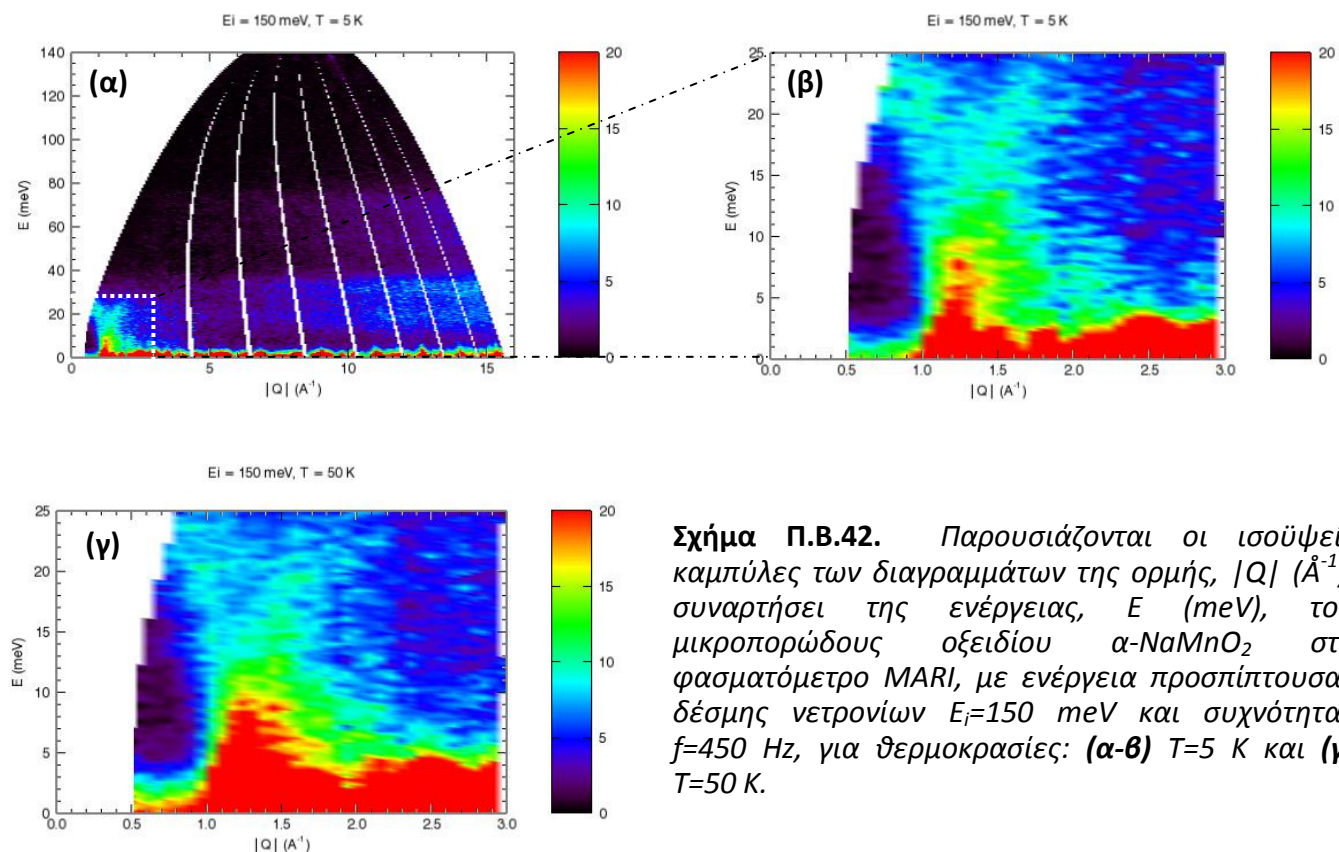
Πίνακας Π.Β.11. Οι θερμοκρασίες όπου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο φασματόμετρο MARI, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=150$ meV και συχνότητας $f=450$ Hz.

#	T (K)	Run number	Time (μAmp)
1	5	12461	650.10
2	20	12462	608.93
3.1	50	12463	19.73 (2.5 %)
3.2	50	12464	21.55 (2.8 %)
3.3	50	12465	240.42 (30.8 %)
3.4	50	12466	125.01 (16.0 %)
3.5	50	12467	373.84 (47.9 %)



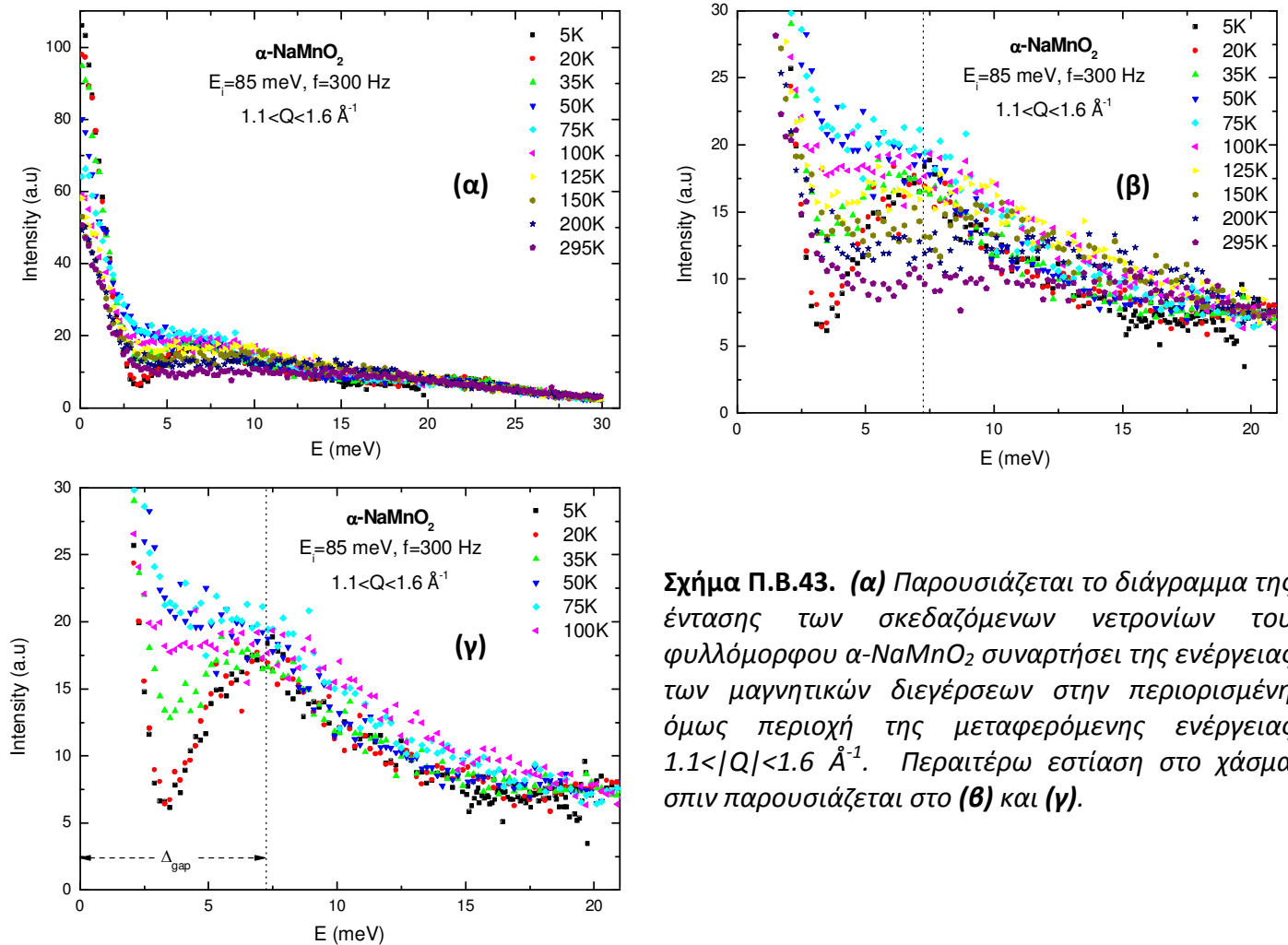


Σχήμα Π.Β.41. Παρουσιάζονται οι ισοϋψείς καμπύλες των διαγραμμάτων της ορμής, $|Q|$ (\AA^{-1}), συναρτήσεως της ενέργειας, E (meV), με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85$ meV και συχνότητας $f=300$ Hz για θερμοκρασίες: **(α)** $T=5$ K, **(β)** $T=20$ K και **(γ-δ)** $T=35$ K, **(ε)** $T=50$ K, **(στ)** $T=75$ K, **(ζ)** $T=100$ K, **(η)** $T=125$ K, **(θ)** $T=150$ K, **(ι)** $T=200$ K και **(ια)** $T=295$ K.



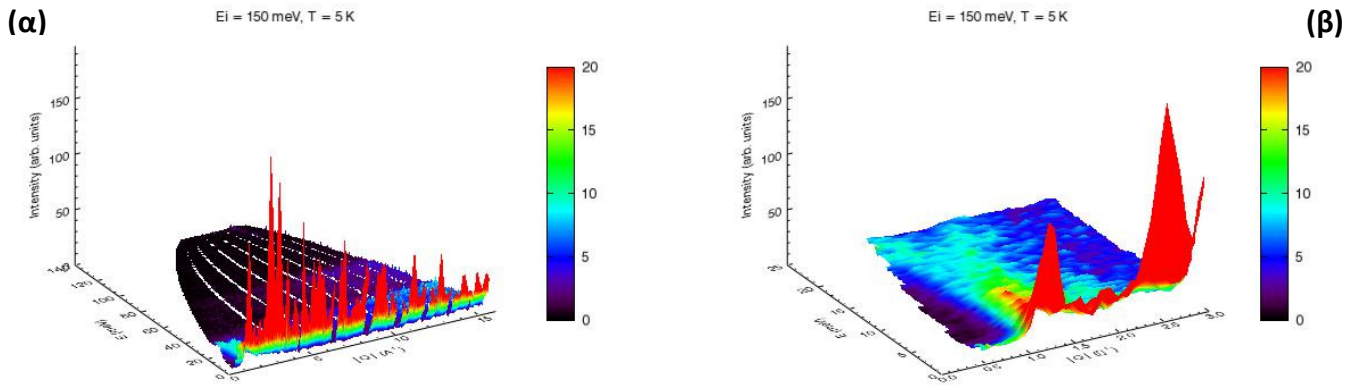
Σχήμα Π.Β.42. Παρουσιάζονται οι ισοϋψείς καμπύλες των διαγραμμάτων της ορμής, $|Q|$ (\AA^{-1}), συναρτήσεως της ενέργειας, E (meV), του μικροπορώδους οξειδίου α - NaMnO_2 στο φασματόμετρο MARI, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=150$ meV και συχνότητας $f=450$ Hz, για θερμοκρασίες: **(α-β)** $T=5$ K και **(γ)** $T=50$ K.

Στο Σχήμα Π.Β.43(α) παρουσιάζεται το φάσμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ενέργειας $1.1 < |Q| < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$, για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i = 85 \text{ meV}$ και συχνότητας $f = 300 \text{ Hz}$. Παρουσιάζονται όλες οι θερμοκρασίες στο εύρος $5 \leq T \leq 295 \text{ K}$. Το δε Σχήμα Π.Β.43(β) εστιάζει περαιτέρω στην περιοχή έντασης $0 < |Q| < 30 \text{ a.u.}$, ενώ στο Σχήμα Π.Β.43(γ) αναδεικνύεται και το χάσμα σπιν, $\Delta_{\text{gap}} = 7.23 \text{ meV}$ –δεδομένου ότι παρουσιάζονται οι μετρήσεις μόνο στη θερμοκρασιακή περιοχή $5 \leq T \leq 100 \text{ K}$. Η αυξημένη ένταση για ένταση $E < 3 \text{ meV}$ αποδίδεται στις ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης.



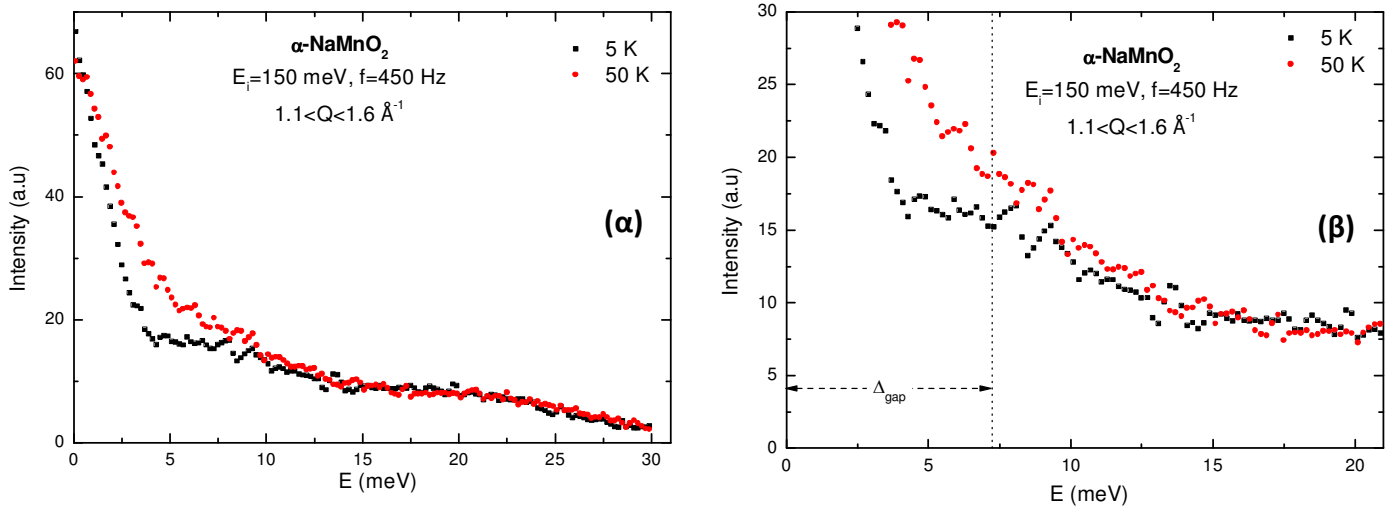
Σχήμα Π.Β.43. (α) Παρουσιάζεται το διάγραμμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ενέργειας $1.1 < |Q| < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$. Περαιτέρω εστίαση στο χάσμα σπιν παρουσιάζεται στο (β) και (γ).

Στο Σχήμα Π.Β.44(α) παρουσιάζεται τριδιάστατα, το πλήρες φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων σε θερμοκρασία $T = 5 \text{ K}$ με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i = 150 \text{ meV}$, συχνότητα $f = 450 \text{ Hz}$ και μήκος κύματος $\lambda = 0.738486 \text{ \AA}$, κατά αντιστοιχία ως προς το Σχήμα Π.Β.39(α). Στο δε Σχήμα Π.Β.44(β) παρουσιάζεται το ίδιο τριδιάστατο φάσμα μεγεθυμένο, προκειμένου να αναδειχθεί το χάσμα σπιν, κατά αντιστοιχία ως προς το Σχήμα Π.Β.39(β). Πάλι διακρίνονται οι ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ –με έντονο κόκκινο χρώμα–, που εμφανίζονται μόνο για $E < 3 \text{ meV}$, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης. Αντιθέτως, για υψηλότερες τιμές της ενέργειας, E , όπου λαμβάνει χώρα η μη ελαστική σκέδαση, οι ανακλάσεις Bragg εξαφανίζονται.



Σχήμα Π.Β.44. Παρουσιάζεται τριδιάστατα, το φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων σε θερμοκρασία $T=5$ K, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=150$ meV και συχνότητας $f=450$ Hz. Στο **(α)** παρουσιάζεται μεγεθυμένο προκειμένου να αναδειχθεί το χάσμα σπιν, ενώ στο **(β)** παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα. Για τιμές της ενέργειας, $E>0$, όπου λαμβάνει χώρα η μη ελαστική σκέδαση, οι ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του α - NaMnO_2 εξαφανίζονται.

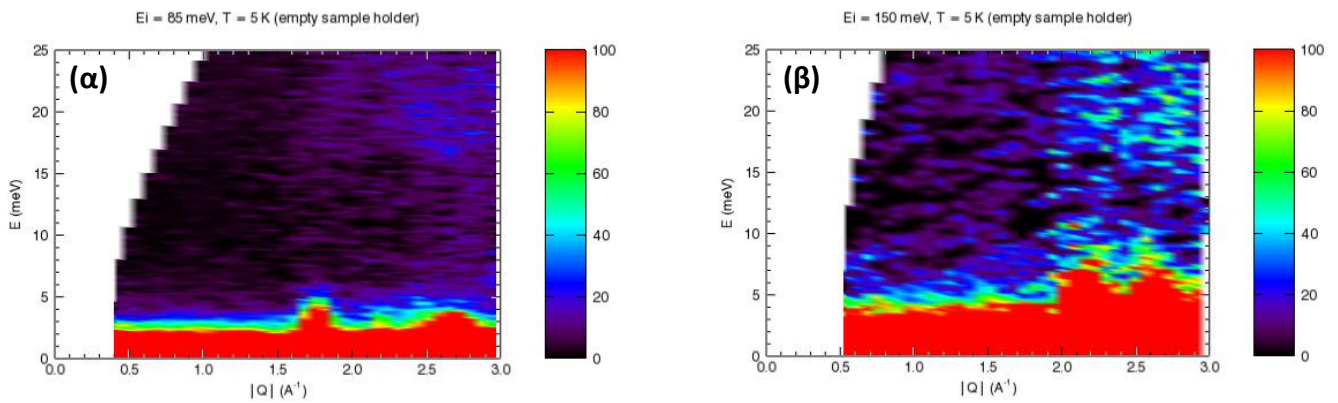
Τέλος, στο Σχήμα Π.Β.45(α) παρουσιάζεται το φάσμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του φυλλόμορφου α - NaMnO_2 συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων, στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ενέργειας $1.1<|Q|<1.6 \text{ \AA}^{-1}$, για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=150$ meV και συχνότητας $f=450$ Hz. Παρουσιάζονται τα φάσματα για τις θερμοκρασίες $T_1=5$ K και $T_2=150$ K. Το δε Σχήμα Π.Β.45(β) εστιάζει περεταίρω στην περιοχή έντασης $0<|Q|<30$ a.u., όπου πλέον δεν παρατηρείται το χάσμα σπιν. Επίσης, η αυξημένη ένταση για ένταση $E<3$ meV αποδίδεται στις ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης.



Σχήμα Π.Β.45. **(α)** Παρουσιάζεται το διάγραμμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του φυλλόμορφου α - NaMnO_2 συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ενέργειας $1.1<|Q|<1.6 \text{ \AA}^{-1}$, για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=150$ meV και συχνότητας $f=450$ Hz. Στο **(β)** παρουσιάζεται περεταίρω εστίαση αυτής.

Τέλος, για λόγους κανονικοποίησης των μετρήσεων, μετρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου και με ακτινοβολία ‘white beam’ σε δείγμα V, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης

νετρονίων $E_i=85$ meV και $E_i=150$ meV. Αυτές παρουσιάζονται στο Σχήμα Π.Β.46(α) και το Σχήμα Π.Β.46(β), αντιστοίχως.



Σχήμα Π.Β.46. Παρουσιάζονται οι ισούψείς καμπύλες των διαγραμμάτων της μεταφερόμενης στο δείγμα ορμής, $|Q|$ (\AA^{-1}), συναρτήσεως της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων, E (meV), του άδειου δειγματοφορέα στο φασματόμετρο MARI για λόγους σύγκρισης και βαθμονόμησης του οργάνου, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων **(α)** $E_i=85$ meV και **(β)** $E_i=150$ meV.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 'Γ'

Το παρόν ‘Παράρτημα’ περιλαμβάνει συμπληρωματικά στοιχεία αναφορικά με το μικροπορώδες οξείδιο CuMnO_2 , δηλαδή αναφορικά με το **Κεφάλαιο 3**.

Π.Γ.1 - Πείραμα περίθλασης ακτίνων-Χ συγχρότρου

Π.Γ.1.1 Χαρακτηριστικά ανακλάσεων Bragg

Κατά ανάλογο τρόπο όπως την περίπτωση του $\alpha\text{-NaMnO}_2$, στο Σχήμα Π.Γ.1(α) και το Σχήμα Π.Γ.1(β) παρουσιάζονται τα διαγράμματα μερικών αντιπροσωπευτικών ανακλάσεων Bragg, αναφορικά με το εμβαδόν της επιφάνειας και τις σχετικές τιμές τους (%) –αντίστοιχα. Οι τελευταίες έχουν υπολογιστεί, θεωρώντας τις τιμές για $T=70\text{ K}$ ως τιμές αναφοράς, σύμφωνα με την εξίσωση (Π.Γ.1):

$$\text{Σχετική τιμή μεγέθους (\%)} = \frac{\text{Τιμή μεγέθους για } T}{\text{Τιμή μεγέθους για } T=70\text{ K}} \times 100 \quad (\text{Π.Γ.1})$$

Στο Σχήμα Π.Γ.1(γ) και το Σχήμα Π.Γ.1(δ) παρουσιάζονται το ύψος των κύριων κορυφών και οι σχετικές τιμές τους –αντίστοιχα. Τα διαγράμματα τούτα αναφέρονται σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 923\text{ K}$ από το πείραμα συγχρότρου του CuMnO_2 . Οι έξι κύριες κορυφές που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι:

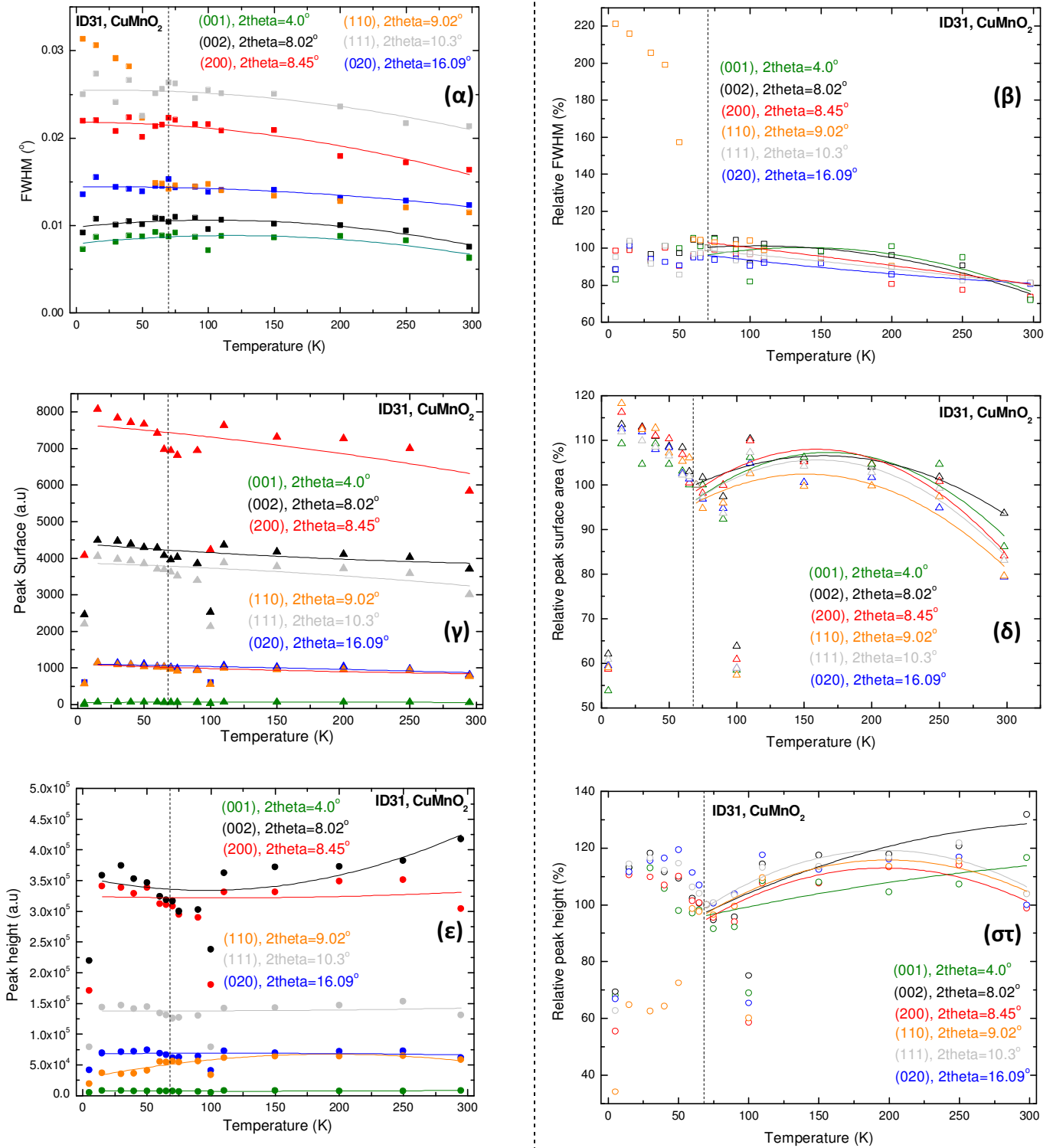
- η κορυφή (001) σε $2\theta=4.00^\circ$
- (002) σε $2\theta=8.02^\circ$
- (200) σε $2\theta=8.45^\circ$
- (110) σε $2\theta=9.02^\circ$
- (111) σε $2\theta=10.30^\circ$
- (020) σε γωνία $2\theta=15.96^\circ$.

Οι συγκεκριμένες τιμές της γωνίας 2θ αναφέρονται στη θερμοκρασία $T=298\text{ K}$, μια και σε διαφορετικές θερμοκρασίες αυτές θα αλλάζουν ελαφρώς. Οι προαναφερθείσες γωνίες έχουν επιλεγεί ως αντιπροσωπευτικές των ανακλάσεων Bragg στις διευθύνσεις (00l), (h00), (hk0), (hhh) και (0k0) – αντιστοίχως. Γενικά, το εμβαδόν της επιφάνειας των ανακλάσεων αυτών, όπως και το ύψος τους παραμένουν σταθερά σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή $5 \leq T \leq 298\text{ K}$. Το αυξημένο ύψος της ανάκλασης Bragg (110)* και της σχετικής τιμής της σε θερμοκρασίες $T > T_N$ αποδίδεται στον εμφανή διαχωρισμό της, στις δυο επιμέρους ανακλάσεις της εξαιτίας του μετασχηματισμού φάσης, οι οποίες έχουν μικρότερο ύψος.

- Στο Σχήμα Π.Γ.2 παρουσιάζεται εστιασμένα πώς εξελίσσεται η ανάκλαση Bragg (001) σε γωνία $2\theta=4.00^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , σε κάθε μια θερμοκρασία ξεχωριστά, σε όλο το εύρος $5 \leq T \leq 300\text{ K}$. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα Π.Γ.2(α) και το Σχήμα Π.Γ.2(β) φαίνεται η εξέλιξη της στη θερμοκρασιακή περιοχή $5 \leq T \leq 90\text{ K}$ και $100 \leq T \leq 300\text{ K}$, αντιστοίχως[†].
- Η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (002) σε γωνία $2\theta=8.02^\circ$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $5 \leq T \leq 90\text{ K}$ και $100 \leq T \leq 300\text{ K}$, αντιστοίχως, παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Γ.3(α) και Σχήμα Π.Γ.3(β).

* Η συγκεκριμένη ανάκλαση και οι επιμέρους, στις οποίες διαχωρίζεται, παρουσιάζονται παραστατικά παρακάτω.

[†] Η παρουσίαση των περιθλασιγραμμάτων κάθε μιας ανάκλασης Bragg σε δυο επιμέρους Σχήματα (α) και (β) γίνεται για πρακτικούς λόγους, μια και αν παρουσιάζονταν σε ένα μόνο Σχήμα θα ήταν δυσανάγνωστα.

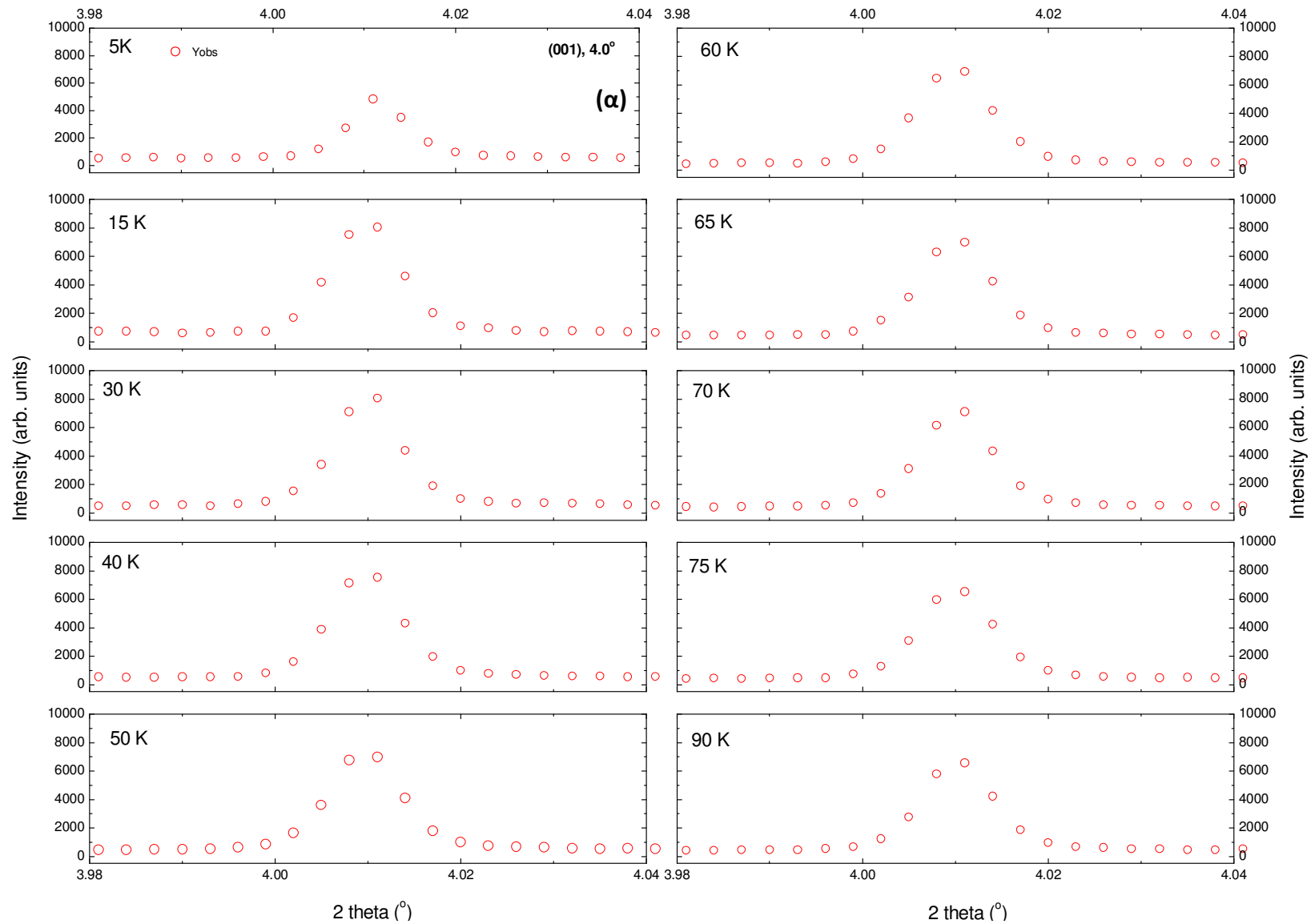


Σχήμα Π.Γ.1. Παρουσιάζονται **(α)** το εμβαδόν της επιφάνειας μερικών αντιπροσωπευτικών ανακλάσεων Bragg και **(β)** οι σχετικές τιμές τους –αντίστοιχα– συναρτήσει της θερμοκρασίας, για όλο το θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 298$ K. Κατά ανάλογο τρόπο παρουσιάζονται στο **(γ)** και το **(δ)** το εμβαδόν της επιφάνειας των προαναφερθέντων ανακλάσεων Bragg και οι σχετικές τιμές τους αντίστοιχα, ενώ στο **(ε)** το ύψος τους και το **(σ)** οι σχετικές τιμές τους.

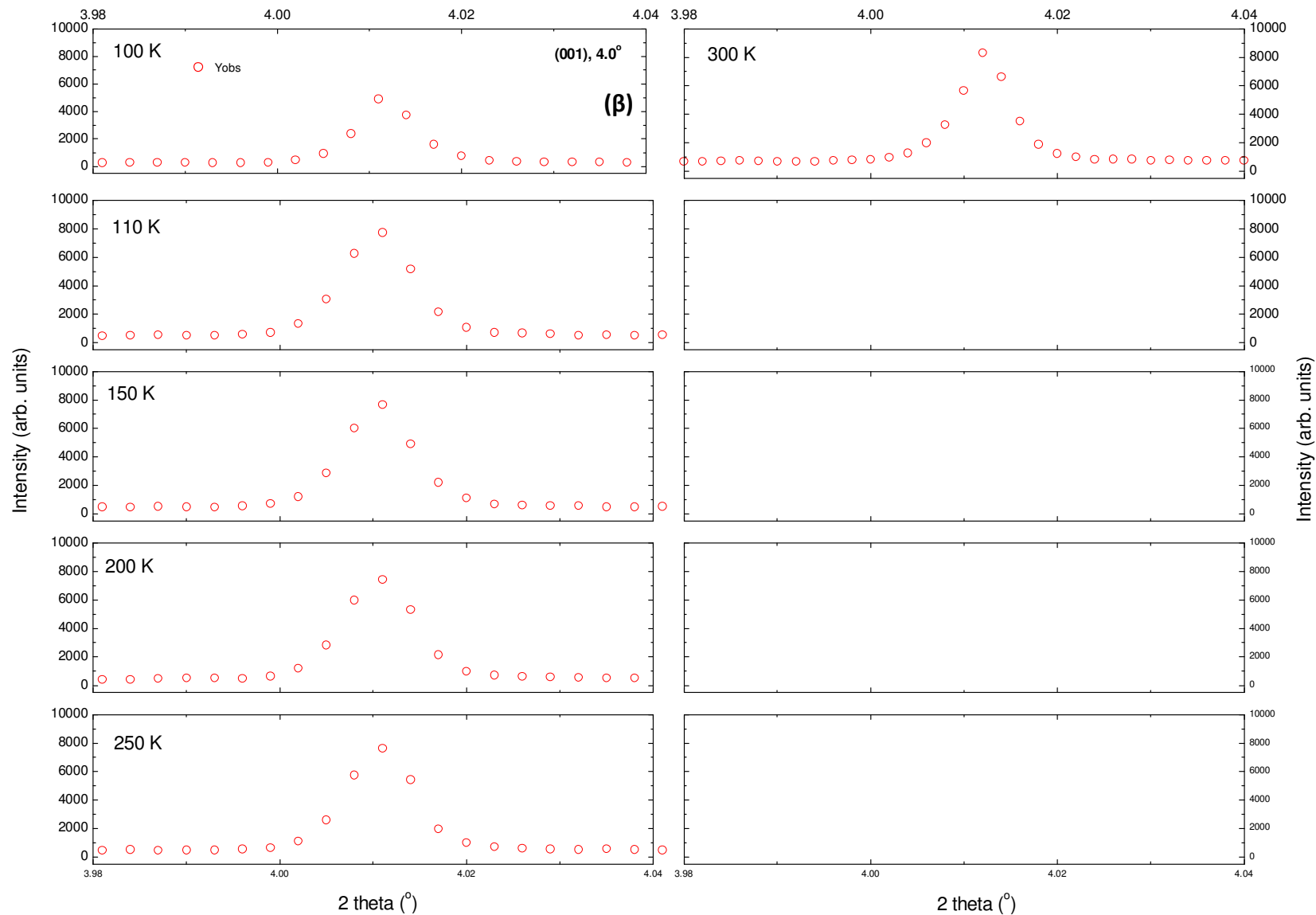
- Κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα Π.Γ.4(α) και το Σχήμα Π.Γ.4(β) φαίνεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (200) σε γωνία $2\theta=8.45^\circ$ –αντίστοιχως.

- Το πώς εξελίσσεται η ανάκλαση Bragg (110) σε γωνία $2\theta=9.02^\circ$ παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Γ.5(α) και το Σχήμα Π.Γ.5(β) στη θερμοκρασιακή περιοχή $5\leq T\leq 90$ K και $100\leq T\leq 300$ K, αντιστοίχως. Διακρίνονται και οι δυο νέες ανακλάσεις Bragg, (100) και (010) στις γωνίες $2\theta=9.01^\circ$ και $2\theta=9.03^\circ$ αντιστοίχως, εξαιτίας του μετασχηματισμού φάσης από το μονοκλινές C2/m στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$.
- Τέλος, στο Σχήμα Π.Γ.6(α) και το Σχήμα Π.Γ.6(β) φαίνεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (111) σε γωνία $2\theta=10.30^\circ$, ενώ στο Σχήμα Π.Γ.7(α) και το Σχήμα Π.Γ.7(β) παρουσιάζεται η εξέλιξη της (020) σε $2\theta=15.96^\circ$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $5\leq T\leq 90$ K και $100\leq T\leq 300$ K, αντιστοίχως.

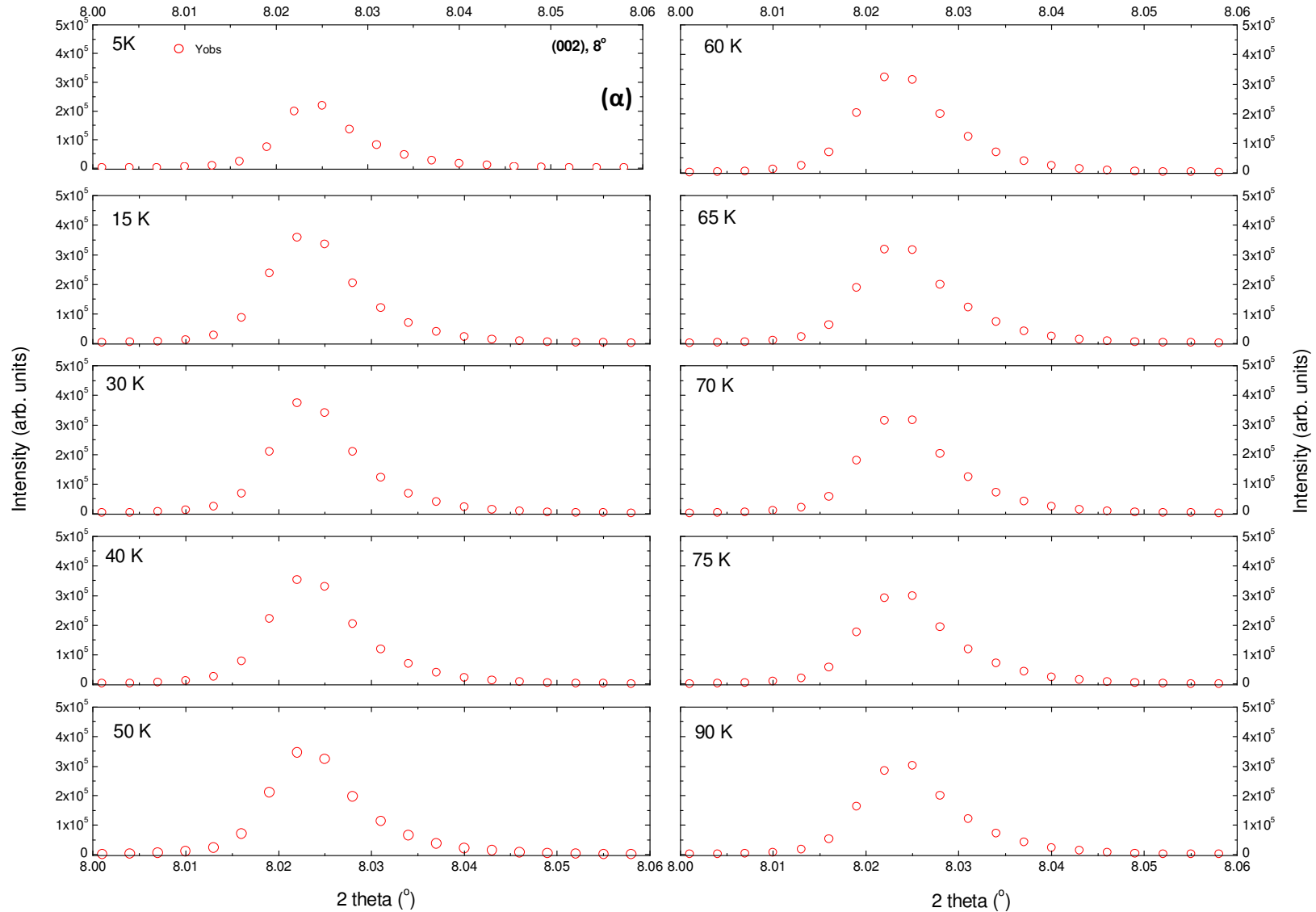
‘Παράρτημα Γ’



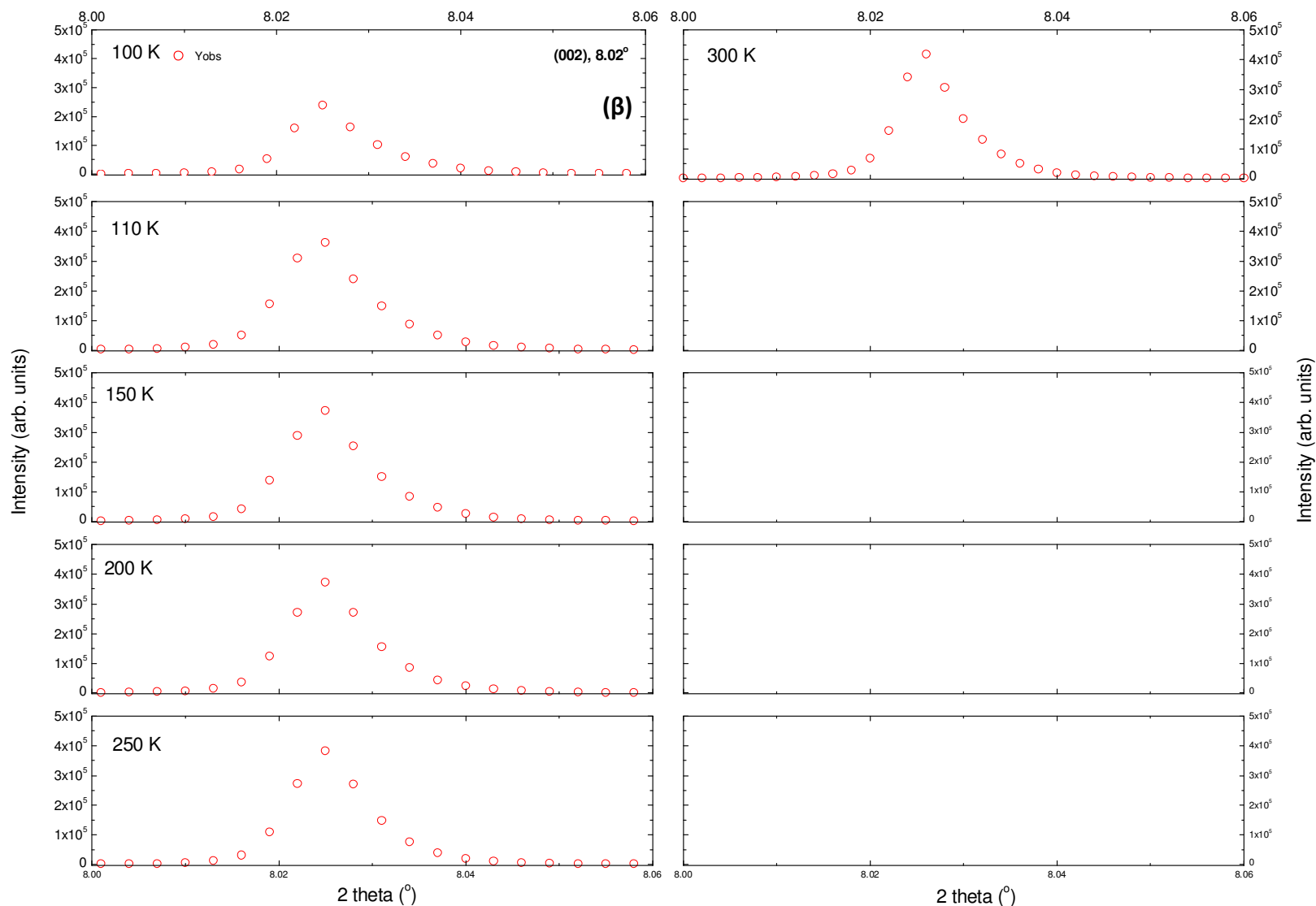
Σχήμα Π.Γ.2. (α) Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (001) σε γωνία $2\theta=4.00^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, στο θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 90$ K.



Σχήμα Π.Γ.2. (β) Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (001) σε γωνία $2\theta=4.00^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, στο θερμοκρασιακό εύρος $100 \leq T \leq 300$ K.

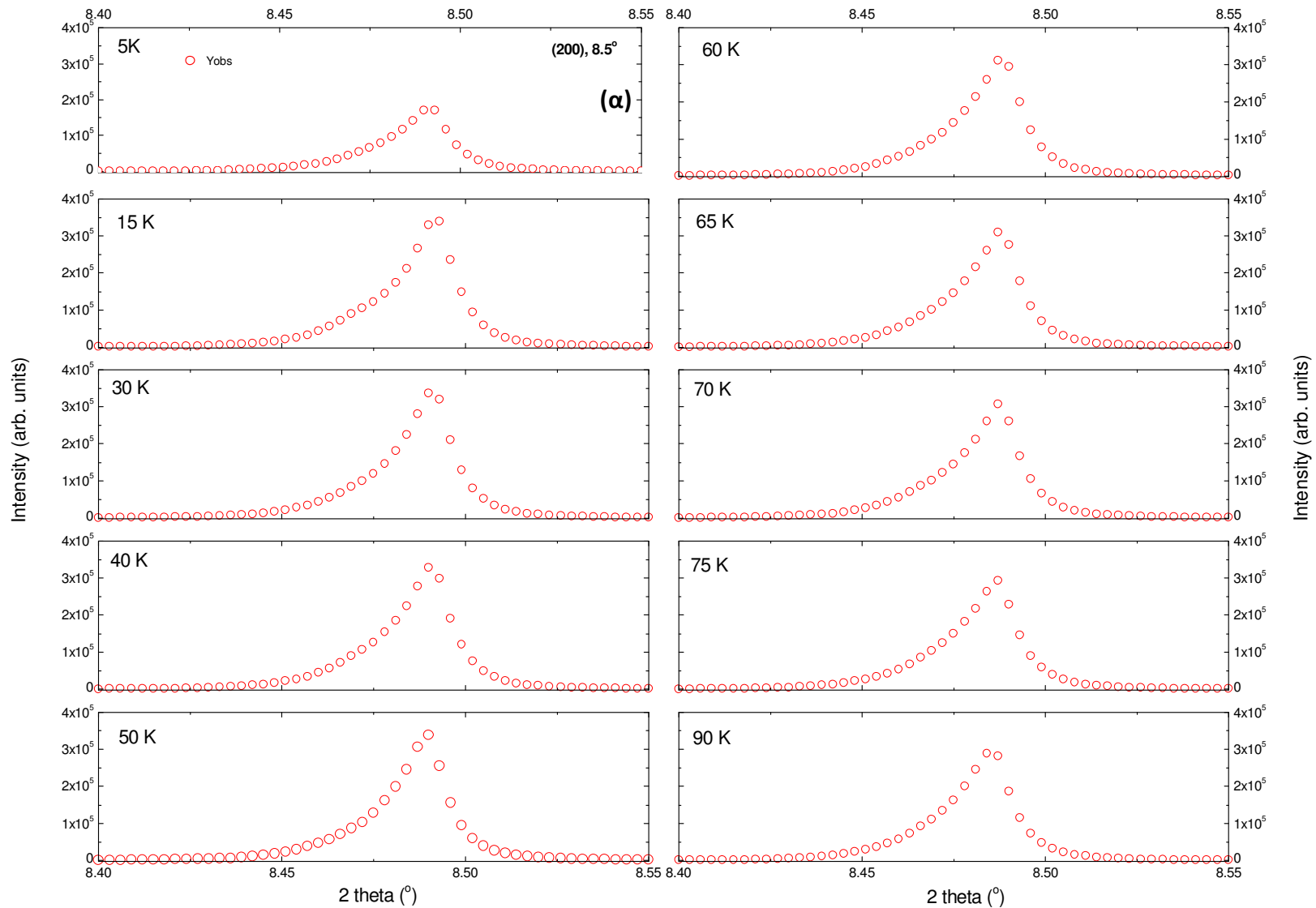


Σχήμα Π.Γ.3. (α) Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (002) σε γωνία $2\theta=8.02^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, στο θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 90$ K.

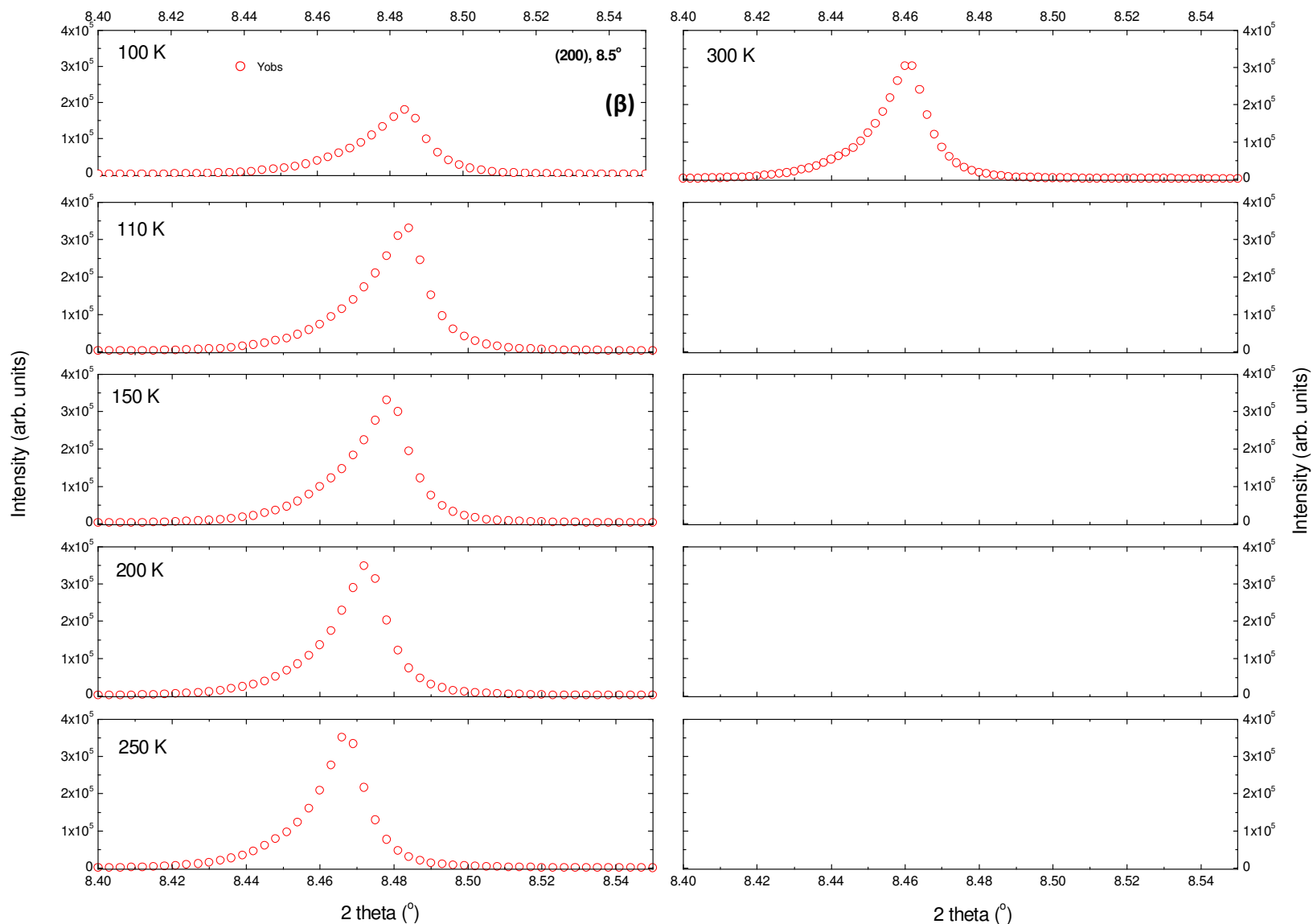


Σχήμα Π.Γ.3. (β) Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (002) σε γωνία $2\theta=8.02^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, στο θερμοκρασιακό εύρος $100 \leq T \leq 300$ K.

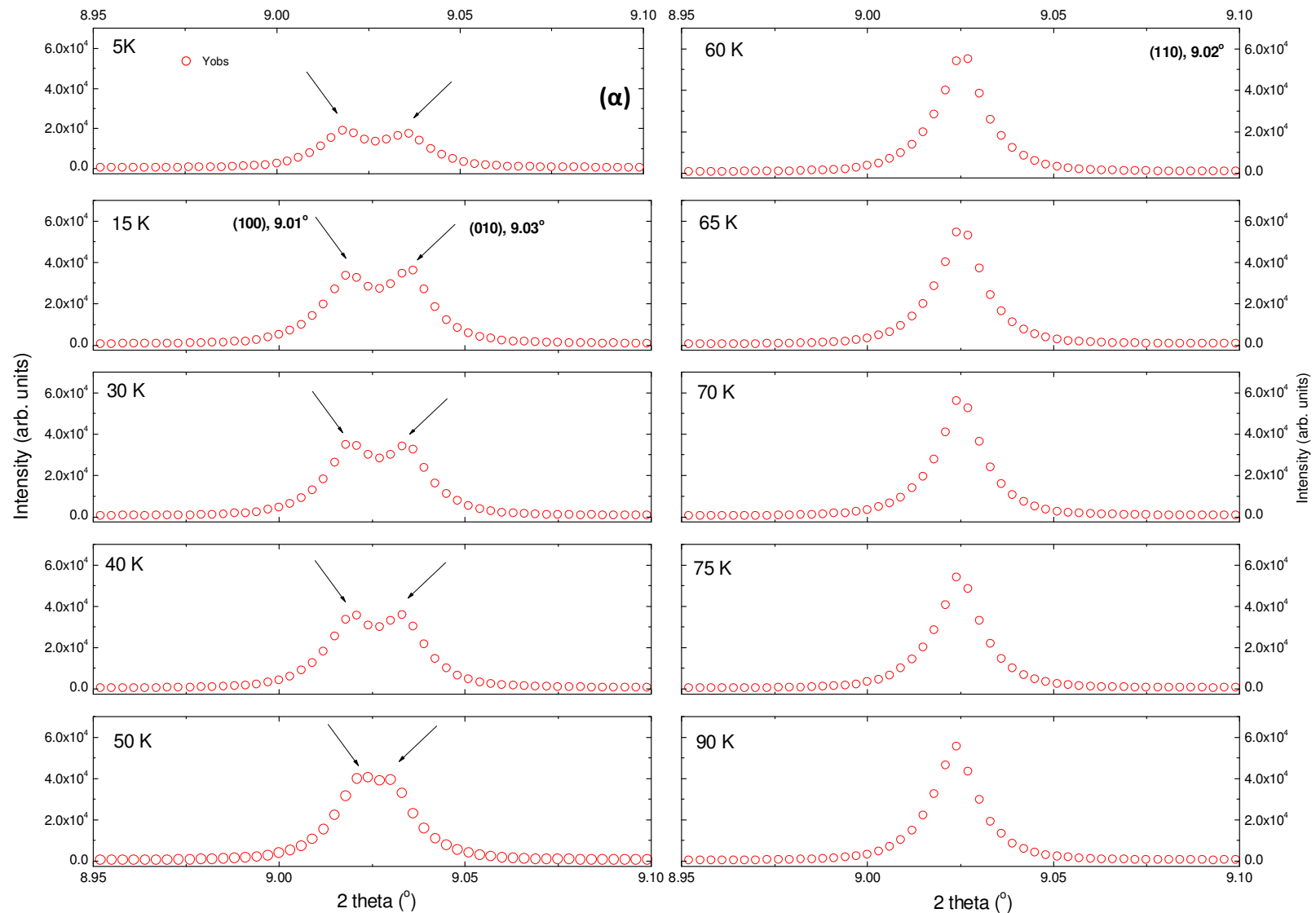
‘Παράρτημα Γ’



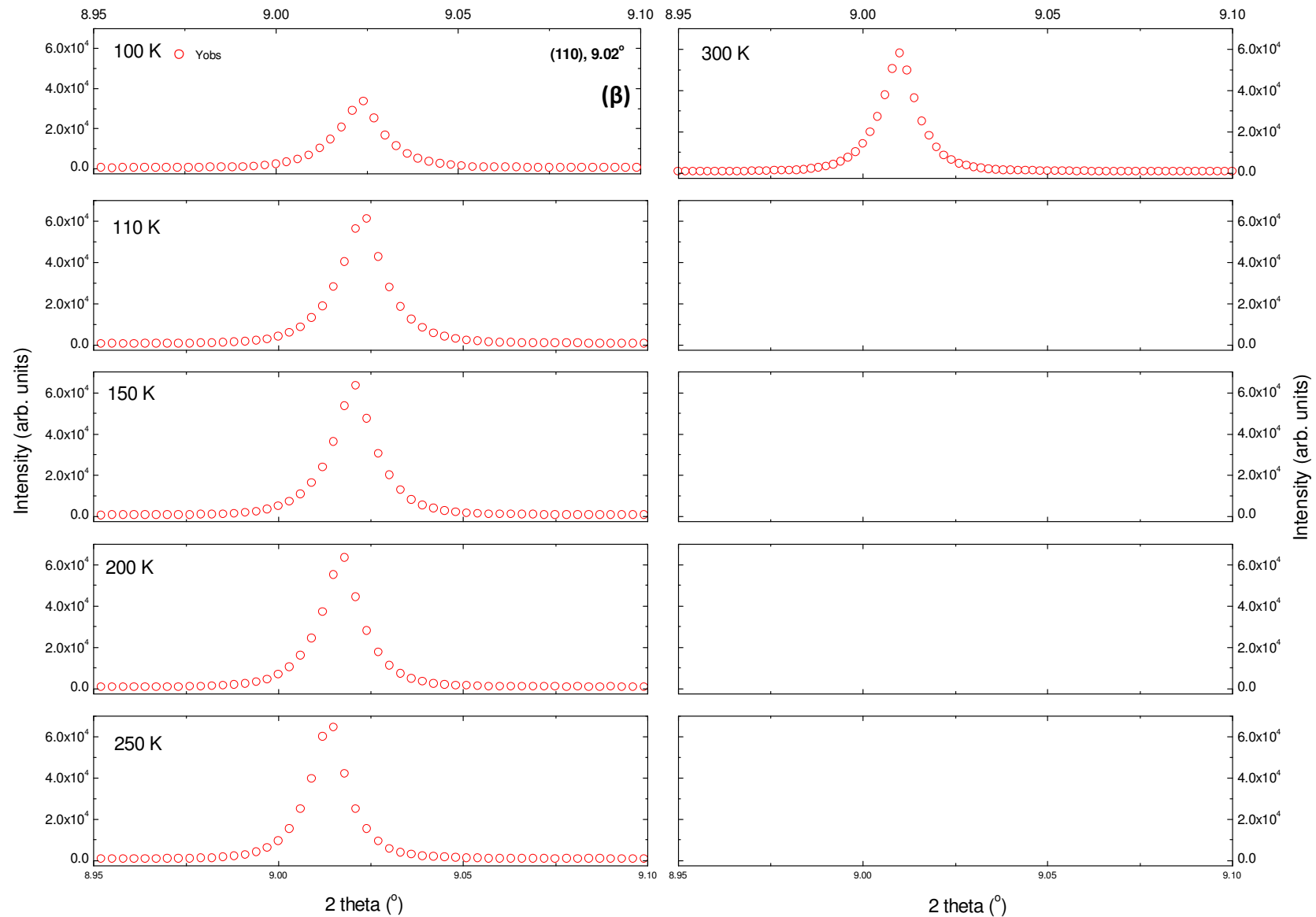
Σχήμα Π.Γ.4. (α) Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (200) σε γωνία $2\theta=8.45^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, στο θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 90 \text{ K}$.



Σχήμα Π.Γ.4. (β) Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (200) σε γωνία $2\theta=8.45^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, στο θερμοκρασιακό εύρος $100 \leq T \leq 300$ K.

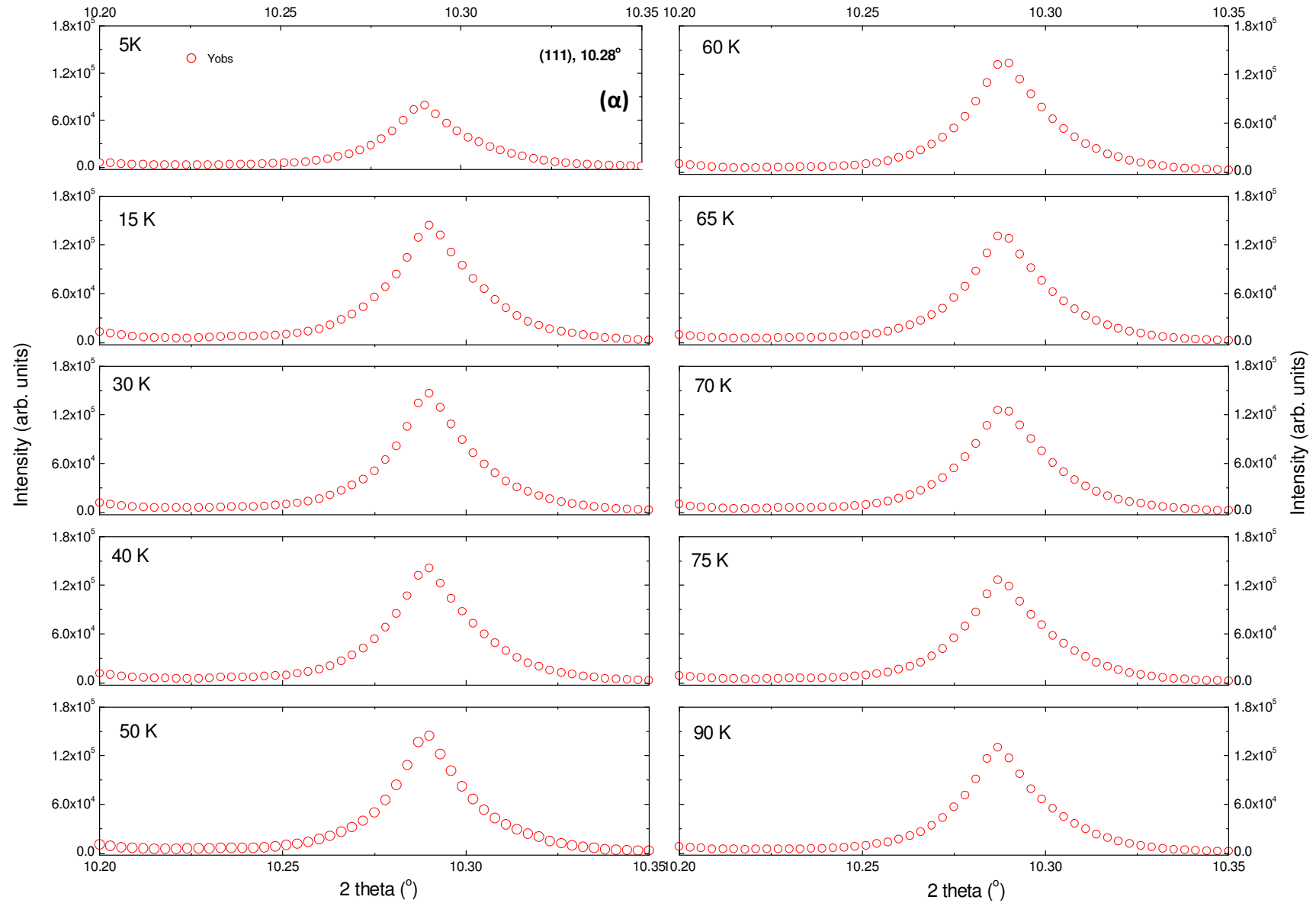


Σχήμα Π.Γ.5. (α) Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (110) σε γωνία $2\theta=9.02^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, στο θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 90$ K.

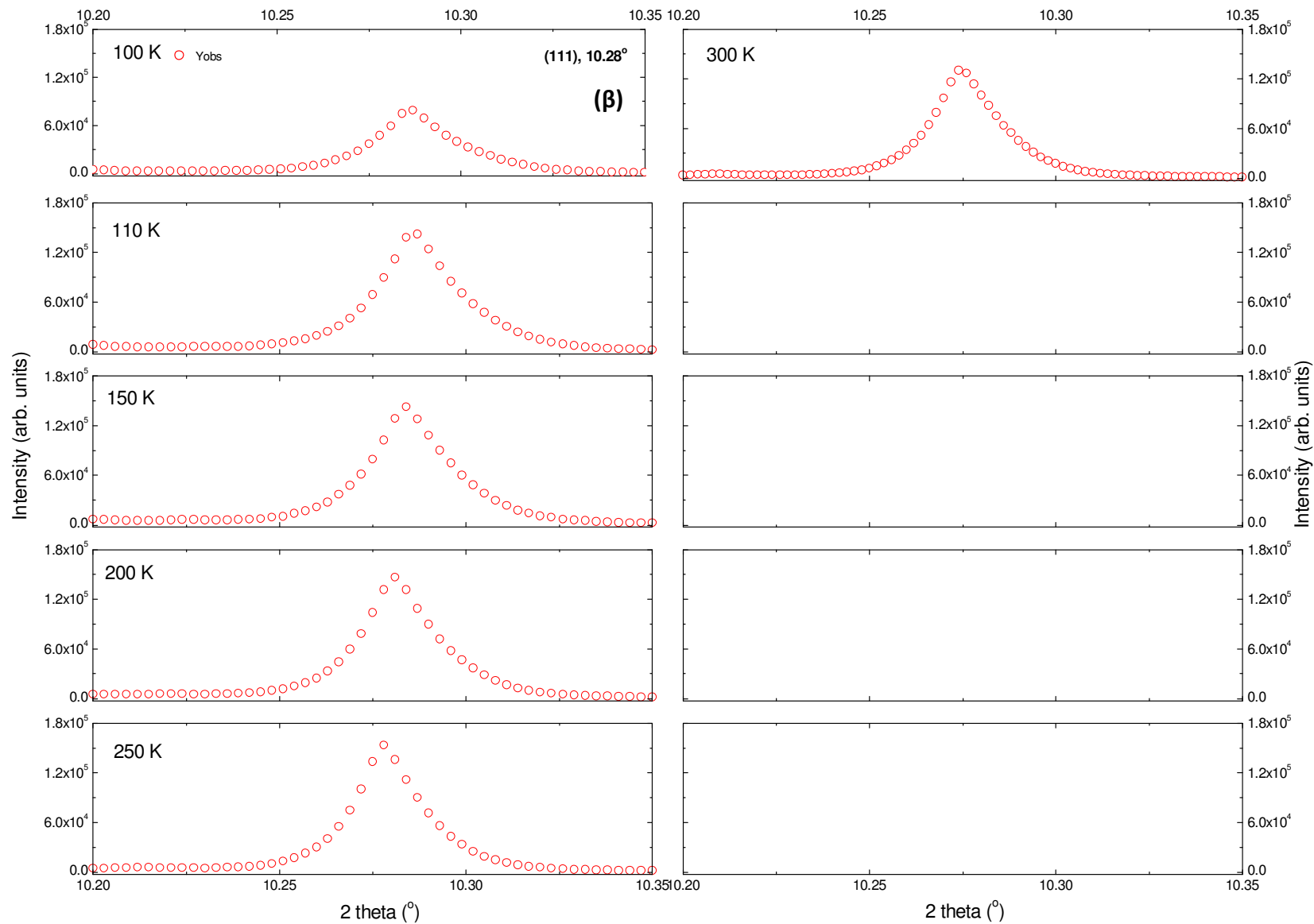


Σχήμα Π.Γ.5. (β) Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (110) σε γωνία $2\theta=9.02^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, στο θερμοκρασιακό εύρος $100 \leq T \leq 300$ K.

‘Παράρτημα Γ’

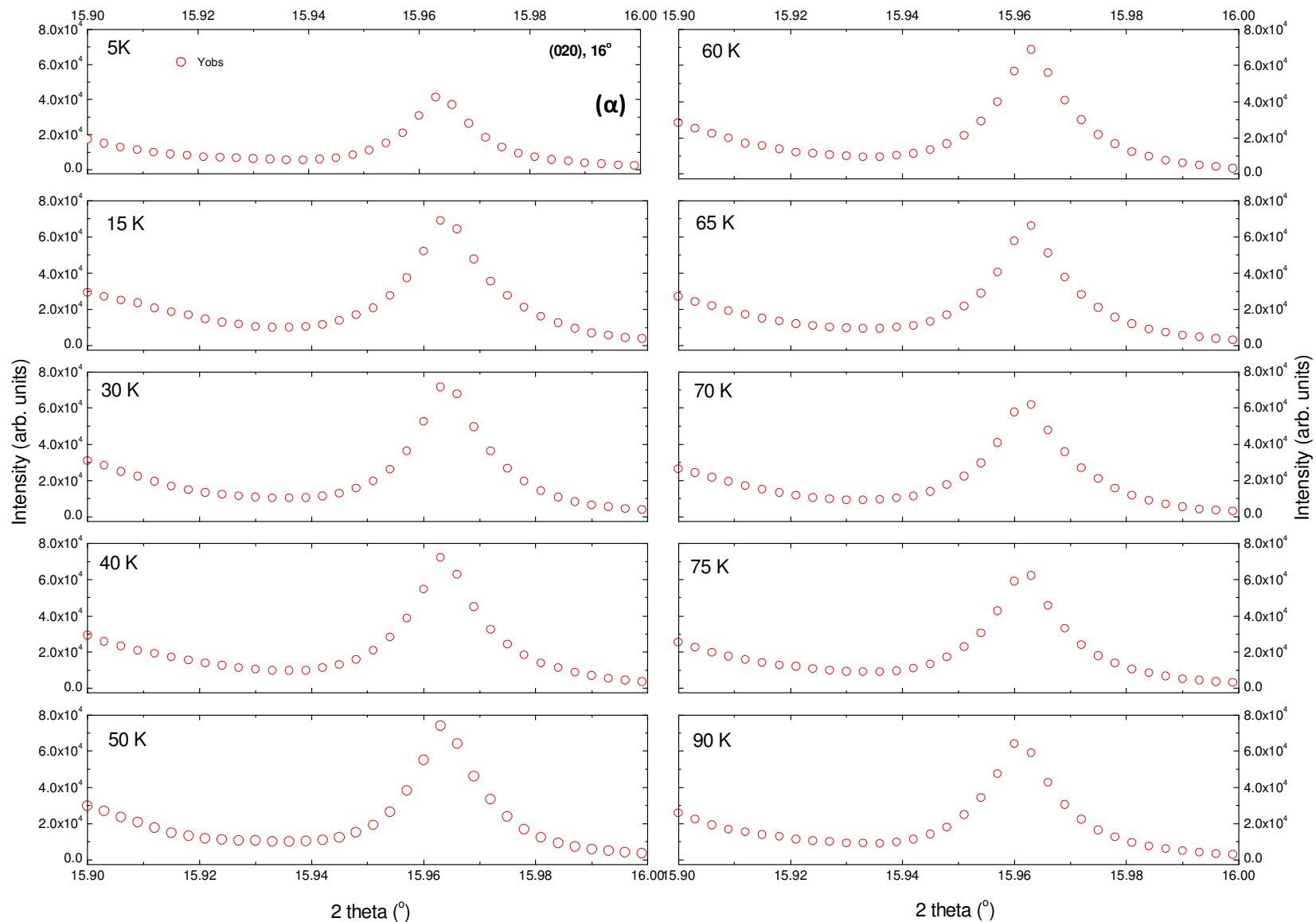


Σχήμα Π.Γ.6. (α) Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (111) σε γωνία $2\theta=2\vartheta=10.30^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, στο θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 90$ K.

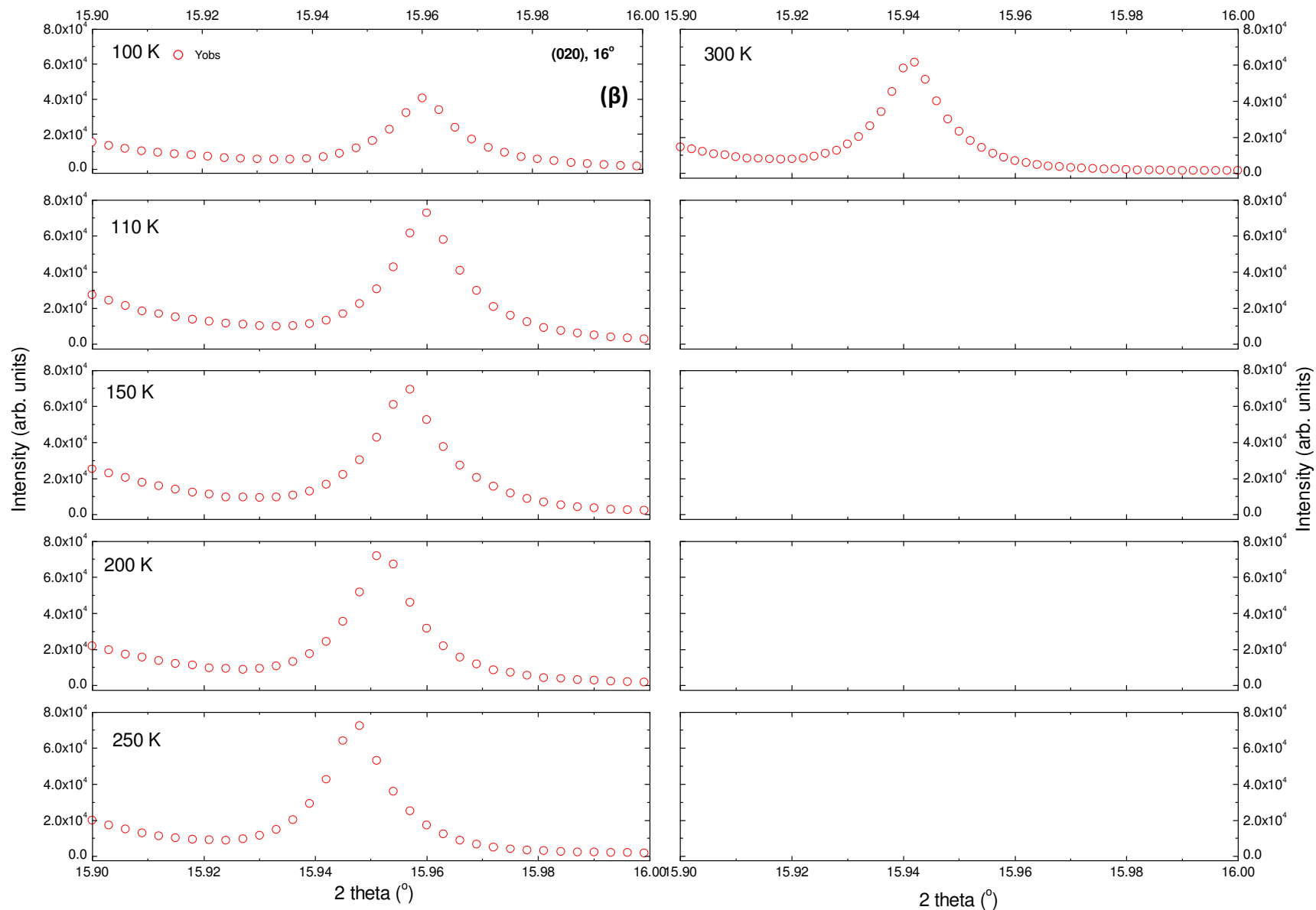


Σχήμα Π.Γ.6. (β) Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (111) σε γωνία $2\theta=2\vartheta=10.30^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, στο θερμοκρασιακό εύρος $100 \leq T \leq 300$ K.

‘Παράρτημα Γ’



Σχήμα Π.Γ.7. (α) Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (020) σε γωνία $2\theta=15.96^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, στο θερμοκρασιακό εύρος $5 \leq T \leq 90$ K.



Σχήμα Π.Γ.7. (β) Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (020) σε γωνία $2\theta=15.96^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου $CuMnO_2$, από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, στο θερμοκρασιακό εύρος $100 \leq T \leq 300$ K.

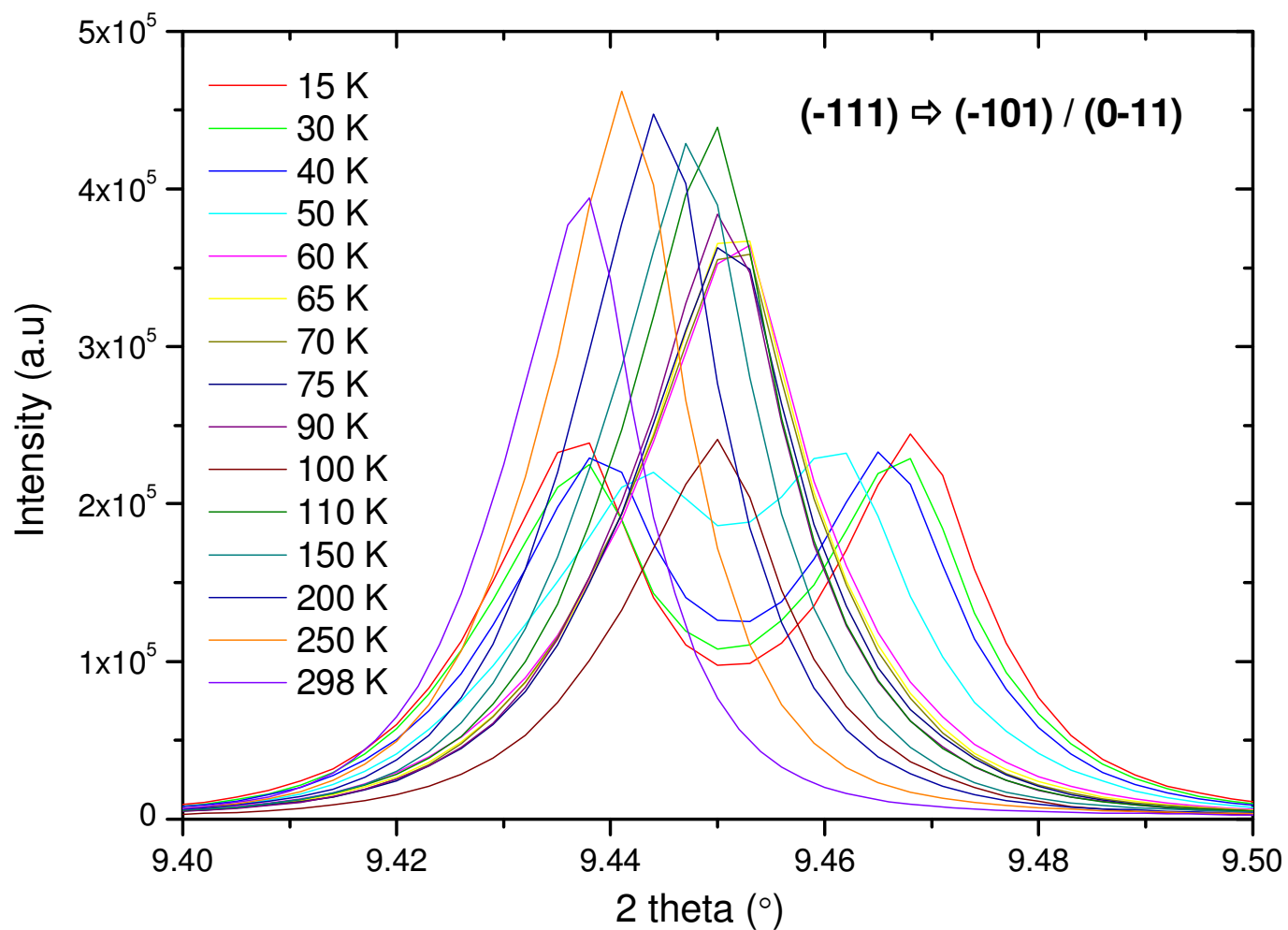
Π.Γ.1.2 Διαχωρισμός ανακλάσεων Bragg

Αξίζει να σημειωθεί πως ο διαχωρισμός των ανακλάσεων Bragg σε δυο επιμέρους υφίσταται και για τις ανακλάσεις στις υπόλοιπες προαναφερθείσες γωνίες, στη θερμοκρασιακή περιοχή $T < T_N$, αλλά δεν είναι τόσο εμφανής, όπως στην ανάκλαση (110). Επίσης, η μειωμένη τιμή της έντασης όλων των ανακλάσεων Bragg στη θερμοκρασία $T=100$ K οφείλεται σε τεχνικούς λόγους του πειράματος στη συγκεκριμένη θερμοκρασία.

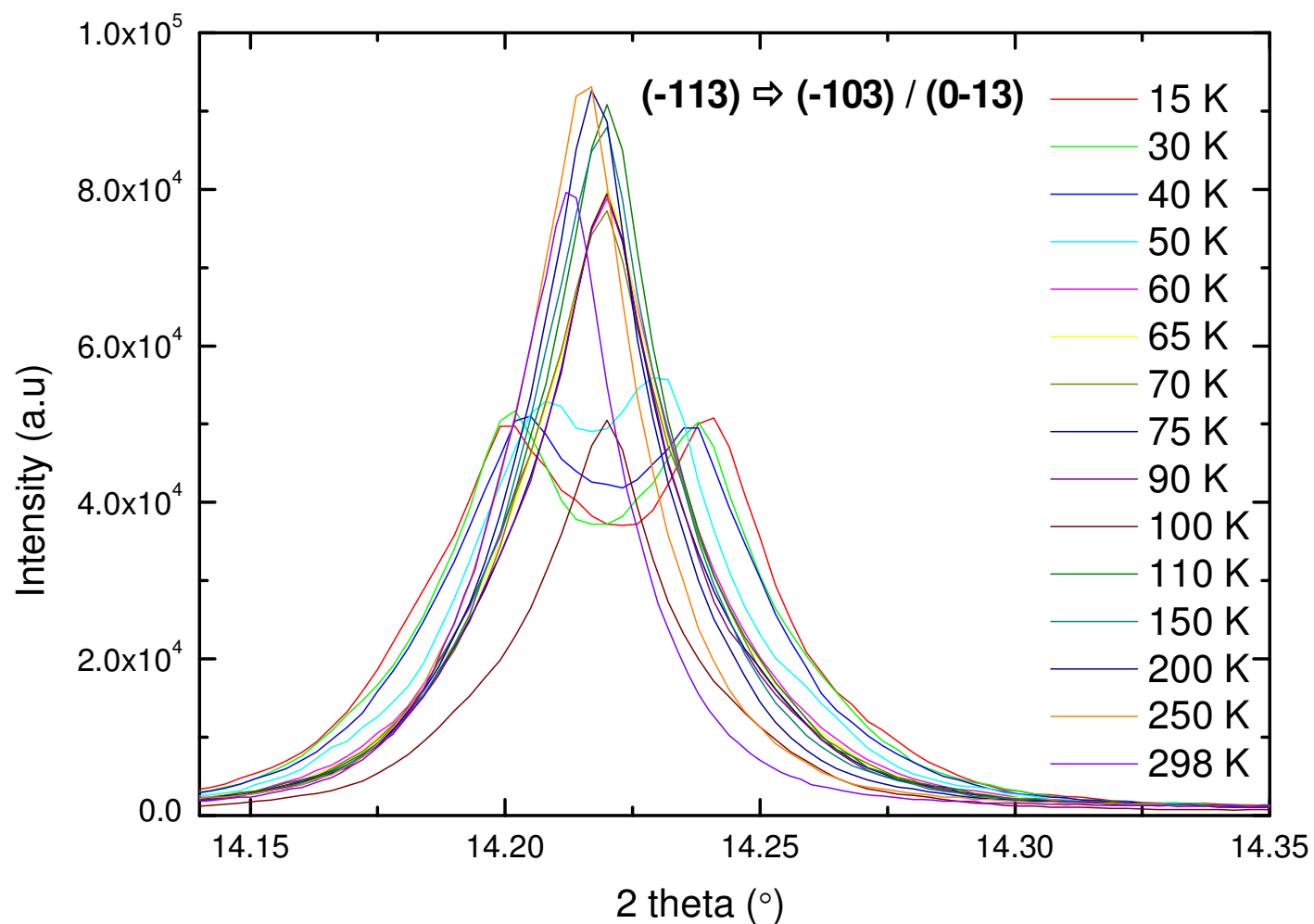
- Επίσης, στο Σχήμα Π.Γ.8 παρουσιάζεται σε ένα διδιάστατο διάγραμμα, στη θερμοκρασιακή περιοχή $15 \leq T \leq 298$ K, η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (-111) στο μονοκλινές σύστημα C2/m. Φαίνεται ο διαχωρισμός της στις επιμέρους ανακλάσεις της (-101) και (0-11) στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$.
- Κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα Π.Γ.9 παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (-113) στο C2/m, η οποία διαχωρίζεται στις επιμέρους ανακλάσεις (-103) και (0-13) στο $P\bar{1}$.
- Επίσης, στο Σχήμα Π.Γ.10 φαίνεται η εξέλιξη της ανάκλασης (-311) στο C2/m στις επιμέρους (-2-11) και (-1-21) στο $P\bar{1}$,
- στο Σχήμα Π.Γ.11 της ανάκλασης (113) στις επιμέρους (013) και (103) στο $P\bar{1}$
- στο Σχήμα Π.Γ.12 της ανάκλασης (-114) στις (-104) και (0-14) στο $P\bar{1}$ και
- τέλος, στο Σχήμα Π.Γ.13 της (220) στο C2/m, η οποία διαχωρίζεται στις επιμέρους (200) και (020).

Το Σχήμα Π.Γ.14 παρουσιάζει με άλλο τρόπο την εξέλιξη ορισμένων αντιπροσωπευτικών κορυφών σε γωνίες 2θ , όπου εμφανίζεται ο διαχωρισμός τους, εξαιτίας του μετασχηματισμού φάσης του CuMnO_2 στη θερμοκρασιακή περιοχή $50 \leq T \leq 60$ K. Ο οριζόντιος άξονας παρουσιάζει την εξέλιξη των κορυφών στη γωνία 2θ συναρτήσει της θερμοκρασίας T (κατακόρυφος), ενώ ο άξονας z την έντασή τους –όσο πιο υψηλή η ένταση, τόσο πιο θερμό το χρώμα και αντιστρόφως. Οι ίδιες ανακλάσεις Bragg παρουσιάζονται και στο Σχήμα Π.Γ.15 επιλεκτικά στις θερμοκρασίες $T=5, 50, 60, 65$ και 298 K, όπου παρουσιάζονται οι αντίστοιχες διαπλεγματικές τους αποστάσεις d , προς ανάδειξη του διαχωρισμού τους. Οι πράσινες κάθετες γραμμές κάτω από τις κορυφές Bragg παρουσιάζουν τους αντίστοιχους δείκτες hkl στο μονοκλινές και τρικλινές σύστημα. Συγκεκριμένα, οι κορυφές αυτές διαχωρίζονται ως ακολούθως:

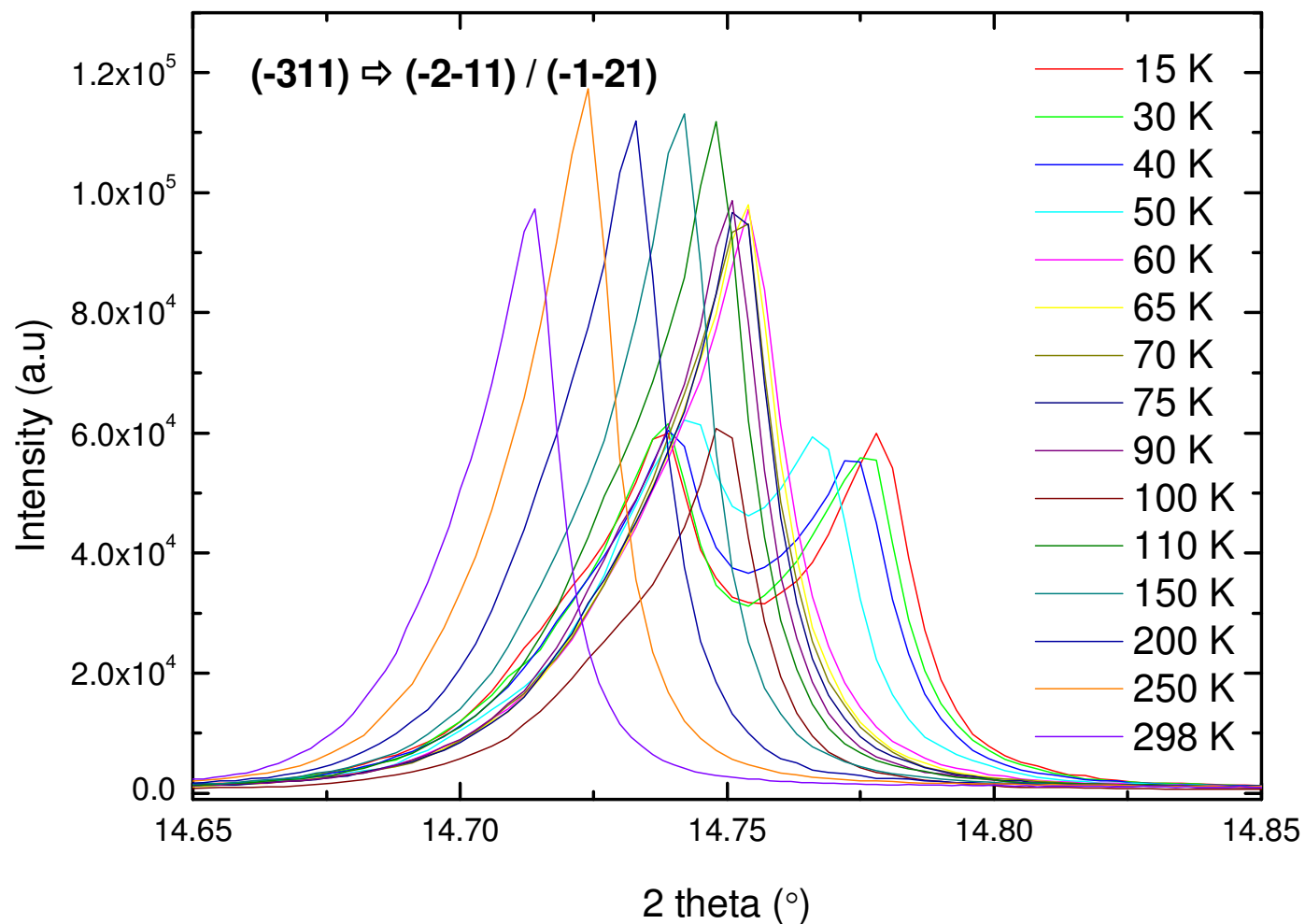
- η κορυφή της γωνίας $2\theta=9.45^\circ$, με $d=2.44 \text{ \AA}$ και hkl (-111) στο C2/m διαχωρίζεται, λόγω μετασχηματισμού, στη (-101) και (0-11) στο $P\bar{1}$ (δηλαδή πρόκειται για την κάτοψη από το Σχήμα Π.Γ.8)
- η κορυφή της γωνίας $2\theta=14.22^\circ$, με $d=1.61 \text{ \AA}$ και hkl (-113) στο C2/m διαχωρίζεται στη (-103) και (0-13) στο $P\bar{1}$ (δηλαδή πρόκειται για την κάτοψη από το Σχήμα Π.Γ.9)
- της γωνίας $2\theta=14.74^\circ$, με $d=1.56 \text{ \AA}$ και hkl (-311) στο C2/m διαχωρίζεται, λόγω μετασχηματισμού, στη (-2-11) και (-1-21) στο $P\bar{1}$ (δηλαδή πρόκειται για την κάτοψη από το Σχήμα Π.Γ.10)
- της γωνίας $2\theta=18.10^\circ$, με $d=1.27 \text{ \AA}$ και hkl (220) στο C2/m διαχωρίζεται στη (200) και (020) στο $P\bar{1}$ (δηλαδή πρόκειται για την κάτοψη από το Σχήμα Π.Γ.13)
- της γωνίας $2\theta=24.58^\circ$, με $d=0.94 \text{ \AA}$ και hkl (-131) στο μονοκλινές C2/m διαχωρίζεται στη (-211) και (1-21) στο τρικλινές $P\bar{1}$ και



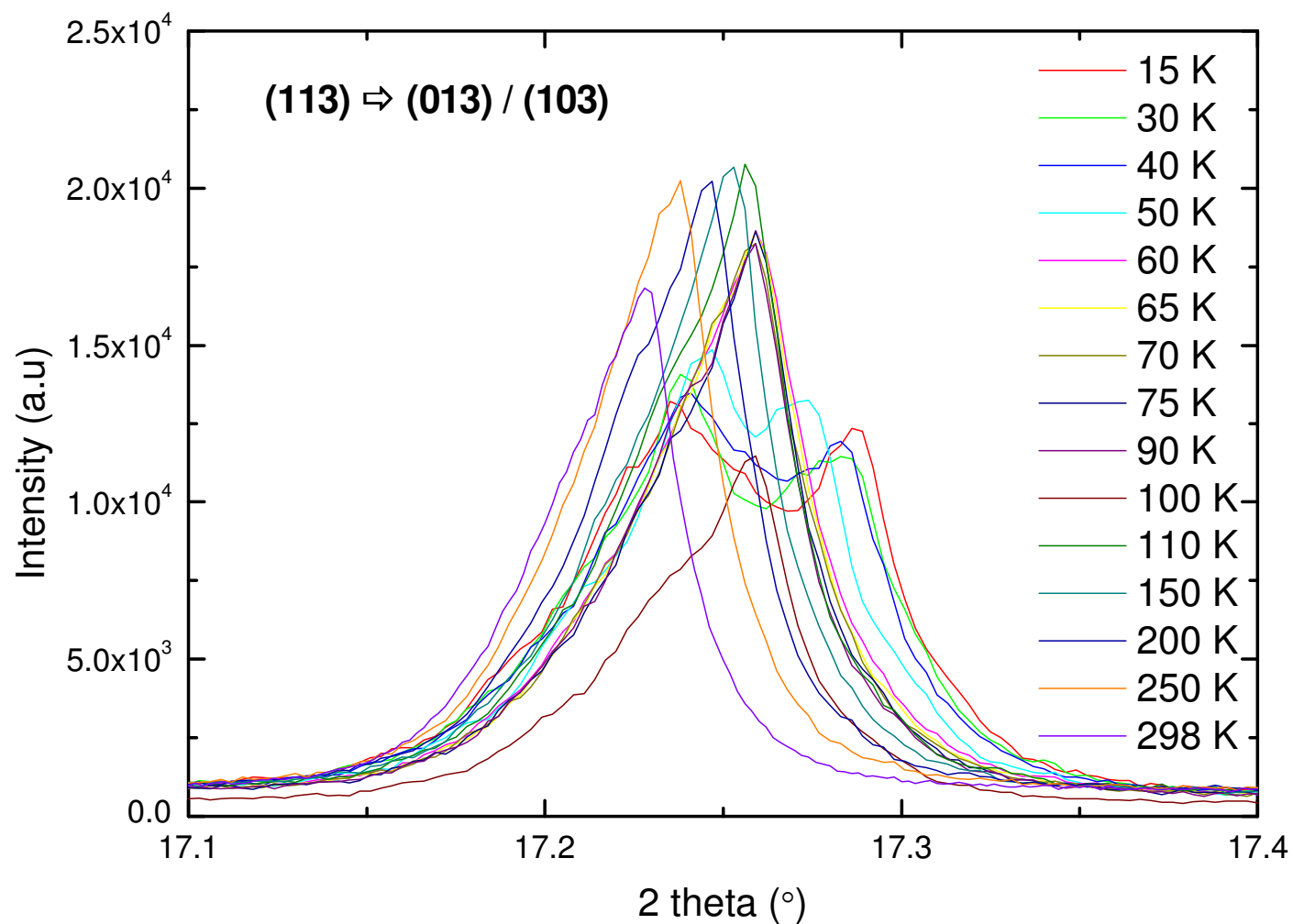
Σχήμα Π.Γ.8. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (-111) στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$, η οποία διαχωρίζεται στις επιμέρους ανακλάσεις της, (-101) και (0-11), στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$, στη θερμοκρασιακή περιοχή $15 \leq T \leq 298$ K.



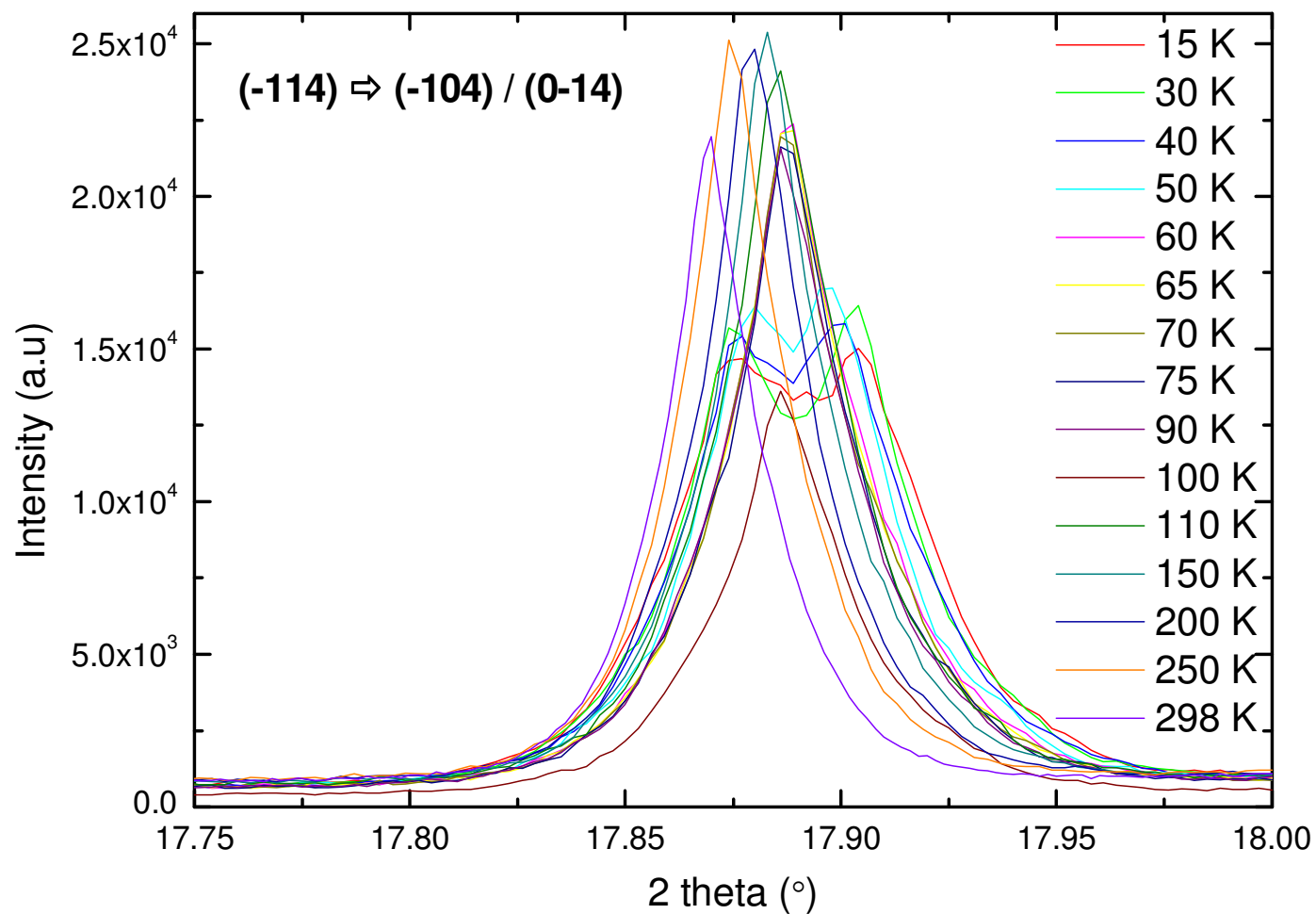
Σχήμα Π.Γ.9. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (-113) στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$, η οποία διαχωρίζεται στις επιμέρους ανακλάσεις της, (-103) και (0-13), στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$, στη θερμοκρασιακή περιοχή $15 \leq T \leq 298$ K.



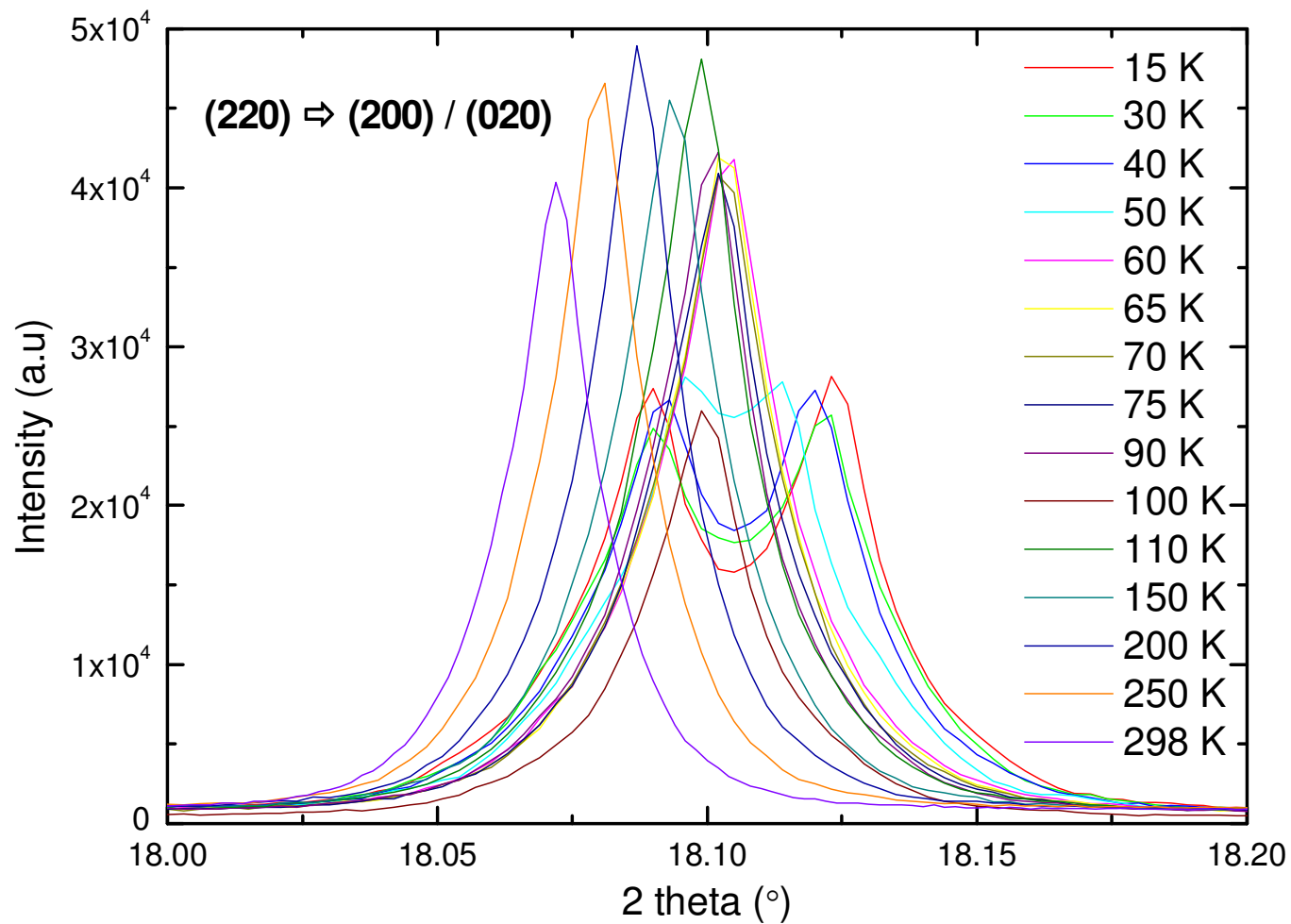
Σχήμα Π.Γ.10. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (-311) σε γωνία $2\theta=14.75^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , στο θερμοκρασιακό εύρος $15 \leq T \leq 298$ K, η οποία διαχωρίζεται στις επιμέρους ανακλάσεις της, $(-2-11)$ και $(-1-21)$, στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$.



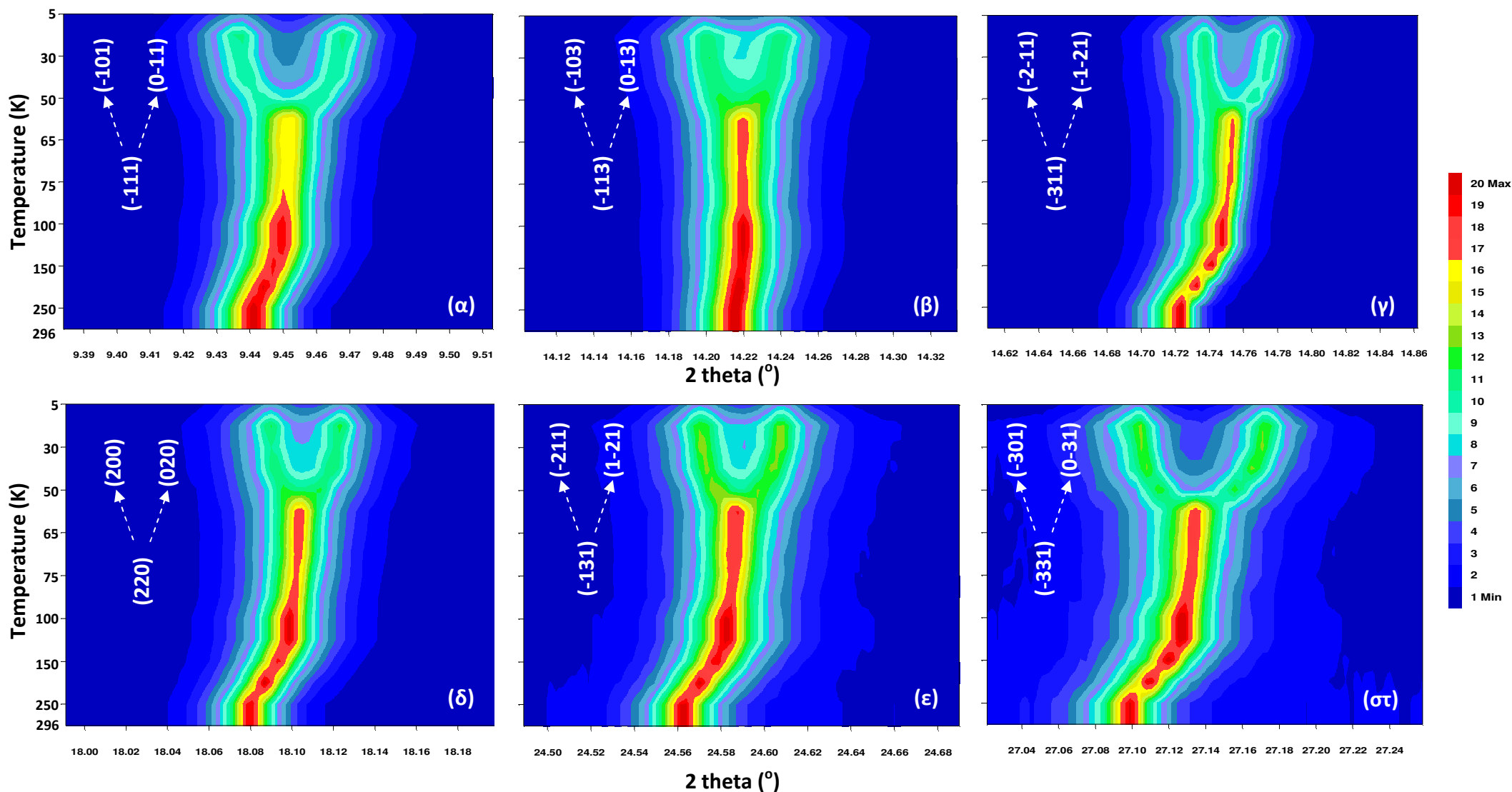
Σχήμα Π.Γ.11. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (020) σε γωνία $2\theta=17.25^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, στο θερμοκρασιακό εύρος $100 \leq T \leq 300$ K.



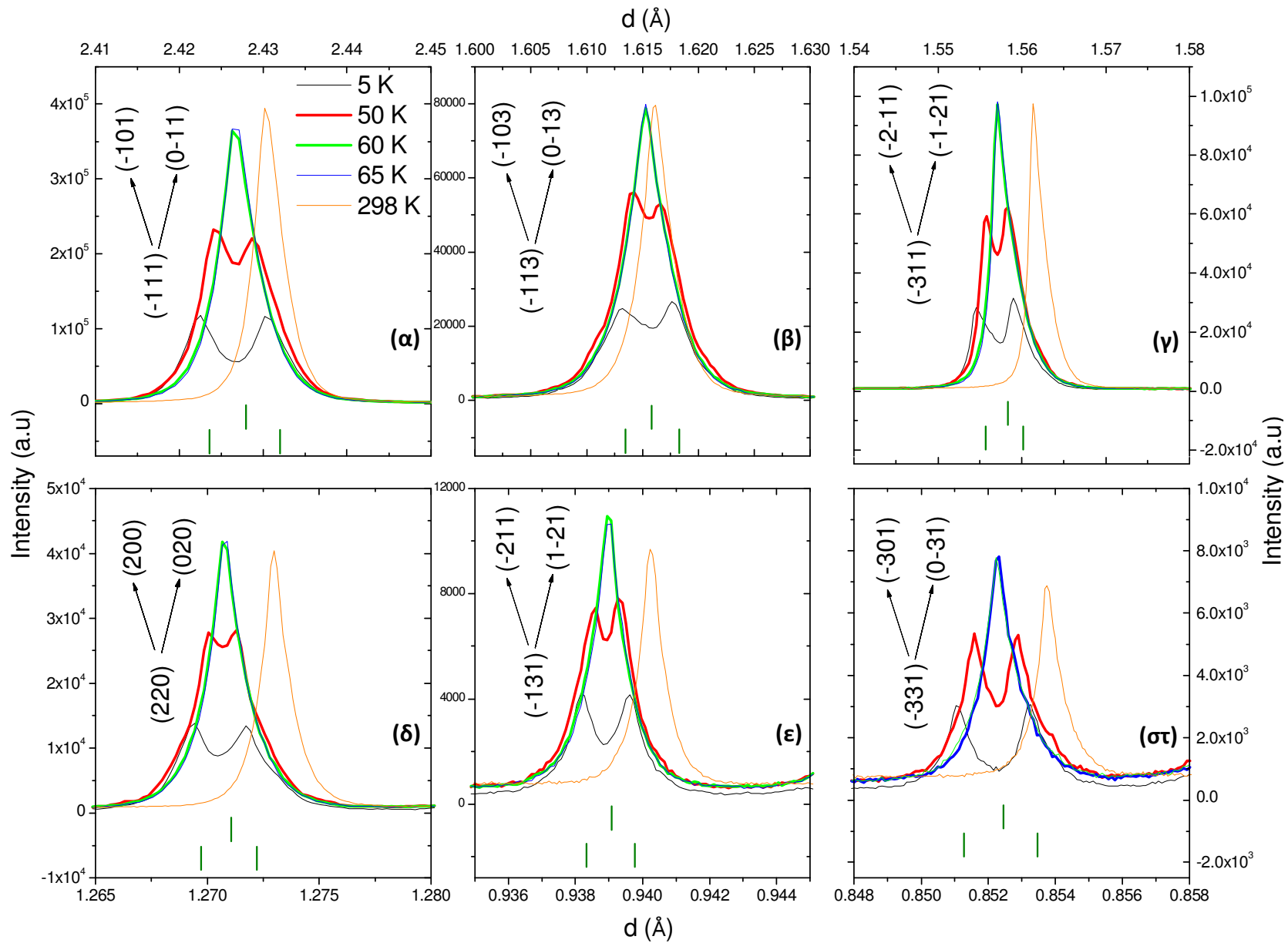
Σχήμα Π.Γ.12. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (020) σε γωνία $2\theta=17.87^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου, στο θερμοκρασιακό εύρος $100 \leq T \leq 300$ K.



Σχήμα Π.Γ.13. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg (220) σε γωνία $2\theta=18.10^\circ$ του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 , η οποία διαχωρίζεται στις επιμέρους ανακλάσεις της, (200) και (020), στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$, στο θερμοκρασιακό εύρος $15 \leq T \leq 298$ K.



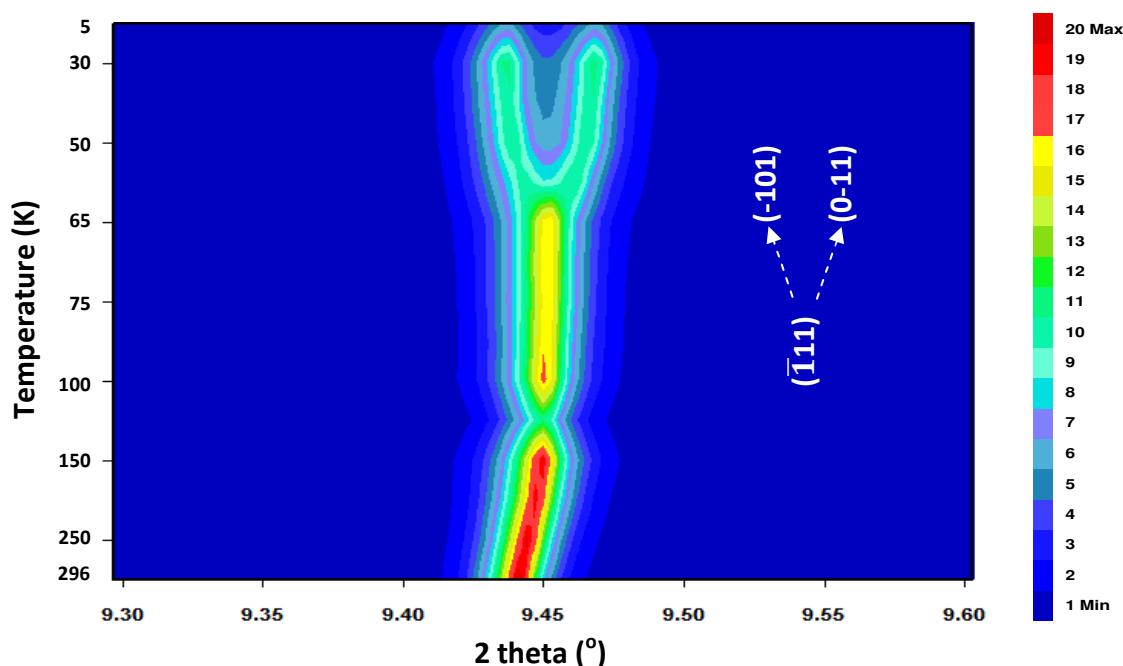
Σχήμα Π.Γ.14. Τα διδιάστατα διαγράμματα των ανακλάσεων Bragg (α) $(\bar{1}11)$, (β) $(\bar{1}13)$, (γ) $(\bar{3}11)$, (δ) (220) , (ε) $(\bar{1}31)$ και (στ) $(\bar{3}31)$ του φυλλόμορφου CuMnO_2 , οι οποίες εμφανίζονται στις αντίστοιχες γωνίες $2\theta = 9.44^\circ$, 14.21° , 14.72° , 18.08° , 24.56° και 27.10° –για θερμοκρασία $T=296$ K. Παρουσιάζεται η εξέλιξη αυτών στη θερμοκρασιακή περιοχή $5 \leq T \leq 296$ K.



Σχήμα Π.Γ.15. Τα διδιάστατα διαγράμματα της έντασης των ανακλάσεων Bragg (α) $(\bar{1}11)$, (β) $(\bar{1}13)$, (γ) $(\bar{3}11)$, (δ) (220) , (ε) $(\bar{1}31)$ και (στ) $(\bar{3}31)$ συναρτήσει της διαπλεγματικής απόστασής τους, d (Å). Παρουσιάζεται η εξέλιξη αυτών επιλεκτικά στις θερμοκρασίες $T=5, 50, 60, 65$ και 298 K προς ανάδειξη του διαχωρισμού των ανακλάσεων αυτών.

- η κορυφή της γωνίας $2\theta=27.13^\circ$, με $d=0.85\text{\AA}$ και hkl (-331) στο C2/m διαχωρίζεται στη (-301) και (0-31) στο P $\bar{1}$.

Κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα Π.Γ.16 –και συμπληρωματικά ως προς το Σχήμα Π.Γ.5(α) και το Σχήμα Π.Γ.5(β)– παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg ($\bar{1}11$) από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου συναρτήσεως της θερμοκρασίας, στην περιοχή $5\leq T\leq 296$ K. Η συγκεκριμένη ανάκλαση αντιστοιχεί σε ενδοπλεγματική απόσταση $d=2.427$ Å. Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας T συνεπάγεται τη διαστολή του κρυστάλλου του CuMnO_2 , με συνακόλουθη αύξηση της διαπλεγματικής απόστασής του d και μείωση της αντίστοιχης γωνίας 2θ της κορυφής ανάκλασης. Παρατηρείται πως η συγκεκριμένη ανάκλαση ($\bar{1}11$) υφίσταται στη θερμοκρασιακή περιοχή $T_N\leq T\leq 296$ K, όπου το CuMnO_2 κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα C2/m, ενώ διαχωρίζεται στις επιμέρους της, ($\bar{1}01$) και ($0\bar{1}1$), στη θερμοκρασιακή περιοχή $T\leq T_N$, όπου κρυσταλλώνεται στο P $\bar{1}$.



Σχήμα Π.Γ.16. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της ανάκλασης Bragg ($\bar{1}11$) από τα πειραματικά δεδομένα συγχρότρου του CuMnO_2 συναρτήσεως της θερμοκρασίας, στην περιοχή $5\leq T\leq 296$ K. Παρατηρείται πως η ($\bar{1}11$) υφίσταται στη θερμοκρασιακή περιοχή $T_N\leq T\leq 296$ K, όπου το CuMnO_2 κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα C2/m, ενώ διαχωρίζεται στις επιμέρους της, ($\bar{1}01$) και ($0\bar{1}1$), στη θερμοκρασιακή περιοχή $T\leq T_N$, όπου κρυσταλλώνεται στο P $\bar{1}$.

Τέλος, ο Πίνακας Π.Γ.1 συνοψίζει τις γωνίες 2θ , όπου εμφανίζονται οι ανακλάσεις Bragg του φυλλόμορφου οξειδίου CuMnO_2 στο τρικλινές σύστημα P $\bar{1}$ και με ποιες αυτές αντιστοιχούν στο μονοκλινές C2/m, για μήκος κύματος $\lambda=0.399861$ Å –δηλαδή ίδιο με το πείραμα που πραγματοποιήθηκε στο περιθλασίμετρο ID31 του συγχρότρου. Στην περίπτωση του συγκεκριμένου οξειδίου –και σε αντίθεση με το μητρικό $\alpha\text{-NaMnO}_2$ –, ο διαχωρισμός των ανακλάσεων Bragg εξαιτίας του μετασχηματισμού φάσης είναι ευκρινής και μάλιστα διακρίνεται εμφανώς σε ορισμένες ανακλάσεις –π.χ., ανάκλαση (110), Σχήμα Π.Γ.5(α) και Σχήμα Π.Γ.5(β).

Πίνακας Π.Γ.1. Οι αντιστοιχίες των δεικτών Miller (*hkl*) κορυφών του CuMnO_2 όταν κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές $C2/m$ και τρικλινές $P\bar{1}$ σύστημα για $\lambda=0.399861 \text{ \AA}$ – δηλαδή ίδιο με το πείραμα που πραγματοποιήθηκε στο περιθλασίμετρο ID31 του συγχρότρου.

#	2θ (°)	Κρυσταλλογραφικό σύστημα	
		$P\bar{1}$	$C2/m$
1	4.01	(001)	(001)
2	8.02	(002)	(002)
3	8.45	(-1-11)	(-201)
4	8.48	(110)	(200)
5	9.02	(100)/(010)	(110)
6	9.44	(-101)/(0-11)	(-111)
7	10.16	(-1-12)	(-202)
8	10.22	(111)	(201)
9	10.28	(101)/(011)	(111)
10	11.37	(-102)/(0-12)	(-112)
11	12.04	(003)	(003)
12	12.90	(-1-13)	(-203)
13	13.00	(112)	(202)
14	14.20	(-103)/(0-13)	(-113)
15	14.73	(-2-11)/(-1-21)	(-311)
16	15.87	(013)/(103)	(113)
17	15.96	(1-10)	(020)
18	16.08	(004)	(004)

Π.Γ.1.3 Ανάλυση Rietveld

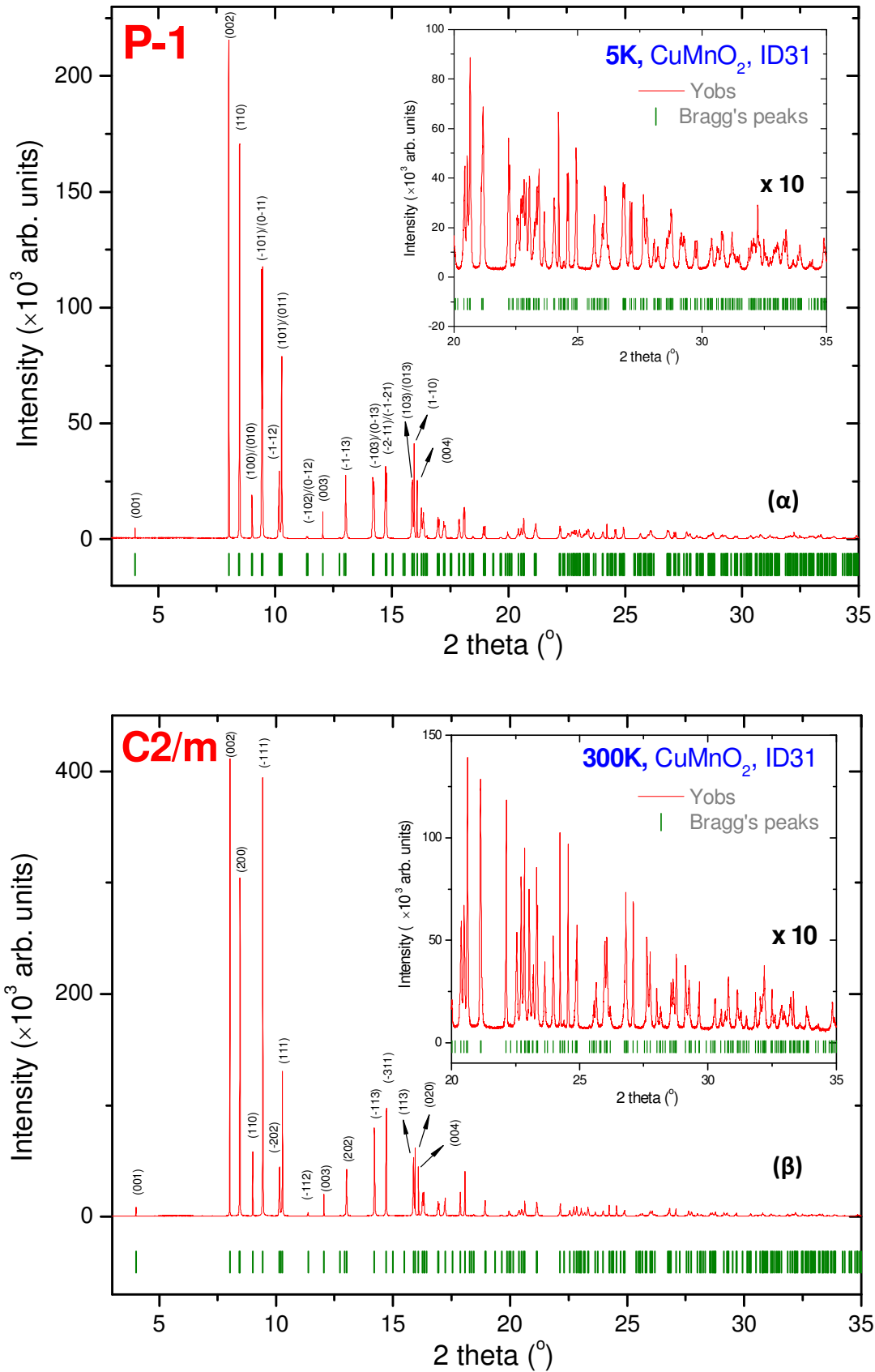
Στο Σχήμα Π.Γ.17(α) και το Σχήμα Π.Γ.17(β) παρουσιάζονται τα περιθλασιγράμματα από ακτινοβολία συγχρότρου του CuMnO_2 σε θερμοκρασίες $T=5 \text{ K}$ και 298 K , αντιστοίχως. Στις κορυφές αυτών αναγράφονται οι δεικτοδοτήσεις Miller (hkl) –τις οποίες μάλιστα συνοψίζει και ο προαναφερθέν Πίνακας Π.Γ.1–, όταν το φυλλόμορφο $\alpha\text{-NaMnO}_2$ κρυσταλλώνεται στο τρικλινές $R\bar{1}$ και το μονοκλινές $C2/m$ σύστημα, αντιστοίχως. Η σειρά των κάθετων πράσινων γραμμών παριστάνει τις κορυφές Bragg του CuMnO_2 στα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά συστήματα. Τα ένθετα διαγράμματα είναι η μεγέθυνση $\times 10$ των περιθλασιγραμμάτων αυτών, στην περιοχή $2\theta=20\text{-}25^\circ$ για λόγους ευκρίνειας.

Στο Σχήμα Π.Γ.18(α) παρουσιάζεται η εξέλιξη του δεσμού $\text{Mn}_2\text{-Mn}_3$ συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή $5\leq T\leq 300 \text{ K}$, ενώ στο Σχήμα Π.Γ.18(β) η εξέλιξη του όγκου, V_t , του ντελαφοσίτη CuMnO_2 . Παρατηρείται πως αυξάνονται αναλογικά ως προς την αύξηση της θερμοκρασίας και τη συνακόλουθη διαστολή του κρυστάλλου CuMnO_2 , ισοτροπικά.

Μέχρι στιγμής έχει μελετηθεί η εξέλιξη των αποστάσεων των διάφορων δεσμών Mn-Mn και Mn-O , που παρατηρούνται εντός του διδιάστατου επιπέδου ab , δίχως όμως να έχουν ληφθούν υπόψη τα παρένθετα κατιόντα Cu^+ . Ο ρόλος των παρένθετων κατιόντων και η εξέλιξη της απόστασης των δεσμών μεταξύ τους και με τα πλησιέστερα γειτονικά κατιόντα Mn^{3+} και ανιόντα O^{2-} μελετάται. Χάριν ευκολίας ας θεωρηθεί πως απομονώνονται τα δύο πλησιέστερα γειτονικά οκτάεδρα Mn^{3+}O_6 από τη δομή του φυλλόμορφου CuMnO_2 , οπότε αν οριστούν ως Cu_1 , Cu_2 και Cu_3 τα πλησιέστερα γειτονικά κατιόντα Cu^+ στα οκτάεδρα αυτά, προκύπτει το Σχήμα Π.Γ.19. Η εξέλιξη της απόστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας των δεσμών μεταξύ των κατιόντων Mn^{3+} και του πλησιέστερου κατιόντος Cu^+ : $\text{Mn}_2\text{-Cu}_1$ και $\text{Mn}_3\text{-Cu}_1$, όπως και των δεσμών μεταξύ των τριών πλησιέστερα γειτονικών κατιόντων: $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$, $\text{Cu}_1\text{-Cu}_3$ και $\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$, παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Γ.20. Οι αποστάσεις των δεσμών αυτών ακολουθεί την ίδια πορεία, όπως ακριβώς και οι δεσμοί Mn-Mn και Mn-O .

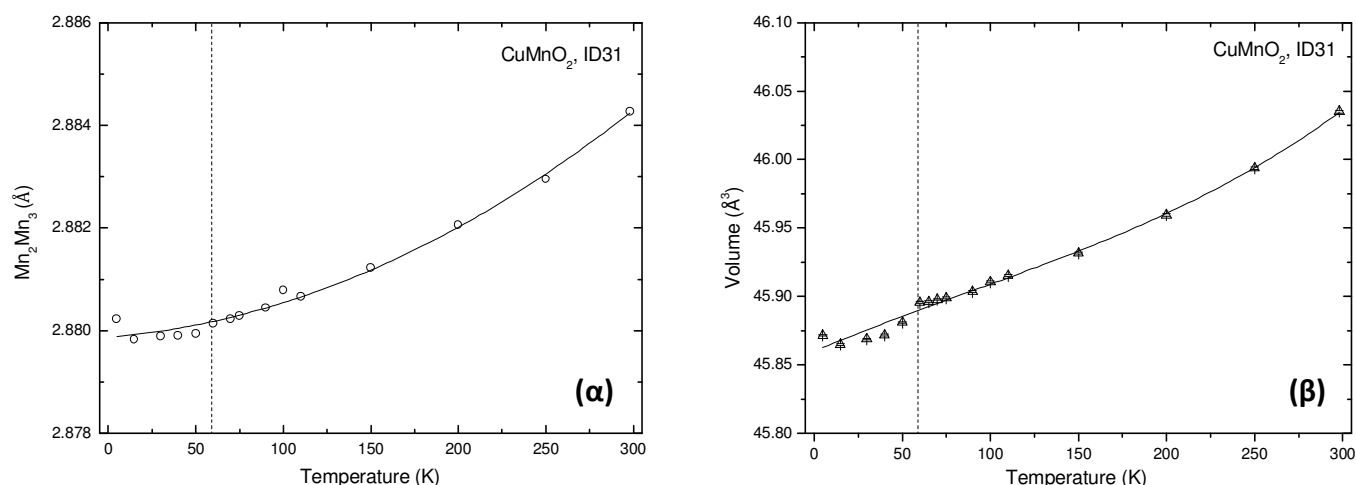
Συγκεκριμένα, οι αποστάσεις των δεσμών: $\text{Mn}_2\text{-Cu}_1$ και $\text{Mn}_3\text{-Cu}_1$ είναι ίσες μεταξύ τους, σχηματίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο το ισοσκελές τρίγωνο $\text{Mn}_2\text{-Cu}_1\text{-Mn}_3$ με $\text{Mn}_2\text{-Cu}_1=\text{Mn}_3\text{-Cu}_1=3.2805 \text{ \AA}$ στη θερμοκρασία δωματίου $T=298 \text{ K}$. Οι αποστάσεις αυτές συρρικνώνονται διαρκώς με τη συστολή του κρυστάλλου μέχρι και $\sim 0.03 \%$ στη θερμοκρασία $T=70 \text{ K}$, όπου $\text{Mn}_2\text{-Cu}_1=\text{Mn}_3\text{-Cu}_1=3.2795 \text{ \AA}$. Στη θερμοκρασιακή περιοχή του τρικλινούς συστήματος οι αποστάσεις των δεσμών αυτών εξελίσσονται ανισοτροπικά: του πρώτου μειώνεται μέχρι και $\text{Mn}_2\text{-Cu}_1=3.2760 \text{ \AA}$ (μείωση κατά $\sim 0.11 \%$). Αντίθετα, του δεύτερου αυξάνει κατά παρόμοιο ποσοστό $\sim 0.13 \%$, σε $\text{Mn}_3\text{-Cu}_1=3.2837 \text{ \AA}$ στη θερμοκρασία $T=5 \text{ K}$ με απόσταση δεσμού μεγαλύτερη ακόμα και από την αρχική του στη θερμοκρασία δωματίου $T=298 \text{ K}$. Κατά τον ίδιο τρόπο εξελίσσονται και οι αποστάσεις των δεσμών $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$ και $\text{Cu}_1\text{-Cu}_3$, που μάλιστα θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως οι ίσες πλευρές του ισοσκελούς τριγώνου $\text{Cu}_2\text{-Cu}_1\text{-Cu}_3$ –Σχήμα Π.Γ.19.

Είναι $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2=\text{Cu}_1\text{-Cu}_3=3.1461 \text{ \AA}$ για να συρρικνωθούν σταδιακά, μέχρι $\sim 0.28 \%$ στη θερμοκρασία $T=70 \text{ K}$ σε $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2=\text{Cu}_1\text{-Cu}_3=3.1374 \text{ \AA}$. Από εκεί μέχρι και τη θερμοκρασία $T=5 \text{ K}$ πάλι εξελίσσονται ανισοτροπικά: η απόσταση του πρώτου δεσμού συρρικνώνεται μέχρι $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2=3.1324 \text{ \AA}$ (μείωση κατά $\sim 0.16 \%$), ενώ του $\text{Cu}_1\text{-Cu}_3$ αυξάνει κατά 0.09% σε $\text{Cu}_1\text{-Cu}_3=3.1374 \text{ \AA}$. Η απόσταση του δεσμού $\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$, είναι η μόνη που μειώνεται σταδιακά και ομοιόμορφα: από 2.8843 \AA στη θερμοκρασία δωματίου $T=298 \text{ K}$ συρρικνώνεται κατά $\sim 0.14 \%$ σε $\text{Cu}_2\text{-Cu}_3=2.8802 \text{ \AA}$ στη θερμοκρασία $T=5 \text{ K}$. Οι συρρικνώσεις των αποστάσεων των δεσμών αυτών εξελίσσονται με αυτόν τον τρόπο στη θερμοκρασιακή περιοχή $T\leq T_N$,

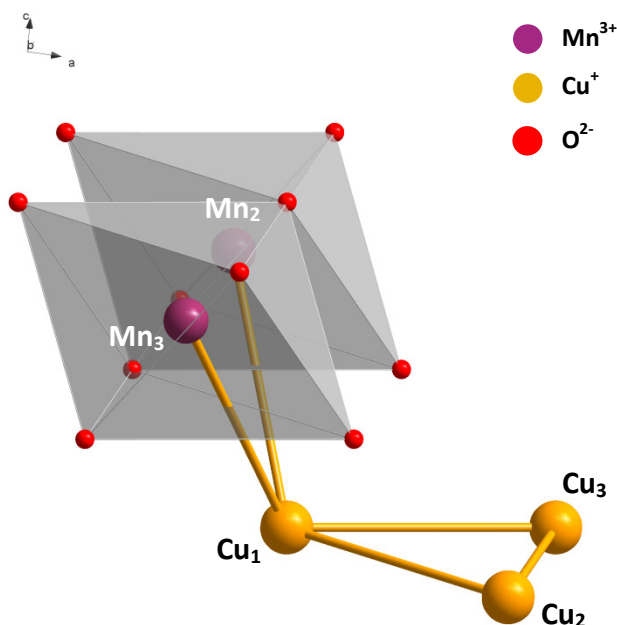


Σχήμα Π.Γ.17. Τα περιθλασιγράμματα από ακτινοβολία συγχρότρου του CuMnO_2 σε θερμοκρασίες (α) 5K και (β) 298K, αντιστοίχως. Φαίνονται οι δεικτοδοτήσεις (hkl) όταν το $\alpha\text{-NaMnO}_2$ κρυσταλλώνεται στο τρικλινές $P\bar{1}$ και μονοκλινές $C2/m$ σύστημα.

προκειμένου ο κρύσταλλος να ανακουφιστεί από τις ενδογενείς τάσεις, εξαιτίας του μετασχηματισμού φάσης από το μονοκλινές C2/m στο τρικλινές σύστημα P $\bar{1}$.



Σχήμα Π.Γ.18. Παρουσιάζεται (α) η εξέλιξη του δεσμού Mn_2Mn_3 συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή $5 \leq T \leq 300$ K, ενώ στο (β) η εξέλιξη του όγκου, V_t , του ντελαφοσίτη $CuMnO_2$. Παρατηρείται πως αυξάνονται αναλογικά ως προς την αύξηση της θερμοκρασίας και τη συνακόλουθη διαστολή του κρυστάλλου $CuMnO_2$, ιστροπικά.



Σχήμα Π.Γ.19. Χάρην ευκολίας ας θεωρηθεί πως απομονώνονται τα δύο πλησιέστερα γειτονικά οκτάεδρα $Mn^{3+}O_6$ από τη δομή του φυλλόμορφου $CuMnO_2$, οπότε ως Cu_1 , Cu_2 και Cu_3 ορίζονται τα πλησιέστερα γειτονικά κατιόντα Cu^+ στα οκτάεδρα αυτά. Οι αποστάσεις των δεσμών αυτών ακολουθεί την ίδια πορεία, όπως ακριβώς και οι δεσμοί Mn-Mn και Mn-O.

Π.Γ.1.4 Μικροτάσεις βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’

Στο Σχήμα Π.Γ.21 παρουσιάζεται η εξέλιξη των μικροτάσεων βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’ στο πλέγμα του φυλλόμορφου $CuMnO_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή $5 \leq T \leq 300$ K. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στη θερμοκρασία μετάβασης $T_N \approx 60$ K. Όπως και στην περίπτωση

του μητρικού ντελαφοσίτη $\alpha\text{-NaMnO}_2$, οι συντελεστές των μικροτάσεων αυτών παρουσιάζονται ομαδοποιημένοι:

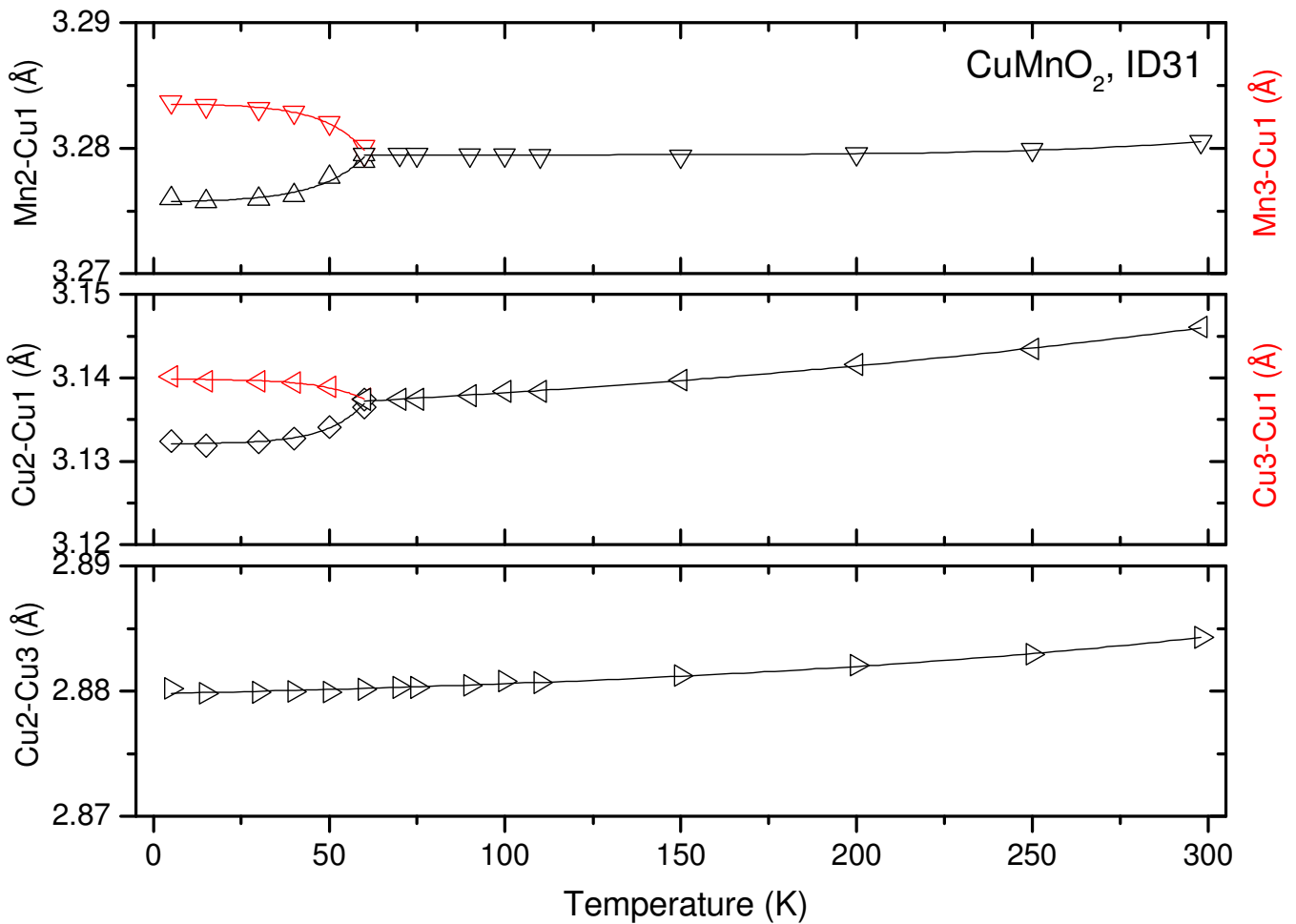
(α) S_{220} , S_{202} και S_{022}

(β) S_{400} , S_{040} και S_{004}

(γ) S_{301} , S_{103} και S_{121}

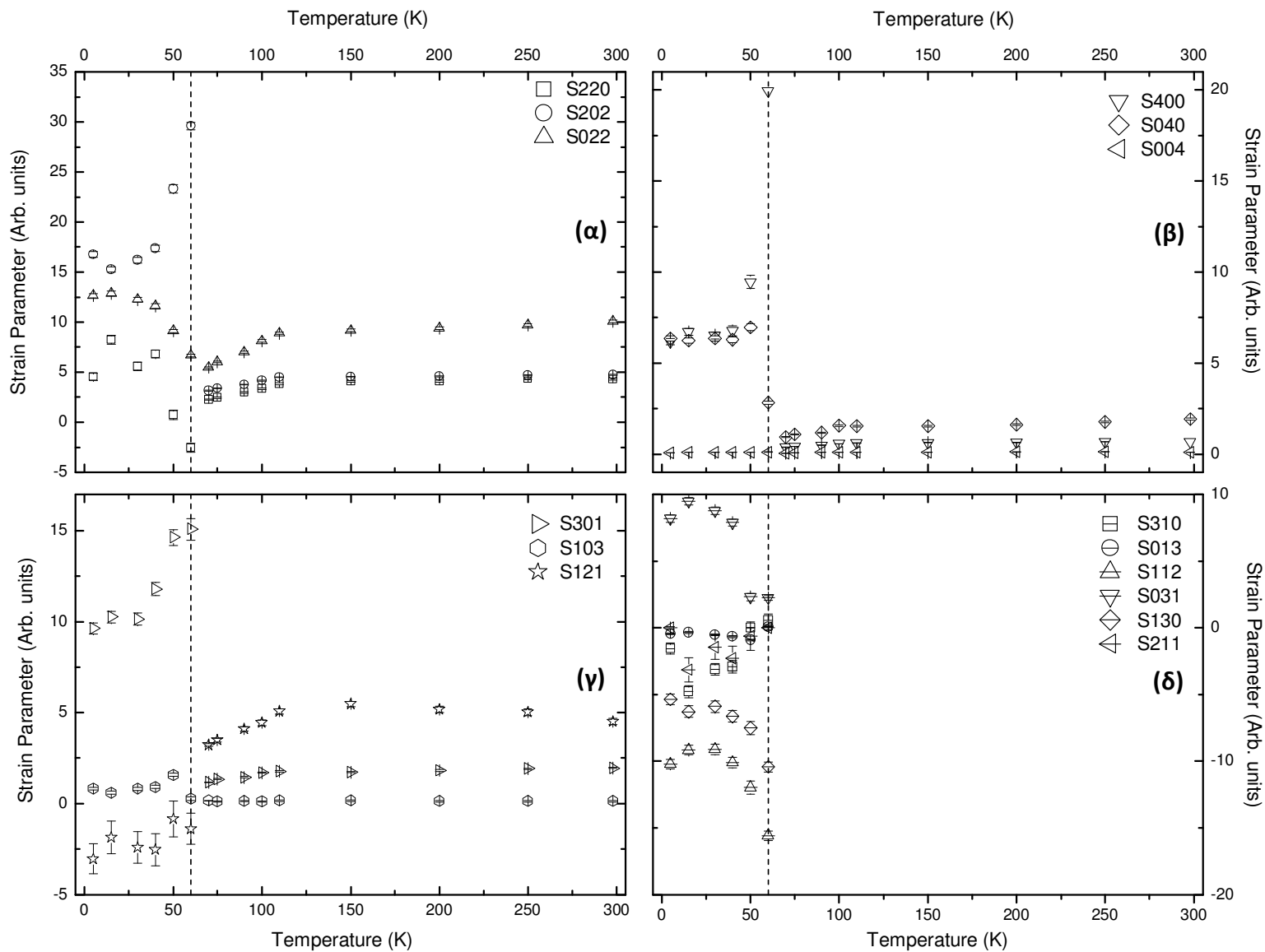
(δ) S_{210} , S_{130} , S_{031} , S_{013} , S_{211} και S_{112}^* .

Παρατηρείται πως όλοι οι συντελεστές μικροτάσεων έχουν παραπλήσιες τιμές και δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες μεταβολές με την εξέλιξη της θερμοκρασίας στην περιοχή $T_N \leq T \leq 300$ K.



Σχήμα Π.Γ.20. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της απόστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας των δεσμών μεταξύ των κατιόντων Mn^{3+} και του πλησιέστερου κατιόντος Cu^+ : $\text{Mn}_2\text{-Cu}_1$ και $\text{Mn}_3\text{-Cu}_1$, όπως και των δεσμών μεταξύ των τριών πλησιέστερα γειτονικών κατιόντων: $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$, $\text{Cu}_1\text{-Cu}_3$ και $\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$. Οι αποστάσεις των δεσμών αυτών ακολουθεί την ίδια πορεία, όπως ακριβώς και οι δεσμοί Mn-Mn και Mn-O , που περιγράφηκαν προηγούμενα.

* υφίστανται μόνο στο τρικλινές σύστημα –δηλαδή για $T < T_N$



Σχήμα Π.Γ.21. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των μικροτάσεων βάση της μεθοδολογίας ‘Stephens’ στο πλέγμα του ντελαφοσίτη CuMnO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή $5 \leq T \leq 300$ K. Συγκεκριμένα, των μικροτάσεων **(α)** S_{220} , S_{202} και S_{022} , **(β)** S_{400} , S_{040} και S_{004} , **(γ)** S_{301} , S_{103} και S_{121} , **(δ)** S_{210} , S_{130} , S_{031} , S_{013} , S_{211} και S_{112} . Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στη θερμοκρασία μετάβασης $T_N \approx 60$ K.

Π.Γ.2 - Πείραμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων – Περιθλασίμετρο HRPD/ISIS

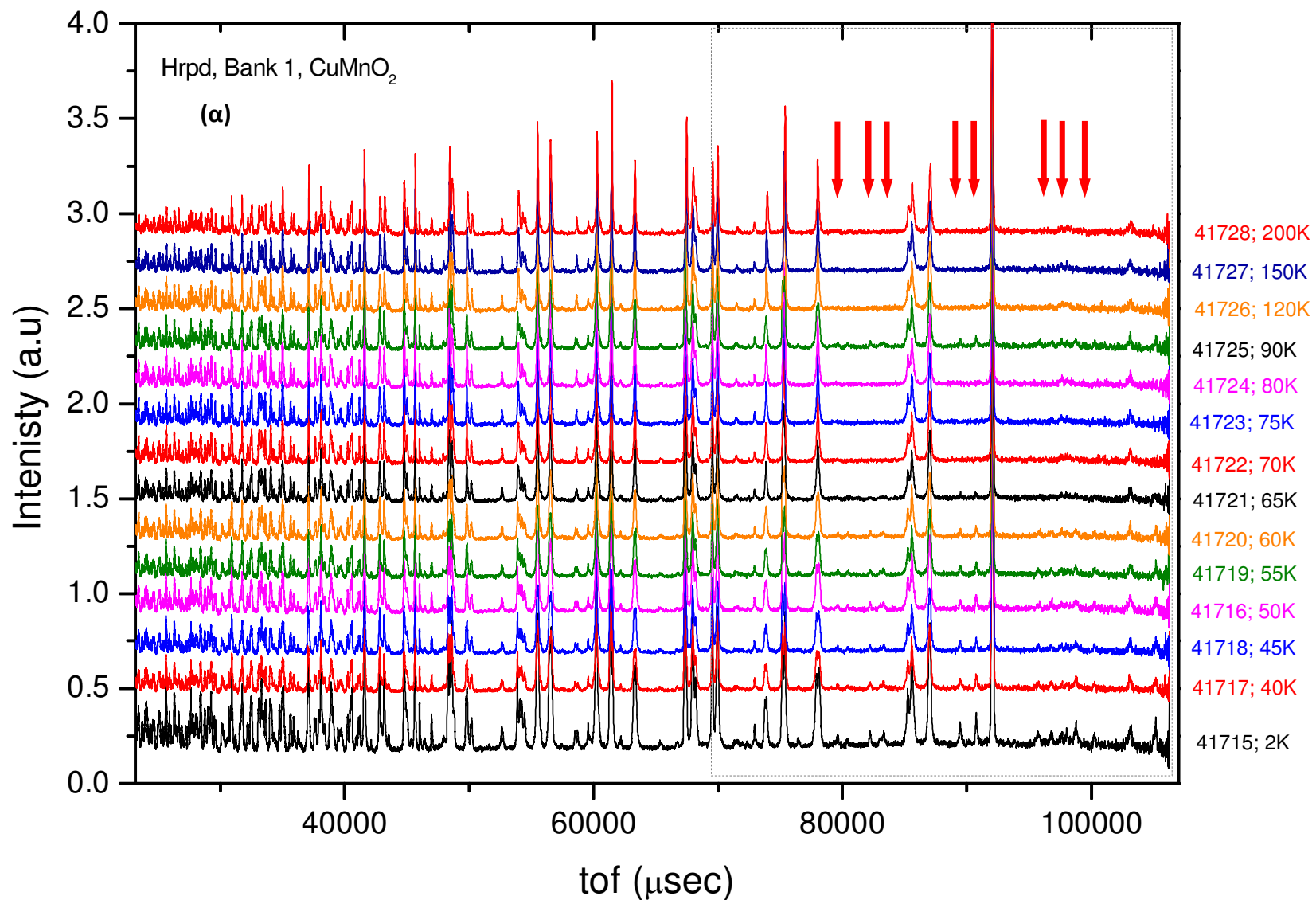
Στο Σχήμα Π.Γ.22(α) παρουσιάζονται όλα τα περιθλασιγράμματα μαζί, συναρτήσει του χρόνου tof (μsec), από το πείραμα σκέδασης νετρονίων του φυλλόμορφου $CuMnO_2$. Τα πειραματικά αυτά δεδομένα αναφέρονται στη ‘bank 1’ από το περιθλασίμετρο HRPD, στη θερμοκρασιακή περιοχή $2 \leq T \leq 200$ K. Με τα κόκκινα κάθετα βέλη διακρίνονται οι επιπλέον ανακλάσεις Bragg, οι οποίες εμφανίζονται μόνο στα περιθλασιγράμματα για $T \leq T_N$ και αποδίδονται στις μαγνητικές ανακλάσεις του $CuMnO_2$. Στο Σχήμα Π.Γ.22(β) παρουσιάζονται τα ίδια περιθλασιγράμματα μεγεθυμένα στην περιοχή χρόνου tof –όπως διακρίνεται στο παράθυρο με τη διακεκομμένη γραμμή από το Σχήμα Π.Γ.22(α)–, για $tof \geq 70000$ μsec προς ανάδειξη αυτών των επιπρόσθετων μαγνητικών ανακλάσεων.

Στο Σχήμα Π.Γ.23 παρουσιάζεται το περιθλασίγραμμα του $CuMnO_2$ από το πείραμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων, στο περιθλασίμετρο HRPD, συναρτήσει του χρόνου tof (μsec) και η ανάλυση Rietveld αυτού για θερμοκρασία $T=2$ K. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζεται το παρατηρούμενο πειραματικό, το μοντελοποιημένο υπολογισμένο ακτινογράφημα και η διαφορά μεταξύ τους, αντιστοίχως. Οι δυο σειρές των κάθετων πράσινων γραμμών παριστάνουν τις ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και της μαγνητικής δομής του $CuMnO_2$, αντίστοιχα. Στο ένθετο παρουσιάζεται το ίδιο περιθλασίγραμμα μεγεθυμένο $10\times$ για χαμηλές τιμές χρόνου tof , με $tof \geq 43700$ μsec προς ανάδειξη της συγκεκριμένης περιοχής. Κατά ανάλογο τρόπο στο Σχήμα Π.Γ.24 και το Σχήμα Π.Γ.25 παρουσιάζεται το περιθλασίγραμμα του ντελαφοσίτη $CuMnO_2$ και η ανάλυση Rietveld αυτού στη θερμοκρασία δωματίου, $T=298$ K, συναρτήσει της διαπλεγματικής απόστασης, d , και του χρόνου tof , αντιστοίχως*. Οι κάθετες πράσινες γραμμές παριστάνουν τις ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής δομής του $CuMnO_2$, ενώ ο Πίνακας Π.Γ.2 συνοψίζει τις αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές παραμέτρους του.

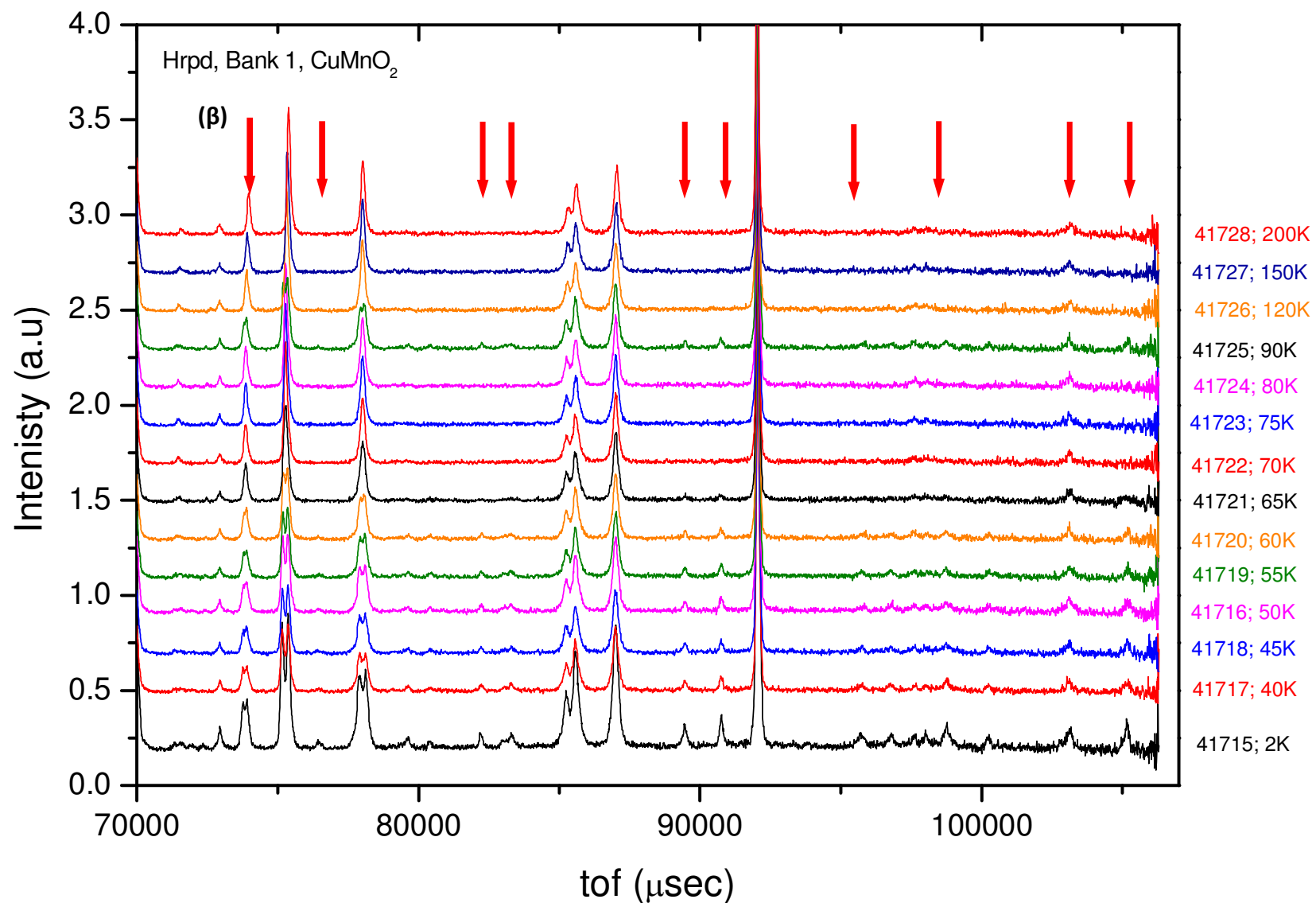
Στο Σχήμα Π.Γ.26 παρουσιάζεται η εξέλιξη των παραμέτρων πλέγματος (α) a_m , (β) c_m , (γ) των γωνιών α_m και γ_m , (δ) της γωνίας β_m του κρυστάλλου του φυλλόμορφου $CuMnO_2$, αντίστοιχα. Αυτά αναφέρονται όταν το $CuMnO_2$ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$, από την ανάλυση Rietveld των πειραματικών δεδομένων του περιθλασιμέτρου ελαστικής σκέδασης νετρονίων, HRPD, στο ερευνητικό κέντρο, ISIS. Συγκεκριμένα, η παράμετρος a_m αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας, ισοτροπικά –Σχήμα Π.Γ.26(α). Η δε παράμετρος b_m είναι ταυτόσημη με την απόσταση του δεσμού Mn_2Mn_3 , δηλαδή με τη βάση του νοητού ισοσκελούς τριγώνου $Mn_1Mn_2Mn_3$, σύμφωνα με το Σχήμα 4.4. Παρουσιάζεται παρακάτω στο αντίστοιχο διάγραμμα απόστασης του δεσμού Mn_2Mn_3 .

Σε αντίθεση με την ισοτροπική αύξηση των προαναφερθέντων παραμέτρων πλέγματος a_m και b_m , αρχικά η παράμετρος c_m μειώνεται, σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τη θερμοκρασία $T=200$ K, μετά την οποία αυξάνεται –Σχήμα Π.Γ.26(β). Στη θερμοκρασιακή περιοχή $T_N < T$, όπου το φυλλόμορφο $CuMnO_2$ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$, για τις γωνίες α_m και γ_m ισχύει: $\alpha_m = \gamma_m = 90^\circ$, ενώ για $T < T_N$, όπου κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$, οι γωνίες τούτες αυξάνονται και μειώνονται ελαφρώς, αντίστοιχα –Σχήμα Π.Γ.26(γ). Τέλος, η γωνία β_m αρχικά μειώνεται μέχρι τη θερμοκρασία $T=100$ K για να ακολουθήσει μετά αυξητική πορεία –Σχήμα Π.Γ.26(δ).

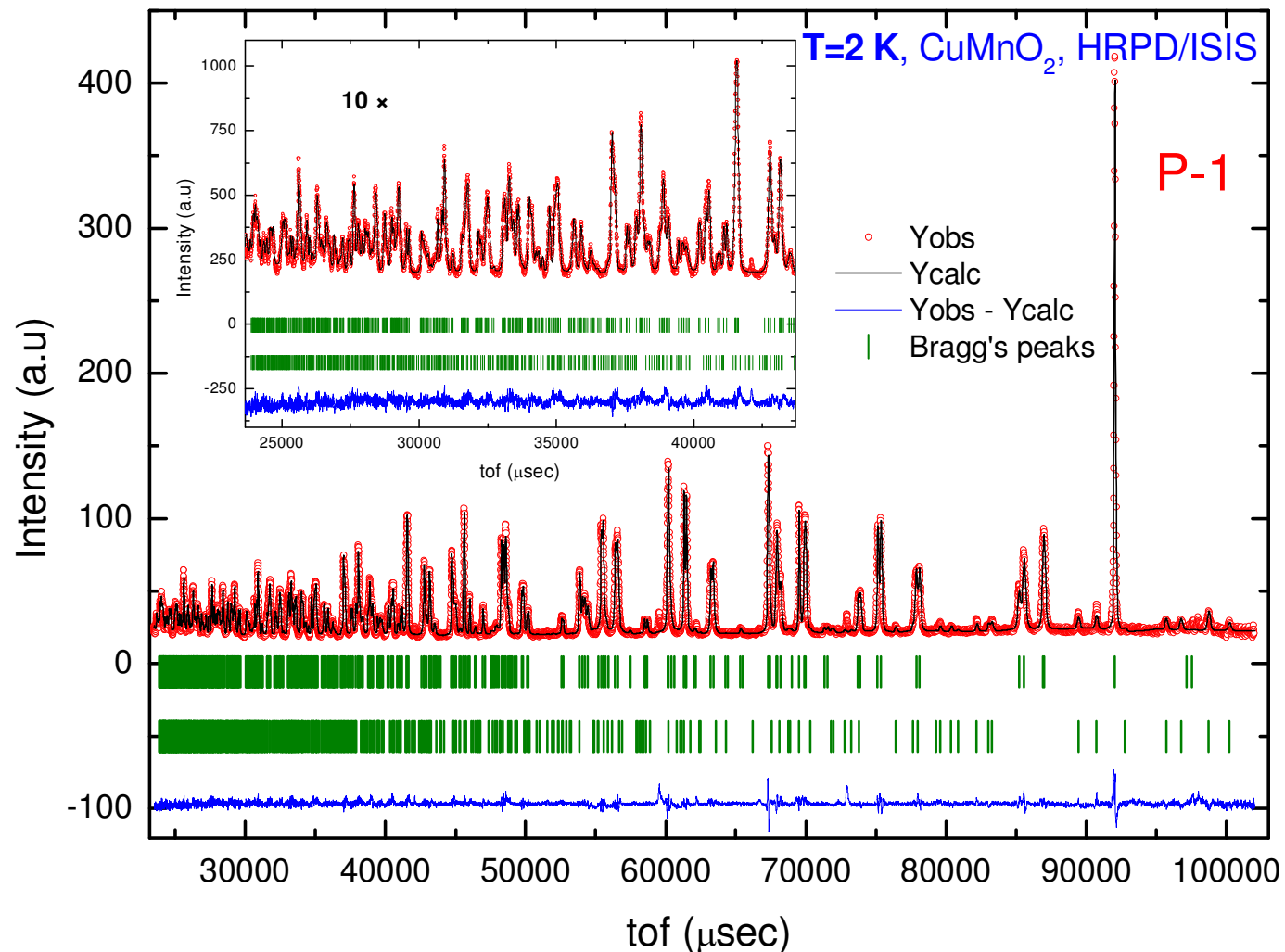
* Οι εξισώσεις που συσχετίζουν τη διαπλεγματική απόσταση d , (σε Å) με το χρονικό διάστημα, t , (σε μsec) περιγράφονται αναλυτικά στο ‘Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος’ –εξισώσεις 2.67, 2.68, 2.69 και 2.70.



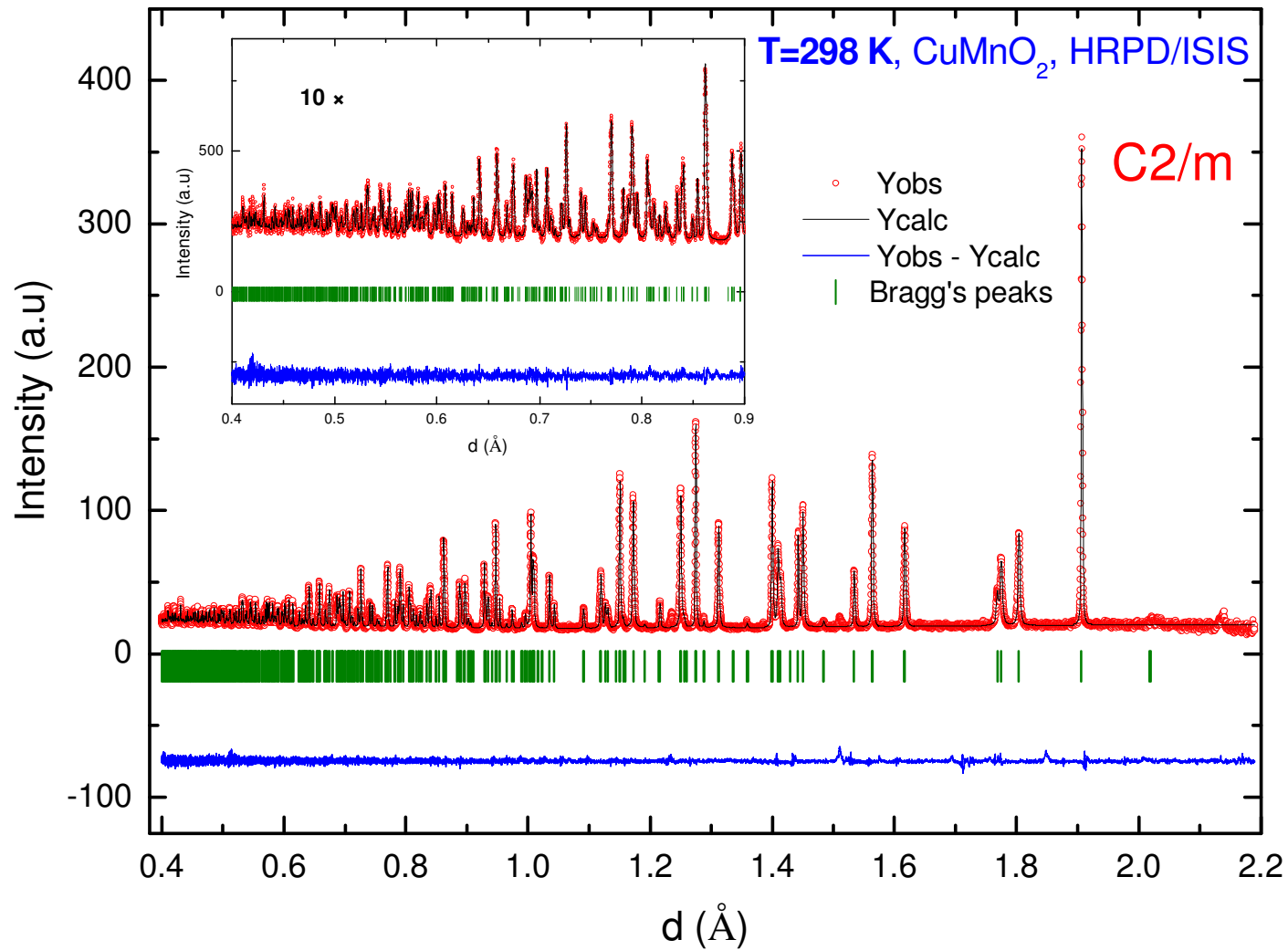
Σχήμα Π.Γ.22. (α) Παρουσιάζονται όλα τα περιθλασιγράμματα μαζί από το πείραμα σκέδασης νετρονίων του φυλλόμορφου CuMnO_2 . Αναφέρονται στη 'bank 1' από το περιθλασίμετρο HRPD, στη θερμοκρασιακή περιοχή $2 \leq T \leq 200$ K.



Σχήμα Π.Γ.22. (β) Παρουσιάζονται τα ίδια περιθλασιγράμματα όπως στο (α), μεγεθυμένα στην περιοχή χρόνου tof, με $tof \leq 70000$ μsec , προς ανάδειξη των επιπρόσθετων μαγνητικών ανακλάσεων του CuMnO₂.



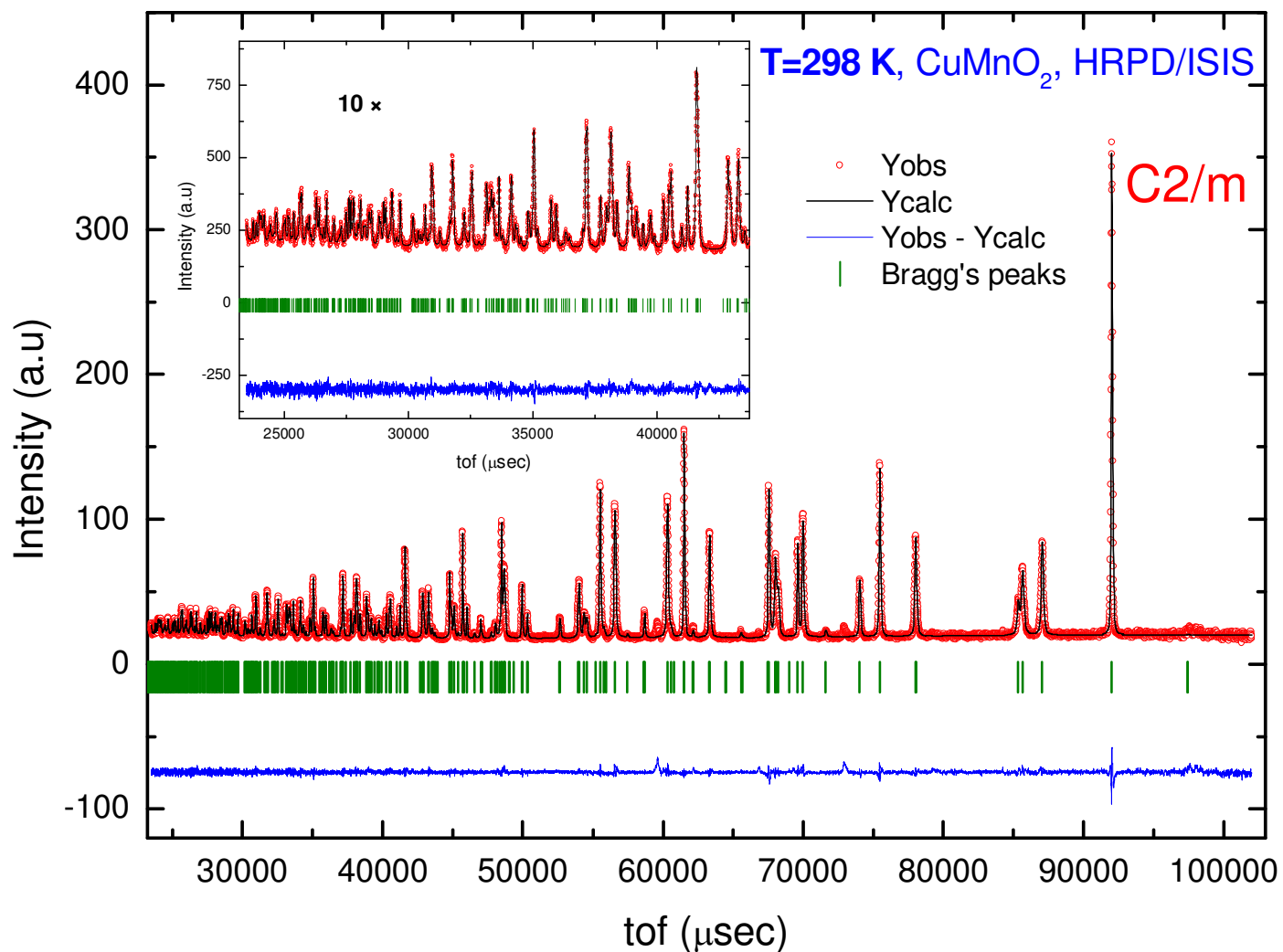
Σχήμα Π.Γ.23. Η ανάλυση Rietveld της κρυσταλλικής δομής του CuMnO₂ για T=2 K. Με κόκκινο, μαύρο και μπλε χρώμα παρουσιάζεται το παρατηρούμενο πειραματικό, το μοντελοποιημένο υπολογισμένο ακτινογράφημα και η διάφορα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Οι κάθετες πράσινες γραμμές παριστάνουν τις κορυφές Bragg της κρυσταλλικής και της μαγνητικής δομής, αντίστοιχα, του CuMnO₂.



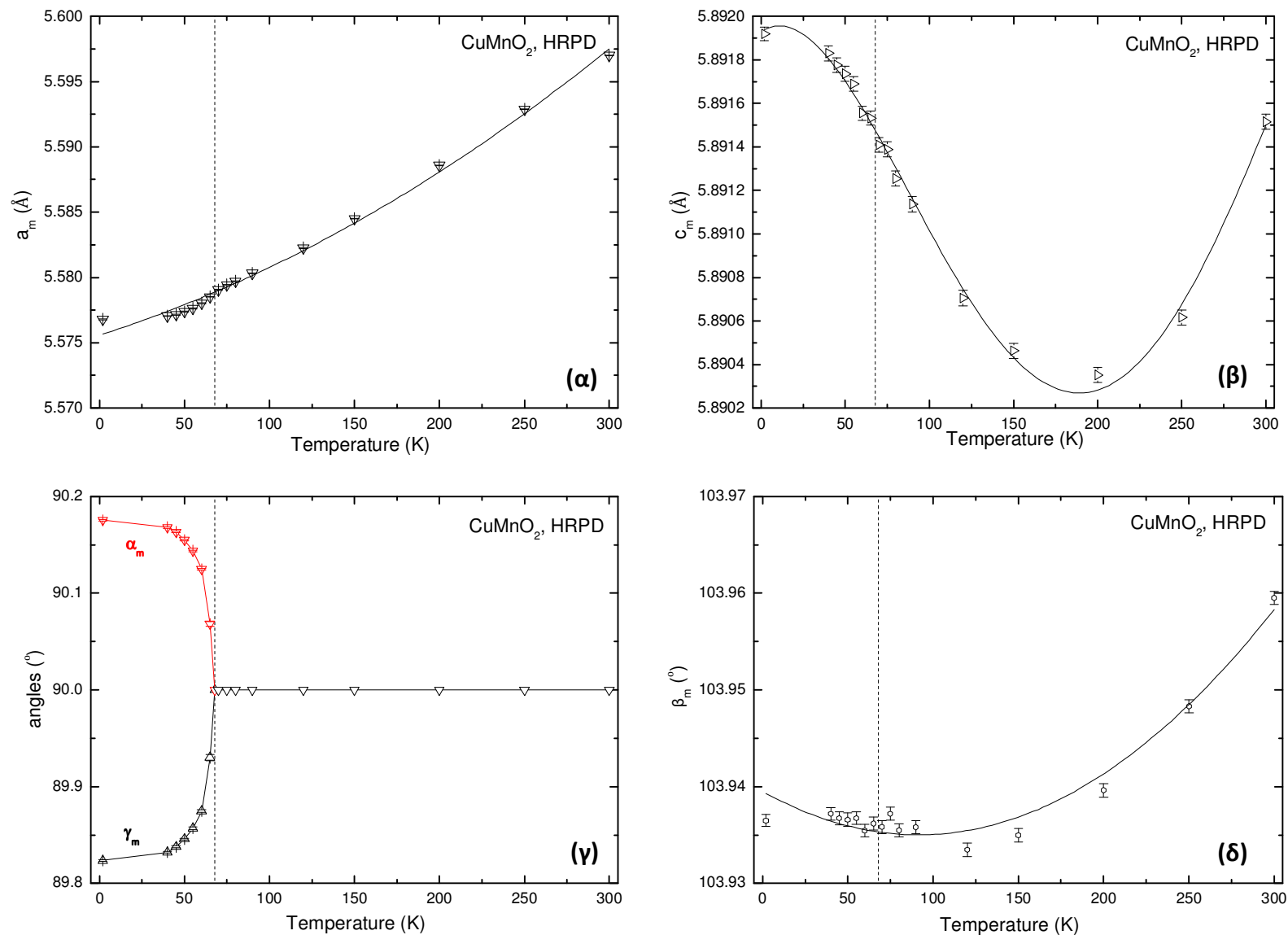
Σχήμα Π.Γ.24. Η ανάλυση Rietveld της κρυσταλλικής δομής του φυλλόμορφου CuMnO₂ στη θερμοκρασία T=298 K. Παρουσιάζεται το περιθλασίγραμμα συναρτήσει της διαπλεγματικής απόστασης, d.

Πίνακας Π.Γ.2. Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι σχετικά με την ανάλυση Rietveld της κρυσταλλικής και της μαγνητικής δομής του CuMnO_2 , από τη σκέδαση νετρονίων σε $T=298\text{ K}$.

Space Group	C2/m				
Profile function	Thompson Cox Hastings pseudo-Voigt				
<i>Refined cell parameters</i>					
a_t (Å)	5.5990(6)				
b_t (Å)	2.8845(5)				
c_t (Å)	5.8937(1)				
β_t (°)	103.95(2)				
V_t (Å ³)	92.38(0)				
	Θέση	x	y	z	B_{iso} (Å²)
Cu	2d	0	0.5	0.5	0.2301(6)
Mn	2a	0.0	0.0	0.0	0.6267(7)
O	4i	0.4073(0)	0.0013(9)	0.1788(4)	0.2098(0)
	R_p (%)	15.4			
	R_{wp} (%)	12.0			
	R_e (%)	9.33			
	χ²	1.65			

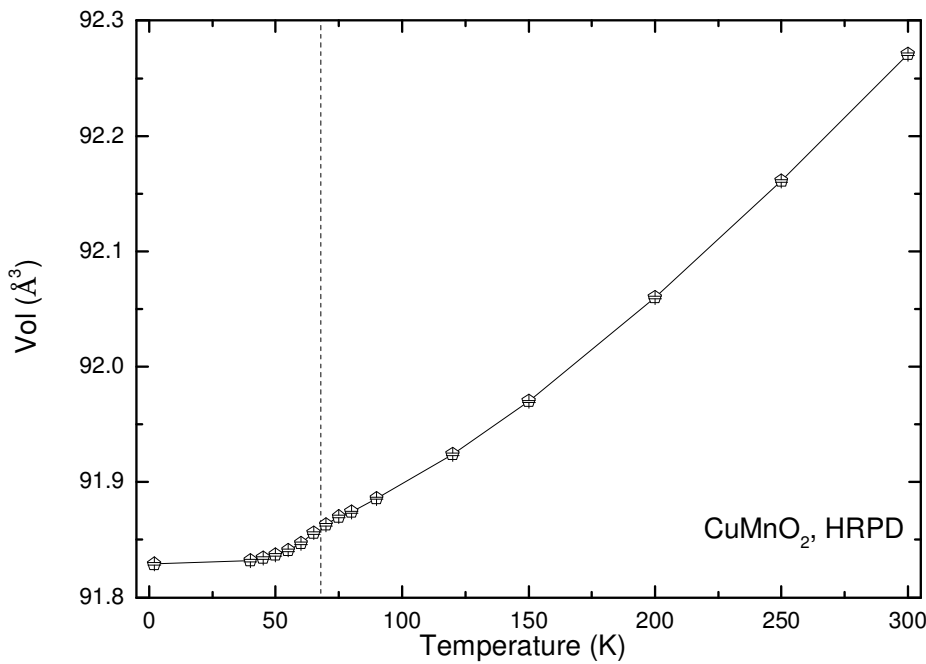


Σχήμα Π.Γ.25. Η ανάλυση Rietveld της κρυσταλλικής δομής του φυλλόμορφου CuMnO₂ στη θερμοκρασία T=298 K. Παρουσιάζεται το περιθλασίγραμμα συναρτήσεως του χρόνου tof (μsec), ενώ στο ένθετο παρουσιάζεται το ίδιο περιθλασίγραμμα μεγεθυμένο 10× για τις χαμηλές τιμές χρόνου tof ≥ 43700 μsec, προς ανάδειξη της συγκεκριμένης περιοχής.



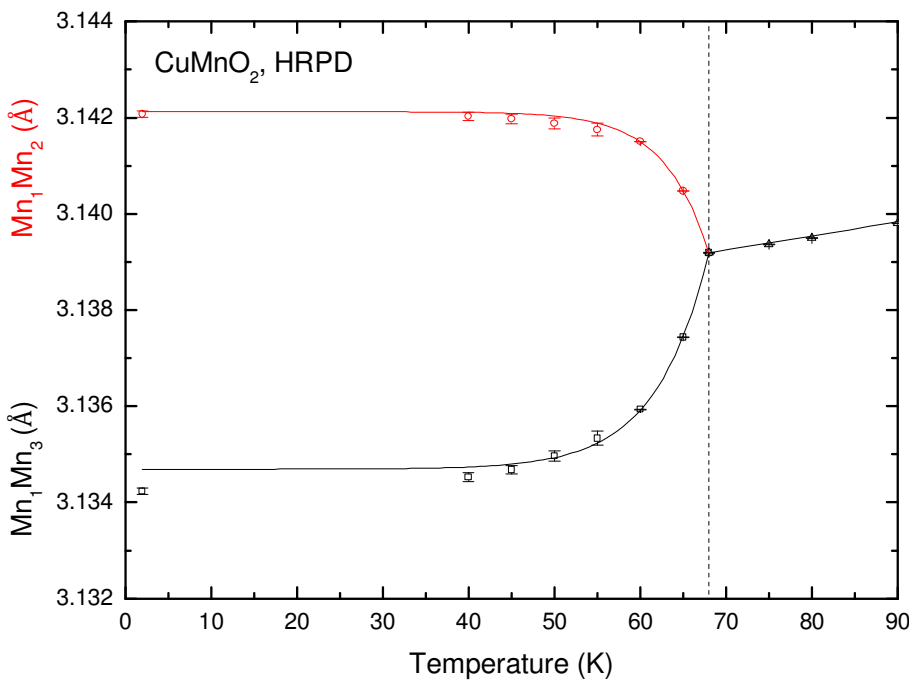
Σχήμα Π.Γ.26. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των παραμέτρων πλέγματος (α) a_m , (β) c_m , (γ) των γωνιών α_m και γ_m , όπως και (δ) της γωνίας β_m του κρυστάλλου του φυλλόμορφου CuMnO_2 .

Στο Σχήμα Π.Γ.27 παρουσιάζεται η εξέλιξη του όγκου του κρυσταλλικού πλέγματος του φυλλόμορφου CuMnO_2 , συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 300$ K.



Σχήμα Π.Γ.27. Παρουσιάζεται η εξέλιξη του όγκου του κρυσταλλικού πλέγματος του φυλλόμορφου CuMnO_2 , συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 300$ K.

Στο Σχήμα Π.Γ.28 παρουσιάζεται μεγεθυμένη, η εξέλιξη της απόστασης των δεσμών Mn_1Mn_2 και Mn_1Mn_3 της κρυσταλλικής δομής του ντελαφοσίτη CuMnO_2 στην περιοχή $0 \leq T \leq 90$ K. Ως Mn_1Mn_2 και Mn_1Mn_3 ορίζονται οι δυο ίσες πλευρές του νοητού ισοσκελούς τριγώνου, που σχηματίζουν τα μαγνητικά κατιόντα Mn^{3+} , των τριών πλησιέστερων γειτονικών οκταέδρων Mn^{3+}O_6 της δομής του CuMnO_2 , σύμφωνα με το Σχήμα 4.4. Παρατηρείται πως οι αποστάσεις τούτες εξελίσσονται ιστροπικά στη θερμοκρασιακή περιοχή $T_N < T$, όπου το CuMnO_2 κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$. Εκεί, οι αποστάσεις αυξάνονται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

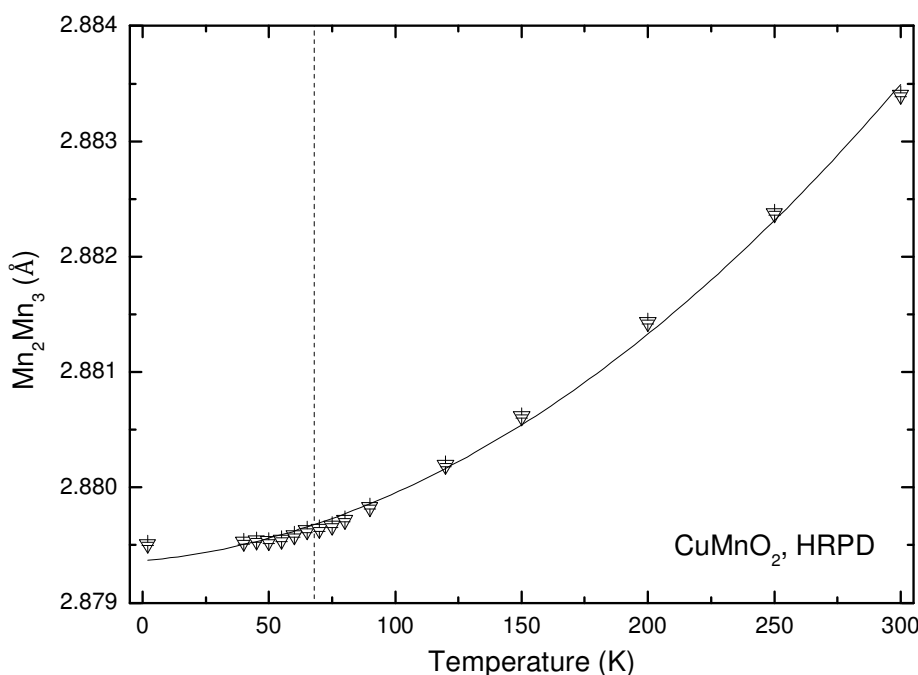


Σχήμα Π.Γ.28. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της απόστασης των δεσμών Mn_1Mn_2 και Mn_1Mn_3 της κρυσταλλικής δομής του ντελαφοσίτη CuMnO_2 , στην περιοχή $0 \leq T \leq 90$ K. Οι αποστάσεις τούτες εξελίσσονται ιστροπικά στη θερμοκρασιακή περιοχή $T_N < T$, όπου αυξάνονται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ για $T < T_N$ εξελίσσονται ανιστροπικά.

Ωστόσο, στη θερμοκρασιακή περιοχή $T < T_N$, όπου το CuMnO_2 κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$, οι αποστάσεις αυτές εξελίσσονται ανιστροπικά. Συγκεκριμένα, η απόσταση των δεσμών Mn_1Mn_2 αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας, εξαιτίας των αντισιδηρομαγνητικών μαγνητικών

αλληλεπιδράσεων, που αναπτύσσονται κατά μήκος της διεύθυνσής τους, [1-10] –σύμφωνα και με το Σχήμα 4.4. Κατά αυτόν τον τρόπο, οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των κατιόντων Mn_1 και Mn_2 οδηγούν στην αύξηση της απόστασης του μεταξύ τους δεσμού. Αντίθετα, η απόσταση του δεσμού Mn_1Mn_3 μειώνεται σταδιακά, εξαιτίας των σιδηρομαγνητικών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων, που αναπτύσσονται κατά μήκος της διεύθυνσής του, [110]. Έτσι, το νοητό τρίγωνο σύμφωνα παραμένει ισοσκελές σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή $T_N < T$, ενώ καθίσταται σκαληνό για $T < T_N$. Η κάθετη διακεκομμένη γραμμή υποδηλώνει τη θερμοκρασία T_N , όπου παρατηρείται το φαινόμενο μετασχηματισμού φάσης του $CuMnO_2$. Το μεγεθυμένο διάγραμμα στη θερμοκρασιακή περιοχή της τρικλινής φάσης παρουσιάζεται στο ‘Παράρτημα Δ’.

Κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα Π.Γ.29 παρουσιάζεται η εξέλιξη της απόστασης Mn_2Mn_3 , δηλαδή της βάσης του νοητού ισοσκελούς τριγώνου $Mn_1Mn_2Mn_3$. Η απόσταση των δεσμών μεταξύ των μαγνητικών κατιόντων Mn_2 και Mn_3 αυξάνεται ιστροπικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Μεταξύ των δεσμών τούτων αναπτύσσονται αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις.

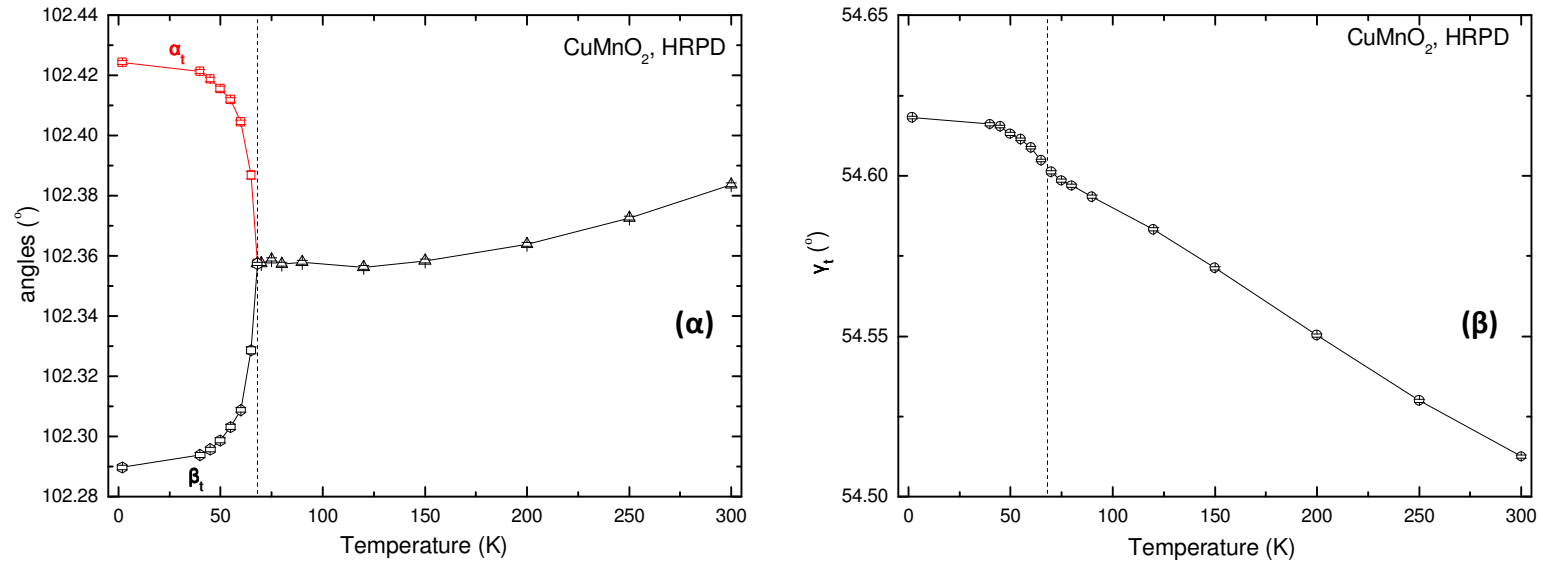


Σχήμα Π.Γ.29. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της απόστασης Mn_2Mn_3 , δηλαδή της βάσης του νοητού ισοσκελούς τριγώνου $Mn_1Mn_2Mn_3$. Αυξάνεται ιστροπικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

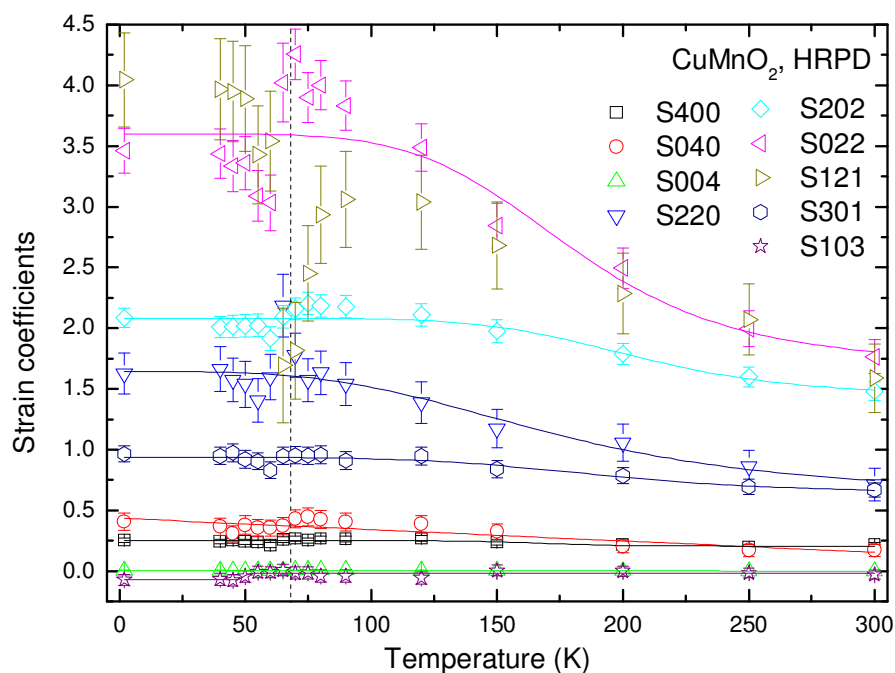
Στο Σχήμα Π.Γ.30 παρουσιάζεται η εξέλιξη των παραμέτρων πλέγματος του κρυστάλλου του φυλλόμορφου $CuMnO_2$ όταν αυτός κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$. Συγκεκριμένα, στο (α) παρουσιάζεται η εξέλιξη της γωνίας α_t και β_t , ενώ στο (β) της γωνίας γ_t . Οι πλευρές a_t και b_t ορίζονται ως οι πλευρές του τρικλινή κρυστάλλου, δηλαδή οι πλευρές αυτές είναι ταυτόσημες με τις αποστάσεις των δεσμών Mn_1Mn_2 και Mn_1Mn_3 , αντίστοιχα. Η πλευρά c_t του τρικλινή κρυστάλλου του $CuMnO_2$ είναι ίδια με την πλευρά c_m , οπότε παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Γ.26(β).

Στο Σχήμα Π.Γ.31 παρουσιάζεται η εξέλιξη των συντελεστών μικροτάσεων, που αναπτύσσονται στον κρύσταλλο του φυλλόμορφου $CuMnO_2$, συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $0 \leq T \leq 300$ K. Η κάθετη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία μετάβασης T_N . Παρουσιάζονται συγκεκριμένα οι ανισοτοπικοί παράμετροι των μικροτάσεων, που αντιστοιχούν στο μονόκλινες σύστημα, όπου κρυσταλλώνεται το $CuMnO_2$. Αυτές οι παράμετροι, σύμφωνα με τον Πίνακα 2.2*, είναι οι ακόλουθες: S_{400} , S_{040} , S_{004} , S_{220} , S_{202} , S_{022} , S_{121} , S_{301} και S_{103} .

* που αναφέρεται στο ‘Κεφαλαίο 2: Πειραματικό Μέρος’

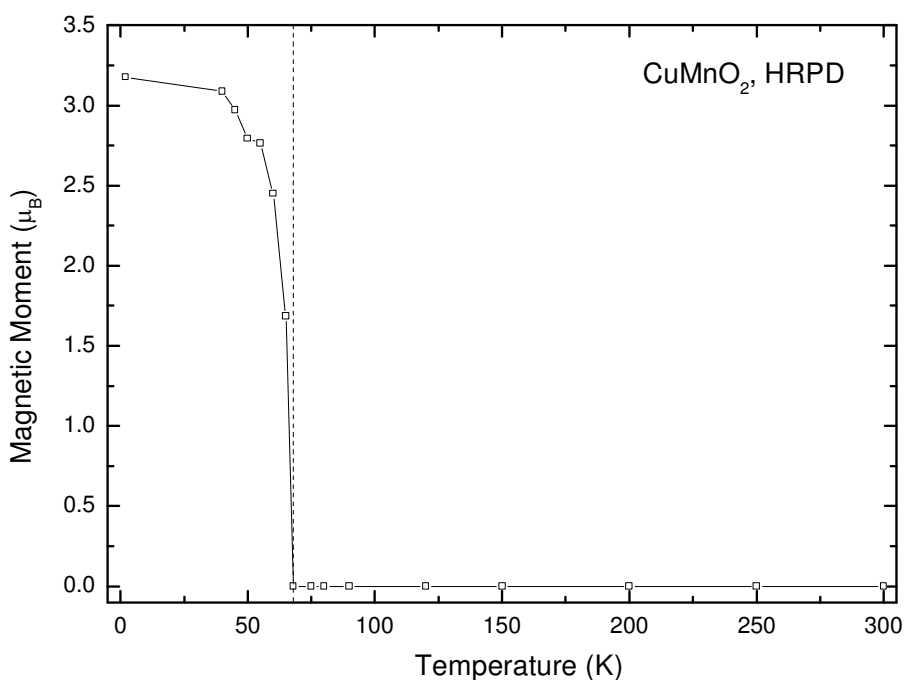


Σχήμα Π.Γ.30. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των παραμέτρων πλέγματος (**α**) της γωνίας α_t και β_t και (**β**) της γωνίας γ_t του τρικλινή κρυστάλλου CuMnO_2 .



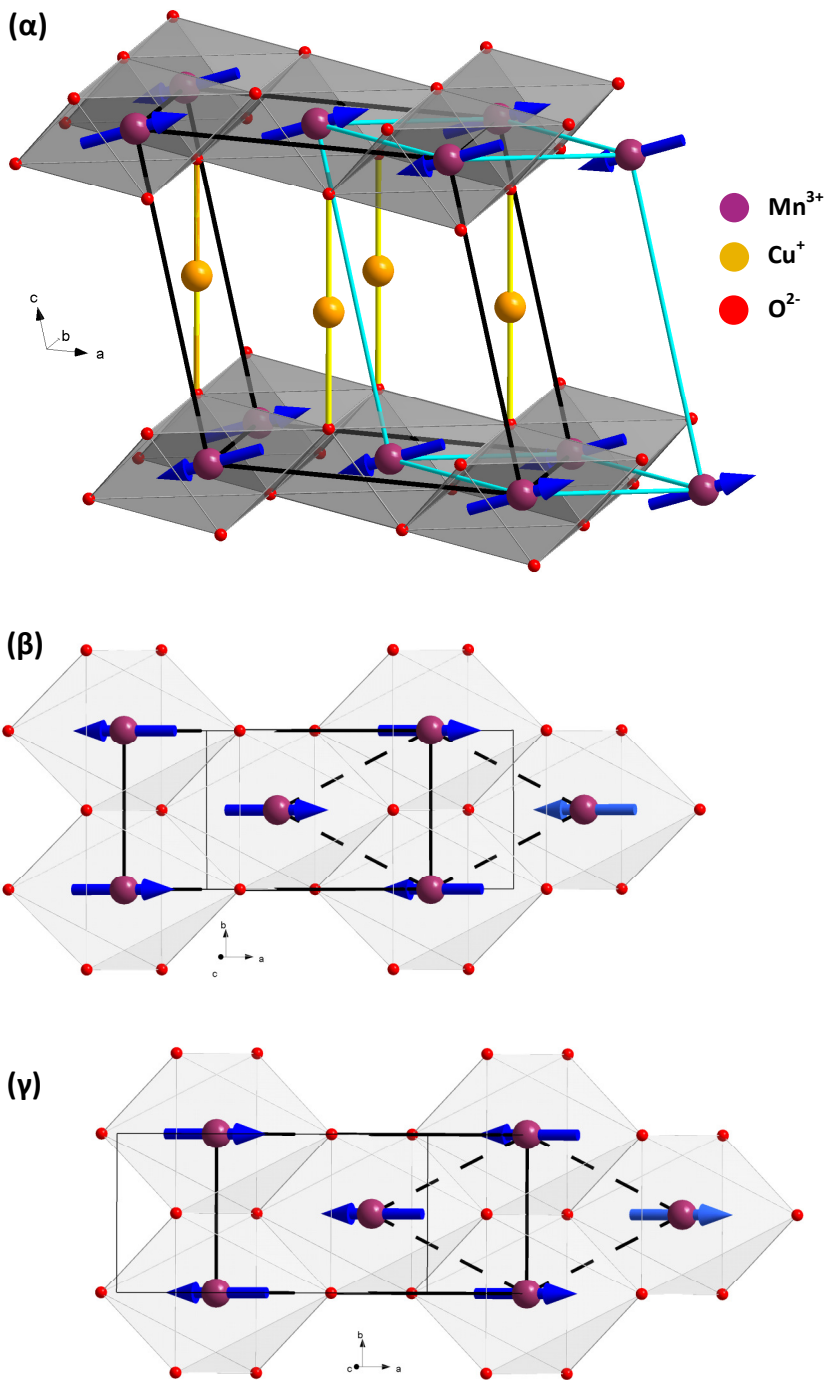
Σχήμα Π.Γ.31. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των συντελεστών μικροτάσεων, που αναπτύσσονται στον κρύσταλλο του φυλλόμορφο CuMnO₂, συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος 0 ≤ T ≤ 300 K. Η κάθετη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία μετάβασης T_N.

Επίσης, στο Σχήμα Π.Γ.32 παρουσιάζεται η εξέλιξη της μαγνητικής ροπής, μ_{eff} , του φυλλόμορφο CuMnO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος 0 ≤ T ≤ 300 K. Έχει τιμή $\mu_{eff} = 0 \mu_B$ για T_N, όπως και για όλη την περιοχή T ≥ T_N.



Σχήμα Π.Γ.32. Παρουσιάζεται η εξέλιξη της μαγνητικής ροπής του ντελαφοσίτη CuMnO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας στο θερμοκρασιακό εύρος 0 ≤ T ≤ 300 K. Αποκτά τη μέγιστη τιμή της, $\mu_{eff} \sim 3.18 \mu_B$, στη θερμοκρασία T = 5 K, ενώ για T_N = 68 K και γενικότερα για T ≥ T_N είναι $\mu_{eff} = 0 \mu_B$.

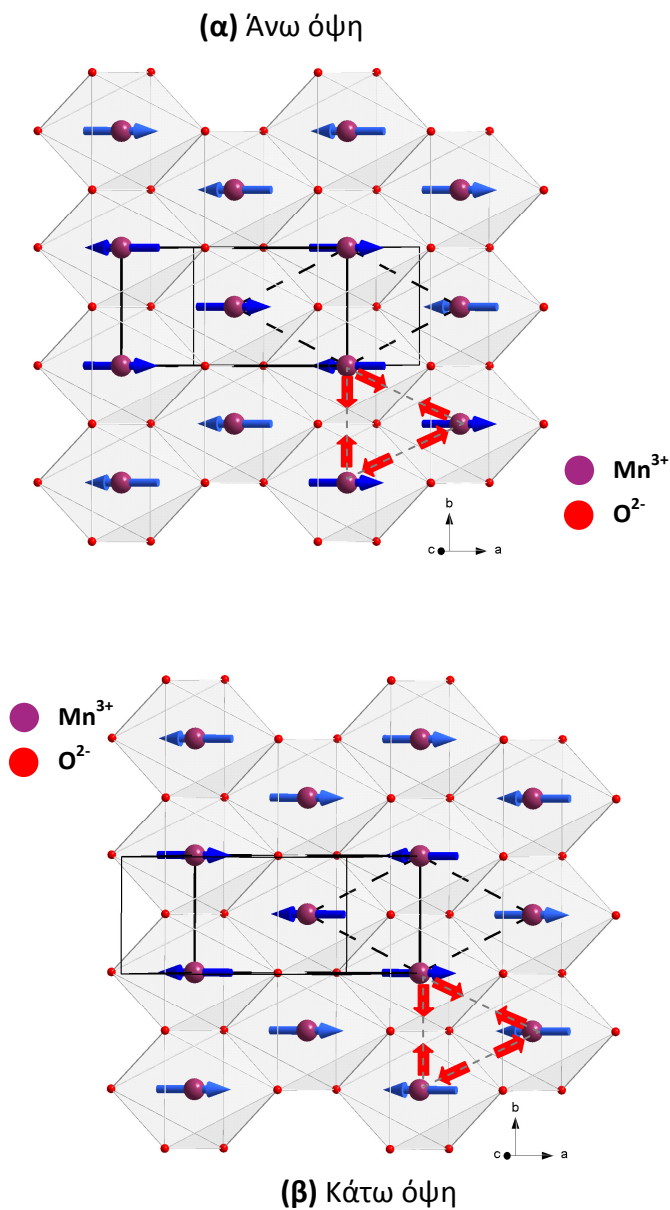
Στο Σχήμα Π.Γ.33(α) παρουσιάζεται η πλάγια όψη της κρυσταλλικής δομής του CuMnO₂, ενώ στο Σχήμα Π.Γ.33(β) και το Σχήμα Π.Γ.33(γ) η άνω και κάτω όψη αυτής. Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που ανασυντάσσονται στο τρίγωνο που σχηματίζουν τα πλησιέστερα γειτονικά κατιόντα Mn³⁺, παρουσιάζονται με κόκκινο χρώμα. Στο δε Σχήμα Π.Γ.34 φαίνεται η προβολή της κρυσταλλικής δομής του CuMnO₂ στο επίπεδο ab. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η Σχήμα Π.Γ.34(α) άνω και Σχήμα Π.Γ.34(β) κάτω όψη τριών τέτοιων μοναδιαίων κυψελίδων, όπως και οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τριών πλησιέστερων γειτονικών κατιόντων Mn³⁺, οι οποίες φαίνονται με κόκκινο χρώμα.



Σχήμα Π.Γ.33. (α) Η κρυσταλλική δομή του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και (β) του ισοδομικού του, CuMnO_2 , τα οποία κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα $C2/m$ για $T > T_N$, και μετασχηματίζονται στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ για $T < T_N$ –(γ) και (δ), αντιστοίχως των μικροπορωδών οξειδίων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 .

Π.Γ.2.1 Παράδειγμα ανάλυσης κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής

Ενδεικτικά, ακολουθεί το αρχείο ‘rcr’ που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του CuMnO_2 σε θερμοκρασία $T=2$ K από το πείραμα της ελαστική σκέδαση νετρονίων του περιθλασιμέτρου HRPD. Οι μεταβλητές της κρυσταλλικής δομής φαίνονται με μπλε χρώμα, ενώ της μαγνητικής με κόκκινο και συγκεκριμένα του ‘διανύσματος διάδοσης k ’ με έντονο.



Σχήμα Π.Γ.34. Η προβολή των μαγνητικών κατιόντων Mn^{3+} και των αλληλεπιδράσεων τους στο διδιάστατο επίπεδο ab του $CuMnO_2$. Η αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση J_1 μεταξύ των δεσμών των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων $Mn-Mn$ κατά μήκος του b άξονα –που έχουν και τις μικρότερες αποστάσεις (1.9305 \AA)– παρουσιάζεται με συνεχή γραμμή. Οι αλληλεπιδράσεις J_2 μεταξύ των δεσμών των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων $Mn-Mn$ κατά τις διαγώνιες διευθύνσεις –που έχουν και τις μεγαλύτερες αποστάσεις (2.2666 \AA)– παρουσιάζονται με διακεκομμένη γραμμή.

```

COMM CuMnO2 2K print_pcr
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 8.852
NPATT 3 1 1 0 <- Flags for patterns (1:refined, 0: excluded)
W_PAT 0.500 0.500 0.500
!Nph Dum las Nre Cry Opt Aut
 2 1 1 0 0 0 1
!Job Npr Nba Nex Nsc Nor lwg llo Res Ste Uni Cor Anm Int
-1 9 35 2 0 1 0 0 5 0 1 0 0 0 !-> Patt#: 1
-1 9 16 3 0 1 0 0 5 0 1 0 0 0 !-> Patt#: 2
-1 9 0 2 0 1 0 0 5 0 1 0 0 0 !-> Patt#: 3
!File names of data(patterns) files
hrp41715.gss
hrp41715.gss
hrp41715.gss
!
! Resolution file for Pattern# 1
HRPD_ISIS_10ms.irf
! Resolution file for Pattern# 2
HRPD_ISIS_10ms.irf
! Resolution file for Pattern# 3
HRPD_ISIS_10ms.irf
!Mat Pcr NLI Rpa Sym Sho
 0 1 0 -1 0 1
!lpr Ppl loc Ls1 Ls2 Ls3 Prf Ins Hkl Fou Ana
 0 0 1 0 4 0 -3 14 0 0 0 !-> Patt#: 1
 0 0 1 0 5 0 -3 14 0 0 0 !-> Patt#: 2
 0 0 1 0 5 0 -3 14 0 0 0 !-> Patt#: 3
!
! Bkpos Wdt labscor for Pattern# 1
 3000.000 6.0000 1

```

```

! Bkpos Wdt labscor for Pattern# 2
 3000.000 3.0000 1
! Bkpos Wdt labscor for Pattern# 3
 3000.000 3.0000 1
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl
20 0.30 1.00 0.70 1.00 1.00
! TOF-min <Step> TOF-max -> Patt#: 1
15000.2998 4.6636 106280.0000
! TOF-min <Step> TOF-max -> Patt#: 2
15000.0000 4.9197 115293.0000
! TOF-min <Step> TOF-max -> Patt#: 3
10316.9004 4.2687 112122.0000
!
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
20922.385 23.406 341.000
22137.232 22.737 351.000
24803.150 22.261 361.000
28548.932 19.609 51.000
29865.018 19.875 61.000
31349.830 19.934 71.000
32868.391 19.966 81.000
35365.578 19.989 91.000
36647.922 19.536 101.000
39280.090 20.601 111.000
40764.906 20.124 121.000
44134.984 19.574 131.000
46665.918 20.227 141.000
49264.344 19.838 151.000
51154.105 20.183 161.000
53381.328 20.067 171.000

```

54967.379	22.695	181.000	41689.539	14.076	471.000
57871.766	20.330	191.000	46624.863	14.078	481.000
60807.648	22.083	201.000	58568.055	13.889	491.000
62663.668	20.674	211.000	63629.922	13.947	501.000
64678.289	20.610	221.000	67578.180	13.514	511.000
66028.125	20.573	231.000	72935.320	14.341	521.000
68660.297	21.844	241.000	76647.359	13.872	531.000
70988.750	21.237	251.000	83349.828	14.522	541.000
74451.070	21.936	261.000	86935.320	15.878	551.000
76070.867	21.551	271.000	90352.086	14.714	561.000
78703.039	22.252	281.000	96173.234	15.548	571.000
81503.938	22.016	291.000	!		
84068.617	22.845	301.000	! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 2		
88395.953	23.694	311.000	0.00 30000.00		
90218.227	24.775	321.000	73000.00 75000.00		
93221.602	21.966	331.000	98000.00 200000.00		
94908.891	23.647	41.000	!		
102205.852	22.597	31.000	! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 3		
104230.594	21.139	21.000	0.00 20000.00		
!			90000.00 200000.00		
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1			!		
0.00 20000.00			!		
106000.00 340000.00			81 !Number of refined parameters		
!			!		
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 2			! Zero_i+SHF Dtt1_i+SHF Dtt2_i+SHF TwoThetaBank (Only shifts are refined)		
30426.885 14.226 411.000			! 8.00000 48270.58203 4.37700 168.33000		
31818.898 14.208 421.000			! Zero Code Dtt1 Code Dtt2 Code 2ThetaBank -> Patt# 1		
35530.934 14.053 431.000			0.000 0.00 0.000 0.00 0.000 0.00 168.330		
36838.586 14.043 451.000			!		
38610.238 14.180 461.000			! Zero_i+SHF Dtt1_i+SHF Dtt2_i+SHF TwoThetaBank (Only shifts are refined)		

```

! 22.94400 34738.10938 4.75600 89.58000
! Zero Code Dtt1 Code Dtt2 Code 2ThetaBank -> Patt# 2
14.944 0.00 0.000 0.00 -6.006 0.00 89.580
!
! Zero_i+SHF Dtt1_i+SHF Dtt2_i+SHF TwoThetaBank (Only shifts are refined)
! 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Zero Code Dtt1 Code Dtt2 Code 2ThetaBank -> Patt# 3
0.000 0.00 0.000 0.00 0.000 0.00 0.000
! Background coefficients/codes for Pattern# 3
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 4.58
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 2: 1.90
!-----
CuMnO2
!
!Nat Dis Ang Jbt Isy Str Furth ATZ Nvk More
3 0 0 0 0 1 0 567.0000 0 1
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter N_Domains
0 3 0 0 0 0 0
!Contributions (0/1) of this phase to the 3 patterns
1 1 1
!lrf Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 1
0 9 -1 0 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!lrf Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 2
0 9 -1 0 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 2

```

```

0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!lrf Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 3
0 9 -1 0 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 3
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!
! Max_dst(dist) (angles) Bond-Valence Calc.
3.5000 2.8000 BVS
! N_cations N_anions Tolerance(%) / Name or cations/ and Anions
2 1 0.00
MN+3 CU+1
O-2
!
P -1 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Mn1 MN 0.00000 0.00000 0.00000 0.06259 0.50000 0 0 0 1
0.00 0.00 0.00 181.00 0.00
Cu1 CU 0.50000 0.50000 0.50000 0.23012 0.50000 0 0 0 2
0.00 0.00 0.00 761.00 0.00
O1 O 0.40781 0.40541 0.17888 0.20976 1.00000 0 0 0 3
771.00 781.00 791.00 801.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Extinc Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
1278.2 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 1
11.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Sig-2 Sig-1 Sig-0 Xt Yt Z1 Z0 Size-Model
! 0.000 291.751 29.557 <- Instr. par. + shifts. Only shifts are refined
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Gam-2 Gam-1 Gam-0 LStr LSiz

```

```

! 0.000 10.478 0.000 <- Instr. par. + shifts. Only shifts are refined
  0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
  3.134255 3.142068 5.891924 102.424484 102.289886 54.617928
  311.00000 321.00000 331.00000 341.00000 351.00000 361.00000
! Pref1 Pref2 alph0 beta0 alph1 beta1
! Instr. par. + shifts: 0.000000 0.025465 0.208200 0.010109 <- Only shifts are
refined
  1.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!Absorption correction parameters
  0.36727 0.00 0.00000 0.00 ABS: ABSCOR1 ABSCOR2
! S_400 S_040 S_004 S_220 S_202
  2.569932 2.461637 0.009237 0.623030 5.462853
  581.00 591.00 601.00 611.00 621.00
! S_022 S_211 S_121 S_112 S_310
  6.110777 -1.956558 -0.853349 -2.848807 -0.721681
  811.00 631.00 641.00 651.00 661.00
! S_301 S_130 S_103 S_013 S_031
  5.320266 -0.678881 -0.204712 0.109144 5.392343
  671.00 681.00 691.00 701.00 711.00
! Lorentzian strain coeff.+ code
  0.28619 721.00000
!-----> Profile Parameters for Pattern # 2
! Scale Extinc Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
  1047.8 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 1
  441.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Sig-2 Sig-1 Sig-0 Xt Yt Z1 Z0 Size-Model
! 0.000 7290.141 0.000 <- Instr. par. + shifts. Only shifts are refined
  0.000 2538.193 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0

```

```

  0.00 731.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Gam-2 Gam-1 Gam-0 LStr LSiz
! 0.000 19.988 0.000 <- Instr. par. + shifts. Only shifts are refined
  0.000 12.128 0.000 0.000 0.000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
  3.134255 3.142068 5.891924 102.424484 102.289886 54.617928
  311.00000 321.00000 331.00000 341.00000 351.00000 361.00000
! Pref1 Pref2 alph0 beta0 alph1 beta1
! Instr. par. + shifts: 0.000000 0.025465 0.208200 0.010109 <- Only shifts are
refined
  1.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!Absorption correction parameters
  0.36114 0.00 0.00000 0.00 ABS: ABSCOR1 ABSCOR2
! S_400 S_040 S_004 S_220 S_202
  0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! S_022 S_211 S_121 S_112 S_310
  0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! S_301 S_130 S_103 S_013 S_031
  0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Lorentzian strain coeff.+ code
  0.00000 0.00000
!-----> Profile Parameters for Pattern # 3
! Scale Extinc Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
  1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 1
  0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Sig-2 Sig-1 Sig-0 Xt Yt Z1 Z0 Size-Model

```

‘Παράρτημα Γ’

```

! 0.000 0.000 0.000 <- Instr. par. + shifts. Only shifts are refined
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Gam-2 Gam-1 Gam-0 LStr LSiz
! 0.000 0.000 0.000 <- Instr. par. + shifts. Only shifts are refined
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.134124 3.141926 5.891736 102.417046 102.286079 54.623798
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 alph0 beta0 alph1 beta1
! Instr. par. + shifts: 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 <- Only shifts are
refined
1.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!Absorption correction parameters
0.00000 0.00 0.00000 0.00 ABS: ABSCOR1 ABSCOR2
! S_400 S_040 S_004 S_220 S_202
0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! S_022 S_211 S_121 S_112 S_310
0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! S_301 S_130 S_103 S_013 S_031
0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Lorentzian strain coeff.+ code
0.00000 0.00000
!-----
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 31.01
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 2: 8.79

```

```

!-----
CuMnO2 Magn
!
!Nat Dis Mom Jbt Isy Str Furth ATZ Nvk More
1 0 0 1 -1 0 0 567.0000 1 1
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter N_Domains
0 -1 0 0 0 0 0
!Contributions (0/1) of this phase to the 3 patterns
1 1 1
!lrf Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 1
-1 9 -1 0 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!lrf Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 2
-1 9 -1 0 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 2
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!lrf Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 3
-1 9 -1 0 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 3
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!
P -1 <--Space group symbol for hkl generation
!Nsym Cen Laue MagMat
1 1 1 1
!
SYMM x,y,z
MSYM u,v,w,0.0
!
!Atom Typ Mag Vek X Y Z Bis0 Occ Rx Ry Rz

```



```

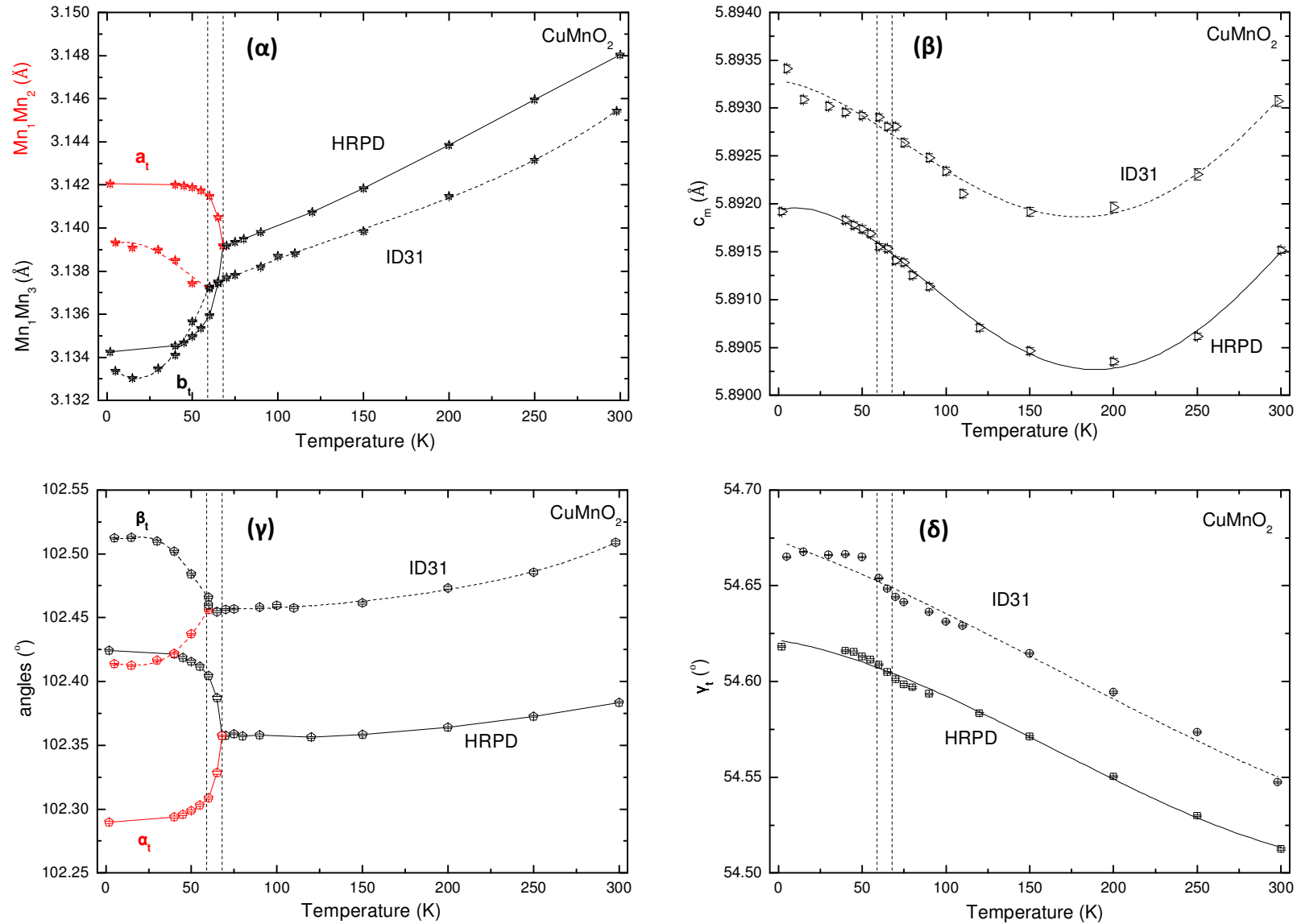
! lx ly lz beta11 beta22 beta33 MagPh
Mn1 MMN3 1 0 0.00000 0.00000 0.00000 0.06259 1.00000 1.506 1.989 1.731
      0.00 0.00 0.00 181.00 0.00 371.00 381.00 391.00
      0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Extinc Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
1278.2 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
11.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Sig-2 Sig-1 Sig-0 Xt Yt Z1 Z0 Size-Model
! 0.000 1989.721 29.557 <- Instr. par. + shifts. Only shifts are refined
      0.000 1697.970 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0
      0.00 401.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Gam-2 Gam-1 Gam-0 LStr LSiz
! 0.000 10.478 0.000 <- Instr. par. + shifts. Only shifts are refined
      0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.134255 3.142068 5.891924 102.424484 102.289886 54.617928
311.00000 321.00000 331.00000 341.00000 351.00000 361.00000
! Pref1 Pref2 alph0 beta0 alph1 beta1
! Instr. par. + shifts: 0.000000 0.025465 0.208200 0.010109 <- Only shifts are
refined
      1.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!Absorption correction parameters
0.36114 0.00 0.00000 0.00 ABS: ABSCOR1 ABSCOR2
!-----> Profile Parameters for Pattern # 3
! Scale Extinc Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Sig-2 Sig-1 Sig-0 Xt Yt Z1 Z0 Size-Model
! 0.000 0.000 0.000 <- Instr. par. + shifts. Only shifts are refined
      0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Gam-2 Gam-1 Gam-0 LStr LSiz
! 0.000 0.000 0.000 <- Instr. par. + shifts. Only shifts are refined
      0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.134255 3.142068 5.891924 102.424484 102.289886 54.617928
311.00000 321.00000 331.00000 341.00000 351.00000 361.00000
! Pref1 Pref2 alph0 beta0 alph1 beta1
! Instr. par. + shifts: 0.000000 0.025465 0.208200 0.010109 <- Only shifts are
refined
      1.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!Absorption correction parameters
0.36727 0.00 0.00000 0.00 ABS: ABSCOR1 ABSCOR2
!-----> Profile Parameters for Pattern # 2
! Scale Extinc Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
1047.8 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
441.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

```
3.134124 3.141926 5.891736 102.417046 102.286079 54.623798
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 alph0 beta0 alph1 beta1
! Instr. par. + shifts: 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 <- Only shifts are
refined
1.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!Absorption correction parameters
0.00000 0.00 0.00000 0.00 ABS: ABSCOR1 ABSCOR2
! Propagation vectors:
0.5000000 0.0000000 0.5000000 Propagation Vector 1
0.0000000 0.0000000 0.0000000
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
25000.000 106000.000 1
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 2
30000.000 98000.000 1
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 3
20000.000 90000.000 1
```

Π.Γ.2.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων συγχρότρου και περιθλασιμέτρου ελαστικής σκέδασης νετρονίων

Στο Σχήμα Π.Γ.35 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld του ντελαφοσίτη CuMnO_2 , από το σύγχροτρο –φαίνονται με διακεκομμένη γραμμή– και το περιθλασίμετρο ελαστικής σκέδασης νετρονίων HRPD –συνεχής γραμμή. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα Π.Γ.35(α) παρουσιάζεται η εξέλιξη των παραμέτρων πλέγματος a_t και b_t , στο Σχήμα Π.Γ.35(β) της παραμέτρου c_m , στο Σχήμα Π.Γ.35(γ) των γωνιών α_t και β_t , ενώ στο Σχήμα Π.Γ.35(δ) της γωνίας γ_t του CuMnO_2 . Οι διακεκομμένες κάθετες γραμμές υποδηλώνουν τις θερμοκρασίες μετάβασης των δειγμάτων CuMnO_2 . Υπενθυμίζεται πως το δείγμα CuMnO_2 για την πραγματοποίηση του πειράματος στο περιθλασίμετρο HRPD ήταν της συνεργάτιδας Γαλλικής ομάδας, το οποίο δεν ήταν μονοφασικό –όπως έχει προαναφερθεί– με θερμοκρασία μετάβασης $T_N \approx 68$ K. Αντίθετα, για το πείραμα στο περιθλασίμετρο συγχρότρου ID31, χρησιμοποιήθηκε το μονοφασικό δείγμα CuMnO_2 , που συνετέθητε στο εργαστήριο, με θερμοκρασία μετάβασης $T_N \approx 58$ K. Σε τούτο αποδίδεται το ότι οι παράμετροι πλέγματος του CuMnO_2 και για τα δυο πειράματα έχουν γενικά την ίδια εξέλιξη, με μια μικρή παρατηρούμενη διαφορά φάσης. Επίσης, οι μετρήσεις από την ελαστική σκέδαση νετρονίων ενδείκνυνται για την καλύτερη μελέτη των ελαφριών ατόμων στο δείγμα, άρα και των ατόμων O^{2-} , συγκριτικά με το σύγχροτρο.

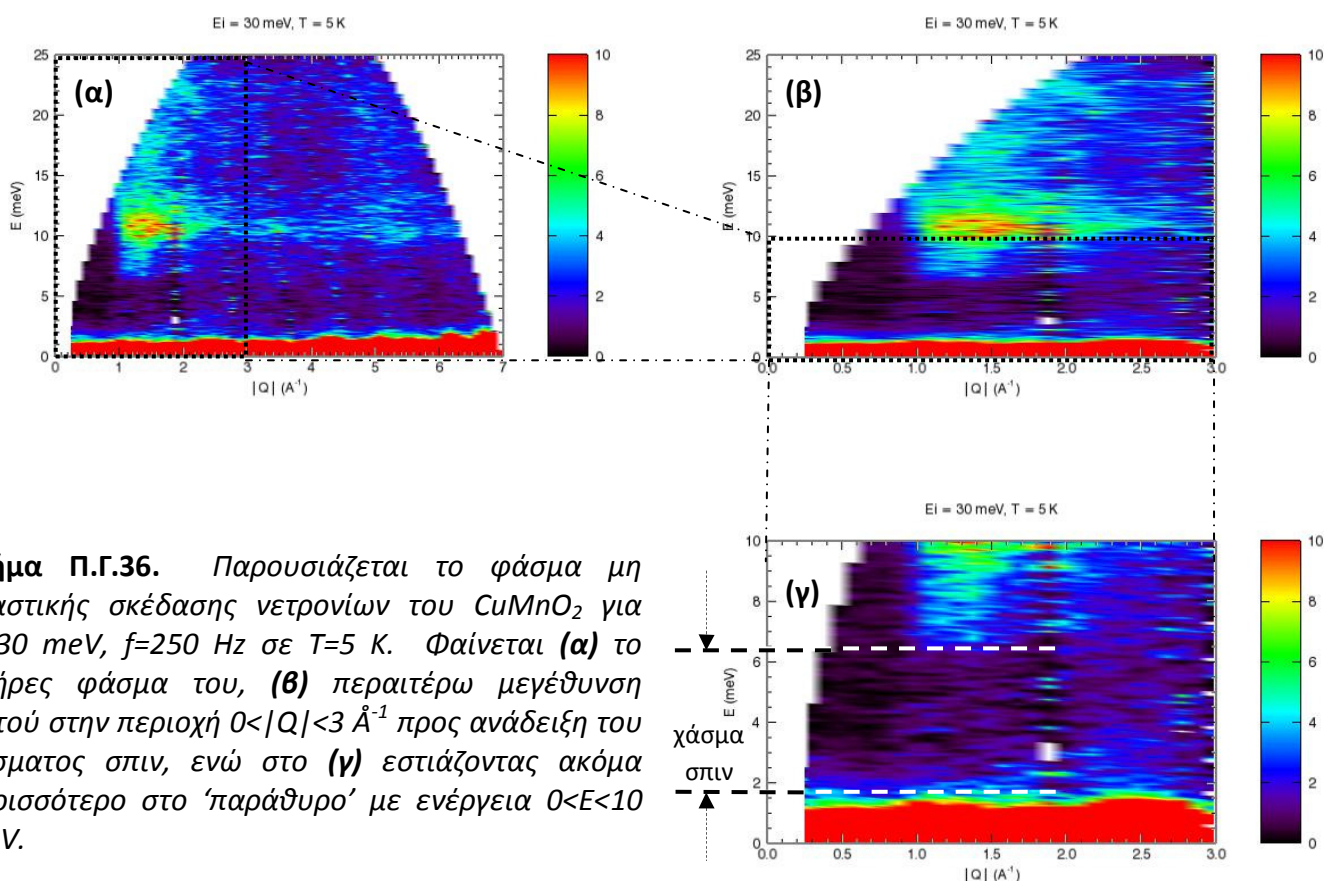


Σχήμα Π.Γ.35. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των παραμέτρων πλέγματος **(α)** a_t και b_t , **(β)** c_m , **(γ)** των γωνιών α_t και β_t , όπως και **(δ)** της γωνίας γ_t του $CuMnO_2$ συγκριτικά των αποτελεσμάτων από το σύγχροτρο και το περιθλασίμετρο HRPD.

Π.Γ.3 - Πείραμα μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων

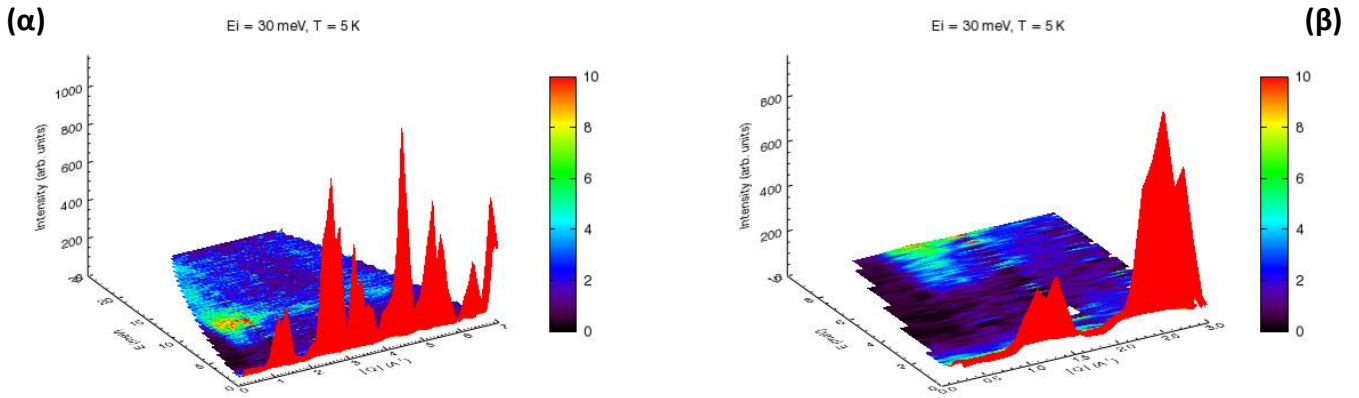
Π.Γ.3.1 Φασματόμετρο MARI/ISIS

Κατά παρόμοιο τρόπο ως προς το μητρικό οξείδιο α - NaMnO_2 , πραγματοποιήθηκε πειραματική μέτρηση (*Run number*: 15364, *Time*: 650 μAmp) στον ντελαφοσίτη CuMnO_2 , στο φασματόμετρο μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων MARI, για θερμοκρασία $T=5$ K. Η ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων ήταν $E_i=30$ meV με συχνότητα $f=250$ Hz, ενώ σύμφωνα με την εξίσωση (Π.Β.1), για το αντίστοιχο μήκος κύματος ισχύει: $\lambda=1.6513$ Å. Στο Σχήμα Π.Γ.36 παρουσιάζεται το αντίστοιχο φάσμα: στο Σχήμα Π.Γ.36(α) φαίνεται το πλήρες φάσμα του CuMnO_2 με τη χαρακτηριστική παραβολική μορφή, η περαιτέρω μεγέθυνση αυτού στην περιοχή $0<|Q|<3$ Å⁻¹ φαίνεται στο Σχήμα Π.Γ.36(β), ενώ στο Σχήμα Π.Γ.36(γ) εστιάζει ακόμα περισσότερο στο ‘παράθυρο’ με ενέργεια $0<E<10$ meV. Η περιορισμένη περιοχή με $0<E<7$ meV, η οποία φαίνεται στο Σχήμα Π.Γ.36(γ) με τις διακεκομμένες οριζόντιες παράλληλες λευκές γραμμές, χαρακτηρίζεται από μαγνητικές διεγέρσεις πολύ χαμηλής ενέργειας και πολύ πιθανόν εκεί να υπάρχει χάσμα σπιν.



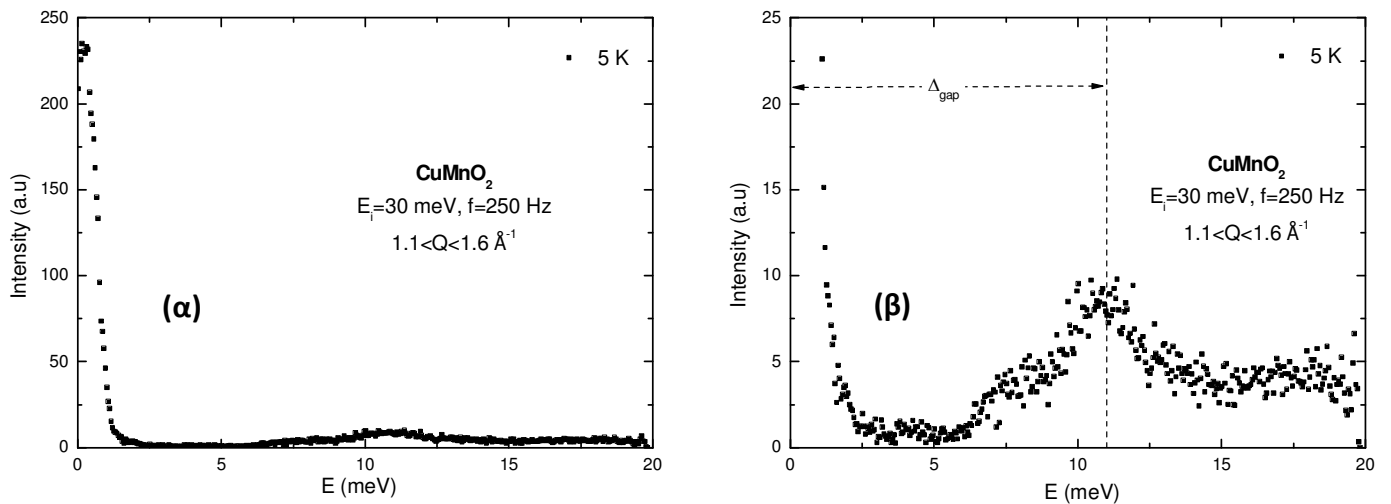
Σχήμα Π.Γ.36. Παρουσιάζεται το φάσμα μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων του CuMnO_2 για $E_i=30$ meV, $f=250$ Hz σε $T=5$ K. Φαίνεται (α) το πλήρες φάσμα του, (β) περαιτέρω μεγέθυνση αυτού στην περιοχή $0<|Q|<3$ Å⁻¹ προς ανάδειξη του χάσματος σπιν, ενώ στο (γ) εστιάζοντας ακόμα περισσότερο στο ‘παράθυρο’ με ενέργεια $0<E<10$ meV.

Τα τριδιάστατα φάσματα από το Σχήμα Π.Γ.36(α) και το Σχήμα Π.Γ.36(γ) παρουσιάζονται στο Σχήμα Π.Γ.37(α) και το Σχήμα Π.Γ.37(β), αντιστοίχως. Διακρίνονται οι ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του φυλλόμορφου CuMnO_2 –με έντονο κόκκινο χρώμα–, που εμφανίζονται μόνο για $E<3$ meV, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης. Αντίθετα, για υψηλότερες τιμές της ενέργειας, E , όπου λαμβάνει χώρα η μη ελαστική σκέδαση, οι ανακλάσεις αυτές εξαφανίζονται. Άλλωστε, με το φασματόμετρο μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων παρουσιάζεται η συνολική ένταση των ανακλάσεων, οι οποίες αποδίδονται στην ελαστική, αλλά και τη μη ελαστική σκέδαση νετρονίων.



Σχήμα Π.Γ.37. Παρουσιάζεται το τριδιάστατο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων του φυλλόμορφου CuMnO_2 σε θερμοκρασία $T=5$ K. Στο **(α)** παρουσιάζεται μεγεθυμένο προκειμένου να αναδειχθεί το χάσμα σπιν, ενώ στο **(β)** παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα. Για τιμές ενέργειας, $E>0$, όπου λαμβάνει χώρα η μη ελαστική σκέδαση, οι ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής εξαφανίζονται.

Τέλος, στο Σχήμα Π.Γ.38(α) παρουσιάζεται το διάγραμμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του ντελαφοσίτη CuMnO_2 συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στην περιοχή της μεταφερόμενης ενέργειας $1.1<|Q|<1.6 \text{ \AA}^{-1}$, για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=30$ meV και συχνότητας $f=250$ Hz, σε θερμοκρασία $T=5$ K. Το δε Σχήμα Π.Γ.38(β) εστιάζει περεταίρω στην περιοχή έντασης $0<I<25$ a.u, ενώ στο Σχήμα Π.Γ.41(γ) παρουσιάζονται μόνο οι θερμοκρασίες $T\leq 100$ K, ώστε να αναδειχθεί το χάσμα σπιν, $\Delta_{\text{gap}}=11.58$ meV.



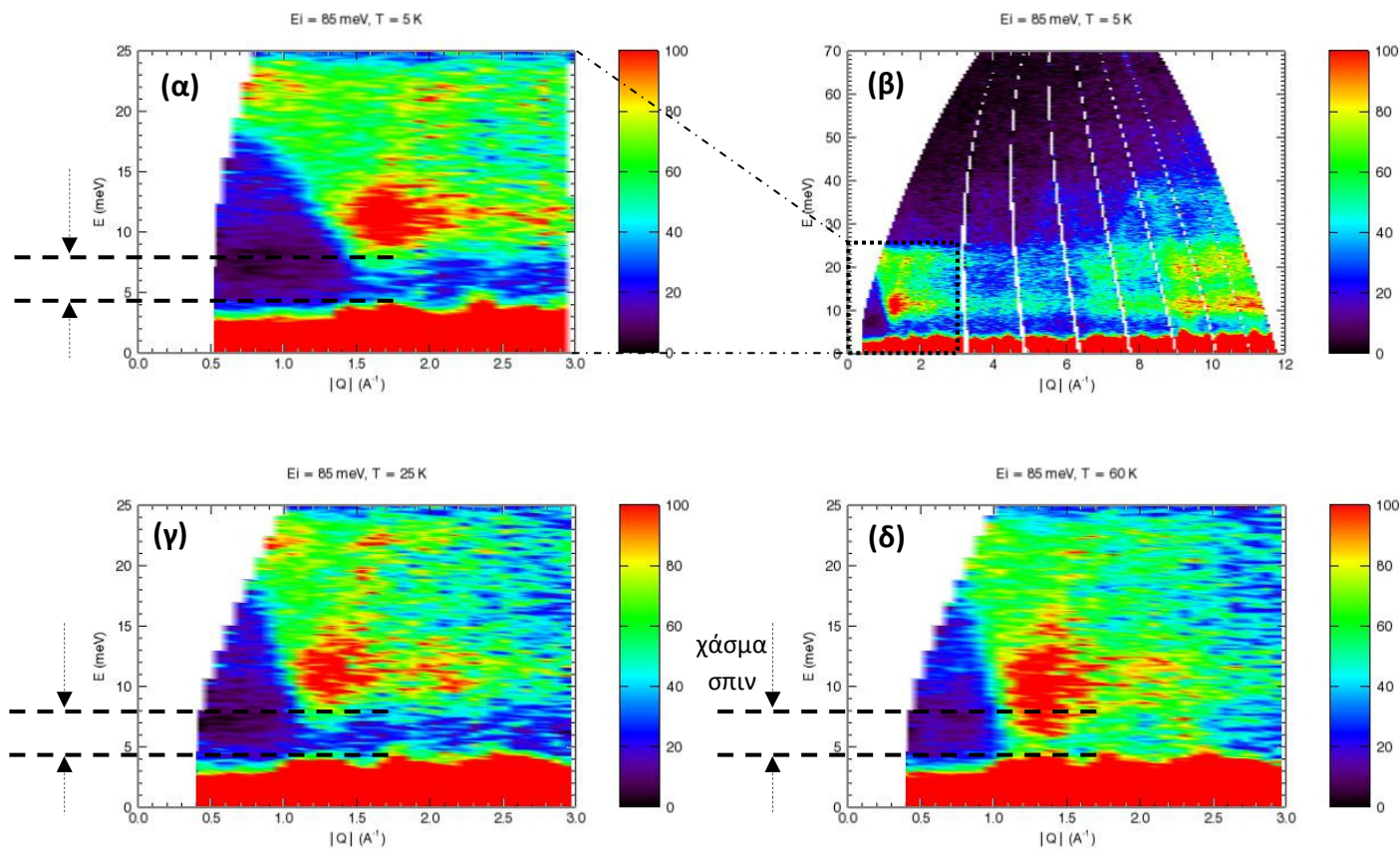
Σχήμα Π.Γ.38. **(α)** Παρουσιάζεται το διάγραμμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του ντελαφοσίτη CuMnO_2 συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ενέργειας $1.1<|Q|<1.6 \text{ \AA}^{-1}$. Το δε **(β)** εστιάζει περεταίρω στην περιοχή έντασης $0<I<25$ a.u, προκειμένου να αναδειχθεί το χάσμα σπιν, $\Delta_{\text{gap}}=11$ meV.

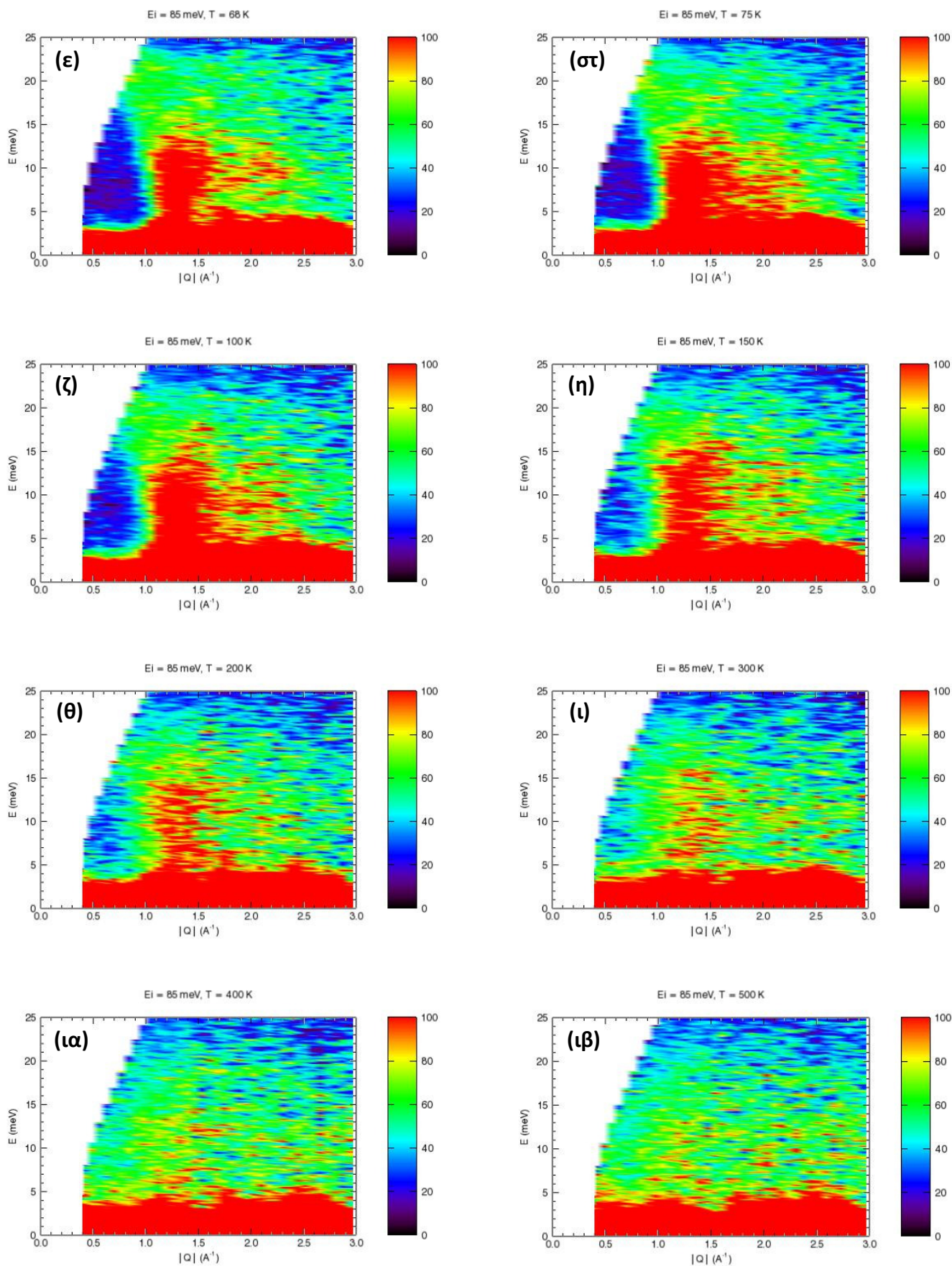
Ο Πίνακας Π.Γ.3 παρουσιάζει τις θερμοκρασίες, όπου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του ισοδομικού του CuMnO_2 στο φασματόμετρο MARI, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85$ meV και συχνότητα $f=300$ Hz. Σύμφωνα με την εξίσωση (Π.Γ.1), για το αντίστοιχο μήκος κύματος ισχύει: $\lambda=0.981021 \text{ \AA}$. Στο Σχήμα Π.Γ.39 παρουσιάζονται οι ισοϋψείς καμπύλες των διαγραμμάτων της ενέργειας, E (meV), συναρτήσει της ορμής, $|Q|$ (\AA^{-1}), για αυτό το θερμοκρασιακό εύρος. Μάλιστα, στο Σχήμα Π.Γ.39(β) παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα με τη χαρακτηριστική παραβολική μορφή για $T=5$ K και η μικρή περιοχή που μεγεθύνεται, προκειμένου να αναδειχθεί το φαινόμενο του χάσματος σπιν. Τούτο

παρατηρείται όπως δείχνουν οι οριζόντιες διακεκομμένες γραμμές, στη θερμοκρασιακή περιοχή $T < T_N = 65$ K, ενώ μάλιστα είναι πιο εμφανές στις χαμηλότερες θερμοκρασίες $T = 5$ και 25 K.

Πίνακας Π.Γ.3. Οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο φασματόμετρο MARI, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i = 85$ meV και συχνότητας $f = 300$ Hz.

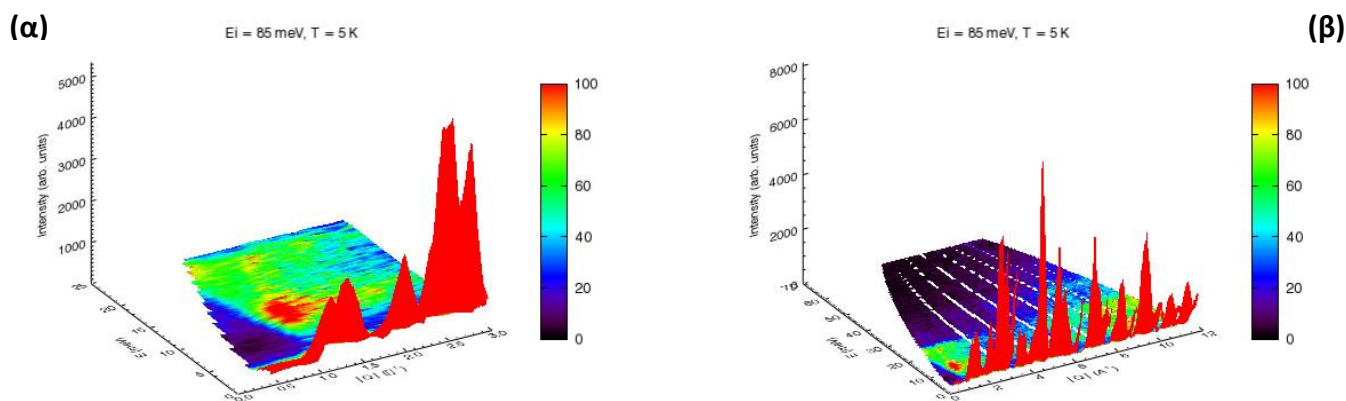
#	T (K)	Run number	Time (μAmp)
1	5	12450	650
2	25	12451	650
3	60	12452	660
4	68	12453	650
5	75	15369	650
6	100	15370	650
7	150	15371	650
8	200	15372	650
9	300	15373	650
10	400	15376	655
11	500	15377	706





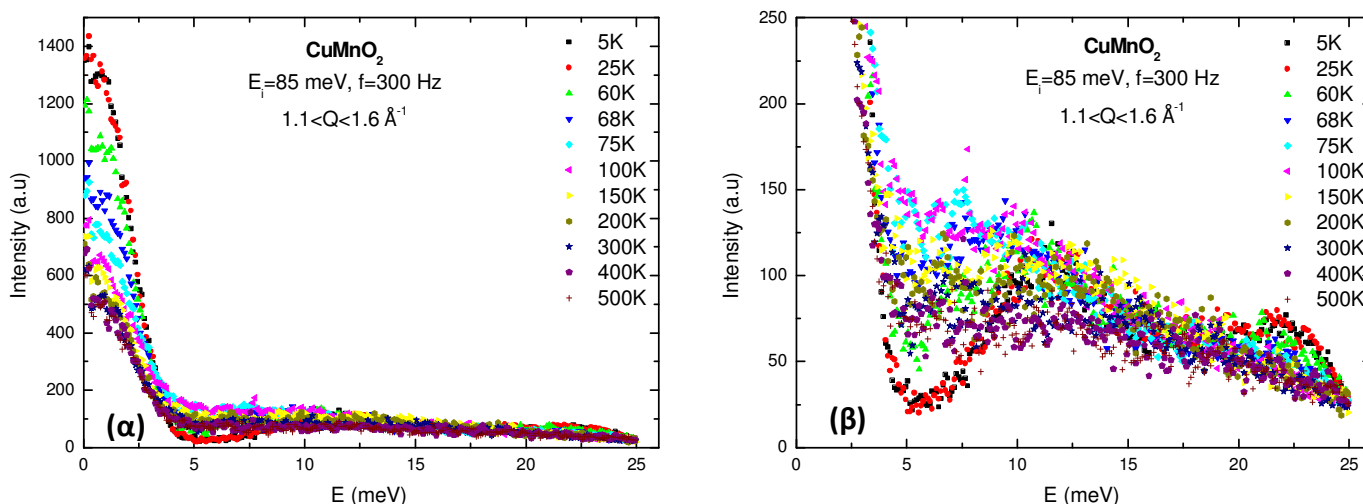
Σχήμα Π.Γ.39. Παρουσιάζονται οι ισούψειες καμπύλες των διαγραμμάτων της ενέργειας συναρτήσει της ορμής του CuMnO_2 με $E_i=85 \text{ meV}$ και $f=300 \text{ Hz}$, για τις θερμοκρασίες: **(α-β)** $T=5 \text{ K}$, **(γ)** $T=25 \text{ K}$, **(δ)** $T=60 \text{ K}$, **(ε)** $T=68 \text{ K}$, **(στ)** $T=75 \text{ K}$, **(ζ)** $T=100 \text{ K}$, **(η)** $T=150 \text{ K}$, **(θ)** $T=200 \text{ K}$, **(ι)** $T=300 \text{ K}$, **(ια)** $T=400 \text{ K}$ και **(ιβ)** $T=500 \text{ K}$.

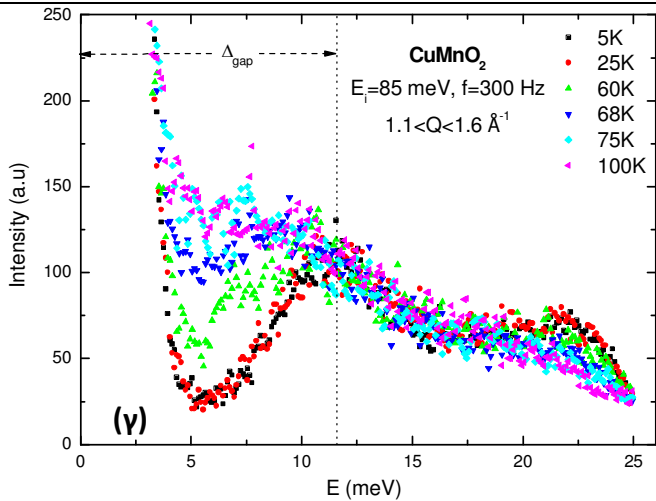
Κατά αντιστοιχία ως προς το Σχήμα Π.Γ.39(α) και το Σχήμα Π.Γ.39(β), τα τριδιάστατα φάσματα του φυλλόμορφου CuMnO_2 σε θερμοκρασία $T=5\text{ K}$ –με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85\text{ meV}$, συχνότητα $f=300\text{ Hz}$ και μήκος κύματος $\lambda=0.981021\text{ \AA}$ – παρουσιάζονται στο Σχήμα Π.Γ.40(α) και το Σχήμα Π.Γ.40(β). Πάλι διακρίνονται οι ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του φυλλόμορφου CuMnO_2 –με έντονο κόκκινο χρώμα–, που εμφανίζονται μόνο για $E < 3\text{ meV}$, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης. Αντίθετα, για υψηλότερες τιμές της ενέργειας, E , όπου λαμβάνει χώρα η μη ελαστική σκέδαση, οι ανακλάσεις αυτές εξαφανίζονται.



Σχήμα Π.Γ.40. Παρουσιάζεται το τριδιάστατο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων του φυλλόμορφου CuMnO_2 σε θερμοκρασία $T=5\text{ K}$. Στο (α) παρουσιάζεται μεγεθυμένο προκειμένου να αναδειχθεί το χάσμα σπιν, ενώ στο (β) παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα. Για τιμές ενέργειας, $E > 0$, όπου λαμβάνει χώρα η μη ελαστική σκέδαση, οι ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής εξαφανίζονται.

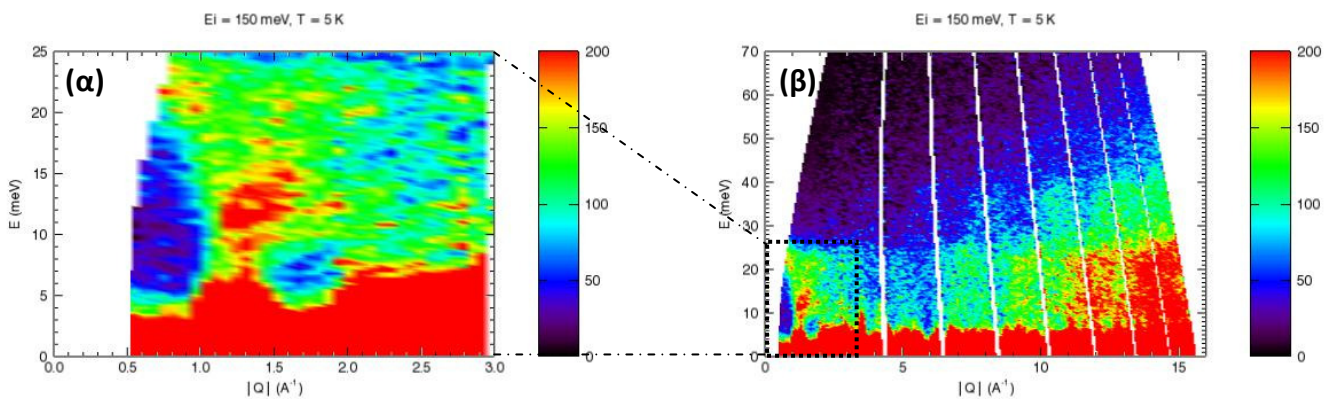
Τέλος, στο Σχήμα Π.Γ.41(α) παρουσιάζεται το διάγραμμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του νελαφοσίτη CuMnO_2 συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ενέργειας $1.1 < |Q| < 1.6\text{ \AA}^{-1}$, για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85\text{ meV}$ και συχνότητας $f=300\text{ Hz}$. Παρουσιάζεται όλο το θερμοκρασιακό εύρος από $5 \leq T \leq 500\text{ K}$. Το δε Σχήμα Π.Γ.41(β) εστιάζει περαιτέρω στην περιοχή έντασης $0 < |k| < 25\text{ a.u.}$, ενώ στο Σχήμα Π.Γ.41(γ) παρουσιάζονται μόνο οι θερμοκρασίες $T \leq 100\text{ K}$, ώστε να αναδειχθεί το χάσμα σπιν, $\Delta_{\text{gap}}=11.58\text{ meV}$, που παρατηρείται για $T < T_N$.





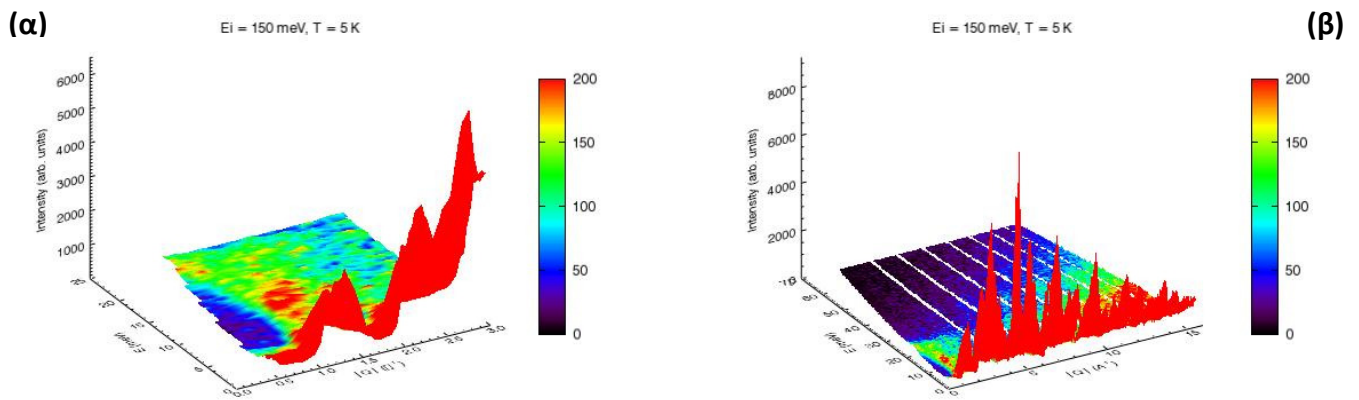
Σχήμα Π.Γ.41. (α) Παρουσιάζεται το διάγραμμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του ντελαφοσίτη CuMnO_2 συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ενέργειας $1.1 < |Q| < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$, για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85 \text{ meV}$ και συχνότητας $f=300 \text{ Hz}$. Το δε (β) εστιάζει περαιτέρω στην ένταση $0 < I < 25 \text{ a.u.}$, ενώ στο (γ) παρουσιάζονται μόνο οι θερμοκρασίες $T \leq 100 \text{ K}$, ώστε να αναδειχτεί το χάσμα σπιν.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε μέτρηση στο φασματόμετρο MARI (Run number: 15365, Time=650 μAmp) και με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=150 \text{ meV}$ και συχνότητα $f=450 \text{ Hz}$ στη θερμοκρασία $T=5 \text{ K}$. Οι ισοϋψείς καμπύλες αυτής παρουσιάζονται στο Σχήμα Π.Γ.42(α), ενώ το πλήρες φάσμα στο Σχήμα Π.Γ.42(β). Σύμφωνα δε με την εξίσωση (Π.Γ.1), για το αντίστοιχο μήκος κύματος ισχύει: $\lambda=0.738486 \text{ \AA}$.



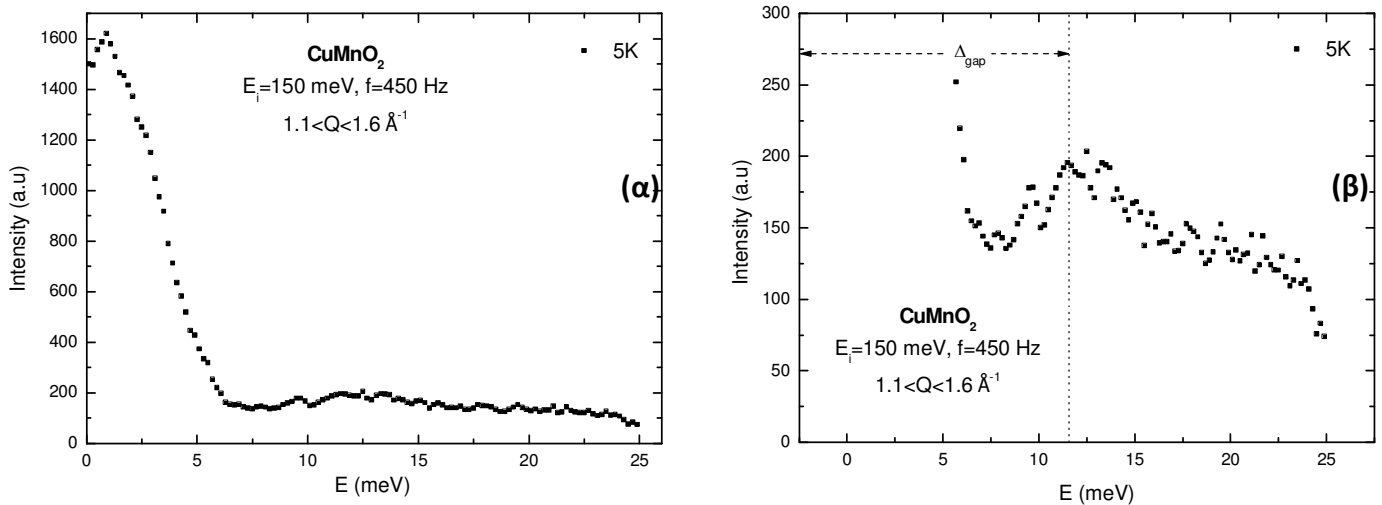
Σχήμα Π.Γ.42. Παρουσιάζονται οι ισοϋψείς καμπύλες των διαγραμμάτων της ορμής, $|Q| (\text{\AA}^{-1})$, συναρτήσει της ενέργειας, $E (\text{meV})$, του μικροπορώδους οξειδίου CuMnO_2 στο φασματόμετρο MARI, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=150 \text{ meV}$ και συχνότητα $f=450 \text{ Hz}$.

Πάλι, κατά αντιστοιχία ως προς το Σχήμα Π.Γ.42(α) και το Σχήμα Π.Γ.42(β), τα τριδιάστατα φάσματα του φυλλόμορφου CuMnO_2 σε θερμοκρασία $T=5 \text{ K}$ παρουσιάζονται στο Σχήμα Π.Γ.43(α) και το Σχήμα Π.Γ.43(β). Για υψηλότερες τιμές της ενέργειας, E , όπου λαμβάνει χώρα η μη ελαστική σκέδαση, οι ανακλάσεις Bragg της κρυσταλλικής και μαγνητικής δομής του εξαφανίζονται, ενώ εμφανίζονται μόνο για $E < 5 \text{ meV}$, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης.



Σχήμα Π.Γ.43. Παρουσιάζεται το τριδιάστατο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων του φυλλόμορφου CuMnO_2 σε θερμοκρασία $T=5\text{ K}$, με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=150\text{ meV}$ και συχνότητα $f=450\text{ Hz}$. Στο **(α)** παρουσιάζεται μεγεθυμένο προκειμένου να αναδειχθεί το χάσμα σπιν, ενώ στο **(β)** φαίνεται το πλήρες φάσμα.

Τέλος, στο Σχήμα Π.Γ.44(α) παρουσιάζεται το διάγραμμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του τελαφοσίτη CuMnO_2 συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ενέργειας $1.1 < |Q| < 1.6\text{ \AA}^{-1}$. Παρουσιάζεται η μέτρηση που πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασία $T=5\text{ K}$, για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=150\text{ meV}$ και συχνότητας $f=450\text{ Hz}$. Το δε Σχήμα Π.Γ.41(β) εστιάζει περαιτέρω στην περιοχή έντασης $0 < I < 300\text{ a.u.}$, προκειμένου να αναδειχθεί το χάσμα σπιν, $\Delta_{\text{gap}}=11.58\text{ meV}$.



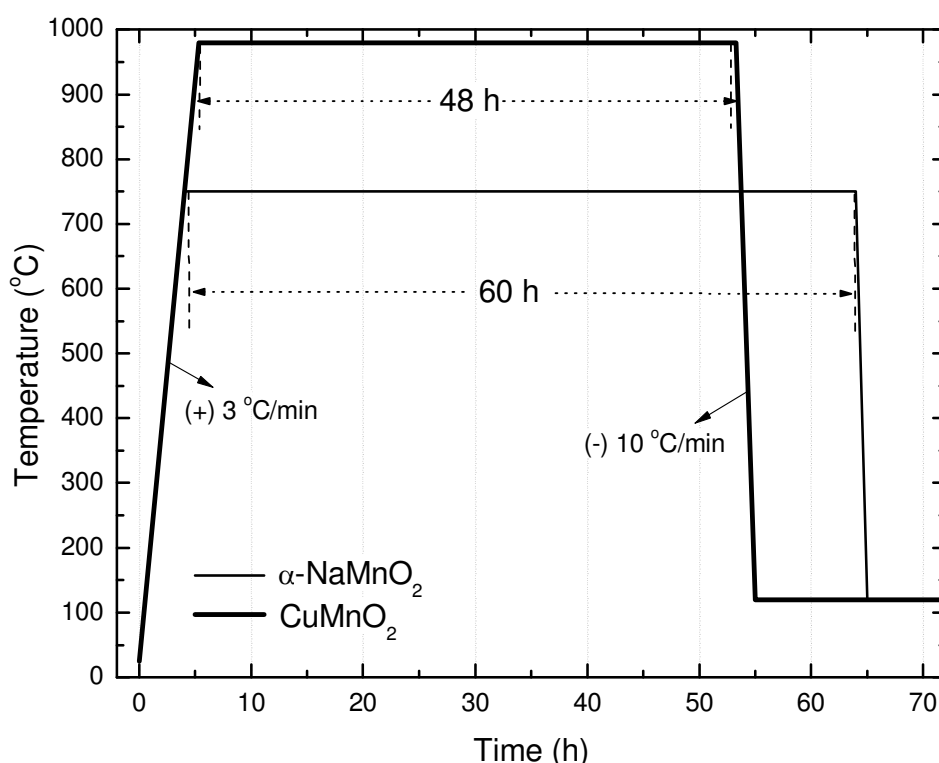
Σχήμα Π.Γ.44. **(α)** Παρουσιάζεται το διάγραμμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του τελαφοσίτη CuMnO_2 συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ενέργειας $1.1 < |Q| < 1.6\text{ \AA}^{-1}$. Το δε **(β)** εστιάζει περαιτέρω στην περιοχή έντασης $0 < I < 300\text{ a.u.}$, προκειμένου να αναδειχθεί το χάσμα σπιν, $\Delta_{\text{gap}}=11.58\text{ meV}$.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 'Δ'

Το παρόν ‘Παράρτημα’ περιλαμβάνει συμπληρωματικά στοιχεία αναφορικά με τη σύγκριση των δυο μικροπορωδών οξειδίων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 , δηλαδή αναφορικά με το **Κεφάλαιο 4**.

Π.Δ.1 - Σύνθεση

Το θερμοκρασιακό διάγραμμα της σύνθεσης των ντελαφοσιτών $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Δ.1. Και οι δυο παρασκευάστηκαν σε αδρανείς συνθήκες, προκειμένου να αποφευχθεί η οξείδωση του Mn^{3+} . Ο πρώτος παρασκευάστηκε μέχρι τη μέγιστη θερμοκρασία $T_1=750\text{ }^\circ\text{C}$ σε αδρανή ατμόσφαιρα $\text{Ar}_{(g)}$, ενώ ο δεύτερος σε συνθήκες κενού μέχρι $T_2=980\text{ }^\circ\text{C}$.



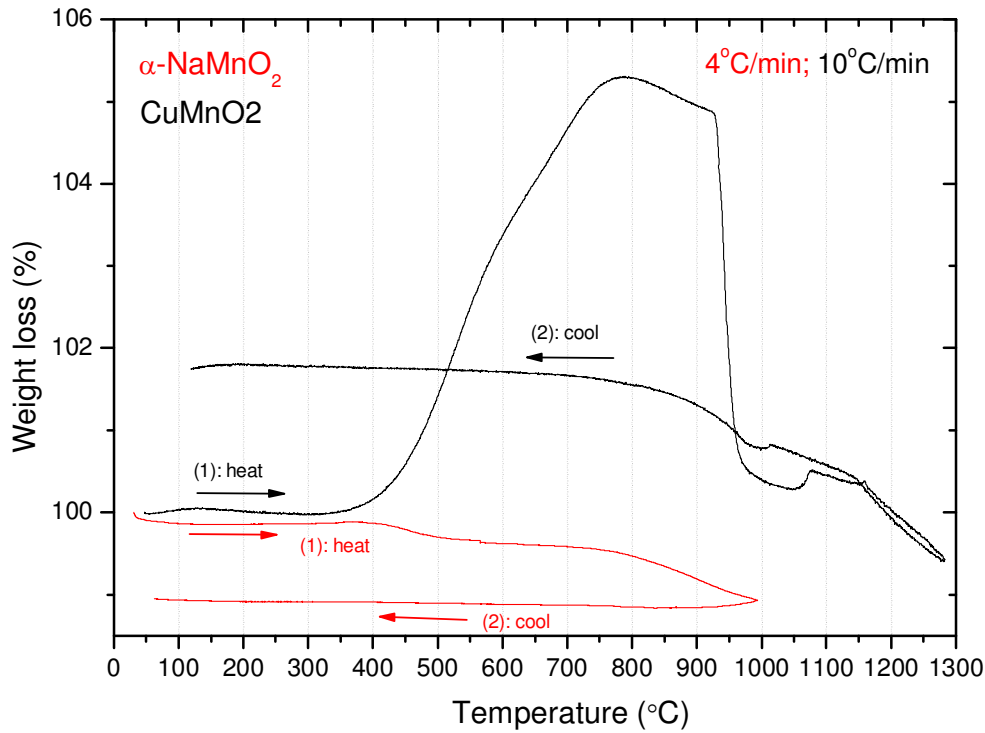
Σχήμα Π.Δ.1.
Παρουσιάζονται συγκριτικά τα θερμοκρασιακά διαγράμματα για τη σύνθεση των μικροπορωδών οξειδίων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 .

Π.Δ.2 - Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

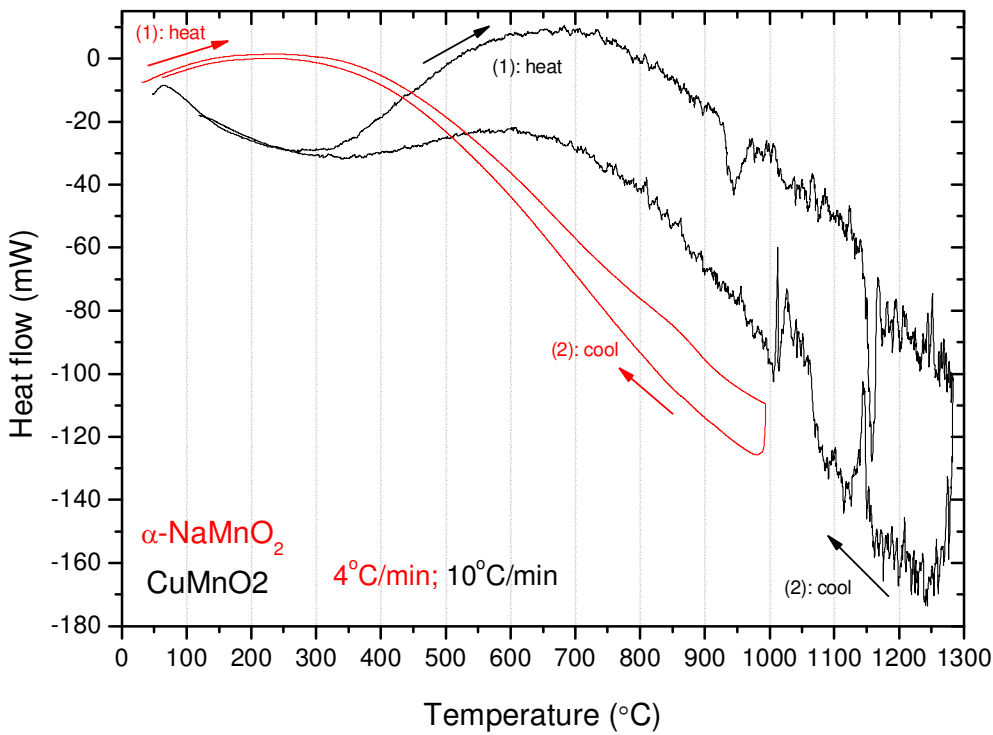
Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση των μικροπορωδών οξειδίων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και του CuMnO_2 παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Δ.2, ενώ η θερμική ροή τους συναρτήσει της θερμοκρασίας T στο Σχήμα Π.Δ.3. Πρόκειται περί κυκλικών μετρήσεων, αποτελούμενων δηλαδή από το στάδιο της (1) έψησης και της συνακόλουθης (2) ψύξης.

Π.Δ.3 - Πείραμα συγχρότρου

Ο Πίνακας Π.Δ.1 συγκρίνει τις ανακλάσεις Bragg, δηλαδή τους δείκτες Miller (hkl) και τις αντίστοιχες γωνίες 2θ όπου αυτές εμφανίζονται, των δυο ντελαφοσιτών, $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 . Οι γωνίες έχουν προσδιορισθεί, θεωρώντας για $\lambda=0.399861\text{ \AA}$, δηλαδή το ίδιο με το πείραμα που πραγματοποιήθηκε στο περιθλασίμετρο ID31 του συγχρότρου.



Σχήμα Π.Δ.2. Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση των μικροπορωδών οξειδίων α -NaMnO₂ και του CuMnO₂.



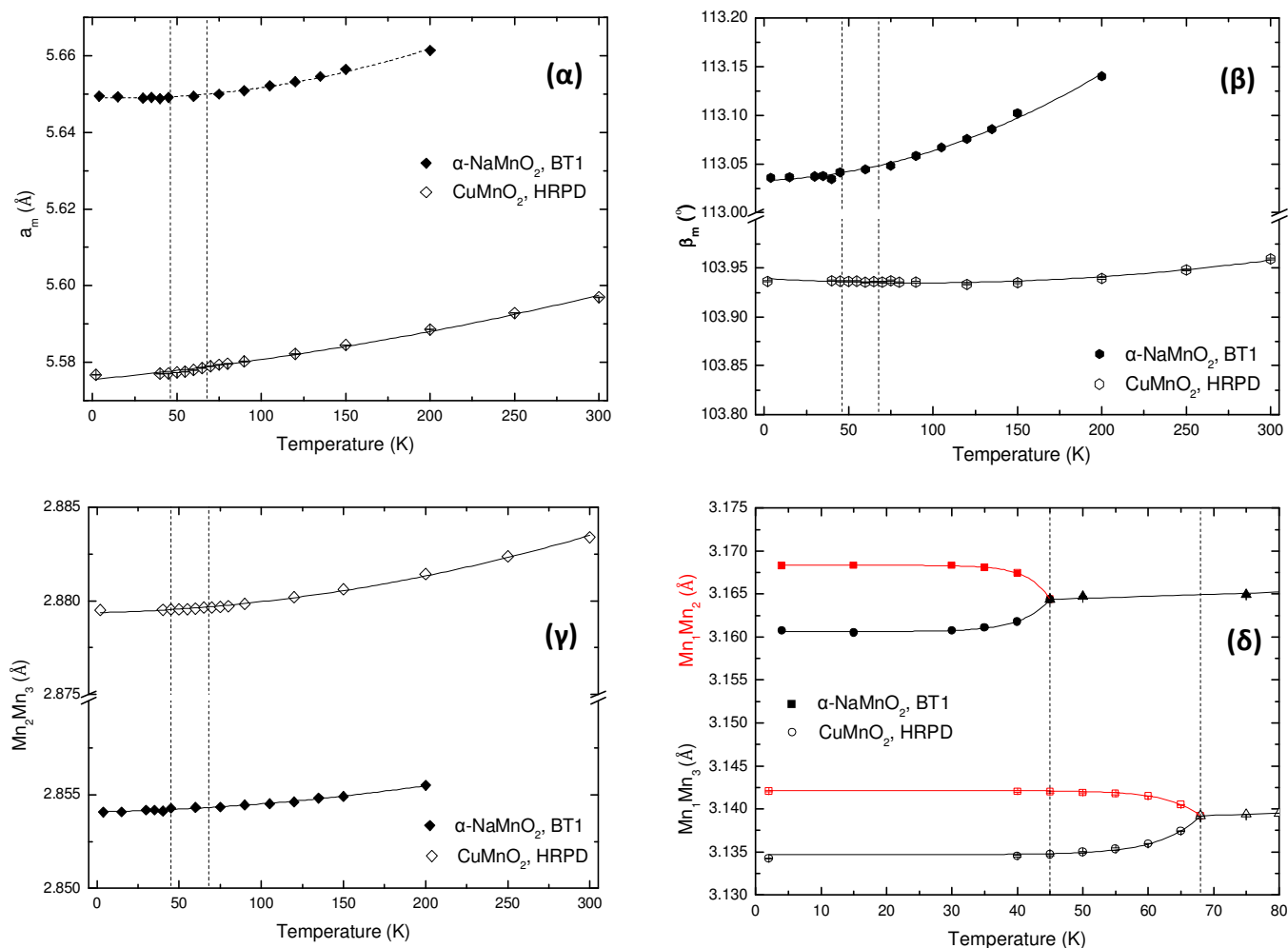
Σχήμα Π.Δ.3. Η θερμική ροή συναρτήσει της θερμοκρασίας T των μικροπορωδών οξειδίων α -NaMnO₂ και του CuMnO₂.

Πίνακας Π.Δ.1. Συγκρίνονται οι ανακλάσεις Bragg, δηλαδή οι δείκτες Miller (hkl) και οι αντίστοιχες γωνίες 2θ όπου αυτές εμφανίζονται, των δυο ντελαφοσιτών. Οι γωνίες έχουν προσδιοριστεί, θεωρώντας για $\lambda=0.399861 \text{ \AA}$, δηλαδή ίδιο με το πείραμα που πραγματοποιήθηκε στο περιθλασίμετρο ID31 του συγχρότρου.

#	$\alpha\text{-NaMnO}_2$			CuMnO_2		
	2 theta ($^\circ$)	C2/m	P-1	2 theta ($^\circ$)	C2/m	P-1
1	4.30	(001)	(001)	4.008	(001)	(001)
2	8.17	(-201)	(-1-11)	8.02	(002)	(002)
3	8.62	(002)	(002)	8.45	(-201)	(-1-11)
4	8.82	(200)	(110)	8.48	(200)	(110)
5	9.16	(110)	(100)/(010)	9.02	(110)	(100)/(010)
6	9.36	(-111)	(-101)/(0-11)	9.44	(-111)	(-101)/(0-11)
7	9.64	(-202)	(-1-12)	10.16	(-202)	(-1-12)
8	10.84	(111)	(101)/(011)	10.22	(201)	(111)
9	11.24	(201)	(111)	10.28	(111)	(101)/(011)
10	11.35	(-112)	(-102)/(0-12)	11.37	(-112)	(-102)/(0-12)
11	12.51	(-203)	(-1-13)	12.04	(003)	(003)
12	13.73	(112)	(012)/(102)	12.9	(-203)	(-1-13)
13	14.40	(-113)	(-103)/(0-13)	13.0	(202)	(112)
14	14.57	(202)	(112)	14.2	(-113)	(-103)/(0-13)
15	14.65	(-311)	(-2-11)/(-1-21)	14.73	(-311)	(-2-11)/(-1-21)
16	15.51	(310)	(210)/(120)	15.87	(113)	(013)/(103)
17	16.06	(-204)	(-1-14)	15.96	(020)	(1-10)
18	16.09	(020)	(1-10)	16.08	(004)	(004)
19	18.74	(-222)	(-202)/(0-22)			

Π.Δ.4 - Πείραμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων

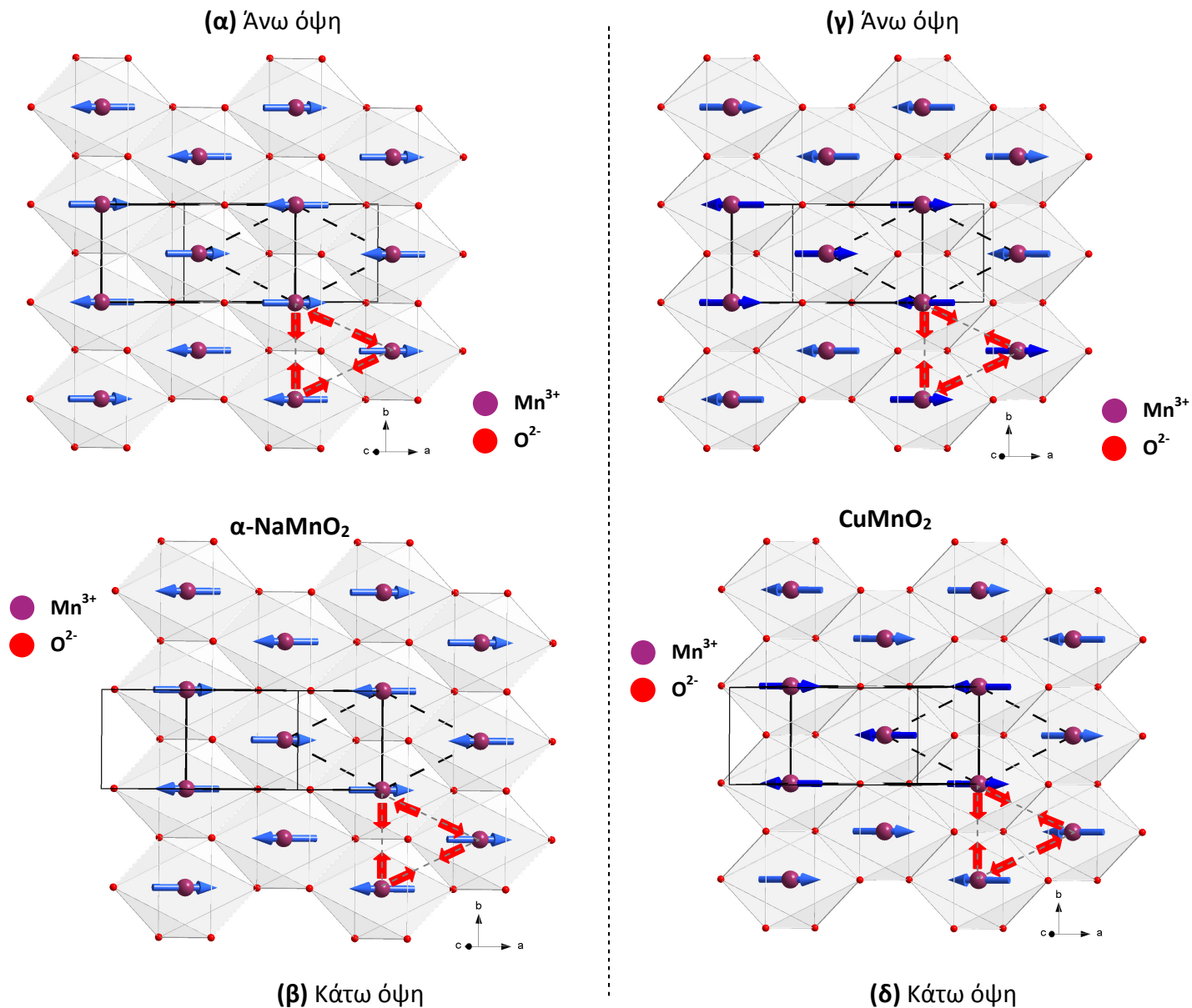
Στο Σχήμα Π.Δ.4 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης *Rietveld* από τα πειράματα ελαστικής σκέδασης νετρονίων των δυο ντελαφοσιτών. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται (α) η εξέλιξη της πλευράς α_m , (β) της η γωνία β_m και (γ) της πλευράς Mn_2Mn_3 του νοητού ισοσκελούς τριγώνου συναρτήσει της θερμοκρασίας σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος $2 \leq T \leq 300 \text{ K}$. Στο δε Σχήμα Π.Δ.4(δ) παρουσιάζεται η εξέλιξη των δυο λοιπών πλευρών του νοητού ισοσκελούς τριγώνου, Mn_1Mn_2 και Mn_1Mn_3 , εστιασμένα στην περιοχή $2 \leq T \leq 80 \text{ K}$.



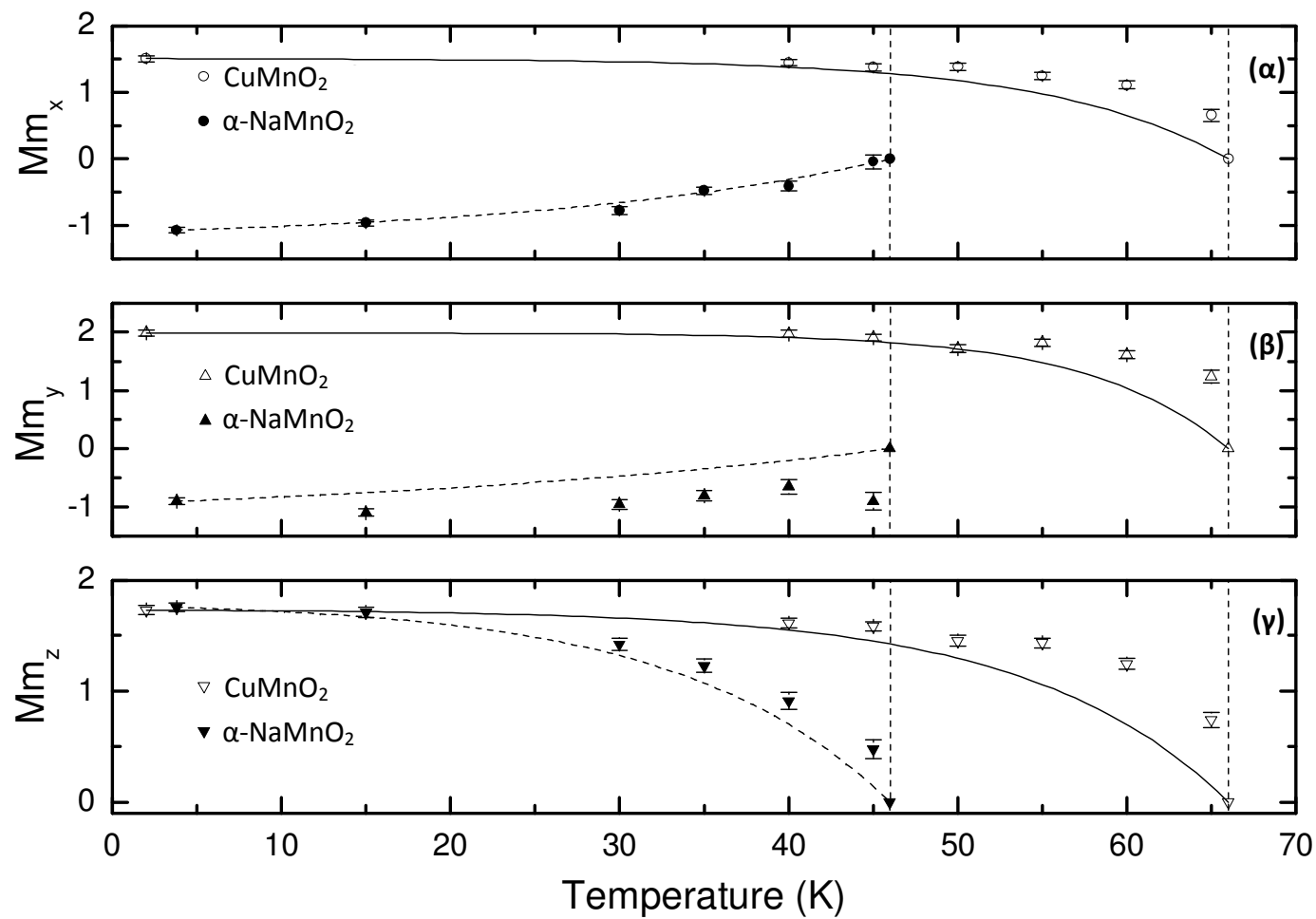
Σχήμα Π.Δ.4. Παρουσιάζονται συγκριτικά (α) η εξέλιξη της πλευράς a_m , (β) της η γωνία β_m και (γ) της πλευράς Mn_2Mn_3 του νοητού ισοσκελούς τριγώνου συναρτήσεως της θερμοκρασίας για $2 \leq T \leq 300$ K. Στο (δ) παρουσιάζεται η εξέλιξη των δυο λοιπών πλευρών, Mn_1Mn_2 και Mn_1Mn_3 , του νοητού ισοσκελούς τριγώνου στην περιοχή $2 \leq T \leq 80$ K.

Στο Σχήμα Π.Δ.5 παρουσιάζεται η προβολή των μαγνητικών κατιόντων Mn^{3+} και των αλληλεπιδράσεών τους στο διδιάστατο επίπεδο ab για τους ντελαφοσίτες (α) $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και (β) CuMnO_2 . Η αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση J_1 μεταξύ των δεσμών των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων Mn-Mn κατά μήκος του b άξονα, που έχουν και τις μικρότερες αποστάσεις, παρουσιάζεται με συνεχή γραμμή. Οι αλληλεπιδράσεις J_2 μεταξύ των δεσμών των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων Mn-Mn κατά τις διαγώνιες διευθύνσεις –που έχουν και τις μεγαλύτερες αποστάσεις– παρουσιάζονται με διακεκομμένη γραμμή. Επιπρόσθετα, στο Σχήμα Π.Δ.6 παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα των τριών συνιστωσών της μαγνητικής ροπής (*‘Magnetic moment’*) των ντελαφοσιτών $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 : (α) *‘Magnetic moment x’*, (β) *‘Magnetic moment y’* και (γ) *‘Magnetic moment z’*. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες μετάβασής τους, αντιστοίχως.

Τέλος, ο Πίνακας Π.Δ.2 συνοψίζει συγκριτικά τα διάφορα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των φυλλόμορφων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 , συμπεριλαμβανομένων των παραμέτρων πλέγματος των δομών στα δυο συστήματα και των ιοντικών ακτίνων των παρένθετων Na^+ και Cu^+ . Επίσης, συγκρίνονται οι διευθύνσεις, κατά μήκος των οποίων αναπτύσσονται οι σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις.



Σχήμα Π.Δ.5. Η προβολή των μαγνητικών κατιόντων Mn^{3+} και των αλληλεπιδράσεών τους στο διδιάστατο επίπεδο ab για τους ντελαφροσίτες (α) α - $NaMnO_2$ και (β) $CuMnO_2$. Η αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση J_1 μεταξύ των δεσμών των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων $Mn-Mn$ κατά μήκος του b άξονα, που έχουν και τις μικρότερες αποστάσεις (2.883 \AA και 1.9305 \AA , αντίστοιχα), παρουσιάζεται με συνεχή γραμμή. Οι αλληλεπιδράσεις J_2 μεταξύ των δεσμών των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων $Mn-Mn$ κατά τις διαγώνιες διευθύνσεις –που έχουν και τις μεγαλύτερες αποστάσεις (2.883 \AA και 2.2666 \AA , αντίστοιχα)– παρουσιάζονται με διακεκομμένη γραμμή.



Σχήμα Π.Δ.6. Παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα των τριών συνιστωσών της μαγνητικής ροπής: **(α)** ‘Magnetic moment x’, **(β)** ‘Magnetic moment y’ και **(γ)** ‘Magnetic moment z’ των δυο ντελαφοσιτών $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 .

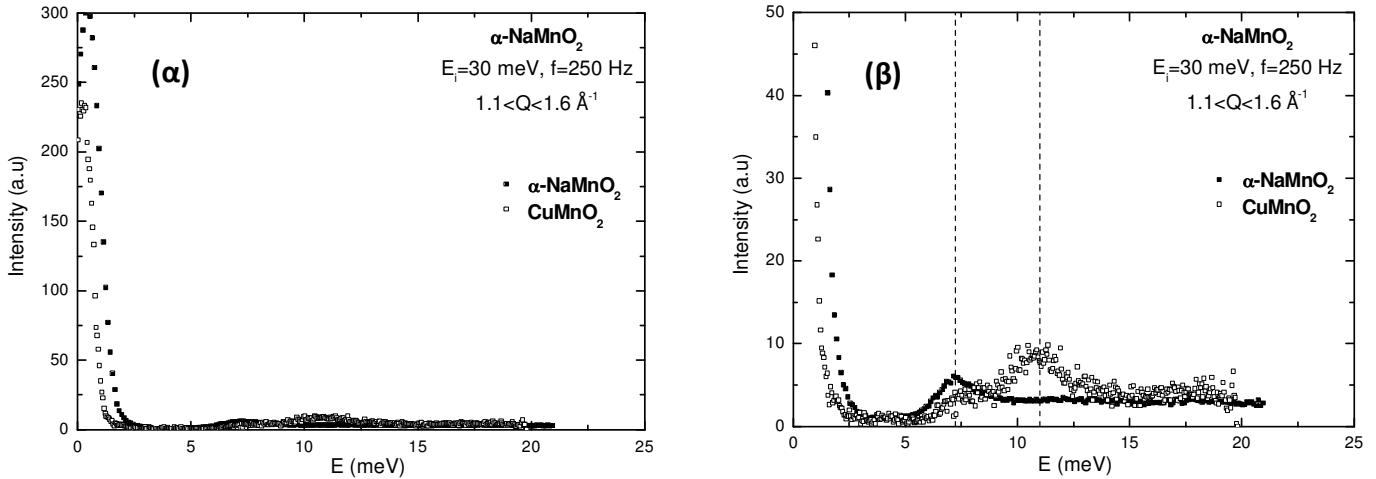
Πίνακας Π.Δ.2. Συγκρίνονται τα διάφορα χαρακτηριστικά των φυλλόμορφων α - NaMnO_2 και CuMnO_2 .

	α - NaMnO_2	CuMnO_2
C2/m (T=298 K)		
a (Å)	5.6706	5.5945
b (Å)	2.8554	2.8847
c (Å)	5.8045	5.8935
α (°)	90	90
β (°)	113.23	104.02
γ (°)	90	90
V (Å ³)	85.58	92.50
P1̄ (T=5 K)		
a (Å)	3.1673	3.1420
b (Å)	3.1604	3.1342
c (Å)	5.7821	5.8919
α (°)	110.45	102.28
β (°)	110.41	102.42
γ (°)	53.61	54.61
$\gamma = ax + b$ (Curie Weiss)	a=0.25, b=216	a=0.31, b=172
C (emu K/mol)	4.0	3.2
ϑ_c (K)	-864	-407
μ_{eff} (μ_B)	5.7	6.7
k	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
Αλληλεπίδραση κατά μήκος: [110]	Αντισιδηρομαγνητική	Σιδηρομαγνητική
Αλληλεπίδραση κατά μήκος: [1-10]	Σιδηρομαγνητική	Αντισιδηρομαγνητική
Αλληλεπίδραση κατά μήκος: c	Σιδηρομαγνητική	Αντισιδηρομαγνητική
Ατομική ακτίνα (atomic radius)	Na^+ , CN=6, $r_{\text{Na}^+} = 1.02 \text{ \AA}$	Cu^+ , CN=2, $r_{\text{Cu}^+} = 0.46 \text{ \AA}$

Π.Δ.5 - Πείραμα μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων

Π.Δ.5.1 Φασματόμετρο MARI/ISIS

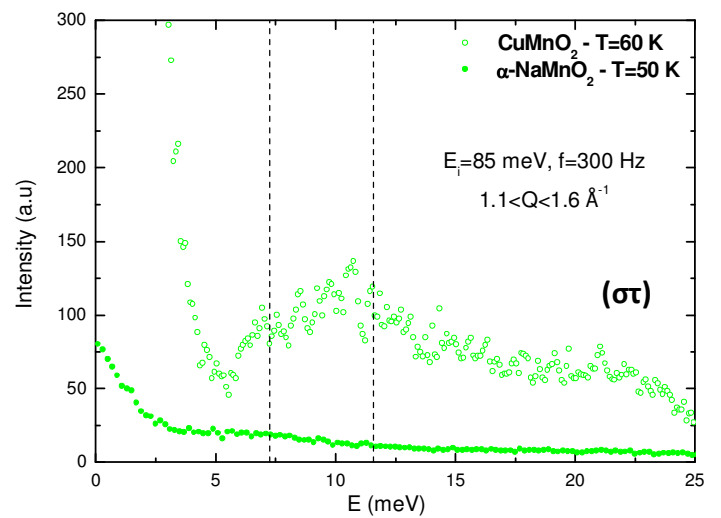
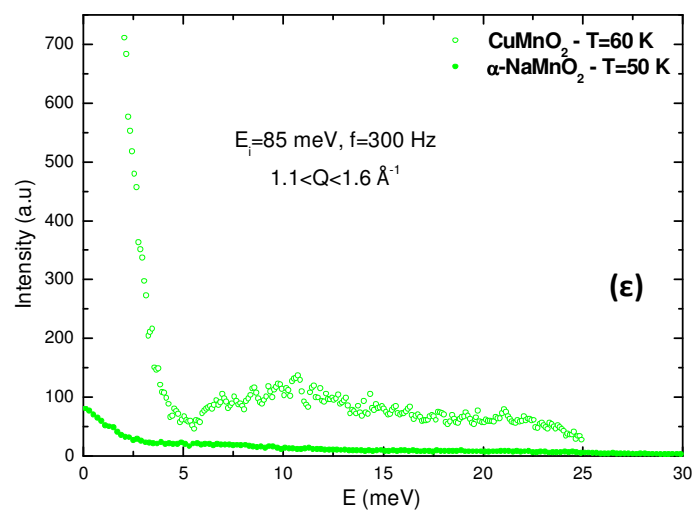
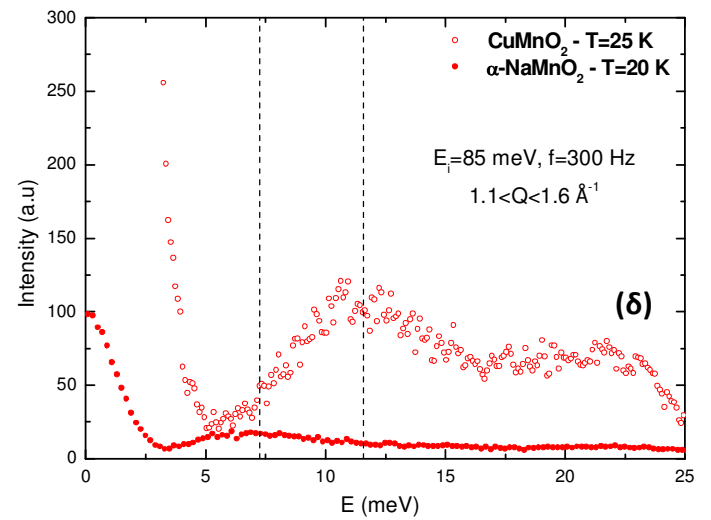
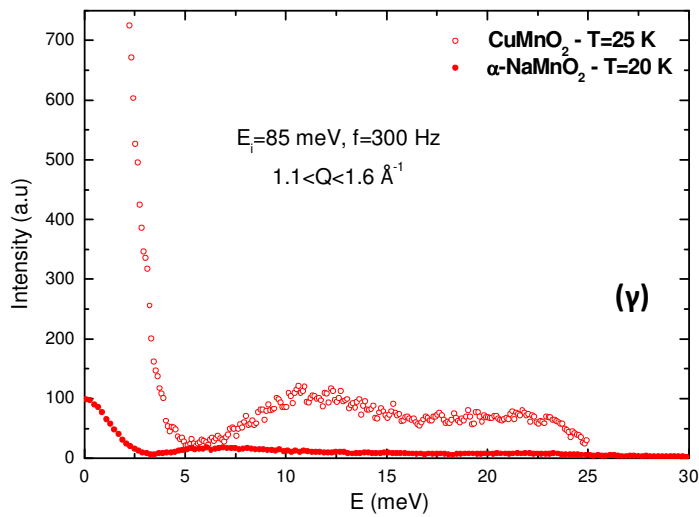
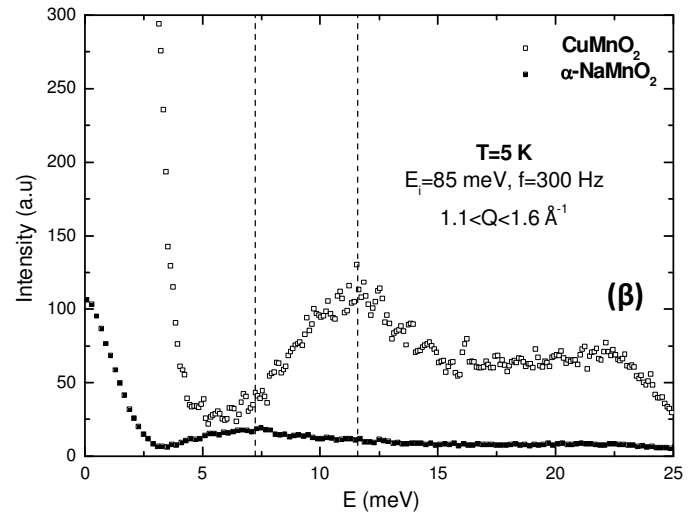
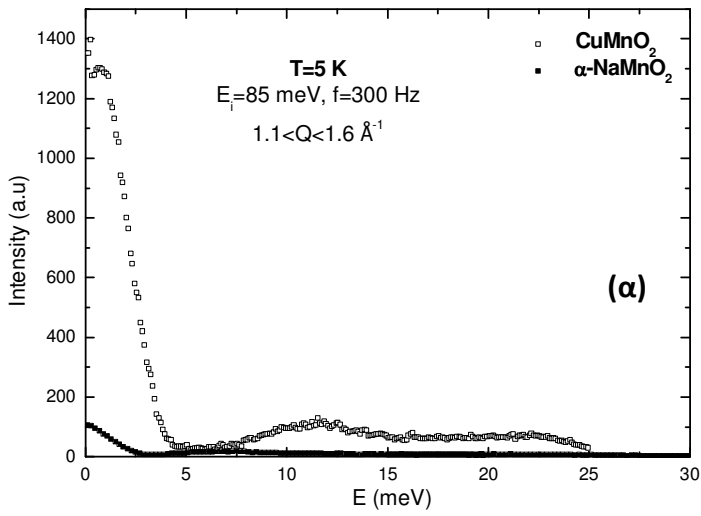
Στο Σχήμα Π.Δ.7(α) παρουσιάζεται, συγκριτικά, το φάσμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και του CuMnO_2 , συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων για $T=5$ K, ενώ στο Σχήμα Π.Δ.7(β) περαιτέρω εστιασμένο προς ανάδειξη του χάσματος σπιν. Οι μετρήσεις αφορούν για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=30$ meV, συχνότητας $f=250$ Hz και συνεπώς $\lambda=1.6513$ Å, στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ορμής $1.1 < |Q| < 1.6$ Å⁻¹.

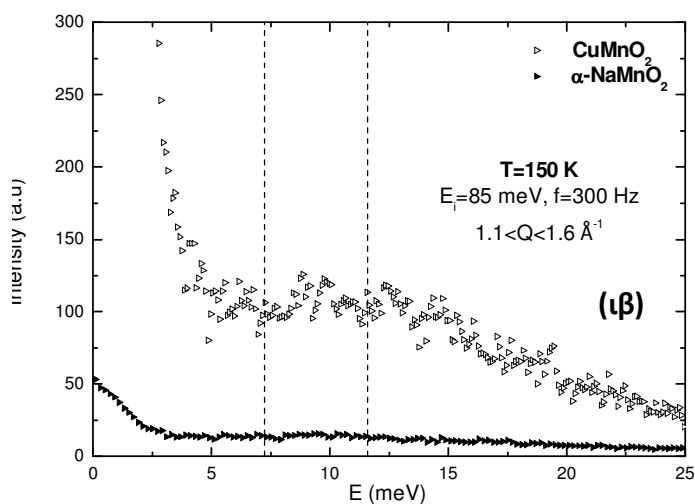
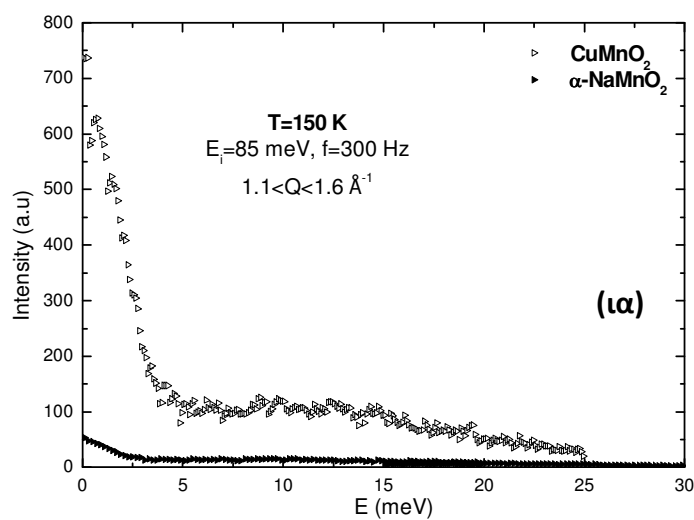
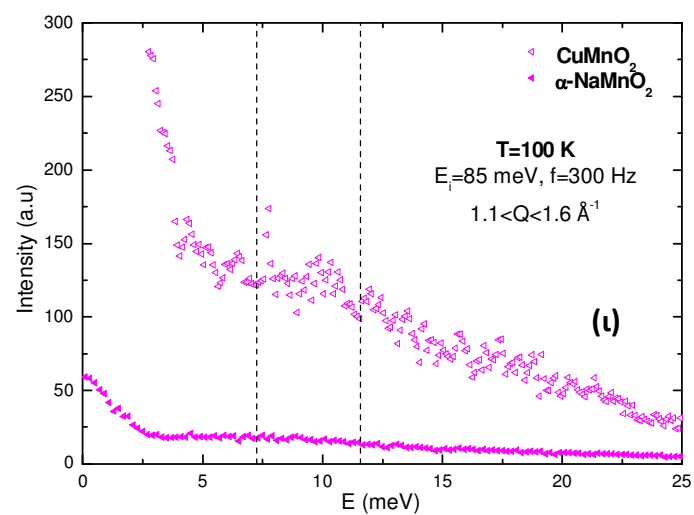
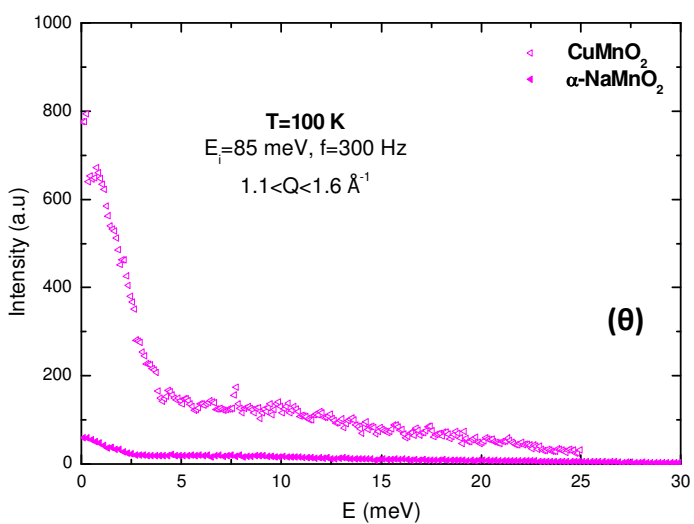
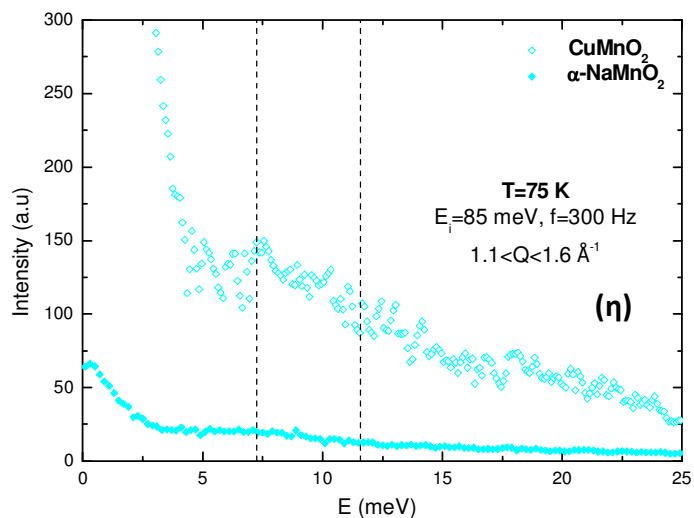
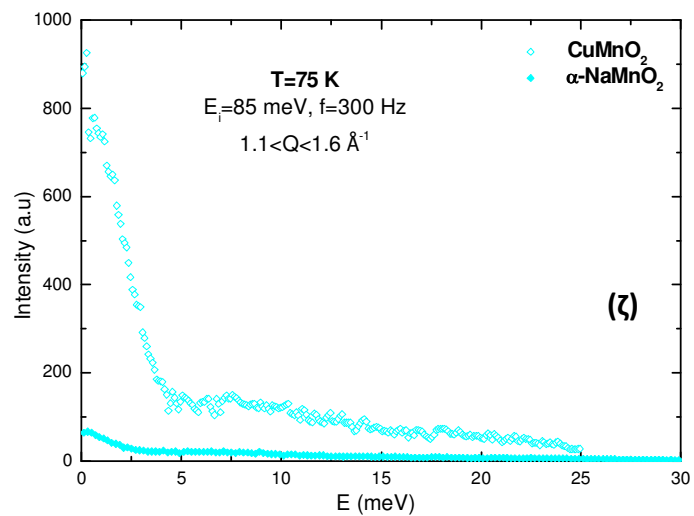


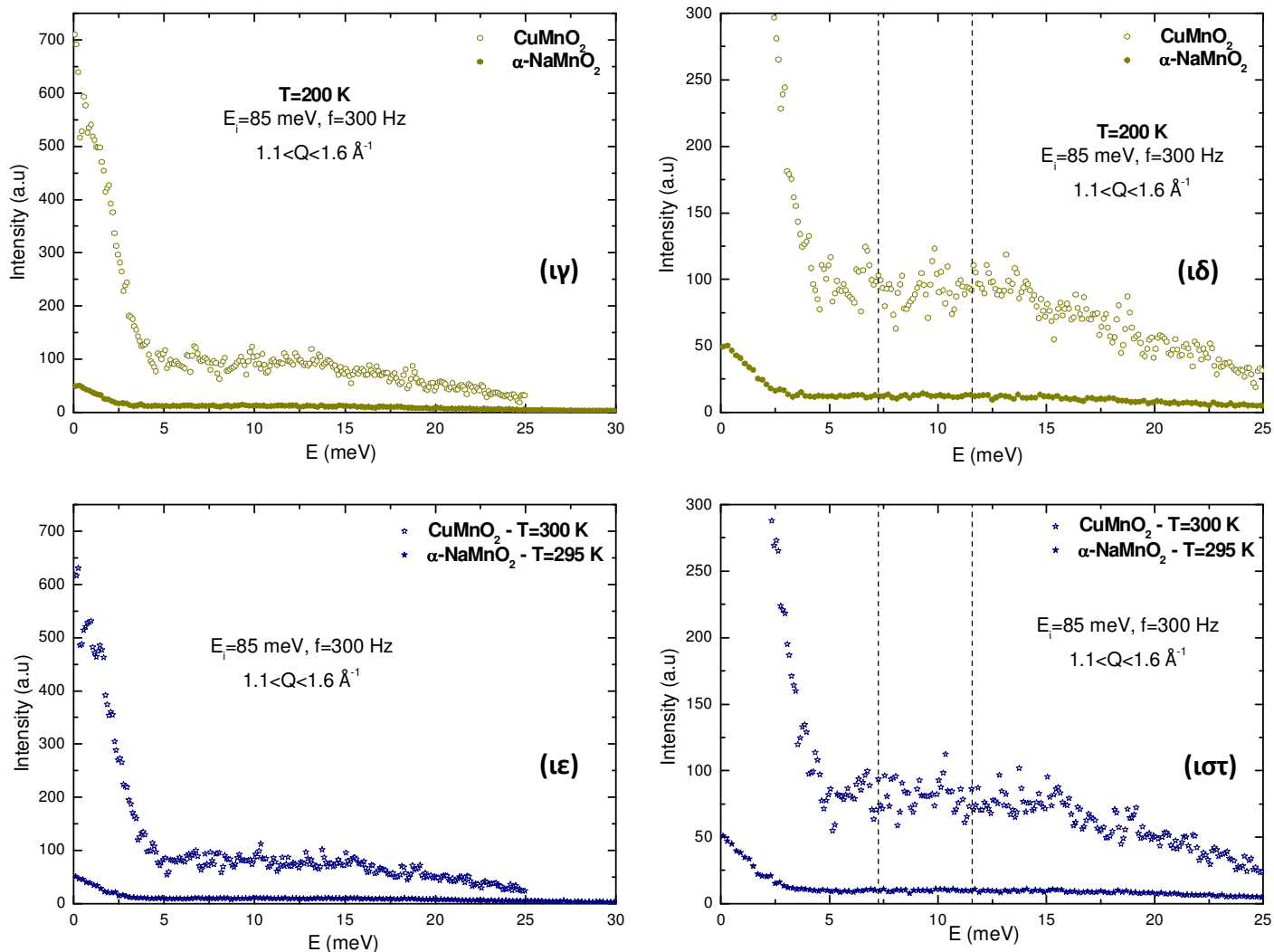
Σχήμα Π.Δ.7. (α) Το φάσμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων των φυλλόμορφων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 συγκριτικά, συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στη θερμοκρασία $T=5$ K. Οι μετρήσεις αφορούν για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=30$ meV, συχνότητας $f=250$ Hz. Στο (β) παρουσιάζεται το ίδιο φάσμα περαιτέρω εστιασμένο προς ανάδειξη του χάσματος σπιν.

Κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα Π.Δ.8 παρουσιάζεται το φάσμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και του CuMnO_2 , συγκριτικά, συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στις θερμοκρασίες: (α-β) $T_1=5$ K, (γ-δ) $T_2=25$ K*, (ε-στ) $T_3=60$ K, (ζ-η) $T_4=75$ K, (θ-ι) $T_5=100$ K, (ια-ιβ) $T_6=150$ K, (ιγ-ιδ) $T_7=200$ K και (ιε-ιστ) $T_8=300$ K. Οι μετρήσεις αφορούν για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85$ meV, συχνότητας $f=300$ Hz και συνεπώς $\lambda=0.981021$ Å, στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ορμής $1.1 < |Q| < 1.6$ Å⁻¹. Στην αριστερή στήλη παρουσιάζεται το πλήρες φάσμα τους, ενώ στη δεξιά, περαιτέρω εστιασμένο στην περιοχή, όπου παρατηρείται το χάσμα σπιν. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές αναφέρονται στο χάσμα σπιν, $\Delta_{\text{gap}}=7.23$ meV και 11.58 meV, των νελαφοσιτών $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 –αντιστοιχώς. Οι αυξημένες τιμές έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων για τις χαμηλές τιμές της ενέργειας, με $E < 3$ meV, αποδίδονται στις μαγνητικές και τις κρυσταλλικές ανακλάσεις Bragg, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης νετρονίων.

* Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σε θερμοκρασίες $T_2=20$ και 25 K, $T_3=50$ και 60 K, $T_8=300$ και 295 K, του $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 αντίστοιχα, διότι οι μετρήσεις τους δεν πραγματοποιήθηκαν ακριβώς στις ίδιες θερμοκρασίες. Οι συγκεκριμένες ήταν οι πλησιέστερες διαθέσιμες.

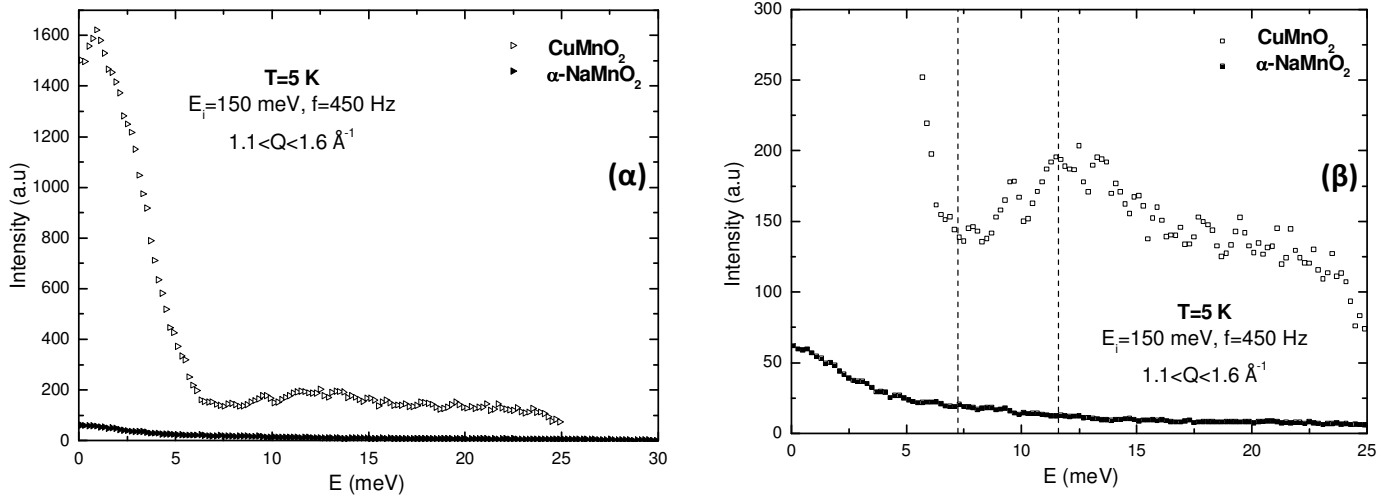






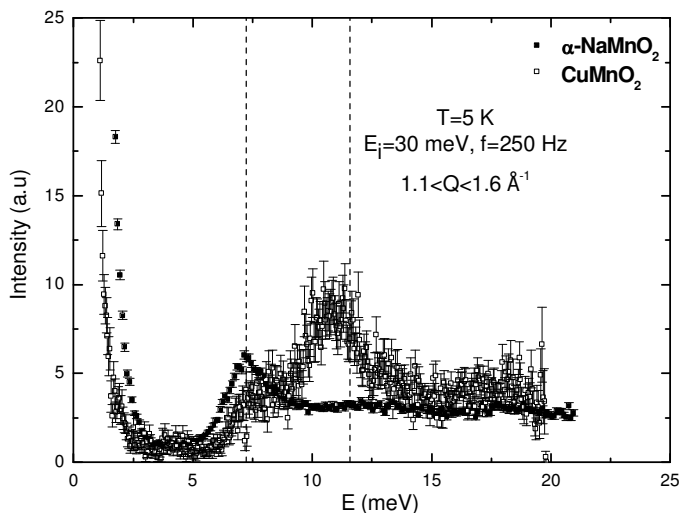
Σχήμα Π.Δ.8. Το φάσμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και του CuMnO_2 συγκριτικά, συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στις θερμοκρασίες: **(α-β)** $T_1=5$ K, **(γ-δ)** $T_2=25$ K, **(ε-στ)** $T_3=60$ K, **(ζ-η)** $T_4=75$ K, **(θ-ι)** $T_5=100$ K, **(ια-ιβ)** $T_6=150$ K, **(ιγ-ιδ)** $T_7=200$ K και **(ιε-ιστ)** $T_8=300$ K. Οι μετρήσεις αφορούν για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85$ meV, συχνότητας $f=300$ Hz και συνεπώς $\lambda=0.981021$ Å, στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ορμής $1.1 < |Q| < 1.6$ Å⁻¹ του χάσματος σπιν.

Επίσης, στο Σχήμα Π.Δ.9(α) παρουσιάζεται το φάσμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων των δύο ντελαφοσιτών συγκριτικά, συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στη θερμοκρασία $T=5$ K. Οι μετρήσεις αφορούν για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=150$ meV, συχνότητας $f=450$ Hz και μήκους κύματος $\lambda=0.738486$ Å, στην ίδια περιορισμένη περιοχή της μεταφερόμενης ορμής $1.1 < |Q| < 1.6$ Å⁻¹ του χάσματος σπιν. Στο δε Σχήμα Π.Δ.9(β) παρουσιάζεται το ίδιο φάσμα, περεταίρω εστιασμένο. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένα, οι αυξημένες τιμές έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων για τις χαμηλές τιμές της ενέργειας αποδίδονται στις μαγνητικές και τις κρυσταλλικές ανακλάσεις Bragg, εξαιτίας της ελαστικής σκέδασης νετρονίων.

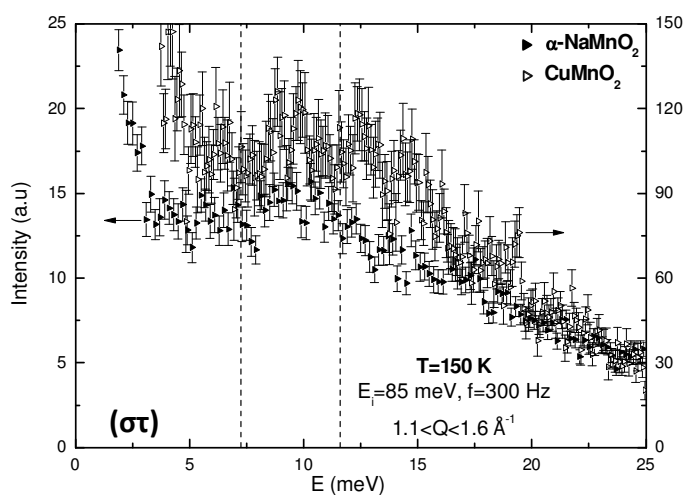
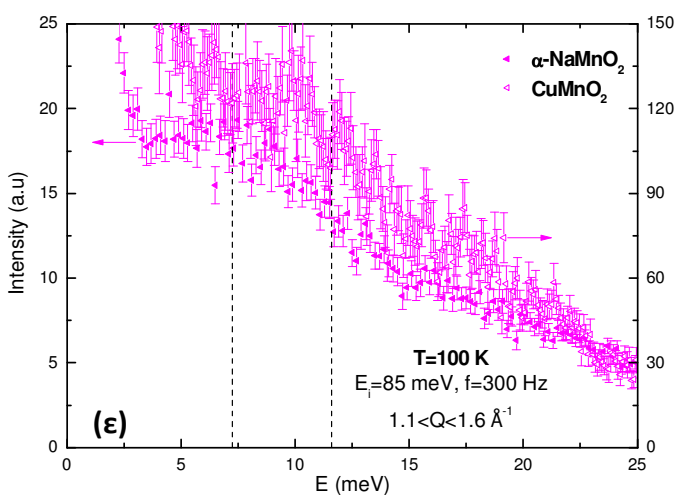
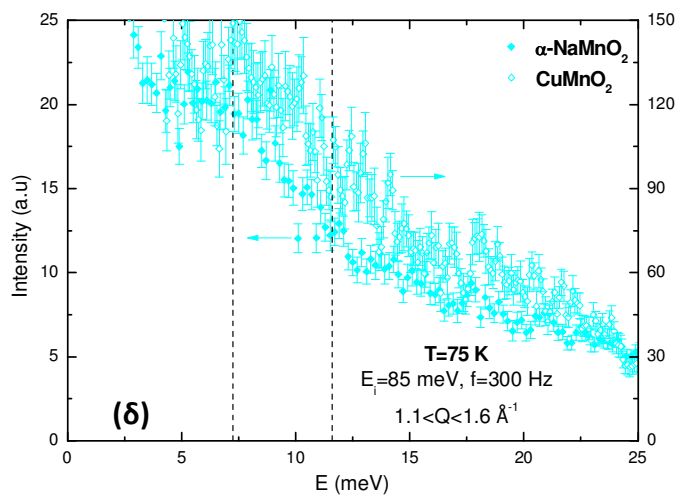
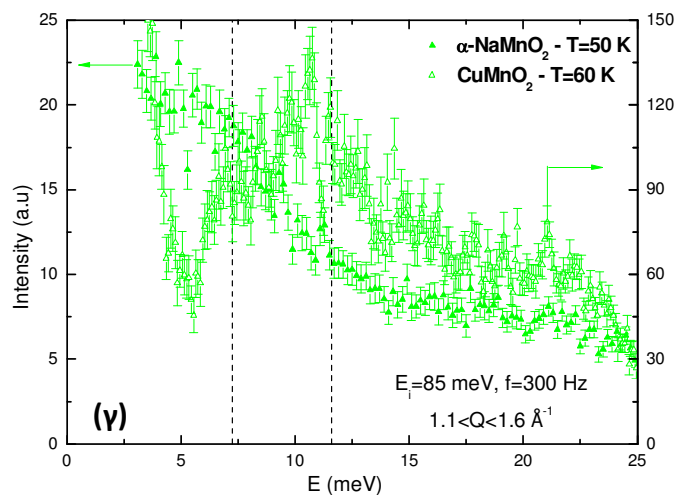
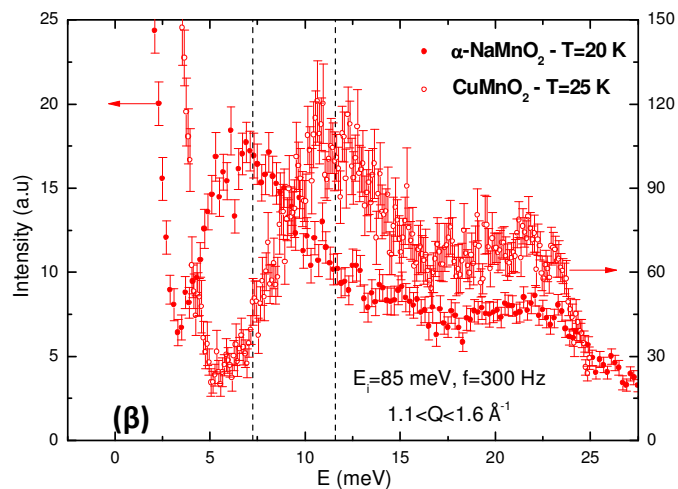
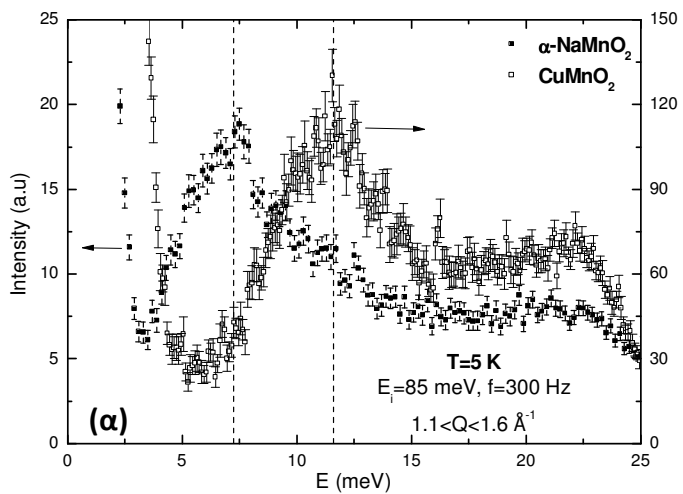


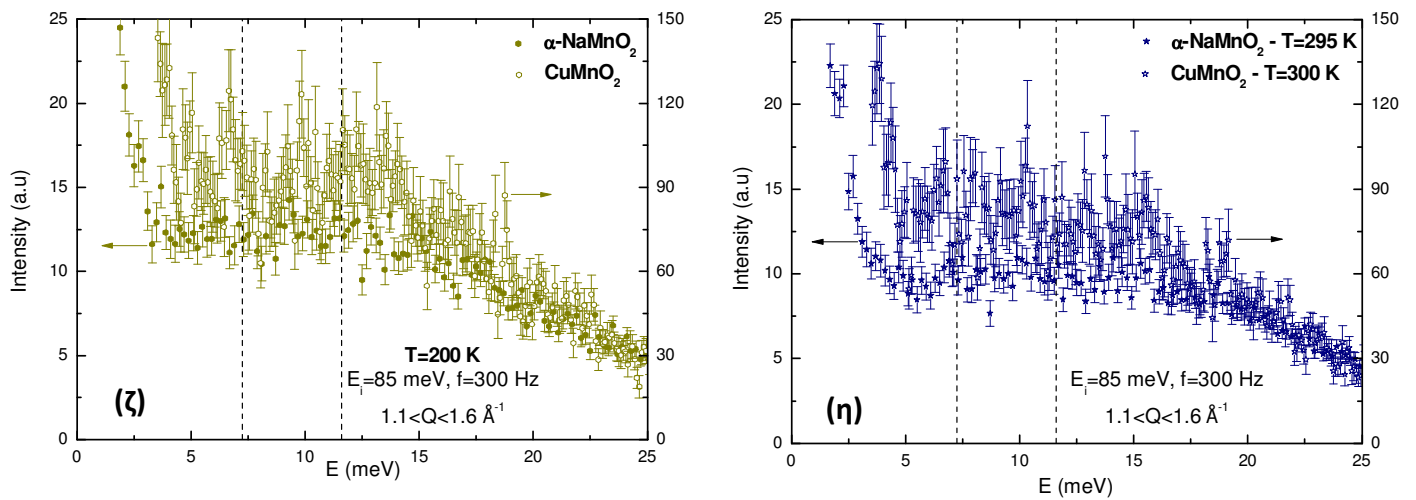
Σχήμα Π.Δ.9. (α) Το φάσμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων των φυλλόμορφων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 συγκριτικά, συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στη θερμοκρασία $T=5$ K. Οι μετρήσεις αφορούν για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=150$ meV, συχνότητας $f=450$ Hz. Στο **(β)** παρουσιάζεται το ίδιο φάσμα περεταιίρω εστιασμένο.

Στο Σχήμα Π.Δ.10 παρουσιάζεται περεταιίρω μεγεθυμένο, μαζί με τα σφάλματα μέτρησης –‘error bars’–, το Σχήμα Π.Δ.7 προς ανάδειξη του χάσματος σπιν. Δηλαδή το φάσμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και του CuMnO_2 , συγκριτικά, συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων, για $T=5$ K, $E_i=30$ meV και $f=250$ Hz. Κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα Π.Δ.11 παρουσιάζεται περεταιίρω μεγεθυμένο το Σχήμα Π.Δ.8. Δηλαδή το φάσμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και του CuMnO_2 συγκριτικά, συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων, για: **(α)** $T_1=5$ K, **(β)** $T_2=20$ και 25 K αντίστοιχα, **(γ)** $T_3=50$ και 60 K αντίστοιχα, **(δ)** $T_4=75$ K και **(ε)** $T_5=100$ K, **(στ)** $T_6=150$ K, **(ζ)** $T_7=200$ K και **(η)** $T_8=295$ και 300 K αντίστοιχα. Οι μετρήσεις αφορούν για $E_i=85$ meV, $f=300$ Hz και $\lambda=0.981021$ Å, στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ορμής $1.1 < |Q| < 1.6$ Å⁻¹ του χάσματος σπιν.



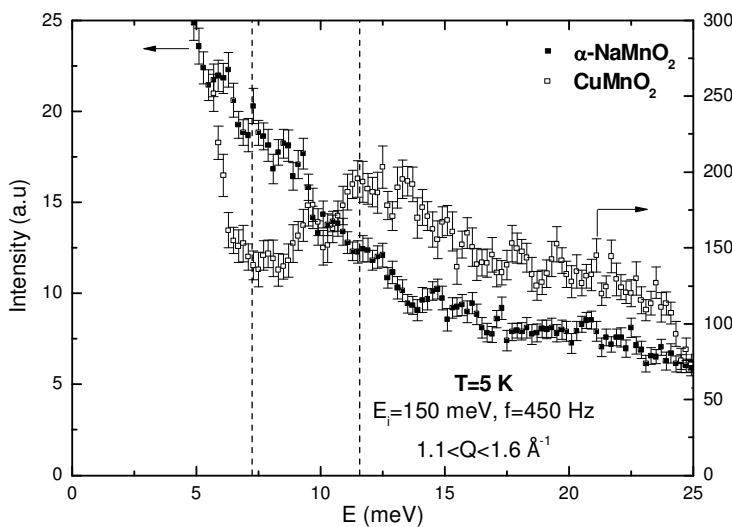
Σχήμα Π.Δ.10. Το εστιασμένο φάσμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων των φυλλόμορφων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 συγκριτικά, συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στη θερμοκρασία $T=5$ K. Οι μετρήσεις αφορούν για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=30$ meV, συχνότητας $f=250$ Hz.





Σχήμα Π.Δ.11. Το φάσμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων του φυλλόμορφου $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και του CuMnO_2 , συγκριτικά, συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στις θερμοκρασίες: **(α)** $T_1=5$ K, **(β)** $T_2=20$ K, **(γ)** $T_3=50$ K, **(δ)** $T_4=75$ K και **(ε)** $T_5=100$ K. Οι μετρήσεις αφορούν για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=85$ meV, συχνότητας $f=300$ Hz και συνεπώς $\lambda=0.981021$ Å, στην περιορισμένη όμως περιοχή της μεταφερόμενης ορμής $1.1 < |Q| < 1.6$ Å⁻¹ του χάσματος σπιν.

Τέλος, κατά ανάλογο τρόπο, στο Σχήμα Π.Δ.12 παρουσιάζεται περαιτέρω μεγεθυμένο, το φάσμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων των δύο ντελαφοσιτών συγκριτικά, συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στη θερμοκρασία $T=5$ K, από το Σχήμα Π.Δ.9. Δηλαδή, οι μετρήσεις αφορούν για $E_i=150$ meV, $f=450$ Hz και $\lambda=0.738486$ Å, στην ίδια περιορισμένη περιοχή της μεταφερόμενης ορμής $1.1 < |Q| < 1.6$ Å⁻¹ του χάσματος σπιν. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένα, οι αυξημένες τιμές έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων για τις χαμηλές τιμές της ενέργειας αποδίδονται στις μαγνητικές και κρυσταλλικές ανακλάσεις Bragg, δεδομένου πως για τη συνολική ενέργεια αυτών, ισχύει: $I_{\text{total}} = I_{\text{ελαστική}} + I_{\text{μη ελαστική}}$ –σύμφωνα και με την εξίσωση 2.94, από το ‘Πειραματικό Μέρος’.



Σχήμα Π.Δ.12. Το εστιασμένο φάσμα της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων των φυλλόμορφων $\alpha\text{-NaMnO}_2$ και CuMnO_2 συγκριτικά, συναρτήσει της ενέργειας των μαγνητικών διεγέρσεων στη θερμοκρασία $T=5$ K. Οι μετρήσεις αφορούν για τιμή έντασης της προσπίπτουσας δέσμης νετρονίων $E_i=150$ meV, συχνότητας $f=450$ Hz.

Παράγοντες σκέδασης νετρονίων

Ο Πίνακας Π.Δ.3 συνοψίζει συγκριτικά τους παράγοντες σκέδασης* νετρονίων [1, 2, 3, 4, 5] για τα στοιχεία Na και Cu, αλλά και τα δυο ισότοπα του τελευταίου. Συγκεκριμένα, σε αυτόν παρουσιάζονται:

- ο ατομικός αριθμός τους, Z
- το ατομικό βάρος, A
- το ‘σύμφωνο μήκος σκέδασης’† (‘bound coherent scattering length’), b_c
- το ‘μη-σύμφωνο μήκος σκέδασης’ (‘bound incoherent scattering length’), b_i
- ο παράγοντας ‘διατομής της σύμφωνης σκέδασης’ (‘bound coherent scattering cross section’), σ_c , και ‘διατομής της μη-σύμφωνης σκέδασης’ (‘bound incoherent scattering cross section’), σ_i
- ο παράγοντας ‘συνολικής διατομής της σύμφωνης σκέδασης’ (‘total bound scattering cross section’), σ_s , και ‘απορρόφησης της διατομής για 2200 m/s νετρονίων²’ (‘absorption cross section for 2200 m/s neutrons²’), σ_a .

Πίνακας Π.Δ.3. Συνοψίζει συγκριτικά τους παράγοντες σκέδασης νετρονίων του Na και Cu, αλλά και των δυο ισωτόπων του τελευταίου.

	Na		Cu	
Z	11	29		
A	23		63	65
b_c (fm)	3.63(2)	7.718(4)	6.43(15)	10.61(19)
b_i (fm)	3.59(3)		0.22(2)	1.79(10)
σ_c (barn)	1.66(2)	7.485(8)	5.2(2)	14.1(5)
σ_i (barn)	1.62(3)	0.55(3)	0.006(1)	0.40(4)
σ_s (barn)	3.28(4)	8.03(3)	5.2(2)	14.5(5)
σ_a (barn)	0.530(5)	3.78(2)	4.50(2)	2.17(3)

* ‘structure factors’

† Το ‘μήκος σκέδασης’ (‘scattering length’), b_c , έχει μονάδα μέτρησης: fm=10⁻¹⁵m.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] V.F. Sears, *Neutron News* **3**(3), 26 (1992)

[2] P.C.H. Mitchell, S.F. Parker, A.J. Ramirez-Cuesta, J. Tomkinson, ‘*Vibrational spectroscopy with neutrons: With Applications in Chemistry, Biology, Materials Science and Catalysis*’, Series on Neutron Techniques and Applications – Vol. 3, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd (2005)

[3] A.-J. Dianoux, G. Lander, ‘*ILL Neutron Data Booklet*’ (2003)

[4] K. Lefmann, ‘*Neutron Scattering: Theory, Instrumentation, and Simulation*’, Department of Materials Research, Risø National Laboratory, Technical University of Denmark, August 25 (2007)

[5] <http://www.ati.ac.at/~neutropt/scattering/ScatteringLengthsAdvTable.pdf> (Νοέμβριος 2011)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 'Ε'

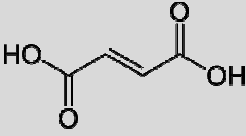
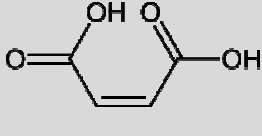
Το παρόν ‘Παράρτημα’ περιλαμβάνει συμπληρωματικά στοιχεία αναφορικά με τα τρία υπόλοιπα μικροπορώδη οξειδία που πραγματεύεται η παρούσα διατριβή, το NaVO_2 , το $\beta\text{-NaMnO}_2$ και το $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$, δηλαδή αναφορικά με το Κεφάλαιο 6.

Π.Ε.1 - $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$

Π.Ε.1.1 Σύνθεση

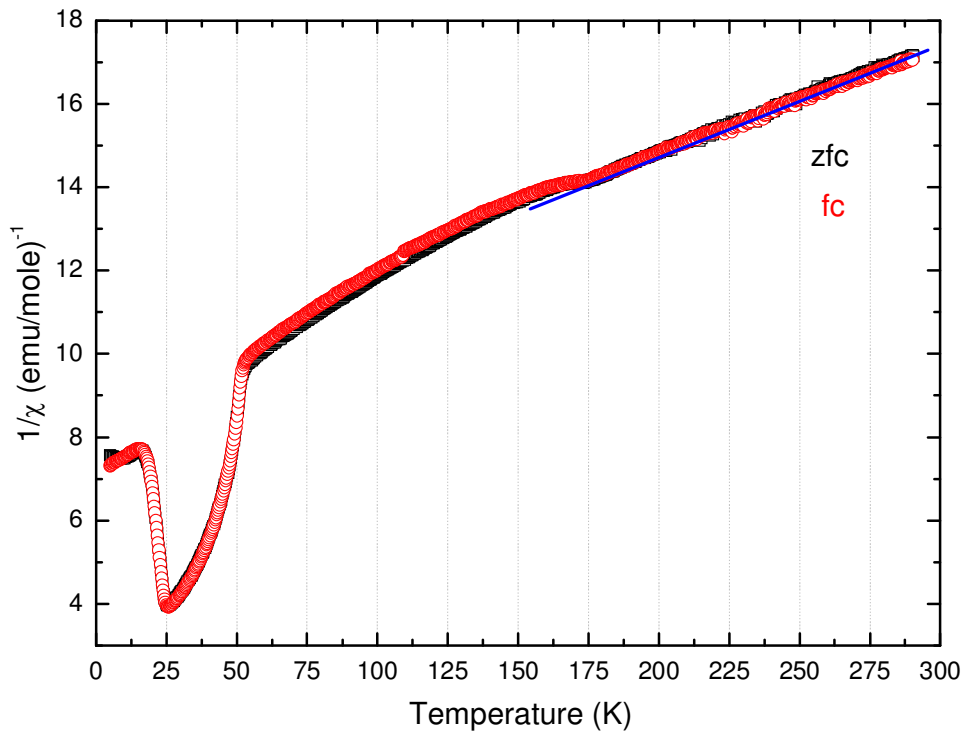
Τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του μικροπορώδους οξειδίου $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$ στο εργαστήριο ήταν το φουμαρικό και το μαλεϊκό οξύ. Πρόκειται για δύο στερεοϊσομερή, μη κορεσμένα, δικαρβοξυλικά οξέα με χημικό τύπο $\text{HO}_2\text{CCH=CHCO}_2\text{H}$. Ο Πίνακας Π.Ε.1 συνοψίζει συγκριτικά τα κύρια χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας Π.Ε.1. Συγκριτικά στοιχεία των δύο στερεοϊσομερών του βουτενεδιοϊκού οξέος, που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του μικροπορώδους οξειδίου $\text{K}_{0.125}\text{MnO}_2$.

Όνομα οξέος	Φουμαρικό οξύ (<i>Fumaric acid</i>) (<i>E</i>) – <i>Butenedioic acid</i> trans – <i>Butenedioic acid</i>	Μαλεϊκό οξύ (<i>Maleic acid</i>) (<i>Z</i>) – <i>Butenedioic acid</i> cis – <i>Butenedioic acid</i>
Μοριακός τύπος	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$
Συντακτικός τύπος	 OC(=O)C=CC(=O)O	 OC(=O)C=CC(=O)O
Λοιπές ονομασίες	Ethylenedicarboxylic acid Allomaleic acid Boletic acid Donitic acid Lichenic acid	Malenic acid Maleinic acid Toxic acid

Π.Ε.1.2 Μακροσκοπικές μαγνητικές ιδιότητες

Το διάγραμμα του αντίστροφου λόγου της μαγνητικής επιδεκτικότητας, $\frac{1}{\chi}$, συναρτήσει της θερμοκρασίας σε όλη την περιοχή $0 \leq T \leq 300$ K σε πρωτόκολλο *zfc* και *fc* παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.Ε.1. Ο νόμος *Curie-Weiss* περιγράφει το ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης τούτης, στη θερμοκρασιακή περιοχή $T > 173$ K, το οποίο και διακρίνεται με την μπλε γραμμή.



Σχήμα Π.Ε.1. Παρουσιάζεται το πλήρες διάγραμμα του αντίστροφου λόγου της μαγνητικής επιδεκτικότητας, $\frac{1}{\chi}$. Ο νόμος Curie-Weiss περιγράφει το ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης για $T > 173$ K.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 'Στ'

Στο παρόν ‘Παράρτημα’ συνοψίζονται:

- A.)** τα ‘Σχολεία – Workshops’, τα οποία μου δόθηκε η δυνατότητα να παρακολουθήσω
- B.)** τα ‘Πειράματα’ σε μεγάλες πειραματικές εγκαταστάσεις στο εξωτερικό –‘large scale facilities’–, που μου δόθηκε η δυνατότητα να συμμετάσχω ή να μελετηθούν τα υλικά που είχα συνθέσει και –αρχικά– χαρακτηρίσει στο εργαστήριο
- Γ.)** οι εργασίες, που έχουν παρουσιαστεί σε διάφορα ‘Συνέδρια’
- Δ.)** τα ‘Άρθρα’, που έχουν δημοσιευτεί σε επιστημονικά περιοδικά και προσχέδια

στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

Π.Στ - 1. Σχολεία – Workshops

- A.4)** *‘Third Workshop on Magnetic Structure Determination from Neutron Diffraction Data’, Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire/UK; 14-17 January 2008*
- A.3)** *‘Rietveld refinement School 2007’, Trevelyan College - Durham University; Durham/UK; 7-10 January 2007*
- A.2)** *‘Πρακτική άσκηση στο ‘Rietveld refinement’ με συνεργάτες (post-docs), ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire/UK, 17-24/June 2007*
- A.1)** *‘School of neutron scattering’, (‘Francesco - Paolo Ricci’ Association) Sardenia/Italy, 25 September - 6 October 2006.*

Π.Στ - 2. Πειράματα

- B.9)** *‘Magnetic excitations in the 2D triangular lattice CuMnO₂’, MARI spectrometer, Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire/UK, 20-27/November 2009*
- B.8)** *‘Magnetic excitations in the 2D triangular lattice CuMnO₂’, WISH diffractometer, Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire/UK, September 2009*
- B.7)** *‘Symmetry lowering in the two-dimensional triangular lattice antiferromagnet CuMnO₂’ (Exp. nr: HE3237), ID31 diffractometer – ESRF, Grenoble/France, 16-18/September 2009*
- B.6)** *‘A spin canted antiferromagnet in the triangular lattice crednerite delafossite CuMnO₂’ (Exp. nr: RB910377), HRPD diffractometer - ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire/UK, 02-07/March 2009*
- B.5)** *‘Study of the magnetic structure of the delafossite NaVO₂’, GEM diffractometer, Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire/UK, September 2008*
- B.4)** *‘Symmetry lowering in the two-dimensional triangular lattice antiferromagnet NaMnO₂’, ID31 diffractometer - ESRF, Grenoble/France, 16-18/May 2008*
- B.3)** *‘Study of the structure of the cryptomelane compound, K_{0.125}MnO₂’, BT1 diffractometer - NIST,*

Washington/USA, December 2007

B.2) *‘Magnetic excitations in the 2D triangular lattice NaMnO_2 ’* (Exp. nr: RB720461), *MARI spectrometer*, Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire/UK, 09-17/October 2007

B.1) *‘Study of the structure of the substoichiometric compound $\text{Na}_{0.75}\text{MnO}_2$ ’*, *BT1 diffractometer - NIST*, Washington/USA, September 2007

Π.Στ - 3. Συνέδρια

Γ.12) *‘Frustrated manganese oxide systems: The diversity of crystal structures towards novel magnetic behaviors’*, I. Bakaimi, O. Adamopoulos, C. Stock, M.A. Green, A. Lappas; ‘6th International Conference of the Hellenic Crystallographic Association’ Athens/Greece, 28-29 September (oral presentation)

Γ.11) *‘Frustration and Inhomogeneous Magnetism in the Spin-2 Anisotropic Triangular Lattice System $\alpha\text{-NaMnO}_2$ ’*, A. Lappas, A. Zorko, O. Adamopoulos, D. Arcon, C. Stock, M. Green; ‘Joint European Magnetic Symposia’ Parma/Italy, 9-14 September 2012 (poster presentation)

Γ.10) *‘Magnetic Order and Confined Excitations in the Spin-2 Triangular Lattice $\alpha\text{-NaMnO}_2$ ’*, M. Giot, C. Stock, L.C. Chapon, J. Androulakis, O. Adamopoulos, J. Taylor, P.G. Radaelli, C.M. Brown, M.A. Green, A. Lappas; ‘5th European Conference on Neutron Scattering’ Prague/Czech Republic, 17-22 July 2011 (oral presentation)

Γ.9) *‘Order against frustration in the spin-2 anisotropic triangular lattice system $\alpha\text{-NaMnO}_2$ ’*, I. Bakaimi, M. Giot, C. Stock, L.C. Chapon, O. Adamopoulos, J. Taylor, P.G. Radaelli, C.M. Brown, M.A. Green, A. Lappas; ‘American conference on neutron scattering’ Washington DC/USA, June 24-28 2012 (poster presentation)

Γ.8) *‘Frustration and induced magnetodielectric coupling in NaMnO_2 polymorphs’*, I. Bakaimi, O. Adamopoulos, M.A. Green, C. Stock, A. Lappas; ‘XXVI Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science’ Ioannina/Greece, 26-29 September 2010 (oral presentation)

Γ.7) *‘Magnetoelastic coupling in the frustrated antiferromagnetic triangular lattice CuMnO_2 ’*, C. Vecchini, M. Poienar, F. Damay, O. Adamopoulos, L. C. Chapon, A. Lappas, C. Martin; ‘Orbital Workshop 2009’ Berlin/Germany, 7-8 October 2009 (poster presentation)

Γ.6) *‘Order against frustration in a spin-2 triangular lattice system $\alpha\text{-NaMnO}_2$ ’*, A. Lappas, C. Stock, O. Adamopoulos, L.C. Chapon, M. Giot, J.W. Taylor, M.A. Green, C.M. Brown, P.G. Radaelli; ‘XXV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science’ Thessaloniki/Greece, 20-23 September 2009 (poster presentation)

Γ.5) *‘Order against frustration in the spin-2 triangular lattice system, NaMnO_2 ’*, A. Lappas, C. Stock, L.C. Chapon, O. Adamopoulos, M. Giot, J.W. Taylor, M.A. Green, C.M. Brown, P.G. Radaelli; ‘Theoretical and Experimental Magnetism Meeting’ Oxfordshire/UK, 2-3 July, 2009 (poster presentation)

Γ.4) *‘Synchrotron study of the NaMnO_2 triangular lattice system at high temperature’*, O. Adamopoulos, A. Lappas; ‘XXIV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials

Science’ Heraklion, Crete/Greece, 21-24 September 2008 (poster presentation)

- Γ.3)** ‘Order against frustration in a manganese delafossite triangular lattice system’, A. Lappas, M. Giot, O. Adamopoulos, L.C. Chapon, J. Androulakis, M.A. Green, P.G. Radaelli; Gordon Research Conference - Solid State Chemistry’ New London-New Hampshire/USA, July 27 - August 1, 2008 (poster presentation)
- Γ.2)** ‘Structural distortions in the spin-gap regime of the quantum antiferromagnet $SrCu_2(BO_3)_2$ ’, C. Vecchini, L. Chapon, H. Kageyama, O. Adamopoulos, A. Lappas; ‘2008 American Physical Society March Meeting’ New Orleans-Louisiana/USA, 10-14 March 2008 (poster presentation)
- Γ.1)** ‘Lattice distortions in the low-temperature phase of the frustrated, two-dimensional, spin gap system $SrCu_2(BO_3)_2$ ’, O. Adamopoulos, A. Lappas, J. Androulakis, H. Kageyama, R. Ibberson; ‘Hellenic Crystallographic Association - 3rd Conference’ Patra/Greece, 22-24 September 2006 (oral presentation).

Π.Στ - 4. Άρθρα

- Δ.3)** C. Vecchini, M. Poienar, F. Damay, O. Adamopoulos, A. Daoud-Aladine, A. Lappas, J. M. Perez-Mato, L. C. Chapon, C. Martin, ‘Magnetoelastic coupling in the frustrated antiferromagnetic triangular lattice $CuMnO_2$ ’, Physical Review B 82, 094404 (2010)
- Δ.2)** C. Stock, L.C. Chapon, O. Adamopoulos, A. Lappas, M. Giot, J.W. Taylor, M.A. Green, C. Brown, P. G. Radaelli, ‘One-dimensional magnetic fluctuations in the spin-2 triangular lattice $\alpha-NaMnO_2$ ’, Physical Review Letters 103, 077202.1 (2009)
- Δ.1)** C. Vecchini, O. Adamopoulos, L.C. Chapon, A. Lappas, H. Kageyama, Y. Ueda, A. Zorko, ‘Structural distortions in the spin-gap regime of the quantum antiferromagnet $SrCu_2(BO_3)_2$ ’, Journal of Solid State Chemistry 182(12), 3275 (2009)
- A. Zorko O. Adamopoulos, M. Komelj, D. Arčon, A. Lappas, submitted to *Phys. Rev. Lett.* (<http://arxiv.org/abs/1302.5099v1>)
- O. Adamopoulos, A. Zorko, A. Lappas, ‘Strain-broadening of synchrotron X-ray powder diffraction patterns: the $\alpha-NaMnO_2$ case’, in preparation.

Άρθρο 1

C. Vecchini, M. Poienar, F. Damay, O. Adamopoulos, A. Daoud-Aladine, A. Lappas, J. M. Perez-Mato, L. C. Chapon, C. Martin, *'Magnetoelastic coupling in the frustrated antiferromagnetic triangular lattice CuMnO_2 '*, Physical Review B 82, 094404 (2010)

Magnetoelastic coupling in the frustrated antiferromagnetic triangular lattice CuMnO₂C. Vecchini,^{1,2} M. Poienar,³ F. Damay,⁴ O. Adamopoulos,^{2,5} A. Daoud-Aladine,¹ A. Lappas,² J. M. Perez-Mato,⁶ L. C. Chapon,¹ and C. Martin³¹*ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, STFC, Chilton, Didcot OX11 0QX, United Kingdom*²*Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology-Hellas, Vassilika Vouton, Heraklion, 711 10 Crete, Greece*³*Laboratoire CRISMAT, ENSICAEN, UMR 6508 CNRS, 6 Boulevard du Marechal Juin, 14050 Caen Cedex, France*⁴*Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS, UMR 12, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*⁵*Department of Chemistry, University of Crete, Voutes, 710 03 Heraklion, Greece*⁶*Departamento de Fisica de la Materia Condensada, Facultad de Ciencia y Tecnologia, Universidad del Pais Vasco (UPV)-EHU, Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain*

(Received 22 April 2010; published 2 September 2010)

The magnetic ordering transition coupled to a structural transition in the anisotropic triangular lattice CuMnO₂ is investigated by high-resolution neutron powder diffraction. Temperature dependence of the magnetic order parameter and relevant structural quantities, such as cell constants and atomic positions, and analysis of the Landau potential show that there is a unique critical temperature, as well as that the primary order parameter is magnetic. The structural phase transition, necessary to lift the magnetic degeneracy, is improper ferroelastic with a linear-quadratic coupling between strain and magnetization density.

DOI: [10.1103/PhysRevB.82.094404](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.094404)

PACS number(s): 75.50.Ee, 75.30.Gw, 75.85.+t, 62.20.D–

I. INTRODUCTION

Triangular magnetic lattices with anisotropic antiferromagnetic (AFM) exchange interactions have attracted considerable interest to date since several strongly correlated electron systems, including certain superconductors,¹ possess a transition-metal framework that maps into this specific frustrated topology. Particular attention has been paid recently to systems with an exchange integral along one of the triangular direction (J_2) and two equivalent integrals in the other two (J_1), equivalent to square lattices with a single nearest-neighbor (diagonal) interaction.^{2,3} While for classical Heisenberg spins the ground state is ordered with a spiral modulation for $\alpha = \frac{J_2}{J_1} > 0.5$,^{4,5} in the presence of strong single-ion anisotropy or Ising spins, the ground state is macroscopically degenerate: the magnetic configuration is AFM along each of the “ J_2 ” chains but the total exchange energy is invariant by reversing the direction of all spins in any given chain.^{6,7} The nature of the ground state strongly depends on perturbations that will lift the frustration such as long-range interactions, coupling to nonmagnetic degrees of freedom, or quantum fluctuations.⁸

Triangular lattices are realized in a number of quasi-two-dimensional compounds such as AMO_2 ($A = \text{Li, Na, K, Cu, Ag, and } M = \text{transition metal}$) or A_2MO_2 ($A = \text{Ag}$) all formed by MO_2 compact layers with M^{3+} ions in edge-sharing octahedral coordination.⁹ In the case of Mn^{3+} in $t_{2g}^3 e_g^1$ electronic configuration induces a cooperative ferro-orbital ordering above room temperature and the associated structural distortion (monoclinic space group $C2/m$) promoting elongated Mn-O bonds along the axis of the dz^2 orbitals, establishes an anisotropic triangular lattice. The single-ion anisotropy term plays an important role since the Mn spins lie systematically along the axis of the dz^2 orbitals. The magnetic exchange, dominated by direct overlap of d orbitals (nearly 90° Mn-O-Mn bonds),¹⁰ is much stronger along the shortest Mn-Mn

triangular side ($J_2 \gg J_1$),¹¹ positioning these systems in the frustrated part of the phase diagram.

Despite displaying isostructural MnO₂ layers and identical in-plane magnetic configurations, the Na, Ag, and Cu analogs promote different ground states: for NaMnO₂, the magnetic excitation is gapped,¹² and the dynamics are well-explained by quasi-one-dimensional magnetic excitations, whereas for Ag₂MnO₂ the excitations are gapless.¹³ The Na and more recently the Cu systems,¹⁴ show a structural phase transition coincidental with a long-range magnetic ordering transition, but the magnetic order in the Ag system is short range and with no apparent structural distortion.

In this paper, we present a detailed study of the structural phase transition below the AFM order ($T_N = 65$ K) in CuMnO₂ by high-resolution neutron powder diffraction. The structural phase transition is more pronounced than for NaMnO₂,¹⁵ and the high-resolution data enables to follow critical parameters as a function of temperature,¹⁶ an information not accessible in our previous study.¹⁴ We prove unambiguously that the magnetic phase transition is *improper ferroelastic* in nature. The stronger magnetoelastic coupling in CuMnO₂ is inferred to the linear coordination of Cu to O that allows the development of shear strains at low-energy costs. It follows that the A-site cation, strongly affecting the elastic properties, should act as an excellent control lever for tuning the magnetoelastic coupling and ultimately the magnetic ground state of the AMO₂ and A₂MnO₂ compounds.

II. EXPERIMENTAL

5g of CuMnO₂ were prepared by high-temperature solid state reaction. Stoichiometric amounts of CuO and MnO powders were weighted, crushed, and pressed in the form of bars, which were then put inside a platinum crucible, introduced in an evacuated ampoule, and heated up to 950° for 12 h. The sample quality was checked by room temperature

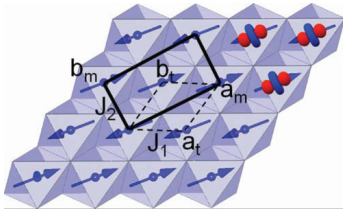


FIG. 1. (Color online) Crystal structure of CuMnO_2 projected in the ab plane. Mn ions, their associated ordered moments in the AFM state and MnO_6 octahedra are shown as spheres, arrows, and polyhedra, respectively. The monoclinic unit cell in the paramagnetic state and triclinic cell in the ordered state are shown as black solid and dashed lines, respectively. The ferro-orbital ordering of the Mn d_{z^2} is also represented.

x-ray diffraction, confirming a single-phase, well-crystallized, powder corresponding to the crednerite structure.^{17–19} High-resolution neutron-powder-diffraction measurements in the temperature range 2–300 K were performed on the HRPD (High Resolution Powder Diffractometer) at the ISIS facility at the Rutherford Appleton Laboratory, U.K. The sample was placed in a slab can with vanadium windows. Rietveld refinements of the neutron data, including nuclear and magnetic phases, were performed with the program FULLPROF.²⁰ Symmetry analysis was performed using complete irreducible representations calculated using the induction procedure described in Ref. 21 and checked for consistency with the web-based applications of the Bilbao crystallographic server.²² Susceptibility measurements were performed on a standard superconducting quantum interference devices both in zero field and in field cooled mode with an applied field of 3000 Oe in the temperature range $T=5\text{--}350$ K.

III. RESULT

The room-temperature monoclinic structure of CuMnO_2 refined from high-resolution data is in agreement with that recently reported by Damay *et al.*¹⁴ and show the typical crednerite structure,¹⁷ space group $C2/m$. The Mn^{3+} ions occupy the $2a$ Wyckoff site, (0,0,0) which is octahedrally coordinated by oxygens in the $4i$ site, [0.40715(8), 0, 0.17884(7)]. Mn^{3+}O_6 octahedra share edges to form $[\text{MnO}_2]_\infty$ layers in the ab plane (Fig. 1). Mn ions are arranged in planes of isosceles triangles with a short Mn-Mn bond length directed along the b axis [2.883(1) Å] and longer Mn-Mn bonds [3.148(1) Å] in the other two triangular directions ($[110]$ and $[\bar{1}10]$), as shown in Fig. 1. The MnO_2 layers are linked by nonmagnetic Cu^+ ions [Wyckoff site $2d$ (0, 0.5, 0.5)] and are linearly coordinated by two oxygen ions forming O-Cu-O dumbbells perpendicular to the ab plane. Figure 3(a) shows the measured thermal variation in the first derivative of the inverse magnetic susceptibility for CuMnO_2 . Due to the presence of short-range correlations well above T_N , there is no evidence of the three-dimensional (3D) magnetic order in the susceptibility which displays a broad maximum. However, an accident is observed in the first derivative of χ^{-1} that indicates the onset of 3D order below 65 K, in agreement with the presence of magnetic

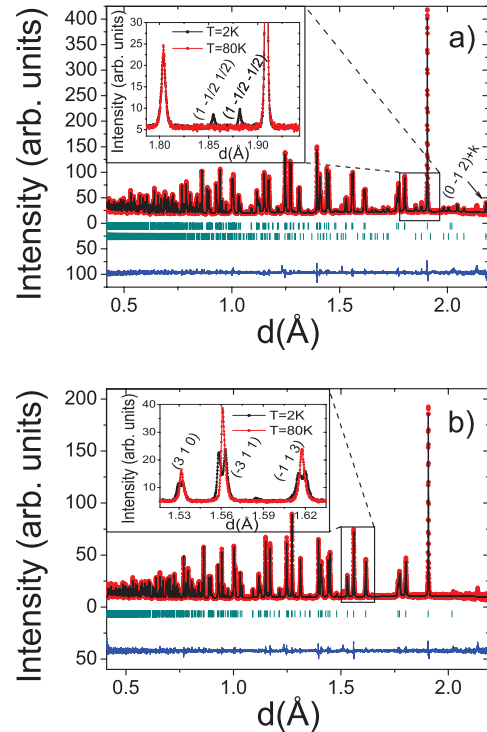


FIG. 2. (Color online) Rietveld refinements of the neutron diffractograms collected for CuMnO_2 (a) in the magnetically ordered state at 2 K [lattice parameters in triclinic space group: $a=3.14207(2)$ Å, $b=3.13425(2)$ Å, $c=5.89192(3)$ Å, $\alpha=102.2899^\circ(7)$, $\beta=102.4245^\circ(7)$, and $\gamma=54.6179^\circ(4)$] and (b) in the paramagnetic regime at 80 K [lattice parameters in monoclinic space group: $a=5.57969(4)$ Å, $b=2.87972(2)$ Å, $c=5.89125(4)$ Å, and $\beta=103.9355^\circ(7)$]. The circle points, solid lines and tick marks represent, respectively, the data, the result of the Rietveld refinement and the positions of the Bragg peaks. The solid lines at the bottom of each graph, represents the difference curve between experiment and fit. The top and bottom inset shows, respectively, the presence of magnetic Bragg peaks and splitting of some nuclear reflections below T_N .

Bragg scattering below this temperature. It is clear from Fig. 3(a) that the magnetic transition at $T_N=65$ K coincides with the structural phase transition to triclinic symmetry.¹⁴ We note that at lower temperature, a tiny ferromagnetic contribution is observed due to the presence of small quantity of Mn_3O_4 (evaluated at 0.19% molar fraction from x-ray measurements not reported here) which produces a discontinuity in the differential inverse magnetic susceptibility [Fig. 3(a)]. In our previous work, the evidence for the structural phase transition was deduced from the offset at T_N of certain Bragg peaks at low-momentum transfer (Q). In the present study, the high resolution of the HRPD instrument allows to clearly resolve the splitting of several classes of nuclear reflections below T_N as shown in Fig. 2(b) for the peaks (3 1 0), ($\bar{3}$ 1 1), and ($\bar{1}$ 1 3), providing further insight about the structural changes. It confirms the triclinic (T) cell (space group $P\bar{1}$) below T_N , related to the monoclinic (M) cell (space group $C2/m$) by the transformation: $a_t=\frac{1}{2}a_m-\frac{1}{2}b_m$, $b_t=\frac{1}{2}a_m+\frac{1}{2}b_m$, $c_t=c_m$. Rietveld refinements of the neutron data above and below T_N are shown in Figs. 2(b) and 2(a), respectively. The lattice parameters have been extracted from

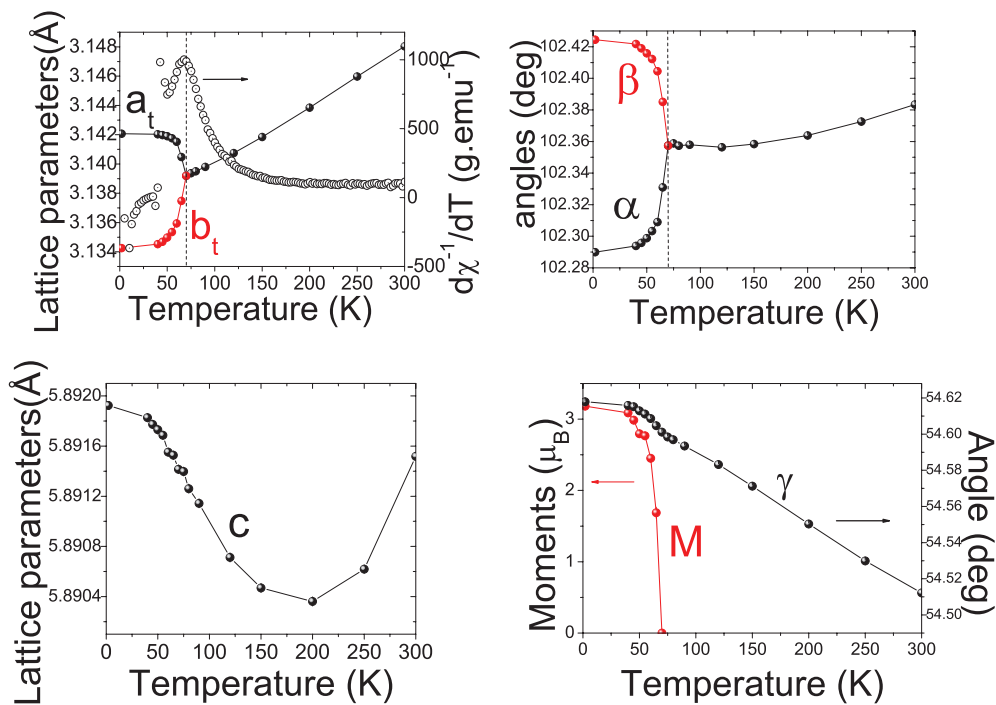


FIG. 3. (Color online) Temperature dependence of lattice parameters for CuMnO_2 extracted from Rietveld refinements of neutron data in the low temperature $P\bar{1}$ space group. Experimental points are displayed as circles and lines are guide to the eye. The vertical line marks the critical temperature. The differential of the zero-field-cooled inverse susceptibility data in the temperature range 5–300 K at an applied magnetic field of 3000 Oe is displayed in the first panel together with the splitting of the lattice parameters.

the Rietveld refinements of neutron diffractograms collected at several temperatures. Data have been refined using the monoclinic space group $C2/m$ above $T_N=65$ K and triclinic symmetry $P\bar{1}$ below T_N . The temperature dependences of all lattice parameters are displayed in Fig. 3. The symmetry lowering results in a splitting of the in plane parameters (a_t and b_t in one hand and α and β on the other). We also note a very small increase in the γ parameter below 65 K. The transition is second order with a continuous change in the cell angles through the phase transition. The change in Laue class $2/m \rightarrow \bar{1}$ indicates that two components of the strain tensor, $e_4 = \epsilon_{yz}$ and $e_6 = \epsilon_{xy}$, are active at the transition. They can be evaluated from the precise values of lattice parameters obtained in the entire temperature range (Fig. 3): the variation in all cell parameters were fitted above T_N using Einstein models that were extrapolated below T_N to provide baseline values for an “undistorted” monoclinic cell.²³ The components of the strain tensor were calculated using the cell parameters in the triclinic phase and the baseline values using the equations given in.^{24,25} The temperature dependence of e_4 and e_6 , presented in Fig. 4 follows a critical behavior with saturation values of the strain components around 0.1%, typical of improper ferroelastics.²⁶ All other strain components are extremely small and do not seem to follow a critical behavior. The other structural secondary order parameter of the transition is the displacement mode of the oxygen, constrained in the $(x, 0, z)$ positions above T_N and in general position below the transition. The amplitude of the mode along the y direction, not shown, is clearly non-null (oxygen position at $T=2$ K: $[0.40668(8), 0.4078(3), 0.17888(6)]$) although it is difficult to extract a quantitative value due to the small displacements involved.

In order to describe fully the transition, one needs to consider the magnetic order parameter which becomes also critical at the same temperature (Fig. 3). The magnetic wave vector is $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ with respect to the C-centered mono-

clinic cell $[\mathbf{k} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ in $P\bar{1}$] and the moments points along the direction of the d_{z^2} orbitals. The magnetic ordering corresponds to a transition from the paramagnetic point group $2/m1'$ to the point group $\bar{1}1'$. According to the previous study of Damay *et al.*, the direction of the magnetic moment does not vary with temperature, implying that the magnetic order parameter can be directly evaluated from the square

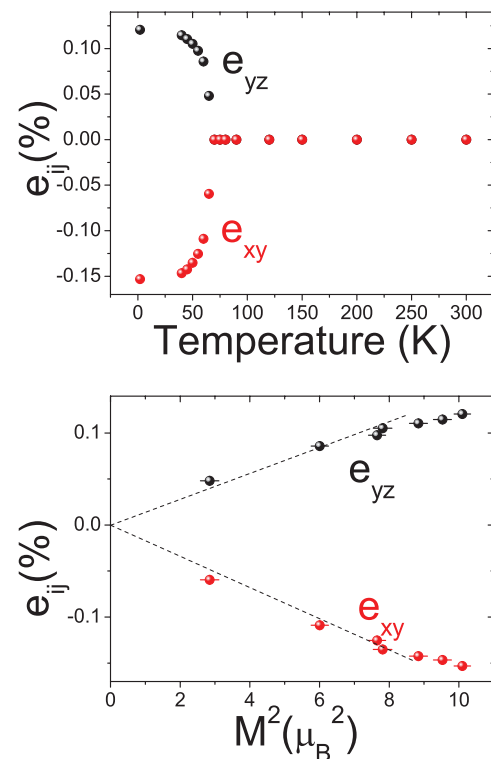


FIG. 4. (Color online) (a) Temperature dependence of the strain parameters e_{yz} and e_{xy} . (b) Linear-quadratic dependence of the active strain components below T_N with respect to the magnetic order parameter.

TABLE I. Irreducible representation L_1^+ and GM_2^+ for the space group $C2/m1'$. Symmetry operations are listed in the Seitz notation. For L_1^+ , the matrices act on the two-dimensional space formed by the magnetic order parameter (η_1, η_2) related with the two arms of the star. Time-reversal operation is noted $1'$. The second line shows the irreducible representation GM_2^+ at the center of the zone ($k=0$).

	$\{2_y 000\}$	$\{\bar{1} 000\}$	$\{m_{xz} 000\}$	$\{1 100\}$ $\{1 010\}$ $\{1 001\}$	$\{1 \frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$
L_1^+	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{matrix} 1' \\ \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{matrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
GM_2^+	-1	1	-1	1	1

root of the integrated intensity of magnetic superlattice reflections. On the HRPD data, the most intense magnetic Bragg peak accessible in the limited Q range is the $(0-1\ 2)+\mathbf{k}$ ($d=2.178$ Å) as shown in Fig. 2(a). The temperature dependence of the magnetic moments is shown in Fig. 3.

Using a Landau expansion of the thermodynamic potential and the measured temperature dependence of the magnetic and elastic order parameters, one can rigorously prove that the phase transition is driven by magnetic ordering. Since the star of \mathbf{k} is made of the two vectors $\mathbf{k}_1=(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ and $\mathbf{k}_2=(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$, one needs to consider the complete irreducible representation L_1^+ (Miller-Love notation²⁷) acting on the two-dimensional magnetic order parameter (η_1, η_2) . The matrices representative of L_1^+ for the paramagnetic $C2/m1'$ group are shown in Table I, together with the irreducible representation GM_2^+ of the point group $2/m$, upon which the two active components of the strain e_4 and e_6 and the dispersive mode of the oxygen atoms along y transform. The magnetoelastic coupling invariant of lowest degree that can be formed is $(\eta_1^2 - \eta_2^2)e_i$, where $i=4$ or $i=6$. The thermodynamic potential including the magnetic order parameter for a single domain η , magnetoelastic and magnetostructural coupling terms can be written

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + (\gamma_4 e_4 + \gamma_6 e_6)\eta^2 + \frac{\delta}{2}Q_y\eta^2 + \frac{1}{2}\omega^2 Q_y^2 + \frac{1}{2}\sum_{ij} C_{ij}e_i e_j + \dots,$$

where the $C_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta=1, \dots, 6$) represent the elastic constant of the high-temperature phase and the strain components are defined using the Voigt notation²⁸ and Q_y is the mode associated to the oxygen atom. The last term represents the elastic energy and run over 13 terms in monoclinic symmetry. The equations of state show that the equilibrium value of the strain component e_i ($i=4, 6$) below T_N depends quadratically on the magnetic order parameter, following the equation $e_i = -\frac{\gamma_i}{C_{ii}}\eta^2$. This condition is realized, as evidenced by plotting the component e_4 and e_6 determined experimentally against

the magnetic intensity (proportional to η^2) showing a linear relation between the two quantities close to T_N (Fig. 4). At lower temperature, the deviation from linearity is due to the contributions to higher degree invariants. Also, the two domains corresponding to k_1 and k_2 have, respectively, opposite signs for the strain coefficients e_{xy} and e_{yz} . The transition in CuMnO_2 can therefore be classified as improper ferroelastic and the material displays *spin-driven* ferroelasticity by analogy to the recently discussed spin-driven ferroelectric transition (Ref. 29 and references therein) in frustrated magnets. The coupling between magnetic and elastic degrees of freedom indicates that a single antiferromagnetic domain (corresponding to either \mathbf{k}_1 or \mathbf{k}_2) can be stabilized by application of an external stress below T_N or if the material is cooled in a strain field. It also appears that the magnitude of the induced strain, based on comparison with available data on the NaMnO_2 and Ag_2MnO_2 analogs,^{13,16} varies greatly depending on the nature of the A -site cation and its coordination. In the present system, the Cu is linearly coordinated to the oxygen, and the atomic positions show that the O-Cu-O angle remain unaffected at the transition. Indeed the Cu is located on an inversion symmetry point and the $\widehat{O-Cu-O}$ angle remains 180° below T_N . It also means that a relatively large structural modification between adjacent layers does not induce a major change in elastic energy compared to the other systems. It would be valuable to attempt partial substitutions on the A site in order to be able to fine tune the balance between elastic energy and magnetic energy and systematically study the transition from a disordered magnetic state to long-range order in these frustrated systems. Our experiment also suggests that external pressure at low temperature could drastically affect the magnetoelastic coupling.

ACKNOWLEDGMENTS

A.L. acknowledges partial support from the European Commission ("Construction of New Infrastructures," ISIS Target Station II, Contract No. 011723), and the EU access to research infrastructures program of ISIS (Project No.: HPRI-CT-2001-00116).

- ¹J. Merino, R. H. McKenzie, J. B. Marston, and C. H. Chung, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 2965 (1999).
- ²P. Chandra, P. Coleman, and A. I. Larkin, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 88 (1990).
- ³F. Becca and F. Mila, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 037204 (2002).
- ⁴Z. Weihong, R. H. McKenzie, and R. R. P. Singh, *Phys. Rev. B* **59**, 14367 (1999).
- ⁵S. R. White and I. Affleck, *Phys. Rev. B* **54**, 9862 (1996).
- ⁶T. P. Eggarter, *Phys. Rev. B* **12**, 1933 (1975).
- ⁷Y. Tanaka and N. Uryû, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 1091 (1978).
- ⁸M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, and K. W. Godfrey, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2554 (1997).
- ⁹T. A. Hewston and B. L. Chamberland, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 97 (1987).
- ¹⁰J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
- ¹¹A. Zorko, S. E. Shawish, D. Arcon, Z. Jaglicic, A. Lappas, H. van Tol, and L. C. Brunel, *Phys. Rev. B* **77**, 024412 (2008).
- ¹²C. Stock, L. C. Chapon, O. Adamopoulos, A. Lappas, M. Giot, J. Taylor, M. A. Green, C. M. Brown, and P. G. Radaelli, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 077202 (2009).
- ¹³S. Ji, J. H. Kim, Y. Qiu, M. Matsuda, H. Yoshida, Z. Hiroi, M. A. Green, T. Ziman, and S. H. Lee, [arXiv:0907.3157v1](https://arxiv.org/abs/0907.3157v1) (unpublished).
- ¹⁴F. Damay, M. Poienar, C. Martin, A. Maignan, J. Rodriguez-Carvajal, G. André, and J. P. Doumerc, *Phys. Rev. B* **80**, 094410 (2009).
- ¹⁵M. Jansen and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **399**, 163 (1973).
- ¹⁶M. Giot, L. C. Chapon, J. Androulakis, M. A. Green, P. G. Radaelli, and A. Lappas, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 247211 (2007).
- ¹⁷I. D. Kondrashev, *Sov. Phys. Crystallogr.* **3**, 703 (1959).
- ¹⁸Y. Bessekhoud, Y. Gabes, A. Bouguelia, and M. Trari, *J. Mater. Sci.* **42**, 6469 (2007).
- ¹⁹J. Töpfer, M. Trari, P. Gravereau, J. P. Chaminade, and J. P. Doumerc, *Z. Kristallogr.* **210**, 184 (1995).
- ²⁰J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
- ²¹O. Kovalev, in *Representation of the Crystallographic Space Groups*, edited by H. Stokes and D. Hatch (Gordon and Breach, New York, 1993).
- ²²M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, and H. Wondratschek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **62**, 115 (2006).
- ²³A. Einstein, *Ann. Phys.* **22**, 180 (1907).
- ²⁴J. L. Schlenker, G. V. Gibbs, and M. B. J. Boisen, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **34**, 52 (1978).
- ²⁵E. K. Salje, *Phase Transitions in Ferroelastic and Co-elastic Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- ²⁶R. J. Reeder, S. A. T. Redfern, and E. Salje, *Phys. Chem. Miner.* **15**, 605 (1988).
- ²⁷S. C. Miller and W. F. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Co-Representations of Magnetic Space Groups* (Pruett Press, Boulder, CO, 1967).
- ²⁸W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Teubner, Leipzig, Berlin, 1928).
- ²⁹W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature (London)* **442**, 759 (2006).

Άρθρο 2

C. Stock, L.C. Chapon, O. Adamopoulos, A. Lappas, M. Giot, J.W. Taylor, M.A. Green, C. Brown, P. G. Radaelli, '*One-dimensional magnetic fluctuations in the spin-2 triangular lattice α -NaMnO₂*', Physical Review Letters 103, 077202.1 (2009)

One-Dimensional Magnetic Fluctuations in the Spin-2 Triangular Lattice α -NaMnO₂

C. Stock,^{1,*} L. C. Chapon,¹ O. Adamopoulos,^{2,3} A. Lappas,^{2,†} M. Giot,^{1,2} J. W. Taylor,¹ M. A. Green,^{4,5}
C. M. Brown,⁴ and P. G. Radaelli¹

¹ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, Oxon, OX11 0QX, United Kingdom

²Institute for Electronic Structure and Laser, Foundation of Research and Technology-Hellas,
Vassilika Vouton, 71110 Heraklion, Greece

³Department of Chemistry, University of Crete, Voutes, 71003 Heraklion, Greece

⁴NIST Center for Neutron Research, 100 Bureau Drive, Gaithersburg, Maryland 20899-6102, USA

⁵Department of Materials Science and Engineering, University of Maryland, College Park, Maryland 20742-2115, USA

(Received 30 January 2009; published 11 August 2009)

The $S = 2$ anisotropic triangular lattice α -NaMnO₂ is studied by neutron inelastic scattering. Antiferromagnetic order occurs at $T \leq 45$ K with opening of a spin gap. The spectral weight of the magnetic dynamics above the gap ($\Delta \approx 7.5$ meV) has been analyzed by the single-mode approximation. Excellent agreement with the experiment is achieved when a dominant exchange interaction ($|J|/k_B \approx 73$ K), along the monoclinic b axis and a sizable easy-axis magnetic anisotropy ($|D|/k_B \approx 3$ K) are considered. Despite earlier suggestions for two-dimensional spin interactions, the dynamics illustrate strongly coupled antiferromagnetic $S = 2$ chains and cancellation of the interchain exchange due to the lattice topology. α -NaMnO₂ therefore represents a model system where the geometric frustration is resolved through the lowering of the dimensionality of the spin interactions.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.077202

PACS numbers: 75.30.Ds, 75.30.Et, 75.30.Kz, 75.40.Gb

In geometrically frustrated magnets, each spin cannot satisfy all pairwise interactions and therefore remains disordered to temperatures well below the Curie-Weiss temperature (Θ_{CW}) where magnetic order is expected [1]. The ground state degeneracy imposed by lattice topology may lead to unconventional magnetic properties, including spin-liquid and nematic phases [2,3]. Examples of two-dimensional (2D) triangular antiferromagnets include the $S = 1/2$ Cs₂CuCl₄, κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃, ZnCu₃(OH)₆Cl₂ (kagome), and $S = 1$ NiGa₂S₄ [4–8]. All of these systems display anomalous magnetic properties well below Θ_{CW} and illustrate the dramatic effects that crystal symmetry imposed degeneracy, or geometric frustration, can have on the magnetic structures and excitations.

α -NaMnO₂ consists of manganese (Mn³⁺, $3d^4$; $S = 2$) planes that form an anisotropic triangular lattice [9]. The magnetic and crystal structures have been investigated by neutron powder diffraction (NPD). This has revealed an interplay between a Néel state and strong 2D diffuse scattering, indicative of short-range spin correlations. The underlying structure of the Mn³⁺ spins is illustrated in Fig. 1(a). It is composed of edge-shared isosceles Mn triangles, with short interatomic distances (2.86 Å) along the monoclinic b cell direction and longer ones (3.17 Å) along the cell diagonal. This distortion results in nonequivalent Mn-Mn exchange pathways. The Jahn-Teller distorted Mn cations form antiferromagnetic (AFM) chains parallel to the b axis, while the moment direction is fixed along the $d_{3z^2-r^2}$ orbital order (OO). The lattice topology could then support different intrachain (J_1) and interchain (J_2) exchange integrals.

The magnetic interactions are assumed highly 2D as evidenced through a combined susceptibility and ESR study, finding the ratio of interactions $J_2/J_1 \sim 0.44$ [10]. The 2D picture in α -NaMnO₂ is in accord with expectations based on the isostructural NaNiO₂ ($S = 1/2$), which

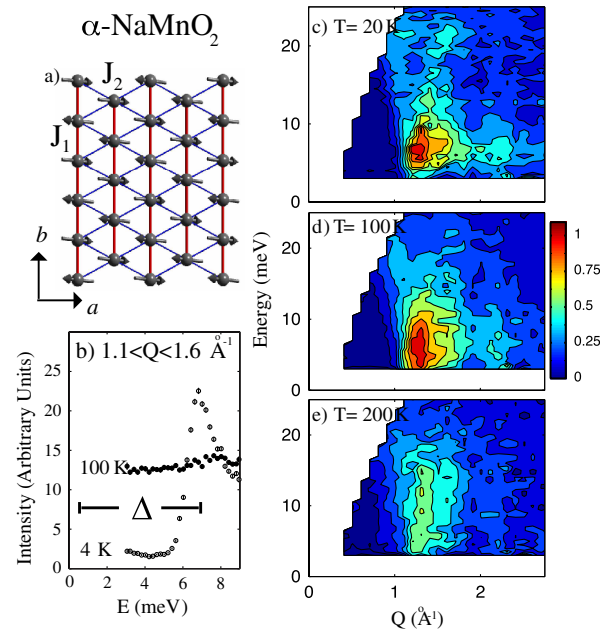


FIG. 1 (color online). (a) Mn³⁺ ions (projected in the basal plane); the thick red or dark gray lines illustrate the chains, with J_1 (red or dark gray) and J_2 (blue or gray) marking the intrachain and interchain interactions. (b) Constant- Q cuts taken on the DCS spectrometer. (c)–(e) T evolution of MARI spectra illustrate the strong magnetic fluctuations at higher temperatures.

displays strong ferromagnetic 2D interactions within the ab plane [11,12]. In addition, NPD reports that 2D spin correlations develop below 200 K, with long-range (3D) magnetic order occurring simultaneously with a triclinic to monoclinic structural distortion at $T_N \approx 45$ K [9]. In the 3D ordered phase the Mn chains order AFM in the basal plane and ferromagnetically along the c axis. Although the degeneracy of the ground state can be lifted through the magneto-elastic phase transition, which renders all Mn-Mn bonds in the triangles inequivalent, α -NaMnO₂ is far from classical as evidenced by the low Néel temperature (45 K) compared with a $\Theta_{CW} = 490$ K.

We have investigated the spin interactions in α -NaMnO₂ using neutron inelastic scattering (INS) and demonstrate that the low-temperature magnetic excitations are surprisingly one-dimensional (1D); the values of the intrachain exchange as well as that of the magnetic anisotropy are determined. The former result is in contrast to expectations based on earlier studies outlined above [9,10], which all point to strong 2D interactions. We argue that the combined effect of degeneracy introduced through geometric frustration and the OO result in the cancellation of the interchain interactions and effectively lower the dimensionality of α -NaMnO₂.

Experiments were conducted on the MARI chopper spectrometer (ISIS) and the disk chopper spectrometer (DCS, NIST). On MARI, neutrons with incident energies (E_i) of 30, 85, and 150 meV were used at selected chopper frequencies, resulting in energy resolutions of 1.2, 4.2, and 5.8 meV, respectively. Data were corrected for a constant and phonon background by fitting the intensity in the high angle banks (where magnetic scattering is absent) to the form $I_{\text{Back}} = B_0 + B_1 Q^2$ and extrapolating to small momentum transfer. The assumptions behind this correction break down for elastic energy transfers and therefore we have removed the elastic line from the plots. A V standard of known mass was used to perform absolute calibration. The intensity is related to the powder average scattering function, $S(Q, E)$, through $\tilde{I}(Q, E) = (\gamma r_0)^2 |(g/2)F(Q)|^2 2S(Q, E)$, where $(\gamma r_0)^2 = 0.29b \text{ sr}^{-1} \mu_B^{-2}$, $F(Q)$ is the magnetic form factor and g is the Landé factor. On DCS, E_i was set to 12.1 meV with a full-width resolution of 0.73 meV. The single phase, air sensitive, powder (9.6 g at ISIS and 6.6 g at NIST mounted in annular Al can) was synthesized as reported [13] and characterized at BT1 (NIST) with parameters (space group $C2/m$) $a = 5.670 \text{ \AA}$, $b = 2.855 \text{ \AA}$, $c = 5.804 \text{ \AA}$, and $\beta = 113.23^\circ$ at 300 K.

Figure 1 provides an overview of the excitation spectrum and the temperature evolution. Data taken on DCS [Fig. 1(b)] show the presence of a spin gap of $\Delta \approx 7.5$ meV in the excitation spectrum at low temperatures and the disappearance of this gap, yet the presence of significant magnetic scattering, at $T > T_N$. The magnetic scattering measured with $E_i = 85$ meV at 20, 100, and 200 K on MARI are illustrated in Figs. 1(c)–1(e). The spectrum at

low temperatures ($T \leq T_N$) shows the presence of a gap that opens up abruptly and dispersing spin waves at $E > \Delta$. Strong magnetic fluctuations still persist well above T_N [Figs. 1(d) and 1(e)], though the magnetic gap fills in with temperature [Fig. 1(b)].

Because the excitation spectrum (Figs. 2) appears to be dominated by a single coherent mode, we utilize the single-mode approximation (SMA) as a first step in understanding the spin dynamics. The measured structure factor can be written in terms of a momentum dependent part and a Dirac delta function in energy $S(\vec{Q}, E) = S(\vec{Q})\delta[E - \epsilon(\vec{Q})]$. We have approximated $\delta(E)$ as a Lorentzian, with a full width equal to the calculated resolution width. The first moment sum [14] relates $S(\vec{Q})$ to the dispersion $\epsilon(\vec{Q})$,

$$S(\vec{Q}) = -\frac{2}{3} \frac{1}{\epsilon(\vec{Q})} \sum_{\vec{d}} J_{\vec{d}} \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\vec{d}} \rangle [1 - \cos(\vec{Q} \cdot \vec{d})]. \quad (1)$$

Here \vec{d} is the bond vector connecting nearest neighbor (NN) spins, with a superexchange interaction J . This description of the dynamics is exact and relies on the presence of only 1 Mn³⁺ in the unit cell [15–17].

Figure 2(a) illustrates the momentum integrated magnetic intensity [Fig. 2(b)] weighted by the wave vector transfer $\tilde{I}(E) = \int dQ Q^2 I(Q, E) / \int dQ Q^2$, which is a measure of the magnetic density of states and is sensitive to the dimensionality. The peak in the integrated weight is sur-

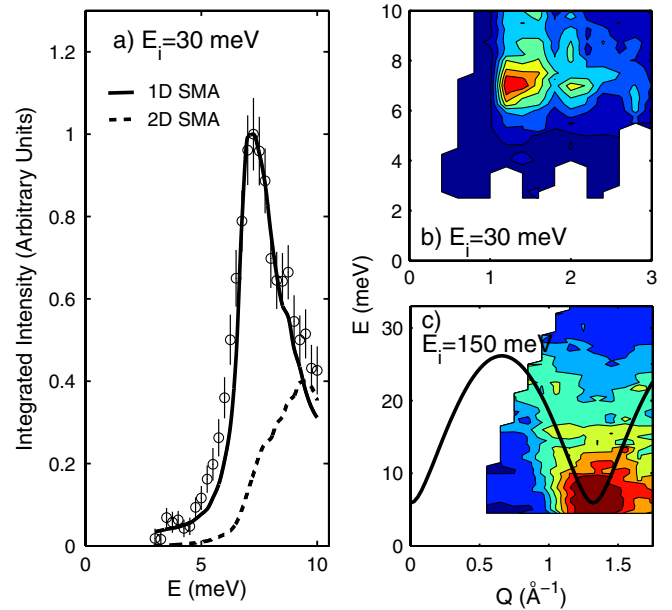


FIG. 2 (color online). (a) The magnetic density of states integrated over the range of $1.0 < Q < 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ ($T = 5$ K). The solid and dashed lines are calculations based on the 1D and 2D SMA models, respectively. (b) The low-energy spectrum on MARI, with $E_i = 30$ meV; the white spaces are due to gaps in the detectors. (c) The excitation spectrum measured with $E_i = 150$ meV illustrates the dispersion and the location of the top of the magnetic band. The solid line is the single crystal dispersion, taking $Q \parallel$ to the Mn chains.

prising as it implies that the correlations are not 2D, as expected from susceptibility and structural studies [9,10], but rather strongly 1D. The sharp peak is in contrast to 2D systems (such as $2H\text{-AgNiO}_2$) where the powder averaged magnetic cross section displays a smooth step as a function of energy transfer [18]. To verify this, we use the SMA presented above, with a single exchange along the shortest Mn-Mn interatomic distance b [i.e., $J = J_1$ in Fig. 1(a)]. The 1D SMA calculation is compared with the low-energy spectrum in Fig. 2(a). We also show a representative calculation assuming a weak 2D interaction taken to be 10% of J . While the 1D model provides an excellent description of the data, the weakly 2D model fails to reproduce the sharp peak in the $\tilde{I}(E)$.

To obtain a model dispersion, we conducted measurements with $E_i = 150$ meV ($T = 5$ K) to provide a better detector coverage of the lowest \tilde{Q} Brillouin zone [Fig. 2(c)]. Because of the powder average, in a constant- Q cut at low momentum transfers, the energy onset of the magnetic scattering is sensitive to the dispersion. Following the postulate that 1D interactions are dominant we use the dispersion relation for a 1D chain system [15,16],

$$\epsilon^2(\tilde{Q}) = 4S^2[D^2 + 2JD + J^2\sin^2(\tilde{Q} \cdot \vec{d})], \quad (2)$$

where D is the magnetic anisotropy and J is the NN exchange coupling. The powder averaged dispersion, which defines the onset of magnetic scattering was calculated, with $|D|/k_B = 3.0 \pm 0.5$ K and $|J|/k_B = 73 \pm 5$ K and depicted in Fig. 2(c). Both $|D|$ and $|J|$ are in agreement with those derived from earlier ESR and SQUID experiments [10] and confirm that the gap at $T \leq T_N$ is due to a sizable single-ion anisotropy. Quantum effects, such as the Haldane conjecture where a gap $\Delta' \approx 0.0876J$ is predicted for $S = 2$ chains [19], are less likely to dictate the low- E spectrum. These become significant for lower integral spins, such as for the spin-1 1D antiferromagnet CsNiCl_3 [20]. In addition, our INS data point to an anisotropy arising from an easy axis as opposed to an easy plane.

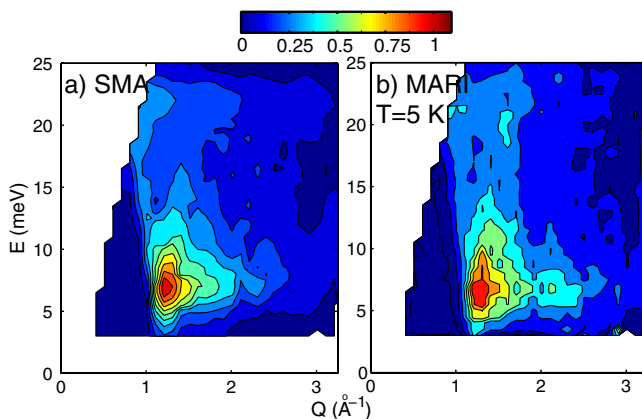


FIG. 3 (color online). (a) The calculated intensity contours for the 1D SMA described in the text. (b) The measured magnetic intensity on MARI, with $E_i = 85$ meV at $T = 5$ K.

The latter would result in a gapless mode in the excitation spectrum [21] which is not evident here.

Using these parameters we calculate the magnetic response over the entire band and compare it with the measured intensity (Fig. 3). The overall dispersion at low Q , the gap, and the bandwidth of the excitation spectrum are all captured in this 1D model.

The 1D magnetic properties of $\alpha\text{-NaMnO}_2$ and the validity of the AFM chain model was further tested by analyzing the momentum and energy integrated intensities ($T = 5$ K). The latter [$I \propto \int dEQ^2 I(Q, E)$] is illustrated in Fig. 4(a) and is sensitive to both the dimensionality and also the distance (\vec{d}) between correlated spins. The onset observed at $Q_0 \sim 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ [Fig. 3(a)] indicates that the dominant correlated spins are separated by a distance $d \sim \pi/Q_0 = 2.6 \text{ \AA}$. For comparison, the spacing between Mn^{3+} ions along the b direction is 2.86 \AA , while the next NN Mn^{3+} is at 3.17 \AA (J_2 pathway). The steep rise in Fig. 4(a) also contrasts the diffuse 2D Warren [22] scattering observed at the elastic line and previously attributed to 2D correlations. The calculated intensity [Fig. 4(a)] from the 1D SMA, with $\epsilon(Q)$ of Eq. (2), is in accord with the data and thus supports the $S = 2$ chain model.

The experimental Q -integrated intensity [$I \propto \int dQQ^2 I(Q, E)$] is described similarly well by the 1D SMA model [solid line in Fig. 4(b)]. It is important to investigate the effects of next NN interactions both within the chains and between chains. While these affect the excitations near the top of the dispersion band [23–25], they also have significant effects at low E and can be ruled out [26]. We have introduced interactions between chains using the random phase approximation (RPA) [26]. The dashed line in Fig. 4(b) is a RPA calculation taking $J_2/J_1 \sim 0.1$; it does not describe the data. The next NN exchange within a chain has a significant effect on Δ . Given we find good agreement with other techniques for the anisotropy, we conclude that these interactions are

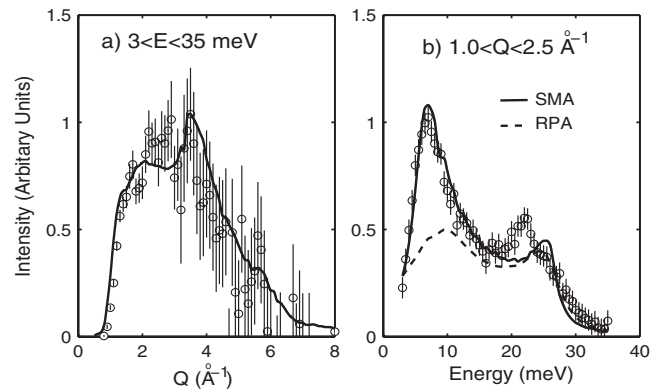


FIG. 4. The momentum (a) and the energy (b) integrated intensities, with $E_i = 85$ meV at $T = 5$ K. Solid lines in both panels are the results of the SMA calculation. The dashed line in panel (b) is a calculation introducing interchain interactions through RPA.

negligible. Thus, excitations in α -NaMnO₂ are dominated by a single exchange interaction along b .

While SMA describes the sharp peak at low-energy transfers, deviations appear at higher energies near the top of the magnetic excitation spectrum (at ~ 20 meV). This peak is unlikely to be associated with the underlying physics, but rather to experimental error in subtracting the background from the small scattering angle banks and, in particular, near $E \sim 20$ meV, where strong phonons in the sample and Al can exist [27].

We now investigate the total integrated intensity which is governed by the zeroth moment sum rule, $I = \int dE \int d^3Q S(Q, E) / \int d^3Q = S(S + 1)$ [28]. The integral is over all energies including the elastic magnetic Bragg peak which contributes $g^2 \langle S_z \rangle^2$ (with $g = 2$ for Mn³⁺). NPD has found an ordered moment of $\sim 3\mu_B$ implying $\langle S_z \rangle^2 \sim 2.3$ [9], while integration of INS gives 3.2 ± 0.4 . The total moment sum is therefore $I \sim 5.5$ and within error of the expected value of 6. This indicates we have captured the bulk of the low- T spectral weight and there is little magnetic scattering residing in any diffuse, quasielastic, or high-energy component. It is also suggestive that the missing spectral weight inferred from NPD [9] resides in the INS channel.

The 1D excitations in α -NaMnO₂ are surprising given the 2D behavior of Refs. [9,10] and INS studies in isostructural compounds [11]. The former indirect methods of characterizing the dynamics were conducted above T_N and probe very different time domains than studied here. Future work investigating the T dependence and low-energy response will be important for understanding these differences.

While spin excitations along the monoclinic b axis [Fig. 1(a)] are dispersive and cost energy due to the strong direct exchange, excitations perpendicular to the chains are degenerate and cost no energy given the triangular topology of the spins as imposed by the crystal symmetry. Therefore, α -NaMnO₂ is a representative model system where the degeneracy introduced by the anisotropic lattice results in an effective lowering of the dimensionality of the magnetic excitations. This mechanism is similar to the symmetry cancellation proposed to occur in LiMnO₂ at high T and theoretically suggested to explain spin lattice coupling in pyrochlores [29,30].

In other triangular lattices, such as NiGa₂S₄ and Cs₂CuCl₄, geometric frustration is resolved through incommensurate or spiral order of the spins. Such phases are precluded in α -NaMnO₂ as OO fixes the moment direction and stabilizes a collinear state. The combination of the triangular geometry and the OO in α -NaMnO₂ results in excitations perpendicular to the chain direction being degenerate in energy and necessitates the ground state to be 1D.

We have mapped out the magnetic excitation spectrum of the anisotropic α -NaMnO₂ triangular antiferromagnet. The data contradict expectations for strong 2D coupling

and are described by a 1D antiferromagnetic chain model dominated by a single mode. The derived parameters of the Hamiltonian include the intrachain exchange ($|J|/k_B \approx 73$ K) and the magnetic anisotropy ($|D|/k_B \approx 3$ K). Below the Néel ordering a spin gap ($\Delta/k_B \approx 87$ K), due to easy-axis anisotropy, separates the ground state from the excitations. We propose that the subtle balance of degeneracy introduced through lattice topology results in the effective lowering of the dimensionality of spin excitations and the cancellation of interchain interactions.

We thank R. Coldea and R. Cowley for discussions. A.L. acknowledges financial support from the European Commission (“Construction of New Infrastructures,” Contract No. 011723). We are thankful to NSF (No. DMR-0454672) for partial support at NIST.

*Corresponding author.

chris.stock@stfc.ac.uk

†Corresponding author.

lappas@iesl.forth.gr

- [1] M. F. Collins and O. A. Petrenko, *Can. J. Phys.* **75**, 605 (1997).
- [2] P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153 (1973).
- [3] H. Tsunetsugu and M. Arikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 083701 (2006).
- [4] R. Coldea, D. A. Tennant, and Z. Tylczynski, *Phys. Rev. B* **68**, 134424 (2003).
- [5] S. Nakatsuji *et al.*, *Science* **309**, 1697 (2005).
- [6] Y. Shimizu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 (2003).
- [7] J. S. Helton *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 107204 (2007).
- [8] S.-H. Lee *et al.*, *Nature Mater.* **6**, 853 (2007).
- [9] M. Giot *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 247211 (2007).
- [10] A. Zorko *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 024412 (2008).
- [11] M. J. Lewis *et al.*, *Phys. Rev. B* **72**, 014408 (2005).
- [12] C. Darie *et al.*, *Eur. Phys. J. B* **43**, 159 (2005).
- [13] J.-P. Parent *et al.*, *J. Solid State Chem.* **3**, 1 (1971).
- [14] P. C. Hohenberg and W. F. Brinkman, *Phys. Rev. B* **10**, 128 (1974).
- [15] T. Hong *et al.*, *Phys. Rev. B* **74**, 094434 (2006).
- [16] M. B. Stone *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 144405 (2001).
- [17] G. Xu *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, R6827 (1996).
- [18] E. M. Wheeler *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 104421 (2009).
- [19] X. Wang, S. Qin, and L. Yu, *Phys. Rev. B* **60**, 14529 (1999).
- [20] W. J. Buyers *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 371 (1986).
- [21] J. M. Tranquada *et al.*, *Phys. Rev. B* **40**, 4503 (1989).
- [22] B. E. Warren, *Phys. Rev.* **59**, 693 (1941).
- [23] R. Coldea *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5377 (2001).
- [24] C. Stock *et al.*, *Phys. Rev. B* **75**, 172510 (2007).
- [25] Y. J. Kim *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 024435 (2001).
- [26] A. Zheludev *et al.*, *Phys. Rev. B* **62**, 8921 (2000).
- [27] M. Kresch *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 024301 (2008).
- [28] P. R. Hammar *et al.*, *Phys. Rev. B* **57**, 7846 (1998).
- [29] J. E. Greedan *et al.*, *J. Solid State Chem.* **128**, 209 (1997).
- [30] O. Tchernyshyov, R. Moessner, and S. L. Sondhi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 067203 (2002).

Άρθρο 3

C. Vecchini, O. Adamopoulos, L.C. Chapon, A. Lappas, H. Kageyama, Y. Ueda, A. Zorko, '*Structural distortions in the spin-gap regime of the quantum antiferromagnet $SrCu_2(BO_3)_2$* ', Journal of Solid State Chemistry 182(12), 3275 (2009)



Structural distortions in the spin-gap regime of the quantum antiferromagnet $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

C. Vecchini^{a,b,*}, O. Adamopoulos^{a,c}, L.C. Chapon^b, A. Lappas^{a,**}, H. Kageyama^d, Y. Ueda^e, A. Zorko^f

^a Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology–Hellas, Vassilika Vouton, 711 10 Heraklion, Crete, Greece

^b ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, Oxfordshire, OX11 0QX, United Kingdom

^c Department of Chemistry, University of Crete, Voutes, 710 03 Heraklion, Greece

^d Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto 606-8502, Japan

^e Institute of Solid State Physics, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

^f Institute Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 April 2009

Received in revised form

31 August 2009

Accepted 14 September 2009

Available online 19 September 2009

Keywords:

Neutron diffraction

Frustrated system

Antiferromagnet

Two-dimensional system

Dimer

$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

Spin-gap

Shastry–Sutherland

Strongly correlated systems

ABSTRACT

We report the first crystallographic study within the low-temperature (< 40 K) spin-gap region of the two-dimensional frustrated antiferromagnet $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. The crystal system does not deviate from the tetragonal $I-42m$ space group symmetry. However, our high-resolution neutron powder diffraction measurements uncover subtle structural modifications below 34 K, concomitant to the formation of the dimer singlet ground state. Intimate spin–lattice coupling leads to negative thermal expansion of the tetragonal structure, which reflects into particular local lattice adjustments. The extracted structural parameters suggest the reduction of the buckling found in the copper–borate planes and the strengthening of the leading, in-plane intra-dimer superexchange interaction. The observed contraction along the c -axis, associated with the inter-dimer exchange in adjacent layers, indicates the involvement of weaker three-dimensional interactions in the magnetic properties. The rules posed by the crystal symmetry do not preclude Dzyaloshinsky–Moriya interactions, which therefore remain as an important source of spin anisotropy necessary to rationalise the ground state behaviour.

© 2009 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Low-dimensional systems with a quantum-disordered singlet ground state have attracted much attention in the past years, both from the experimental as well as the theoretical point of view. The Haldane ($S=1$, Y_2BaNiO_5) [1], spin-Peierls ($S = \frac{1}{2}$, CuGeO_3) [2], ladder ($S = \frac{1}{2}$, SrCu_2O_3) [3] and plaquette ($S = \frac{1}{2}$, CaV_4O_9) [4] systems are members of the broader family, with a spin excitation gap from the nonmagnetic singlet ground state to the first excited triplet state. Quantum spin fluctuations and/or magnetic anisotropy often play a decisive role in the determination of the nature of the ground state properties. A rich variety of phenomena have been observed and predicted in this type of materials; therefore, the discovery of other examples of chemical compounds is worthy as it can promote the understanding of fundamental processes governing the spin-dynamics in the quantum critical regime.

More than twenty years ago, Shastry and Sutherland proposed an interesting theoretical model [5]; they calculated the ground state of an anisotropic quantum spin Heisenberg Hamiltonian with next-neighbor interactions in two dimensions. $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ is a Heisenberg system which displays a unique exchange topology. This compound is indeed one of the first experimental realizations of the two-dimensional (2D) Shastry–Sutherland lattice [6,7], in which a rectangular network of spin-1/2 Cu^{2+} dimers is arranged within a square-based structure with diagonal bonds, allowing for nearest- (J_1 , intra-dimer exchange pathway) and next-nearest- (J_2 , inter-dimer exchange pathway) neighbor dimer interactions (Fig. 1). $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ presents a dimerized nonmagnetic ground state [8,9], with an energy gap of $\Delta = 34(1)$ K [7,10] between the singlet and the triplet states.

As the strong interplay between the crystal structure and the magnetic properties is a well-known aspect of low-dimensional systems, in the recent years many theoretical works were motivated from the phase diagram of the general Shastry–Sutherland lattice type [11]. For the original 2D model, the exact dimer ground state is realized for small $x = |J_2|/|J_1|$. Although there are still open questions, there is reasonable consent that when the exchange interactions are tuned to a critical value x_c , of about 0.7,

* Corresponding author. Fax: +44 1235 44720.

** Also corresponding author. Fax: +30 2810 391305.

E-mail addresses: carlo.vecchini@stfc.ac.uk (C. Vecchini), lappas@iesl.forth.gr (A. Lappas).

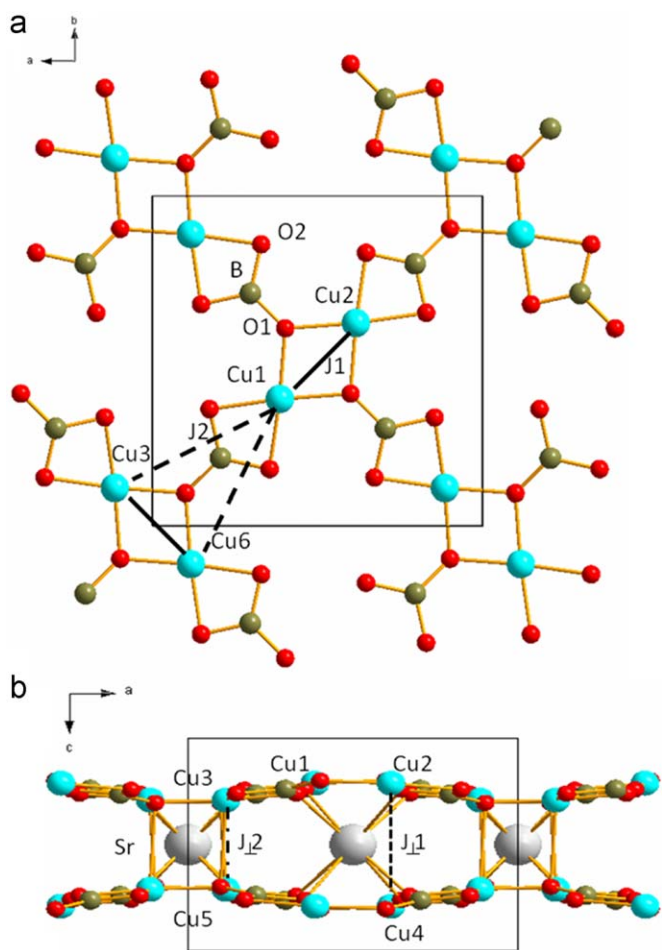


Fig. 1. Low-temperature structure of SrCu₂(BO₃)₂ projected: (a) along the *ab*-plane and (b) along the *ac*-plane. J_1 and J_2 the in-plane Cu–Cu intra-dimer and inter-dimer exchange integrals, respectively. $J_{\perp 1}$ and $J_{\perp 2}$ the out-of-plane Cu–Cu dimer interactions.

a quantum phase transition [12] is expected to take place from a dimer singlet to a plaquette singlet ground state [13]. Furthermore, the phase transition point between this intermediate, frustration-induced phase and a gapless ordered state was also estimated at $x_c \cong 0.86$ [14], while the model reduces to a square lattice Heisenberg antiferromagnet for some value of $x \gg 1$. As SrCu₂(BO₃)₂ appears to be in the vicinity of a quantum critical point that separates the dimer state from a gapless Néel ordered state, renders it a system of great interest. Among the various choices of coupling constants, the optimal set shows a critical ratio $x_c \cong 0.635$, with J_1 (Cu1–Cu2 in Fig. 1) and J_2 (Cu1–Cu3 in Fig. 1) estimated to be 85 and 54 K, respectively [15]. These parameters were shown to reproduce with accuracy both the temperature dependence of the magnetic susceptibility as well as that of the specific heat within the gap region.

Moreover, some authors have emphasized the importance of the inter-layer coupling (J_3), i.e. a Shastry–Sutherland lattice with three-dimensional (3D) interactions, in order to properly model the thermodynamic properties of this novel compound [15,16]. It has been argued that such an inter-layer coupling ($J_3/J_1 \cong 0.09$) can influence the excitation spectrum and shift the phase diagram boundary from a gapped to a Néel state [17]. Substitutions of aliovalent cations, such as Na, Al, La, Y for Sr [18] that modify the chemical pressure on the Cu–O planes or dilution of the copper sub-lattice with Zn or Mg ions [19–22] have also been reported in

the attempt to stabilise a long-range ordered antiferromagnetic (AFM) state, however, with no success so far.

The intriguing behaviour in SrCu₂(BO₃)₂ is due to its magnetic anisotropy that appears not well understood up till now. As the crystal structure is anisotropic, with a rather large J_1 exchange coupling, the main contribution to spin anisotropy was shown [23] to be of Dzyaloshinsky–Moriya (DM) type, whose presence obeys a number of rules posed by the crystal symmetry. Therefore the knowledge of the low-temperature crystal structure is crucial for the understanding of the magnetic properties of SrCu₂(BO₃)₂. While the crystal structure has been determined quite comprehensively by single crystal X-ray diffraction measurements down to 100 K [24], no structural studies have been pursued up to now at lower temperatures where novel quantum mechanical magnetic behaviour was found [6–10]. Since accurate knowledge of the lattice symmetry is necessary to rationalise the ground state properties, here we report a detailed structural study for SrCu₂(BO₃)₂ at low-temperatures. We performed high-resolution neutron powder diffraction (NPD) measurements between room temperature (RT) and down to 2 K, with emphasis in the “spin-gap” regime ($2 < T < 40$ K) [25]. Our study demonstrates the onset of subtle atomic displacements, concurrent with an unusual negative thermal expansion in the dimerized state, all postulating to delicate spin-lattice coupling effects for $T < 40$ K. This new knowledge on the SrCu₂(BO₃)₂ lattice, offers a valuable insight in view of future efforts aiming to understand how the ground state energy is minimized by lattice modifications pertaining to the rearrangement of the magnetic interactions among the Cu dimers.

2. Experimental

Single crystals of SrCu₂(¹¹BO₃)₂ have been grown from a Li¹¹BO₃-flux as described elsewhere [26]. A 4 g polycrystalline sample was produced from crashing the rods used for the single crystal growth. Neutron powder diffraction experiments were performed on the High-Resolution Powder Diffractometer (HRPD) and on the General Material Diffractometer (GEM) at the neutron spallation source ISIS (UK). The sample used for the present work was inserted in a flat rectangular sample holder (HRPD; 4 g powder) and in a 6 mm Vanadium can (GEM; 1 g powder). HRPD data were collected from room temperature to $T=2$ K, with particular interest in the low-temperature region. For $T < 100$ K, temperature steps of 4 K were used, while for $T > 100$ K, the temperature was raised in steps of 50 K. Long counting time was allowed for data collected at 2, 100 and 295 K. Measurements on GEM were performed in the temperature range $2 < T < 40$ K, on warming with temperature intervals of 1 K and high statistics. In both cases a standard ILL Orange cryostat was used. The collected patterns were analyzed with the Rietveld method. Refinements of the nuclear structure were carried out with the GSAS program suite [27].

3. Results and discussion

From the crystallographic point of view, SrCu₂(BO₃)₂ shows a second-order structural phase transition at $T_S=395$ K from space group $I4/mcm$ above T_S to a non-centrosymmetric space group $I-42m$ below T_S [24]. Below 395 K all our datasets could be refined with the proposed space group. Fig. 1 shows a representation of the structure as derived after Rietveld refinements of the room temperature HRPD data. Our structural analysis shows that layers extending in the *ab*-plane are formed by (BO₃)³⁻ groups and Cu²⁺ ($S = \frac{1}{2}$) ions, while Sr²⁺ ions separate two adjacent layers along the *c*-axis. The coordination of copper by the rigid BO₃ groups leads to

a pronounced angular distortion (corrugation) of the CuO_4 square below T_S , with important consequences on the effect of the magnetic anisotropy on the ground state properties. The nearest-neighbor (nn) copper atoms form dimers of edge-sharing CuO_4 groups, which are not co-planar at $T < T_S$ and as that the Cu-BO_3 layer is not a mirror plane for the dimers, as it used to be above T_S . Each dimer is coordinated from both sides by the two symmetry equivalent oxygens of the borate group. The dimers are orthogonally arranged with respect to each other in a topologically equivalent Shastry–Sutherland lattice arrangement.

In this lattice type each dimer becomes relatively strongly coupled to the two neighboring orthogonal dimers (next-nearest-neighbors= nnn) by super-superexchange interactions (J_2) via rigid BO_3 groups. Our structural analysis finds that these BO_3 groups do not show any appreciable temperature dependence in the T range of interest. Indeed, the B–O1 and B–O2 distances remain at values of 1.372(1) and 1.378(1) Å, respectively, while in the low- T region. The corresponding angles are also rather rigid, taking values of 122.90(5)° for O1–B–O2 and 114.2(1)° for O2–B–O2 (Fig. 1). Rigidity in planar triborate groups is frequently met in metal-borate systems. For example, in LiB_3O_5 , triborate units composed of three inequivalent B–O bonds (1.349(5), 1.367(1) and 1.396(1) Å) are connected with flexible Li–O linkages that are responsible for the anisotropic thermal expansion of the lattice [35]. In the present case, with the rigid BO_3 interconnecting the dimers, we will show that the different expansion tendency of the CuO_4 structural units allows in the $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ subtle modifications that could optimise interactions of different nature, such as the magnetic exchange coupling (*vide infra*).

Other crystal system changes, which were unveiled by the high resolution of the HRPD diffractometer, include a significant broadening of the Bragg reflections, inferring to distortions due to microstrain. In order to properly take this into account, a model with anisotropic strain broadening based on Stephens formalism has been incorporated in the Rietveld refinements [28]. Within this formalism, the spacing d between lattice planes for any given reflection defined by the Miller indexes hkl is $1/d^2 = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhk + Ehl + Fhk$, where the capital case letters represent metric parameters of the reciprocal lattice. Strain broadening here is considered as a manifestation of the distribution of these parameters. We can therefore write the contribution to the broadening on a reflection hkl due to strain as $\sigma^2(hkl)$. The variance matrix for a Gaussian distribution of these parameters can be expressed in the following way:

$$\sigma^2(hkl) = \sum_{\text{HKL}} S_{\text{HKL}} h^H k^K l^L$$

with the term S_{HKL} defined for $H+K+L=4$ ($H, K, L \geq 0$). For Laue symmetries other than -1 (triclinic), the symmetry imposes restrictions on the allowed S_{HKL} terms. Since the Laue class of the structure for this compound is $4/mmm$ (tetragonal), only 4 independent coefficients are allowed (i.e. for a tetragonal symmetry: $A=B$, $D=E=F=0$ and the corresponding anisotropic strain parameters are $S_{400}=S_{040}$, $S_{202}=S_{022}$, S_{004} , S_{220}). The refinement with this model (including strain: $\chi^2=3.415$, Bragg R -factor=4.5%, without strain: $\chi^2=12.97$ and Bragg R -factor=10% at $T=2$ K) showed large strain coefficients, such as $S_{004} \sim 1.77(4)$ and $S_{202} \sim 3.13(3)$, while others like the S_{400} and S_{220} parameters were found to be smaller ($\sim 2.28 \times 10^{-1}(5)$ and $\sim 1.24 \times 10^{-1}(7)$, respectively). Based on this analysis, we also find that the lattice strain does not seem to exhibit significant temperature dependence within the T -range investigated. The enhanced S_{HKL} parameters are an indication of defects or disorder, which in the present case appears mainly along the c -direction, as the Stephens coefficients with non-zero L index are larger. This could be an

effect of the corrugation of the ab -planes below the high- T (T_S) structural transition.

Importantly, the purpose of this study is to look for spontaneous changes in the crystal system by means of Rietveld refinements as accurate knowledge of the lattice symmetry determines the spin-anisotropies necessary to rationalise experimental observations, such as, forbidden singlet–triplet transitions in high-field ESR [29]. Along these lines it is worth noting that the data collected on the HRPD diffractometer (Fig. 2a), have revealed unusual negative thermal expansion of the lattice below $T \sim 40$ K (Fig. 2a, inset). We argue that this is primarily due to the in-plane expansion (0.02%; *vide infra*), which overcomes a slight contraction along the c -direction. The quite unusual and puzzling behaviour of $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ around the $T=34$ K region motivated us to study the subtle lattice changes in more detail and the results are discussed in the following paragraphs. Although the HRPD data provide reliable information on the general lattice modifications, the involved statistics do not allow for an accurate determination of the T -dependence of crystallographic

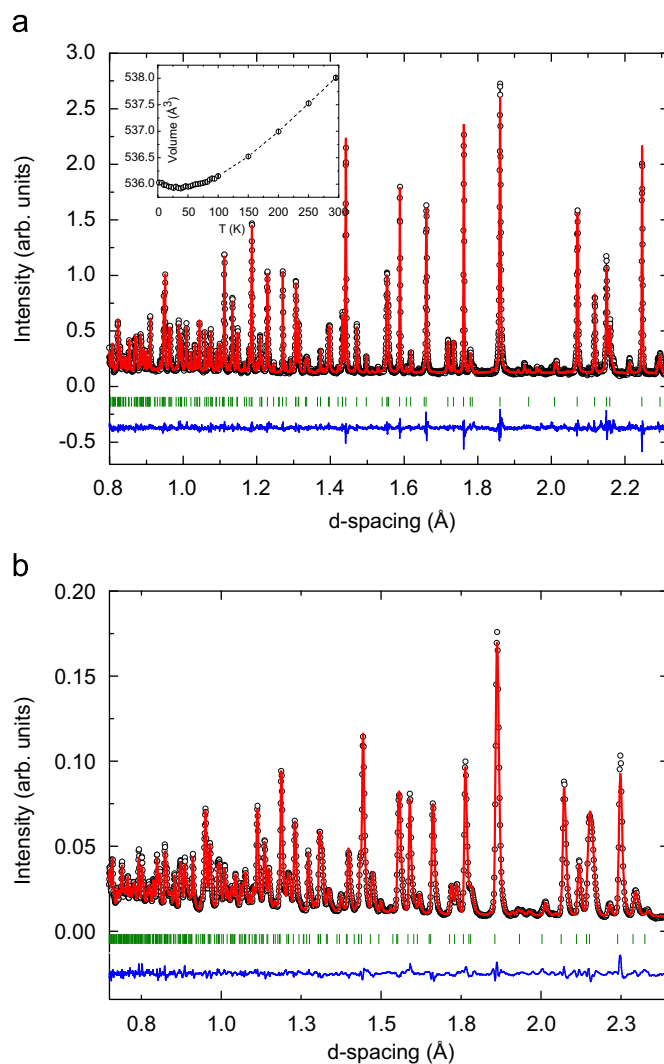


Fig. 2. Rietveld plots for (a) $T=100$ K diffraction pattern of $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ collected on the HRPD diffractometer. Inset: Full temperature evolution of the unit cell volume. (b) $T=2$ K diffraction pattern of $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ collected on the GEM diffractometer. The black dots represent the data, red line is the calculated pattern fitted to the data, while the blue line at the bottom of the plot is the difference between calculated and observed. The green vertical marks indicate the position of the Bragg reflections. For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.

parameters, such as bond lengths, bond angles and thermal parameters, which can all reflect local lattice adjustments.

In order to derive precise crystallographic information and observe structural deformations pertaining to the spin-gap region, datasets were recorded on the GEM diffractometer (Fig. 2b) below $T=40$ K. We observe an expansion in the ab -plane and contraction in the c -axis (corresponds to volume expansion of 0.02%; Fig. 3), in agreement with the earlier HRPD work. Table 1 summarizes the lattice parameters and atomic positions from the $T=2$ and 40 K GEM datasets, respectively. Fig. 4a shows the temperature dependence of the intra-dimer (Cu1–O1–Cu2) angle (Fig. 1). This angle significantly increases from about $98.02(7)^\circ$ at 40 K to about $98.49(7)^\circ$ at 2 K. At the same time, the intra-dimer Cu1–Cu2 distance (Fig. 1) expands, changing from $2.916(2)\text{\AA}$ at 40 K to $2.930(2)\text{\AA}$ at 2 K (Fig. 4b).

The increase of the Cu1–Cu2 distance is directly related to the lattice expansion in the ab -plane (Fig. 3a). This is partially balanced by a shortening of the Cu1–Cu3 inter-dimers distances (Fig. 4c). Very interestingly, we observed that the bending angle between the CuO_4 groups (Fig. 4d), defined by the angle formed by two adjacent CuO_4 groups along the $[110]$ direction, decreases when the temperature is lowered and the planes become less corrugated at base temperature (~ 2 K). This “flattening” of the 2D planes leads to an increase of the short inter-dimer distances (Cu3–Cu5; Fig. 5a) between adjacent layers, while the long inter-

Table 1

Atomic positions obtained from full profile Rietveld refinements of the GEM powder diffraction data of $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$.

Atom	Wyckoff pos	x/a	y/b	Z/c	Occ.	B_{iso}
(a)						
Sr	4c	0	1/2	0	1.0	0.07(2)
Cu	8i	0.11535(7)	0.11535(7)	0.2895(2)	1.0	0.05(2)
B	8i	0.29499(8)	0.29499(8)	0.2386(2)	1.0	0.02(2)
O1	8i	0.40081(9)	0.40081(9)	0.1973(2)	1.0	0.12(2)
O2	16j	0.32811(7)	0.14604(8)	0.2591(2)	1.0	0.10(2)
(b)						
Sr	4c	0	1/2	0	1.0	0.10(3)
Cu	8i	0.11482(7)	0.11482(7)	0.2894(2)	1.0	0.09(3)
B	8i	0.29463(8)	0.29463(8)	0.2380(2)	1.0	0.02(2)
O1	8i	0.40049(9)	0.40049(9)	0.1964(2)	1.0	0.13(3)
O2	16j	0.32780(8)	0.14578(8)	0.2586(2)	1.0	0.14(2)

(a) $T=2$ K. Lattice parameters: $a=8.98493(6)\text{\AA}$, $c=6.64117(8)\text{\AA}$, $V=536.135(8)\text{\AA}^3$. Weighted profile $R_{\text{wp}}(\%)=3.95$, Profile $R_p(\%)=3.70$, Bragg R -factor $(\%)=4.47$, $\chi^2=13.99$. (b) $T=40$ K. Lattice parameters: $a=8.98354(6)\text{\AA}$, $c=6.64229(8)\text{\AA}$, $V=536.059(8)\text{\AA}^3$. Weighted profile $R_{\text{wp}}(\%)=3.92$, Profile $R_p(\%)=3.76$, Bragg R -factor $(\%)=4.3$, $\chi^2=14.71$. Estimated standard errors at the last significant digit are given in parenthesis.

dimer distances (Cu2–Cu4; Fig. 5b) do not change significantly in the spin-gap region. Planar CuO_4 groups are common in 2D cuprates such as the Bi_2CuO_4 system [36]. In this long-range antiferromagnetically ordered system, where superexchange interactions play a major role, Cu–Cu distances are about $2.899(3)\text{\AA}$ (namely slightly shorter than in $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$), while the O–Cu–O angles are much closer to 90° (i.e. $89.89(3)^\circ$) with respect to those (i.e. $\sim 81.28(7)^\circ$) measured in $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. The geometry of the staggered CuO_4 groups in Bi_2CuO_4 does not support cation–anion–cation exchange interactions, but super-superexchange interactions involving two oxygen atoms. Such interactions have been invoked as being responsible for short-range order along the chains. These short-range correlations determine the observed antiferromagnetic behaviour that relates Cu atoms belonging to different chains.

Let us now consider the effect of inter- and intra-dimer exchange interactions on the lattice and the distortions therefore observed in $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. Below 34 K, the leading interaction that modifies the nuclear structure of $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ is the isotropic magnetic exchange. Indeed, the opening of the Cu1–O1–Cu2 angle (Fig. 4a) and the increase of the Cu1–Cu2 dimer distances (Fig. 4b), while BO_3 side groups remain unmodified at low- T (*vide infra*), suggest a strengthening of the intra-dimer superexchange (J_1). If we assume AFM spin arrangement of the Cu moments within each dimer, the application of Goodenough–Kanamori–Anderson (G–K–A) rules [30] would suggest enhanced mn (J_1) exchange integrals (Fig. 1). Interestingly, in $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, the inter-dimer exchange path (which contains the rigid BO_3 groups) shrinks (Fig. 4c), showing an opposite trend compared to the intra-dimer one that elongates (Fig. 4b). All the lattice changes occur while crossing-over into the spin-gap regime. We therefore assume that at low enough temperature significant spin-lattice coupling is established when the concentration of triplets increases (with increasing T). This will tend to minimize the intra-dimer exchange; hence the shrinkage of the lattice (due to a reduction of the Cu–O–Cu angle) with increasing temperature, before the natural thermal expansion takes over. Consequently, the enhanced spin–lattice coupling leads to the observed negative thermal expansion of 0.02% in the ab -plane (Fig. 3).

In support to this behaviour comes a recent synchrotron X-ray diffraction study where lattice contraction in $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ has been also observed when the strength of an intense applied magnetic field is raised at low-temperatures (1.5 K). This tuneable

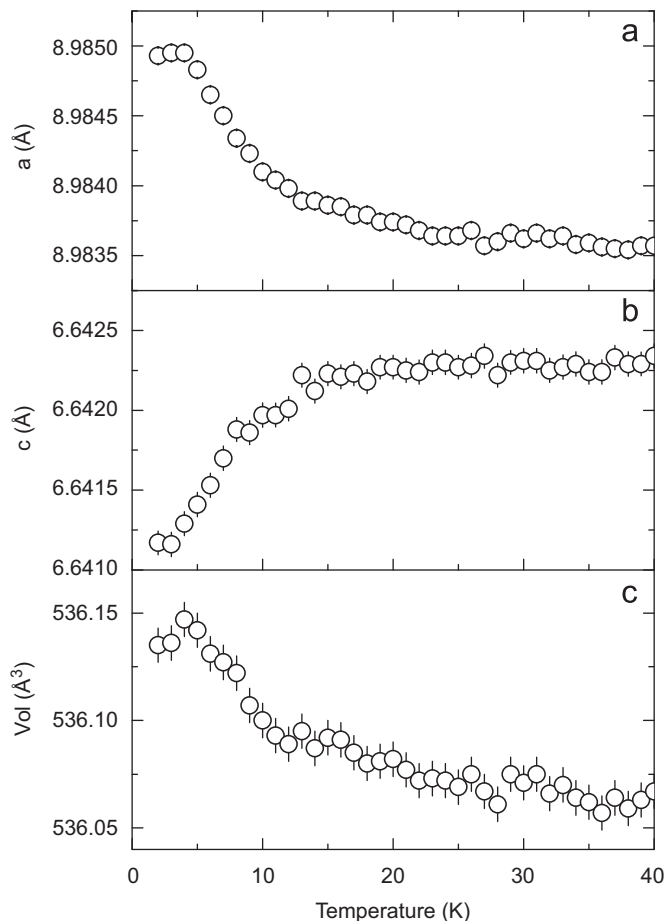


Fig. 3. Temperature evolution of the Rietveld refined lattice parameters in the low-temperature range ($2 \leq T \leq 40$ K; GEM diffractometer) of the $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. (a) The tetragonal a and b crystallographic directions; an unusual in-plane expansion is resolved. (b) The c crystallographic direction; an out-of-plane contraction takes place. (c) The unit cell volume; negative thermal expansion is uncovered within the spin-gap region.

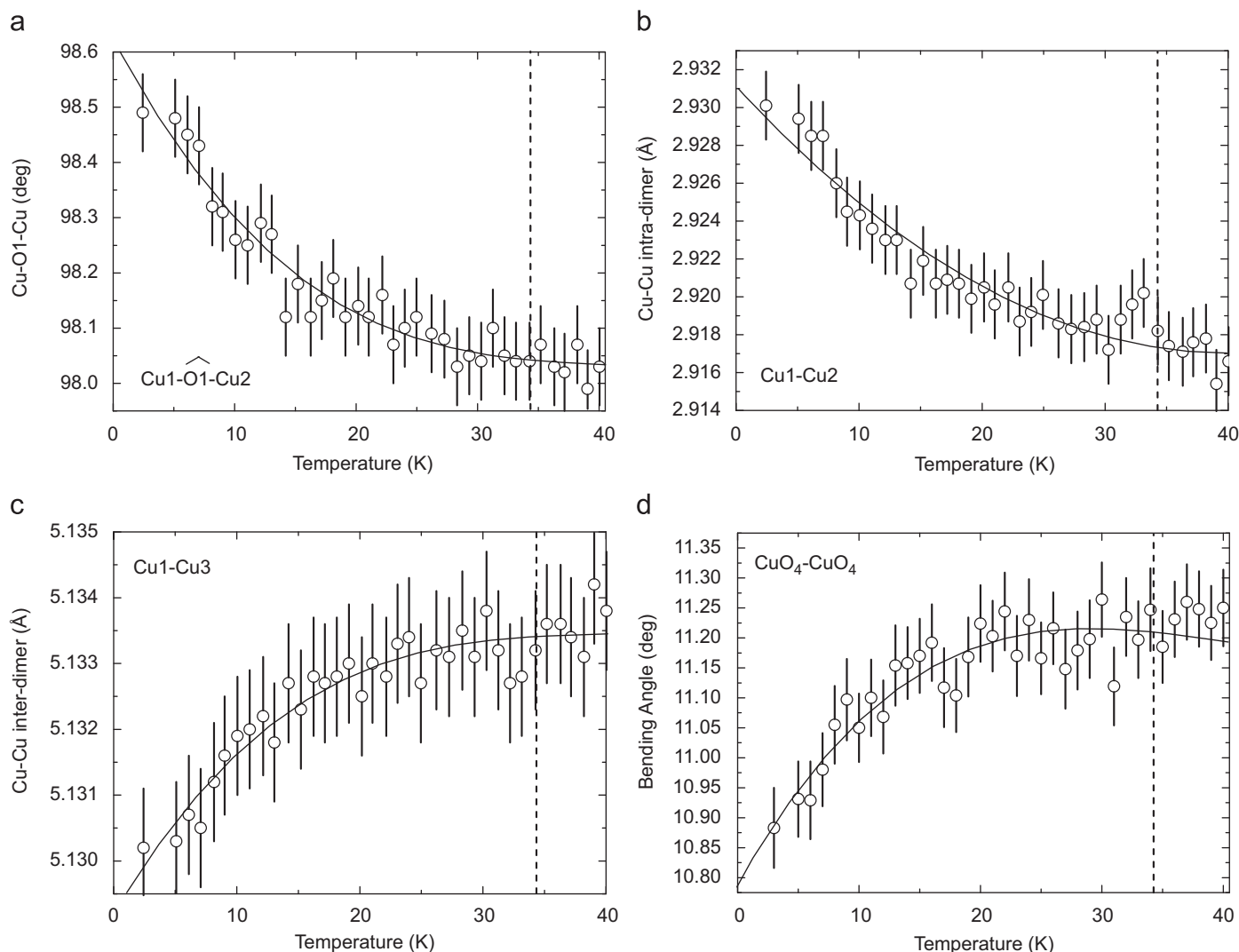


Fig. 4. Temperature dependence of: (a) intra-dimer exchange pathway angle $\text{Cu1}-\hat{\text{O}}_1-\text{Cu2}$. (b) The intra-dimer $\text{Cu1}-\text{Cu2}$ distances. (c) The inter-dimer $\text{Cu1}-\text{Cu3}$ distances, (d) the layer corrugation, defined as the angle between neighboring CuO_4 groups within each layer in $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. The vertical dashed line in each one of the plots marks the entering into the spin-gap region.

parameter also increases the population of triplets as does the temperature increase [34] and the authors reported the observation of a close relationship between the lattice constants and magnetization. They found a variation of the in-plane lattice constant with an applied field, B_i , of the order of $-\Delta a/a = [a(B_0) - a(B_i)]/a(B_0) \sim 0.5 \times 10^{-4}$ at 30 T, 1×10^{-4} at 35 T. Very interestingly, their findings are in agreement with our structural measurements for the temperature dependence of the basal plane lattice parameters, which result in changes ($-\Delta a/a = [a(T=2\text{K}) - a(T)]/a(T=2\text{K})$) of the same order of magnitude, namely, 0.5×10^{-4} at 7 K, 1×10^{-4} at 10 K and 1.2×10^{-4} at 35 K.

Together with the effect of the frustrated, isotropic super-exchange interactions (J_1, J_2) on the lattice, it is worth considering the influence of two possible weaker interactions to the spin gap, namely the inter-layer coupling J_3 and the magnetic anisotropy. The latter involves the antisymmetric Dzyaloshinsky–Moriya interaction $\mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$, where $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ represent the spins at neighboring sites [23], that justifies the fine structure of the excited triplet state and its unusual magnetic field dependence [31,32]. In the $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ structure, a center of inversion at the middle of the dimer bond forbids the intra-dimer DM interaction ($T > T_S$), and instead the inter-dimer out-of-plane DM interaction evolves as the dominant one. When we lower the temperature, the

inversion center of symmetry is lost at the $I4/mcm$ to $I-42m$ structural transition [11,24] and another DM component may play a role. Namely the nn intra-dimer DM interaction can become important, which has been suggested as a pathway to account for forbidden singlet–triplet transitions in high-field ESR [29,33]. From the analysis of the present NPD data ($T < T_S$), we find that the lattice symmetry does not preclude nn ($\text{Cu1}-\text{Cu2}$) DM interactions. When we enter the spin-gap region ($< 34\text{K}$), the in-plane structure becomes more rigid due to the strengthening of intra-dimer interactions (*vide supra*). Such a modification of the crystal lattice leads to a decrease of the observed planar buckling, but the mirror plane lost below T_S is not recovered, meaning that nn DM interactions are still a feasible mechanism.

Furthermore, we realize that weak three-dimensional exchange interactions can also develop in the system through the flattening of the ab -plane ($< 34\text{K}$), as evidenced by the increase of the $\text{Cu3}-\text{Cu5}$ ion distances (Fig. 5a) that correspond to the short inter-dimer separation between the layers. On the contrary, the long inter-dimer distances ($\text{Cu2}-\text{Cu4}$; Fig. 5b) remain almost unaltered below $T=34\text{K}$. The two types of inter-layer couplings ($J_{\perp 1}, J_{\perp 2}$; Fig. 1b) that are established herein, have been estimated to range from $J_{\perp 1}/J_1 \sim 0.094$ to 0.21 [15,16]. As they are relatively weaker with respect to the corresponding in-plane exchange

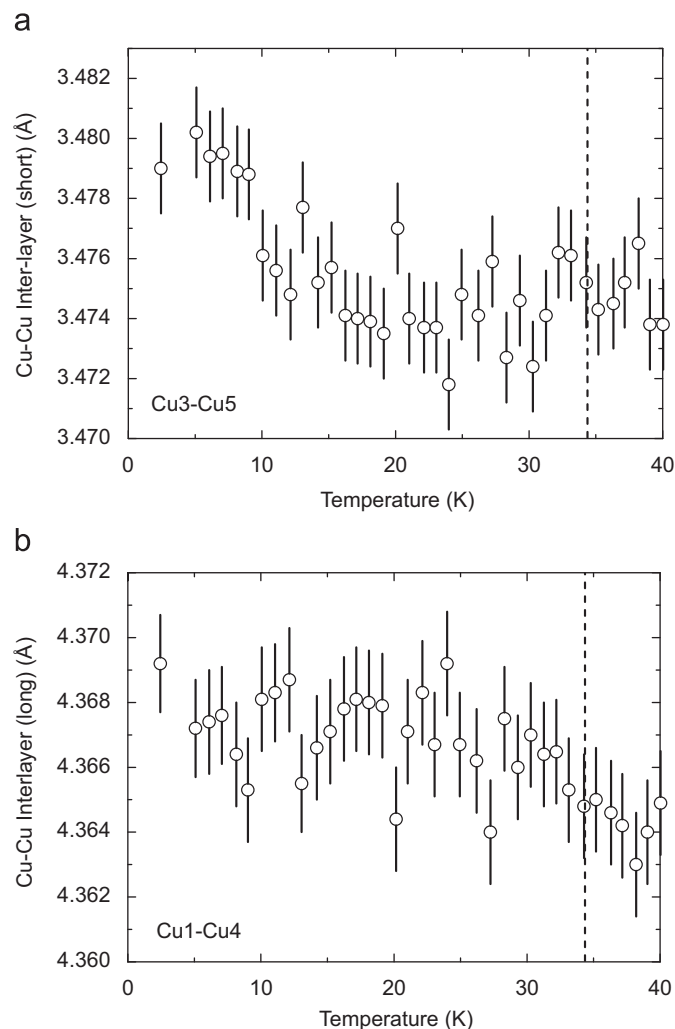


Fig. 5. Temperature evolution of: (a) the short inter-layer distances, between Cu3–Cu5 sites and (b) the long inter-layer distances, between Cu1–Cu4 sites in adjacent Cu– BO_3 planes of the $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. The vertical dashed line in each one of the plots marks the entering into the spin-gap region.

integrals, they are expected to play a minor role in the observed structural distortions.

The current NPD data analysis finds small crystal system changes that do not violate restrictions posed by the tetragonal $I-42m$ lattice symmetry of $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. A comprehensive theoretical study, based on the structural modifications described in this work is desirable. We expect that it will improve the understanding of the temperature evolution of the exchange coupling integrals and the role of magnetic anisotropy within the spin-gap region.

4. Conclusions

We performed extensive high-resolution, high-statistics neutron powder diffraction measurements on the two-dimensional quantum antiferromagnet $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, between room temperature and down to 2 K. Subtle spin–lattice coupling was unveiled in the low-temperature region (< 34 K), where the spin-singlet state populates and characterises the ground state properties. The Rietveld analysis of the NPD data revealed an unusual negative thermal expansion of the lattice, which reflects upon subtle lattice adjustments without space group symmetry ($I-42m$) change. The dimerization of the Cu–Cu ions, mapping onto an orthogonal spin-

dimer system and the concurrent widening of the angle connecting nearest-neighbour Cu sites, suggests the strengthening of the intra-dimer antiferromagnetic interactions. We find that the increase in the intra-dimer separation changes quite significantly the structure. The novel orthogonal arrangement of the dimers leads to a net expansion in the ab -plane and a reduction to the in-plane inter-dimer distances. These lattice distortions that take place at low enough temperatures (< 34 K) are not exclusive to in-plane modifications. Importantly, the buckling of the copper–borate planes is also modified. The structural analysis suggests that the out-of-plane coupling strengthen somehow, due to the shrinkage along the c -direction. It reflects a more three-dimensional type of behaviour for the $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ lattice within the spin-gap temperature region. At low-temperatures (< 34 K), the rules posed by the crystal symmetry ($I-42m$) on the Cu dimers allow for Dzyaloshinsky–Moriya (DM) coupling of the magnetic moments. Our analysis suggests that DM interactions remain a crucial spin anisotropy for understanding the intriguing $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ magnetic behaviour.

Acknowledgements

We would like to thank R.M. Ibberson for help with the experiments. AL acknowledges partial support from the European Commission (“Construction of New Infrastructures”, ISIS Target Station II, contract no. 011723), and the EU access to research infrastructures program of ISIS (Project Reference: HPRI-CT-2001-00116). This work was partially supported by Grants-in-Aid for Science Research on Priority Areas “Novel States of Matter Induced by Frustration” (No. 19052004) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan.

Appendix. Supporting Information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.jssc.2009.09.017.

References

- [1] J. Darriet, J.P. Regnault, *Solid State Commun.* 86 (1993) 409.
- [2] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3651.
- [3] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, Y. Kitaoka, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 3463.
- [4] S. Taniguchi, T. Nishikawa, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, T. Nishioka, M. Kontani, K. Sano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 64 (1995) 2758.
- [5] B.S. Shastry, B. Sutherland, *Physica B* 108 (1981) 1069.
- [6] H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N.V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C.P. Slichter, T. Goto, Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 3168.
- [7] K. Kodama, M. Takigawa, M. Horvatic, C. Berthier, H. Kageyama, Y. Ueda, S. Miyahara, F. Becca, F. Mila, *Science* 298 (2002) 395.
- [8] H. Nojiri, H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, M. Motokawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 68 (1999) 2906.
- [9] H. Kageyama, M. Nishi, N. Aso, K. Onizuka, T. Yosihama, K. Nukui, K. Kodama, K. Kakurai, Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 5876.
- [10] H. Kageyama, K. Onizuka, T. Yamauchi, Y. Ueda, S. Hane, H. Mitamura, T. Goto, K. Yoshimura, K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Jpn.* 68 (1999) 1821.
- [11] S. Miyahara, K. Ueda, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) R327.
- [12] S. Miyahara, K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 3701.
- [13] Z. Weihong, J. Oitmaa, C.J. Hamer, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 6608; E. Müller-Hartmann, R.R.P. Singh, C. Knetter, G.S. Uhrig, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 1808.
- [14] A. Koga, N. Kawakami, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 4461.
- [15] S. Miyahara, K. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn. (Suppl.) B* 69 (2000) 72.
- [16] C. Knetter, A. Buhler, E. Müller-Hartmann, G.S. Uhrig, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 3958.
- [17] A. Koga, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69 (2000) 3509.
- [18] G.T. Liu, J.L. Luo, N.L. Wang, X.N. Jing, D. Jin, T. Xiang, Z.H. Wu, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 014441.
- [19] G.T. Liu, J.L. Luo, Y.Q. Guo, S.K. Su, P. Zheng, N.L. Wang, D. Jin, T. Xiang, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 014414.

- [20] A. Fukaya, Y. Fudamoto, I.M. Gat, T. Ito, M.I. Larkin, A.T. Savici, Y.J. Uemura, P.P. Kyriakou, G.M. Luke, M.T. Rovers, H. Kageyama, Y. Ueda, *Physica B* 326 (2003) 446.
- [21] S. Haravifard, S.R. Dunsiger, S.E. Shawish, B.D. Gaulin, H.A. Dabkowska, M.T.F. Telling, T.G. Perring, J. Bonca, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 247206.
- [22] A. Lappas, A. Schenck, K. Prassides, *Physica B* 326 (2003) 431.
- [23] O. Cépas, K. Kakurai, L.P. Regnault, T. Ziman, J.P. Boucher, N. Aso, M. Nishi, H. Kageyama, Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 167205.
- [24] K. Sparta, G.J. Redhammer, P. Roussel, G. Heger, G. Roth, P. Lemmens, A. Ionescu, M. Grove, G. Guntherodt, F. Hüning, H. Lueken, H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, *Eur. Phys. J. B* 19 (2001) 507.
- [25] For clarity in the discussion we define the region below $T=34$ K as the “spin gap” regime to address the structural and magnetic changes that occur as a consequence of the modification in population of the singlet and triplet states. We therefore use this terminology throughout the manuscript.
- [26] H. Kageyama, K. Onizuka, T. Yamauchi, Y. Ueda, *J. Crystal Growth* 206 (1999) 65.
- [27] A.C. Larson, R.B.V. Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994.
- [28] P.W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 281.
- [29] H. Nojiri, H. Kageyama, Y. Ueda, M. Motokawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 72 (2003) 3243.
- [30] J. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnett, N. Menyuk, *Phys. Rev.* 124 (1961) 373.
- [31] A. Zorko, D. Arcon, H. van Tol, L.C. Brunel, H. Kageyama, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 174420.
- [32] A. Zorko, D. Arcon, H. Kageyama, A. Lappas, *Appl. Magn. Reson.* 27 (2004) 267.
- [33] G.A. Jorge, R. Stern, M. Jaime, N.H. nd J. Bonca, S.E. Shawish, C.D. Batista, H.A. Dabkowska, B.D. Gaulin, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 092403.
- [34] Y. Narumi, N. Terada, Y. Tanaka, M. Iwaki, K. Katsumata, K. Kindo, H. Kageyama, Y. Ueda, H. Toyokawa, T. Ishikawa, H. Kitamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 043702.
- [35] Yu.F. Shepelev, R.S. Bubnova, S.K. Filatov, N.A. Sennova, N.A. Pilneva, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2987.
- [36] J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, F. Sapina, M.J. Sanchis, R. Ibanex, D. Beltran-Porter, *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990) 2205.

